

12. Reálné plyny a fázové přechody

Anotace

Reálné plyny a fázové přechody.

Stavová rovnice reálných plynů. Jouleův-Thomsonův jev. Rovnovážný fázový diagram jednosložkové soustavy, Gibbsovo pravidlo fází. Skupenská tepla a teploty fázových přeměn.

Makroskopický popis

Litertura:

Svoboda, Bakule – Mol.fyzika

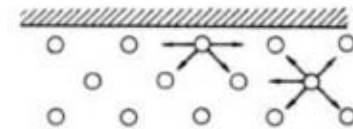
Stavová rovnice reálných plynů

Ideální plyn - jednosložková soustava:

$$pV = nRT \longrightarrow pV_m = RT, \quad V_m = V/n \text{ molární objem}$$

Pozn. *Složka* – chemicky čistá látka, tvořena částicemi (atomy, molekulami, ionty) jednoho typu

- Konečné rozměry molekul
- Přitažlivé × odpuzivé mezimolekulární síly



van der Waalsova rovnice (1873) – empirická rce

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Korekce na - vlastní objem molekul, b
- kohezní tlak, a/V_m^2

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

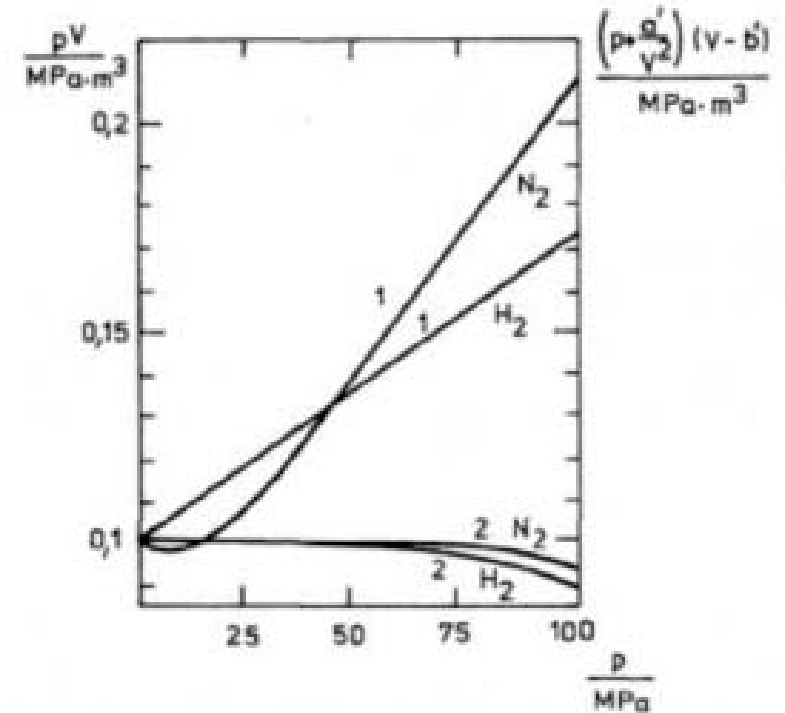
Stavová rovnice reálných plynů

$$pV_m = RT$$

Kompresní faktor:

$$Z \equiv \frac{pV_m}{RT} \xrightarrow{id. plyn} 1$$

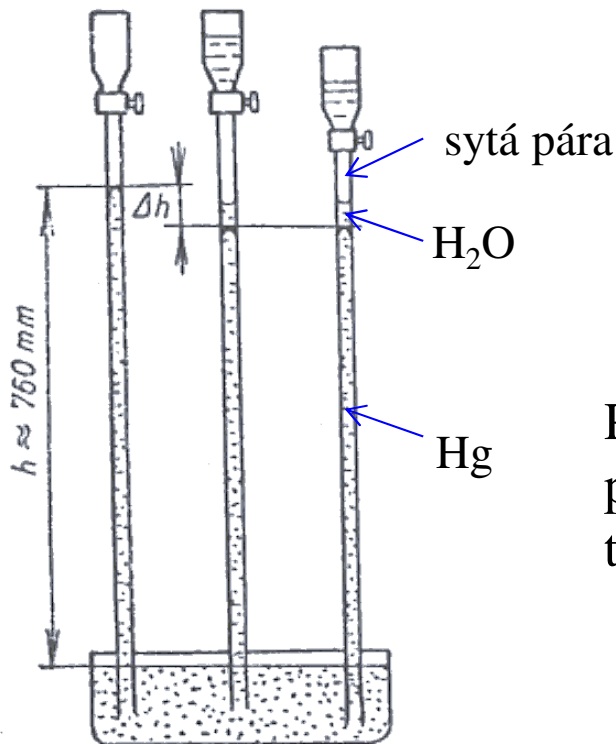
$$Z_{Waals} = \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) / RT$$



Příklady dalších stavových rovnic:

Viriálový rozvoj:
$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots, \quad \frac{B}{V_m} \gg \frac{C}{V_m^2} \gg \dots$$

Kondenzace (jednosložkové soustavy)



- nad Hg existují 2 fáze: voda + sytá pára
- tlak nasycené páry závisí jen na T nikoli na V
- **sytá pára** je v rovnováze s kapalinou

Pozn.

přehřátá pára \equiv plyn (pára není ve styku s kap., nebo volný objem)
tlak přehřáté páry $<$ tlak syté páry

Mechanismus vypařování:

- nejrychlejší molekuly při povrchu mohou opustit kapalinu \rightarrow pára, kap. se ochlazuje
- těsně nad hladinou – vrstva syté páry (existuje při všech teplotách, ale jen na povrchu)
- difúzí přechází do okolí
- pokud $p_{\text{sytá pára}} = p_{\text{okolí}} \rightarrow$ prudké rozpínání (i uvnitř kap.) \rightarrow var
- $T_{\text{varu}} = T_{\text{nascyc.páry}}$ (při daném tlaku)

Kondenzace, kritický bod

Kritická izoterma

Kritický bod (inflexní bod na izotermě):

kritický tlak p_k

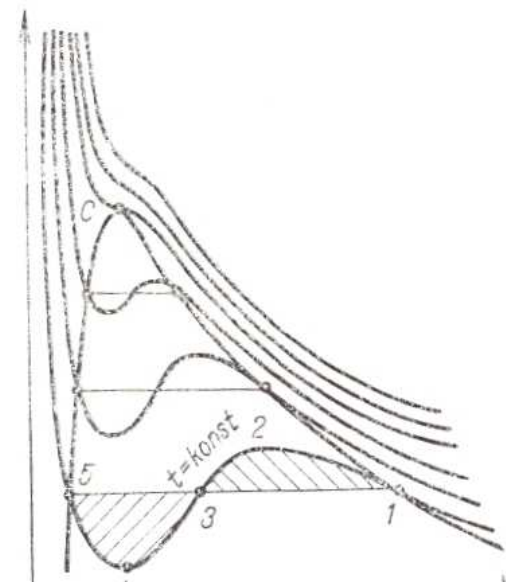
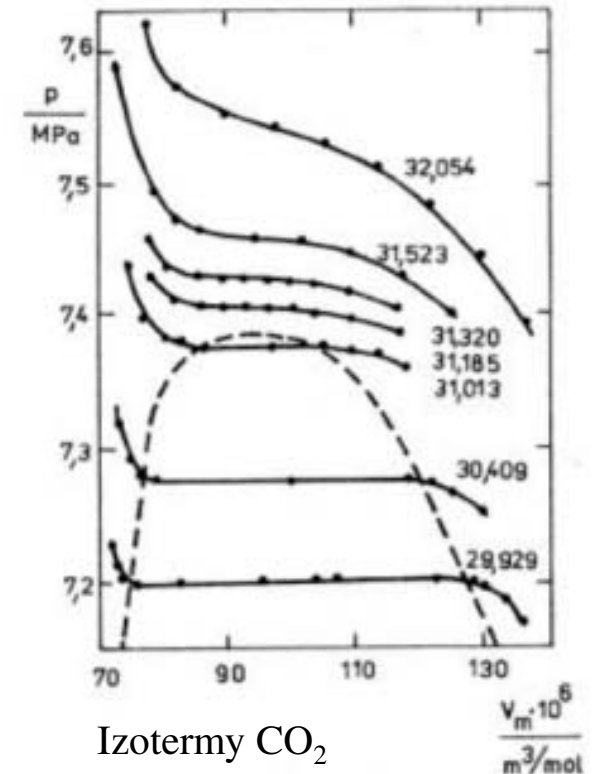
kritický objem V_k

kritická teplota T_k

Nad kritickou teplotou nedosáhneme jakýmkoliv stlačením přechodu z plynného do kapalného stavu. Existuje zde kontinuita stavů, nelze rozlišit plyn a páru (v jakém skupenství se nachází). Neexistuje rozhraní:
fluidní stav

Pod kritickou teplotou existují 2 fáze zároveň – pára a kapalina, existuje ostré rozhraní

Při kritické teplotě přejde plyn skokem do kapalného stavu, dosáhne-li objem nebo tlak kritické hodnoty V_k nebo p_k ,
při T_k je skupenské teplo $\rightarrow 0$



Kondenzace, kritický bod

Kritický bod (inflexní bod na izotermě):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2} \quad -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0 \quad \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0$$

3 rce \rightarrow 2 parametry $a, b \Rightarrow$ pře určeno (\Leftarrow van der Waalsova rce jen přibližná)

$$3b = V_k$$

$$a = 9RT_K V_k / 8$$

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375 \text{ kompresibilní faktor reálného plynu v kritickém bodě}$$

Určení parametrů a, b ve van der Waalsově rci pomocí empirických hodnot p_k a T_k :

$$a = \frac{27R^2 T_k^2}{64p_k}, \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}$$

Kondenzace, kritický bod - příklady

Kritické hodnoty:

Chem. značka	Název	Kritický tlak (MPa)	Kritická teplota (K)	Kritická hustota σ_k (kg m ⁻³)
Ar	argon	4,86	150,71	531
Cl ₂	chlor	7,71	417,15	573
He	helium	0,229	5,2	63
N ₂	dusík	3,40	126,25	319
Ne	neon	2,72	44,43	484
O ₂	kyslík	5,08	154,78	410
CO	oxid uhelnatý	3,50	132,91	301
CO ₂	oxid uhličitý	7,38	304,19	468
H ₂ O	voda	22,13	647,3	328
CH ₄	metan	4,64	190,7	162

Kompresibilní faktor

Látk a	Van der Waalsovy koeficienty a (J · m ³ · mol ⁻²) b · 10 ⁶ (m ³ · mol ⁻¹)		Kompresibilitn i faktor
Ar	0,134	32,2	0,308
Cl ₂	0,650	56,2	0,229
He	0,003 4	23,6	0,307
N ₂	0,135	38,6	0,291
Ne	0,209	17,0	0,255
O ₂	0,136	31,7	0,294
CO	0,145	39,5	0,245
CO ₂	0,365 7	42,84	0,275
H ₂ O	0,552	30,4	0,226
CH ₄	0,229	42,75	0,286

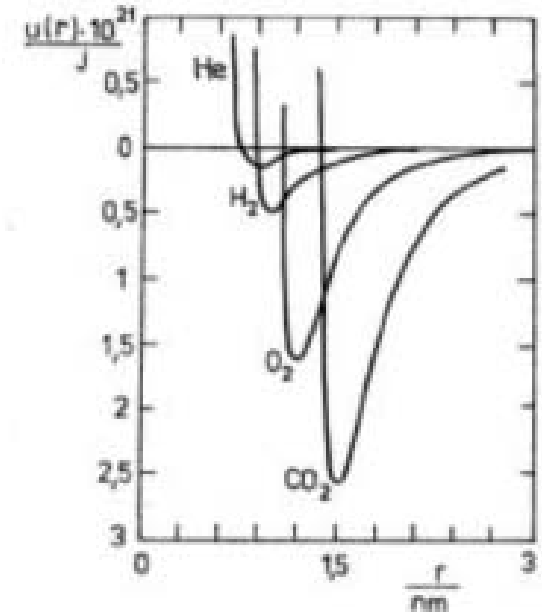
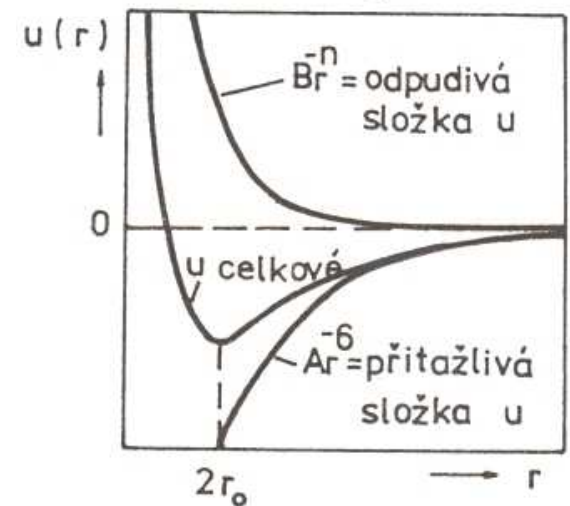
Mezimolekulární síly - přehledně

Párový mezimolekulární potenciál: $u(\mathbf{r}) = -Ar^{-6} + Br^{-n}$

kde $n \geq 9$

Odpudivé síly převládají až do vzdálenosti $r \sim 2r_0$

Pozn. hloubka minima pro látky v plynném stavu není dostatečná k tomu, aby se molekuly udržely pohromadě. Teprve snížením teploty, zmenšením energie tepelného pohybu $k_B T$, lze dosáhnout přechodu do kapalného nebo pevného skupenství.

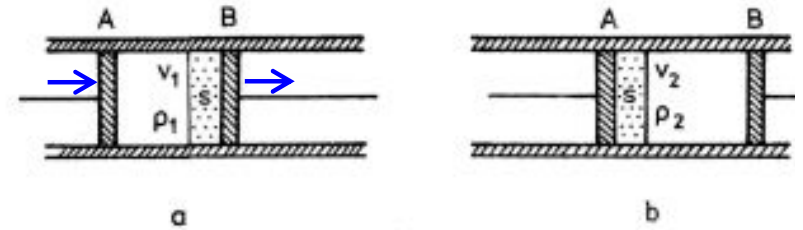


Průběh mezimolek. potenciálu pro některé plyny

Joule-Thomsonův jev

Expanze reálného plynu – **Joule-Thomsonův jev** (1852)

Plyn protlačovali přes pórovitou přepážku,
tlaky p_1 a p_2 jsou konstantní (stálý rozdíl $p_2 - p_1$), $dp_{1,2} = 0$
→ Adiabatická expanze – nemění se entalpie:



$$\underline{H = U + pV}, \quad dH = dQ - pdV + pdV + Vdp = 0 \quad \text{tedy:} \quad U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

Reálný plyn: mění se teplota plynu – **Joule-Thomsonův koef.** μ :

$$\mu \equiv \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \neq \text{konst}, \quad \mu > 0 \dots \text{ochlazování při expanzi}, \quad \mu < 0 \dots \text{ohřívání při expanzi}$$

Plyn se může při expanzi ochlazovat/ohřívát

Inverzní teplota T_i :

He 40 K

H₂ 205 K

O₂ 893 K (a všechny ost.plyny $T_i >$ pokojová teplota)

$$T_i \approx \frac{2a}{bR} \approx \frac{27}{4} T_k = 6.7 T_k$$

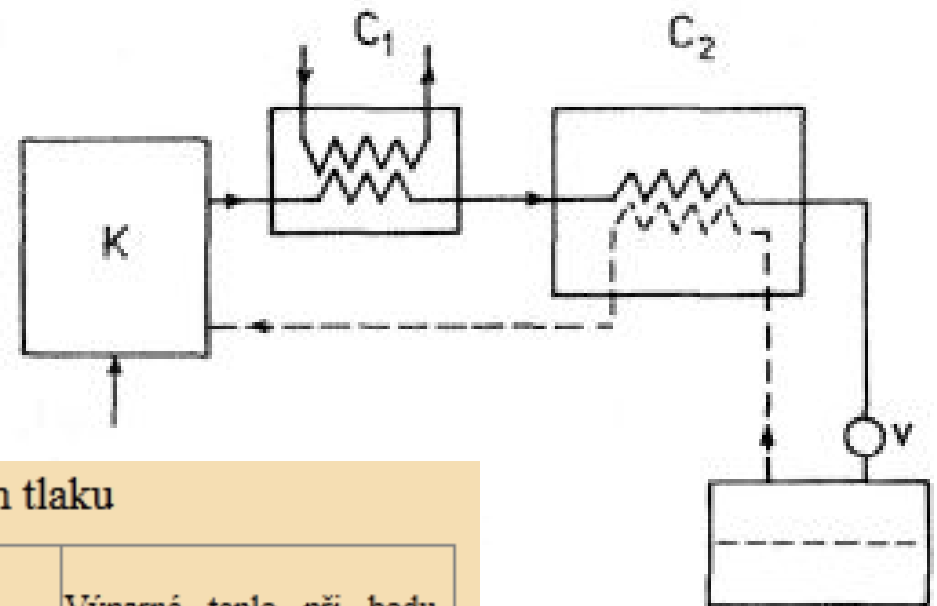
JT jev souvisí bezprostředně s existencí mezimolekulárních sil:

Při expanzi plynu se mění vzdálenost mezi molekulami a je nutno vykonat práci proti silám vzájemného působení molekul

Joule-Thomsonův jev

Využití J-T jevu pro získávání nízkých teplot:

- Linde (1896, škrtící ventil)
- chladič stroj



Tabulka 7-5 Vlastnosti kryogenních látek při normálním tlaku

Látka	Teplota varu	Teplota tuhnutí	Tlak sytých par při tepl. tuhnutí	Hustota kapalina	Hustota plyn	Výparné teplo při bodu varu
	K	K	kPa	kg · m ⁻³	kg m ⁻³	J · kg ⁻¹
O ₂	90,12	54,36	1,5	1 140	1 425	213
N ₂	77,32	63,14	12,9	810	1 026	199
H ₂	20,39	14,04	7,2	70	80	451
⁴ He	4,22	netuhne při		125	-	20,5
³ He	3,20	atm. tlaku		59	-	8,2

Fázové změny

Soustava - souhrn fyz.těles oddělených od okolí hranicí

Rovnováha soustavy – vyloučena samovolná chemická, energetická, hmotná přeměna

Homogenní s. – tvořena jednou fází

Heterogenní s. – skládá se z několika fází

Složka – navzájem nezávislé chemicky čisté látky (nereagují spolu)

Fáze – homogenní útvar (soubor molekul), všechny částice mají stejné fyz.-chem. vlastnosti, existuje rozhraní mezi fázemi s různými vlastnostmi

Př.1: krystalografické f.,
magnetické f. (feromag. × paramag.)
supravodivá x nesupravodivá f.

nemohou spolu koexistovat (...teplota T)

Př.2: Skupenství (S, L, G, P)

G + L (2 f.)

G + L + S (3 f.)

směs 2 plynů (1 f.)

roztok (1 f.)

roztok s nadbytkem S (2 f.)

roztok s nadbytkem S + pára (3 f.)

koexistují spolu (... skup.teplo L)

pozn. S = solid, L = liquid, G = gas, P = plasma

Fázové změny

Složka – navzájem nezávislé chemicky čisté látky (nereagují spolu)

Př. roztok modré skalice - 1 fáze (L), 2 složky ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$)

Jednosložková soustava – tvořena částicemi (atomy, molekulami apod.) jednoho typu

Popis s. – nutno zadat hodnoty jistých proměnných (parametrů)

Stupeň volnosti – počet nezávislých parametrů (vnitřních proměnných), které lze měnit při zachování počtu fází
např. teplota, tlak, látkové množství

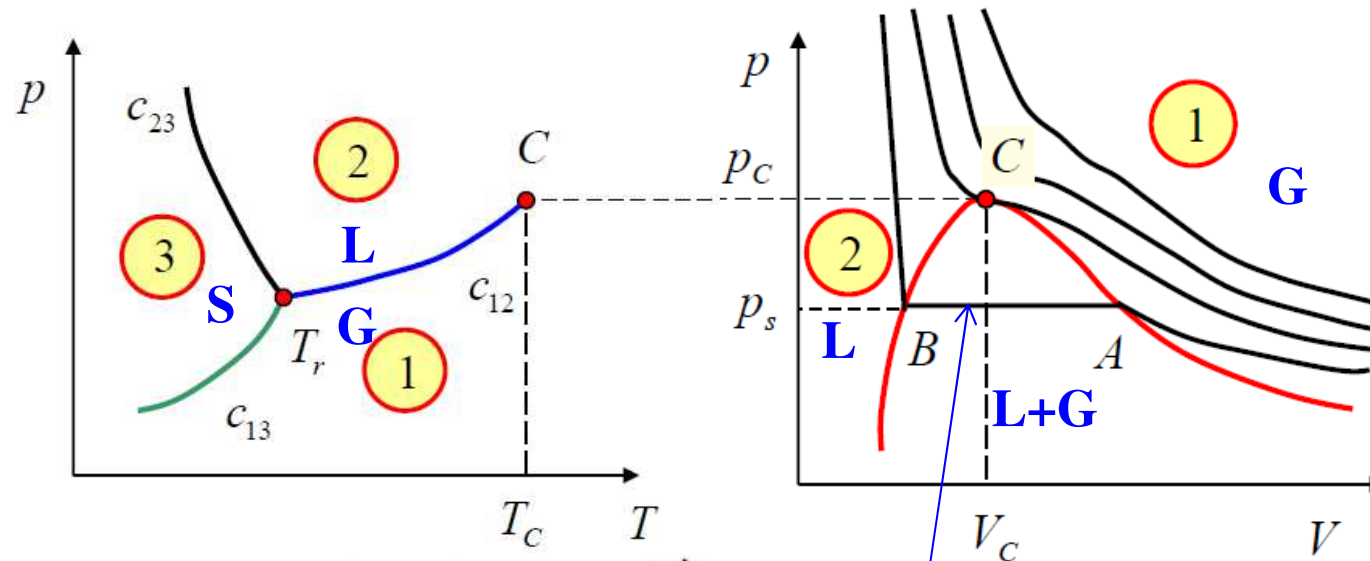
Invariantní s. – 0 st.volnosti (např. 3 skup.fáze téže látky – v 3ném bodě)

Monovariantní s. – 1 st.volnosti (1 složka ve 2 fázích, např. L + G, při T varu, tání)

Bivariantní s. – 2 st.volnosti (1 složka v 1 fázi, např. G,...)

Fázové změny

Jednosložková soustava – fázový diagram



1. plynná fáze **G**
2. kapalina **L**
3. pevná fáze **S**

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

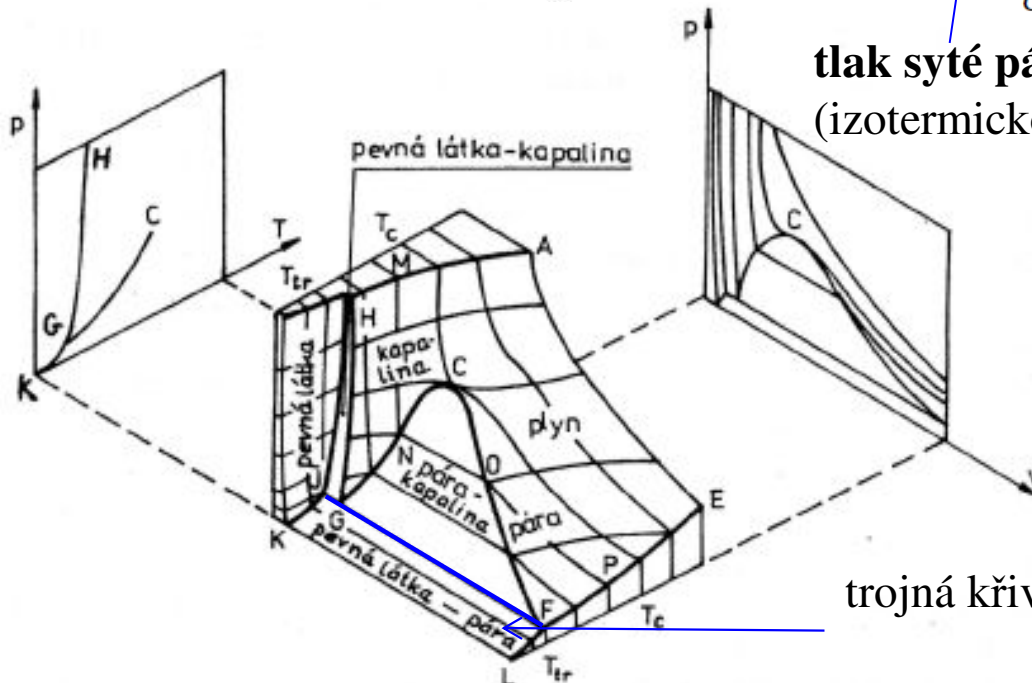
tlak syté páry (monovariantní s.)
 (izotermicko-izobarický děj)

trojná křivka (invariantní s.)

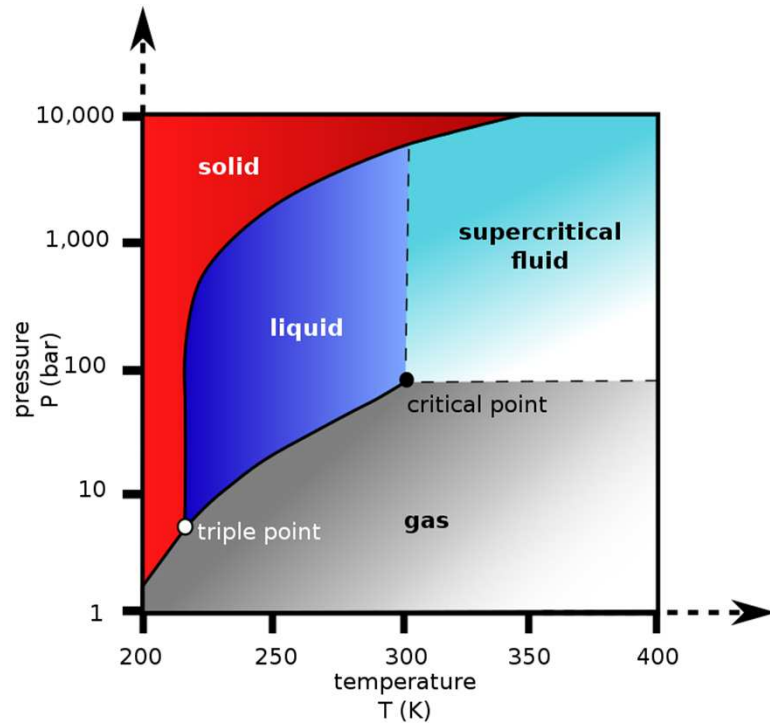
➤ C - kritický bod, T_k , p_k
 (graf rovnovážných stavů končí v bodě C, nad C neexistuje rozhraní $L \times G$)

➤ Molární objemy se liší na mezních křivkách

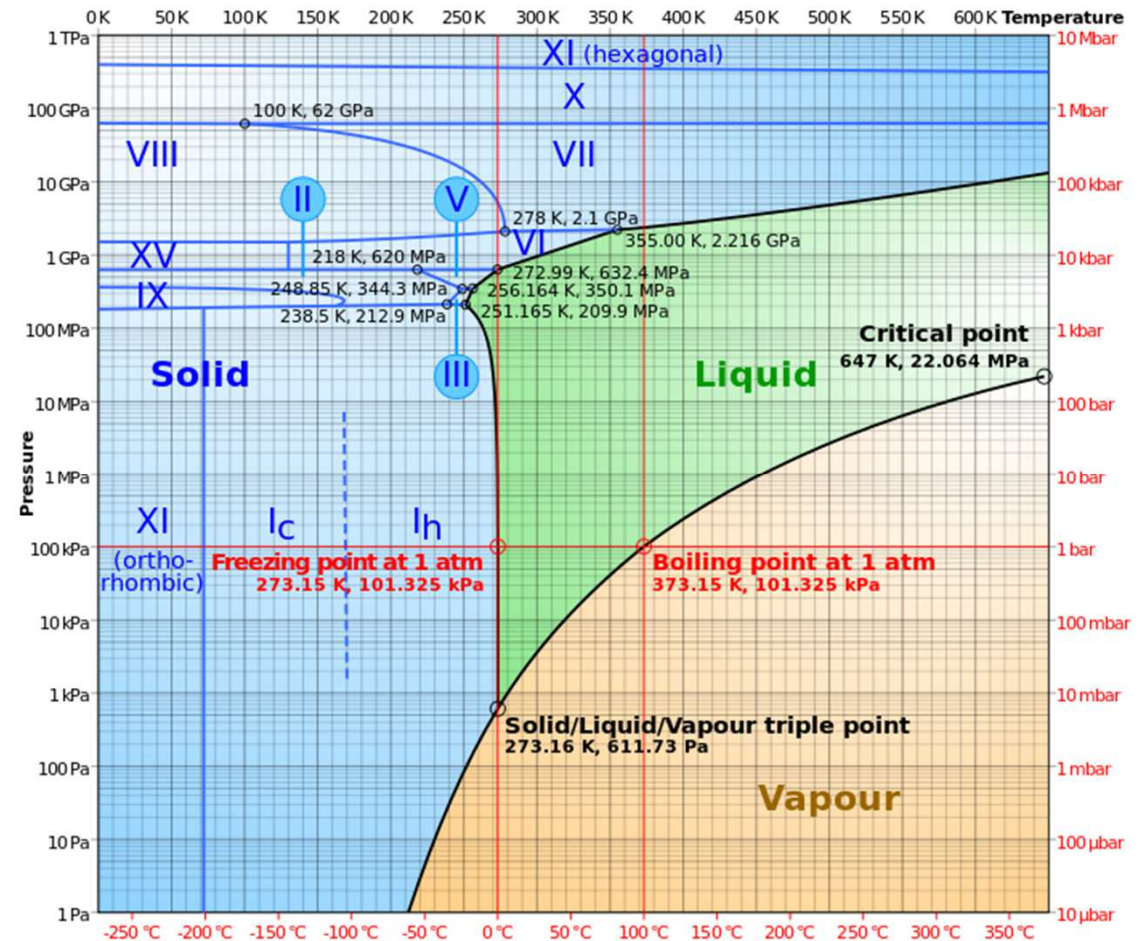
➤ Metastabilní stavy: přehřátá/podchlazená kapalina



Fázové diagramy - příklady



Carbon dioxide CO_2 pressure-temperature phase diagram



Water H_2O phase diagram

Gibbsovo pravidlo fází

Kritérium rovnováhy heterogenních soustav

Podmínky rovnováhy – v jakém poměru se každá složka rozloží na jednotlivé fáze.

Stav soustavy je charakterizován:

2 vnějšími parametry (např. tlak a teplota) a **$(s - 1)$ poměry jednotlivých fází**

(hmotnostní koncentrace jednotl.fází – látková množství), tj. T, p, n_i

→ **Nelze je měnit libovolně**, pokud má být zachována rovnováha

Počet fází:

$$f \leq s + 2$$

s - počet složek, f - počet koexistujících fází

- Tj. v TD soustavě **nemůže za rovnováhy počet fází překročit o více než 2 počet nezávislých složek**
- Pokud $f = s + 2$ fáze mohou společně existovat pouze při zcela určitých hodnotách parametrů T, p (rovnovážný stav jednoznačně určen)
- Je-li počet složek menší – určitý počet parametrů je možné nezávisle měnit, aniž se změní počet fází

Gibbsovo pravidlo fází:

$$f + v = s + 2$$

v - počet stupňů volnosti (počet parametrů, které je možné měnit)

... v rovnováze je počet fází a počet stupňů volnosti o 2 větší než počet složek

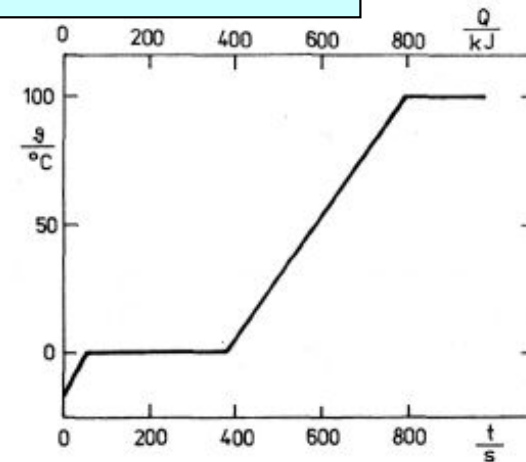
Jednosložkové soustavy

Jednosložková soustava:

tvořena částicemi (atomy, molekulami apod.) jednoho typu

$$\nu = 3 - f$$

Bivariantní s. – 2 nezávislé parametry p , T



Tání × tuhnutí

Vypařování × kondenzace (var)

Skupenské teplo tání/tuhnutí: $l_t = Q_t / m$

Molární skup. teplo: $L_t = Q_t / n_m$

Tání látky: $L_t > 0$

Tuhnutí látky: $L_t < 0$

Vypařování/kondenzace: $l_v = Q_v / m$

$L_v = Q_v / n_m$

$L_v = f(T)$

(L_v klesá s T a v kritickém bodě $L_v=0$)

Vypařování – není-li dodáváno při vypařování Q , teplota soustavy klesá

Molekulární interpretace: výstupní práce, pokud molekula opouští látku (jen molekuly s vysokou K.E.) – K.E. soustavy se snižuje

Clausius-Clapeyronova rovnice

Def. Gibbsova energie (Gibbsův potenciál): $G = H - TS$

$$dG = Vdp - SdT$$

\Rightarrow v rovnováze: $(dG)_{T,p} = 0$ (skup.změny probíhají při konst. p, T)

tj. 2 skupenství téže látky budou v rovnováze, pokud mají stejnou Gibbsovu en. G :

$$\Delta G = G_1(p, T) - G_2(p, T) = \int_{G_1}^{G_2} dG = 0, \rightarrow \underline{G_1 = G_2, \quad dG = 0}$$

Změní-li se T o dT , musí se změnit p o dp , aby zůstala zachována rovnováha:

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

$$\Rightarrow \boxed{dp = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} dT}$$

$$\text{Při fázových změnách: } \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev} = \frac{nL_m}{T}$$

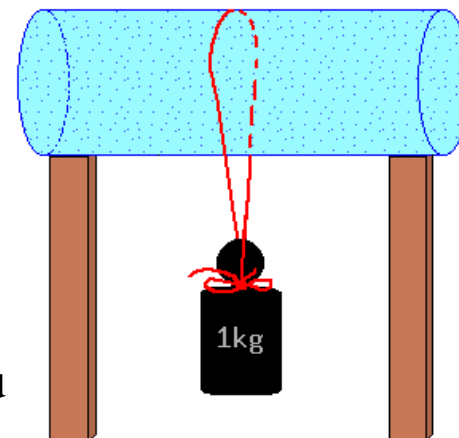
$$\Rightarrow \boxed{dp = \frac{nL_m}{T(V_2 - V_1)} dT}$$

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$dp = \frac{nL_m}{T(V_2 - V_1)} dT = \frac{L_m}{T(V_{m2} - V_{m1})} dT$$

Př. Kondenzace: $V_2 < V_1$, $L < 0$ (teplo se uvolňuje) \Rightarrow zvýší-li se tlak syté páry o dp , zvýší se T soustavy o dT teplota varu se vždy zvyšuje s rostoucím tlakem

Př. Tuhnutí (tání): $V_2 > V_1$, $L < 0$ (teplo se uvolňuje) \Rightarrow zvýší-li se tlak syté páry o dp , zvýší se T soustavy o dT teplota tání se zvyšuje s rostoucím tlakem, pokud je objem pevné fáze $<$ kapalně fáze, ($V_2 < V_1$, obvyklý případ)
Opačný případ (méně časté) - teplota tání klesá s rostoucím tlakem: např. voda (regelace vody), Ge, Bi některé slitiny



Pozn. Skupenské teplo se spotřebuje:

- na **zvýšení vnitřní energie** (enthalpie)
- na **práci**, kterou plyn (soustava) vykoná na okolí při zvýšení objemu

Pozn. Skupenské teplo $L = f(T)$, při kritické teplotě $L \rightarrow 0$ (nad krit. T žádné fázové změny)

Dvousložkové soustavy

2 složkové soustavy

Složky se mohou mísit neomezeně (plyny, roztoky), částečně, nebo vůbec ($\text{H}_2\text{O} + \text{Hg}$)

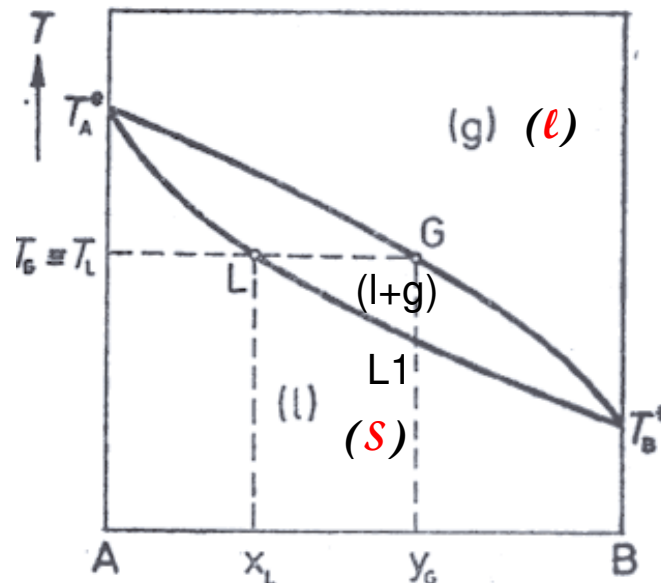
Př.: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (s nadbytkem jedné fáze)

$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

$$f + v = s + 2 \quad s = 2 \quad \text{tj. } \underline{v = 4 - f}$$

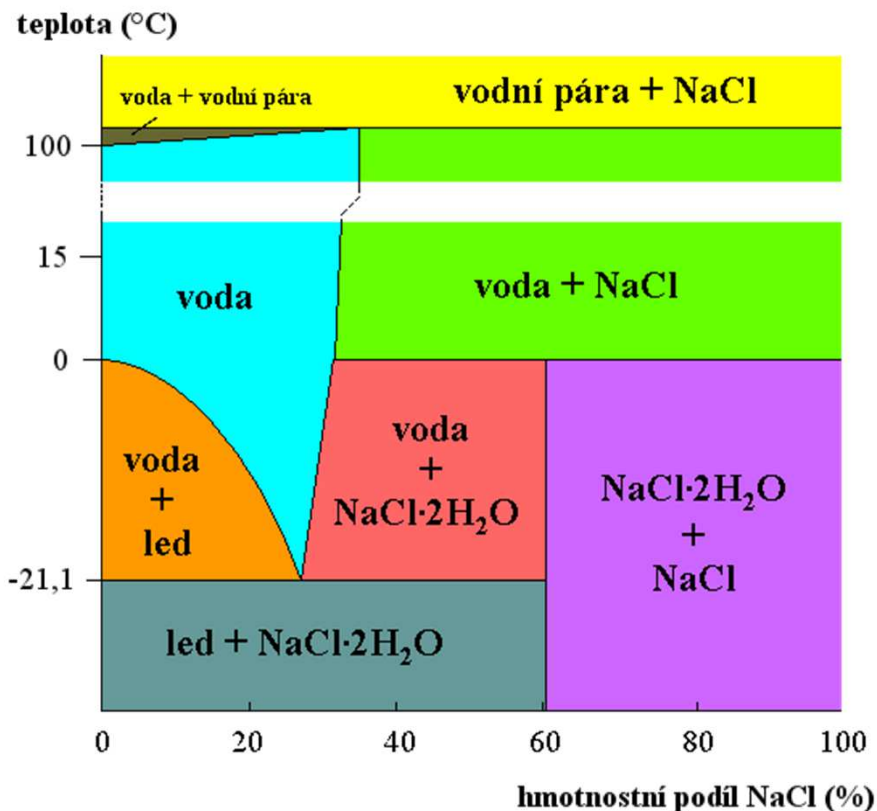
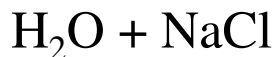
Tj. v rovnováze mohou být 1 .. 4 fáze, $v = 0 \dots 3$

Fázové diagramy dvousložkové ideální soustavy:



Izobarický diagram

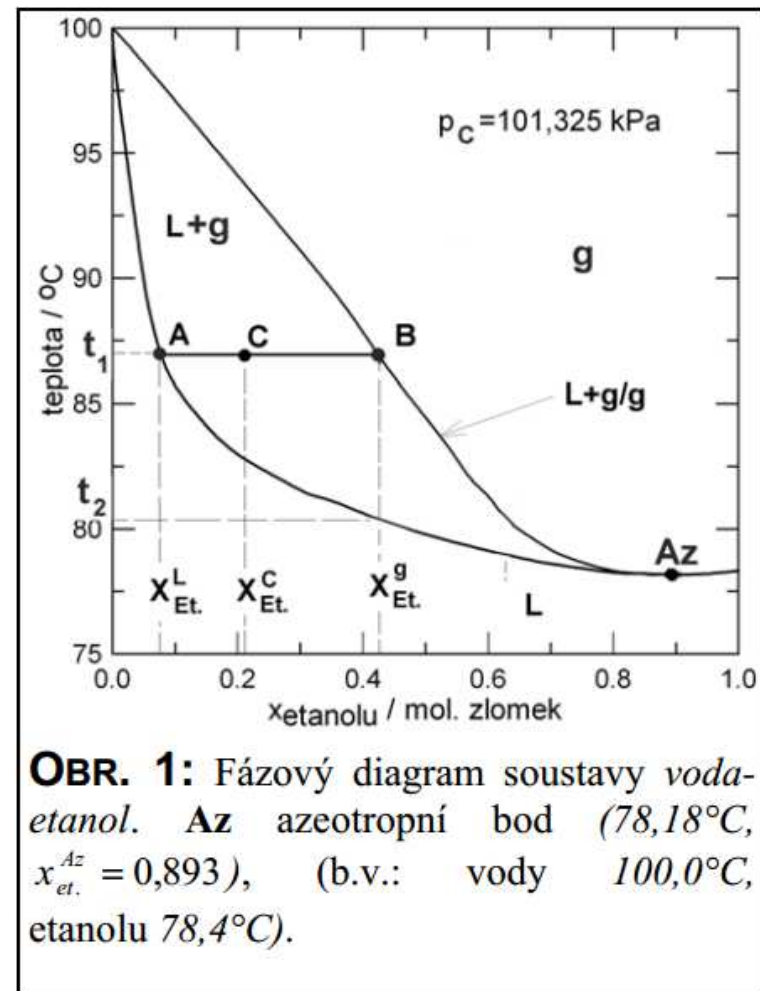
Fázové diagramy - dvousložkové soustavy



<http://fyzikalnipokusy.cz/>

Pokud tedy k ledu přidáváme sůl, snižuje se teplota tání/tuhnutí této směsi a led začíná rychle tát. Aby mohla tato fázová přeměna proběhnout, odebírá led ze svého okolí skupenské teplo tání, což způsobuje značný pokles teploty.

Příklad: Pro padesátiprocentní obsah soli při teplotě 15 °C ukazuje graf do zeleně vyznačené fáze „voda+NaCl“, což znamená, že část soli zůstane nerozpouštěna (přesycený roztok).



OBR. 1: Fázový diagram soustavy voda-etanol. Az azeotropní bod ($78,18^\circ\text{C}$, $x_{\text{et.}}^{\text{Az}} = 0,893$), (b.v.: vody $100,0^\circ\text{C}$, etanolu $78,4^\circ\text{C}$).

Př.: Při obsahu etanolu 0,08 ve směsi je teplota varu $t_1 \sim 87^\circ\text{C}$ (bod A), avšak rovnovážná koncentrace etanolu v parách je při této teplotě 0,42 (bod B).

Fázové přechody - klasifikace

Fáze – všechny části soustavy mají stejné fyz.-chem.vlastnosti

- homogenní soustava
- heterogenní soustava - složená z více fází
- existuje rozhraní mezi fázemi s různými vlastnostmi

Pro jakýkoliv fázový přechod zůstává splněna podmínka: $G_1(p, T) = G_2(p, T)$

tj. Gibbsova en.soustavy se při fázové přeměně nemění (neboť obě fáze mohou v rovnováze koexistovat pouze při stejném tlaku a teplotě)

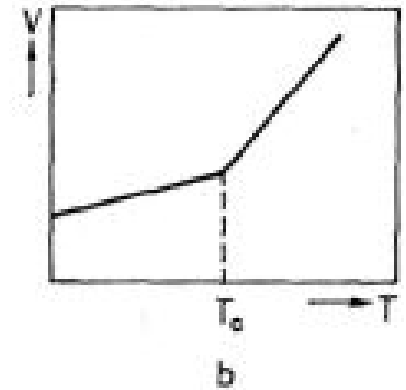
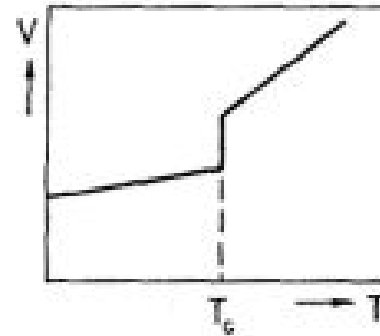
$$G = H - TS$$

$$dG = Vdp - SdT \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

Při různých fázových přechodech však nemusí zůstat konstantní derivace G

Fázové přechody - klasifikace

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



Klasifikace (Ehrenfest):

Fázové přechody 1. druhu: skoky v 1. derivacích G - např. objem V , hustota ρ , entropie, vnitřní energie (latentní teplo),

Př. skupenské přechody

Fáze mohou spolu koexistovat – neprobíhají naráz v celé látce, nejprve se tvoří zárodky, př.: var (bubliny, podchlazená voda, přehřátá kapalina)

Fázové přechody 2. druhu: 1. derivace G spojitě, mění se směrnice G v bodě přechodu (skoky ve 2. derivacích G skok např. roztažnost, měrná tepla,..)

Př. magnetické přechody, supravodivý přechod, změna (krystalografické) struktury

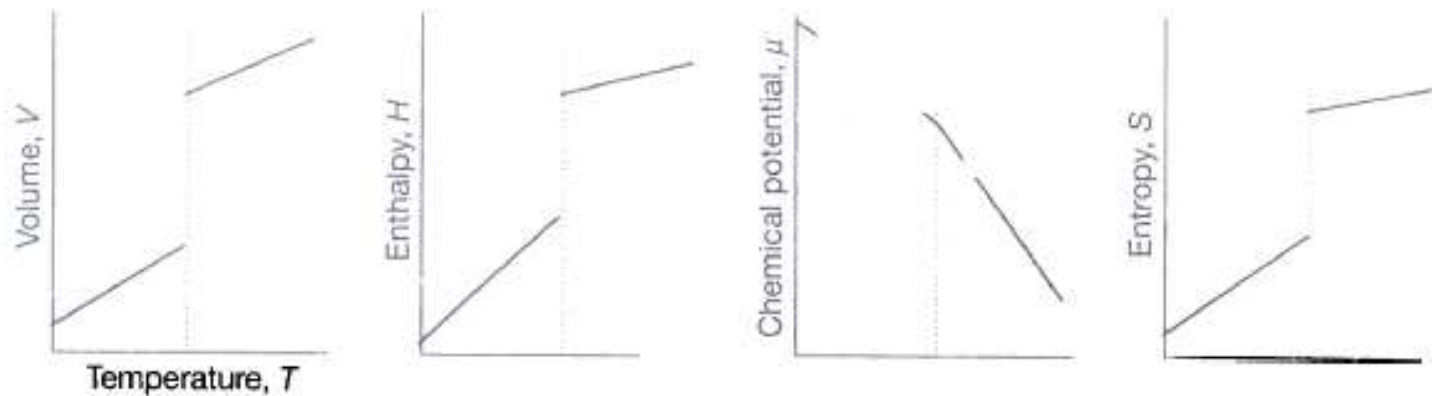
Fáze nemohou být v rovnováze, přechod není doprovázen dodáním latentních tepel L , nemění se vnitřní energie (jen její derivace), tedy skok např.

$$C_{V,m} = (dU/dT)_V \quad C_{p,m} = (dH/dT)_p \quad \text{.. molární tepla}$$

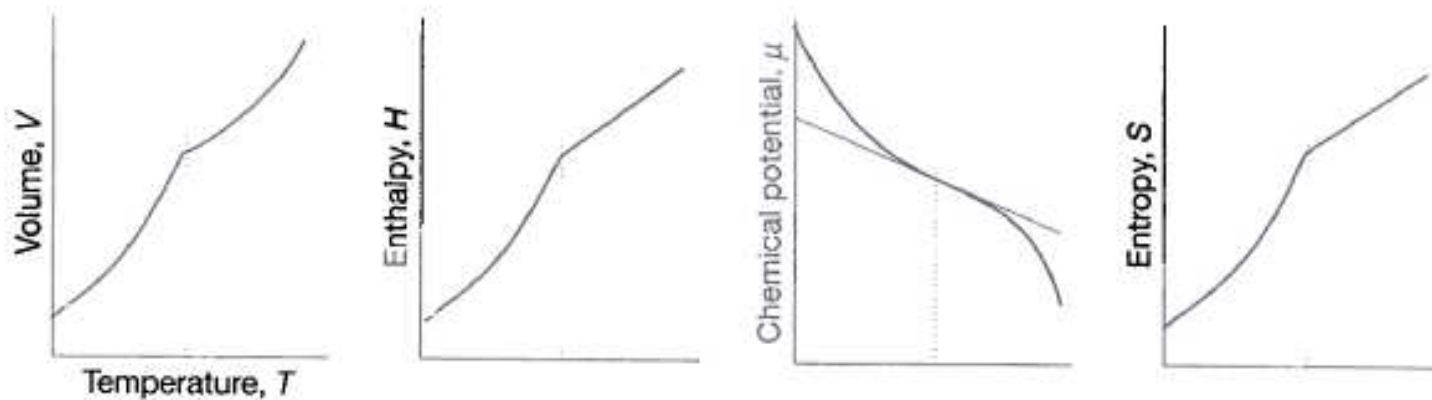
$$\alpha = (dV/dT)/V \quad \dots \text{ součinitel objemové roztažnosti}$$

Fázové přechody - klasifikace

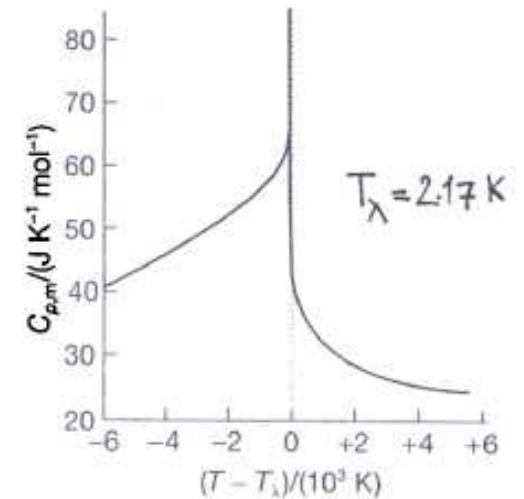
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



(a)



(b)



6.16 The λ -curve for helium, where the heat capacity rises to infinity. The shape of this curve is the origin of the name λ -transition.

$$C_{V,m} = (dU/dT)_V$$

$$C_{p,m} = (dH/dT)_p$$

6.15 The changes in thermodynamic properties accompanying (a) first-order and (b) second-order phase transitions.