



Skupenství a
fázové prechody



Tri skupenstvá hmoty:

- tuhé,
- kvapalné,
- plynné.

Predstavy o podstate hmoty majú korene v starovekom Grécku:

- filozofi Leukippos a Démokritos tvrdili, že hmota sa skladá z nedeliteľných častíc, ktoré dnes označujeme ako atómy,
- Aristoteles – hmota = látka a tvar, teória piatich elementov – oheň, zem, voda, vzduch a éter.

Častice hmoty

Skupenstvo hmoty závisí od pohybu jej častíc (atómov, molekúl alebo iónov) a od vzdialeností medzi nimi.

ČASTICE PLYNU

Častice plynu sa pohybujú voľne a nezávisle od seba. Vďaka tomu sú rozptýlené a ich objem nie je stály.

Pohyb častíc nie je limitovaný ich vzájomnou príťažlivosťou.

Pohyb častíc je limitovaný ich vzájomnou príťažlivosťou.

Medzi časticami kvapaliny sú väčšie vzdialenosti ako medzi časticami tuhej látky. Menia svoju polohu, no ich vzájomná príťažlivosť ich udržiava v stálom objeme.

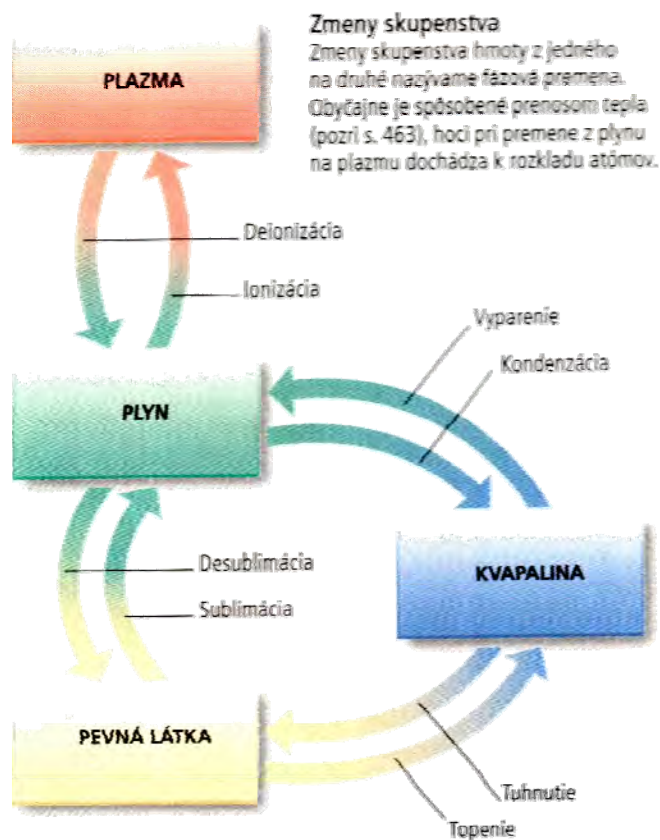
ČASTICE KVAPALINY

ČASTICE TUHEJ LÁTKY

Častice tuhej látky sú viazané vo fixných pozíciách, ale môžu kmitať.

Skupenstvá hmoty

Hmota sa bežne vyskytuje v pevnom, kvapalnom alebo plynnom skupenstve. Každý stav má špecifické vlastnosti (pozri s. 140 – 143). Pevné látky majú nemenný tvar a objem a rozdeliť ich je možné iba fyzickým pôsobením. Kvapaliny a plyny sú tekutiny, ktoré môžu voľne tiecť a prispôbujú sa tvaru nádoby. Hmota môže meniť skupenstvo obvyčajne ohrievaním alebo chladením. Existuje aj štvrté skupenstvo hmoty, plazma, ktoré sa skladá z ionizovaných atómov plynu, ktoré pod elektrickým napätím vytvárajú svetelné výboje.



ŠTYRI SKUPENSTVÁ HMOTY

Skupenstvo	Vlastnosti
Pevné	Molekuly sú pevne zachytené v chemických väzbách. Pri zahriatí začnú viac vibrovať, ale ostávajú na mieste. Tvar pevných látok môžeme zmeniť iba pôsobením fyzickej sily.
Kvapalné	Molekuly sa nachádzajú vo väčších odstupoch a môžu sa pohybovať okolo (tiecť), no stále ich držia spolu sily medzi časticami.
Plynné	Každá molekula sa pohybuje nezávisle od ostatných. Môžu tiecť a rozptyľovať sa do priestoru. Objem nie je nemenný.
Plazma	Látka zložená zo záporných elektrónov a kladných iónov. Plazma nemá pevný tvar ani objem. Vedie elektrický prúd a silne reaguje na magnetické polia.

BODY TUHNUTIA A VARU

Látka	Bod tuhnutia		Bod varu	
	(°C)	(°F)	(°C)	(°F)
Voda	0	32	100	212
Slaná voda (soľanka)	-21	-5,8	108	226,4
Alkohol (etanol)	-114	-173,2	78,3	172,9
Benzín	<-60	140	40 – 200	100 – 400
Metán	-182,5	296,5	-161,6	258,9
Oxid uhličitý	-55,6	-68,1	-78,5	109,3
Kyselina octová	17	62,6	118,1	224,6
Benzén	5,5	41,9	80,2	176,4
Acetón	-94,5	-138,1	56,5	133,7
Gáfor	179,8	355,6	204	399,2
Chloroform	-63,5	-82,3	62	143,6
Oxid dusičitý	-11,2	11,84	21,1	69,9
Čpavok	-77,7	-107,9	-33,5	-28,3
Oxid horečnatý	2 852	5 165,6	3 600	6 512
Chlorid sodný	801	1 473,8	1 465	2 669
Chlorid vápenatý	772	1 421,6	1 935	3 515

Fázová premena

Pri fázovej premene sa vždy náhle zmenia niektoré vlastnosti látky, napr. hustota, tepelná vodivosť, merná tepelná kapacita, objem a pod.

Za určitých okolností môžu v sústave existovať aj dve (tri) fázy jednej látky súčasne.

Zvláštne prípady skupenstiev

-vznikajú pri extrémnych tepelných, magnetických a pod. zaťaženiach látky, ktoré spôsobujú zmeny na atomárnych úrovniach a tak isto menia niektoré vlastnosti látok.

- supravodivosť v látkach pri veľmi nízkych teplotách obvykle blízkyh absolútnej nule
- feromagnetická fáza v magnetických materiáloch
- zmena vlastností plynov (ionizácia) vplyvom tepla, žiarenia a pod.
- zmena vlastností látok pri extrémnych tlakoch pri ktorých dochádza k stlačeniu kryštálovej mriežky

Na obrázku je výsek $p - V$ diagramu **oxidu uhličitého** (CO_2), ktorý možno previesť do skupenstva kvapalného (skvapalniť) tlakom okolo 7 MPa (70 atm.) pri izbovej teplote.

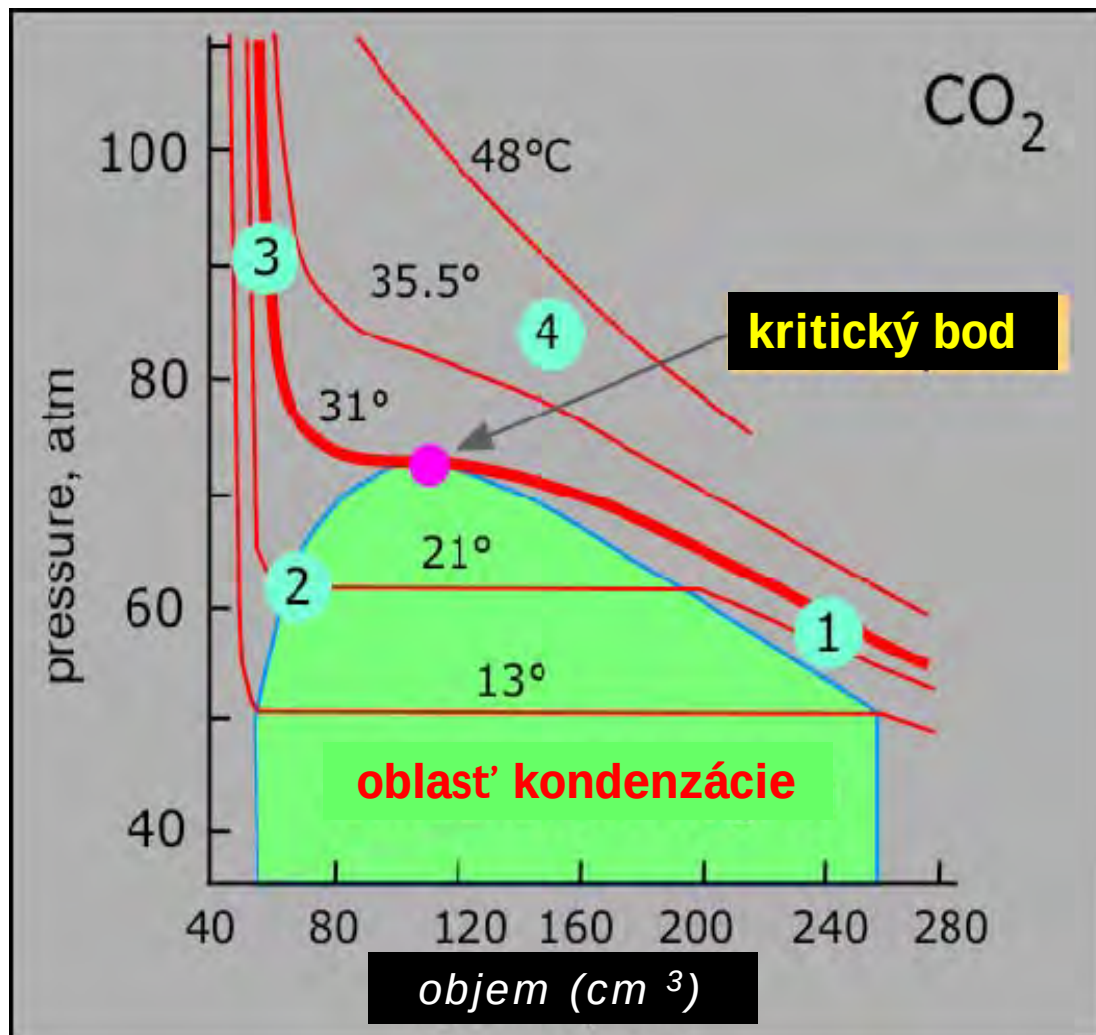
oblasť 1 - plyn sa správa ako ideálny;

krivka 2 – hranica kondenzácie (v zelenej oblasti sú súčasne prítomné plyn aj kvapalina);

krivka 3 - **kritická izoterma**;

oblasť 4 - tzv. nadkritická oblasť $p - V$ grafu

Pri teplotách $T > T_K$ nad teplotou kritickou *nie je možné skvapalniť plyn iba zvyšovaním tlaku* (kedysi sa hovorilo o tzv. „permanentných plynoch“). Plynné skupenstvo **pod kritickou teplotou** ($T < T_K$) označujeme **para.**



Pojmom **fáza** označujeme **skupenstvo** (bez ohľadu na to, či ide o chemické individuum alebo zmes). Hovoríme o **plynnej**, **kvapalnej** alebo **pevnnej fáze**.

Gibbsovo fázové pravidlo:

$$F = C - P + 2$$

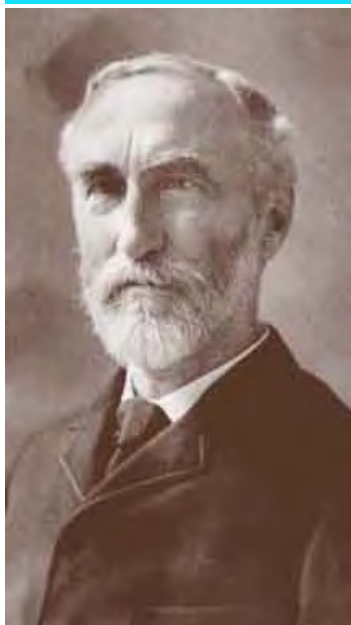
F je počet **stupňov voľnosti** (freedom).

čiže voľných parametrov (p, V, T)

◀ **C** počet **chemických individuí** (čistých látok – components)

P je počet **fáz** (skupenstiev – phase)

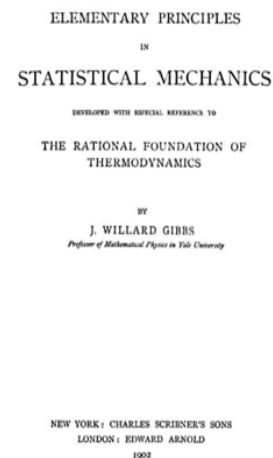
Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903), jeden z prvých teoretických fyzikov v USA.



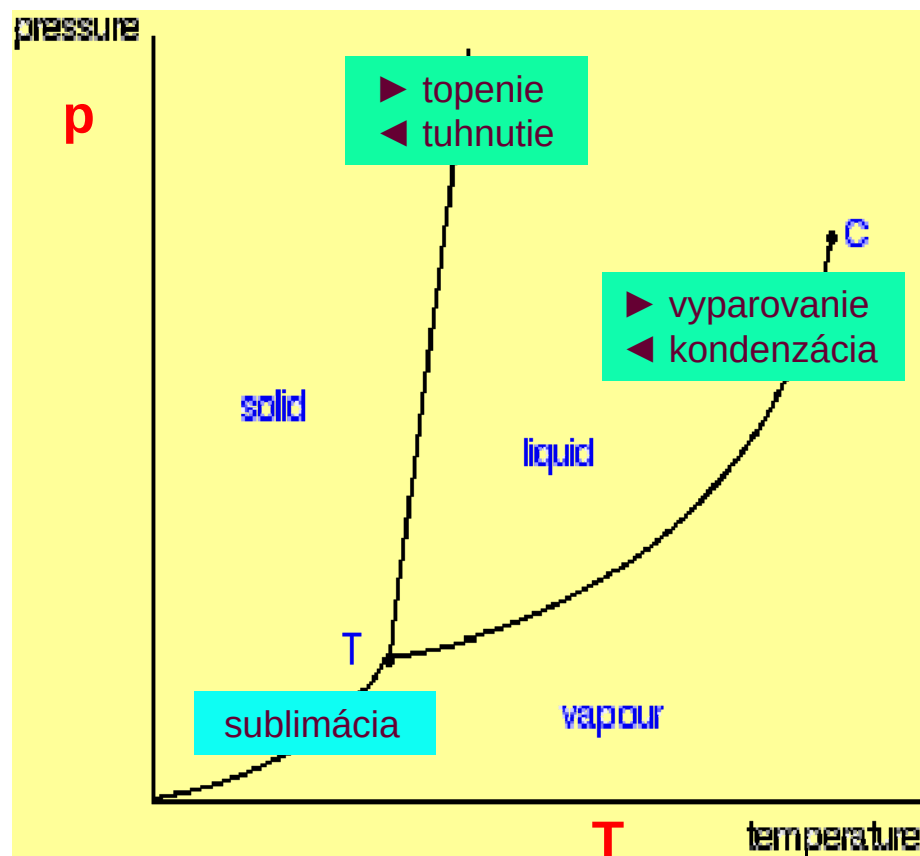
Pôsobil 9 rokov ako profesor matematiky a fyziky na Yaleskej univerzite – bez platu – a existoval iba vďaka súkromným lekciám. Až potom mu univerzita poskytla skromný plat.

Ako kuriozitu možno uviesť, že v jeho čase vedenie univerzity celkom vážne označovalo ako **hlavnú príčinu** neuspokojivej kvality výuky to, že vraj „profesori namiesto učenia píšu knihy !“

Roku 1875 zdôvodnil horeuvedené **fázové pravidlo** v základnom diele „**Základy štatistickej mechaniky**“. Bola to prvá kniha tohto druhu v USA. ▶



Fázový diagram jednoduchej látky (chemického individua) čiže p – T diagram:



T – trojný bod, v ktorom môžu koexistovať trvale všetky tri skupenstvá

C – kritický bod, nad teplotou ktorého nemôže existovať skupenstvo kvapalné

Krivky vyznačujú *fázové rozhrania* – *fázové prechody*. Ide o **fázové prechody**

1.druhu pri ktorých sa uvoľňuje alebo spotrebúva *tepelná energia* – známe **skupenské teplo (latentné)**, spojené napr. s prestavbou kryštálovej mriežky.

Hranica pevná látka – kvapalina môže mať buď **kladný** (doprava - ako na obr.) alebo **záporný** (doľava) **sklon**, podľa toho, či látka pri tuhnutí **objem znižuje** (väčšina látok) či **zvyšuje** (napr. **voda**).

Podľa **Clausius-Clapeyronovho pravidla** taká zmena tlaku, ktorá má rovnaký zmysel ako zmena objemu pri fázovom prechode, tento prechod „uľahčuje“ a naopak.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$$

Na ľavej strane je sklon fázovej hranice, **L** je skupenské teplo prechodu, **T** je teplota prechodu a **ΔV** je pomerná zmena objemu pri prechode. Napr. bod topenia ľadu tlakom klesá (**korčuľovanie** !)

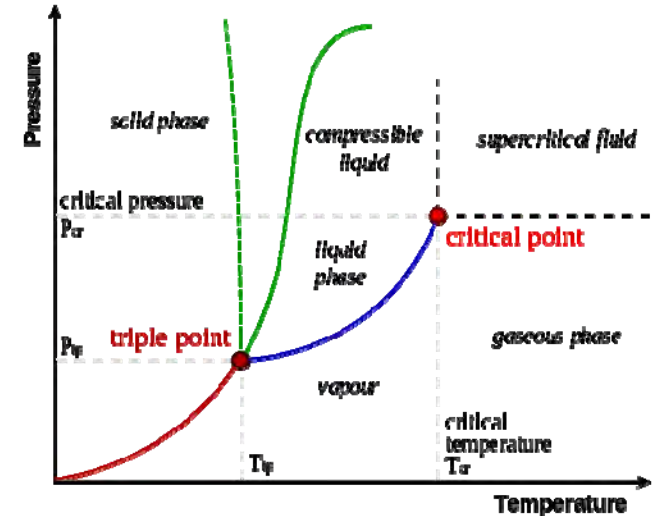
Akou zmenou tlaku možno roztopiť ľad pod 0°C?

$$\Delta P = \frac{L}{T \Delta v} \Delta T$$

$L = 3.34 \times 10^5$ J/kg (skupenské teplo vody),
 $T = 273$ K (absolute temperature), and
 $\Delta V = -9.05 \times 10^{-5}$ m³/kg (zmena objemu pri prechode z pevného ľadu na kvapalnú vodu),

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -13,5 \text{ MPa/K}$$

Pre názornosť- na roztopenie vody pri -7 °C by bolo potrebné „vybalansovať“ malé auto (1000kg) na náprstku (1cm²)

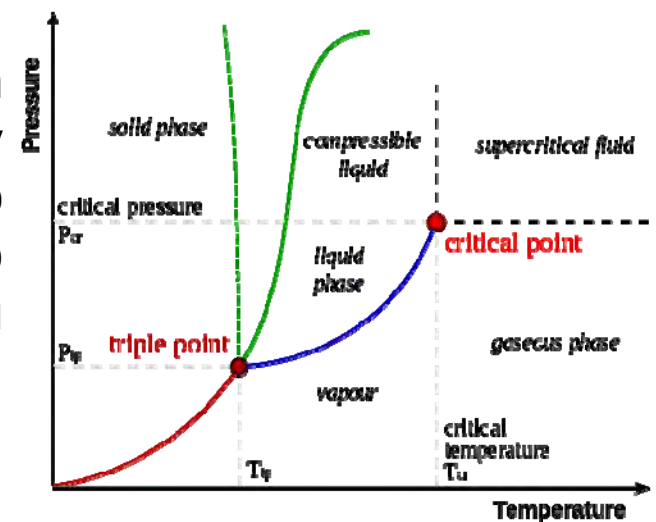


Fázové prechody prvého druhu sú spojené s kvalitatívnou zmenou symetrie uvažovaného systému. Najnázornejším príkladom je topenie ľadu. Ľad je pevné skupenstvo vody, kedy sú molekuly vody usporiadané do kryštalickej mriežky (doplnenej o vodíkové mosty).

Roztopený ľad, teda voda, sa vyznačuje oveľa vyššou symetriou. Molekuly vody nie sú usporiadané do mriežky, pohybujú sa náhodne všetkými smermi. Ak si však zoberieme fyzikálne merateľný objem kvapaliny, zistíme, že tento objem je vysoko symetrický.

Fázové prechody druhého druhu sú tzv. spojité prechody. Dobrým príkladom je vyparovanie vody. Rovnako, ako voda, aj para je vysoko symetrická. Presnejšie, grupa symetrií pary a vody je presne tá istá: voda aj para sa vyznačujú spojitou translačnou aj rotačnou symetriou. Kvapalina sa totiž vyparuje pri každej teplote. Pre fázové prechody 2. druhu existuje tzv. kritický bod, v ktorom sa obidve fázy stávajú nerozlíšiteľné a sústava sa stáva homogénnou.

V skutočnosti proces vyparovania nemusí prejsť kritickým bodom. V bode fázového prechodu vtedy koexistujú (v dynamickej rovnováhe) dve rozlíšiteľné fázy a ide o prechod 1. druhu. Ak sa ale sústava dostane do kritického bodu, rozdiel hustôt oboch fáz sa stáva nulový, fázy sú nerozlíšiteľné a ide o spojité prechod 2. druhu.



Pri **fázových prechodoch 2. druhu** sa tepelná energia nespotrebuje ani neuvoľňuje, ale dochádza (pri teplote prechodu) k skokovej zmene merného tepla látky. Je to napr. **ferromagnetický prechod, alebo supravodivý prechod.**

Ferromagnetický prechod - prechod 2. druhu je prechod neferromagnetickej fázy na ferromagnetickú. Za neprítomnosti vonkajšieho magnetického poľa hovoríme o spontánnej magnetizácii.

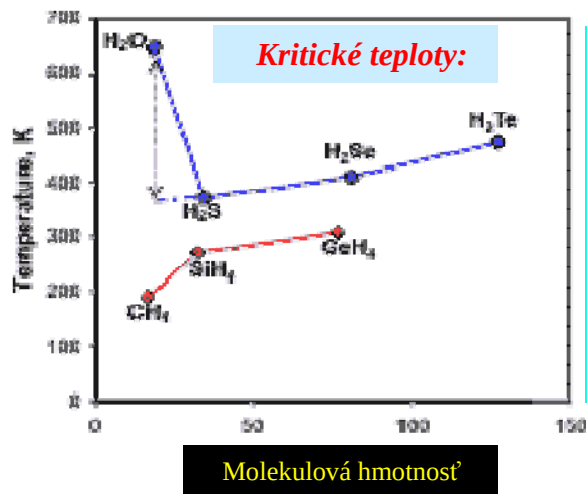
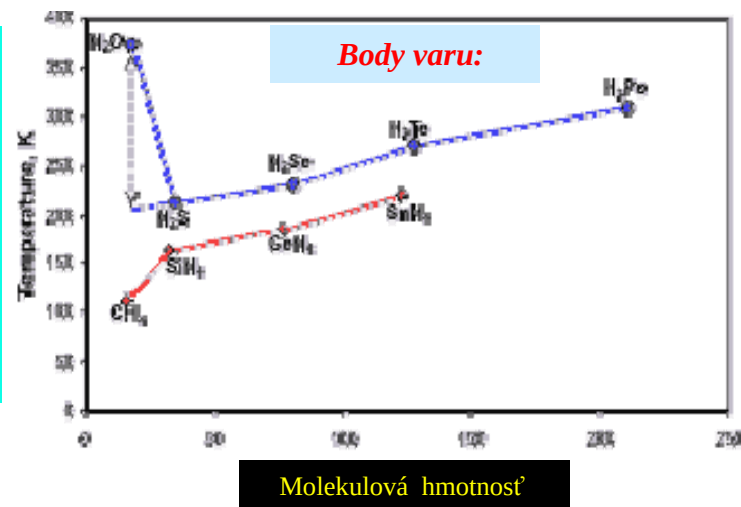
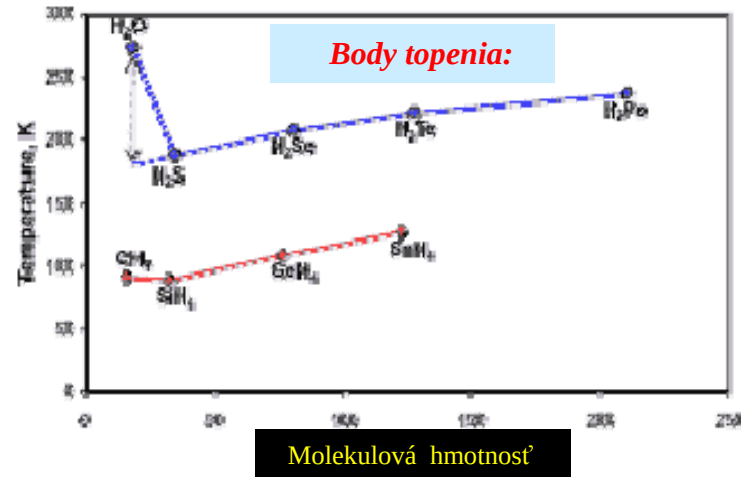
- **Kritický bod** sa tu nazýva aj **Curieho bod**. Nad Curieho bodom sú magnetické dipólové momenty orientované náhodne, chaoticky, bez preferovaného smeru. Pri ochladení feromagnetika pod Curieho bod sa momenty spontánne zorientujú do jediného smeru.
- Hovoríme o spontánnom narušení symetrie, pretože nemagnetická fáza má vyššiu symetriu (keď sú všetky smery ekvivalentné, a teda magnetikum je izotropné), než magnetická (s preferovaným smerom spontánnej magnetizácie).

Anomália vody:

V tzv. *homologickom rade* zlúčenín typu H_2X (X = prvok 16. skupiny Mendelejevovej tabuľky) sa **voda** vymyká svojimi fyzikálnymi vlastnosťami: **body topenia** (►), **body varu** (vpravo dole) a **kritické body** (▼).

Voda je – oproti svojim homológom – **kvapalná v širokom rozsahu teplôt** (0° až $+100^\circ\text{C}$). Je to vďaka tzv. **vodíkovým mostíkom**, lebo s kyslíkom ako najľahším prvkom VI. skupiny sa tvoria veľmi ľahko.

Je to veľmi dôležité v **biochémií** a **pre existenciu života** – ak by „anomália vody“ nebola, bola by voda kvapalná iba v rozsahu teplôt ~ mínus 65° až mínus 90°C .



Ľahký izotop vodíka (2H) je akoby „jedenapol“ mocný – vďaka kvantovému efektu môže (okrem hlavnej väzby) vytvoriť ďalšiu (slabšiu) väzbu s iným – ľahkým – atómom (napr. práve s atómom kyslíka)

Alotropia – alotropické prechody. Fázový diagram vody v širšom rozsahu teplôt.

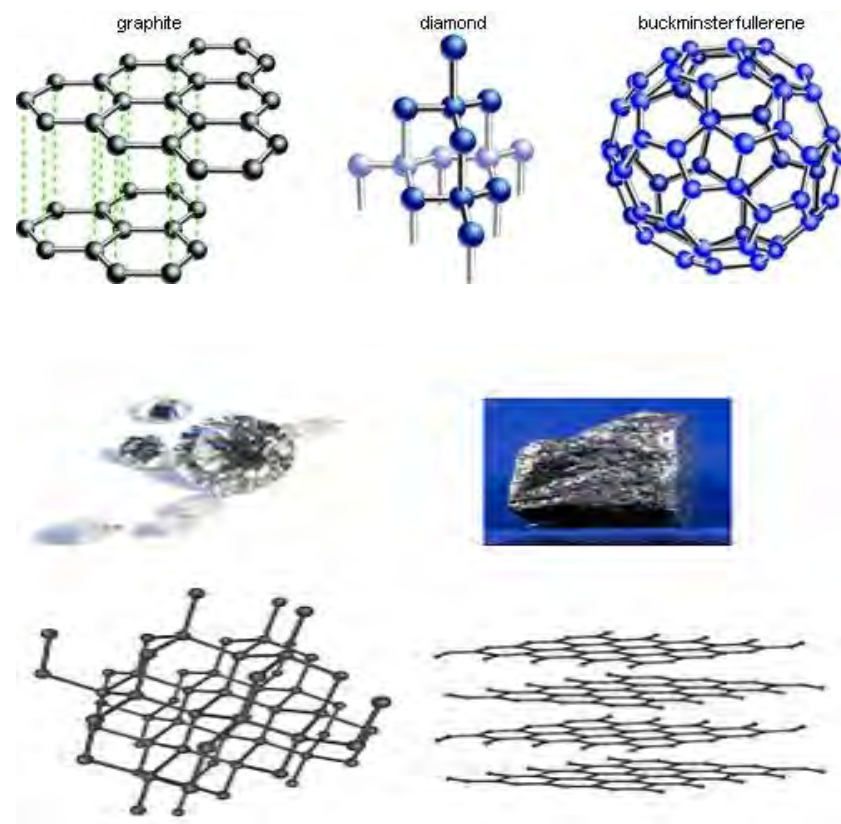
-schopnosť látok existovať vo dvoch alebo viacerých formách, tzv. alotropoch.

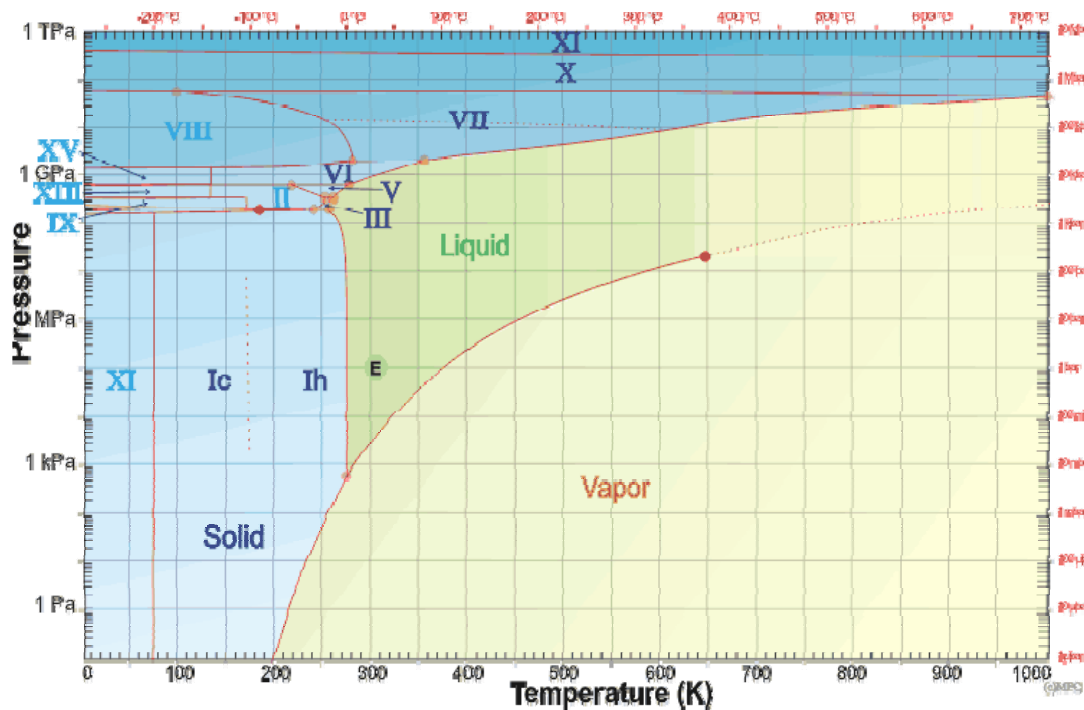
Alotropické (u prvkov), resp. polymorfné (u zlúčenín) prechody – dôležité pre mineralógiu a geofyziku (!) – sú spojené s **prestavbou kryštálovej štruktúry pevnej látky pri zmene teploty, príp. tlaku** (skupenstvo sa ale nemení).

Asi najznámejším prípadom je **uhlík** (diamant, grafit, fullerit), ale aj **síra, cín, a veľa minerálov!**

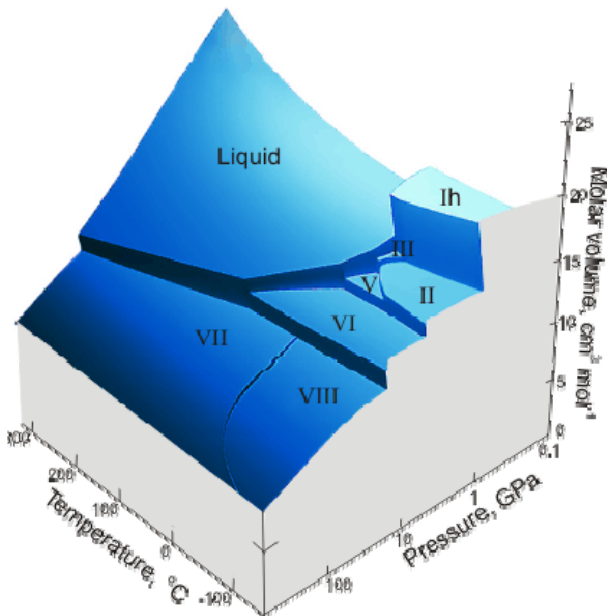
Poznatky o alotrópii môžu byť naozaj životne dôležité. Príkladom je situácia **Napoleónovej armády** v agresii proti Rusku (1812), kedy sa za silného mrazu „samovoľne“ súčiastky pušiek a gombíky na uniformách rozpadali na prášok - na vine bol alotropický prechod **cínu** („sivý“ a „biely“ cín),

alebo nešťastná **výprava Angličana Roberta Falcona Scotta** k južnému pólu (1912), keď sa petrolej (palivo pre variče) v zaspájkovaných kanistroch uložených v skladoch pozdĺž trasy „záhadne strácal – odparoval“. Na spiatocnej ceste polárny oddiel neustále trpel zimou a hladom, čo vyústilo do tragédie. **Príčina tá istá – bola použitá pájka s vysokým obsahom cínu (teplota prechodu u cínu je okolo – 35 °C).**



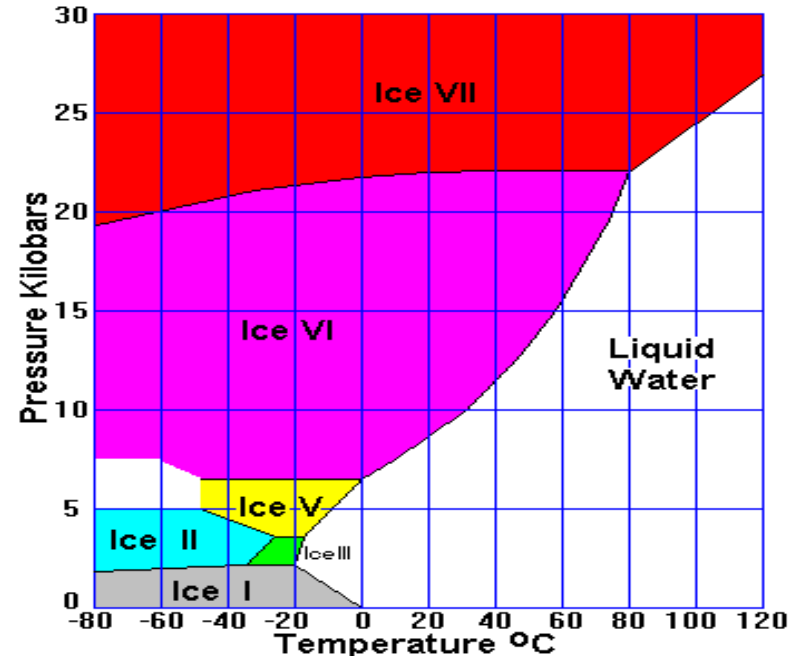


◀ Ako príklad máme na obrázku fázový diagram **vody** v oblasti vyšších tlakov (počínajúc 10 MPa, čo zodpovedá 100 atmosfér). *Zelenou farbou* je vyznačená oblasť kvapalného skupenstva, *rímske číslice* vyznačujú rôzne polymorfne modifikácie **ľad** (líšia sa štruktúrou kryštálovej mriežky, hustotou a i. – v literárnom spracovaní napr. sci-fi román Kurta Vonneguta „Ľad deväť“).



Vpravo je tiež časť fázového diagramu **vody** - osi ***p*** a ***T*** sú prehodené (os ***p*** má byť správne v **MPa**).

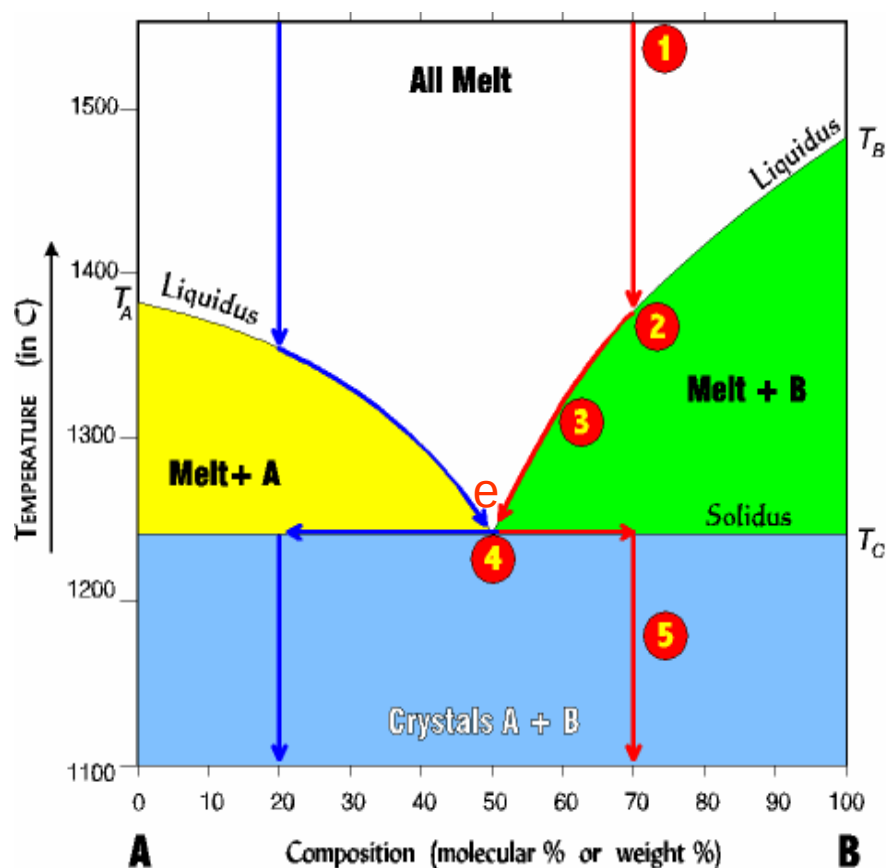
Náš „bežný“ ľad s hexagonálnou štruktúrou mriežky je označený ako „I“.



Fázové diagramy dvojzložkových (binárnych) sústav:

Sú veľmi dôležité v mineralógii, geochemii a geofyzike všeobecne. Rozoznávame **dva** základné typy:

Diagram 1.druhu – eutektický:



Dve chemické individua (**A**, **B**) majú – každé v čistom stave - **body topenia** T_A , T_B .

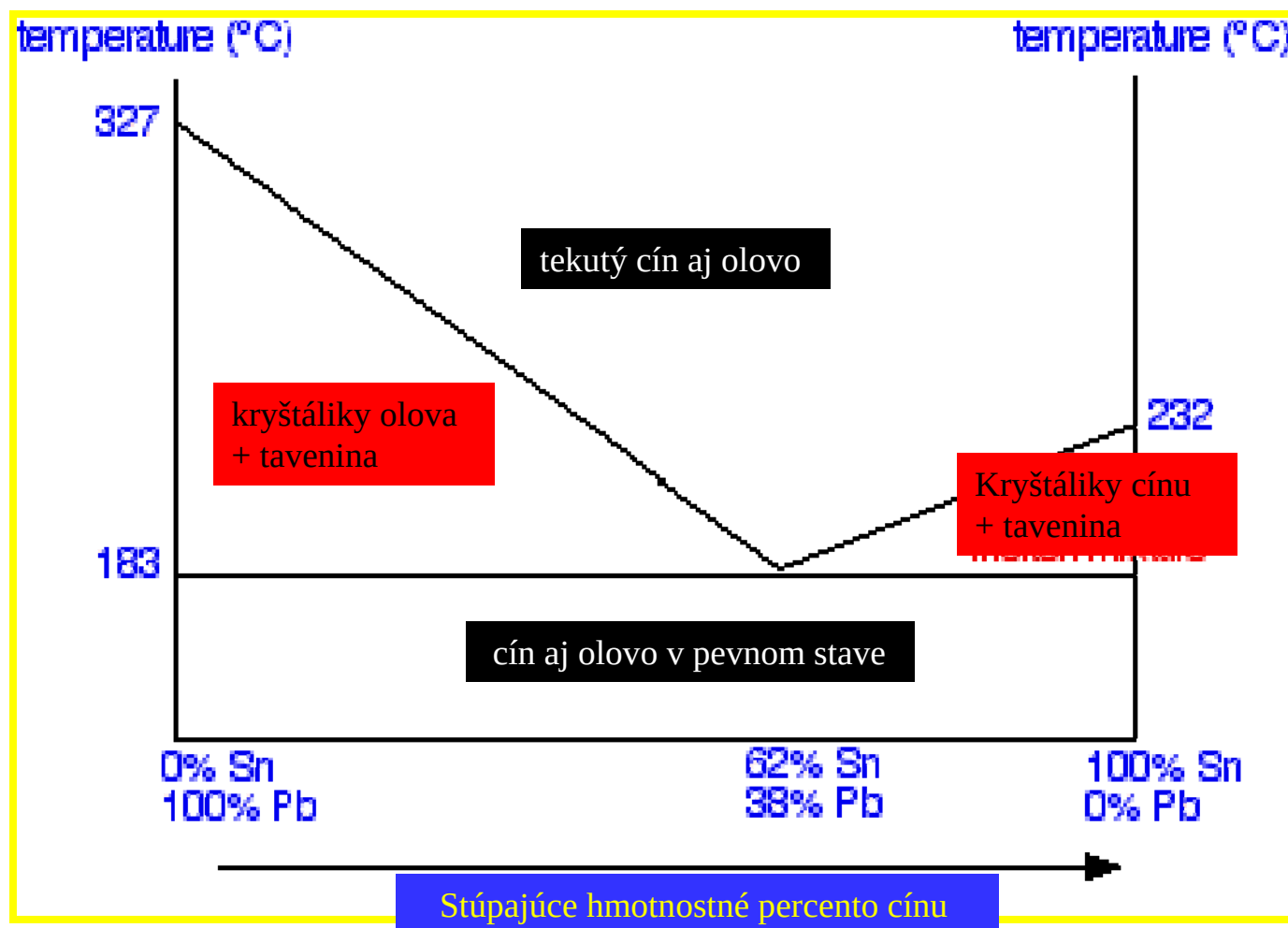
Zistíme, že s rastúcim podielom jednej zložky (povedzme **B**) teplota topenia zmesi **klesá** podľa čiary označenej „**liquidus**“, ale iba do bodu „**e**“. Pri tomto pomere zložiek má zmes **najnižšiu možnú** teplotu topenia – tzv. **eutektikum**.

Ak sa ďalej zvyšuje podiel zložky **B**, teplota topenia zmesi začne **rásť**.

Pod čiarou označenou „**solidus**“ je už zmes iba v pevnom skupenstve a obsahuje „**premiešané**“ kryštáliky čistých zložiek **A** aj **B** samostatne - **ich priemerná veľkosť závisí na rýchlosti chladnutia**.

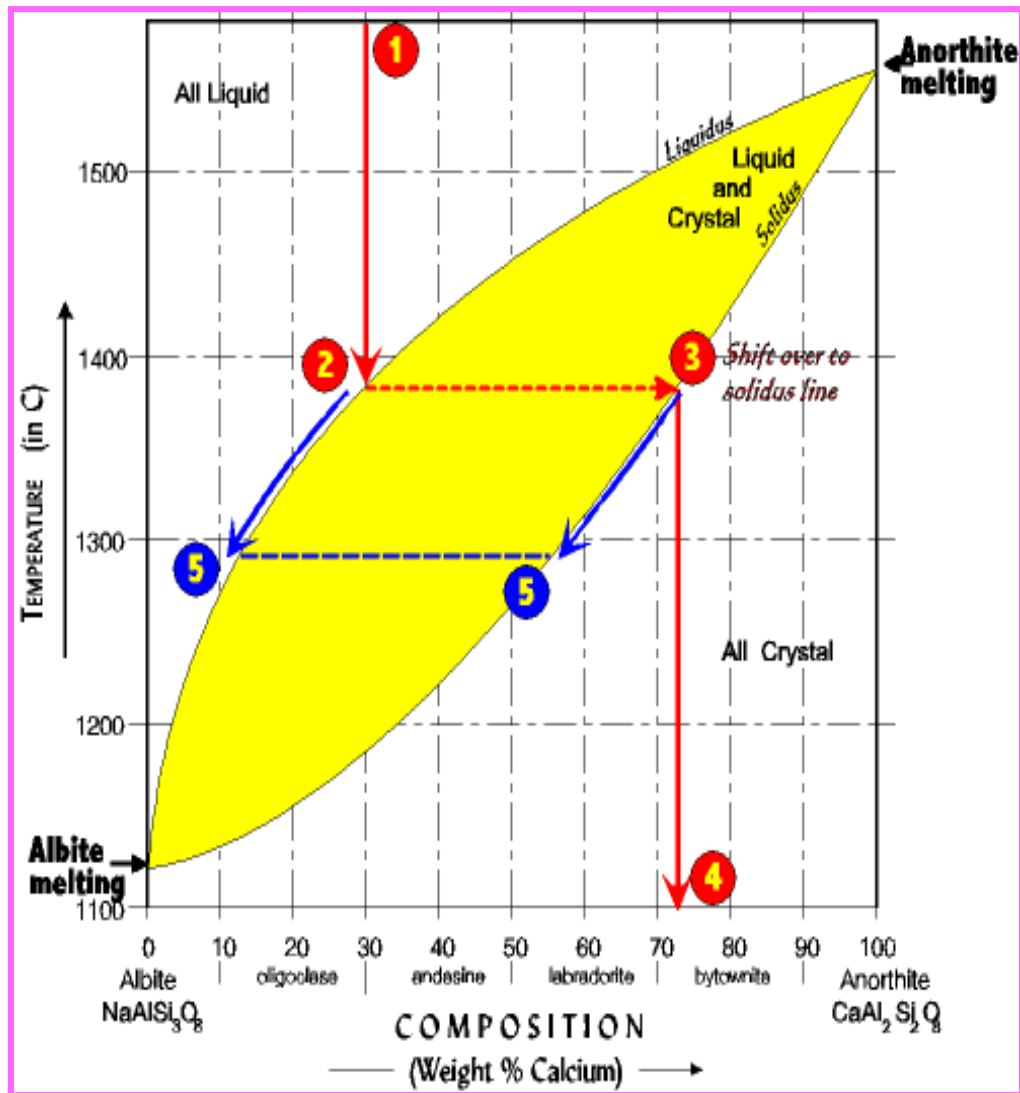
Pri chladnutí taveniny povedzme s 30% zložky **A** (70 % **B**) **1**, ako náhle pretneme čiaru liquidusu **2**, začnú tuhnúť kryštáliky **B**. Kvapalná fáza sa obohacuje **3** zložkou **B**, až dôjdeme do **eutektického bodu 4**. Podobne ak vyjdeme zo stavu s prevahou zložky **A**.

Typickým prípadom je fázový diagram sústavy **Sn - Pb**:



Zmesi (zliatiny) olova a cínu sa široko využívajú ako „mäkké pájky“. Jednotlivé línie v skutočnosti nie sú úsečky – sú mierne zakrivené – ale podstatu vecí to nemení.

Diagram 2.druhu – tuhý roztok:



Ide o diagram zmesi **albit** (kremičitan sodno-hlinitý $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) + **anorthit** (kremičitan vápenato-hlinitý $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Tieto látky vytvárajú *tuhý roztok*, v ktorom sú jednotlivé ióny doslova „premiešané“ až v molekulárnom meradle.

Vidíme opäť čiary „solidus“ a „liquidus“, ktoré oddeľujú oblasti *výhradne kvapalného* a *výhradne pevného* skupenstva, ale v *žltej* oblasti medzi nimi sa (okrem taveniny) vyskytujú iba **kryštály tuhého roztoku** s *postupne sa meniacim* (pri chladnutí) *chemickým zložením*.

Červená čiara 1 – 2 – 3 – 4 znázorňuje postup chladnutia roztopenej zmesi 30% albitu a 70% anorthitu. Zastúpenie obidvoch zložiek v kryštáloch tuhého roztoku sa počas chladnutia plynule mení pozdĺž úsečky 2 – 3.

V prípade, že zložky **A**, **B** binárnej zmesi môžu vytvárať jednu (alebo viaceru) chemických zlúčenín, sú fázové diagramy podstatne zložitejšie.

Príkladom môže byť fázový diagram sústavy **Fe – C** (železo – uhlík), ktorý je obrazne povedané „denným chlebom“ v oceliarstve a priemyselnej metalurgii:

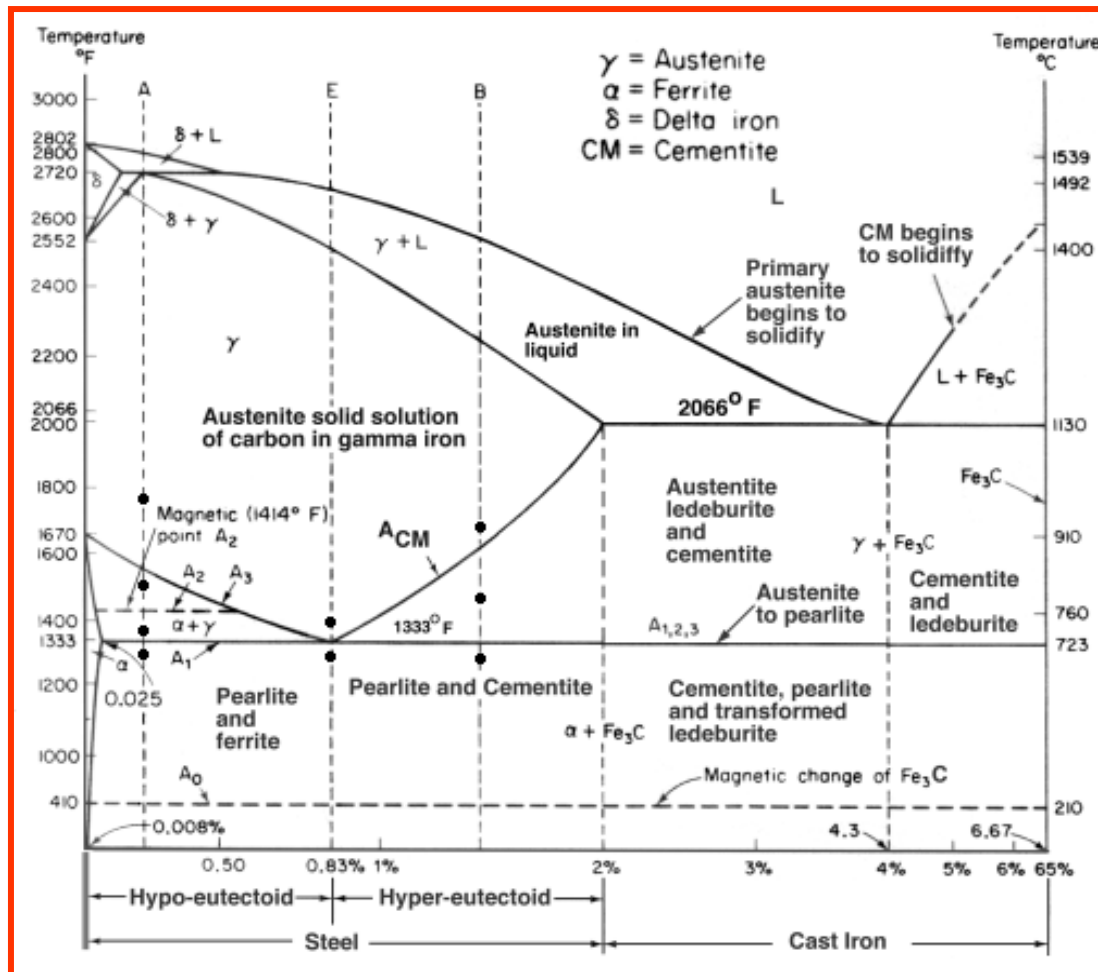


Diagram je kreslený iba do podielu 6,67% uhlíka (zliatiny s vyšším obsahom C už nemajú praktický význam).

Jednotlivé zlúčeniny – **karbidy železa** – majú menšie označenie, väčšinou podľa metalurgov, ktorí ich prví identifikovali a preskúmali.

Pozor – teploty na diagrame vľavo sú v stupňoch Fahrenheita (°F)!

Samotné čisté železo (Fe) má štyri alotropické modifikácie, označované **α , β , γ** a **δ – železo**, ktoré sú stabilné v rôznych intervaloch teplôt.

Trojzložkové (ternárne) fázové diagramy:

V **mineralógii** sa často vyšetrujú vlastnosti sústav z **troch** zložiek (*chemických indivíduí*) - **A, B** a **C**.

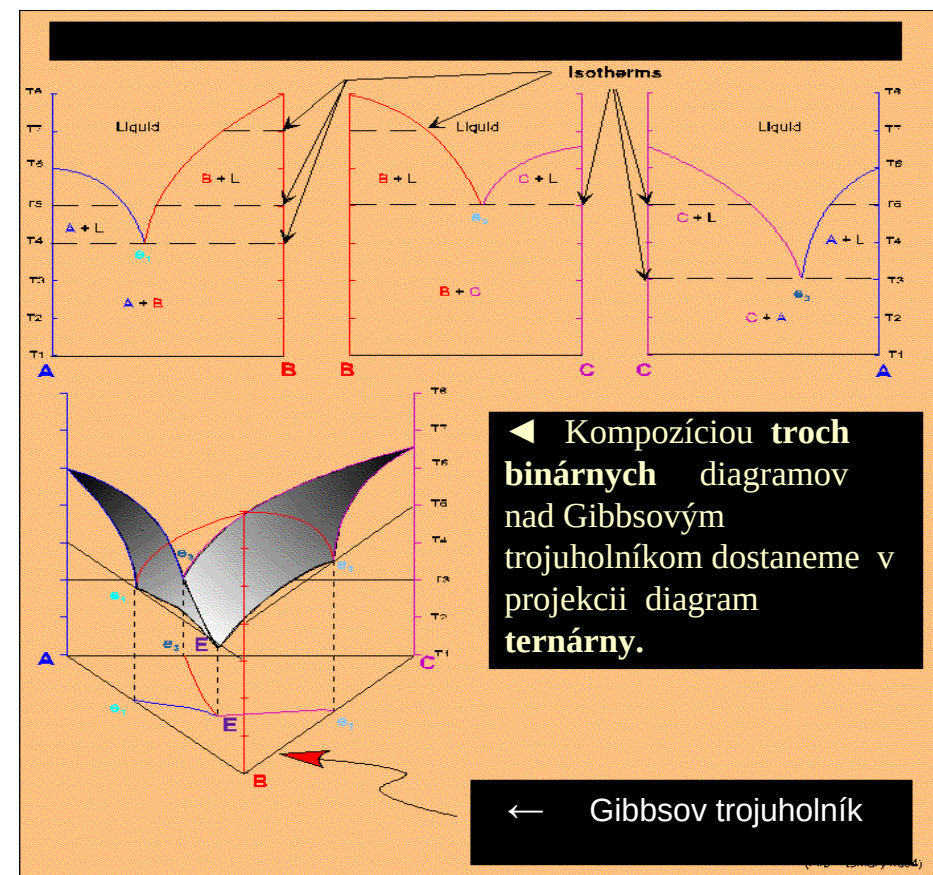
Takýto diagram by musel byť **priestorový**, ale možno využiť fakt, že súčet pomerných zastúpení všetkých troch zložiek musí dať 100%. Zmes akéhokoľvek zloženia zobrazíme bodom vnútri **rovnostranného** trojuholníka (tzv. **Gibbsov trojuholník**): ▼

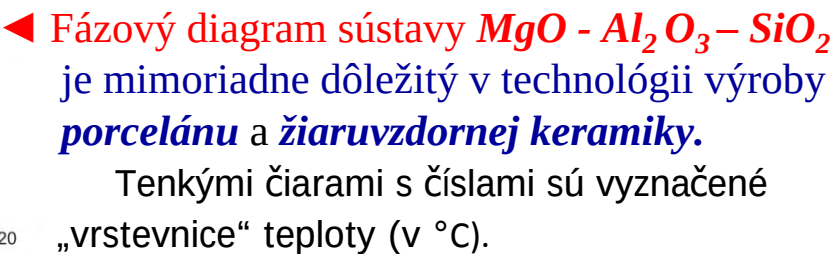
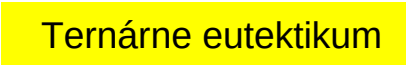
Vedľa seba máme 3 binárne diagramy – zmesi **A – B**, **B – C** a **C – A**. ▶

Postavíme ich „zvisle“ nad stranami trojuholníka.

Ternárny diagram zostrojíme **nad Gibbsovým trojuholníkom**. Jeho **vrcholy** zobrazujú **čisté zložky A, B, C**. Jednoznačné zobrazenie zmesi vnútorným bodom je možné *na základe vety o súčte výšok v trojuholníku*. **Na kolmej (zvislej) osi je vynášaná teplota**. ▶

Na ďalších obrázkoch uvidíme niekoľko príkladov.





Pomerné zastúpenie zložiek *ternárnej zmesi* možno znázorniť v Gibbsovom trojuholníku:

Každý vnútorný bod trojuholníka reprezentuje zmes istého zloženia, lebo:

Pomer (MX : MA) = pomer plôch (ΔXBC) : (ΔABC)

Pomer (NX : NB) = pomer plôch (ΔAXC) : (ΔABC)

Pomer (LX : LC) = pomer plôch (ΔABX) : (ΔABC)

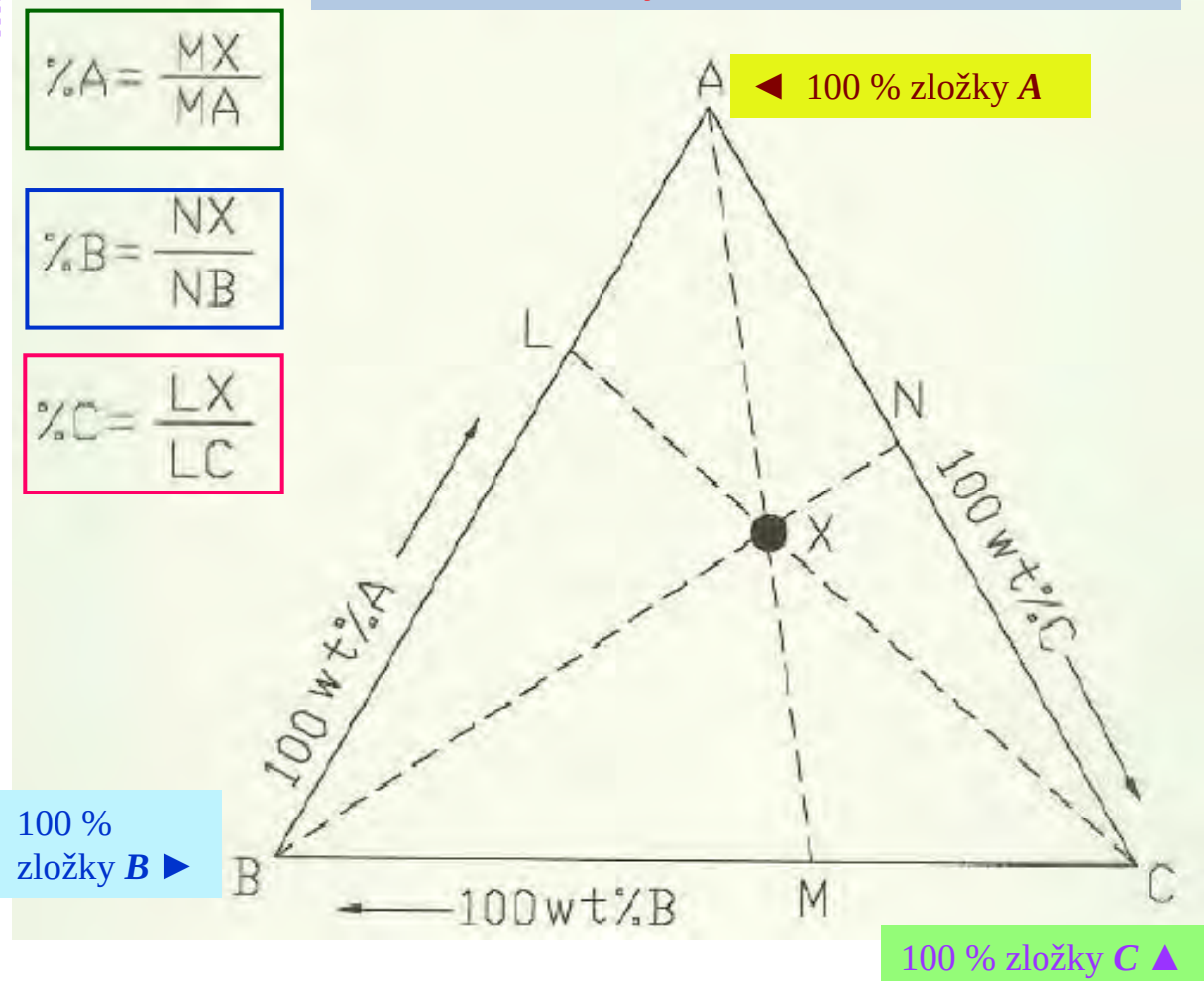
Suma plôch ($\Delta XBC + \Delta AXC + \Delta ABX$) sa rovná ploche **celého trojuholníka ABC** = **100 %** všetkých zložiek

$$\%A = \frac{MX}{MA}$$

$$\%B = \frac{NX}{NB}$$

$$\%C = \frac{LX}{LC}$$

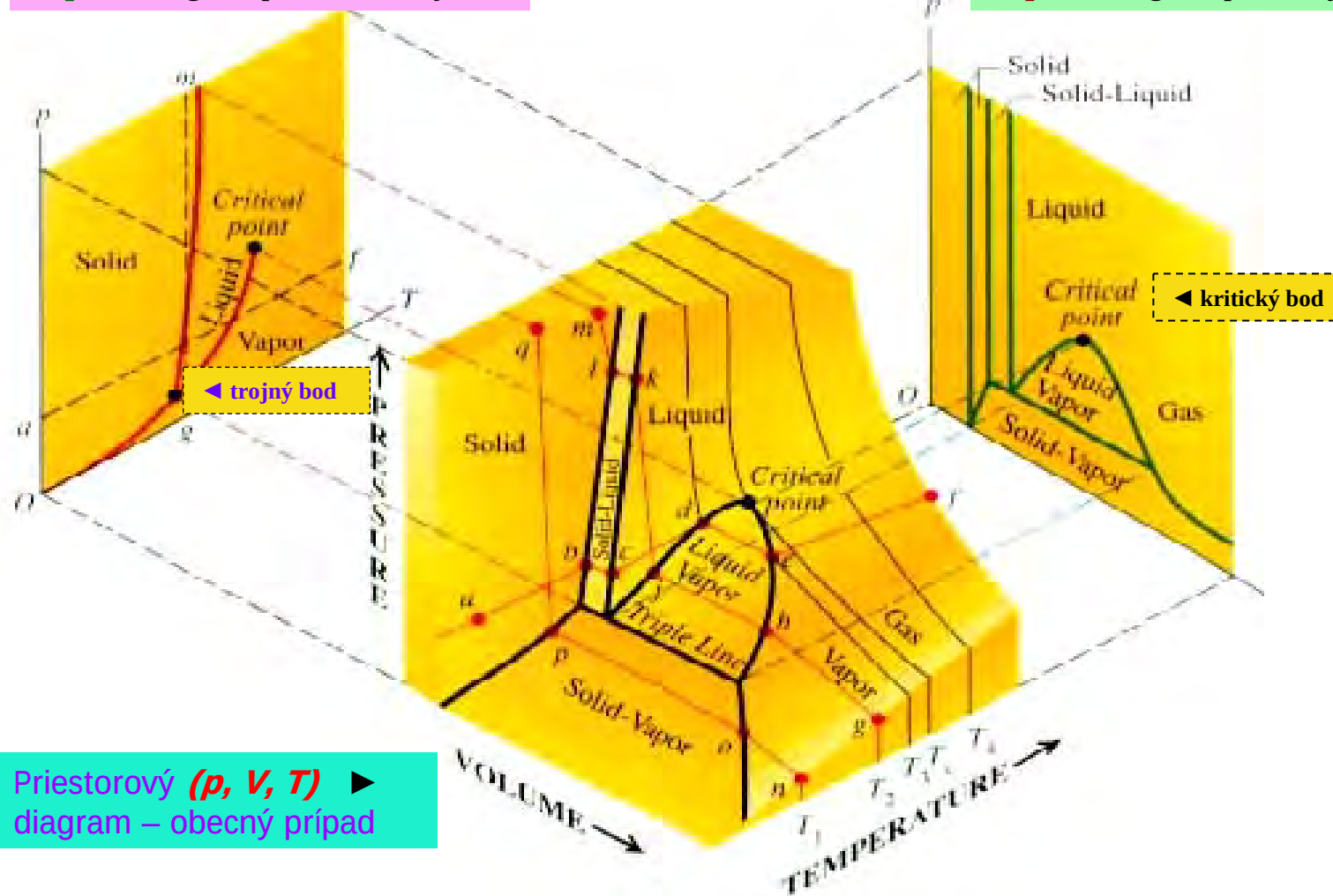
Pomerné zastúpenie zložiek A, B, C, v Gibbsovom trojuholníku:



▼ *Trojrozmerný* – tlak, objem, teplota – obecný fázový diagram pre jednozložkovú sústavu:

▼ $p - T$ diagram pri stálom objeme

◀ $p - V$ diagram pri stálej teplote



Priestorový (p, V, T) ▶
diagram – obecný prípad

Bowenovo reakční schéma

