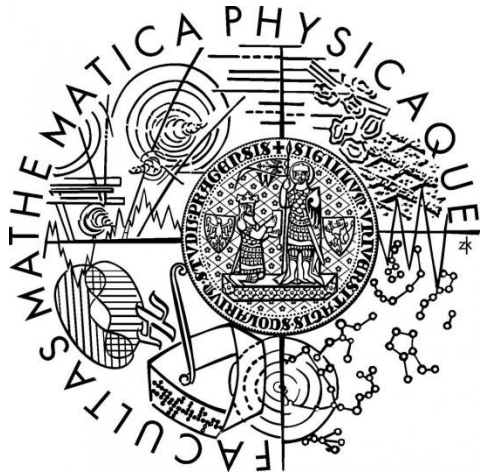


II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

3. Reálné plyny a fázové přechody

4. Molekulární jevy v kapalinách



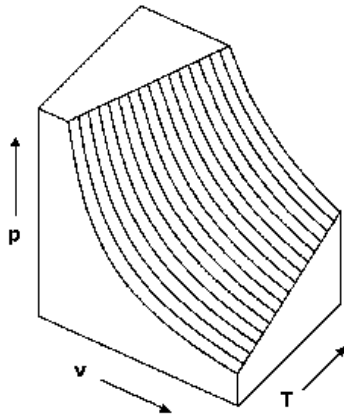
Obsah

- Stavová rovnice reálných plynů
 - Van der Waalsův plyn
 - Jouleův-Thomsonův jev
 - Skupenství, skupenské přechody, fáze
 - Složky, stupně volnosti
 - Gibbsovo pravidlo fází
 - Rovnovážný fázový diagram jednosložkové soustavy
 - Skupenská tepla a teploty fázových přeměn
-
- Povrchové napětí
 - Youngova-Laplaceova rovnice

Reálné plyny

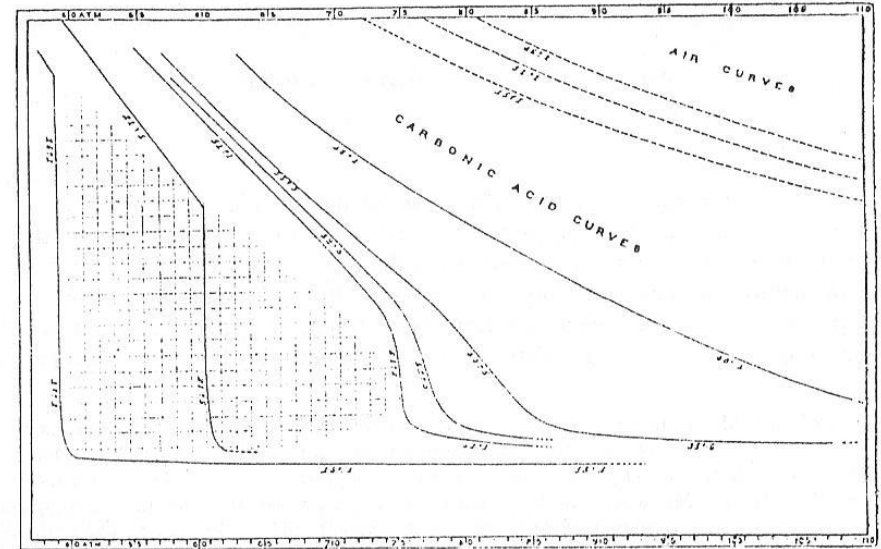
ideální plyn

- silové působení jen při srážkách molekul
- souhlas s experimentem pro malé hustoty
- nepostihuje fázové přechody



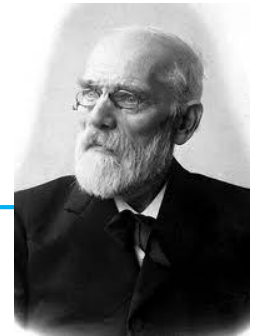
reálný plyn

- přitažlivé i odpudivé síly
- přitažlivé síly nezbytné pro kapaliny i pevné skupenství



- experiment: V-p diagram oxidu uhličitého (Thomas Andrews, 1869)
- vodorovná osa – tlak od 50 do 110 atm
- svislá osa – objem
- plné křivky CO₂ pro teploty (°C): 15.1, 21.5, 31.1 (krit.), 32.5, 35.5, 48.1
- čárkované – vzduch (°C): 15.1, 31.1, 48.1

Van der Waalsův model



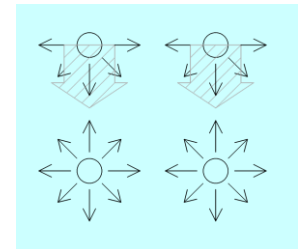
- Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)
- model plynu (vdW) 1873 :
- molekuly mají nenulový vlastní objem (vymezený odpudivými silami)
- na hranici plynu na molekuly působí (směrem dovnitř do plynu) navíc vedle externího tlaku p výslednice přitažlivých sil okolních molekul
- externí tlak p (registrovaný tlakoměrem) se uvnitř plynu zvyšuje o tzv. kohézní tlak, který je úměrný
 - hustotě molekul v krajní vrstvě (přitahované částice)
 - hustotě molekul v přilehlých vrstvách (přitahující částice)
- vdW rovnice pro n molů plynu:

$$V \rightarrow V - nb$$

$$p_{\text{kohézní}} \sim \rho^2$$

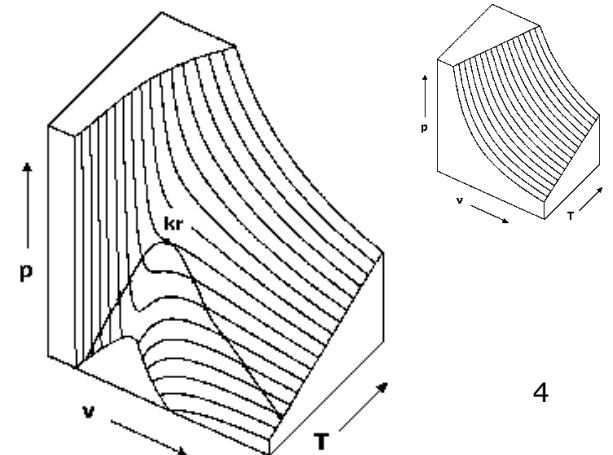
$$p_{\text{kohézní}} \sim V_m^{-2}$$

$$p^* = p + \frac{a}{V_m^2}$$



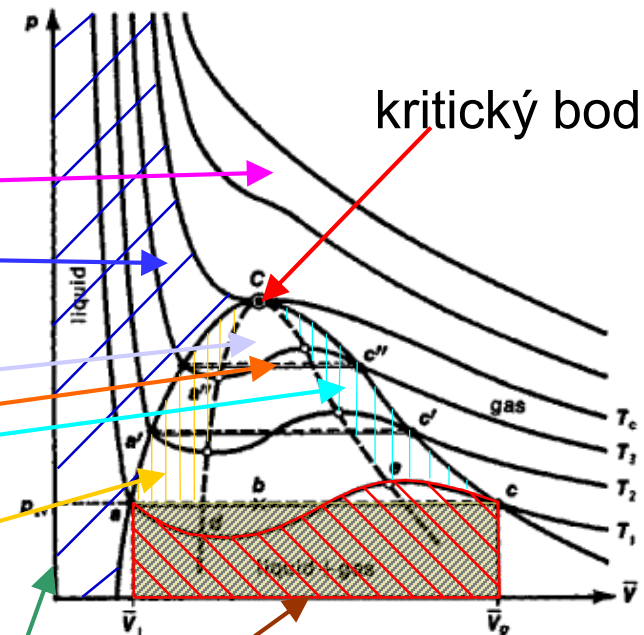
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

- shoda chování reálných plynů s vdW rovnicí není ideální
- přibližuje kvalitativně chování reálného plynu
- umožňuje vystihnout přechody plyn-kapalina



Van der Waalsův model plynu

- vdW rovnice – třetího stupně vzhledem k $V \rightarrow$ nejvýše 3 kořeny, jeden určitě reálný
- pod kritickou teplotou – 1 až 3 reálné kořeny
- oblasti:
 - plynná fáze
 - kapalná fáze
 - nad kritickým bodem není ostrá fyzikální hranice plyn-kapalina
 - dohoda: nad kritickou teplotou se tekutina nazývá plynem
 - oblast fázového přechodu plyn-kapalina
 - koexistence kapaliny a páry – rovné úseky a-c
 - podchlazená (přesycená) pára (běžně se tohoto stavu dosáhne izobarickým ochlazením)
 - přehřátá kapalina
 - stavy v šrafovaných oblastech labilní, ale realizovatelné
 - v oblasti mezi nimi by objem rostl s tlakem (nerealizovatelné)
 - nalezení stabilní rovnovážné izotermy (Maxwellovo pravidlo): úsek a-d-e-c nahradit přímkovou izotermou a-b-c tak, aby plocha pod oběma izotermami (práce při izotermické expanzi) byla shodná (cyklus po „osmičce“ nesmí konat práci)
 - pevná fáze
 - fázový přechod pevná látka-plyn (pro nejnižší teploty)



(pro fázový přechod pevná látka-kapalina z vdW rovnice nic výrazného neplyne)

Kritický bod van der Waalova plynu

- kritický bod (T_k, p_k, V_k) :
- stírá se rozdíl mezi kapalným a plynným skupenstvím
- v kritickém bodě leží na izotermě inflexní bod, který je zároveň stacionárním bodem (poslední rovnovážná izoterma nulové délky; na ostatních izotermách v okolí jsou další inflexní body, ale nejsou to stacionární body)
- stacionární bod \Rightarrow 1. derivace tlaku podle objemu nulová
- inflexní bod \Rightarrow 2. derivace tlaku podle objemu nulová
- tlak klesá s objemem \Rightarrow 3. derivace záporná
- na základě hodnot T_k, p_k, V_k lze vypočítat pro kritický bod hodnotu faktoru kompresibility

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_k = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0 \rightarrow \frac{6a}{V_k^4} = \frac{RT_k}{(V_k - b)^2} \frac{3}{V_k}$$

$$\left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_k = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0 \rightarrow \frac{6a}{V_k^4} = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3}$$

$$\left(\frac{d^3p}{dV^3}\right)_k = -\frac{6RT_k}{(V_k - b)^4} + \frac{24a}{V_k^5} < 0$$

$$\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} \frac{3}{V_k} = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} \rightarrow \frac{3}{V_k} = \frac{2}{V_k - b} \rightarrow V_k = 3b$$

$$\frac{RT_k}{(2b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3} \rightarrow T_k = \frac{8a}{27bR}$$

$$p_k = \frac{R}{2b} \frac{8a}{27bR} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{a}{b^2} \left(\frac{4}{27} - \frac{3}{27} \right) = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

$$\frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Porovnání s reálnými plyny

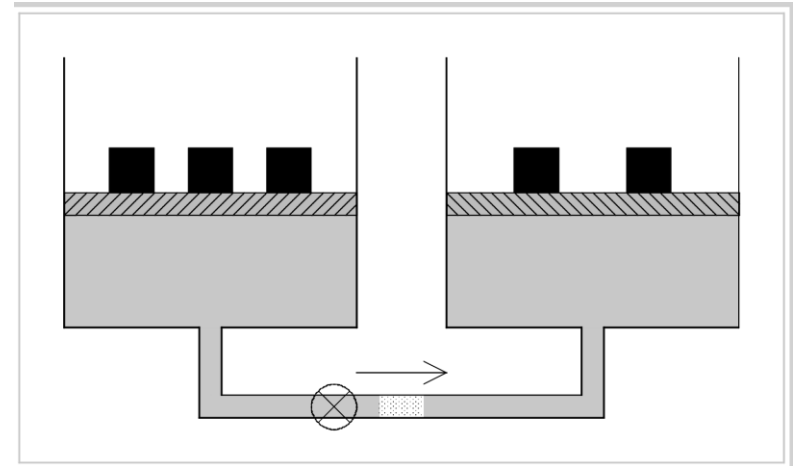
- vdW koeficienty reálných plynů a , b určíme pomocí teploty T_k a tlaku p_k v kritickém bodě
- pro porovnání vypočteme faktor kompresibility z v kritickém bodě (k tomu použijeme experimentálně určenou hodnotu V_k)

$$a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}; \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}; \quad z = \frac{p_kV_k}{RT_k}$$
- reálné plyny mají faktor kompresibility z_k podstatně menší než vdW ($z_{k\text{vdW}} = 0.375$)
- vdW model popisuje chování reálných plynů pouze přibližně

Látka	Van der Waalsovy koeficienty		Kompresibilitní faktor z_k
	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

Jouleův-Thomsonův jev

- adiabatické přetlačování plynu z nádoby s vyšším tlakem p_1 do nádoby s nižším tlakem p_2 skrz pórovitou přepážku (klade odpor)
- známe C_p a termickou stavovou rovnici
- **adiabatická izolace**
- nevratný děj (tření) → produkce entropie



- počáteční stav U_1, p_1, V_1 – veškerý plyn ve výchozí nádobě s pístem (větší závaží)
- koncový stav U_2, p_2, V_2 – veškerý plyn v cílové nádobě s pístem (menší závaží)
- práce ΔW_1 vykonaná systémem ve výchozí nádobě (práci koná okolí stlačováním pístu)
- práce ΔW_2 vykonaná systémem v cílové nádobě (práci koná systém zvedáním pístu)
- **izoentalpický děj**

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_1 &= \int_{V_1}^0 p_1 dV = -p_1 V_1 \\ \Delta W_2 &= \int_0^{V_2} p_2 dV = p_2 V_2 \end{aligned} \right\} \Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta U + \Delta W = \Delta Q = 0$$

$$(U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 0 \rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

$$H_1 = H_2$$

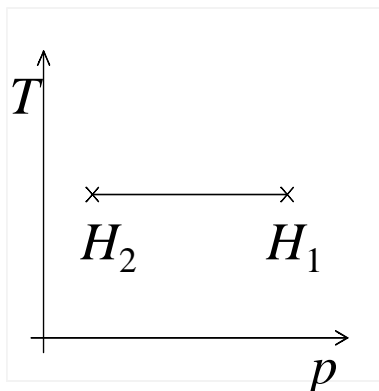
Jouleův-Thomsonův jev

jak se mění teplota ideálního plynu při izoentalpickém ději?

- entalpie ideálního plynu závisí jen na teplotě

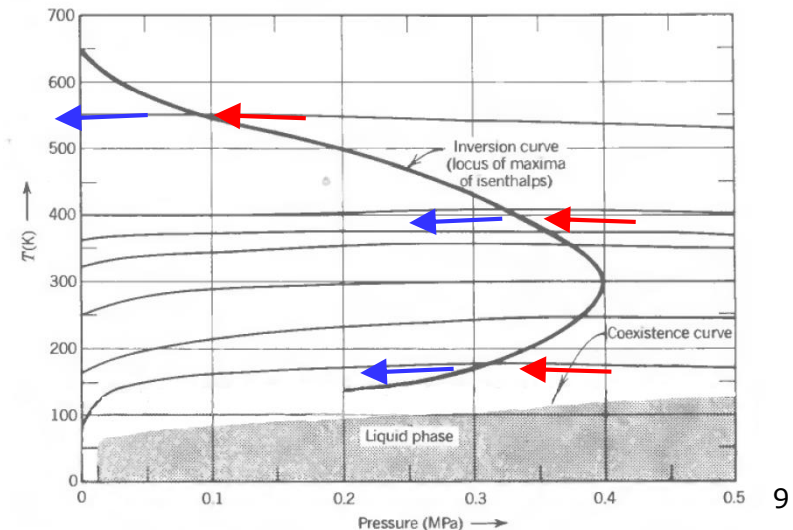
$$\left. \begin{array}{l} pV = RT \\ U = C_V T + U_0 \end{array} \right\} H = U + pV = \underbrace{(C_V + R)T}_{C_p} + U_0 = C_p T + U_0$$

- ideální plyn: izoentalpa = izoterma
- při pohybu po izoentalpě se teplota nemění



jak se mění teplota reálného plynu (dusíku) při izoentalpickém ději?

- izoentalpa dusíku v grafu T vs. p mírně konkávní (blízká izotermě)
- maximum izoentalpy – teplota inverze
- nad teplotou inverze se plyn při poklesu tlaku (expanze za pórovitou přepážkou) ohřívá
- pod teplotou inverze se expanzí ochladí
- \Rightarrow chladničky, zkapalňovače plynů



Skupenství

system

- izolovaný – bez výměny energie ani počtu částic s okolím
- uzavřený – může si vyměňovat energii s okolím, počet částic se nemění
- otevřený – může se měnit energie i počet částic

skupenství

- pevné (s)
 - kapalné (l)
 - plynné (g)
- tekutina – kapalina nebo plyn
 - kondenzovaný stav – kapalina nebo pevná látka

pevné skupenství

- podstatná vnitřní struktura – může se lišit podle okolních podmínek, např. typ krystalické mřížky může záviset na tlaku a teplotě → fáze

kapaliny

- běžné kapaliny – jen uspořádání na krátkou vzdálenost
- tekuté krystaly (dlouhé organické molekuly) – různé kapalné fáze

plyny

- interakce mezi částicemi plynu velmi slabá (kromě okamžiku srážky)

Skupenské přechody, fáze

skupenské přechody

- $s \rightarrow l$ – tání, tavení
- $l \rightarrow s$ – tuhnutí
- $l \rightarrow g$ – var; vypařování (v případě systému, který není v rovnováze)
- $g \rightarrow l$ – zkapalnění, kondenzace
- $s \rightarrow g$ – sublimace
- $g \rightarrow s$ – desublimace, kondenzace

fáze (pojem zavedený Gibbsem)

- počet fází f
- podsystem homogenní chemickým složením i fyzikálním stavem
- fáze jsou odlišitelné a jsou v kontaktu: energie i látka může přecházet z jedné do druhé
- v rámci jednoho skupenství může existovat více fází
 - olej + voda + rtuť = 3 fáze v kapalném skupenství
 - krystaly soli a cukru = 2 fáze v pevném skupenství
 - síra v jednoklonné a kosočtverečné soustavě = 2 fáze téže komponenty v pevném skupenství
- v rámci jedné fáze nemůže být více skupenství → fáze – jemnější dělení než skupenství

Složky

složka (komponenta)

- jednotná z chemického hlediska
- může přecházet z jedné fáze do druhé, případně ze skupenství do skupenství
- účastní se chemických reakcí
 - popis vzájemných přeměn
 - chemickou reakcí je zde každá reakce, kdy dochází ke změně složek (např. ionizace, oxidace)
- počet nezávislých složek (s') = počet všech složek (s) – počet nezávislých chemických reakcí (r), které mezi složkami v systému probíhají ($s' = s - r$)

příklad:

- vodný roztok NaCl a draselného ledku KNO_3
- 1 reakce $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 \leftrightarrow \text{KCl} + \text{NaNO}_3$
- kapalné skupenství
- jedna kapalná fáze
- 5 složek: H_2O , NaCl, KNO_3 , KCl, NaNO_3
- 4 nezávislé složky
- odpařováním vody dojde ke krystalizaci málo rozpustných složek – přibude pevné skupenství a v něm jedna, později více pevných fází (krystaly složek, případně směsné krystaly), kapalné skupenství zanikne

Stupně volnosti

počet stupňů volnosti ν

- počet nezávislých parametrů (tlak, teplota,...), které lze měnit, aniž dojde ke změně počtu fází, příp. jiné podstatné změně systému

příklad:

- systém tvořený plynem
- 2 stupně volnosti – T, p nebo T, V

příklad:

- rovnovážný systém voda-vodní pára
- 1 stupeň volnosti – $T(p)$ resp. $p(T)$
- při snaze dosáhnout tlaku/teploty mimo tuto závislost dojde nejprve k zániku jednoho skupenství

příklad:

- rovnovážný systém led-voda-vodní pára (bez přítomnosti vzduchu)
- 0 stupňů volnosti – trojný bod
- změna teploty nebo tlaku vede k zániku některé z fází

Gibbsovo pravidlo fází

Počet stupňů volnosti ν rovnovážné heterogenní soustavy s s nezávislými složkami a f fázemi je roven $\nu = s - f + 2$.

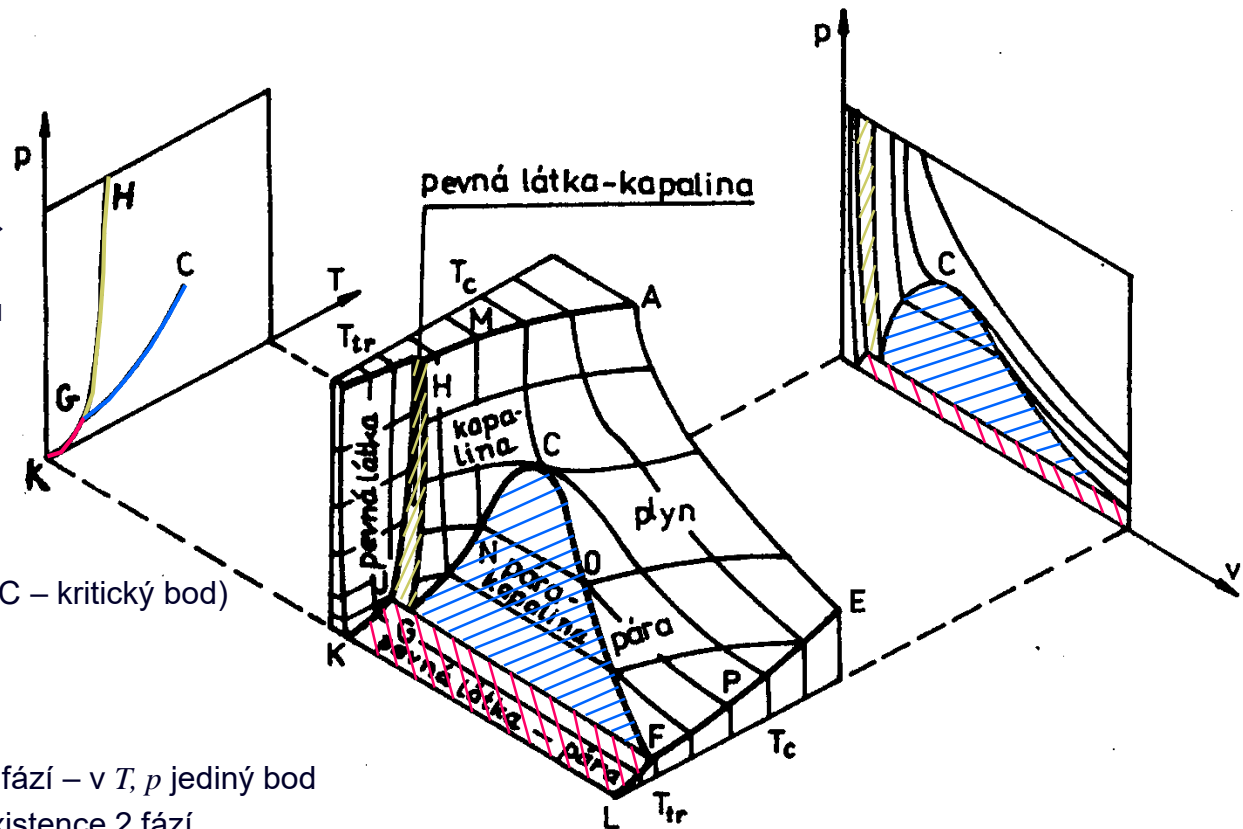
- pravidlo omezuje možnou složitost fázových diagramů
 - v době vzniku důležité ve sporech o existenci nových krystalických fází (pojmenovaných dle objevitele)

jednokomponentový systém – nejvýše 3 fáze

- $f=1 \rightarrow \nu=2$ – homogenní systém
- $f=2 \rightarrow \nu=1$ – křivka fázové rovnováhy $p=p(T)$
- jedna složka \Rightarrow nezávislost na koncentracích složek
- platí rovnost teplot a tlaků a chemických potenciálů v obou fázích
- hranice stability fází vzhledem ke spojitým změnám stavových parametrů
- v oblasti nad a pod existuje jediná fáze se 2 stupni volnosti
- při průchodu dojde k rozdělení fází – fázová rovnováha
- $f=3 \rightarrow \nu=0$
- dvě rovnosti pro chem. potenciály
- řešení pouze v izolovaných bodech – trojný bod (užívají se k definici teplot)

Fázový diagram

- mějme 1 mol 1 složky, která v každém skupenství existuje v 1 fázi
- p, V, T nejsou nezávislé – spojeny termickou stavovou rovnicí (určuje plochu v prostoru p, V, T)
- plochu rozdělíme dle skupenství \Rightarrow vznikne fázový (stavový) diagram
- látka má v pevné fázi vyšší hustotu než v kapalně (např. CO_2 , ne voda)
- pevná látka – oblast na KGH
- GH není shora omezena bodem H – pro vysoké T a p se látka bude chovat jinak, než běžně známe)



kapalina – mezi HGC (končí v bodě C – kritický bod)

plyn – pod KGC a vše nad T_c

pára – plyn s teplotou menší než T_c

rovnováha sytých par – GC

trojný bod JGF – koexistence všech fází – v T, p jediný bod

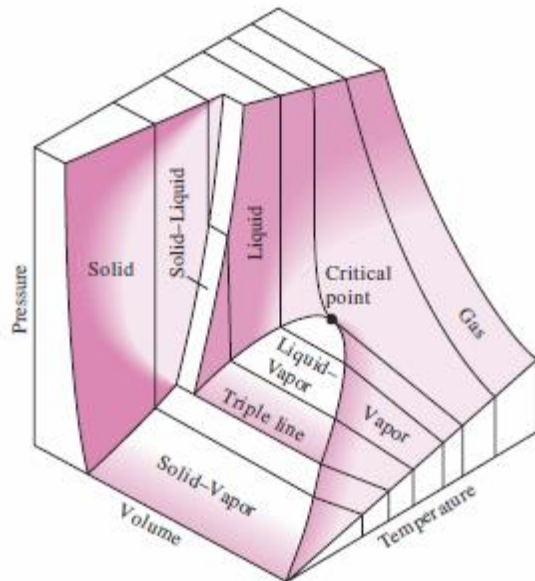
křivky KJ-LF, JH'-GH, GC-FC – koexistence 2 fází

předěl mezi kapalinou a plynem „nad kritickým bodem“ – pro teploty vyšší než T_c se tekutina nazývá plynem

např. zkapaňování dusíku (za běžných podmínek začíná vysoko nad kritickým bodem):

- stlačením (vysoký tlak \Rightarrow vysoká hustota) za běžné teploty dostaneme plyn s hustotou i vyšší než voda – bez nespojitostí
- ochlazení na cca -190°C vede na další zvýšení hustoty – bez nespojitostí (při průchodu teplotou -126°C se plyn dle definice změnil na kapalinu)
- snížení tlaku na atmosférický – spojitý pokles hustoty na cca hustotu vody – na teplotě -196°C se vaří a mění v plyn („teplota kapalného dusíku“)

Normální a anomální chování

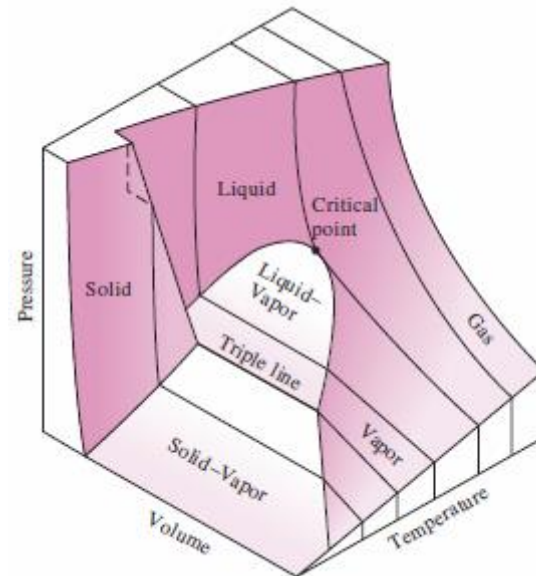


tzv. normální chování látky při přechodu mezi pevným a kapalným skupenstvím

většina běžných látek, např. CO_2

v pevné fázi vyšší hustota než ve fázi kapalně, tj. při tání objem roste

závislost $T(p)$ rostoucí



tzv. anomální chování látky při přechodu mezi pevným a kapalným skupenstvím

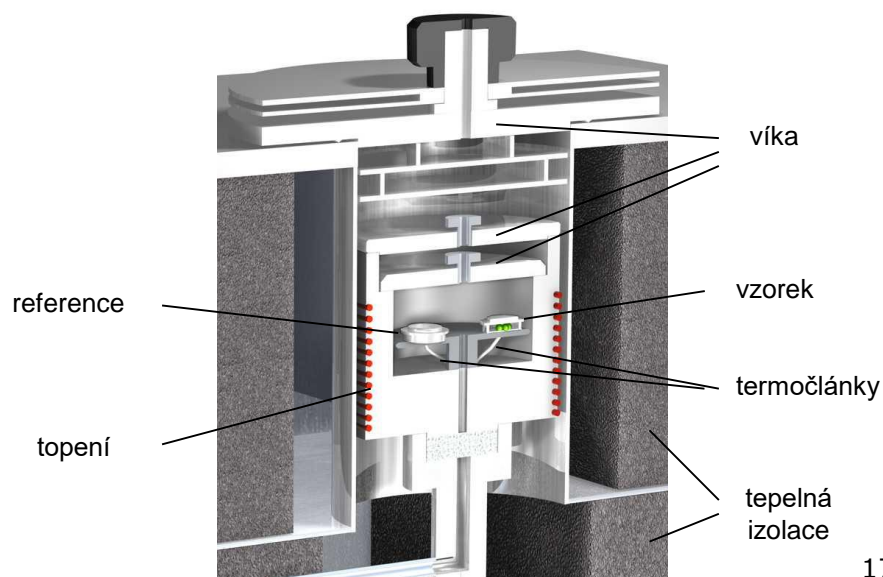
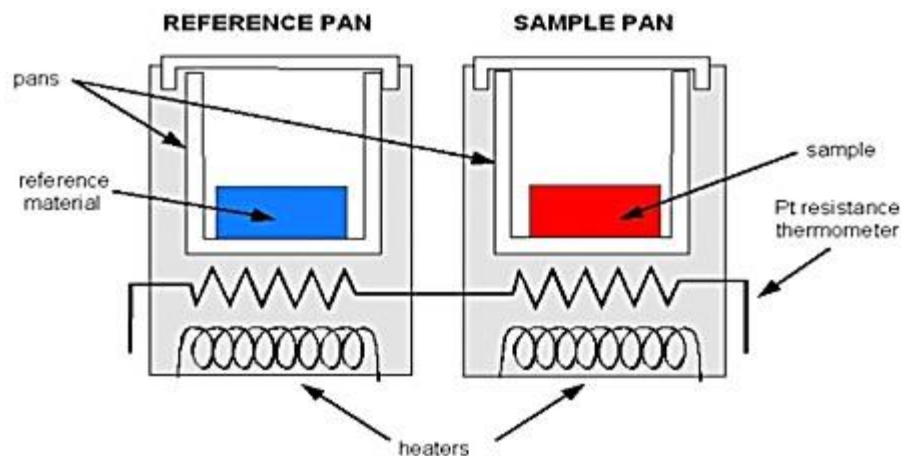
např. voda

v pevné fázi nižší hustota než ve fázi kapalně, tj. při tání objem klesá

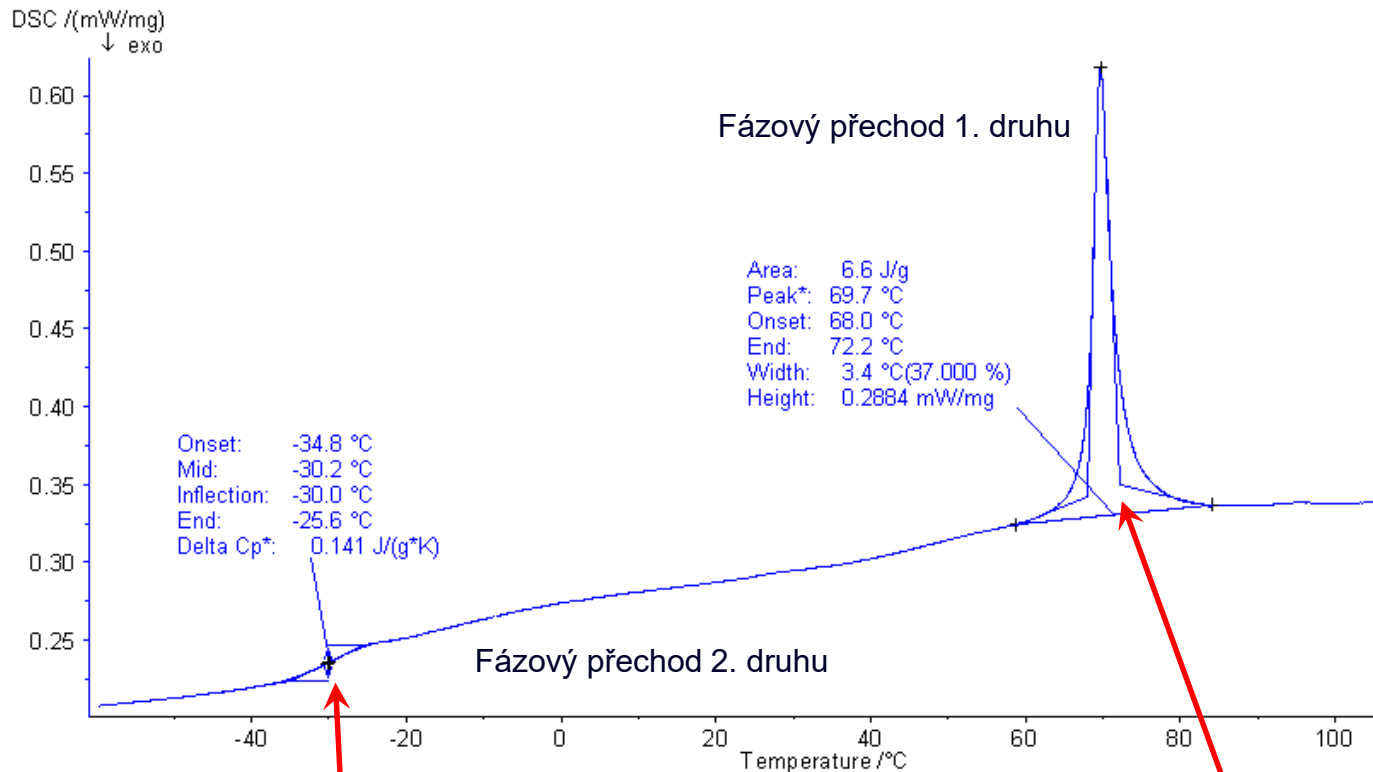
závislost $T(p)$ klesající

Diferenční skenovací kalorimetr

- sleduje se rozdíl chování misky s referenčním vzorkem (prázdná miska) a misky se zkoumaným vzorkem při řízené změně teploty
- metoda zachycuje zejména výkyvy v tepelných tocích spojené s fázovými přechody
- misky jsou ohřívány nezávisle tak, aby se jejich teplota měnila synchronně, a registruje se rozdíl v příkonu topení

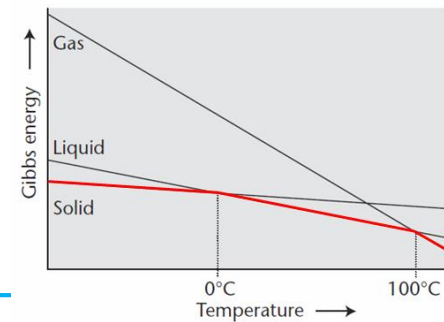


Typy fázových přechodů



- závislost tepelného toku na teplotě nebo čase
- fázový přechod 1. druhu – maximum (tání), minimum (tuhnutí); plocha píku úměrná entalpii přechodu; konstanta úměrnosti se zjistí kalibrací
- fázový přechod 2. druhu – projeví se diskontinuita tepelné kapacity

Klasifikace fázových přechodů



- víme, že na (geometrické) hranici fází navazuje hodnota chemického potenciálu
- změnu fáze – fázový přechod můžeme vyvolat také změnou TD parametrů
- pokud měníme nezávislý parametr, rovnováha se posouvá a při průchodu podmínkami, kdy obě fáze mohou koexistovat, dojde k fázovému přechodu
- hodnota chemického potenciálu se při fázovém přechodu nezmění
- můžeme ale zaznamenat nespojitosti v derivacích

klasifikace fázových přechodů podle Paula Ehrenfesta (1933)

- nespojitost v 1. derivaci – fázový přechod 1. druhu
 - skupenské přechody a většina přechodů mezi krystalickými modifikacemi

$$\mu_A = \mu_B \wedge \left[\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p, x_i} \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, x_i} \vee \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, x_i} \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, x_i} \right]$$

- nespojitost v 2. derivaci – fázový přechod 2. druhu
 - změny symetrie (např. změny magnetických vlastností)

$$\mu_A = \mu_B \wedge \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p, x_i} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, x_i} \wedge \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, x_i}$$

$$\wedge \left[\left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} \vee \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial p^2} \right)_{T, x_i} \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial p^2} \right)_{T, x_i} \vee \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial p \partial T} \right)_{x_i} \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial p \partial T} \right)_{x_i} \right]$$

- přechod je možno očekávat i v případě, kdy derivace chemického potenciálu diverguje

Fázové přechody 1. druhu

- nespojitosť v některé z prvních derivací

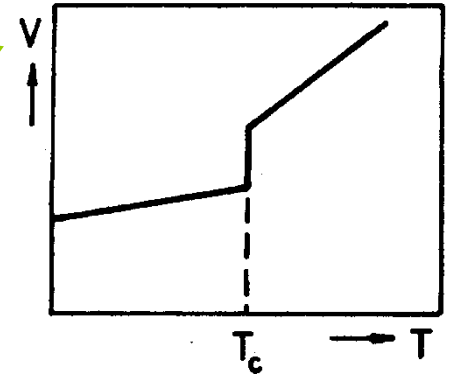
$$\mu_A = \mu_B \quad \wedge \quad \left[\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p, x_i} \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad \vee \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, x_i} \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, x_i} \right]$$

- skupenské přechody a většina přechodů mezi krystalickými modifikacemi
- fyzikální význam nespojitosti 1. derivace

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{n} V = V_m \quad \rightarrow \quad \Delta V_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{n} S = -S_m \quad \rightarrow \quad \Delta S_m = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

- výměna tepla s okolím (skupenské teplo)
- změna molárního objemu
 - objem se může zvyšovat i snižovat
 - nárůst objemu při tuhnutí – voda, šedá litina (označuje se jako anomální chování)



tání a vypařování zmrzlého argonu

Fázové přechody 2. druhu

- nespojitosť v některé z druhých derivací

$$\mu_A = \mu_B \quad \wedge \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p, x_i} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad \wedge \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, x_i}$$

$$\wedge \quad \left[\left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} \quad \vee \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial p^2} \right)_{T, x_i} \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial p^2} \right)_{T, x_i} \quad \vee \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial p \partial T} \right)_{x_i} \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial p \partial T} \right)_{x_i} \right]$$

- změny symetrie v pevném skupenství – přechod mezi modifikacemi krystalové mříže (polymorfni změna)

- fyzikální význam nespojitosti 2. derivace
- skokové změny

- koeficientu izotermické stlačitelnosti
- teplotní roztažnosti
- molární tepelné kapacity

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_{T, x_i} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, x_i} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_{T, x_i} = -\frac{VK}{n} \right.$$

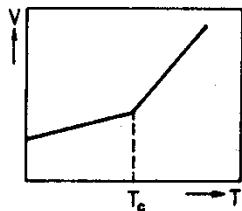
$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, x_i}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} \right)_{x_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, x_i} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} \right)_{x_i} = \frac{V\gamma}{n} \right.$$

$$\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, x_i}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p, x_i} = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, x_i} = -\frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, x_i} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_{p, x_i} = -\frac{C_{pm}}{T} \right.$$

$$C_{pm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p, x_i} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, x_i}$$



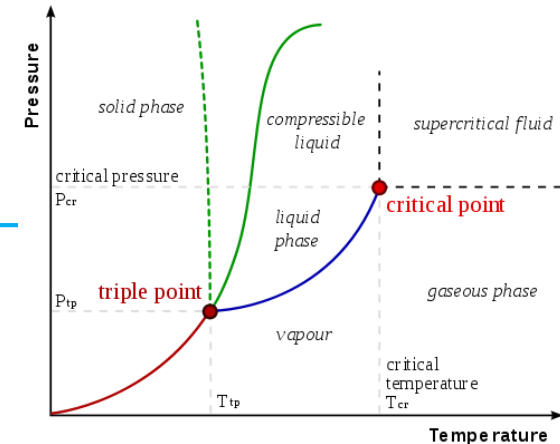
Změny skupenství

tání, tuhnutí

- pevné skupenství \leftrightarrow kapalina
- skupenská tepla tání a tuhnutí jsou stejně velká
- objem se může zvyšovat i snižovat
- nárůst objemu při tuhnutí – voda – označuje se jako anomální chování
- u takových látek při zvýšení tlaku dochází k poklesu teploty tání (pod bruslí led roztaje)

vypařování

- kapalina \rightarrow plynné skupenství
- probíhá i za nižších teplot než je teplota varu
- molekuly s dostatečně vysokou kinetickou energií opouštějí povrch kapaliny (energie kapaliny se snižuje – ochlazuje)
- nad povrchem se tvoří vrstvička sytých par o parciálním tlaku $p(T)$ a ty difundují do okolního vzduchu
- s rostoucí teplotou roste tlak sytých par a rychlost procesu vypařování roste
- skupenské teplo vypařování klesá s teplotou, v kritickém bodě rovno 0
- skupenské teplo (změna entalpie) = vnitřní (změna vnitřní energie) + vnější (práce vykonaná při zvětšení objemu)
- objem se při vypařování zvětšuje
- vakuové chlazení: snížením tlaku pod tlak sytých par klesne teplota kapaliny (i pod trojný bod)



Změny skupenství

var

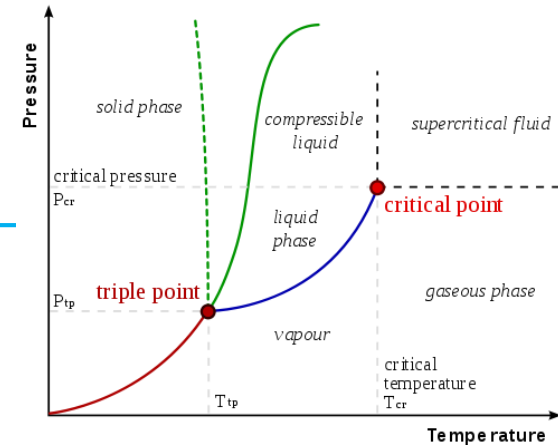
- zvláštní případ vypařování
- tlak syté páry uvnitř bublin je roven vnějšímu tlaku nad kapalinou
- ke skupenské změně kapaliny v páru dochází v celém objemu
- teplota varu klesá s nadmořskou výškou o cca 3°C na 1000 m

kondenzace

- plynné skupenství → kapalina
- při snížení teploty a/nebo zvýšení tlaku
- jakmile dosáhne tlak plynu hodnoty tlaku sytých par při dané teplotě (zvýšení tlaku plynu nebo snížením teploty) – začne kondenzace plynu
- skupenské teplo kondenzační stejně velké jako skupenské teplo vypařování

sublimace

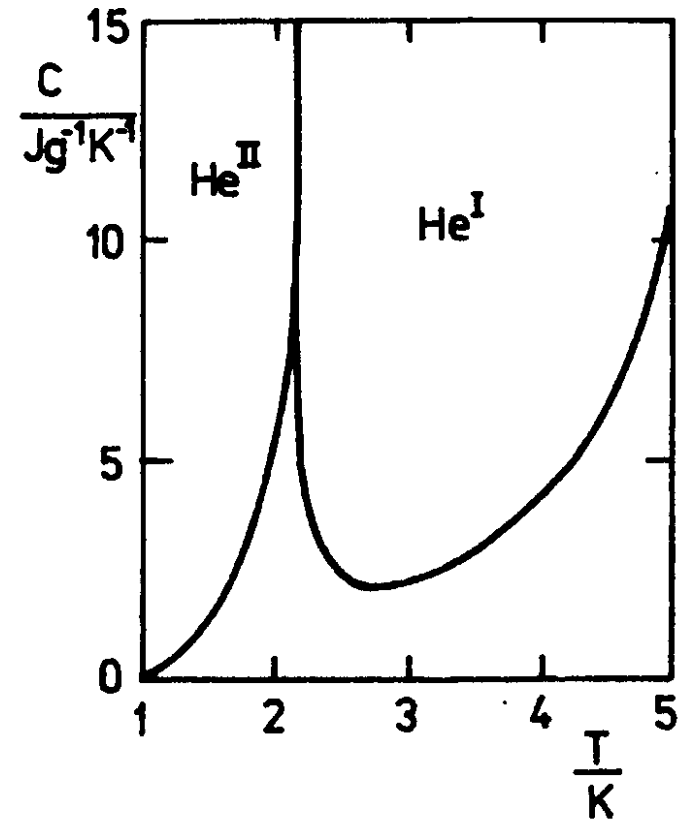
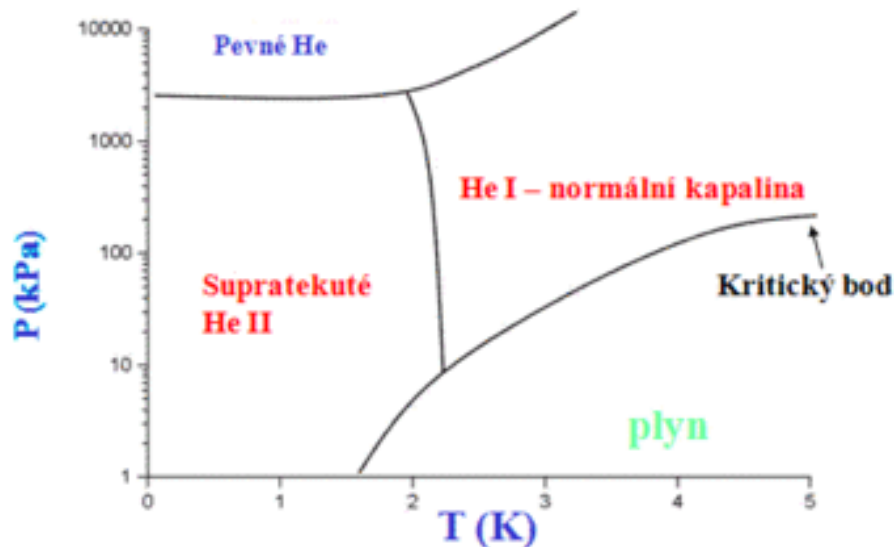
- pevné skupenství → plynné skupenství
- tlak syté páry nad pevnou látkou menší než nad kapalinou, ale nenulový
- příklad – schnutí prádla v mrazu (suchý vzduch)
- sublimační teplo = součet tepel tání a vypařování pro stejnou hmotnost (přechod mezi plynným a pevným skupenstvím probíhá přes kapalinu)



Fázový diagram helia

přechod helia do supratekutého stavu

- za normálního tlaku při teplotě 2.17 K
- viskozita klesne na nulu \Rightarrow kapilární jevy vedou k přetékání stěn nádob (fontánový efekt)
- podle závislosti tepelné kapacity – λ přechod



Vodní pára v atmosféře

hmotnost páry závisí

- denní i roční době a na místě na Zemi
- větší hmotnost páry v ovzduší odpoledne než ráno, v létě než v zimě, na pobřeží než ve vnitrozemí
- ovlivňuje četnost srážek i fyziologický pocit

absolutní vlhkost vzduchu

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

- poměr hmotnosti m vodní páry v objemu vzduchu V k objemu V
- shora omezena hodnotou Φ_m , při jejímž dosažení začne pára kondenzovat (parciální tlak páry p ve vzduchu je pak roven tlaku syté vodní páry p_s ; parciální tlak plynu je tlak, který bychom naměřili, kdyby v daném objemu byl plyn jako jediný)

relativní vlhkost φ

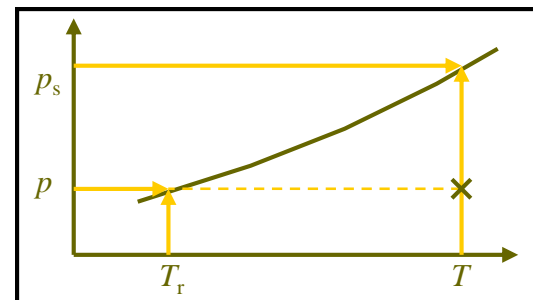
- definována pomocí absolutní vlhkosti nebo pomocí parciálního tlaku páry p

$$\varphi = \frac{\Phi}{\Phi_m} 100\%$$

$$\varphi = \frac{p}{p_s} 100\%$$

rosný bod

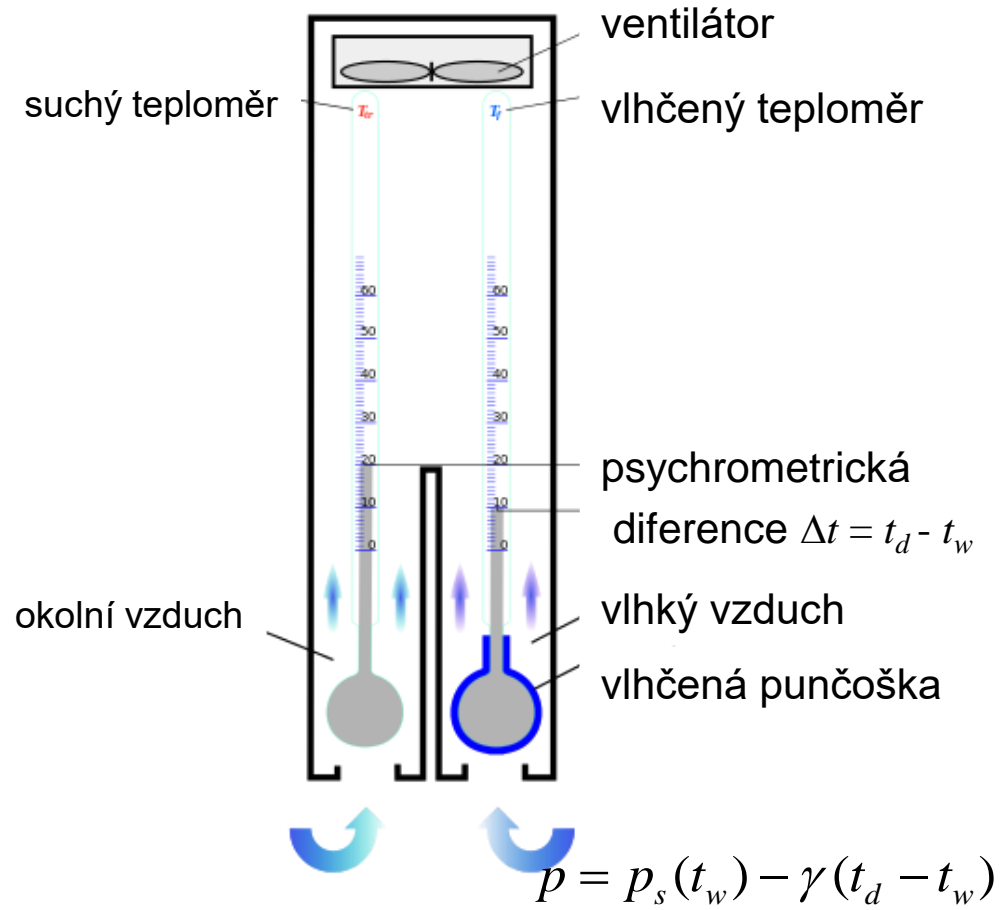
- popsán teplotou T_r , na níž je třeba ochladit vzduch, aby tlak syté páry $p_s(T_r)$ byl roven parciálnímu tlaku páry p při teplotě T



Měření atmosférické vlhkosti



hygrometr – obecně měřič vlhkosti vzduchu (vlasový využívá změnu délky vlasu v závislosti na okolní vlhkosti)



psychrometr – suchý a vlhčený teploměr (parciální tlak vodní páry se určí z tlaku nasycených par a z psychrometrické diference)

Podchlazený a přehřátý stav

- při dosažení patřičné teploty nemusí k fázovému přechodu dojít
- látka v podchlazeném nebo přehřátém stavu – metastabilní
- malý vzruch (nečistoty, otřesy) spustí fázovou přeměnu
- teplo nashromážděné při přehřátí vede k okamžitému prudkému varu celého objemu kapaliny a k přeměně části v páru
- při tuhnutí se uvolní veškeré skupenské latentní teplo (látka se může zahřát až na teplotu fázového přechodu)

Tepelné polštářky (reverzibilní)

- plněné přesyceným vodným roztokem octanu sodného (E262; používá se pro potravinářské účely) ve formě trihydrátu
- teplota tání 58 °C; latentní teplo tání 264-289 kJ/kg
- po ohřátí na cca 100 °C možno podchladiť až na pokojovou teplotu
- přechod se inicializuje ohnutím kovového disku uvnitř roztoku



Povrchové napětí

obecně: jevy na rozhraní fází

nejběžnější: rozhraní kapalina-plyn

- molekuly uvnitř kapaliny x molekuly blízko povrchu
- molekuly poblíž povrchu (ve vzdálenosti menší než poloměr sféry molekulového působení) vytvářejí povrchovou vrstvu → vyvolává kohézní (vnitřní) tlak (pro vodu 2.03 GPa)
- ⇒ malé tlaky do 10 MPa (atmosférický tlak) nevyvolají podstatnou změnu objemu

silové působení: povrchová vrstva napínána silou ležící v rovině povrchu – povrchová síla

- na myšlený řez délky dl působí celková síla dF

- → síla působící na jednotkovou délku povrchové napětí $\sigma = \frac{dF}{dl}$ $[\sigma] = \text{N.m}^{-1}$

jiný pohled: převedení molekuly z vnitřku do povrchové vrstvy → konání práce proti m. silám

- ⇒ zvětšení povrchu vede k nárůstu potenciální energie nazývané povrchová energie E_S (součást vnitřní energie) v rovnováze se minimalizuje ⇒ kapalina minimalizuje povrch

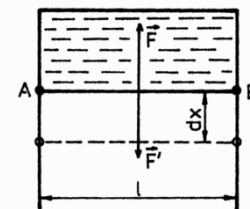
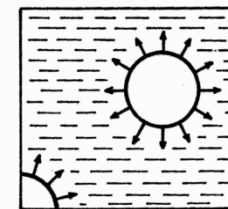
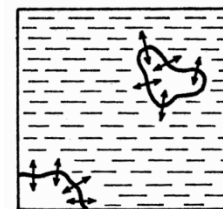
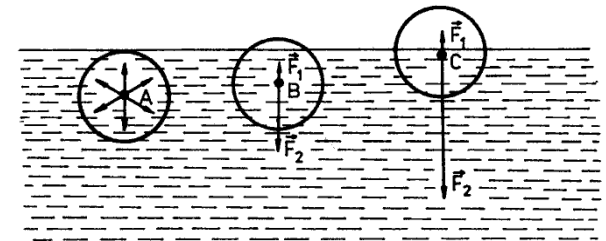
- kapky se spojují, mýdlová blána se napíná

- blána (2 povrchy) táhne příčku silou $F = F' = 2\sigma l$

- F' vykoná elementární práci $dW = F'dx = 2\sigma l dx$

- → nárůst povrchové energie $dE_S = dW = \sigma \underbrace{2l dx}_{dS}$

- → veličina $\sigma = \frac{dE_S}{dS}$ má zároveň význam plošné hustoty povrchové energie $[\sigma] = \text{J.m}^{-2}$



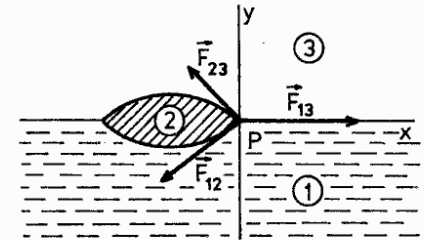
Povrchové síly na rozhraní tří fází

tekuté fáze – kapka na hladině

- povrchové vrstvy se stýkají podél obvodu (bod P na řezu)
- na element společného rozhraní délky dl působí síly

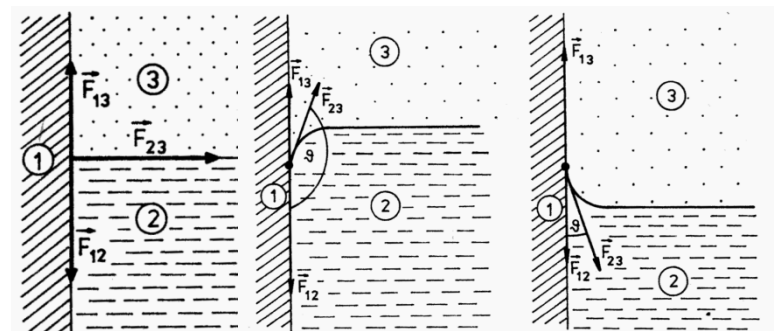
$$|\vec{F}_{12}| = \sigma_{12} dl; \quad |\vec{F}_{13}| = \sigma_{13} dl; \quad |\vec{F}_{23}| = \sigma_{23} dl$$

- v rovnováze platí $\vec{F}_{12} + \vec{F}_{23} + \vec{F}_{13} = 0$, důležitou roli tedy hrají úhly mezi vektory
- pokud např. $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, pak se kapka (2) rozteče po povrchu kapaliny (1)
- lze použít pro odhad velikosti molekuly kapaliny (2) ze známého objemu kapky a plochy, kterou zaujme po roztečení



rozhraní u svislé stěny – hladina kapaliny v nádobě

- stykový úhel ϑ
- → kapalina stěnu $\sigma_{13} < \sigma_{12} \Rightarrow \vartheta > \pi/2$
nesmáčí (rtuť-sklo)
- → kapalina stěnu $\sigma_{13} > \sigma_{12} \Rightarrow \vartheta < \pi/2$
smáčí (voda-sklo)

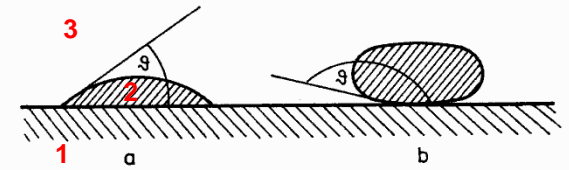


Povrchové síly na rozhraní tří fází

kapalina na pevné podložce – testování smáčivosti

a) $\sigma_{13} > \sigma_{12} \wedge \sigma_{23} > \sigma_{13} - \sigma_{12} \Rightarrow \vartheta < \pi/2 \rightarrow$ kapalina podložku smáčí (voda-sklo)

b) $\sigma_{13} < \sigma_{12} \wedge \sigma_{23} > \sigma_{12} - \sigma_{13} \Rightarrow \vartheta > \pi/2 \rightarrow$ kapalina podložku nesmáčí (rtuť-sklo, voda-parafín)



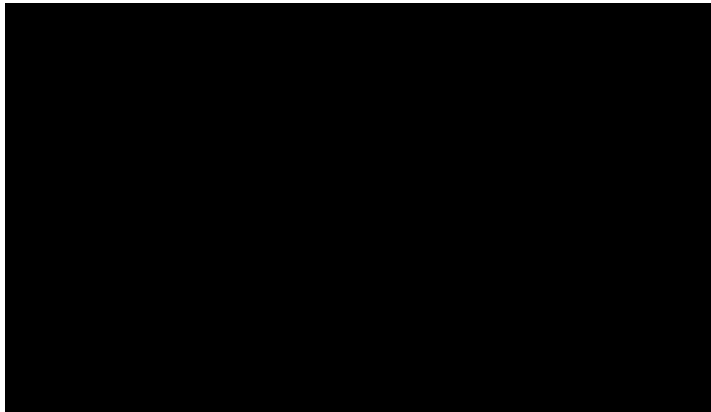
- hladký teflonový povrch
- pro vodu $\vartheta \sim 120^\circ$

- bavlna plazmově pokrytá teflonem \rightarrow „kapka se dotýká jen výstupků“ \Rightarrow superhydrofobní povrch
- kapka se „odkutálí“

Kapka vody a superhydrofobní povrch

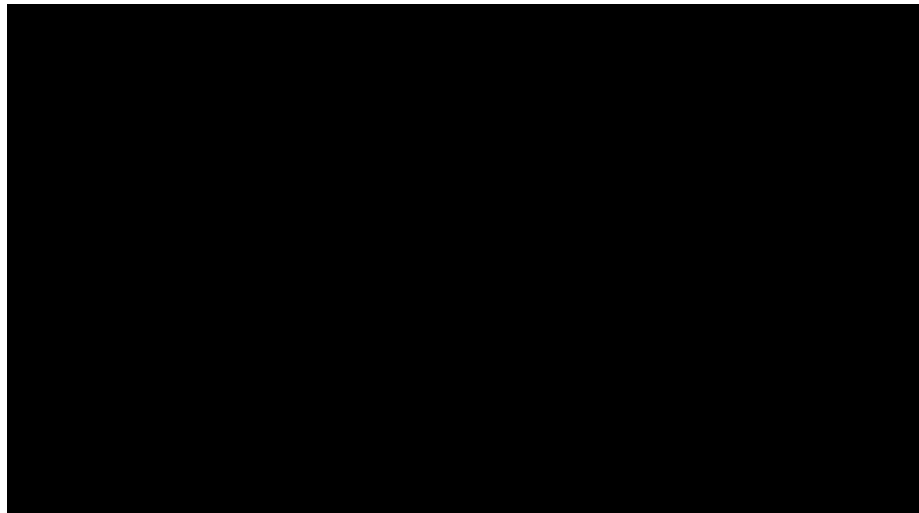
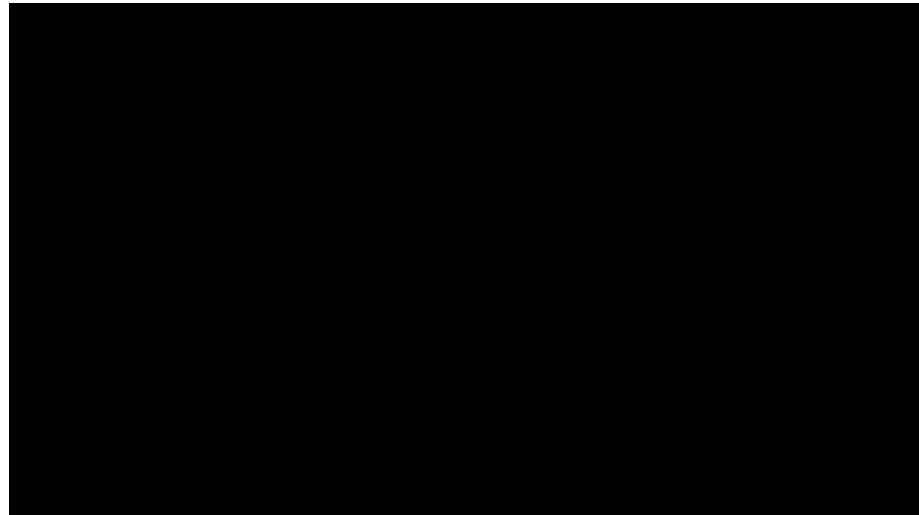


Kapky vody a superhydrofobní povrch



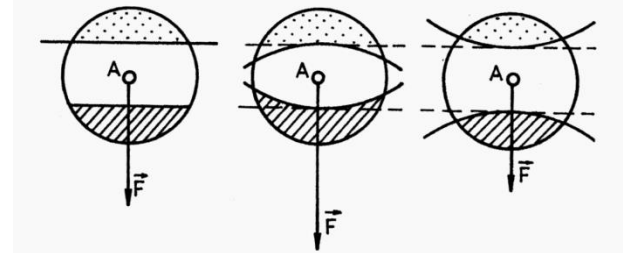
voda kape/tryská na povrch destiček pokrytých plazmově naneseným polymerem (teflon)

- chemické složení povrchů shodné
- odlišná morfologie
- hladký povrch teflonu voda nesmáčí, ale přesto na něm ulpívá (levé video)
- na „hrbolatém“ povrchu se kapka dotýká jen hrotů výstupků a snadno se odkulí či odrazí (videa vpravo)



Kapilární tlak

- na zakřiveném rozhraní působí povrchová vrstva jinou silou než na rovinném
- ke kohéznímu tlaku se pak přičítá/odčítá kapilární tlak
- čím větší část sféry molekulového působení leží v jiné fázi (tečkováno), tím větší síla na molekulu působí (působení molekul ve šrafované oblasti není kompenzováno)
- vypuklý povrch - kapilární tlak se přičítá
- vydutý povrch - kapilární tlak se odečítá



výpočet kapilárního tlaku (vzduchová bublina v kapalině)

- kulová bublina změní poloměr r o dr působením (pře)tlaku p_k
- práce vykonaná plynem
- vede na zvýšení povrchové energie
- porovnáním

$$dW = p_k dV = p_k 4\pi r^2 dr$$

$$dE_s = \sigma dS = \sigma 8\pi r dr$$

$$p_k 4\pi r^2 dr = \sigma 8\pi r dr \rightarrow p_k = \frac{2\sigma}{r}$$

$$p_k = \frac{4\sigma}{r}$$

$$p_k = \frac{\sigma}{r}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \frac{4}{3}\pi r^3 \\ S = 4\pi r^2 \end{array} \right.$$

mýdlová bublina (2 povrchy)

válcová plocha (mezi planparalelními skleněnými deskami)

Youngova-Laplaceova rovnice

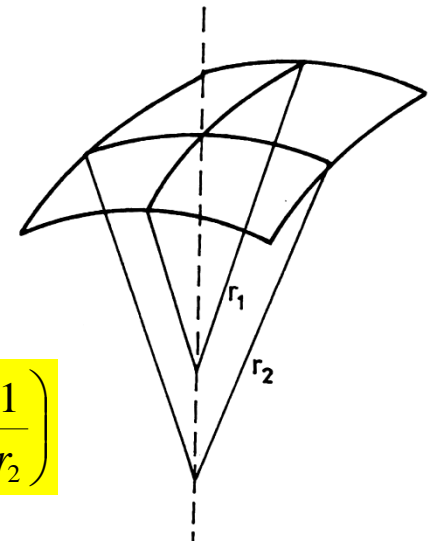
obecně zakřivený povrch

- 2 hlavní roviny (navzájem kolmé) – křivosti κ_1 a κ_2
- křivosti κ_i odpovídá poloměr oskulační kružnice
- každé ze zakřivení vyvolá „válcový“ kapilární tlak velikosti
- v případě „vypuklé“ plochy (viz obrázek) můžeme psát běžný tvar Youngovy-Laplaceovy rovnice pro přetlak působící na její spodní straně

$$r_i = |\kappa_i^{-1}|$$

$$p_{ki} = \frac{\sigma}{r_i}$$

$$p_k = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$



existují také plochy, kde kapilární tlaky p_{ki} působí proti sobě

- pak je nutno použít YL rovnici ve tvaru $p_k = \sigma(\kappa_1 + \kappa_2)$ (křivost může být záporná, poloměr kružnice ne)
- veličina $(\kappa_1 + \kappa_2)/2$ se nazývá *střední křivost*

existují plochy, kde se kapilární tlaky přesně kompenzují (tzv. minimální plochy)

- na obou stranách plochy bude stejný tlak
- libovolně tvarovaná mýdlová vrstva (ne bublina) v rovnováze (a v beztláhném stavu) je minimální plocha (má nulovou střední křivost)

Přehřátí a podchlazení

metastabilní stavy

- přechlazená kapalina
- přehřátá pevná fáze
- podchlazená pára
- přehřátá kapalina

kondenzační jádra

- nečistoty, prachové částice, bubliny, kapky
- při přechodu vznikají bubliny nebo kapky
- rozhraní nejsou rovinná – vysoká křivost rozhraní vznikajících bublinek nebo kapek – Laplaceův tlak zvyšuje vnitřní tlak

přehřátá kapalina

- v bublinách vyšší tlak než je tlak okolí
- k varu dojde až při zvýšení teploty kapaliny nad teplotu nasycených par o teplotní interval určený velikostí největších bublin (nejmenší Laplaceův tlak)
- pokud je kapalina čistá a obsahuje jen velmi malé bubliny, je možno přehřát kapalinu o několik stupňů
- vytvoření první velké bubliny iniciuje explozivní var

