

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

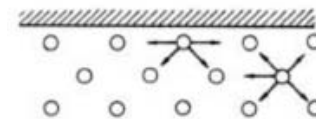
Stavová rovnice reálných plynů

Ideální plyn - jednosložková soustava:

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

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: b – vlastní objem molekul
 a/V_m^2 – kohezní tlak

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

Stavová rovnice reálných plynů

$$pV_m = RT$$

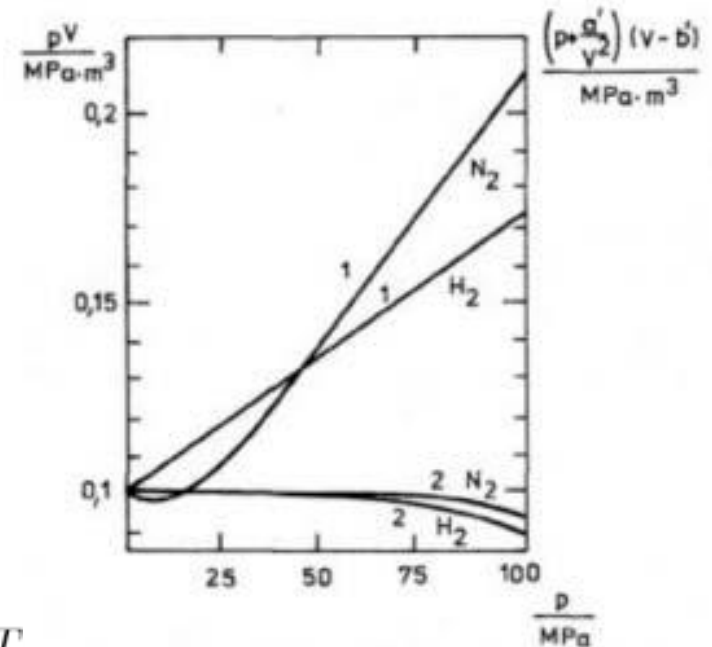
Kompresní faktor: $Z = \frac{pV_m}{RT} \rightarrow 1$

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

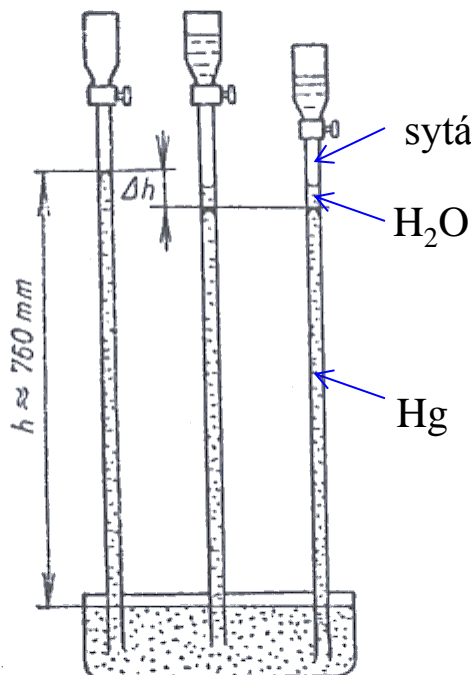
Příklady dalších stavových rovnic:

Berthelotova rovnice $(p + a/TV_m^2)(V_m - b) = RT$
(kohezní tlak $\sim 1/T$)

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



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

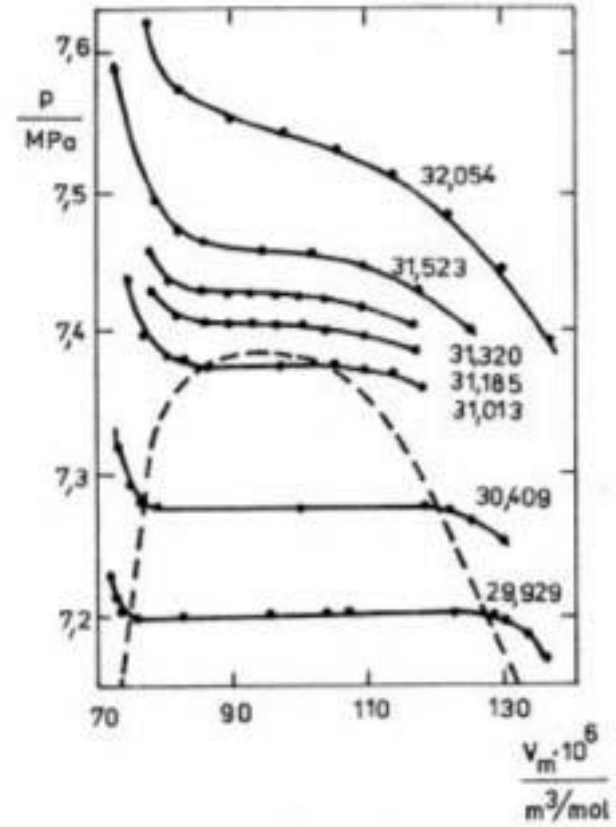
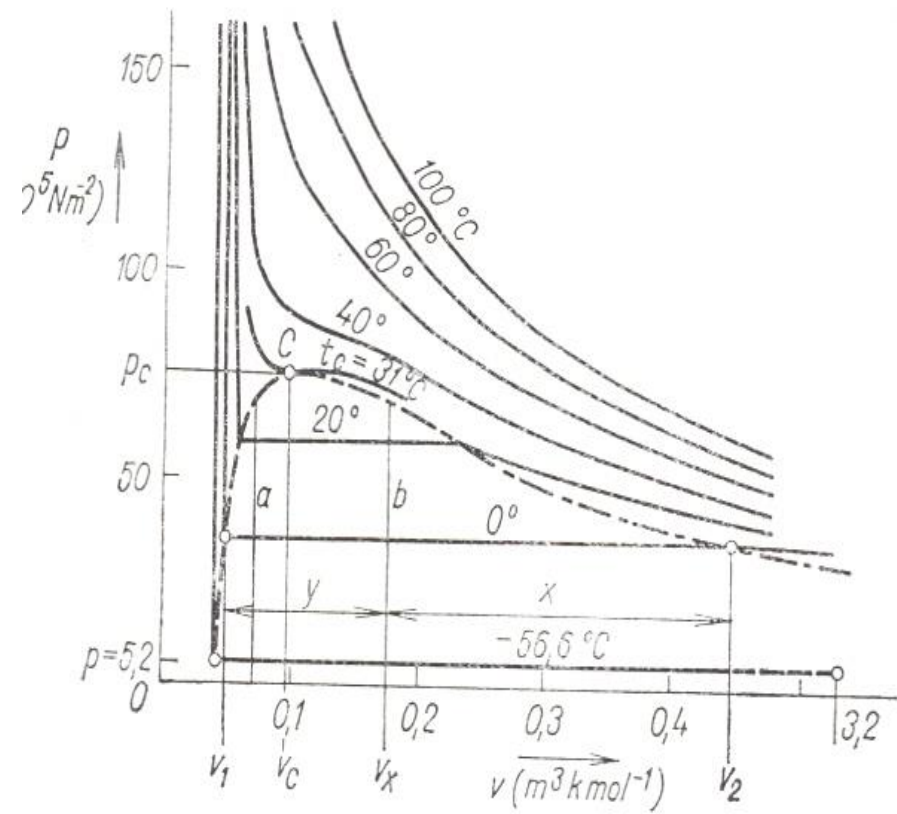
Pozn.

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
- $T_{\text{varu}} = T_{\text{nasyc.páry}}$ (při daném tlaku)

Kondenzace, kritický bod



Izetermy CO_2

Kondenzace, kritický bod

Kritická izoterma

Kritický bod (inflexní bod na izotermě):

kritický tlak p_k

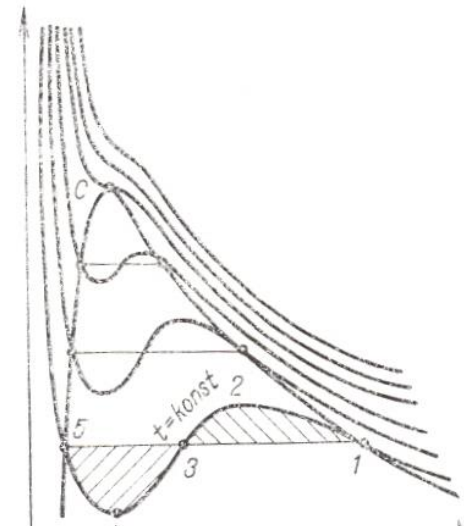
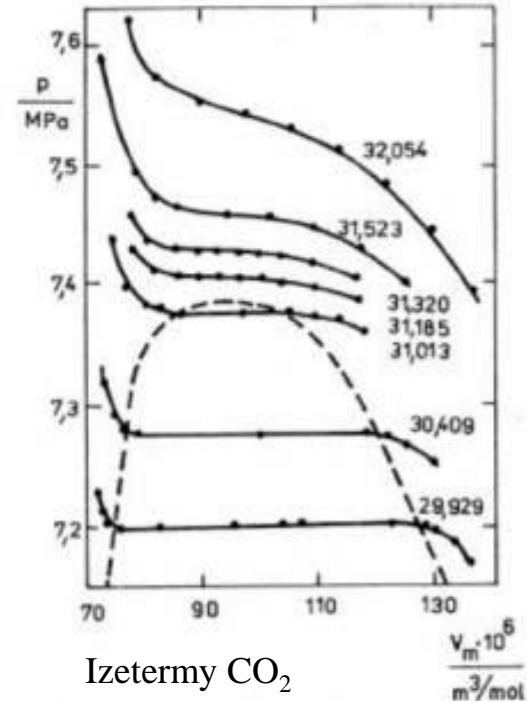
kritický objem V_k

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, 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 $a, b \Rightarrow$ přeúčeno (\Leftarrow van der Waalsova rce jen přibližná)

$$3b = V_k \quad \longrightarrow \quad a = 9RT_K V_k / 8$$

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375$$

kompresibilní faktor
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

Kritické hodnoty:

Chem. značka	Název	Kritický		Kritická		Kritická hustota σ_k (kg . m ⁻³)
		tlak (MPa)	p_k	teplota (K)	T_k	
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		Kompresibilitn i faktor
	a (J . m ³ . mol ⁻²)	b . 10 ⁶ (m ³ . mol ⁻¹)	
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

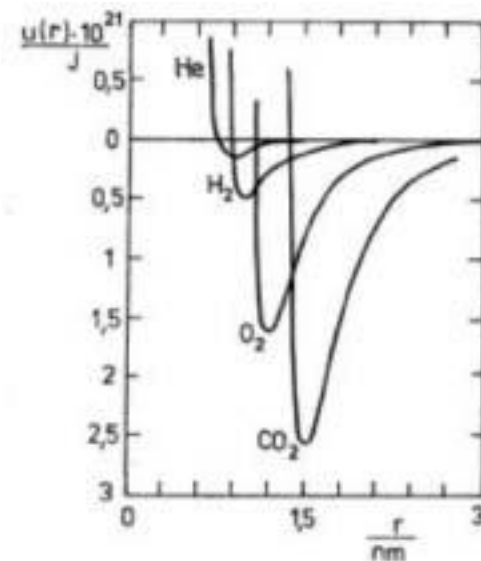
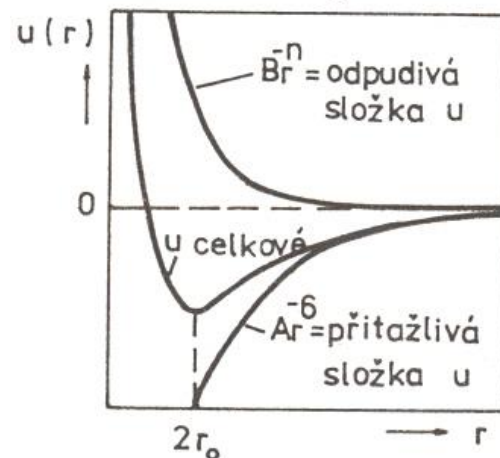
Mezimolekulární síly - přehled

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

Odpudivé síly převládají a do vzdálenosti $r = 2r_0 \dots$ poloměr molekuly

Hloubka minima však pro látky v plynném stavu není dostatečná k tomu, aby se molekuly udržely pohromadě.

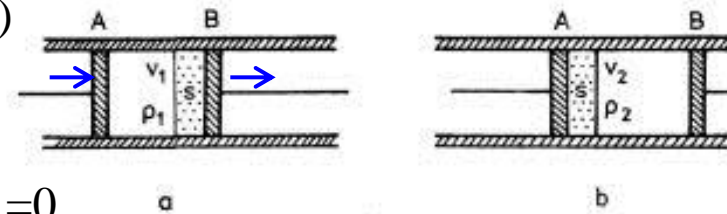
Teprve snížením teploty, zmenšením energie tepelného pohybu $k_B T$, lze dosáhnout přechodu do kapalného nebo pevného skupenství.



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 :

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

Plyn se může při expanzi ochlazovat/ohřívát

Inverzní teplota T_i :

He 40 K

H₂ 205 K

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

$$T_i \approx \frac{27}{4} T_k \doteq 6.7 T_k$$

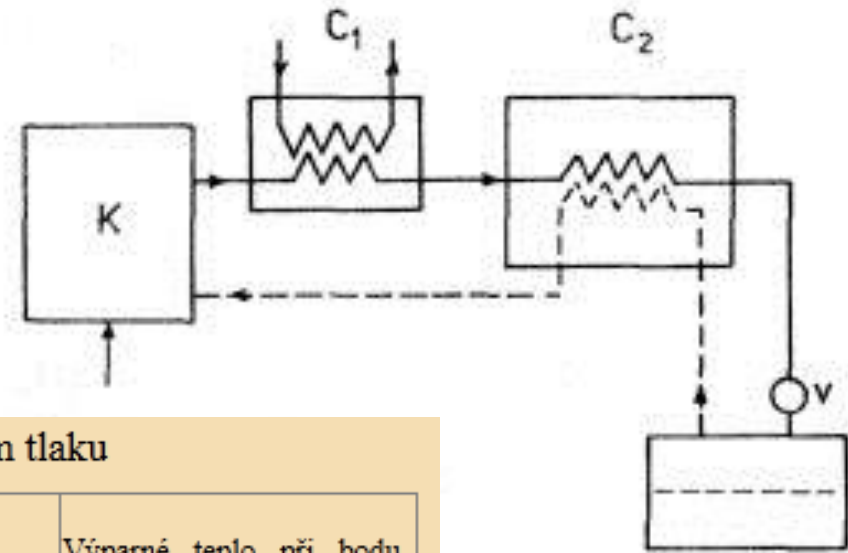
JT jev souvisí bezprostředně s existencí mezimolekulárních sil:

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

Joule-Thomsonův jev

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		Výparné teplo při bodu varu
				kapalina	plyn	
	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.,
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 (... teplo)

(G=plyn, L=kapalina, S=pevná f.)

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 s. – 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

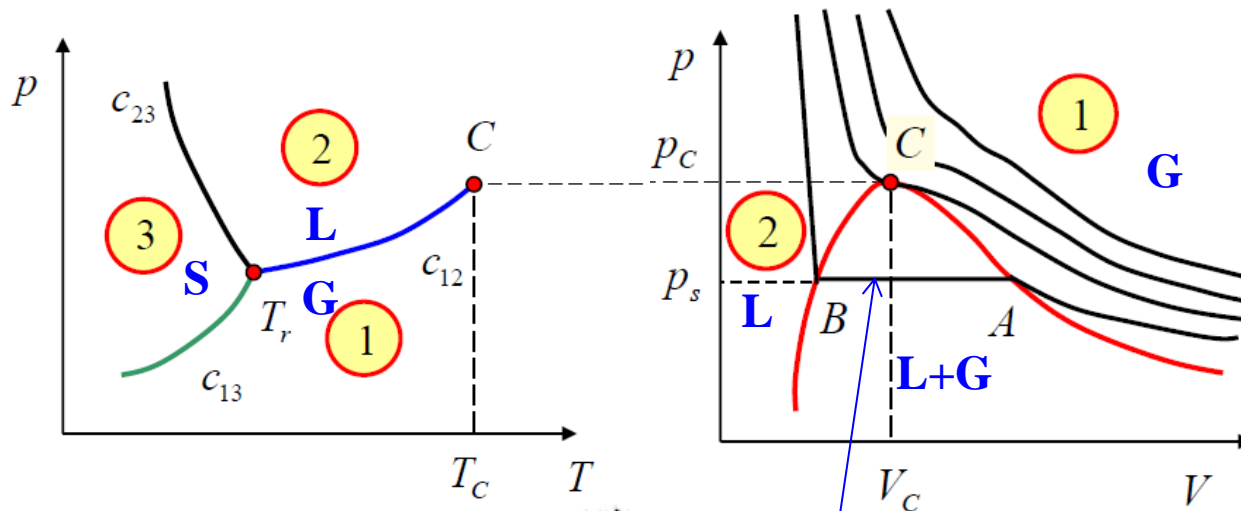
Invariantní s. – 0 st.volnosti (např. 3 skup.fáze téže látky – trojný bod)

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



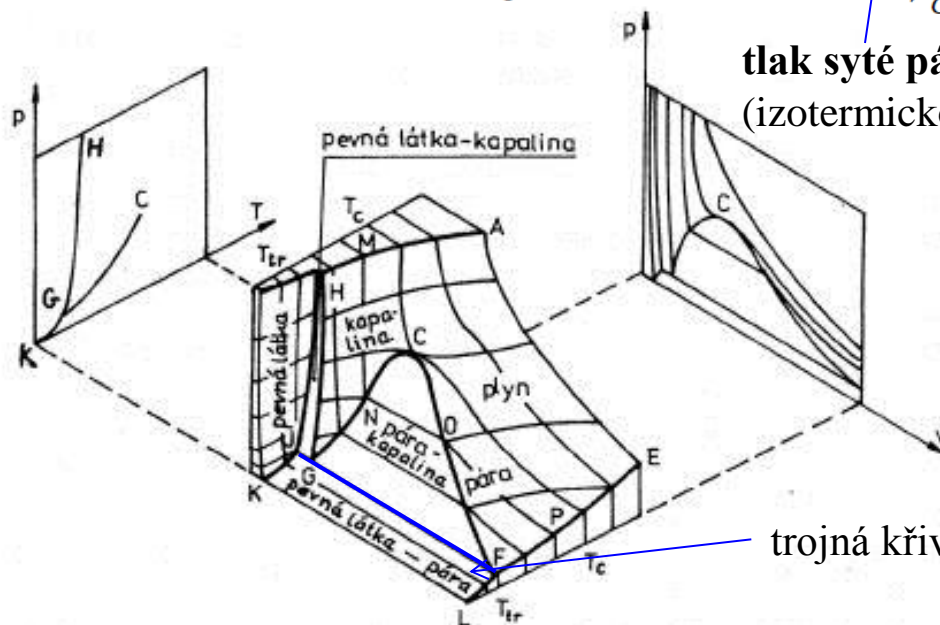
1. plynná fáze **G**
2. kapalina **L**
3. pevná fáze **S**

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

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

➤ Molární objemy se liší na mezních křivkách

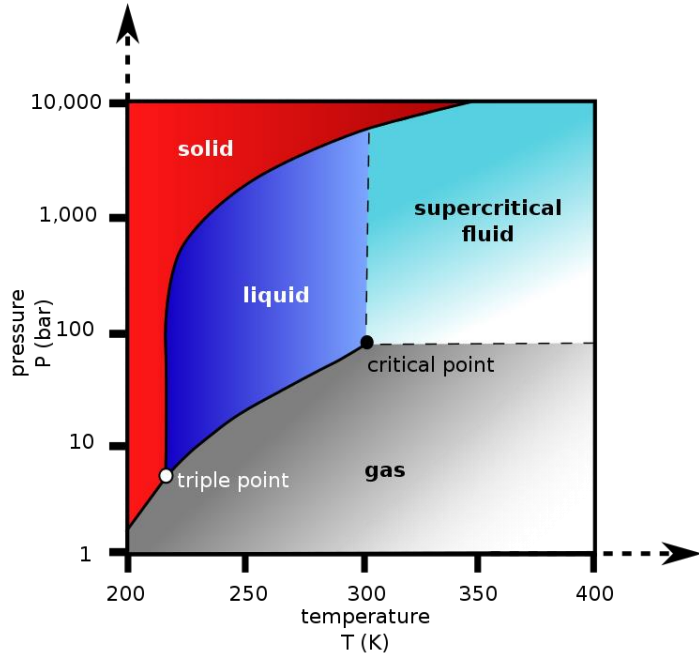
➤ Metastabilní stavy: přehřátá/podchlazená kapalina



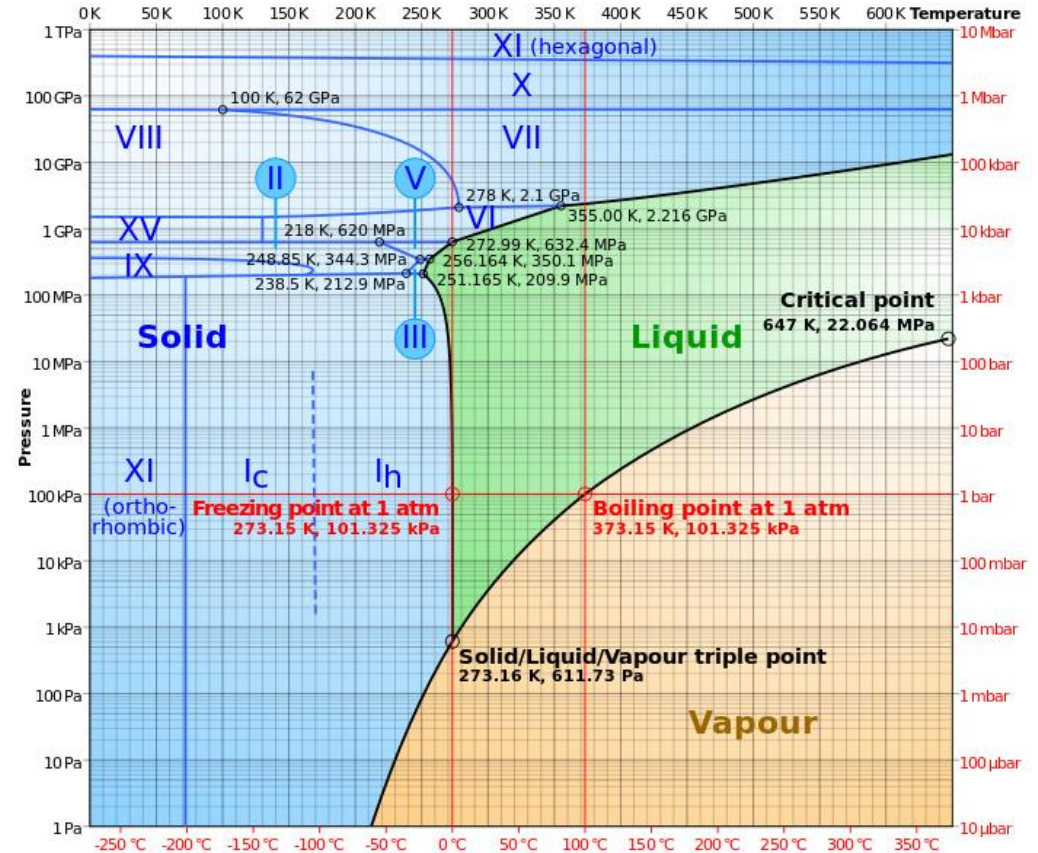
tlak syté páry (monovariantní s.)
 (izotermicko-izobarický děj)

trojná křivka (invariantní s.)

Fázové diagramy - příklady



Carbon dioxide CO₂ pressure-temperature phase diagram



Water H₂O 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

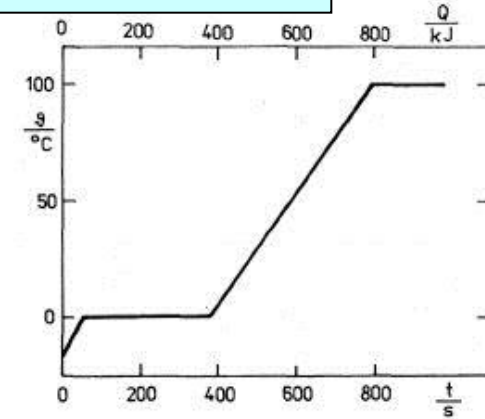
Jednosložkové soustavy

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: $l_t = Q_t / m$

Vypařování/kondenzace: $l_v = Q_v / m$

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

$L_v = Q_v / n_m$

Tání látky: $L_t > 0$

$L_v = f(T)$

Tuhnutí látky: $L_t < 0$

(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 :

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

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

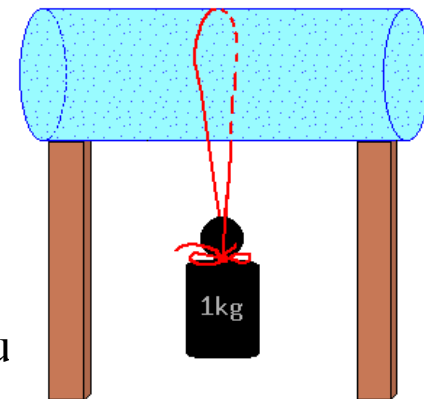
$$dp = \frac{nL_m}{T(V_2 - V_1)} dT = \frac{L_m}{T(V_{m2} - V_{m1})} dT$$

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 $<$ kapalná fáze (obvyklý případ),
Opačný případ (méně časté) - teplota tání klesá s rostoucím tlakem:
např. voda, 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 ($\text{H}_2\text{O} + \text{Hg}$)

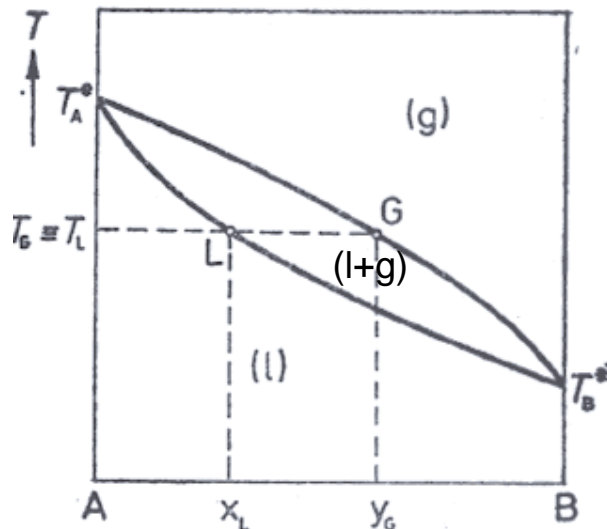
Př.: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (s nadbytkem jedné fáze)

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

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

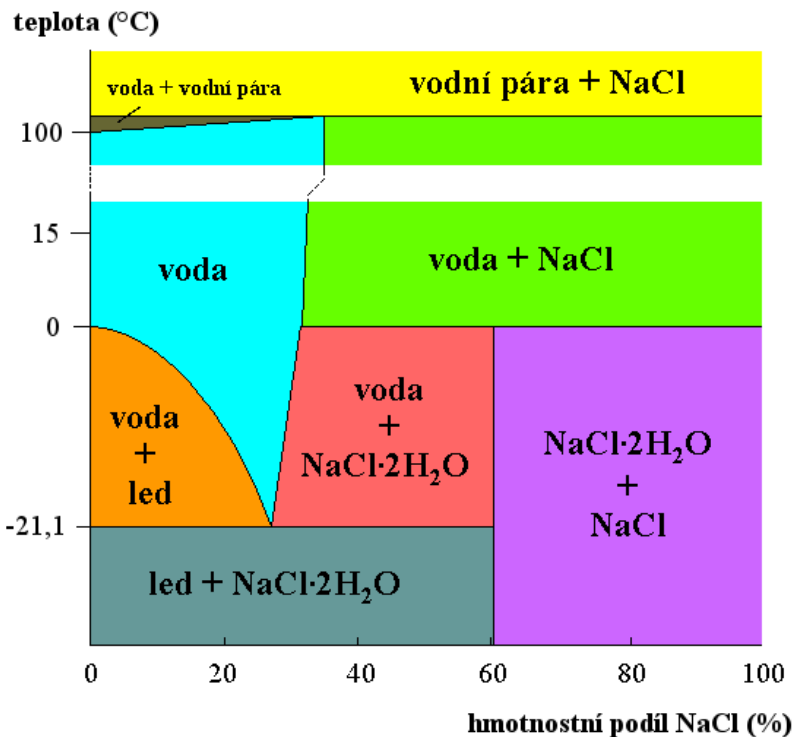
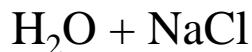
Tj. v rovnováze mohou být 1 .. 4 fáze, $v = 0 \dots 3$

Fázový diagramy dvousložkové ideální soustavy:



Izobarický diagram

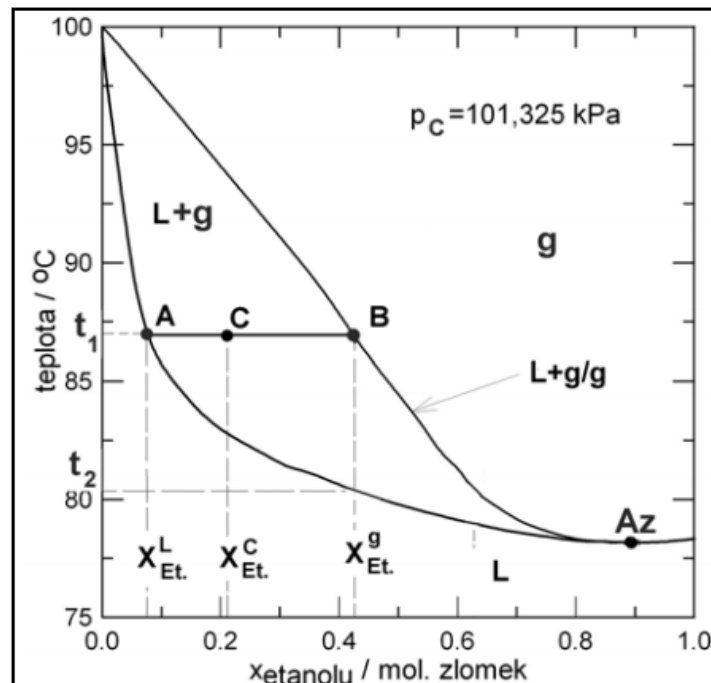
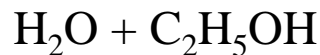
Fázové diagramy - dvousložkové soustavy



<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 nerozpuštěna (přesycený roztok).



OBR. 1: Fázový diagram soustavy *voda-etanol*. *Az* azeotropní bod ($78,18^\circ\text{C}$, $x_{et}^{Az} = 0,893$), (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 $t_1 \sim 84^\circ\text{C}$ (bod A), avšak rovnovážná koncentrace etanolu v parách je při této teplotě 0,42 (bod B).