

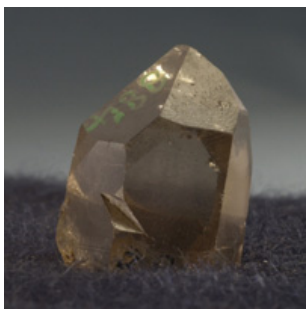
Fázové přechody

Složky soustavy s :

- ⊕ navzájem nezávislé chemicky čisté látky obsažené v termod.soustavě

Fáze látky f :

- ⊕ homogenní soubor molekul, který je v makroskopickém měřítku ostře ohraničen od jiných souborů molekul, které tvoří jiné fáze (např. voda, led, vodní pára, různé formy krystalických pevných látek,...)
- ⊕ fáze látky se mohou nacházet v různých skupenstvích (pevné, kapalné, plynné, plazma)



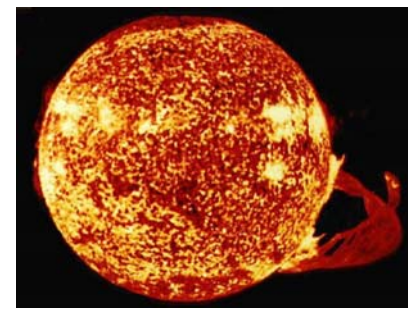
Krystal SiO_2



Voda H_2O



Plyny

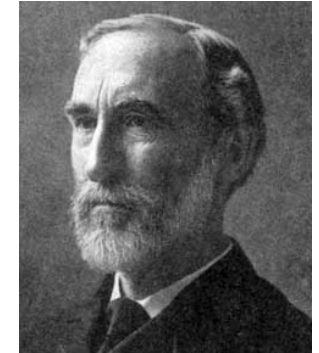


Slunce - plazma

Fázové přechody

Heterogenní soustava:

- ⊕ stav soustavy je charakterizován dvěma parametry (tlakem a teplotou) a $(s-1)$ poměry jednotlivých fází (hmotnostní koncentrace jednotlivých fází)



$$(f-1)s \leq (s-1)f + 2$$

Podmínky rovnováhy
- pro každou složku s je možné sestavit $(f-1)$ rovnovážných podmínek

Počet parametrů soustavy, určující rovnovážný stav
- pro každou fázi $(s-1)$ hmotnostních podílů + tlak + teplota

Počet fází

$$f \leq s + 2$$

Počet stupňů volnosti

$$v = s - f + 2$$

Pokud $f = s + 2$, potom fáze mohou společně existovat jen při konkrétních hodnotách parametrů soustavy

Gibbsovo pravidlo fází
Pokud máme soustavu s složek a f fází, potom je možné měnit v parametrů, aniž se změní počet fází

Fázové přechody

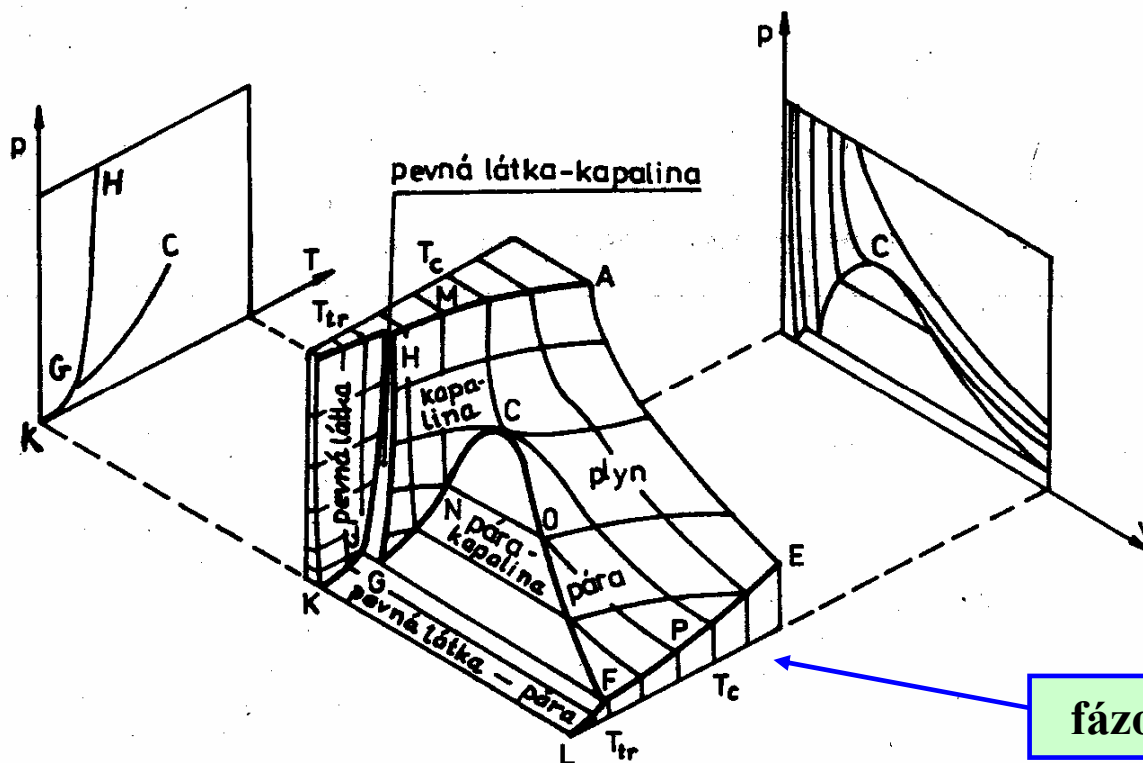
Jednosložková soustava:

$$\nu = 3 - f$$

Stavová rovnice

- ⊕ tvořena částicemi jednoho typu
- ⊕ bivariantní soustava – 2 nezávislé stavové veličiny T, p
- ⊕ její stav je popsán bodem na ploše v třírozměrném prostoru

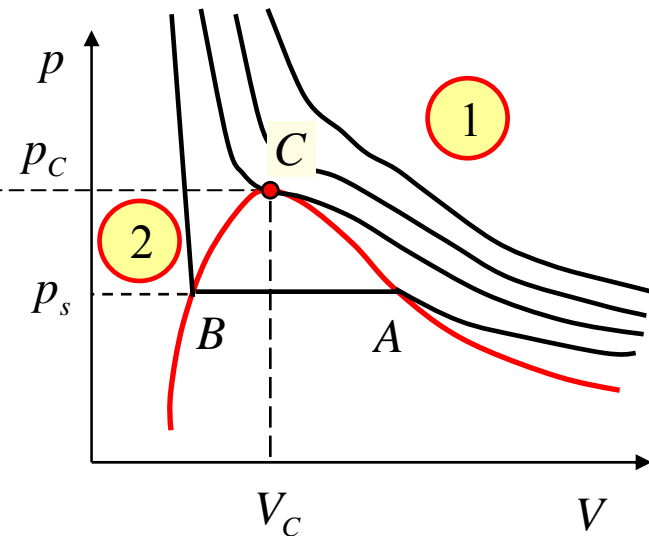
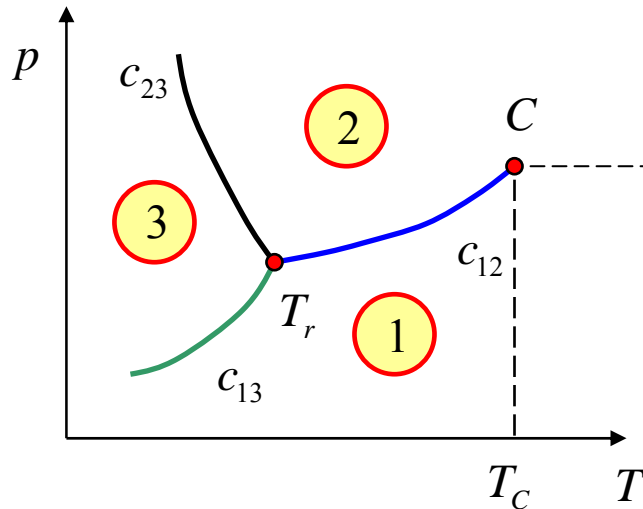
$$p = p(V, T)$$



fázový diagram

Fázové přechody

Fázový diagram jednosložkové soustavy:



1. plynná fáze
2. kapalina
3. pevná fáze

c_{12} ... křivka vypařování
 c_{23} ... křivka tání
 c_{13} ... sublimační křivka
 T_r ... trojný bod látky

C...kritický stav látky (T_C, p_C)
- v kritickém stavu nelze rozeznat jednotlivé fáze (kapalinu a plyn)

$T < T_C$

stlačováním začne plyn kondenzovat při tlaku p_s (tlak sytých par) – $p_s = f(T)$

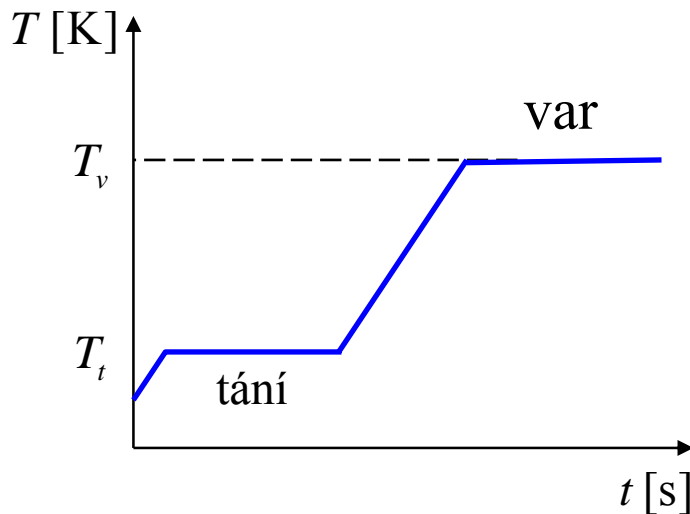
Fázové přechody

Tání a tuhnutí látek:

$$f = 2$$

$$\nu = 3 - f = 1$$

- ⊕ při tání chemicky čisté látky se může měnit 1 parametr soustavy (tlak)
- ⊕ danému tlaku (např. atmosférickému) přísluší určitá **teplota tání**



po dosažení teploty tání T_t se teplota nezvyšuje dokud se celý objem látky neroztaje

měrné skupenské teplo tání

$$l_t = \frac{L_t}{m}$$

Teplo, které musíme dodat 1 kg látky, aby přešla z pevné do kapalné fáze



Tání látky:

$$L_t > 0$$

Tuhnutí látky:

$$L_t < 0$$

Fázové přechody

Tání a tuhnutí látek:

při tání resp. tuhnutí se může měrný objem se může jak zvětšovat, tak zmenšovat



anomální chování
např. led ($\Delta V=9,1\%$), šedá
litina,...



a) může dojít k destrukci konstrukcí (potrubí, zdivo,...)

b) u těchto látek dochází při zvýšení tlaku ke snižování teploty tání (př.bruslení, regelace ledu,...)

Látka	T_t [°C]	l_t [kJ/kg]
vodík	-259,15	58,2
dusík	-209,8	25,5
rtuť	-38,8	11,3
voda	0	333,7
cín	231,9	60,7
olovo	327,5	24,8
zlato	1064,4	64,5
wolfram	3387	191,8



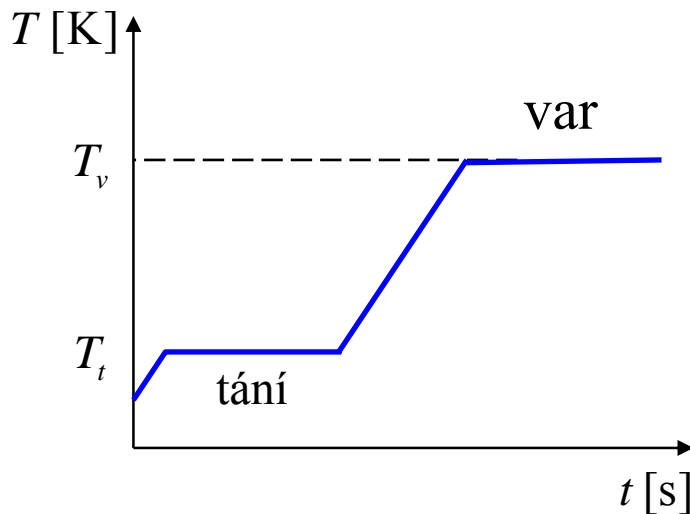
Fázové přechody

vypařování a kondenzace látek:

- ⊕ při vypařování chemicky čisté látky se může měnit 1 parametr (tlak)
- ⊕ **bod varu** je silně závislý na tlaku $T_v=f(p)$

**měrné skupenské
teplo vypařování**

$$l_v = \frac{L_v}{m}$$



Teplo, které musíme dodat 1 kg látky, aby přešla z kapalně do plynné fáze

- je závislé na teplotě $L=f(T)$

při vypařování se měrný objem látek zvětšuje

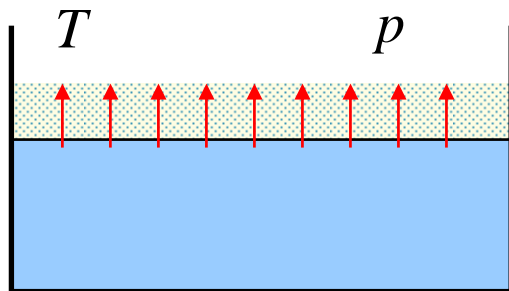
Vypařování látky: $L_v > 0$

Kondenzace látky: $L_v < 0$

Fázové přechody

vypařování látek:

- ⊕ molekuly s vysokou kinetickou energií opouštějí povrch kapaliny (kapalina ztrácí energii – ochlazuje se)
- ⊕ nad povrchem kapaliny se vytvoří vrstvička nasycených par, které difúzí přechází do okolního vzduchu
- ⊕ s rostoucí teplotou roste tlak sytých par a rychlost procesu vypařování se zvyšuje



k vypařování dochází
za každé teploty

$$p_s < p$$

Jakmile dosáhne tlak plynu
hodnoty tlaku sytých par při dané
teplotě – začne **kondenzace plynu**
(např. kompresí plynu nebo
snížením teploty)



Fázové přechody

var kapaliny:

- ⊕ pára se tvoří uvnitř i na stěnách nádoby
- ⊕ při teplotě varu je **tlak nasycených par roven vnějšímu tlaku nad kapalinou**
- ⊕ pára nad povrchem kapaliny se může volně rozpínat a nastává bouřlivé vypařování (**var kapaliny**)

Teplota varu T_v je silně závislá na tlaku nad povrchem kapaliny $p = p_s$



Teplota varu (H₂O):

Látka	T_v [°C]	l_v [kJ/kg]
vodík	-252,87	454
kyslík	-183	213
éter	34,6	360
alkohol	78,4	842
voda	100	2255,4
rtuť	356,7	283,9
hliník	2467	10500
železo	2750	6340

T_v [°C]	p_s [Pa]
-111	$1,33 \cdot 10^{-4}$
-88	$1,33 \cdot 10^{-2}$
-58	1,33
-17	$1,33 \cdot 10^2$
51	$1,33 \cdot 10^4$
100	$1,01 \cdot 10^5$

Fázové přechody

Skupenské teplo vypařování:

- ⊕ u vypařování závisí skupenské teplo vypařování na teplotě $L_v=f(t)$
- ⊕ při kritické teplotě T_k je $L_v=0$ (zmizí rozdíl mezi kapalinou a párou)
- ⊕ dodané teplo se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie (L_{vi}) a práci při zvětšení objemu páry vůči objemu kapaliny (L_{ve})

$$L_v = L_{vi} + L_{ve}$$

Video -Var vody (H₂O):

Skupenské teplo (H₂O):

T [°C]	l_v [kJ/kg]
0	2500
100	2256
200	1942
300	1404
374,15	0



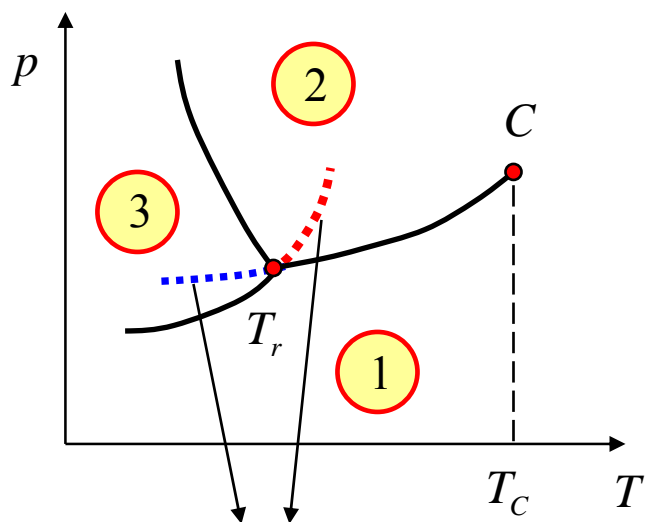
Fázové přechody

Sublimace látek

- ⊕ k odpařování dochází i u pevné fáze (tzv. sublimace)
- ⊕ tlak nasycených par je však u pevných látek za běžných teplot velmi malý a sublimace tedy probíhá velmi pomalu

Skupenské teplo sublimace:

$$L_S = L_v + L_t$$



pouze u některých látek s vyšším tlakem syté páry nad pevnou fází lze sublimaci pozorovat

např. sníh, jód, pevný CO_2 , ...

u látek můžeme dosáhnout **metastabilních stavů** (přechlazená kapalina, přehřátá pevná fáze, podchlazená pára, přehřátá kapalina)

Fázové přechody

Metastabilní stavy vody - příklad:

**Video – přehřátá voda v
mikrovlnné troubě**



**Video – podchlazená
voda v nádobě**



Fázové přechody

⊕ při změně skupenství ($dp = 0$, $dT = 0$) je změna tzv. volné entalpie nulová, tj.

$$dG = Vdp - SdT = 0 \quad \longrightarrow \quad G_2(T, p) - G_1(T, p) = 0$$

1.skupenství

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT$$

2.skupenství

$$dG_2 = V_2 dp - S_2 dT$$

dvě skupenství téže látky budou v rovnováze za podmínky, že jejich volné entalpie se rovnají

$$dG_2 - dG_1 = (V_2 - V_1)dp - (S_2 - S_1)dT = 0 \quad \longrightarrow$$

musí platit, aby při změně tlaku nebo teploty byla soustava v rovnováze

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{L}{T}$$

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

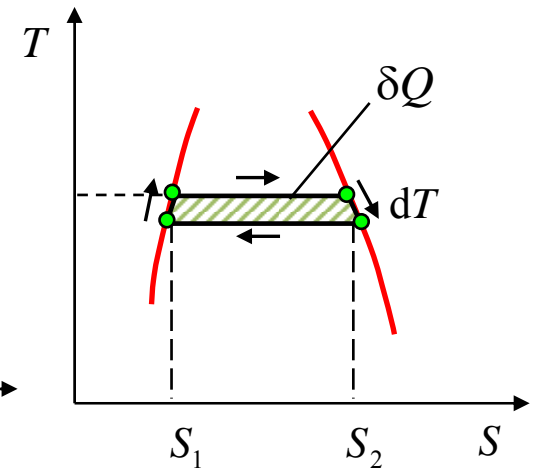
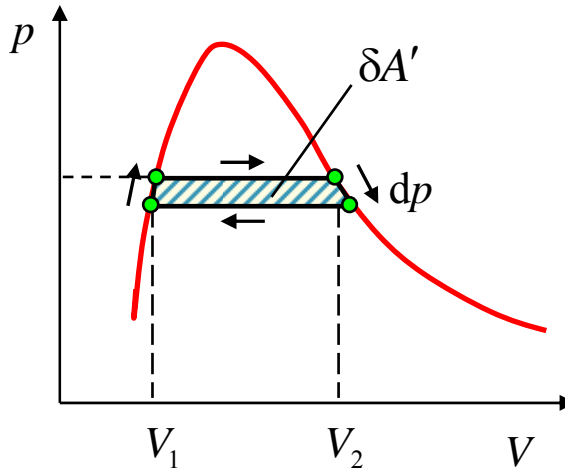
Fázové přechody

kruhový děj s 1 kmol kapaliny

$$\delta A' = \delta Q$$



$$(V_2 - V_1) dp = (S_2 - S_1) dT$$



⊕ při změně skupenství ($dp = 0$, $dT = 0$)

$$\longrightarrow S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{L}{T}$$

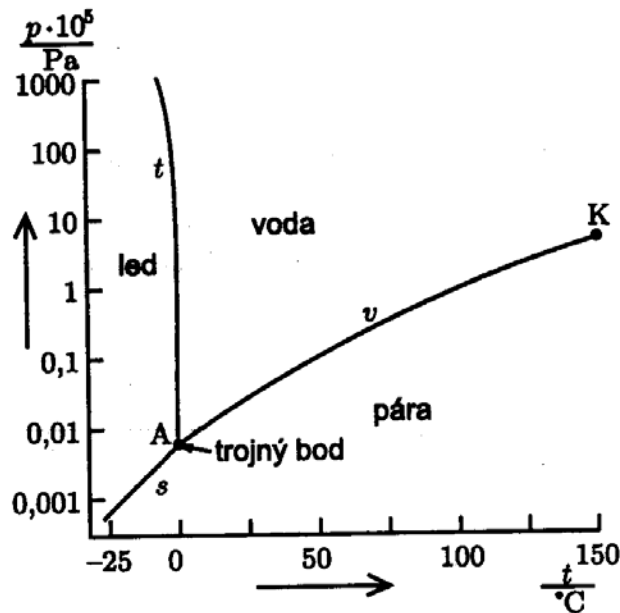
musí platit, aby při změně tlaku nebo teploty byla soustava v rovnováze

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_2 - S_1)}{(V_2 - V_1)} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

Fázové přechody

Fázový diagram vody (H₂O):



p_c (kritický tlak)	22 MPa
T_c (kritická teplota)	374 °C
p_T (trojný bod)	613 Pa
T_T (trojný bod)	0.01 °C

$$l_t = 333,2 \text{ kJ/kg}$$

$$l_v = 2256 \text{ kJ/kg}$$

$$\rho_l = 917 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_v = 998 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_p = 0,6 \text{ kg/m}^3$$

H₂O

$$p_0 = 101,325 \text{ kPa}$$

$$T_{0t} = 273,15 \text{ K}$$

$$T_{0v} = 373,15 \text{ K}$$

Tání vody:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_t}{T(V_v - V_l)} = \frac{l_t}{T\left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_l}\right)} = \frac{l_t \rho_l \rho_v}{T(\rho_l - \rho_v)}$$



Změna tlaku při fázovém přechodu v závislosti na změně teploty přechodu

$$\Delta p = \frac{l_t \rho_l \rho_v}{(\rho_l - \rho_v)} \ln \frac{T_{0t} + \Delta T}{T_{0t}}$$

$$\Delta T = T_{0t} \left(e^{\frac{\Delta p (\rho_l - \rho_v)}{l_t \rho_l \rho_v}} - 1 \right)$$

Fázové přechody

Příklad: (závislost teploty tání a varu vody na tlaku)

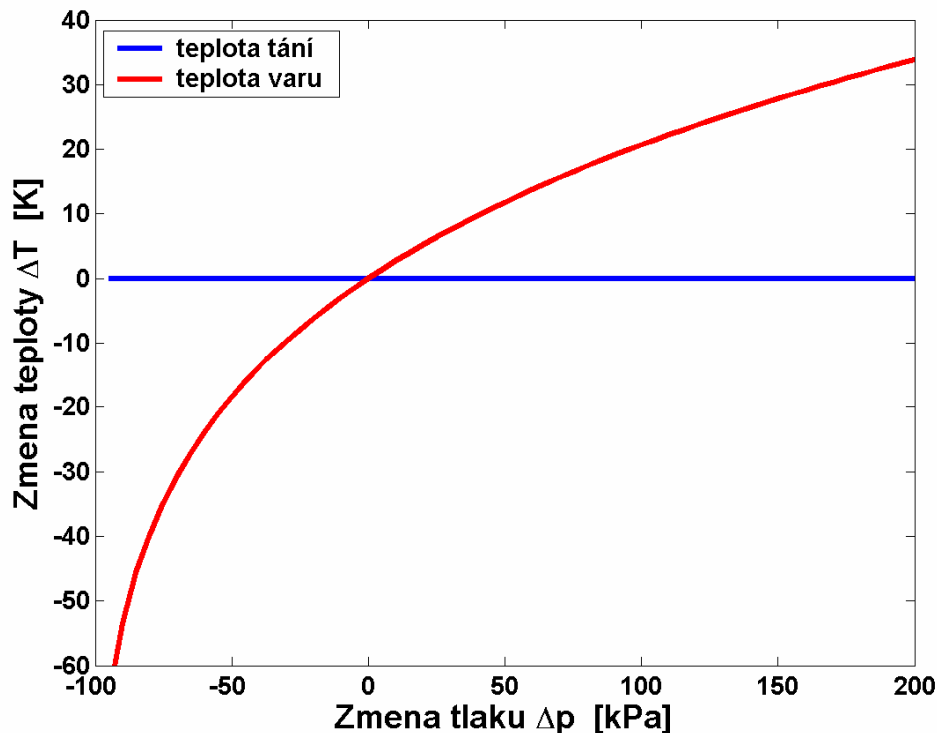
Var vody:

$$V_p \gg V_v$$

$$pV_p = \frac{m}{M_m} RT$$

$$M_m = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$\frac{dp}{dT} \doteq \frac{L_v}{TV_p} = \frac{l_v M_m}{T^2 R} p \quad \longrightarrow \quad \frac{dp}{p} = \frac{l_v M_m}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{l_v M_m}{R} \left(\frac{1}{T_{0v}} - \frac{1}{T} \right)$$



$$T = \frac{T_{0v}}{1 - T_{0v} \frac{R}{l_v M_m} \ln \frac{p}{p_0}}$$

$$\Delta p = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta T_t = -7,4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_v = 20,9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Fázové přechody

Papinův hrnec



**var ve vysokých
nadmořských výškách**

$$h = 8000 \text{ m}$$

$$p \doteq p_0 / 3 = 34 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$T_v \doteq 70 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Fázové přechody

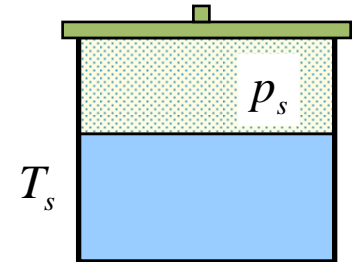
⊕ Tlak syté páry

- tlak par, které jsou v rovnováze se svou kapalinou
- tlak nad kapalinou nezávisí na rozměrech ani hmotnosti kapaliny, ale na teplotě - $p = f(T)$

Clausius-Clapeyronova rovnice

nasyčené páry budeme považovat za ideál.plyn

$$pV = nRT$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} = \frac{L}{TV_2}$$



$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{nR} \frac{dT}{T^2} = \frac{(\alpha - \beta T)}{nR} \frac{dT}{T^2}$$



$$T \ll T_c \Rightarrow V_2 \gg V_1$$

$$L = \alpha - \beta T$$



$$\ln p = -\frac{\alpha}{nRT} - \beta \ln T + K$$

přehřátá pára

- ⊕ pára, která není v kontaktu s kapalinou, tlak je vždy menší nežli tlak nasyčených par

Vodní pára a vlhkost vzduchu

VODNÍ PÁRA

- ⊕ ve vzduchu je obsaženo množství vodních par, jež jsou zpravidla v přehřátém stavu
- ⊕ vlhkost ovzduší lze charakterizovat podle:

Absolutní vlhkost vzduchu:

$$\Phi = \frac{m}{V}$$

za konstantní teploty je
absolutní vlhkost úměrná
tlaku par

Relativní vlhkost vzduchu:

$$\varphi = \frac{\Phi}{\Phi_{\max}} \cdot 100\% = \frac{p}{p_s} \cdot 100\%$$

Rosný bod T_R :

- ⊕ teplota, při níž je vzduch vodními parami nasycen
- ⊕ ochladíme-li vzduch nebo nějaký předmět pod rosný bod, potom začne kondenzace vodních par

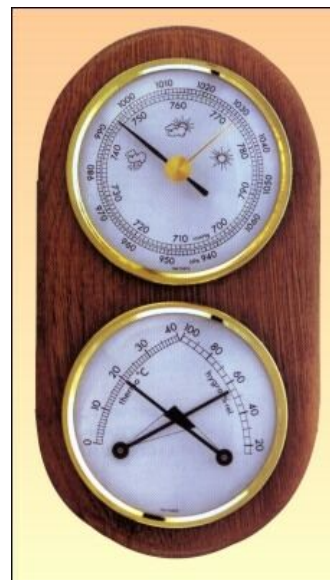
$$p_s(T_R) = p(T)$$

Vodní pára a vlhkost vzduchu

Měření vlhkosti

- ⊕ mechanický (vlasový) vlhkoměr
- ⊕ kondenzační vlhkoměry
- ⊕ psychometry
- ⊕ odporové vlhkoměry
- ⊕ kapacitní vlhkoměry
- ⊕ senzory absorpce záření, ...

Teplota (°C)	Vlhkost (g/m ³)
-100	0,000 018
-80	0,000 6
-60	0,011
-40	0,120
-20	0,888
0	4,87
10	9,44
20	17,4
25	23,1
30	30,5
40	51,3
60	130
80	292
100	591



absolutní vlhkost
vzduchu při nasycení
vodními párami



Vodní pára a vlhkost vzduchu

Příklad: (vlhkost vzduchu)

- určete absolutní vlhkost vzduchu Φ v místnosti o objemu V při dané teplotě T a relativní vlhkosti φ , a množství vody Δm , kterou musíme odpařit, aby se vzduch nasytil vodními parami

$$t = 20^\circ \text{C}$$

$$p_n = 2,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$\varphi = 60\%$$

$$M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$V = 100 \text{ m}^3$$

$$pV = \frac{m_1}{M} RT$$

$$p_n V = \frac{m_2}{M} RT$$

$$\varphi = \frac{p}{p_n}$$

$$\Phi = \frac{m_1}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{\varphi p_n M}{RT} = 10,6 \text{ g/m}^3$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 = p_n \frac{(1 - \varphi)VM}{RT} \doteq 0,71 \text{ kg}$$