

UNIVERSITY OF WARMIA AND MAZURY IN OLSZTYN
The Faculty of Technical Sciences
POLAND, 10-957 Olsztyn, M. Oczapowskiego 11
tel.: (48)(89) 5-23-32-40, fax: (48)(89) 5-23-32-55
URL: <http://www.uwm.edu.pl/edu/sobieski/> (in Polish)



TERMODYNAMIKA

Przemiany fazowe substancji czystych

wersja: 8 lipca 2022

Wojciech Sobieski

Olsztyn, 2013-2022

Faza

Faza – jednorodna pod względem fizycznym i chemicznym część układu, oddzielona od innych obszarów układu powierzchnią międzyfazową, na powierzchni której następuje skokowa zmiana właściwości.

Dla pojedynczej substancji rozróżnia się fazę gazową, ciekłą oraz fazy stałe (jedna substancja może mieć więcej niż jedną postać stałą). Fazy oddzielone są granicą międzyfazową.

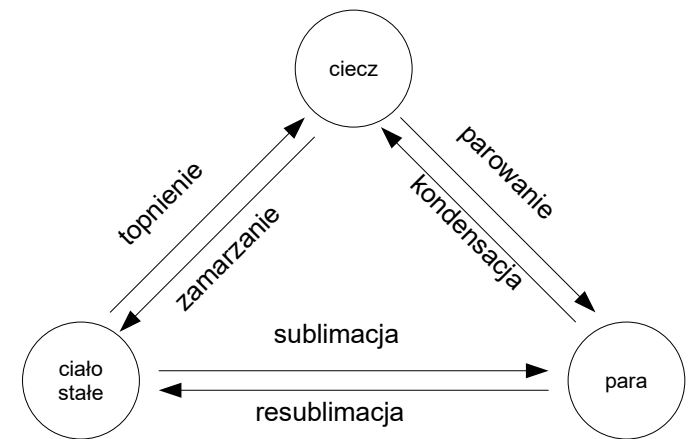
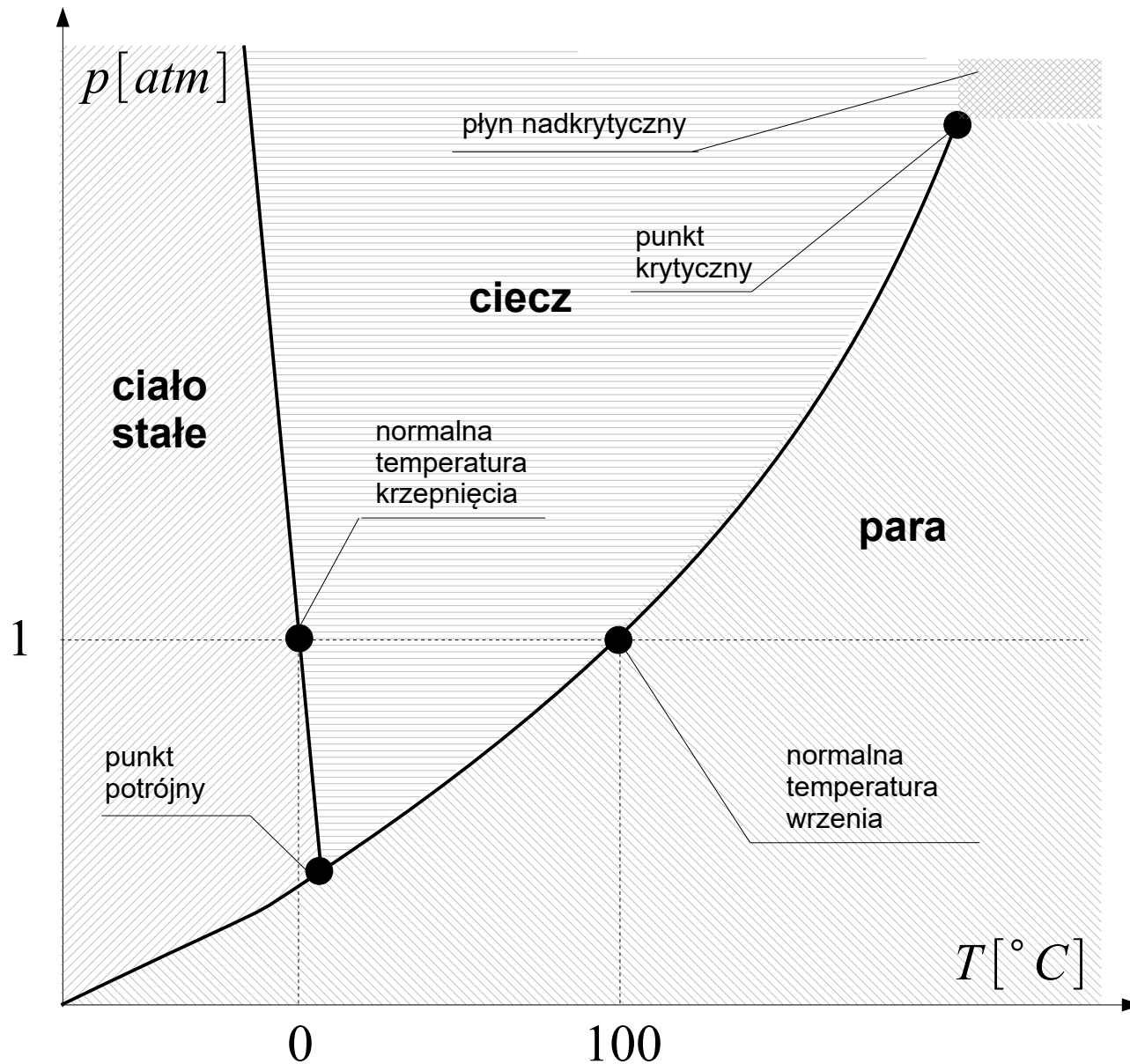


Wykres fazowy

Przemiana fazowa – proces prowadzący do zmiany stanu skupienia: parowanie, skraplanie, krystalizacja lub krzepnięcie oraz topnienie, sublimacja i resublimacja, lub – w przypadku niektórych ciał stałych – do zmiany postaci alotropowej. Istotne jest, że przy stałym ciśnieniu każda przemiana fazowa czystej substancji zachodzi w ściśle określonej temperaturze.

Wykres fazowy – graficzna reprezentacja krzywych opisujących równowagę termodynamiczną współistniejących ze sobą różnych faz układu. Wykres fazowy pojedynczej substancji składa się najczęściej z trzech krzywych: krzywej sublimacji, krzywej topnienia oraz krzywej parowania (wrzenia). Krzywe łączą się w tzw. punkcie potrójnym.

Wykres fazowy p-T wody

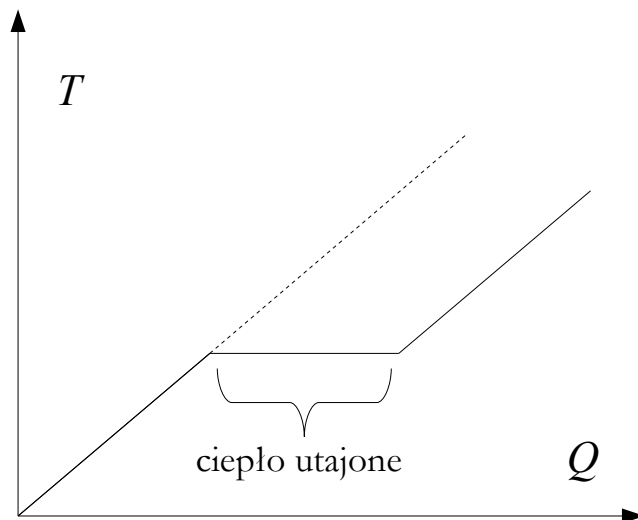
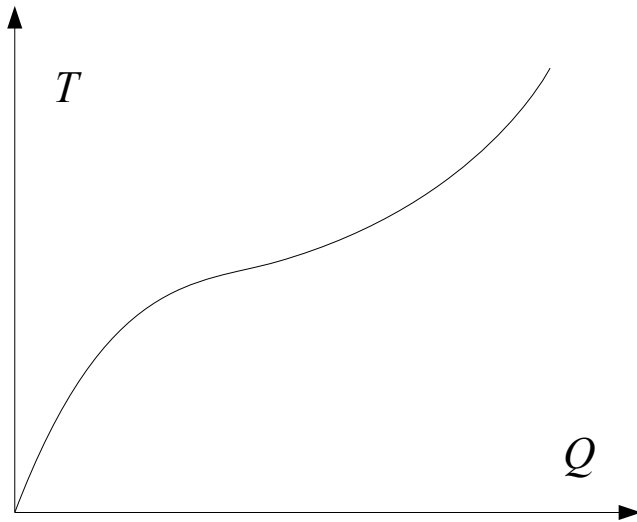


Punkty charakterystyczne wykresu fazowego

Punkt potrójny – punkt na wykresie fazowym, w którym ciecz, para i faza stała mogą współistnieć w równowadze. W przypadku wody, współrzędne punktu potrójnego wynoszą: $T = 0.01$ [°C], $p = 611$ [Pa].

Punkt krytyczny – punkt na wykresie fazowym, w którym gęstość pary równa jest gęstości cieczy. W takich warunkach zanika napięcie powierzchniowe i powierzchnia swobodna cieczy. Powyżej temperatury krytycznej nie jest możliwe wytworzenie się fazy ciekłej działaniem wysokiego ciśnienia. Z tego powodu linia równowagi ciecz – para urywa się w punkcie krytycznym. Jedna wspólna faza istniejąca powyżej tego punktu nosi nazwę fazy nadkrytycznej. W przypadku wody, parametry punktu krytycznego wynoszą: $T = 374.2$ [°C], $p = 22.05$ [MPa].

Ciała krystaliczne i bezpostaciowe

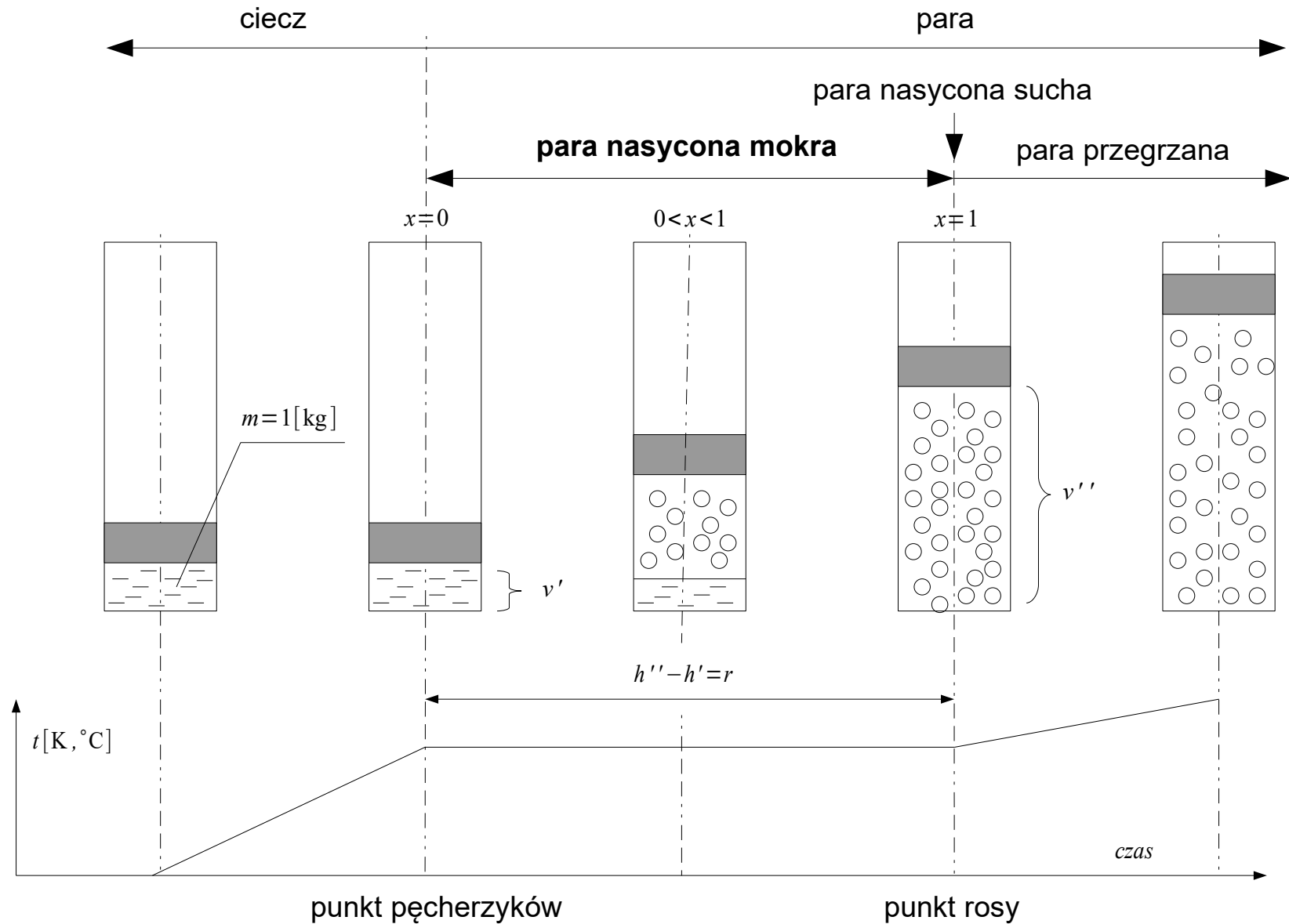


Ciała krystaliczne i bezpostaciowe



Badanie procesu topnienia ciał krystalicznych i bezpostaciowych.

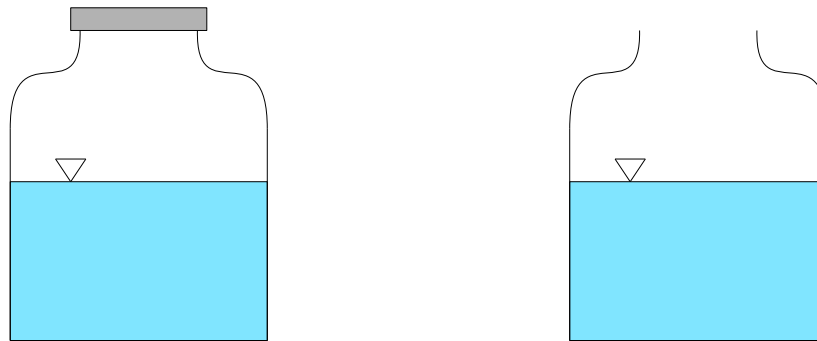
Izobaryczny proces parowania



Para nasycona i nienasycona

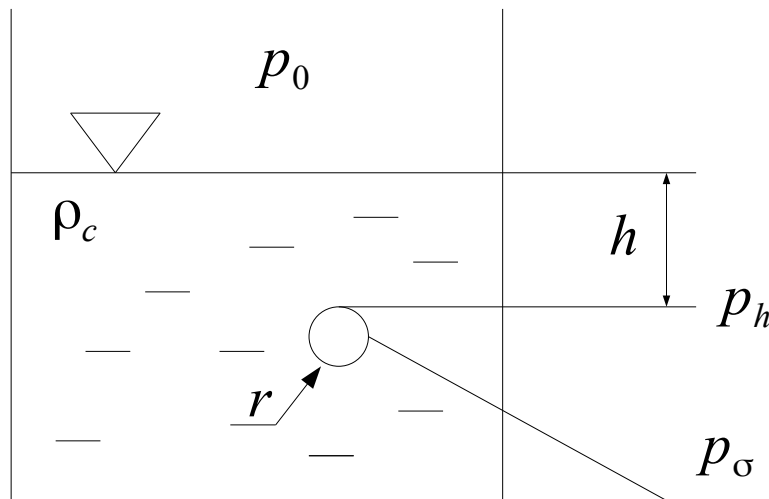
Para nasycona – para pozostająca w równowadze z fazą ciekłą tej samej substancji. Para nasycona ma największe możliwe dla danej temperatury ciśnienie i gęstość. Para nasycona może być **mokra** (gdy w objętości znajduje się jeszcze faza ciekła) lub **sucha** (gdy w objętości nie ma fazy ciekłej).

Para nienasycona (przegrzana) – para, która ma mniejszą gęstość niż para nasycona w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu.



Wrzenie

Wrzenie – zjawisko przemiany ciecchy w gaz (parę), podczas którego powstają i rosną pęcherzyki pary nasyconej w całej objętości czynnika ciekłego. Zasadniczą rolę w procesie wrzenia odgrywają pęcherzyki powietrza znajdujące się w cieczy i na ściankach naczynia – parowanie w objętości cieczy odbywa się do wnętrza tych pęcherzyków. Rosną one i pod wpływem siły wyporu wydostają się na zewnątrz cieczy.



$$p = p_0 + p_h + p_\sigma$$

p - ciśnienie panujące w pęcherzyku

p_0 - ciśnienie panujące nad lustrem cieczy

p_h - ciśnienie słupa cieczy nad pęcherzykiem

p_σ - ciśnienie kapilarne

Wrzenie

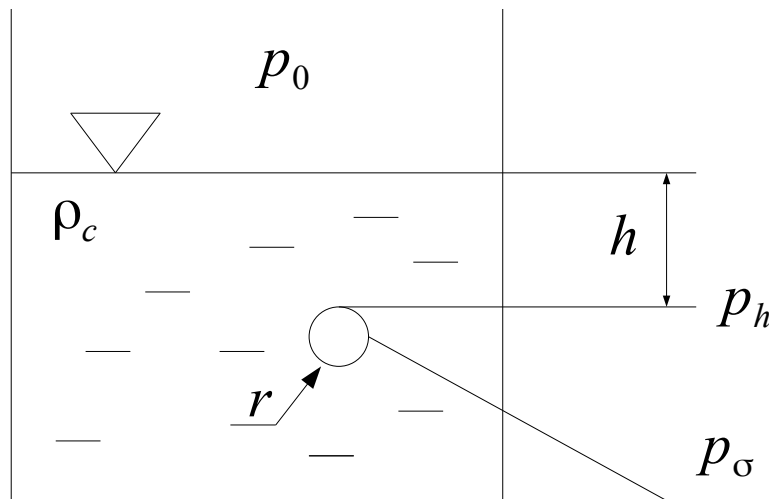
$p = p_0 + p_h + p_\sigma$ - bilans ciśnień dla pęcherzyka znajdującego się w stanie równowagi

$p > p_0 + p_h + p_\sigma$ - pęcherzyk rośnie i wypływa na powierzchnię

$p < p_0 + p_h + p_\sigma$ - pęcherzyk zanika (para ulega kondensacji)

$$p_h = \rho_c \cdot g \cdot h$$

$$p_\sigma = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$



p - ciśnienie panujące w pęcherzyku

p_0 - ciśnienie panujące nad lustrem ciecży

p_h - ciśnienie słupa ciecży nad pęcherzykiem

p_σ - ciśnienie kapilarne

Stopień suchości pary mokrej

Stopień suchości pary mokrej
– parametr określający zawartość pary nasyconej w parze mokrej (mieszaniu cieczy nasyconej i pary nasyconej suchej).

$$x = \frac{m_p}{m} = \frac{m_p}{m_c + m_p} = \frac{m''}{m' + m''}$$

m - masa mieszaniny [kg]

m_c - masa fazy ciekłej (cieczy nasyconej) w parze mokrej [kg]

m_p - masa fazy gazowej (pary nasyconej suchej) [kg]

$x=0$ - sama ciecz
 $0 < x < 1$ - mieszanina pary i cieczy
 $x=1$ - sama para

Para mokra rozumiana jest jako mieszanina nasyconej pary suchej oraz wody o stanie punktu pęcherzyków.

W literaturze parametry leżące na linii $x=0$ oznaczane są często symbolem ', a na linii $x=1$, symbolem ". Skraca to symbolikę przy obliczeniach.

Podstawowe parametry pary mokrej

1 [kg] pary mokrej składa się z $1-x$ [kg] cieczy w stanie punktu pęcherzyków oraz x [kg] pary nasyconej suchej – skoro tak, to:

$$v_x = (1-x) \cdot v' + x \cdot v'' = v' - x \cdot v' + x \cdot v'' = v' + x \cdot (v'' - v')$$

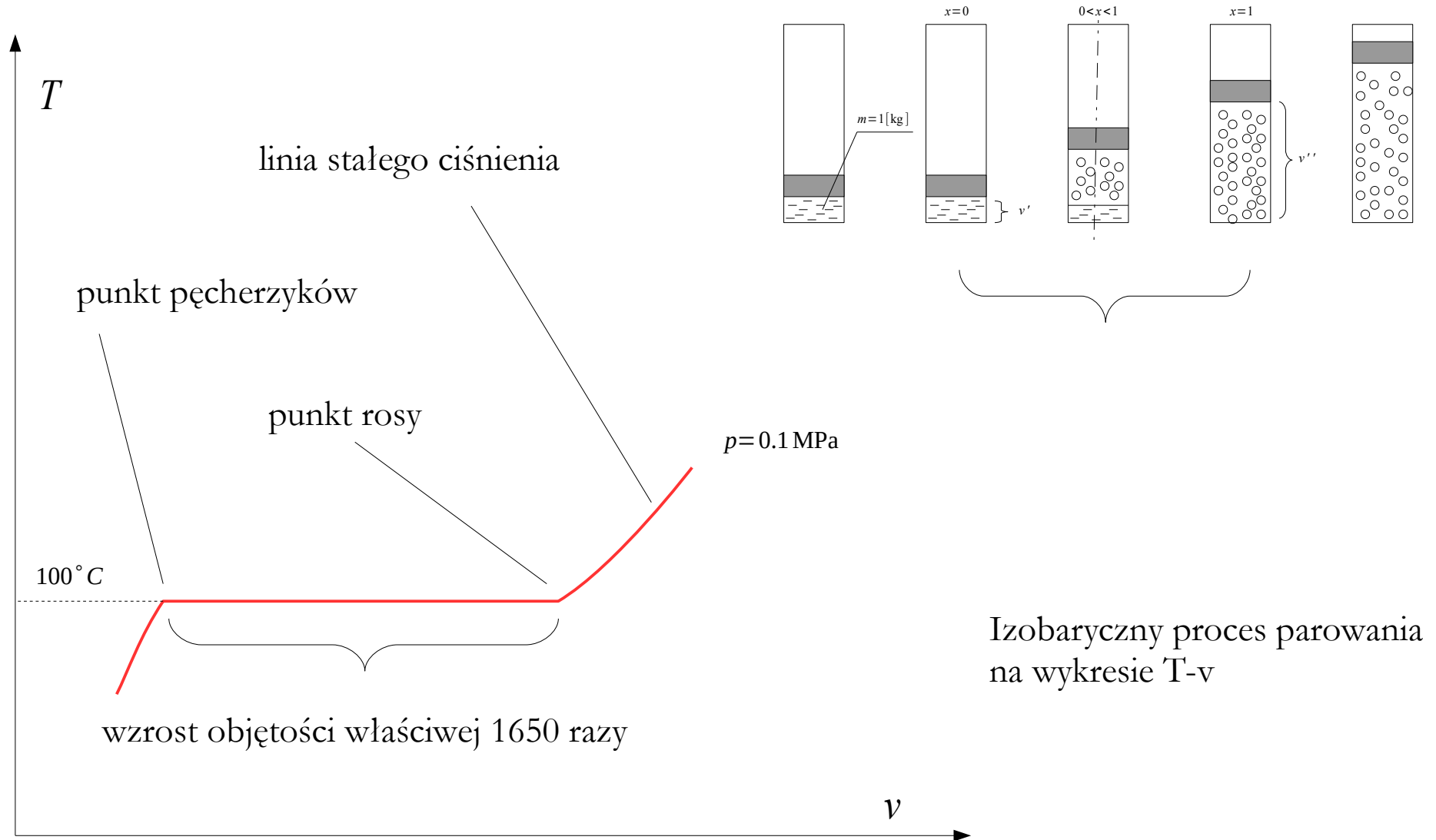
$$u_x = (1-x) \cdot u' + x \cdot u'' = u' - x \cdot u' + x \cdot u'' = u' + x \cdot (u'' - u')$$

$$h_x = (1-x) \cdot h' + x \cdot h'' = h' - x \cdot h' + x \cdot h'' = h' + x \cdot (h'' - h')$$

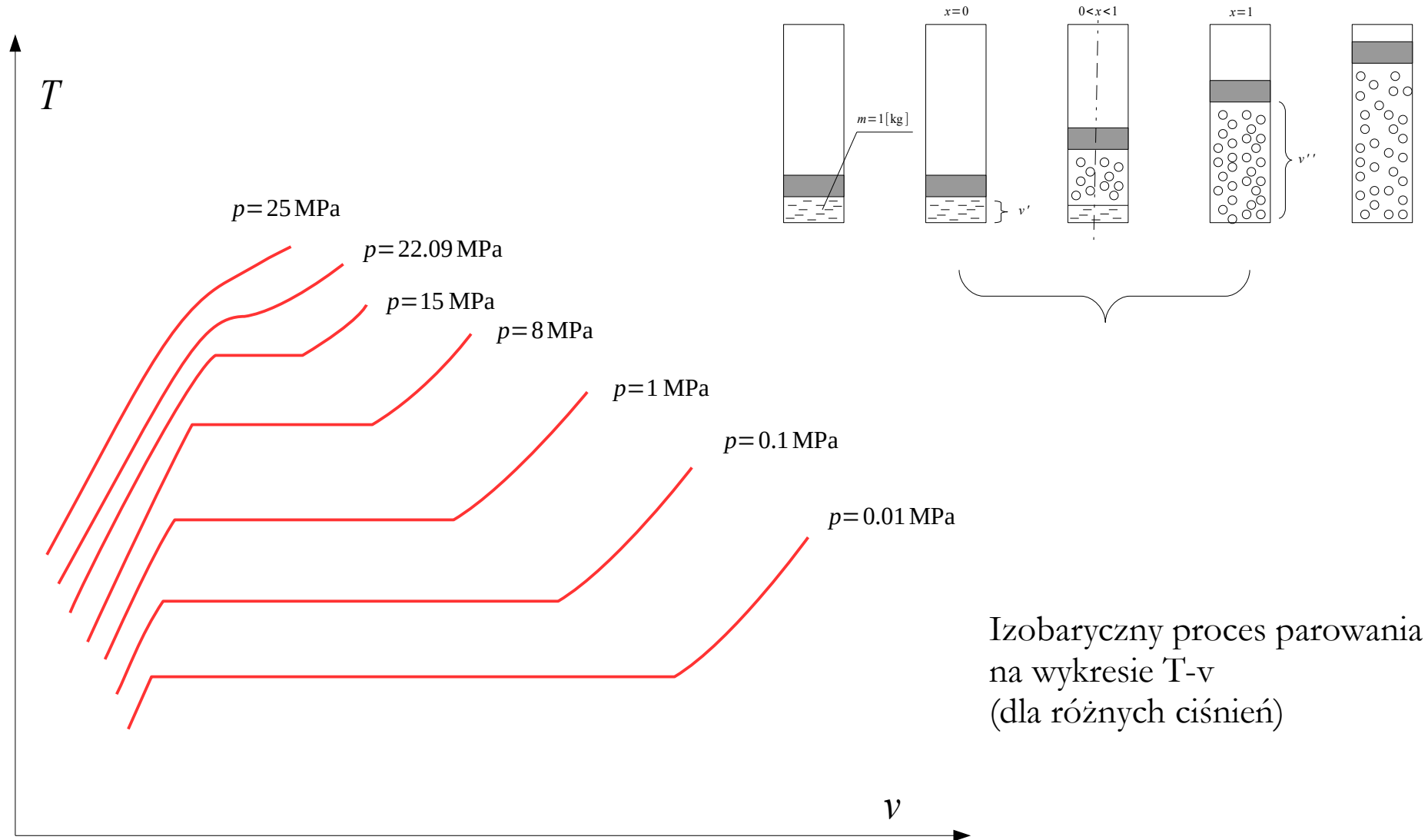
r_{H_2O} - ciepło parowania

$$s_x = (1-x) \cdot s' + x \cdot s'' = s' - x \cdot s' + x \cdot s'' = s' + x \cdot (s'' - s')$$

Charakterystyczne wykresy pary

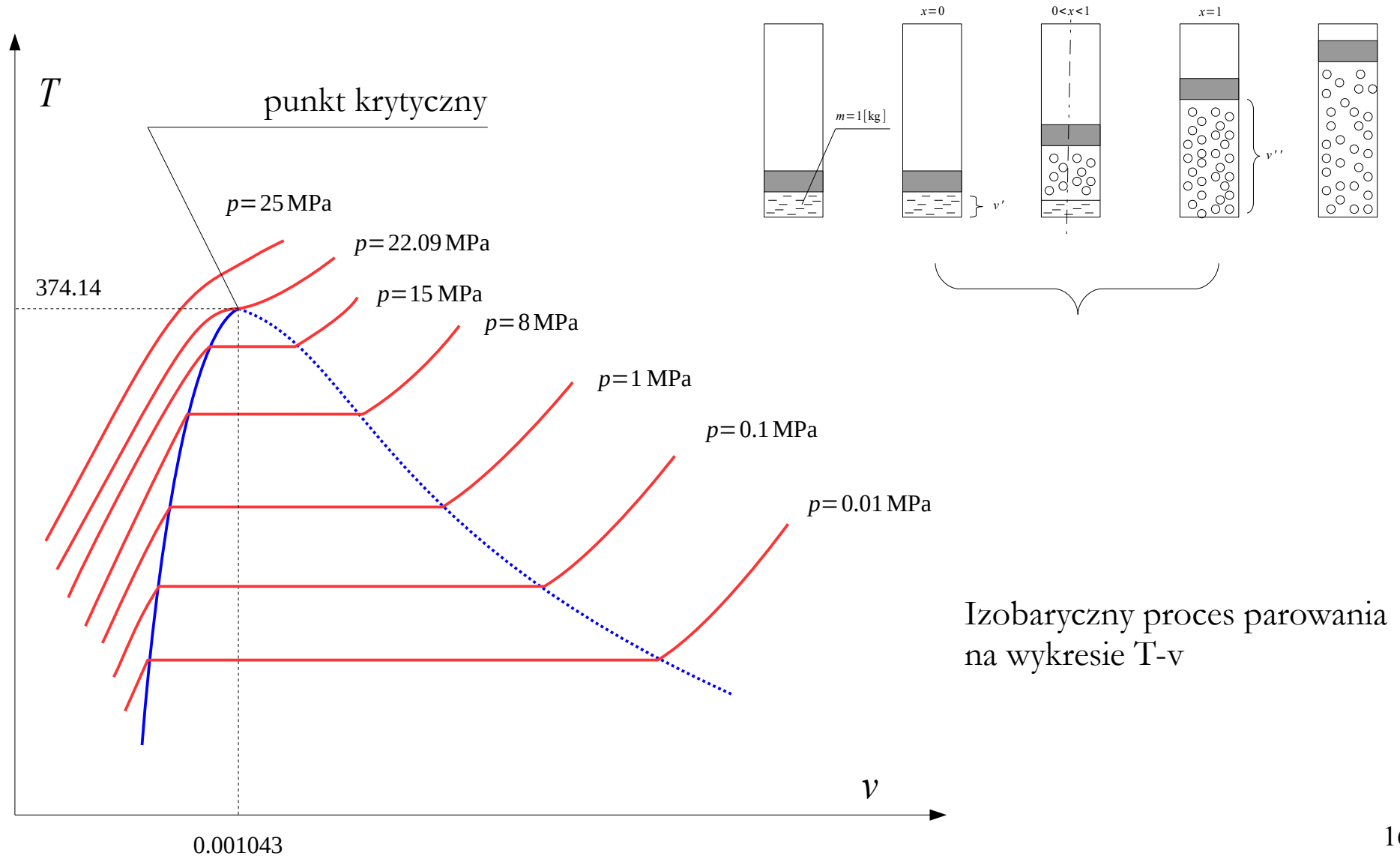


Charakterystyczne wykresy pary

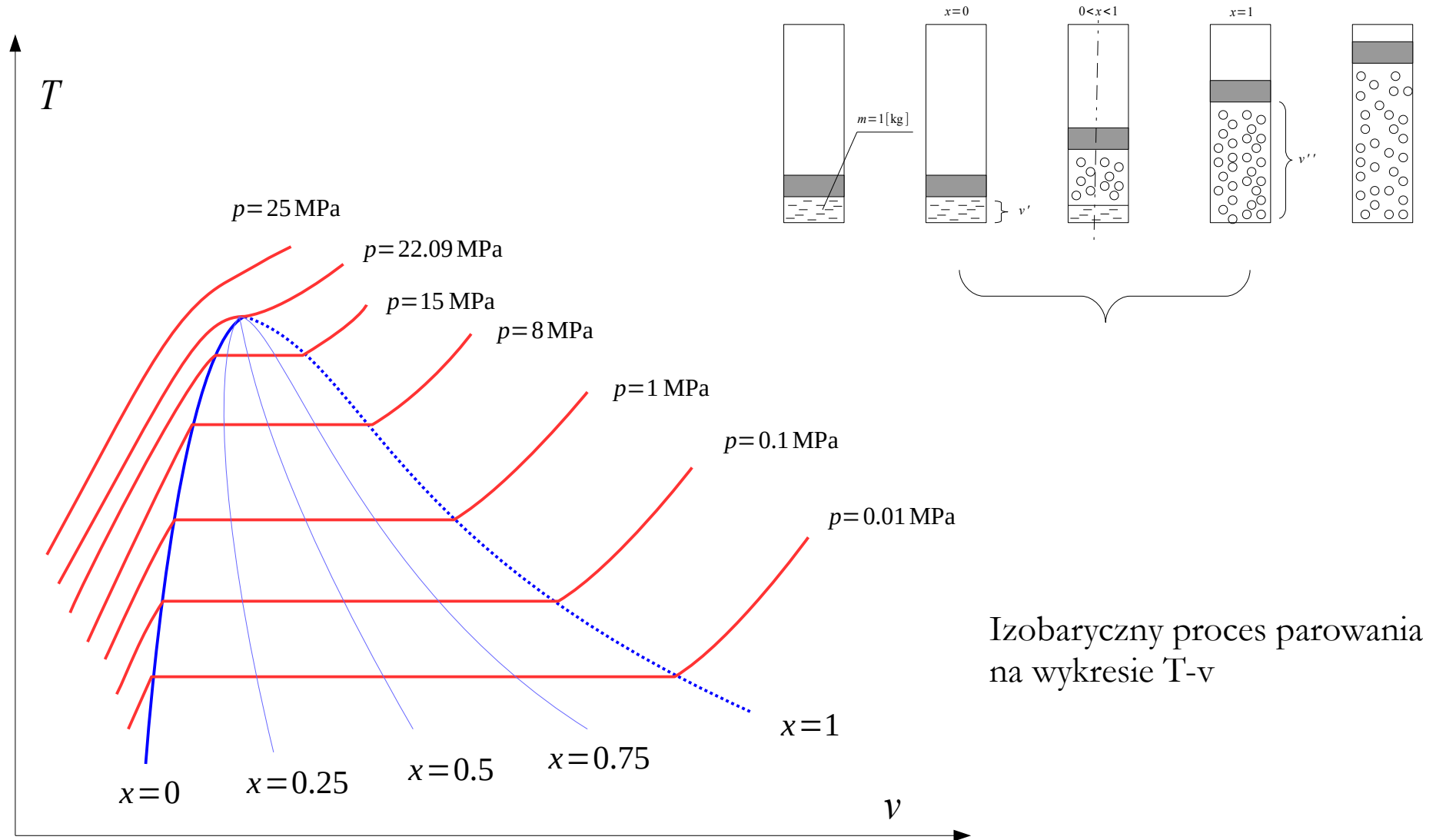


Izobaryczny proces parowania
na wykresie T-v
(dla różnych ciśnień)

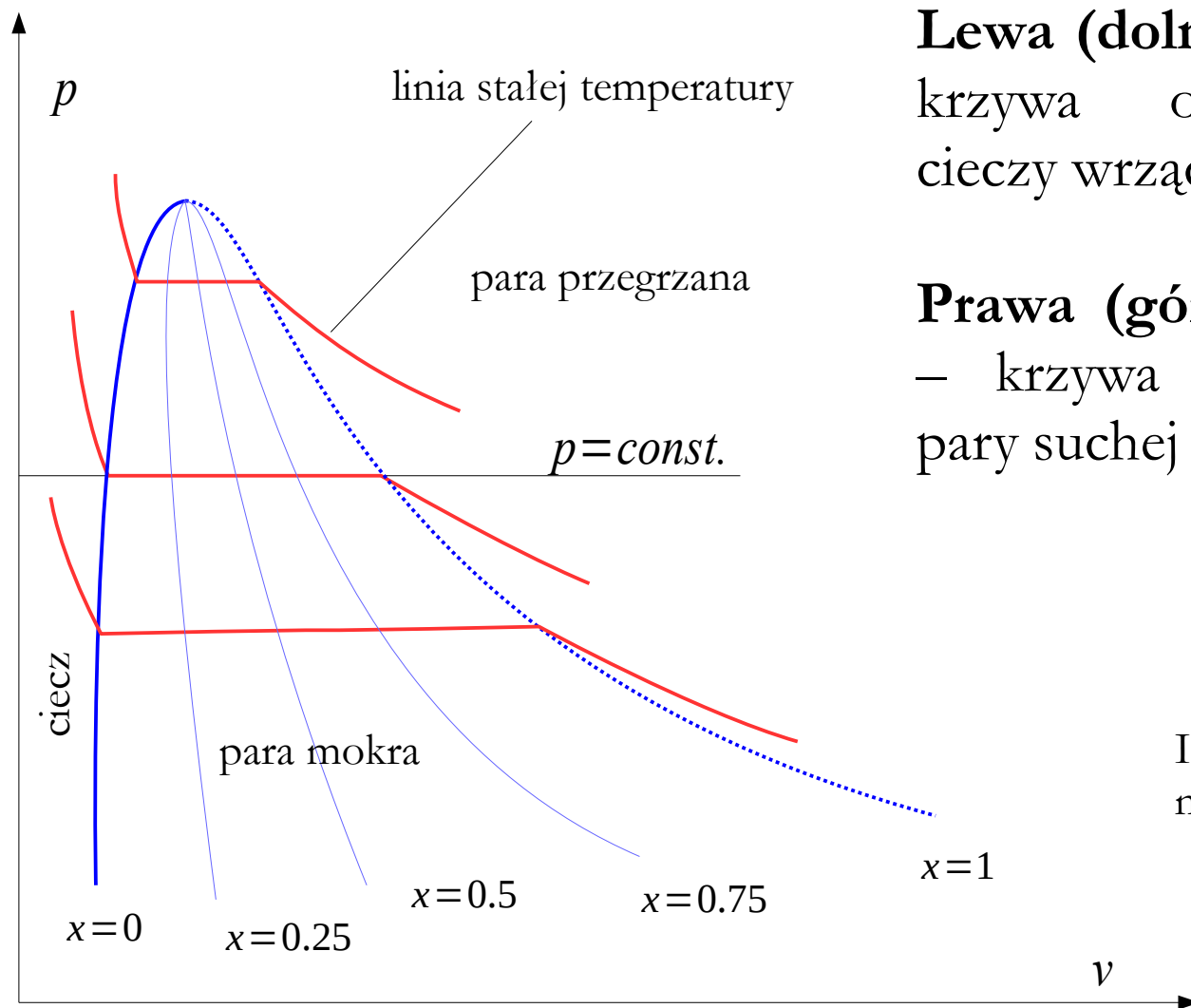
Charakterystyczne wykresy pary



Charakterystyczne wykresy pary



Charakterystyczne wykresy pary

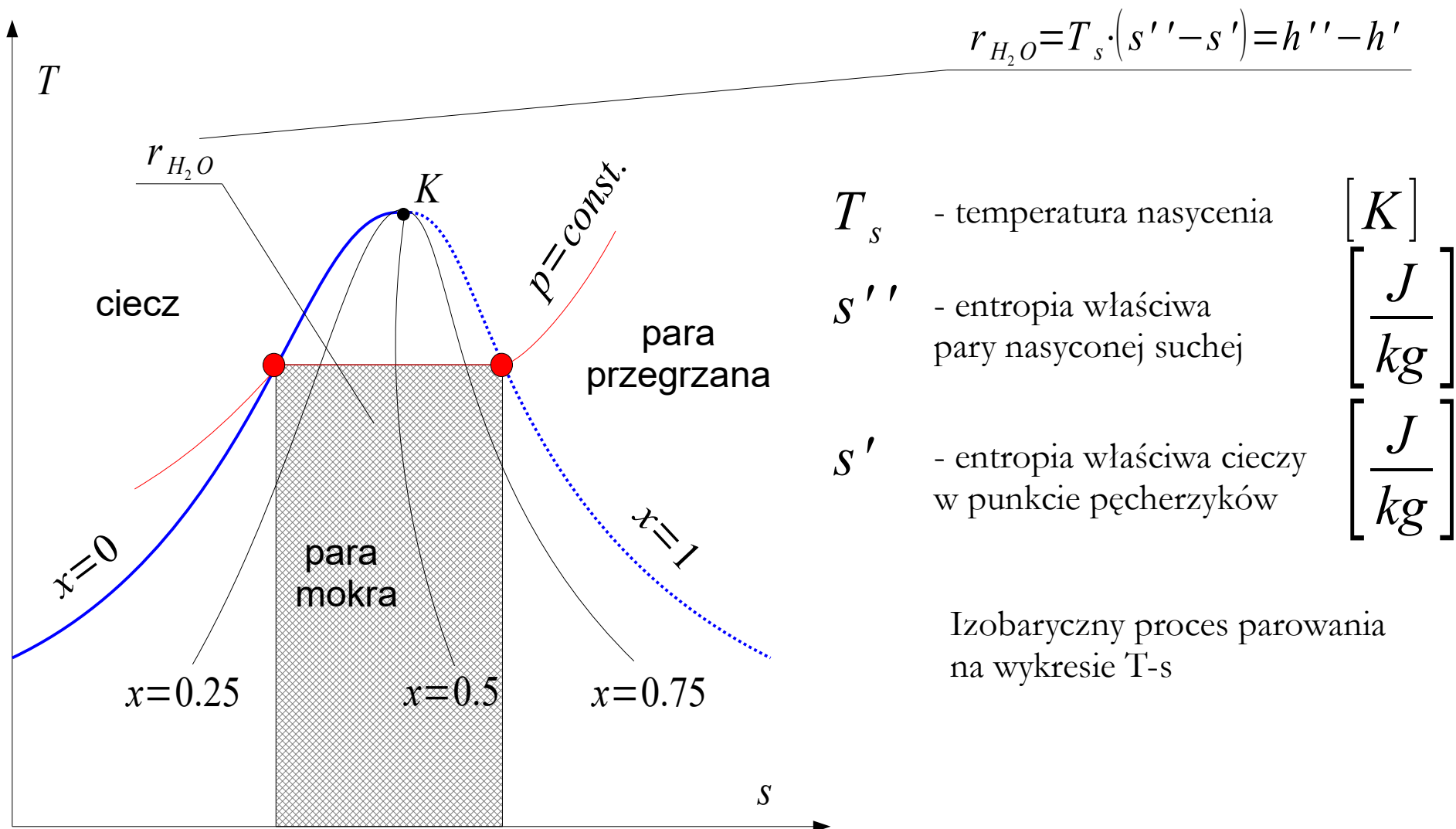


Lewa (dolna) krzywa graniczna – krzywa odpowiadająca stanowi cieczi wrzącej ($x = 0$).

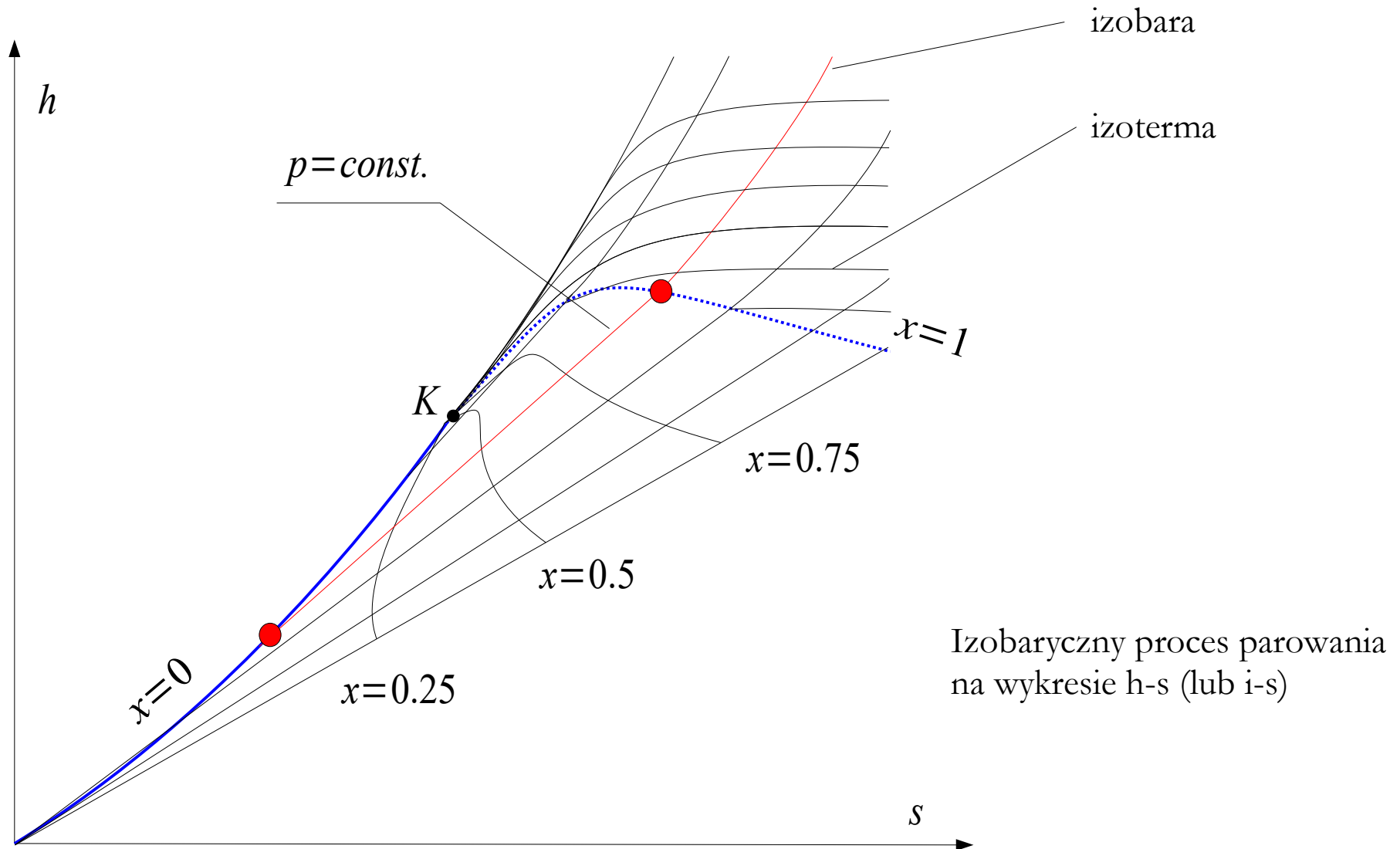
Prawa (górną) krzywa graniczna – krzywa odpowiadająca stanowi pary suchej nasyconej ($x = 1$).

Izobaryczny proces parowania na wykresie p - v

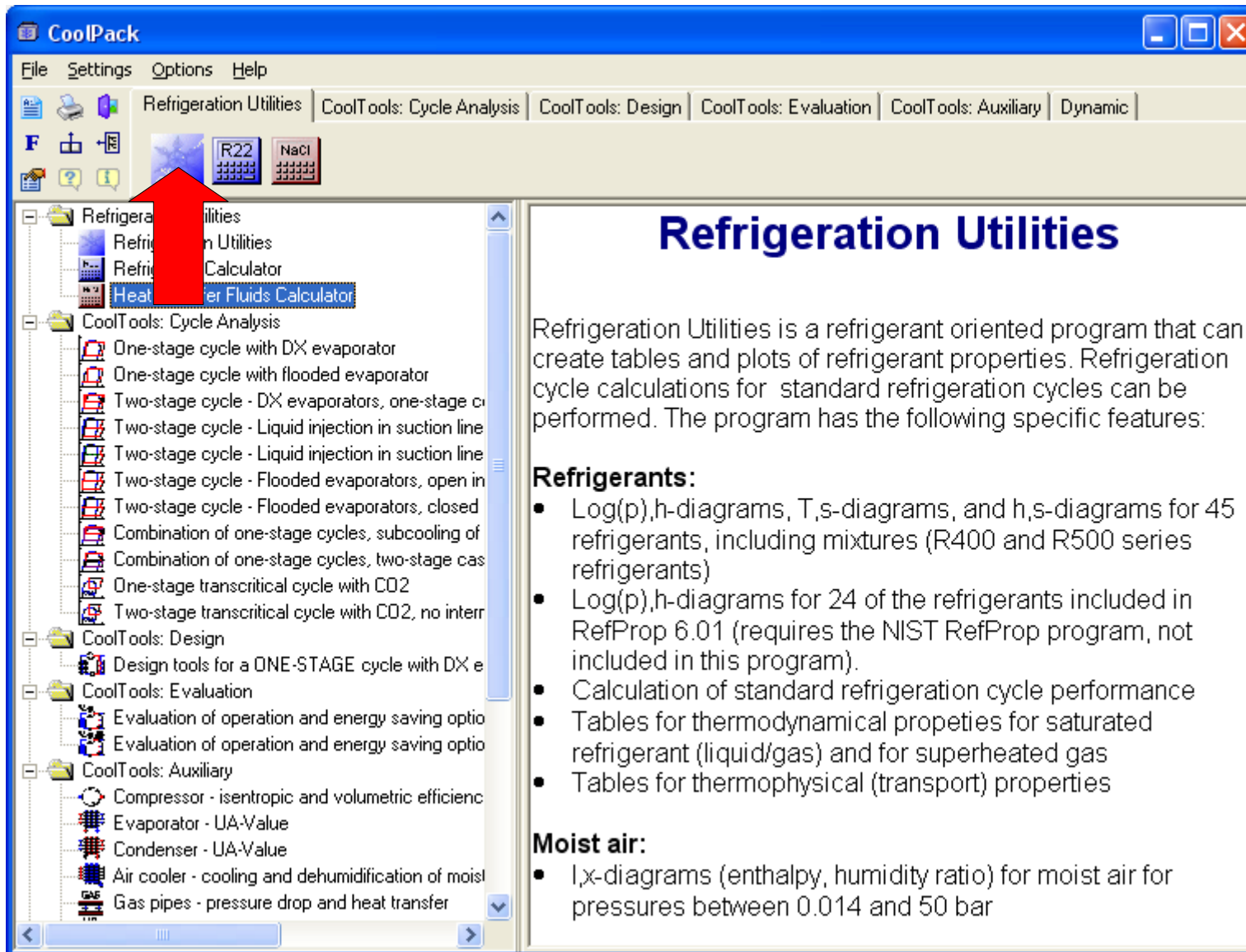
Charakterystyczne wykresy pary



Charakterystyczne wykresy pary



CoolPack



The screenshot shows the CoolPack software window with a menu bar (File, Settings, Options, Help) and a toolbar. The 'Refrigeration Utilities' menu is open, showing a tree view of options. A red arrow points to the 'Refrigeration Utilities' folder in the tree. The main content area displays the title 'Refrigeration Utilities' and a description of the program's capabilities and features.

Refrigeration Utilities

Refrigeration Utilities is a refrigerant oriented program that can create tables and plots of refrigerant properties. Refrigeration cycle calculations for standard refrigeration cycles can be performed. The program has the following specific features:

Refrigerants:

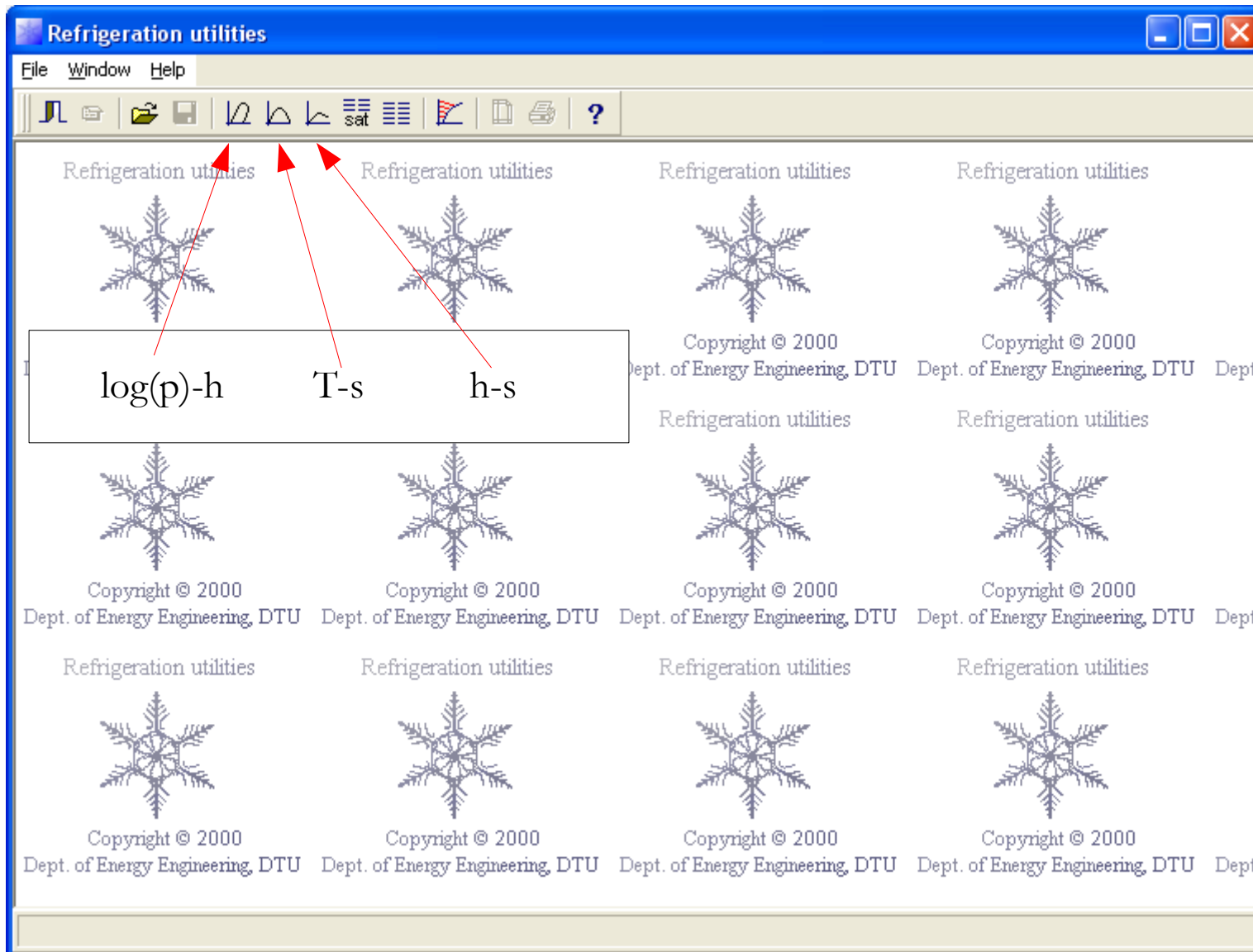
- Log(p),h-diagrams, T,s-diagrams, and h,s-diagrams for 45 refrigerants, including mixtures (R400 and R500 series refrigerants)
- Log(p),h-diagrams for 24 of the refrigerants included in RefProp 6.01 (requires the NIST RefProp program, not included in this program).
- Calculation of standard refrigeration cycle performance
- Tables for thermodynamical properties for saturated refrigerant (liquid/gas) and for superheated gas
- Tables for thermophysical (transport) properties

Moist air:

- I,x-diagrams (enthalpy, humidity ratio) for moist air for pressures between 0.014 and 50 bar

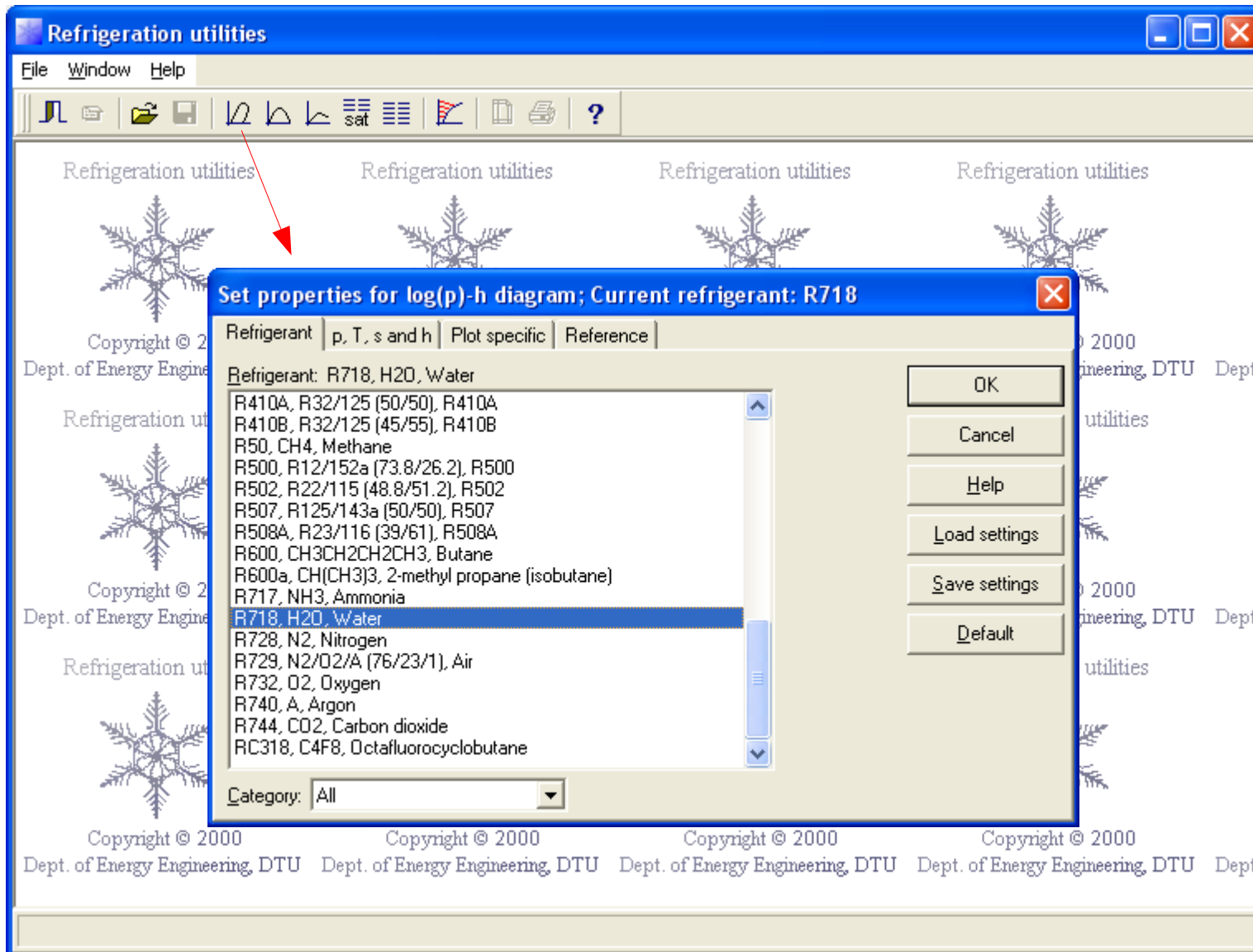
<http://www.ipu.dk/>

CoolPack



<http://www.ipu.dk/>

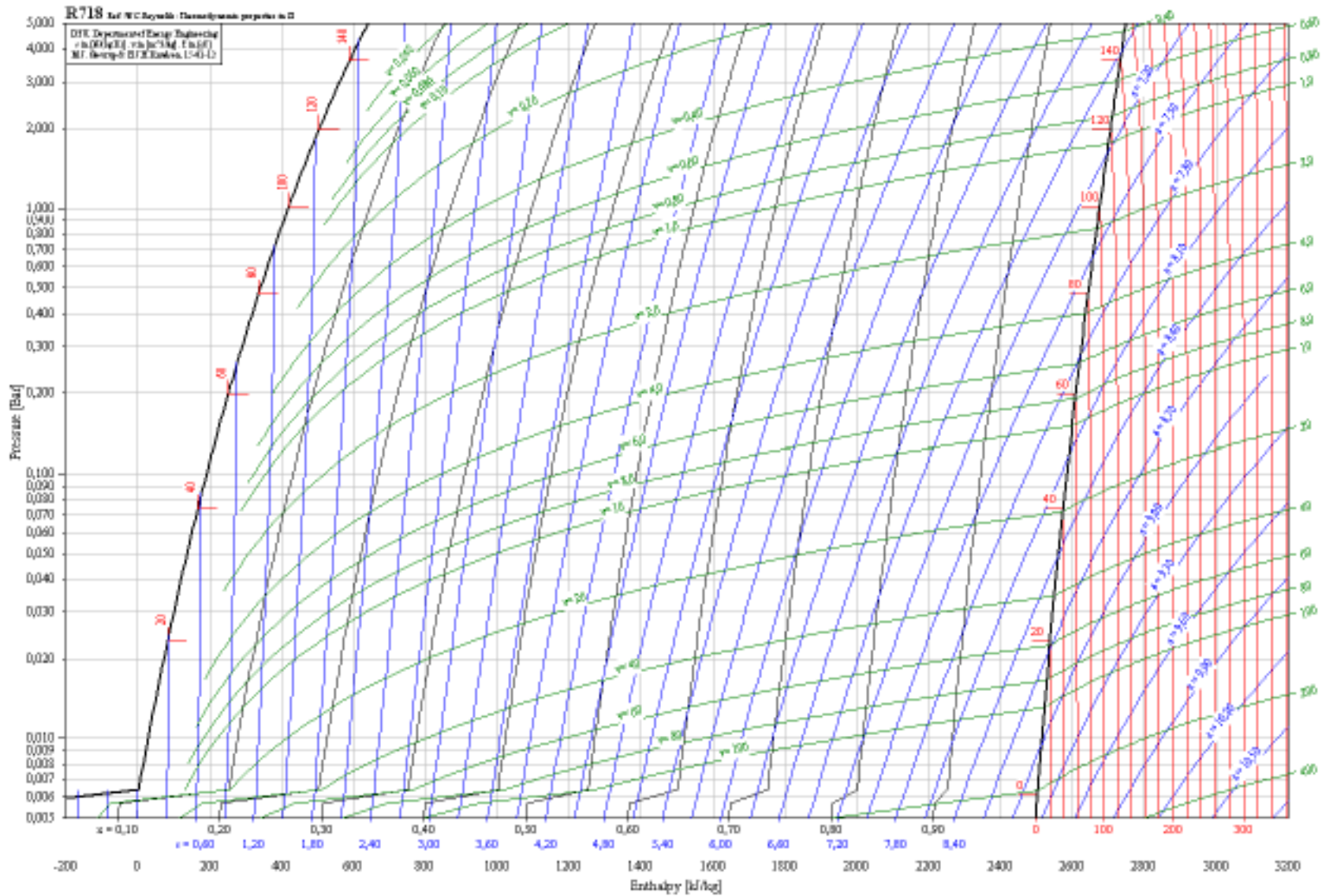
CoolPack



Woda: R718

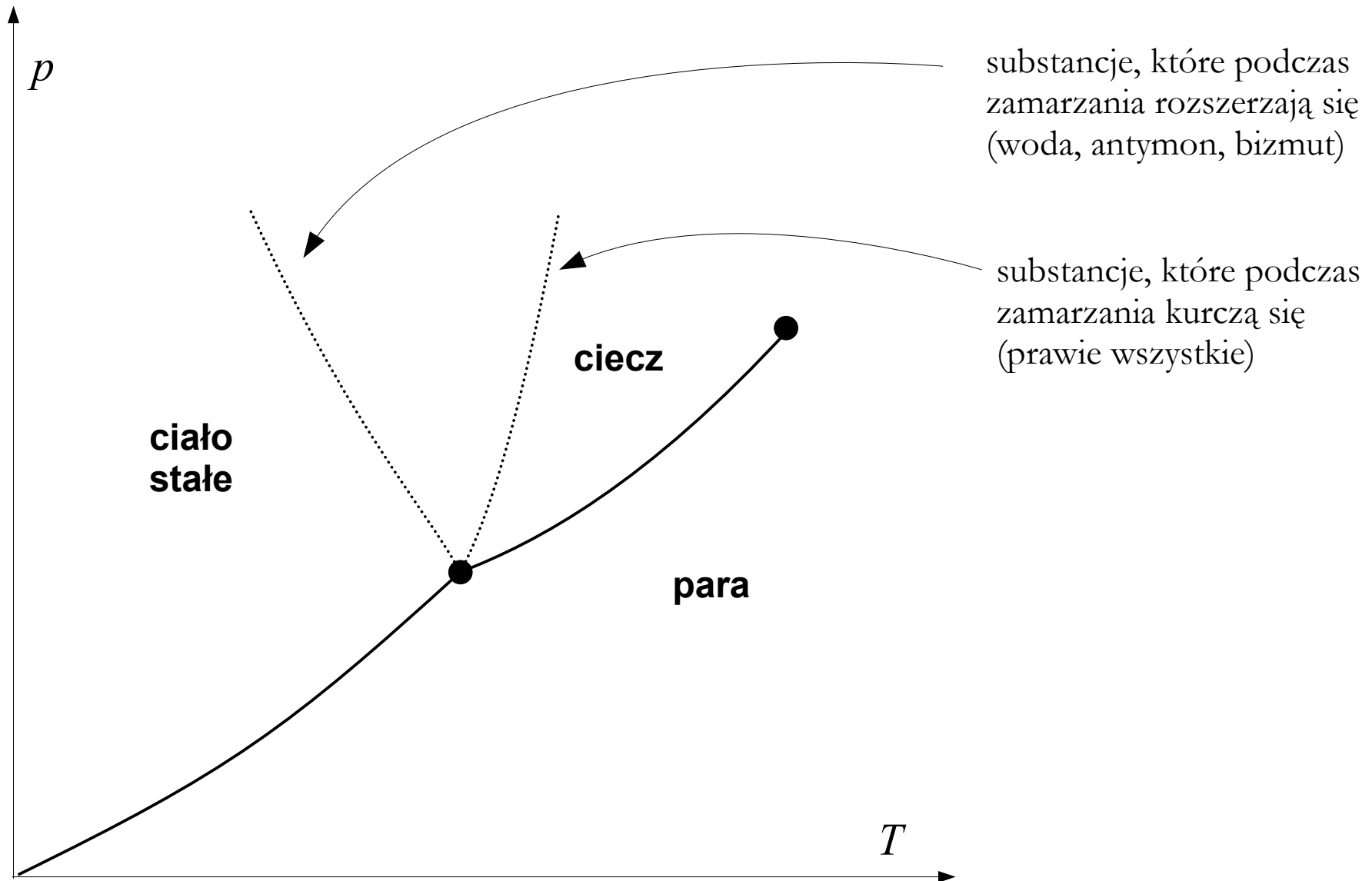
<http://www.ipu.dk/>

CoolPack

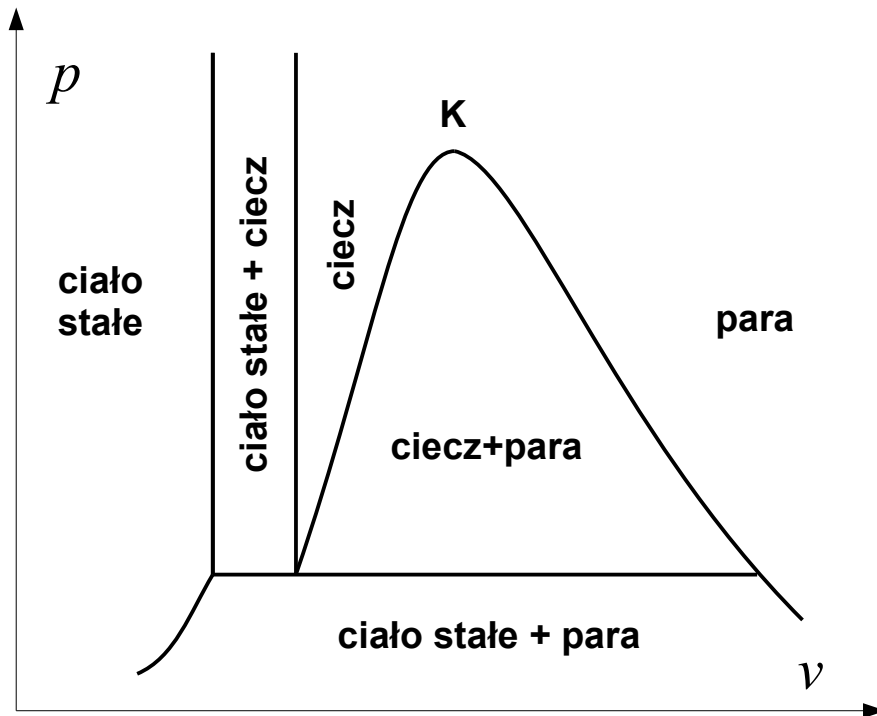


$\log(p)$ -h

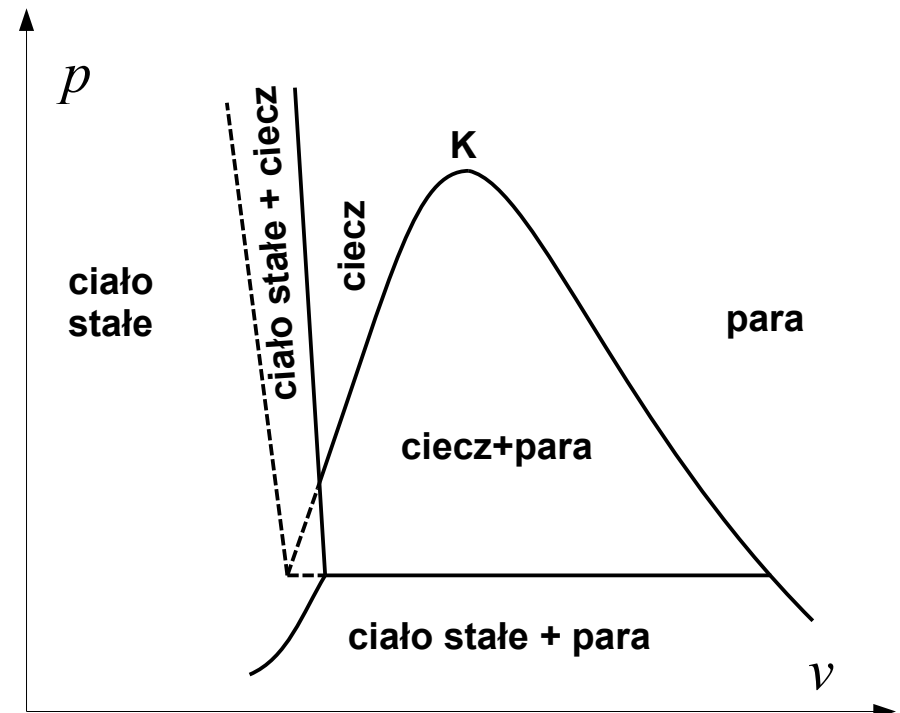
Wpływ rodzaju substancji na wykres fazowy



Wpływ rodzaju substancji na wykres fazowy

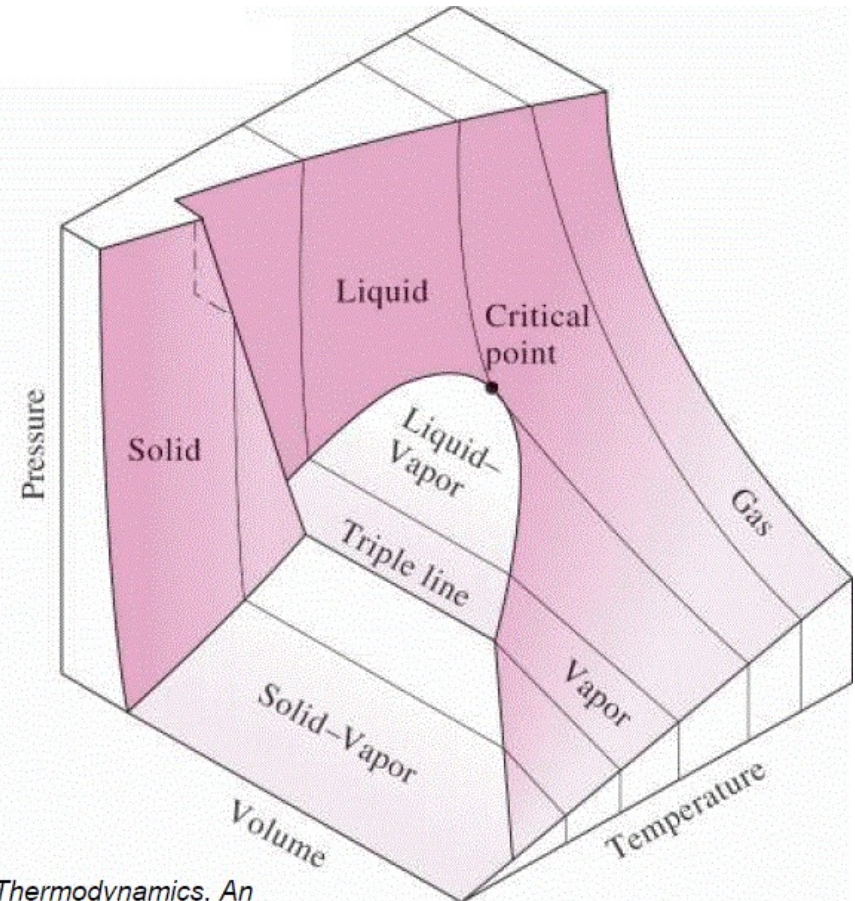
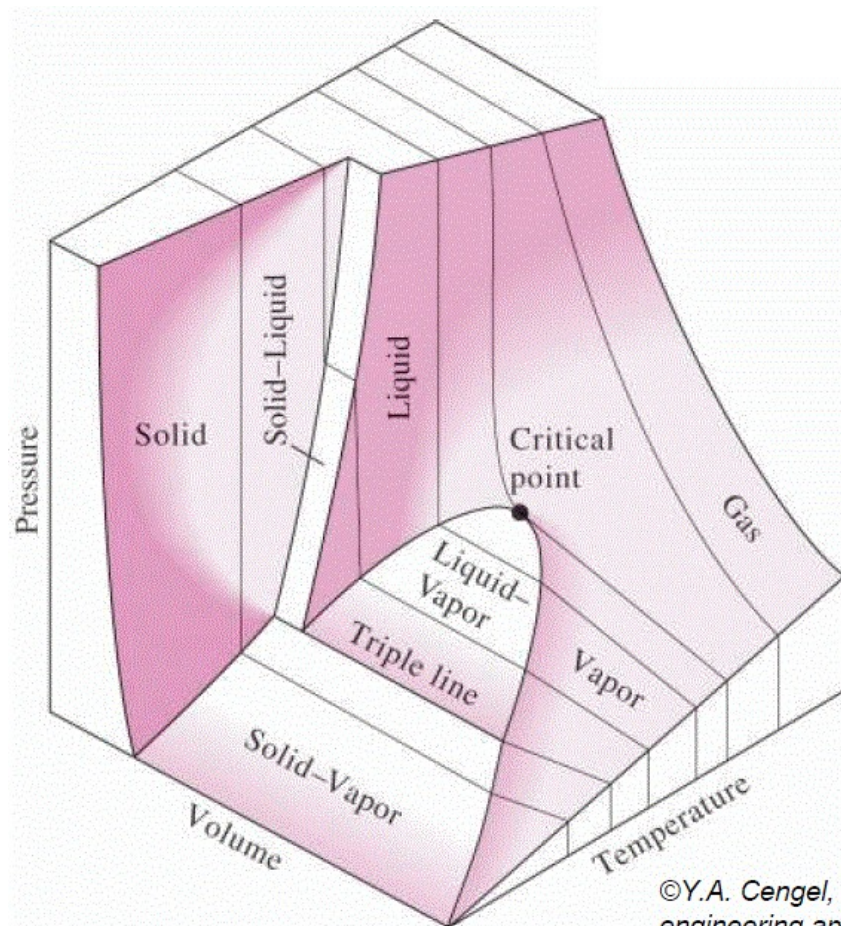


substancje, które podczas zamarzania kurczą się (prawie wszystkie)



substancje, które podczas zamarzania rozszerzają się (woda, antymon, bizmut)

Wpływ rodzaju substancji na wykres fazowy

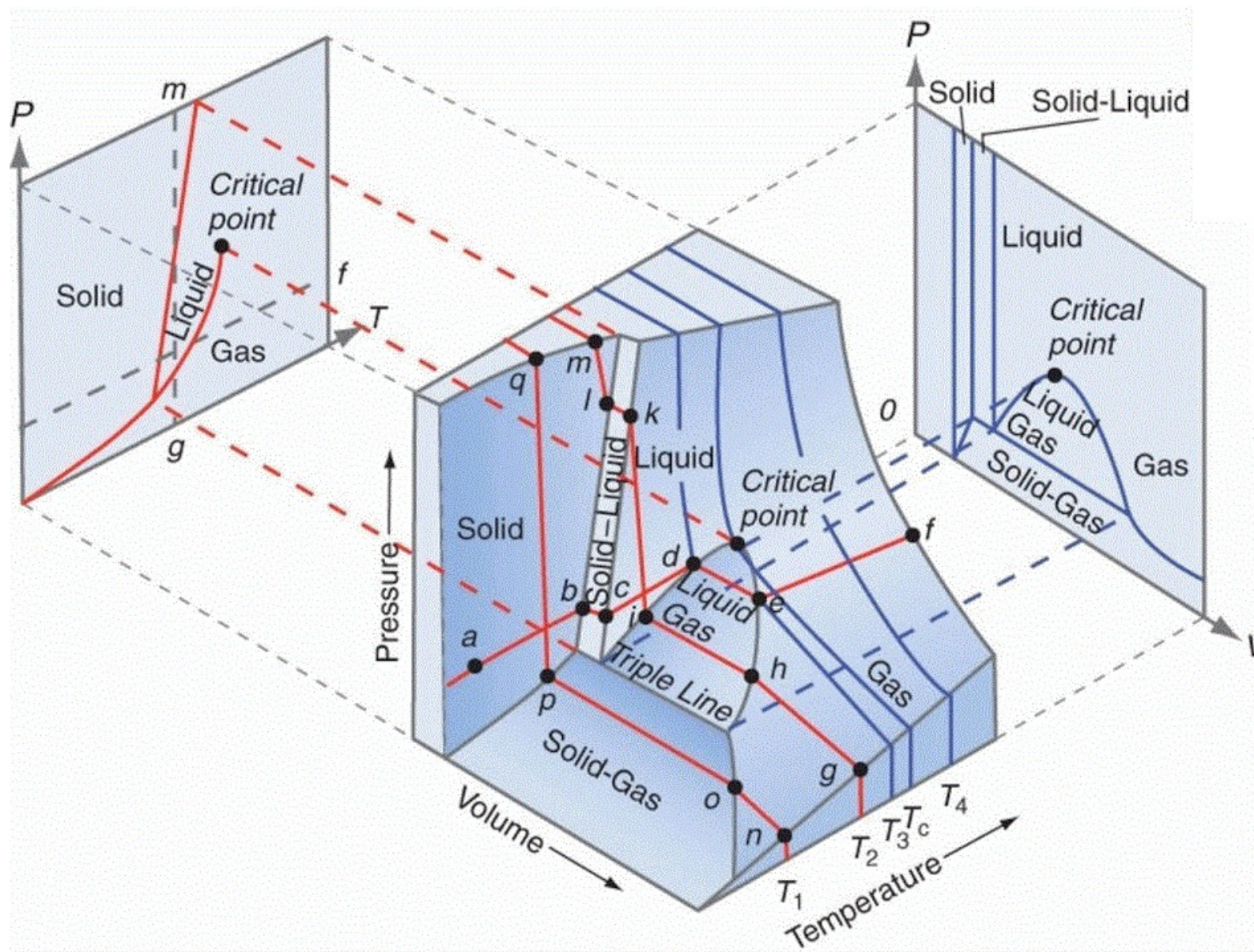


©Y.A. Cengel, M.A. Boles, *Thermodynamics, An engineering approach*, <http://highered.mcgraw-hill.com/>

substancje, które podczas zamarzania kurczą się (prawie wszystkie)

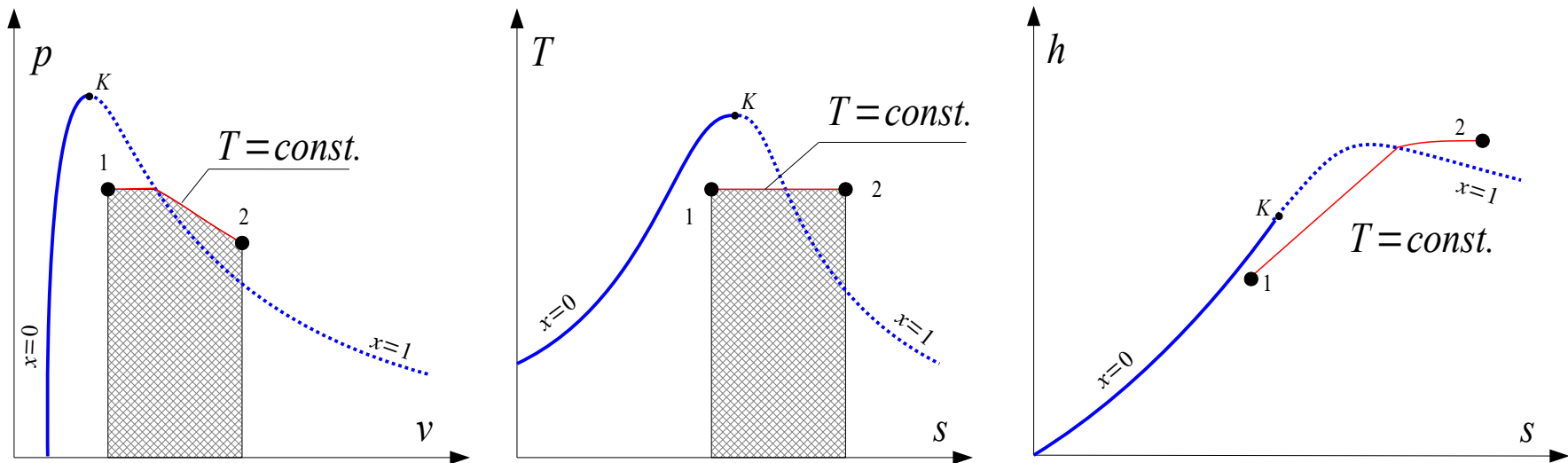
substancje, które podczas zamarzania rozszerzają się (woda, antymon, bizmut)

Wykresy fazowe 3D (p-v-T)



Przemiany charakterystyczne pary

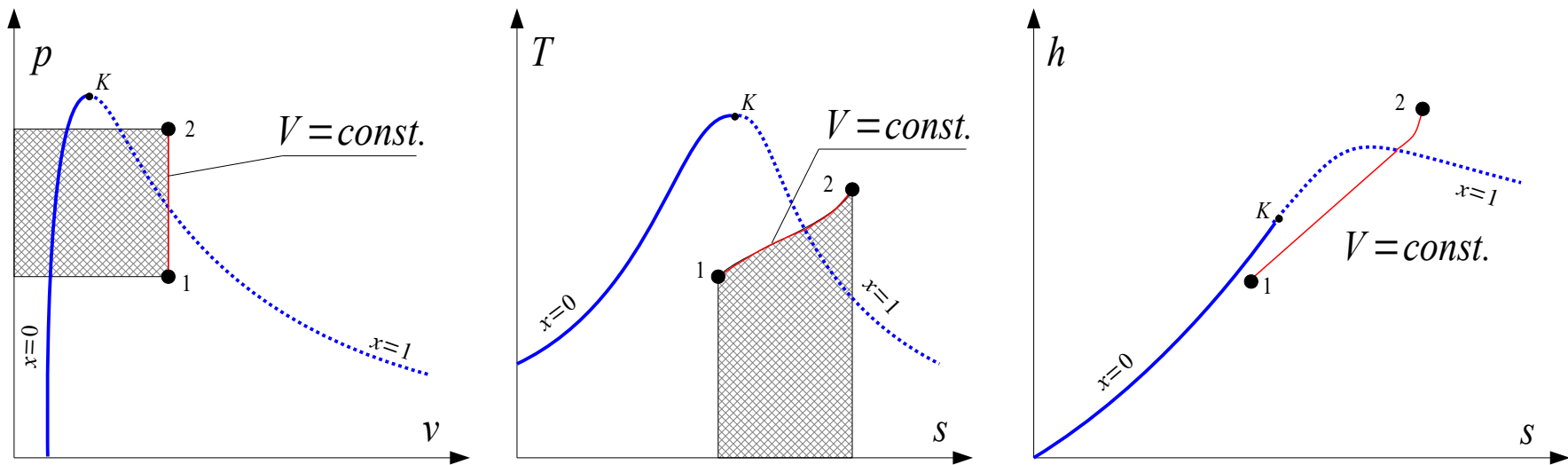
Podczas **izotermicznego** grzania pary nasyconej mokrej zwiększa się jej stopień suchości, objętość właściwa, entalpia właściwa oraz entropia właściwa. Podczas izotermicznego grzania pary przegrzanej zwiększa się jej objętość właściwa, ale maleje ciśnienie.



$$l_{1-2} = q_{1-2} - (u_2 - u_1) \quad q_{1-2} = T \cdot (s_2 - s_1)$$

Przemiany charakterystyczne pary

Podczas **izochorycznego** podgrzewania pary nasyconej mokrej wzrasta jej ciśnienie, temperatura, entalpia i entropia właściwa. Zmiana stopnia suchości zależy natomiast od wartości objętości właściwej: jeżeli objętość właściwa pary nasyconej mokrej jest większa od objętości właściwej krytycznej to stopień suchości zwiększa się, w przeciwnym wypadku stopień suchości zmniejsza się aż do całkowitego skroplenia.

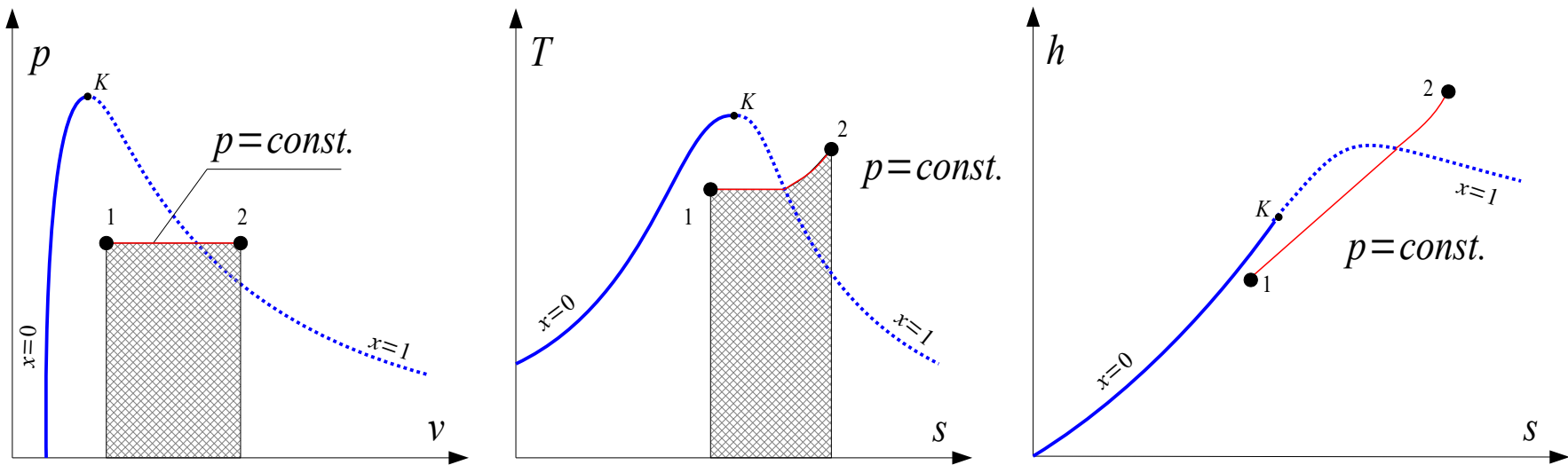


$$l_{1-2} = 0$$

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 - v \cdot (p_2 - p_1)$$

Przemiany charakterystyczne pary

Podczas **izobarycznego** podgrzewania pary nasyconej mokrej wzrasta stopień suchości, objętość właściwa, entalpia i entropia właściwa. Przy izobarycznym podgrzewaniu pary przegrzanej zwiększa się również temperatura pary.

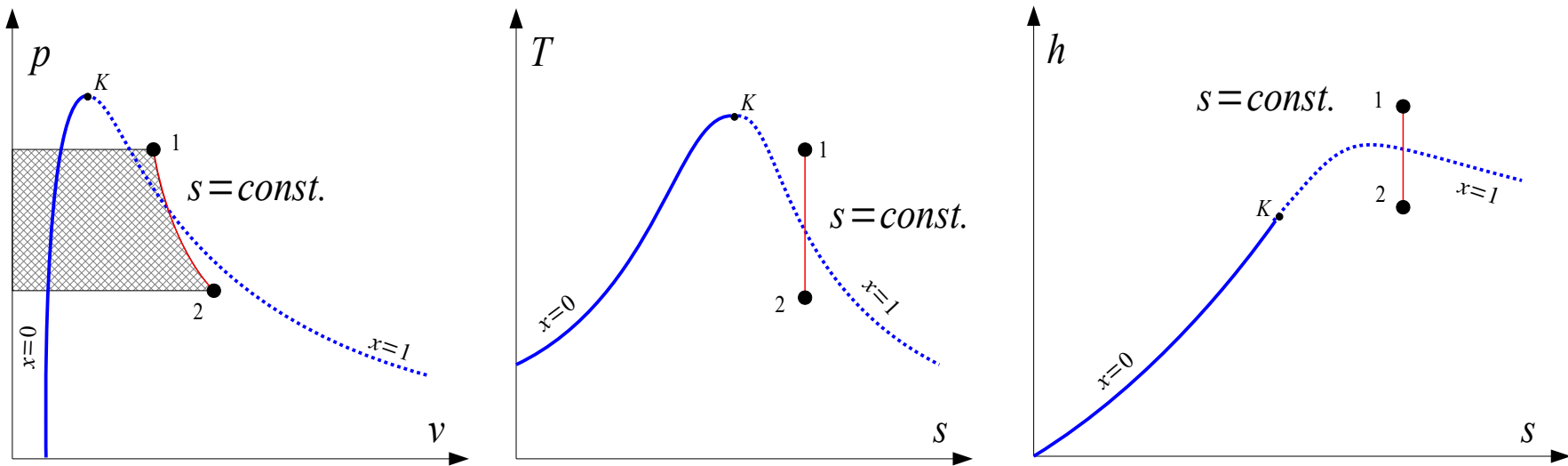


$$l_{1-2} = p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$q_{1-2} = h_2 - h_1$$

Przemiany charakterystyczne pary

Podczas **izentropowego** rozprężania pary zarówno przegrzanej jak i nasyconej mokrej zwiększa się jej objętość właściwa, maleje natomiast temperatura oraz entalpia właściwa. W obszarze pary nasyconej mokrej stopień suchości zależy od wartości entropii właściwej. Jeżeli jest on wyższa od wartości krytycznej to podczas izentropowego rozprężania stopień suchości maleje, w przeciwnym wypadku zaś rośnie.



$$l_{1-2} = u_1 - u_2$$

$$q_{1-2} = 0$$

Ciepło przemiany fazowej

Ciepło przemiany fazowej (ciepło utajone) – ilość ciepła pochłonięta lub oddana w trakcie izobarycznej zmiany fazy.

Ciepło topnienia – ilość energii jaką należy dostarczyć, aby 1 [kg] fazy stałej o temperaturze topnienia (w przypadku wody 0 [°C]) zamienić na fazę ciekłą o tej samej temperaturze. Wymiarem ciepła topnienia w układzie SI jest [J/kg].

$$Q = m \cdot r_s$$

Q - ciepło potrzebne do stopienia ciała [J]

m - masa substancji [kg]

r_s - jednostkowe ciepło topnienia danej substancji $\left[\frac{J}{kg} \right]$

Ciepło przemiany fazowej

Ciepło parowania – ilość energii jaką należy dostarczyć, aby 1 [kg] cieczy zamienić na parę nasyconą o tej samej temperaturze (w przemianie izotermicznej). Wymiarem ciepła parowania w układzie SI jest [J/kg]. Ciepło parowania w dużym stopniu zależy od temperatury, dlatego przy wyznaczaniu ciepła parowania należy zawsze podawać temperaturę, w której odbywa się pomiar. Ciepło parowania maleje ze wzrostem temperatury i wynosi zero dla temperatury krytycznej.

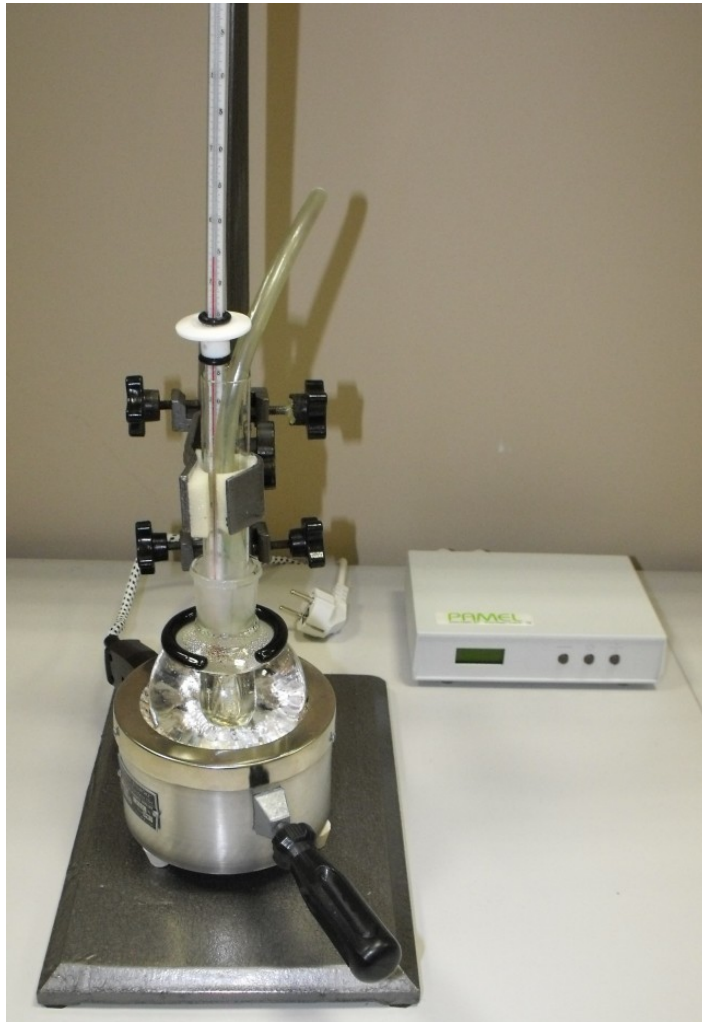
$$Q = m \cdot r_s$$

Q - ciepło potrzebne do odparowania ciała [J]

m - masa substancji [kg]

r_s - jednostkowe ciepło parowania danej substancji $\left[\frac{J}{kg} \right]$

Ciepło przemiany fazowej

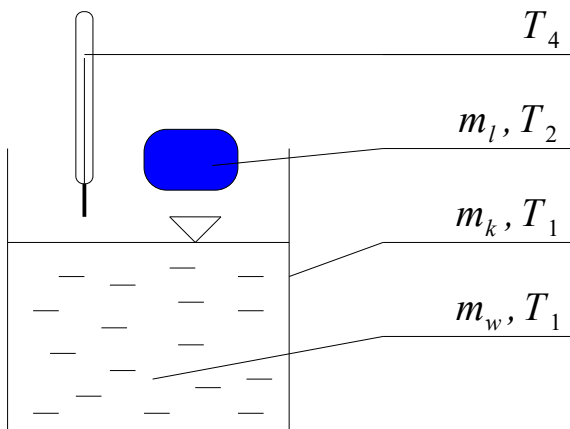


Stanowisko do wyznaczania temperatury topnienia.

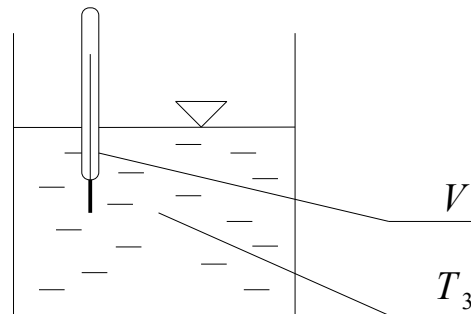


Stanowisko do wyznaczania temperatury wrzenia.

Bilans ciepła w przemianie fazowej



$$\Delta Q_l + \Delta Q_{w(l)} = \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_t$$



Założenie:

- początkowa temperatura lodu wynosi 0 [°C]

$$\Delta Q_l = m_l \cdot r_{H_2O}$$

$$\Delta Q_{w(l)} = m_l \cdot c_w \cdot (T_3 - T_2)$$

$$\Delta Q_w = m_w \cdot c_w \cdot (T_1 - T_3)$$

$$\Delta Q_k = m_k \cdot c_k \cdot (T_1 - T_3)$$

$$\Delta Q_t = V \cdot R \cdot (T_4 - T_3)$$

- ciepło pobrane na stopienie lodu

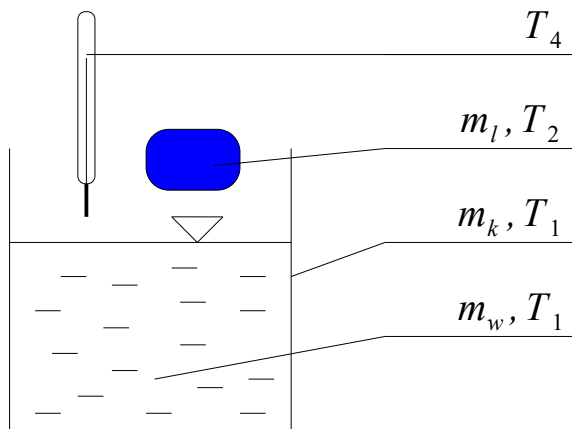
- ciepło pobrane na podgrzanie wody polodowej

- ciepło oddane przez wodę

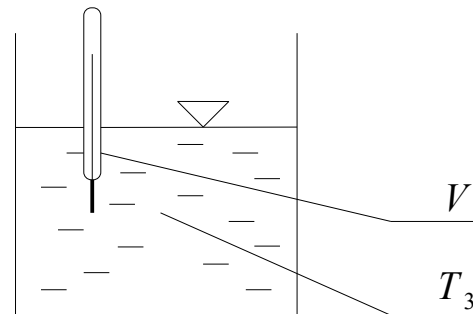
- ciepło oddane przez kalorymetr

- ciepło oddane przez termometr

Bilans ciepła w przemianie fazowej



$$\Delta Q_l + \Delta Q_{w(l)} = \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_t$$



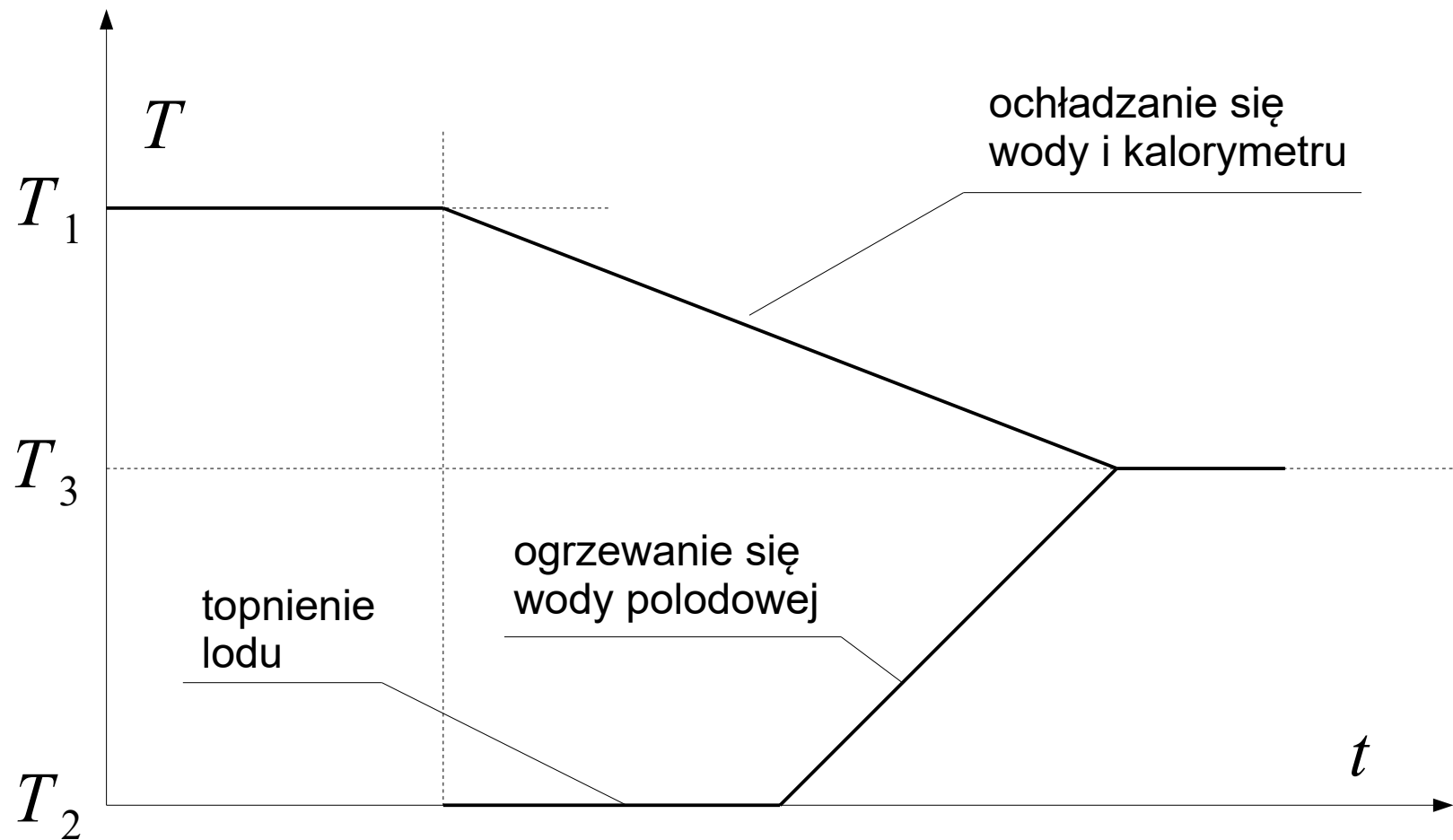
Założenie:

- początkowa temperatura lodu wynosi 0 [°C]

$$m_l \cdot r_l + m_l \cdot c_w \cdot (T_3 - T_2) = m_w \cdot c_w \cdot (T_1 - T_3) + m_k \cdot c_k \cdot (T_1 - T_3) + V \cdot R \cdot (T_4 - T_3)$$

$$r_{H_2O} = \frac{m_w \cdot c_w \cdot (T_1 - T_3) + m_k \cdot c_k \cdot (T_1 - T_3) + V \cdot R \cdot (T_4 - T_3) - m_l \cdot c_w \cdot (T_3 - T_2)}{m_l}$$

Bilans ciepła w przemianie fazowej



Wykres zmian temperatur układu (bez uwzględnienia termometru)

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Równanie Clausiusa-Clapeyrona – równanie opisujące zależność między zmianą ciśnienia a zmianą temperatury wzdłuż krzywej fazowej przemiany fazowej dla układu jednoskładnikowego.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_s}{T \cdot \Delta v}$$

dp/dT - pochodna ciśnienia po temperaturze w warunkach równowagi przemiany fazowej

r_s - ciepło przemiany fazowej danej substancji $[J/kg]$

T - temperatura $[K]$

Δv - zmiana objętości właściwej w wyniku przemiany fazowej $\left[\frac{m^3}{kg} \right]$

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_s}{T \cdot \Delta v}$$



$$\Delta v = v_g - v_c \approx v_g$$

objętość pary
powstałej z cieczy

objętość cieczy,
z której powstała para

$$v_c \approx 0$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_s}{T \cdot v_g}$$



$$v_g = \frac{R_i \cdot T}{p}$$

wariant dla 1 kilograma substancji

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_s \cdot p}{R_i \cdot T^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{r_s}{R_i} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dp}{p} = \frac{r_s}{R_i} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad / \int$$

$$\ln p \Big|_{p_0}^p = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \frac{1}{T} \Big|_{T_0}^T$$

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

z równania można wyznaczyć T, p lub r_s

indeks dolny 0 oznacza parametr w warunkach normalnych (referencyjnych):

$$T_0 = 273,15 \text{ [K]} = 0 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$p_0 = 101325 \text{ [Pa]} = 1 \text{ [atm]}$$

- temperatura wrzenia cieczy przy danym ciśnieniu:

$$T = \frac{1}{-\frac{R_i}{r_s} \cdot (\ln p - \ln p_0) + \frac{1}{T_0}}$$

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

- ciśnienie wrzenia cieczy
przy danej temperaturze:

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\frac{p}{p_0} = \exp \left[-\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

$$p = p_0 \cdot \exp \left[-\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

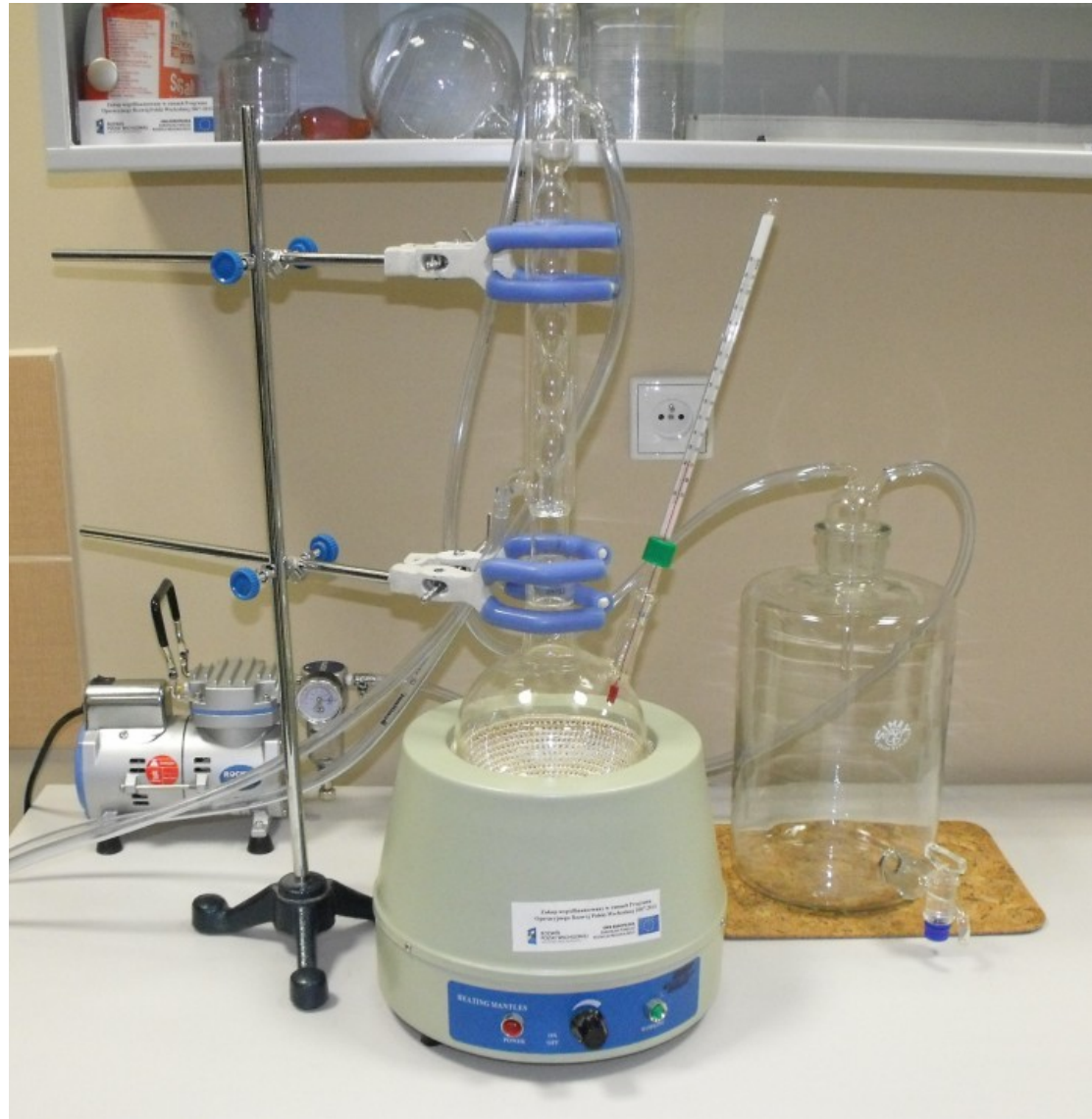
- ciepło parowania w danej
temperaturze i przy danym ciśnieniu

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$r_s = \frac{-R_i \cdot \left(\ln \frac{p}{p_0} \right)}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}}$$

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

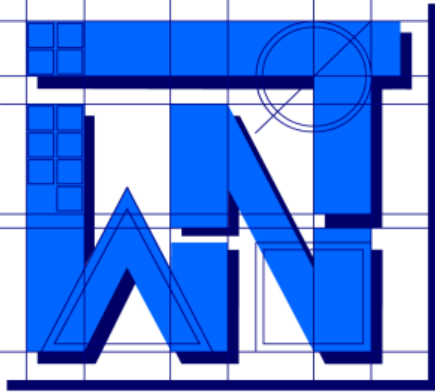
Stanowisko do wyznaczenia krzywej parowania wody i określania jej ciepła parowania.



Podsumowanie

Zagadnienia:

Faza, wykres fazowy wody, punkty charakterystyczne wykresu fazowego, ciała krystaliczne i bezpostaciowe, izobaryczny proces parowania, para nasycona (mokra, sucha) i nienasycona, wrzenie, stopień suchości pary mokrej, podstawowe parametry pary mokrej, charakterystyczne wykresy pary, CoolPack, wpływ rodzaju substancji na wykres fazowy, wykresy fazowe 3D (p-v-T), przemiany charakterystyczne pary, ciepło przemiany fazowej, ciepło topnienia, ciepło parowania, bilans ciepła w przemianie fazowej, równanie Clausiusa-Clapeyrona.



UNIVERSITY OF WARMIA AND MAZURY IN OLSZTYN
The Faculty of Technical Sciences
POLAND, 10-957 Olsztyn, M. Oczapowskiego 11
tel.: (48)(89) 5-23-32-40, fax: (48)(89) 5-23-32-55
URL: <http://www.uwm.edu.pl/edu/sobieski/> (in Polish)



Dziękuję za uwagę

Wojciech Sobieski

Olsztyn, 2013-2022