Transformări de fază

Prof. Costin-Ionuț Dobrotă
COLEGIUL NAȚIONAL „DIMITRIE CANTEMIR” ONEȘTI
Ianuarie, 2016
http://fizicaliceu.wikispaces.com

Transformări de fază

1. Stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă. Călduri latente
2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor
3. Vaporizarea și condensarea
   - Vaporizarea în vid
   - Vaporizarea în atmosferă gazoasă. Viteza de evaporare
   - Fierberea
4. Topirea și solidificarea
5. Sublimarea și desublimarea
6. Starea triplă a substanței. Definirea Kelvinului

1. Stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă

GAZ

Proprietăți:

- Densități mici
- Ușor de comprimat
- Agitația termică: mișcări dezordonate
- Distanțe mari între molecule
- Forțe intermoleculare mici

LICHID

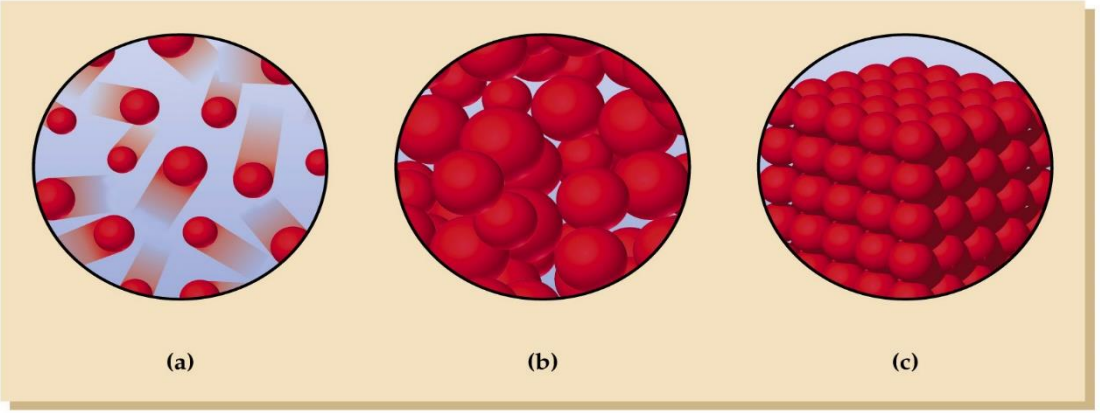
Proprietăți:

- Densități medii
- Incompresibil
- Agitația termică: ordine locală
- Distanțe medii între molecule
- Forțe intermoleculare mari

SOLID

Proprietăți:

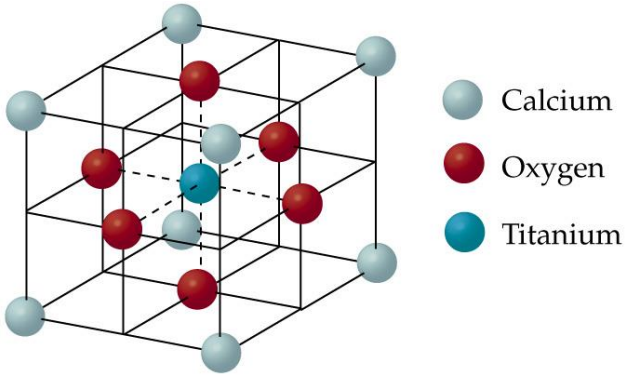
- Densități mari
- Cristaline sau amorfe
- Agitația termică: oscilații ale atomilor
- Distanțe mici între molecule
- Forțe intermoleculare mari

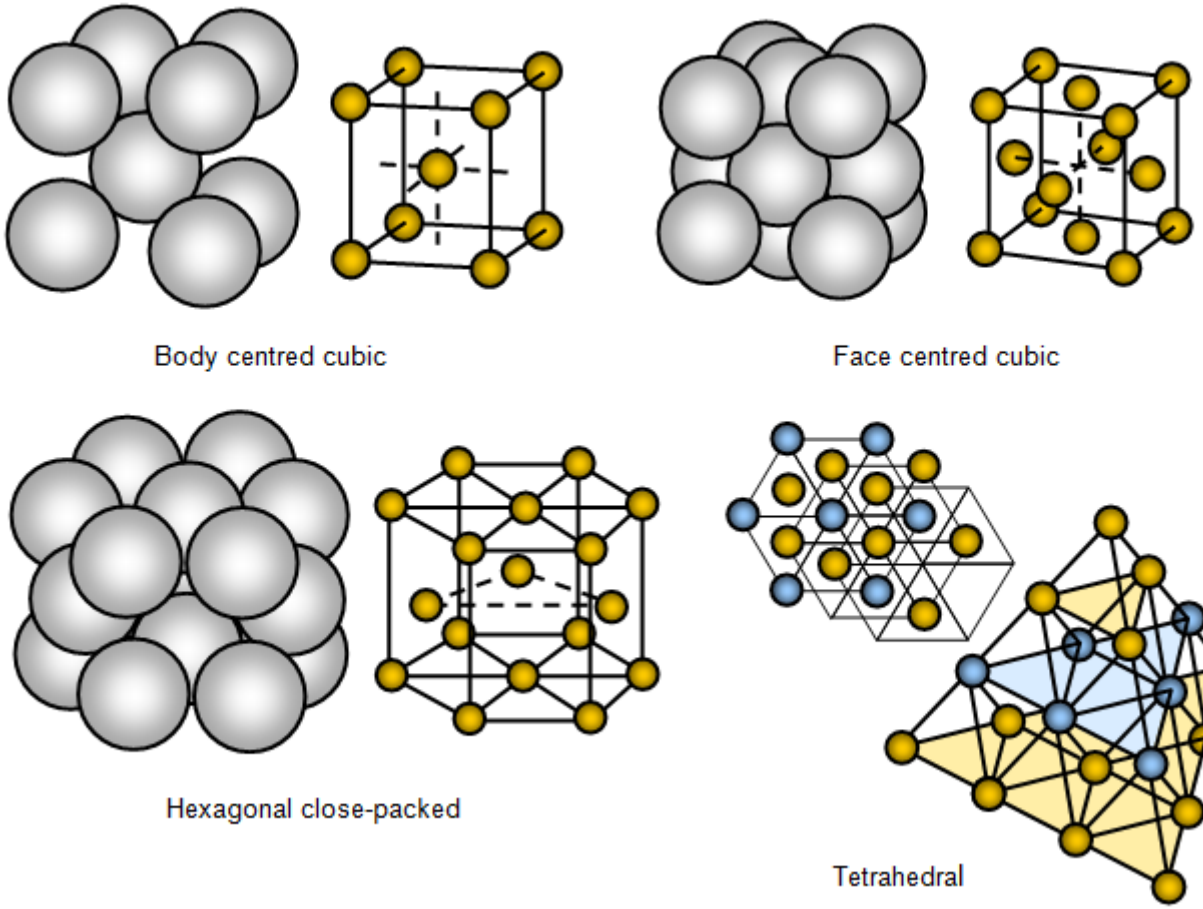


1. Stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă

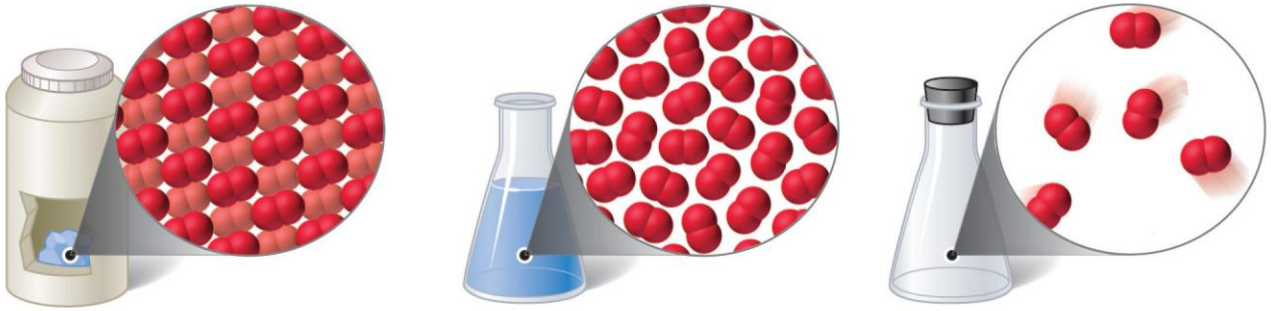
Solide:

- **Cristaline**
- Amorfe





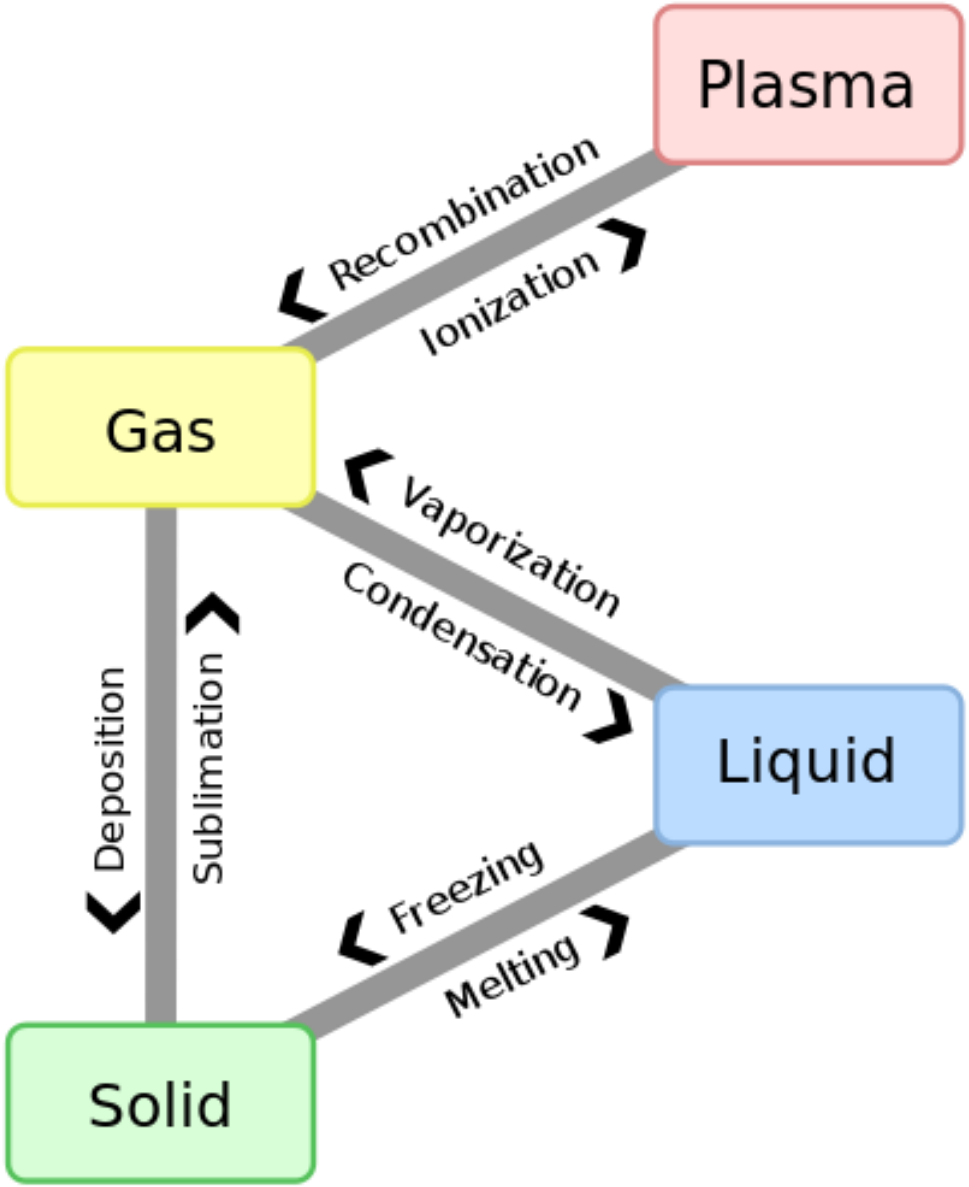
http://www.schoolphysics.co.uk/age16-19/Properties%2520of%2520matter/Elasticity/text/Structure_of_solids/index.html



(a) $O_2(s)$ (b) $O_2(l)$ (c) $O_2(g)$

http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s14-01-gaseous-elements-and-compounds.html

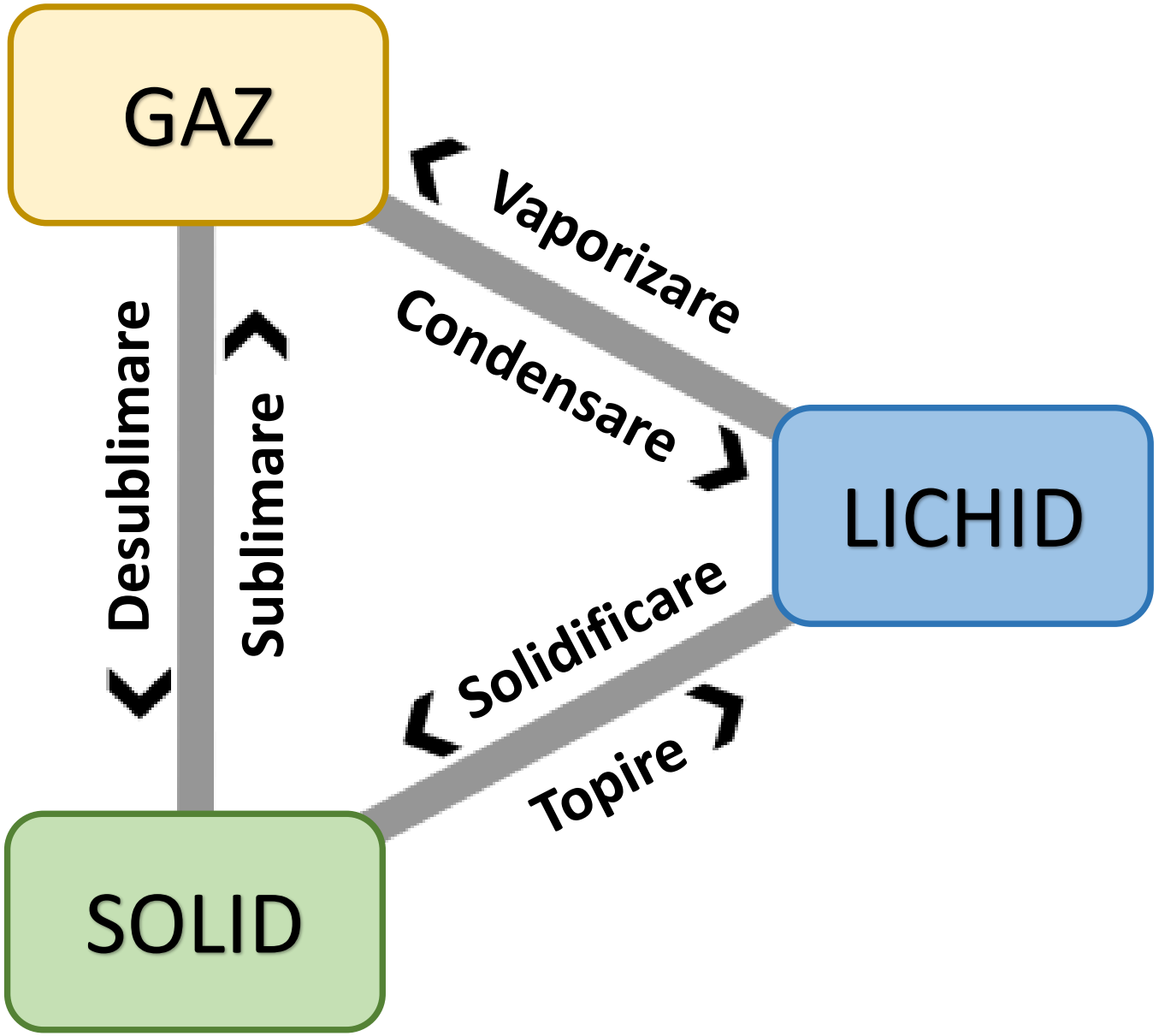
1. Stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă



Argon în stare solidă, lichidă și gazoasă

https://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition

1. Stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă



<u>Def</u>: Transformarea de fază de ordinul I: trecerea substanței dintr-o fază în alta, însoțită de schimb de ***căldură*** cu mediul exterior. Transformările de stare de agregare sunt transformări de fază de ordinul I.

<u>Substanța primește căldură în</u>:

- Topire
- Vaporizare
- Sublimare

<u>Substanța cedează căldură în</u>:

- Solidificare
- Condensare
- Desublimare

1. Stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă. Călduri latente

Def: **Căldura latentă specifică (λ)** este căldura necesară unității de masă dintr-o substanță pentru a trece dintr-o stare de agregare în alta (constantă de material).

$$\lambda = \frac{Q}{m}, \quad [\lambda]_{SI} = 1\frac{J}{kg}$$

$$\lambda_{vaporizare} = \lambda_{condensare}$$

$$\lambda_{topire} = \lambda_{solidificare}$$

$$\lambda_{sublimare} = \lambda_{desublimare}$$

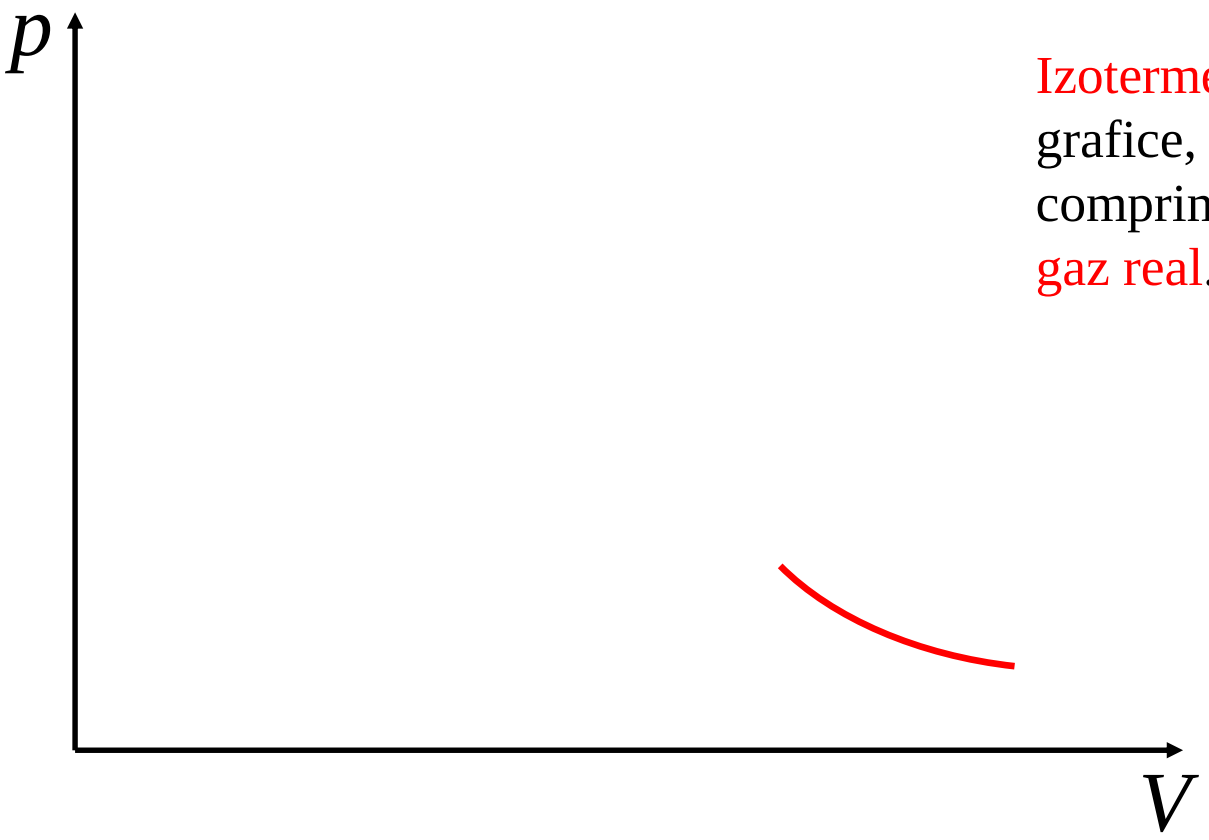
$$\lambda_{sublimare} = \lambda_{topire} + \lambda_{vaporizare}$$

Substanța	Temperatura de topire (°C)	Căldura latentă de topire (kJ/kg)	Temperatura de fierbere (°C)	Căldura latentă de vaporizare (kJ/kg)
Apa	**0**	334	**100**	2265
Alcool etilic	–114	108	78,3	855
Oxigen	–219	13,9	–183	213
Azot	–210	25,7	–196	200
Heliu	–272,2 (0,95K)	3,45	**–268,93 (4K)**	21
Fier	1530	270	3050	58

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor

Izotermele lui Andrews sunt reprezentări grafice, în coordonate p – V, obținute prin comprimarea la temperatură constantă a unui gaz real. (Andrews: CO_2)

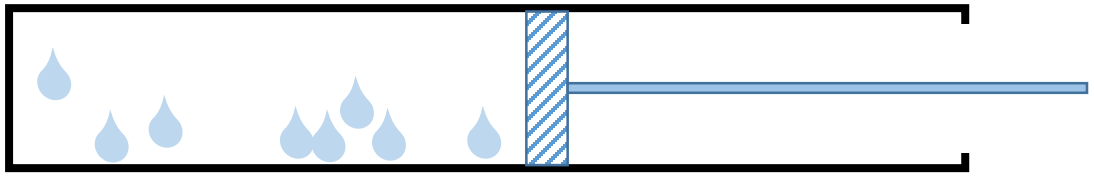
2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor



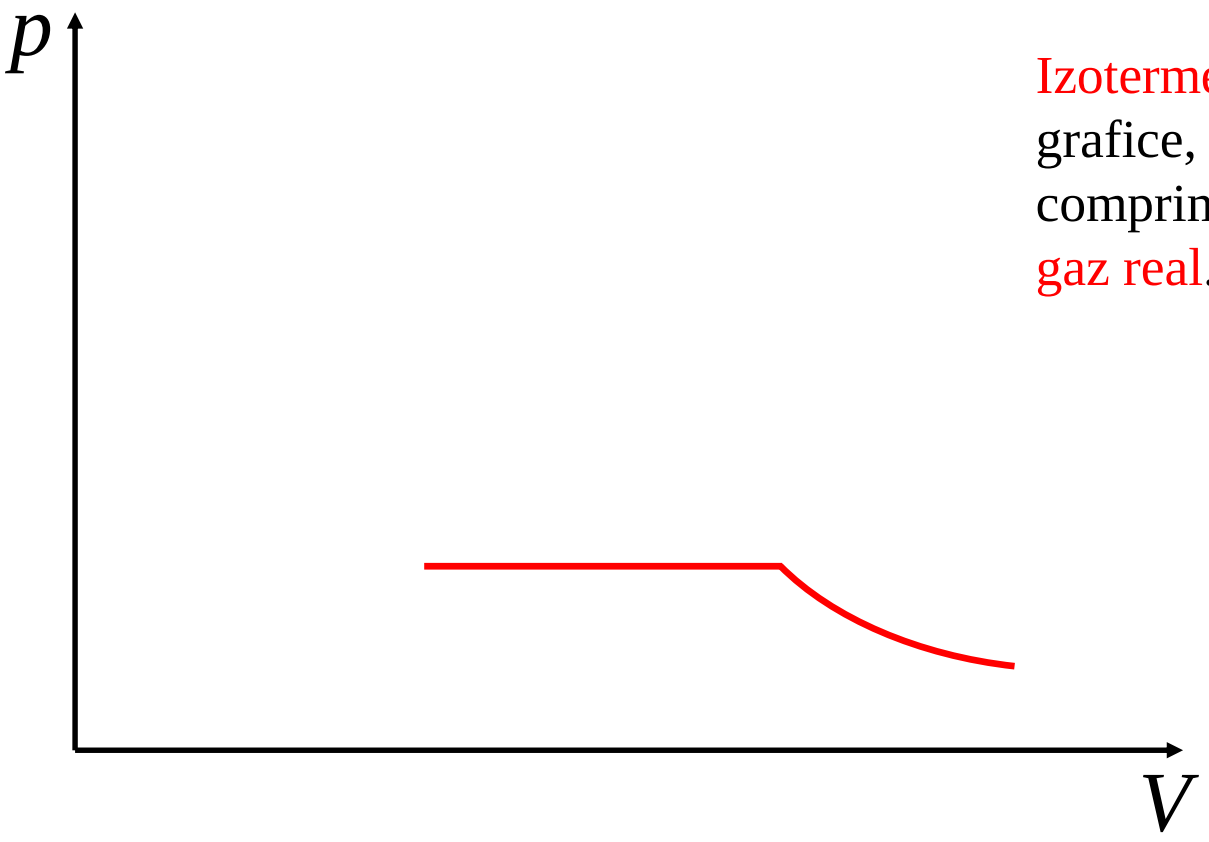
Izotermele lui Andrews sunt reprezentări grafice, în coordonate p – V, obținute prin comprimarea la temperatură constantă a unui gaz real. (Andrews: CO_2)

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor

Izotermele lui Andrews sunt reprezentări grafice, în coordonate p – V, obținute prin comprimarea la temperatură constantă a unui gaz real. (Andrews: CO_2)

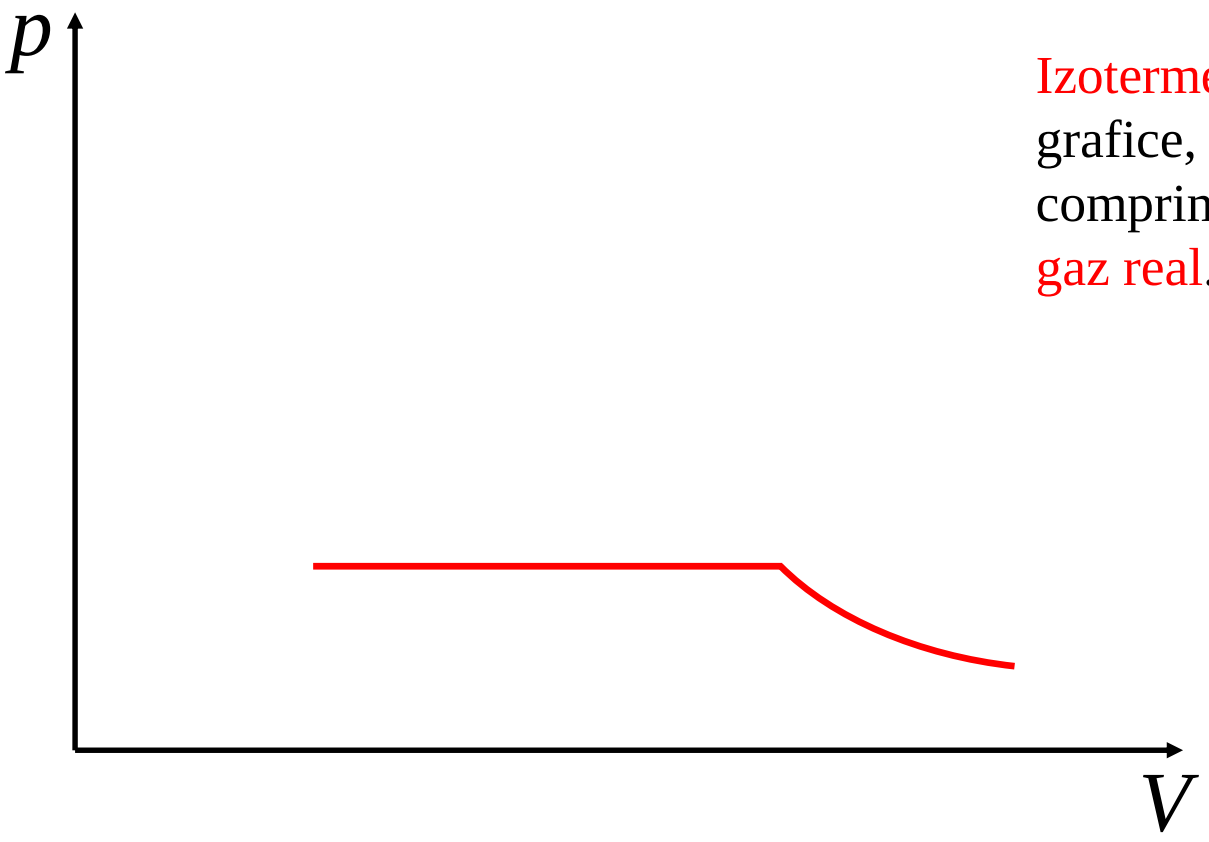


2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor



Izotermele lui Andrews sunt reprezentări grafice, în coordonate p – V, obținute prin comprimarea la temperatură constantă a unui gaz real. (Andrews: CO_2)

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor

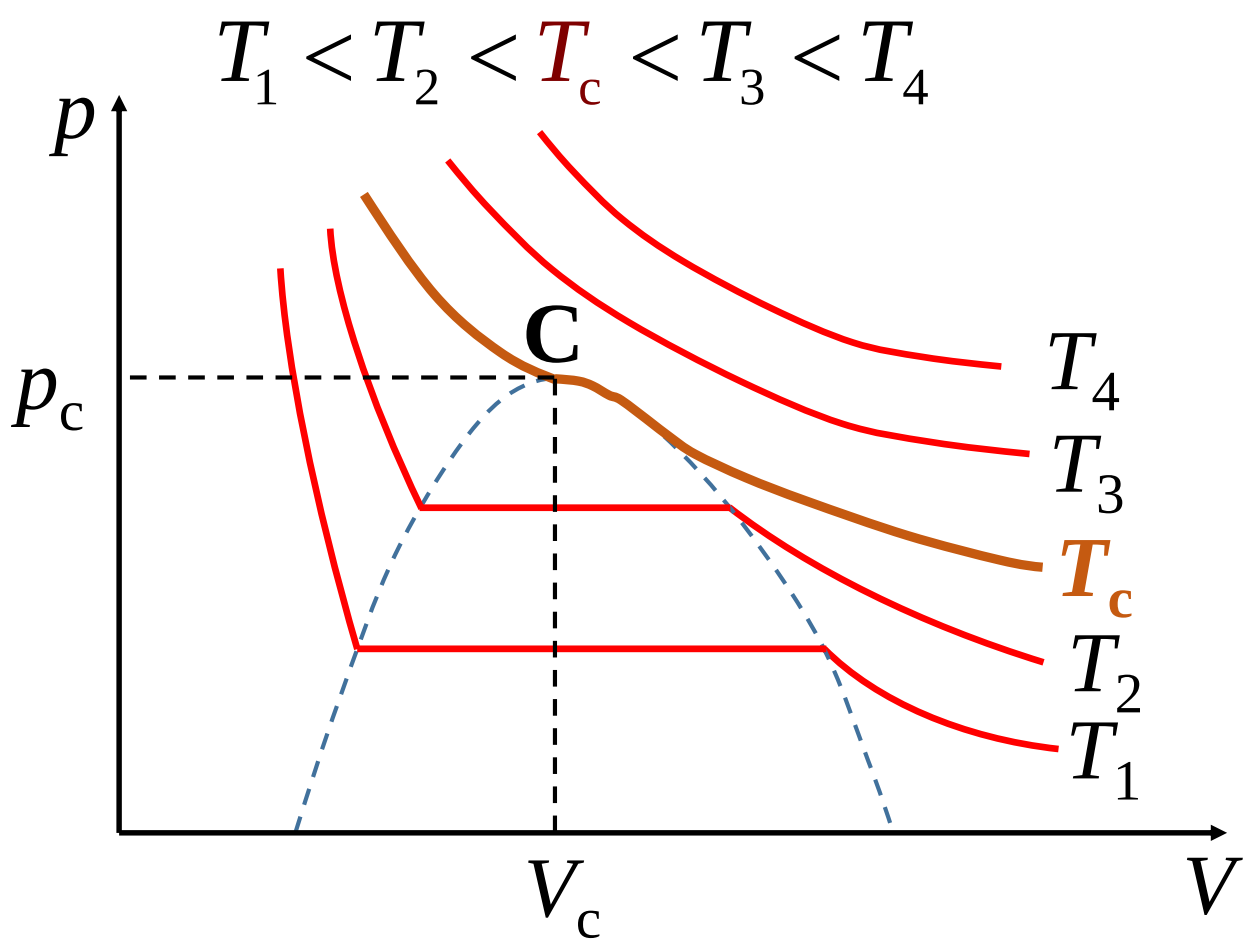


Izotermele lui Andrews sunt reprezentări grafice, în coordonate p – V, obținute prin comprimarea la temperatură constantă a unui gaz real. (Andrews: CO_2)

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor

Izotermele lui Andrews sunt reprezentări grafice, în coordonate p – V, obținute prin comprimarea la temperatură constantă a unui gaz real. (Andrews: CO_2)

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor



C: punctul critic (starea critică) este punctul la care se reduce intervalul de volum la care se face lichefierea, stare caracterizată prin parametrii critici:

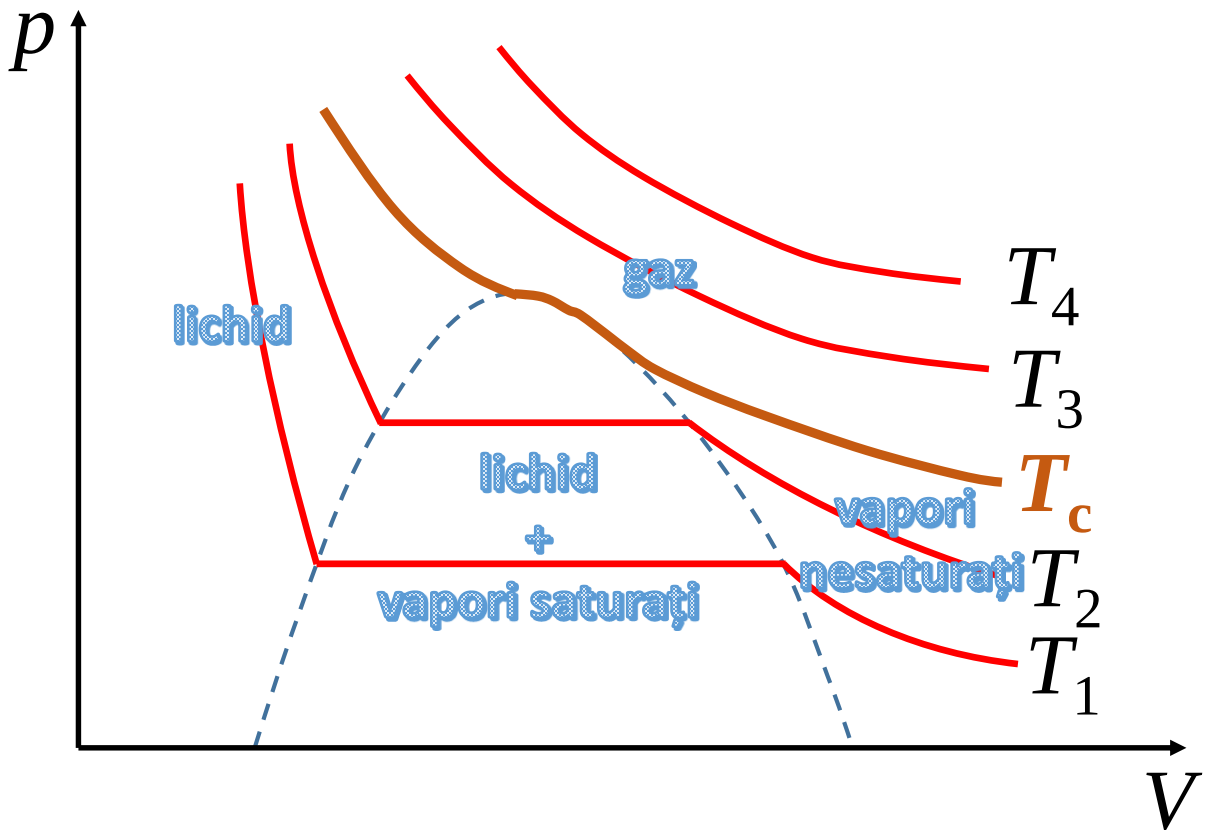
$\boldsymbol{V_c}$ – volum critic

$\boldsymbol{p_c}$ – presiune critică

$\boldsymbol{T_c}$ – temperatură critică

- *Dacă* $T > T_c$ substanța este în stare gazoasă indiferent de presiune
- *Dacă* $T < T_c$ substanța este în stare de vapori până la presiunea la care apare faza lichidă

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor



<u>Def</u>: Vapori saturați: vapori aflați în echilibru dinamic cu faza lichidă din care provin (sau cu faza solidă!!!).

<u>Def</u>: Echilibru dinamic: numărul de molecule care trec din faza lichidă în faza de vapori este egal cu numărul de molecule care trec din faza de vapori în faza lichidă, în același interval de timp.

<u>Def</u>: Echilibrul fazelor: masele diferitelor faze ale substanței nu se modifică în timp (echilibru dinamic)

<u>OBS</u>:

„Vapori saturați”: vaporii substanței sunt saturați

„Vapori saturanți”: vaporii saturează volumul în care se află

2. Izotermele lui Andrews. Starea critică. Lichefierea gazelor

Aplicații ale lichefierii gazelor:

- Mașina frigorifică, aparatul de aer condiționat
- Vase Dewar (termos)
- Butelii de aragaz, bricheta: gaz lichefiat

Metode de lichefiere a gazelor:

- Comprimare izotermă, răcire izobară
- Răcire și comprimare simultană, folosind amestecuri răcitoare: gheață și NaCl, gheață și $CaCl_2$
- Răcire în trepte
- Destinderea adiabatică

Importanța obținerii temperaturilor joase:

- Căldurile specifice se micșorează, tinzând la zero când temperatura tinde la 0 K.
- Fenomenul de ***supraconductibilitate***: conductibilitatea electrică crește brusc la temperaturi mici
- Pierderea elasticității: unele substanțe devin casante (cauciucul, fierul)
- Unele corpuri devin fluorescente (emit lumină)

3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN VOLUM LIMITAT

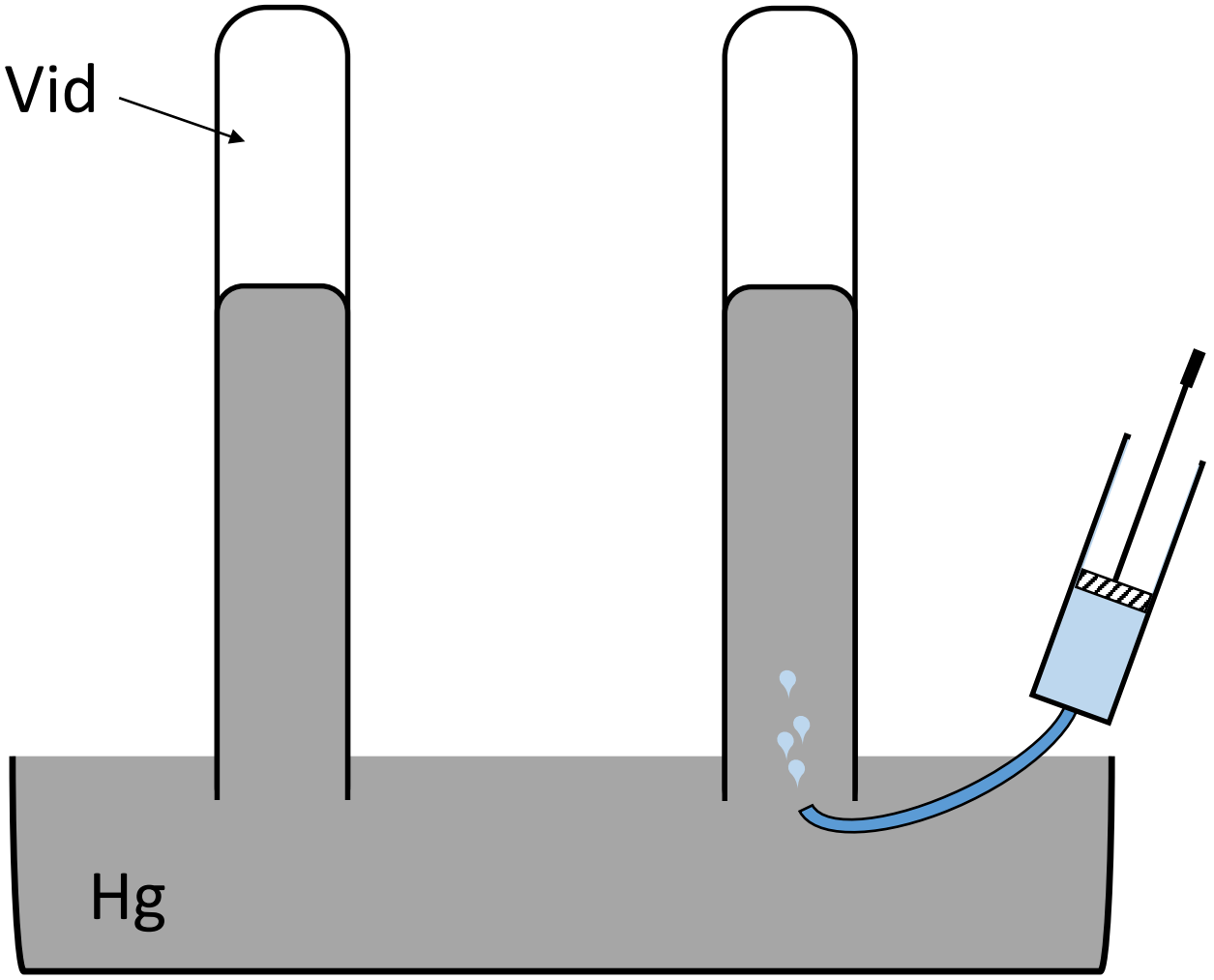
- Vaporizare în vid
- Vaporizare în atmosferă gazoasă

VAPORIZAREA ÎN VOLUM NELIMITAT

- Evaporare: are loc numai la suprafața lichidului
- Fierbere: are loc în toată masa lichidului

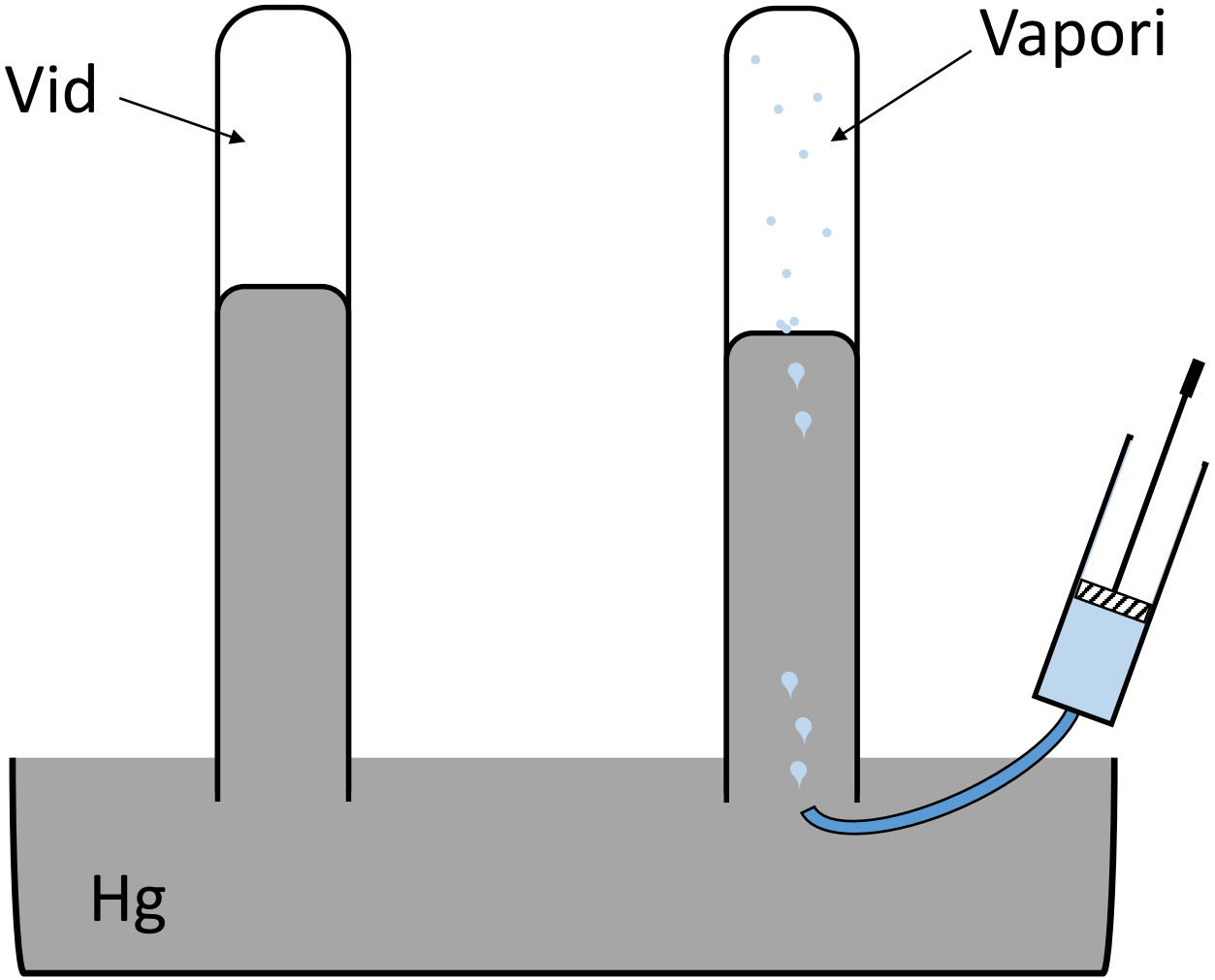
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN VID



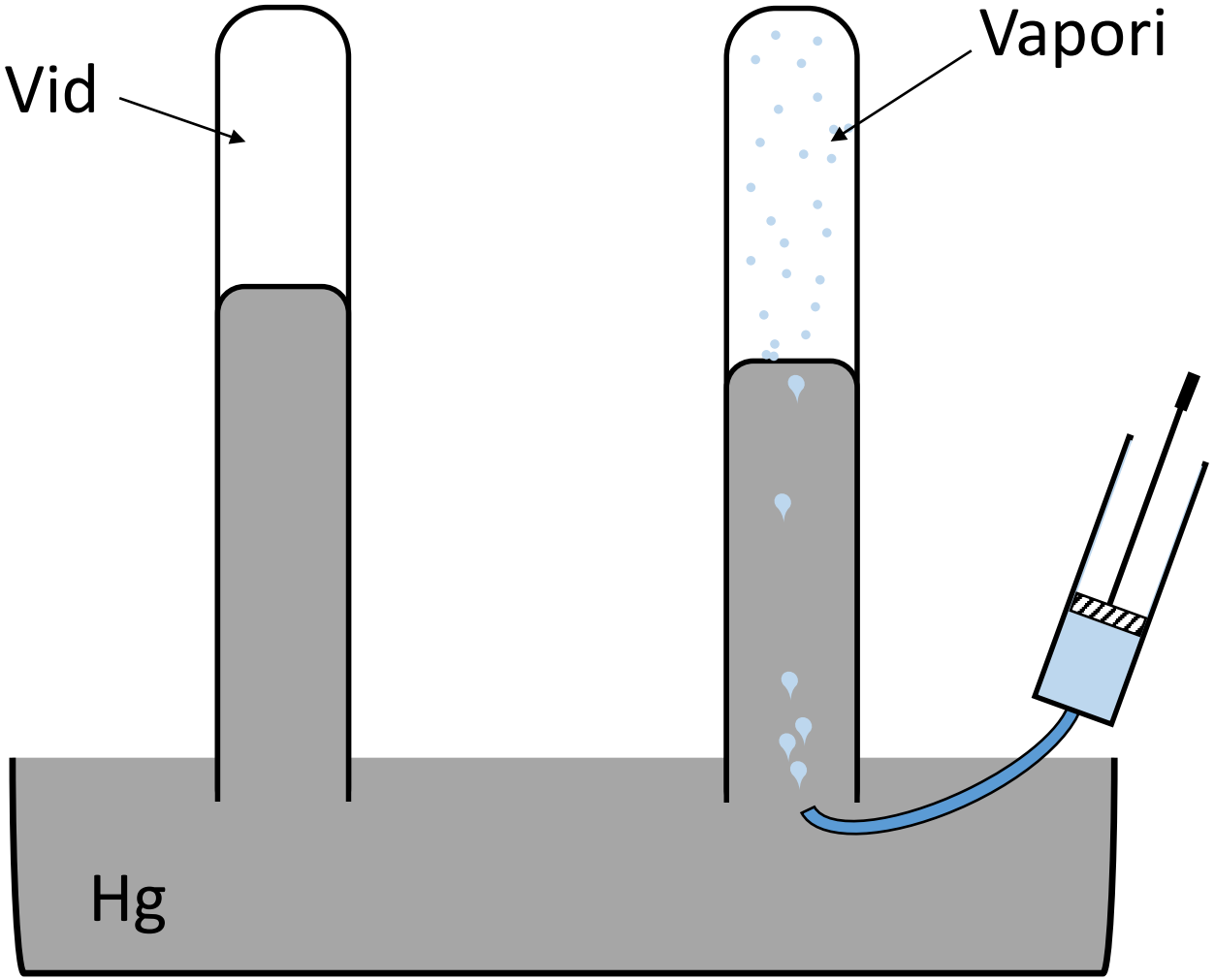
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN VID



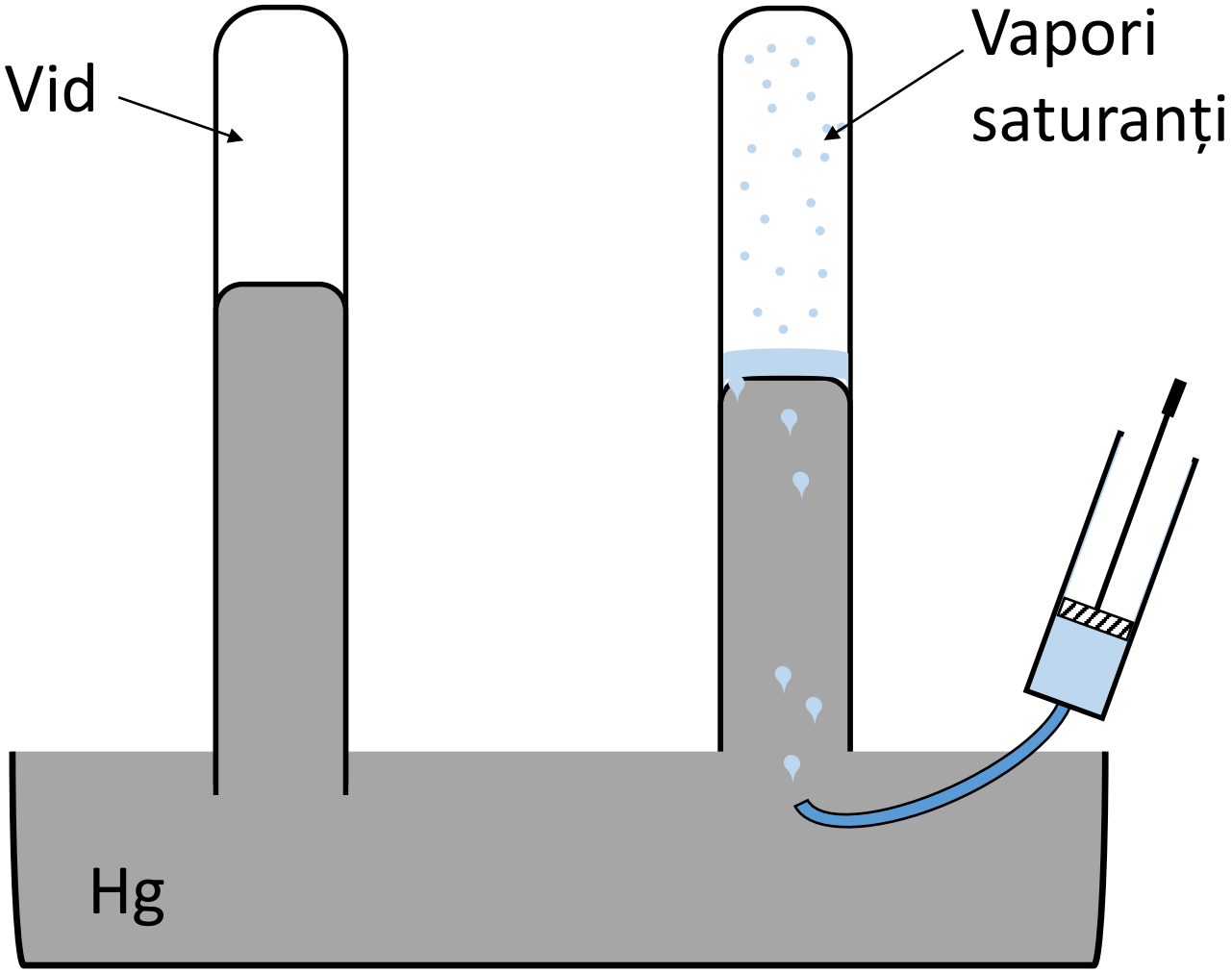
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN VID



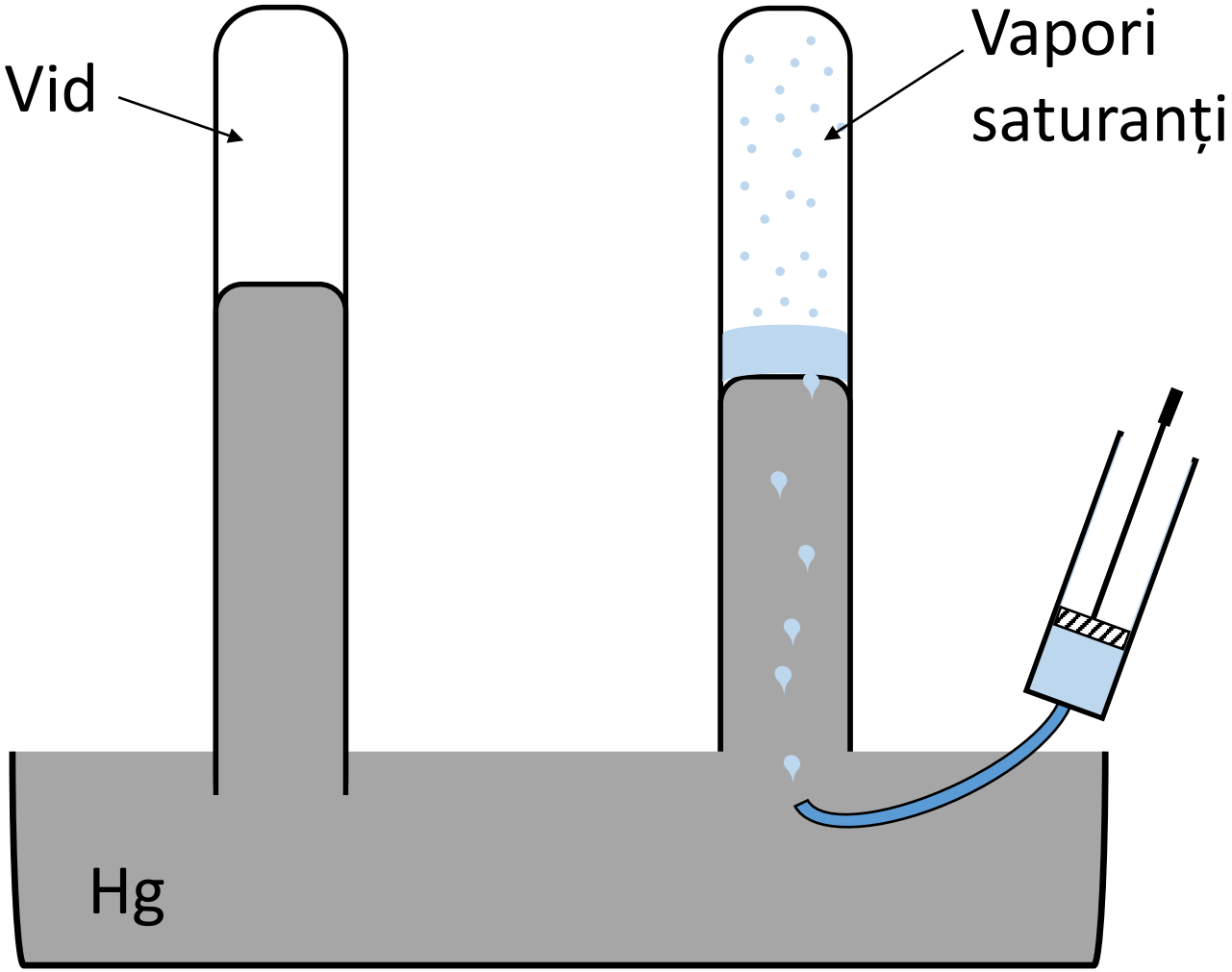
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN VID



3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN VID



Vaporizarea în vid:

- Vaporizarea în vid este instantanee
- Vaporizarea în vid are loc până când presiunea vaporilor obținuți atinge o valoare maximă, p_s. În acest caz, vaporii obținuți se numesc vapori saturanți, iar p_s se numește presiunea vaporilor saturanți în condițiile date de temperatură
  - presiunea vaporilor saturanți nu depinde de masa lichidului și nici de masa vaporilor aflați în contact cu lichidul
  - presiunea vaporilor saturanți rămâne constantă atât timp cât temperatura rămâne constantă
  - la o temperatură dată presiunea vaporilor saturanți depinde numai de natura lichidului din care au provenit

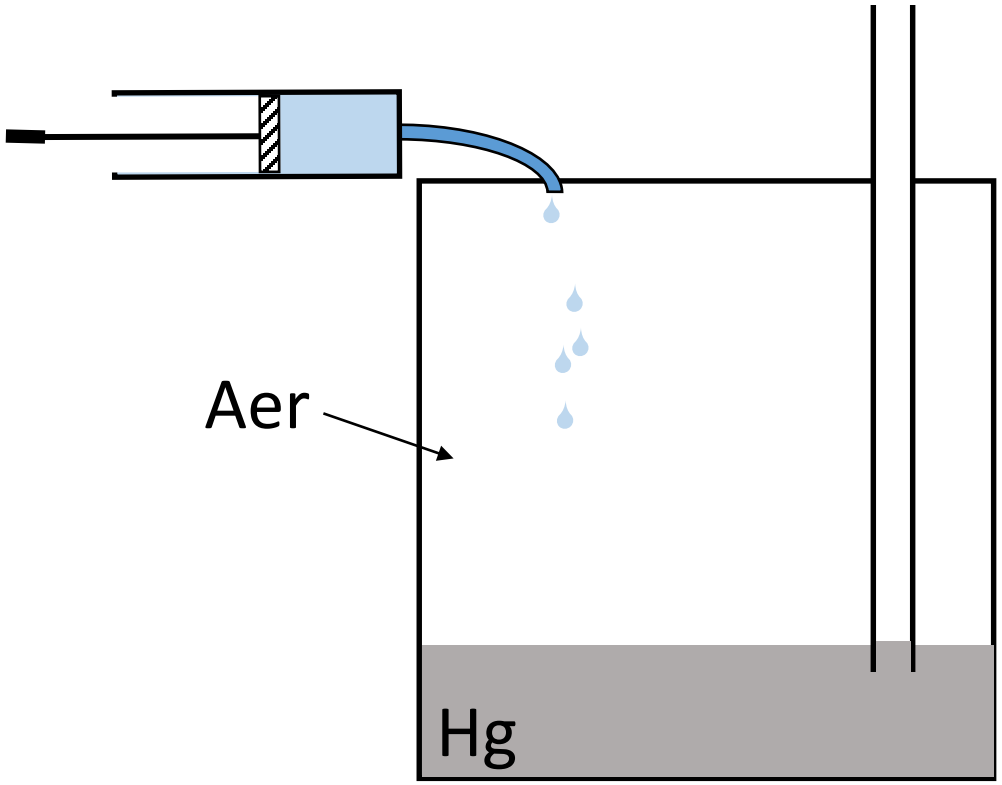
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORI SATURANȚI

Presiunea vaporilor saturanți ai apei (0–100 °C)			
T (°C)	P (kPa)	P (torr)	P (atm)
0	0.6113	4.5851	0.0060
5	0.8726	6.5450	0.0086
10	1.2281	9.2115	0.0121
15	1.7056	12.7931	0.0168
20	2.3388	17.5424	0.0231
25	3.1690	23.7695	0.0313
30	4.2455	31.8439	0.0419
35	5.6267	42.2037	0.0555
40	7.3814	55.3651	0.0728
45	9.5898	71.9294	0.0946
50	12.3440	92.5876	0.1218
55	15.7520	118.1497	0.1555
60	19.9320	149.5023	0.1967
65	25.0220	187.6804	0.2469
70	31.1760	233.8392	0.3077
75	38.5630	289.2463	0.3806
80	47.3730	355.3267	0.4675
85	57.8150	433.6482	0.5706
90	70.1170	525.9208	0.6920
95	84.5290	634.0196	0.8342
100	101.3200	759.9625	**1.0000**

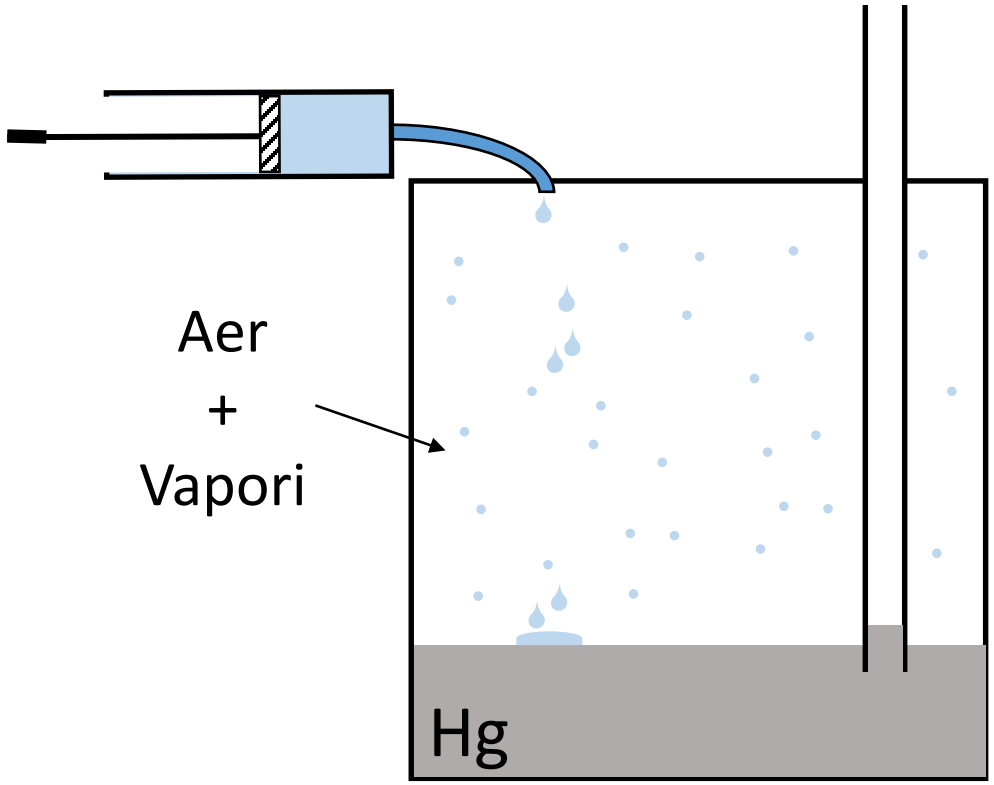
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN ATMOSFERĂ GAZOASĂ



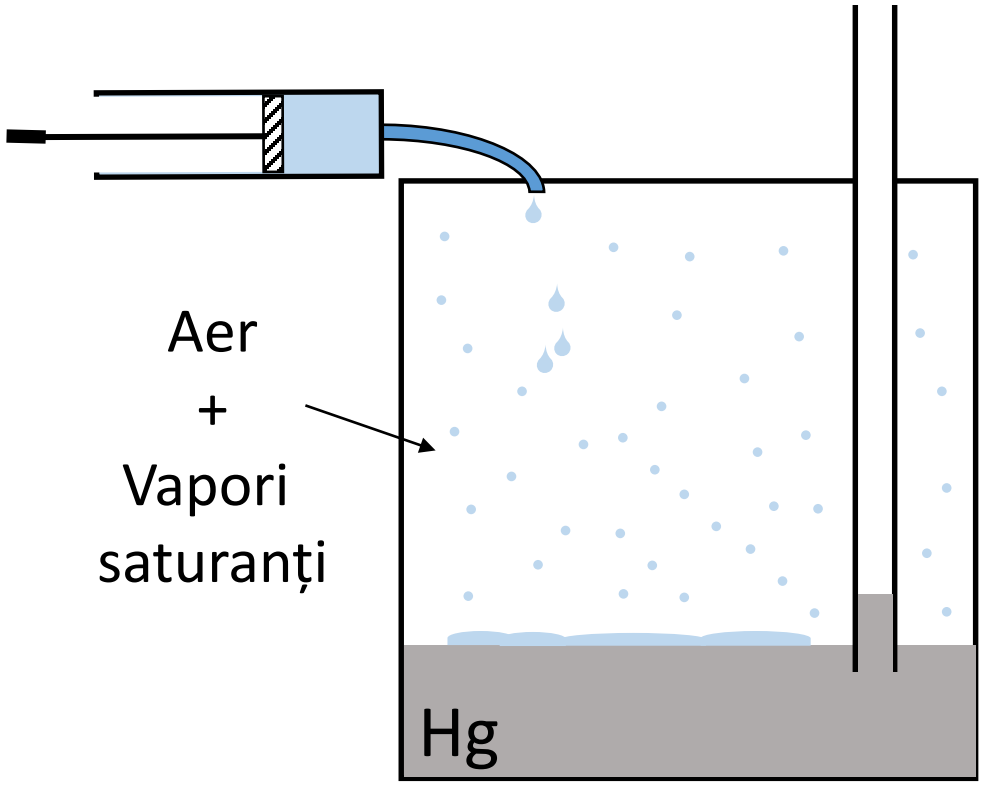
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN ATMOSFERĂ GAZOASĂ



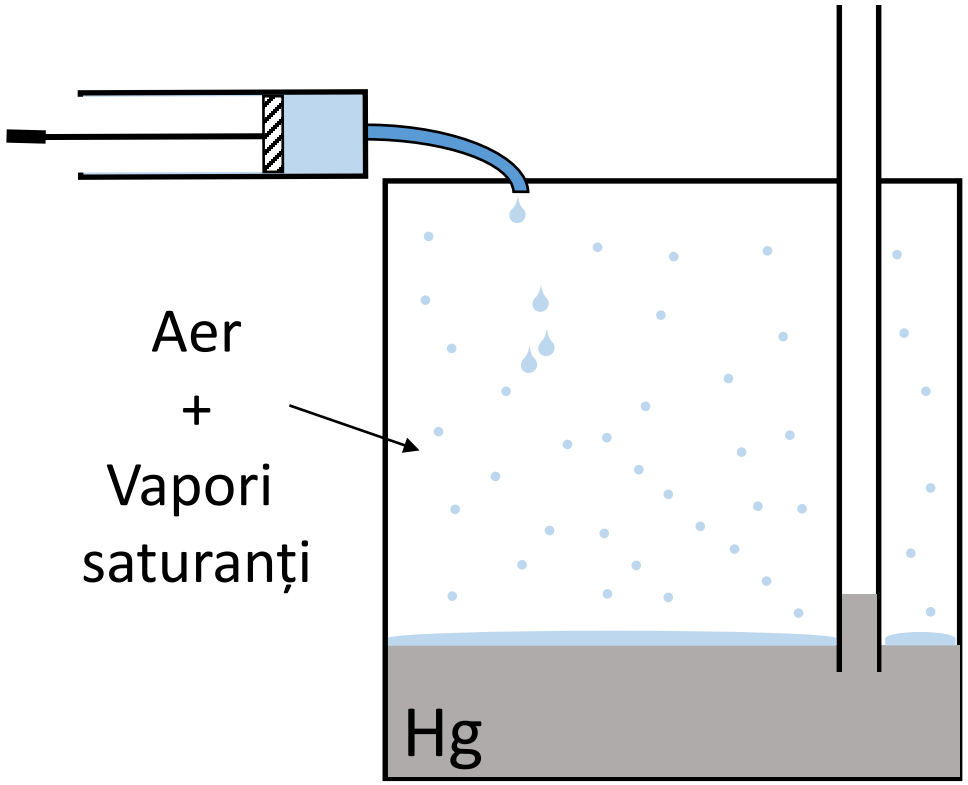
3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN ATMOSFERĂ GAZOASĂ



3. Vaporizarea și condensarea

VAPORIZAREA ÎN ATMOSFERĂ GAZOASĂ



Vaporizarea în atmosferă gazoasă:

- Vaporizarea în atmosferă gazoasă este lentă
- Presiunea vaporilor saturanți ai unei substanțe într-o atmosferă gazoasă este aceeași ca și cum vaporii ar ocupa singuri întregul volum, adică este independentă de presiunea gazului
- Presiunea unui amestec de gaze și vapori saturanți este egală cu suma presiunilor parțiale pe care le-ar avea fiecare component în parte dacă ar ocupa singur întregul volum la aceeași temperatură

3. Vaporizarea și condensarea

EVAPORAREA: vaporizare la suprafața lichidului

Evaporarea are loc dacă:

- Mediul ambiant nu este saturat cu vaporii lichidului, adică presiunea vaporilor aflați în atmosfera ambiantă la temperatura mediului (p_V) trebuie să fie mai mică decât presiunea vaporilor saturanți la acea temperatură (p_S): $\boldsymbol{p_V < p_S}$
- Presiunea atmosferei de deasupra lichidului (p_0) este mai mare decât presiunea vaporilor saturanți la temperatura lichidului (p_S): $\boldsymbol{p_0 > p_S}$

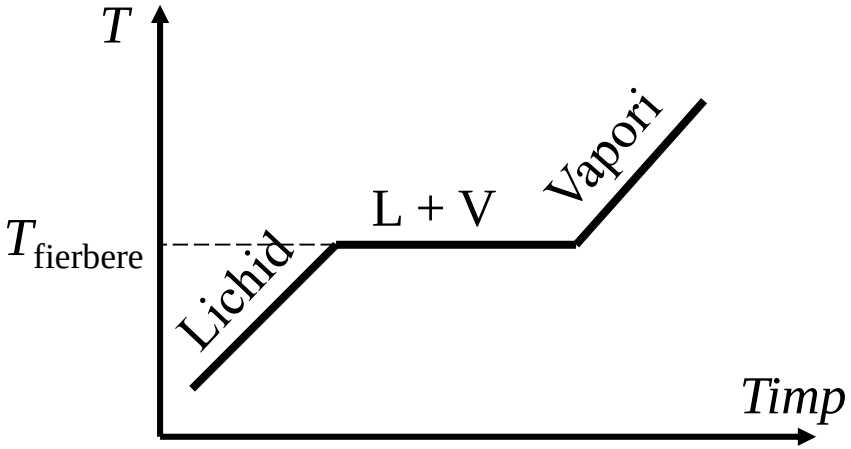
Viteza de evaporare: $$v = k\frac{S\left(p_S - p_V\right)}{p_0}$$

- Este direct proporțională cu aria S a suprafeței libere a lichidului
- Este direct proporțională cu diferența presiunilor $p_S - p_V$
- Este invers proporțională cu presiunea p_0 a atmosferei de deasupra lichidului
- k – constantă de volatilitate: depinde de natura lichidului și de viteza curenților de aer din atmosferă

Lichidele volatile au temperatura de fierbere mică și au viteză mare de evaporare: acetonă, spirt, alcool, eter. Aplicabilitate: parfumuri, deodorante.

3. Vaporizarea și condensarea

FIERBEREA: vaporizare în toată masa lichidului



Un lichid începe să fiarbă când presiunea maximă a vaporilor săi saturanți (p_S) este egală cu presiunea atmosferei de deasupra lichidului.

Temperatura de fierbere este temperatura vaporilor în imediata vecinătate a suprafeței lichidului, la presiune constantă.

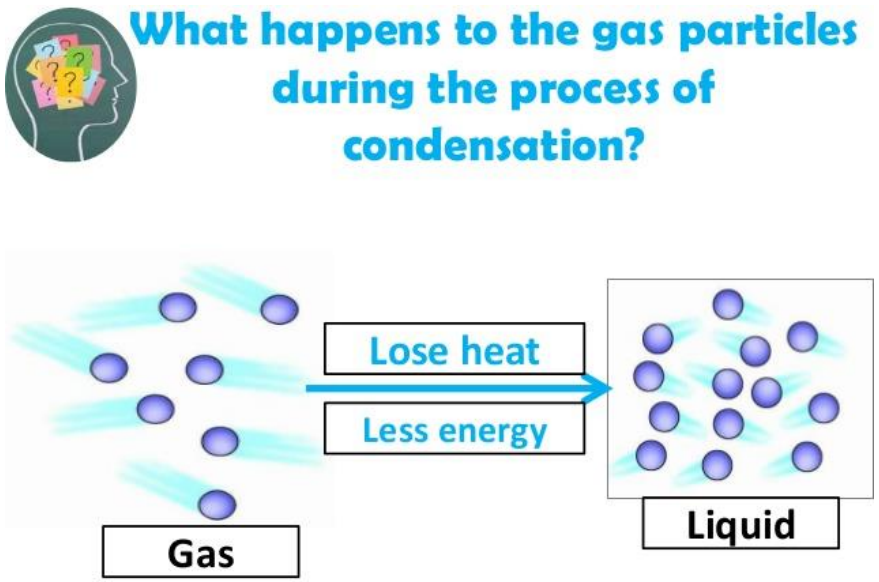
Temperatura de fierbere:

- Rămâne constantă la presiune constantă
- Depinde de presiune: crește (neliniar) odată cu creșterea presiunii (exemplu APA: oală sub presiune, ceaiul în vârful muntelui, apă caldă în seringă vidată)
- Depinde numai de natura lichidului, la o presiune dată (exemplu: distilarea – separarea componentelor unui amestec de lichide)

3. Vaporizarea și condensarea

CONDENSAREA

- Este transformarea vapori – lichid, însoțită de pierdere de căldură
- Explică formarea norilor, distilarea, roua
- Căldura latentă de condensare are aceeași semnificație cu cea a căldurii latente de vaporizare (condensarea este procesul invers vaporizării)
- Condensarea și vaporizarea pot începe în prezența unor germeni care facilitează transformarea de fază: particule de praf sau fum, particule electrizare, picături de lichid sau bule de gaz deja formate



3. Vaporizarea și condensarea

CONDENSAREA: punctul de rouă

Temperatura punctului de rouă sau punctul de rouă al unui amestec format dintr-un gaz și vaporii unui lichid (cel mai adesea aer umed) reprezintă temperatura la care trebuie răcit amestecul pentru ca vaporii să devină saturanți și deci să înceapă să se condenseze, presupunând că pe durata răcirii presiunea amestecului și cantitatea de vapori sunt constante.

Temp. aerului in grade Celsius	Temperatura de condensare T in °C la o umiditate relativa de									
	30%	35%	40%	50%	55%	60%	65%	70%	75%	80%
30	10,5	12,9	14,9	18,4	20,0	21,4	22,7	23,9	25,1	26,2
29	9,7	12,0	14,0	17,5	19,0	20,4	21,7	23,0	24,1	25,2
28	8,8	11,1	13,1	16,6	18,1	19,5	20,8	22,0	23,2	24,2
27	8,0	10,2	12,2	15,7	17,2	18,6	19,9	21,1	22,2	23,3
26	7,1	9,4	11,4	14,8	16,3	17,6	18,9	20,1	21,2	22,3
25	6,2	8,5	10,5	13,9	15,3	16,7	18,0	19,1	20,3	21,3
24	5,4	7,6	9,6	12,9	14,4	15,8	17,0	18,2	19,3	20,3
23	4,5	6,7	8,7	12,0	13,5	14,8	16,1	17,2	18,3	19,4
22	3,6	5,9	7,8	11,1	12,5	13,9	15,1	16,3	17,4	18,4
21	2,8	5,0	6,9	10,2	11,6	12,9	14,2	15,3	16,4	17,4
20	1,9	4,1	6,0	9,3	10,7	12,0	13,2	14,4	15,4	16,4
19	1,0	3,2	5,1	8,3	9,8	11,1	12,3	13,4	14,5	15,5
18	0,2	2,3	4,2	7,4	8,8	10,1	11,3	12,5	13,5	14,5
17	-0,6	1,4	3,3	6,5	7,9	9,2	10,4	11,5	12,5	13,5
16	-1,4	0,5	2,4	5,6	7,0	8,2	9,4	10,5	11,6	12,6
15	-2,2	-0,3	1,5	4,7	6,1	7,3	8,5	9,6	10,6	11,6
14	-2,9	-1,0	0,6	3,7	5,1	6,4	7,5	8,6	9,6	10,6
13	-3,7	-1,9	-0,1	2,8	4,2	5,5	6,6	7,7	8,7	9,6
12	-4,5	-2,6	-1,0	1,9	3,2	4,5	5,7	6,7	7,7	8,7
11	-5,2	-3,4	-1,8	1,0	2,3	3,5	4,7	5,8	6,7	7,7
10	-6,0	-4,2	-2,6	0,1	1,4	2,6	3,7	4,8	5,8	6,7

Umiditatea relativă: $U = \frac{p_V}{p_S} = \frac{\rho_V}{\rho_S}$

3. Vaporizarea și condensarea

Umiditatea relativă: $U = \frac{p_V}{p_S} = \frac{\rho_V}{\rho_S}$

CONDENSAREA: disconfortul termic

EuroWEATHER - Heat and discomfort index

HEAT AND DISCOMFORT INDEX

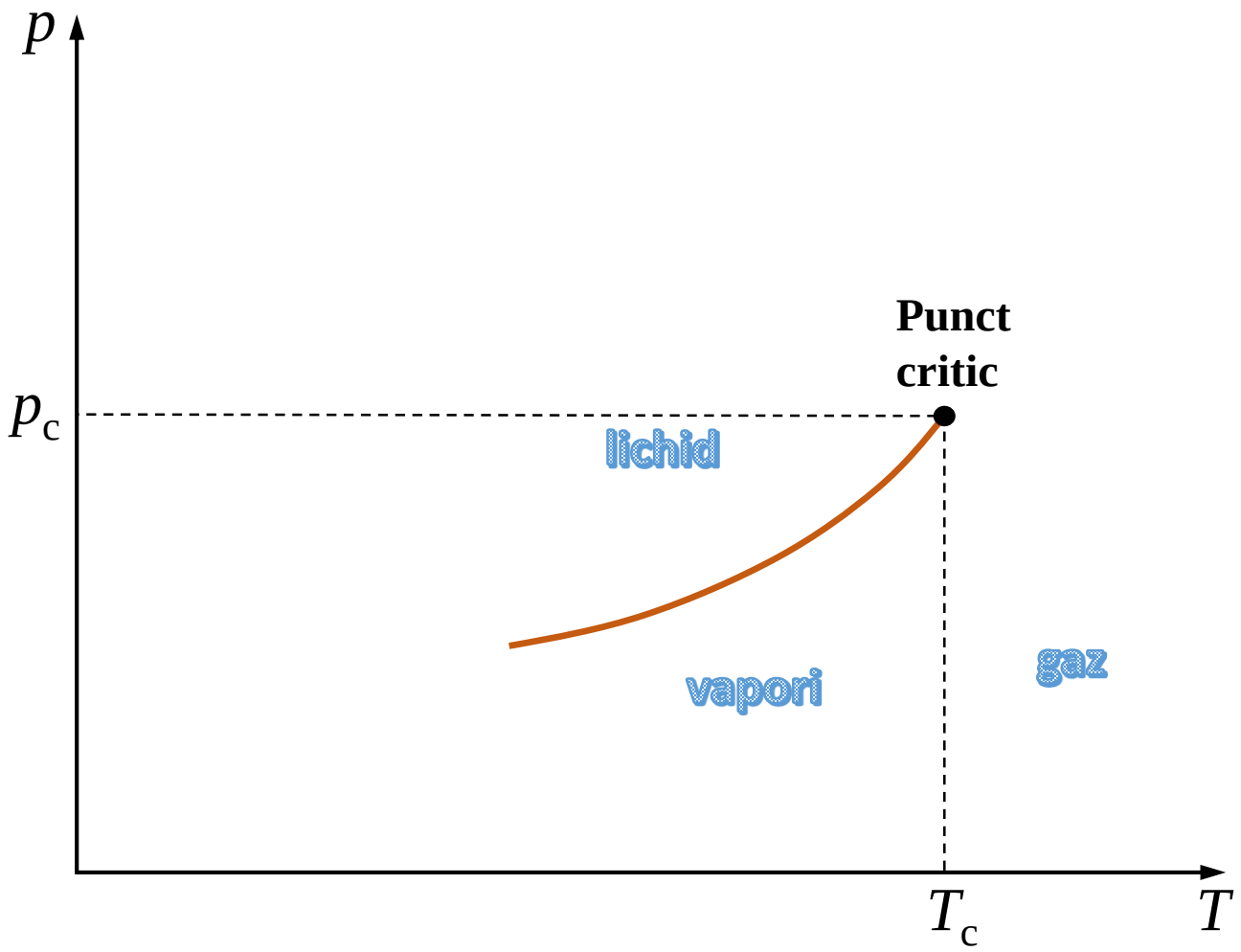
HUMIDEX INDEX OF APPARENT TEMPERATURE (degree C)

	25%	30%	35%	40%	45%	50%	55%	60%	65%	70%	75%	80%	85%	90%	95%	100%
42°	48	50	52	55	57	59	62	64	66	68	71	73	75	77	80	82
41°	46	48	51	53	55	57	59	61	64	66	68	70	72	74	76	79
40°	45	47	49	51	53	55	57	59	61	63	65	67	69	71	73	75
39°	43	45	47	49	51	53	55	57	59	61	63	65	66	68	70	72
38°	42	44	45	47	49	51	53	55	56	58	60	62	64	66	67	69
37°	40	42	44	45	47	49	51	52	54	56	58	59	61	63	65	66
36°	39	40	42	44	45	47	49	50	52	54	55	57	59	60	62	63
35°	37	39	40	42	44	45	47	48	50	51	53	54	56	58	59	61
34°	36	37	39	40	42	43	45	46	48	49	51	52	54	55	57	58
33°	34	36	37	39	40	41	43	44	46	47	48	50	51	53	54	55
32°	33	34	36	37	38	40	41	42	44	45	46	48	49	50	52	53
31°	32	33	34	35	37	38	39	40	42	43	44	45	47	48	49	50
30°	30	32	33	34	35	36	37	39	40	41	42	43	45	46	47	48
29°	29	30	31	32	33	35	36	37	38	39	40	41	42	43	45	46
28°	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
27°	27	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
26°	26	26	27	28	29	30	31	32	33	34	34	35	36	37	38	39
25°	25	25	26	27	27	28	29	30	31	32	33	34	34	35	36	37
24°	24	24	24	25	26	27	28	28	29	30	31	32	33	33	34	35
23°	23	23	23	24	25	25	26	27	28	28	29	30	31	32	32	33
22°	22	22	22	22	23	24	25	25	26	27	27	28	29	30	30	31

Up to 29 C°	No discomfort
From 30 to 34 C°	Slight discomfort sensation
From 35 to 39 C°	Strong discomfort. Caution: limit the heaviest physical activities
From 40 to 45 C°	Strong indisposition sensation. Danger: avoid efforts
From 46 to 53 C°	Serious danger: stop all physical activities
Over 54 C°	Death danger: imminent heatstroke

3. Vaporizarea și condensarea

Diagrama de fază *p – T*: *curba de echilibru lichid – vapori*



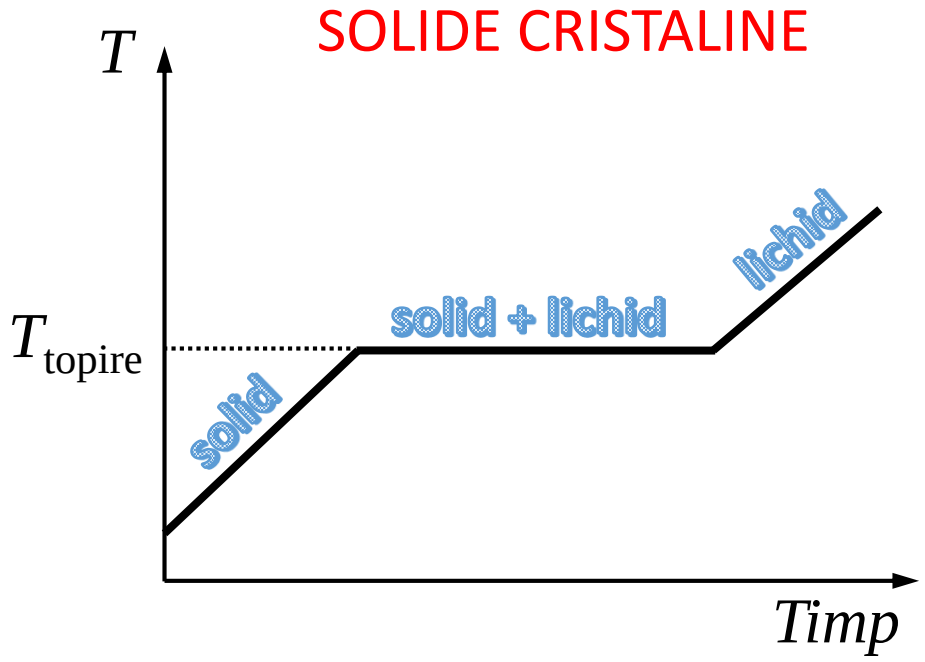
4. Topirea și solidificarea

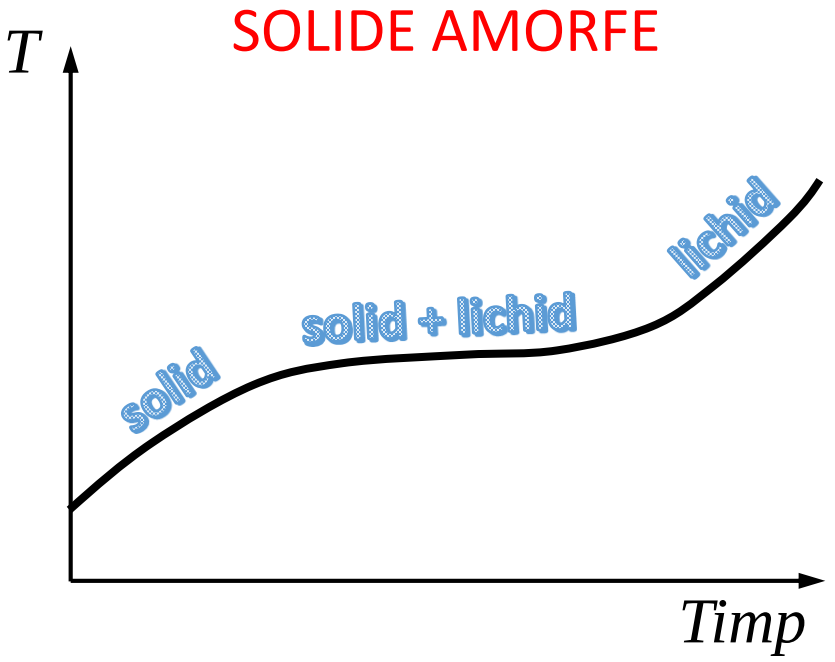
Def: **Topirea:** trecerea substanței din stare solidă în stare lichidă, are loc cu absorbție de căldură din exterior.

Def: **Solidificarea:** trecerea substanței din stare lichidă în stare solidă, are loc cu cedare de căldură în exterior.

Def: **Căldura latentă specifică de topire/solidificare:** este căldura necesară unității de masă pentru a se topi/solidifica.

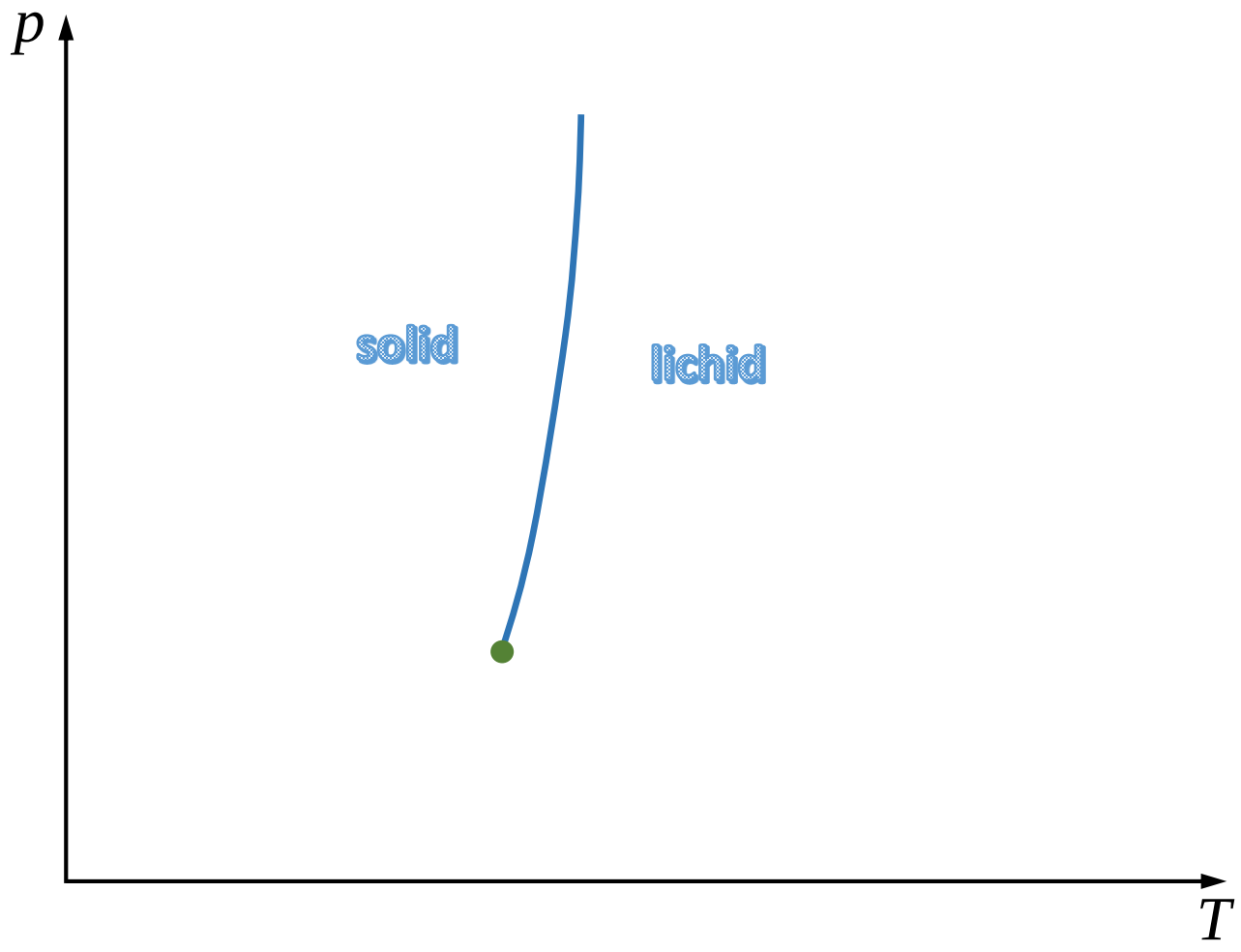
$$\lambda_{\text{topire}} = \lambda_{\text{solidificare}} = \frac{Q}{m}$$





4. Topirea și solidificarea

Diagrama de fază *p – T: curba de echilibru solid – lichid*

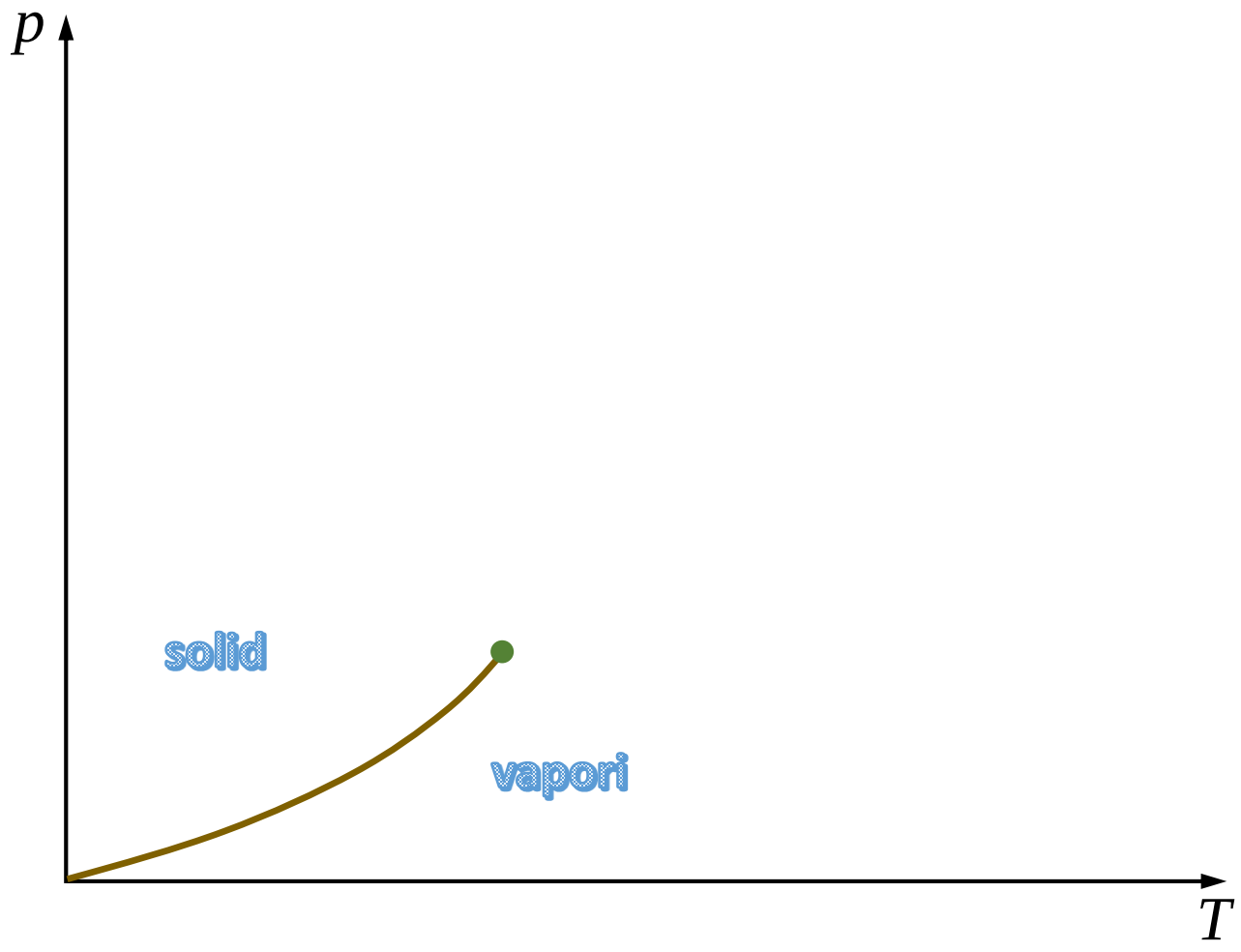


Topirea:

- La o anumită presiune, o substanță cristalină se topește la o temperatură bine determinată, numită temperatură de topire, specifică fiecărei substanțe
- În timpul topirii temperatura rămâne constantă
- La temperatura de topire, faza solidă și faza lichidă sunt în echilibru

5. Sublimarea și desublimarea

Diagrama de fază *p – T: curba de echilibru solid – vapori*



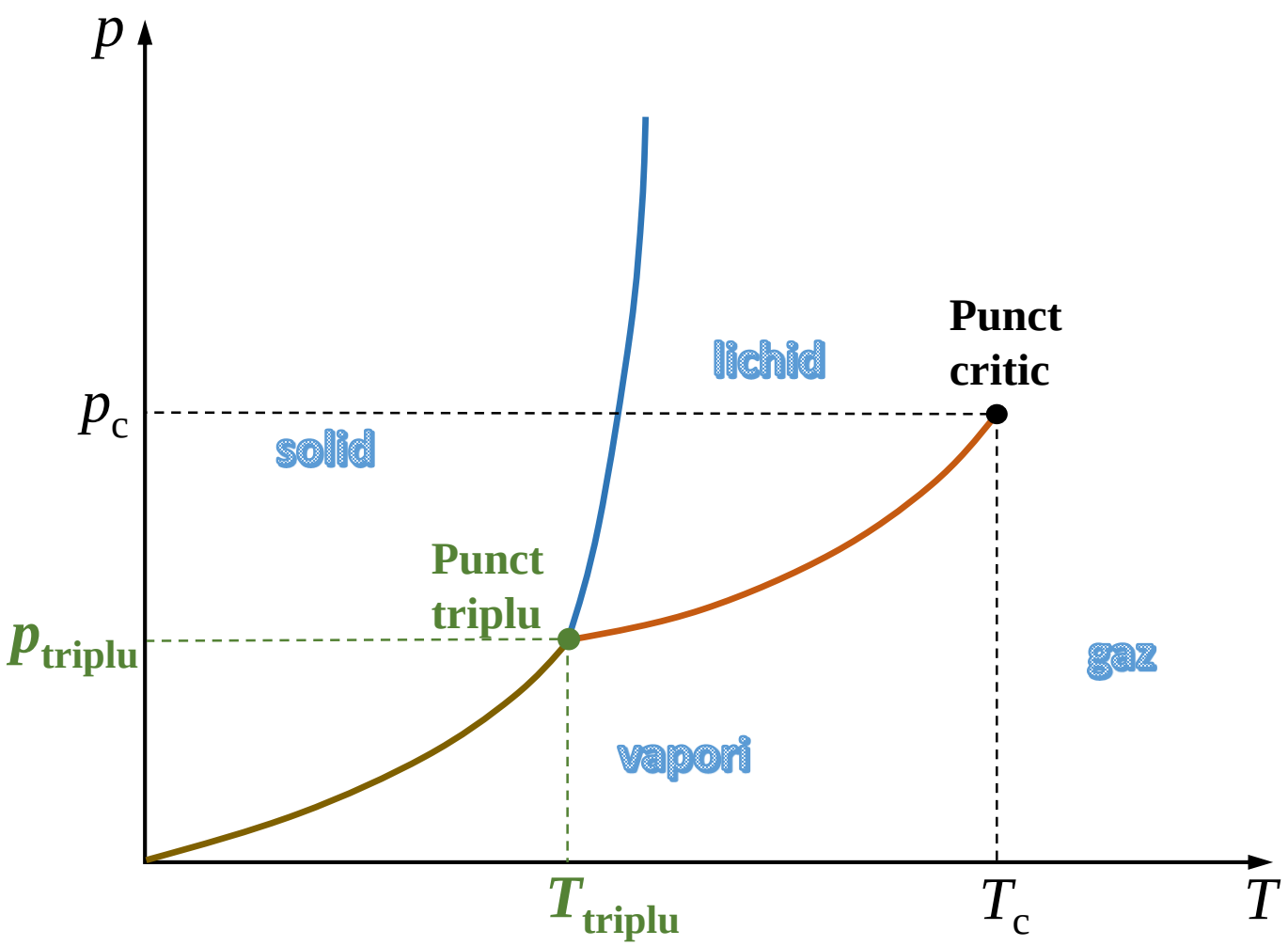
Def: **Sublimarea:** trecerea substanței din stare solidă direct în stare de vapori, are loc cu absorbție de căldură din exterior. **Exemple:** gheața, naftalina, iodul, sulful sublimează la temperaturi și presiuni obișnuite.

Def: **Desublimarea:** trecerea substanței din stare de vapori direct în stare solidă, are loc cu cedare de căldură în exterior.
Exemple: gheață pe parbriz, chiciura, bruma.

Obs: Dacă vaporii proveniți din procesul de sublimare sunt în echilibru dinamic cu solidul din care au provenit, se numesc vapori saturați.

5. Starea triplă a substanței. Definirea Kelvinului

Diagrama de fază *p – T: curbele de echilibru*



Def: **Punctul triplu:** este starea unică în care se află, în echilibru, toate cele trei faze (solidă, lichidă și gazoasă) ale substanței.

Obs: Parametrii T_{triplu} și p_{triplu} depind de natura substanței.

Exemplu:

Pentru APĂ: $T_{triplu} = 273{,}16$ K

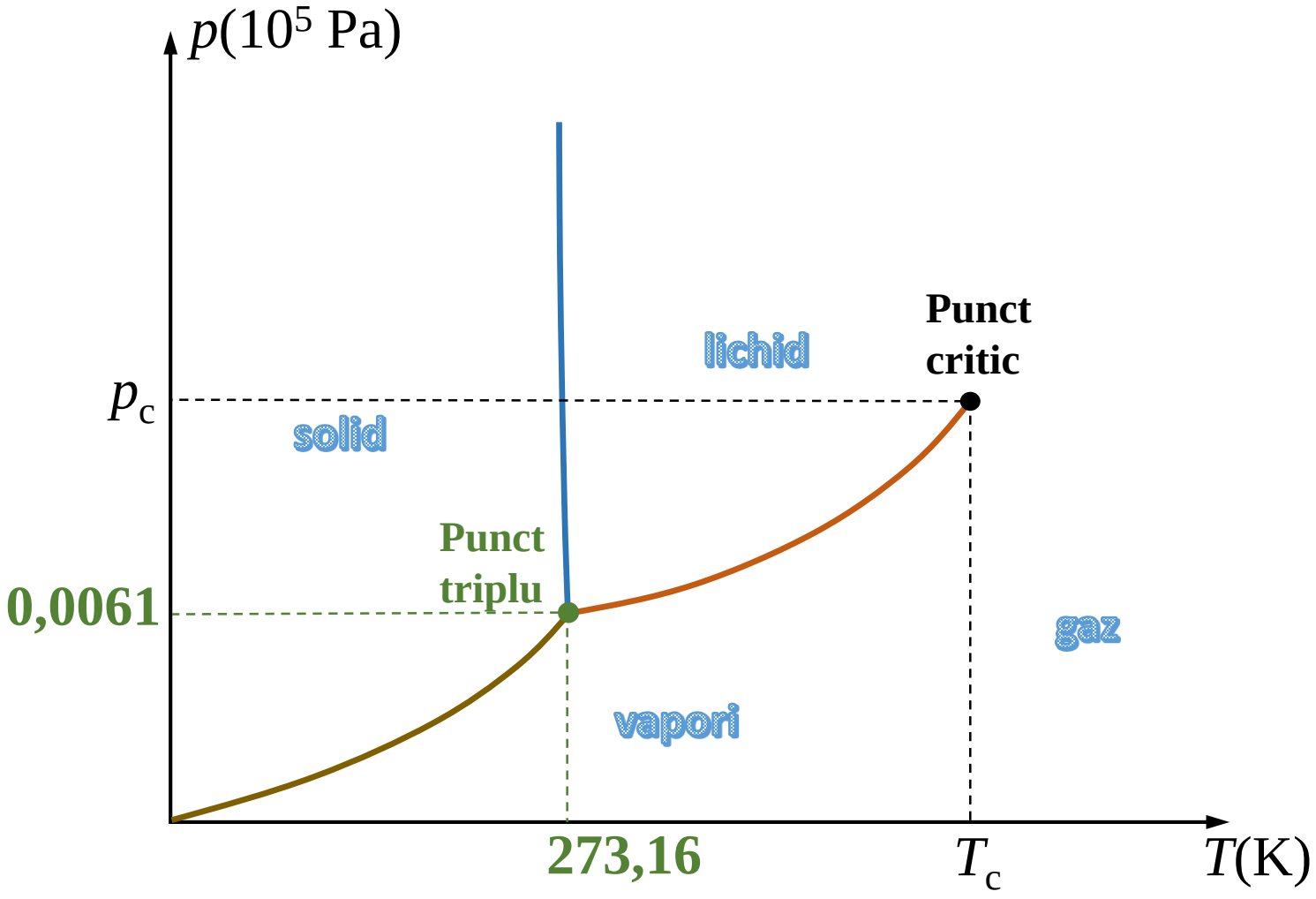
$p_{triplu} = 0{,}0061 \cdot 10^5$ Pa

$T_c = 647{,}4$ K

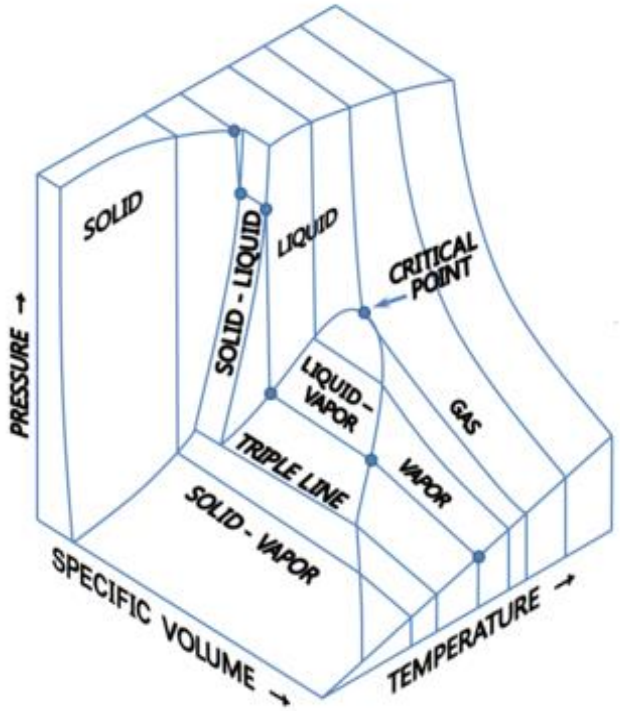
$p_c = 221{,}2 \cdot 10^5$ Pa

5. Starea triplă a substanței. Definirea Kelvinului

Diagrama de fază *p – T: curbele de echilibru pentru APĂ*

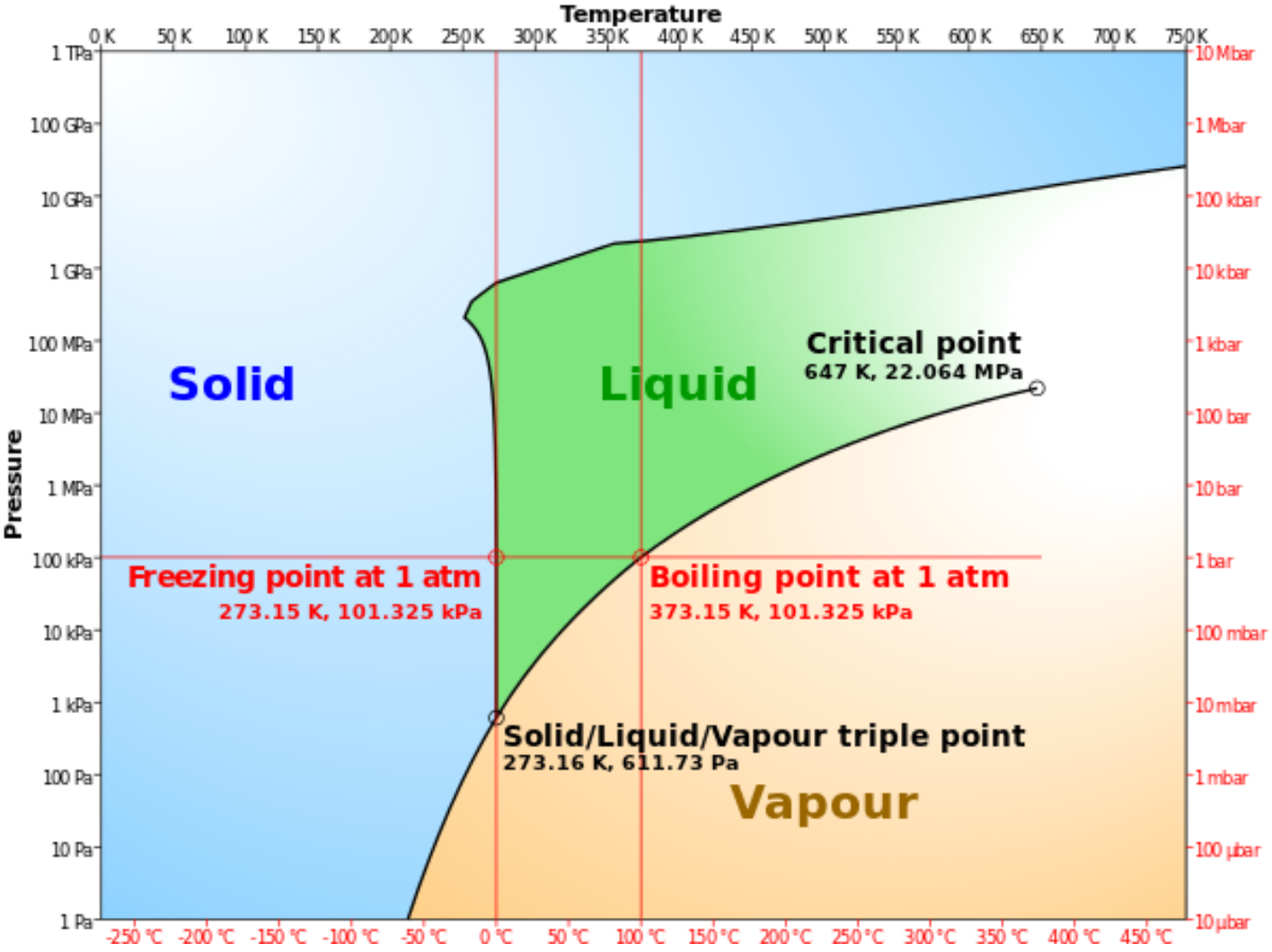


Def: **Un kelvin:** reprezintă 1/273,16 din temperatura stării triple a apei, căreia i se atribuie prin convenție temperatura termodinamică de 273,16 K.

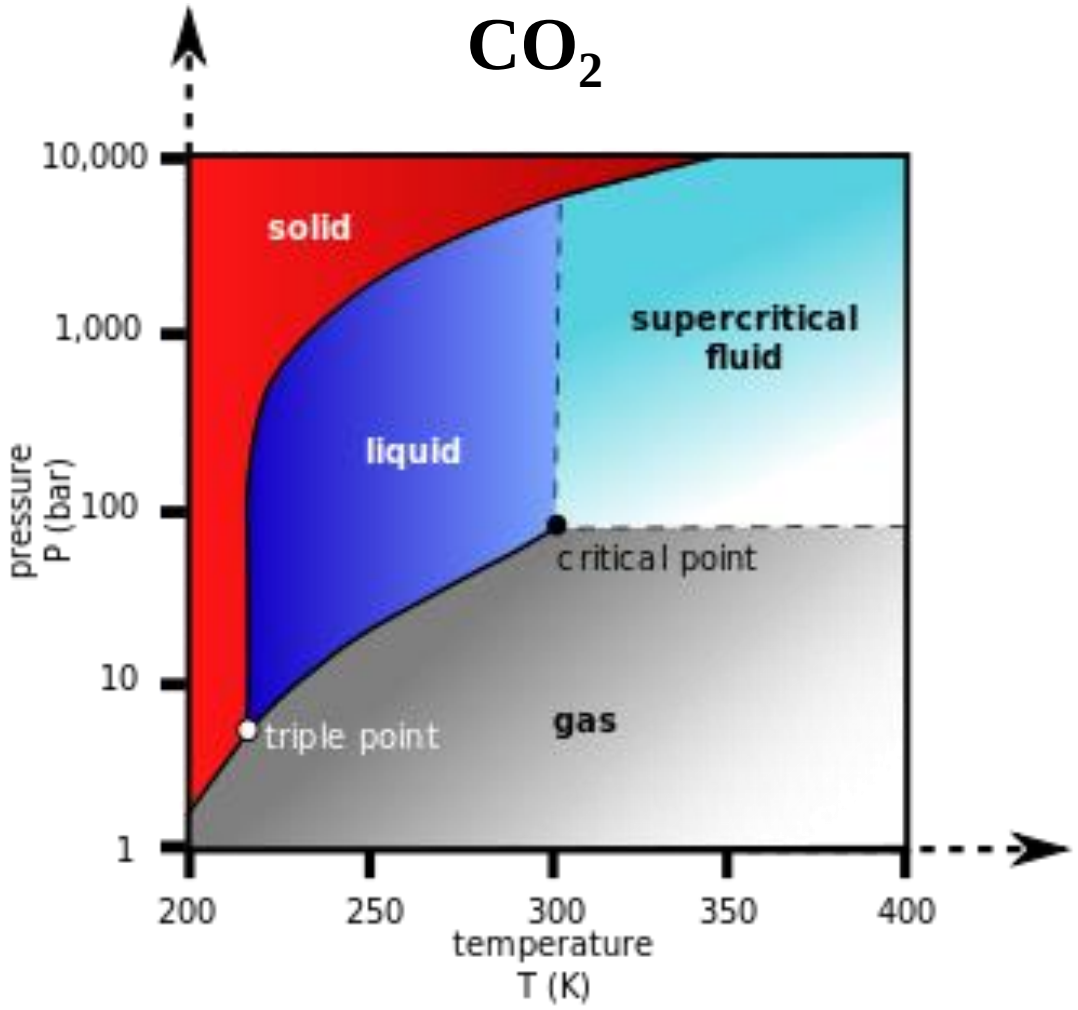


5. Starea triplă a substanței – diagrame de fază

H_2O



CO_2



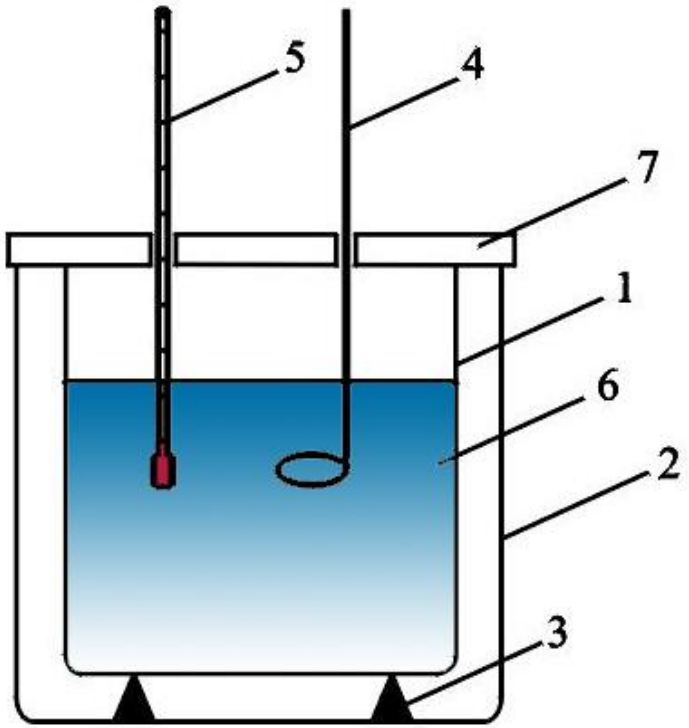
Calorimetrie

1. Calorimetrul. Ecuația calorimetrică
2. Exemplu: determinarea căldurii specifice a unui corp solid

Calorimetrul

Calorimetria este metodă experimentală de determinare a căldurilor schimbate de corpuri, a coeficienților calorici (capacitate calorică, căldură molară, ***căldură specifică***) și a căldurilor latente specifice.

Calorimetrul permite schimbul de căldură dintre corpurile aflate în interiorul său și împiedică schimbul de căldură cu mediul exterior.



1, 2 – vase metalice
3 – suport izolator
4 – agitator
5 – termometru
6 – lichid calorimetric (apă)

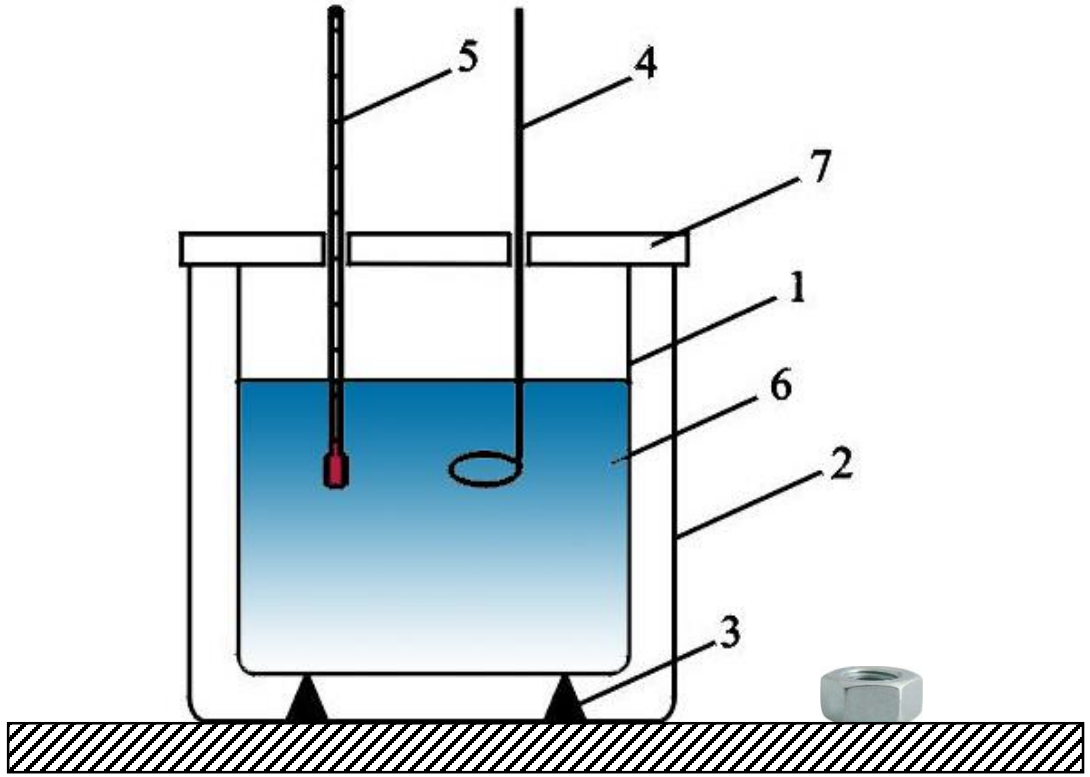
Ecuația calorimetrică:

$$Q_{\text{primită}} = \left|Q_{\text{cedată}}\right| \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{i=1}^{n} Q_i = 0$$

Determinarea căldurii specifice a unui corp solid

Exemplu:

- Apa (cu masa m_{H_2O}) și calorimetrul au temperatura inițială t_1
- Piesa metalică (cu masa m_p) are temperatura inițială t_2 ($t_2 > t_1$)
- c_{H_2O} – căldura specifică a apei
- C – capacitatea calorică a calorimetrului
- c_x – căldura specifică a piesei metalice: c_x = ?

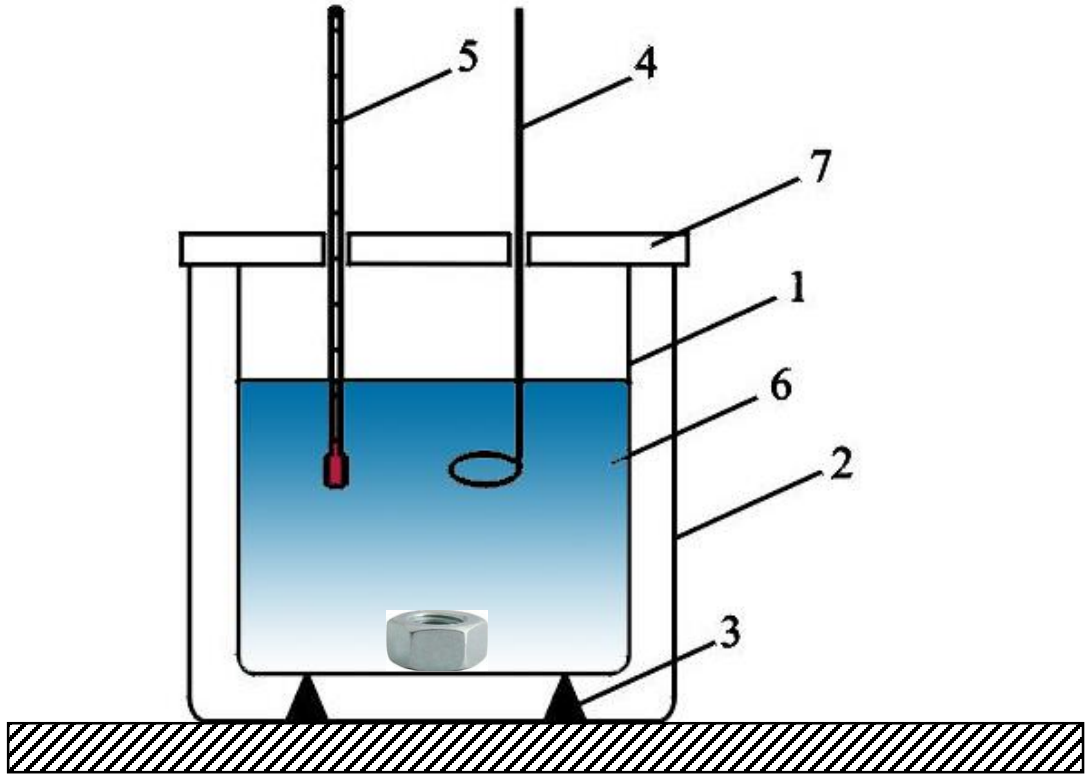


Determinarea căldurii specifice a unui corp solid

Exemplu:

- Apa (cu masa m_{H_2O}) și calorimetrul au temperatura inițială t_1
- Piesa metalică (cu masa m_p) are temperatura inițială t_2 ($t_2 > t_1$)
- c_{H_2O} – căldura specifică a apei
- C – capacitatea calorică a calorimetrului
- c_x – căldura specifică a piesei metalice: $\boldsymbol{c_x = ?}$

- **θ – temperatura de echilibru**

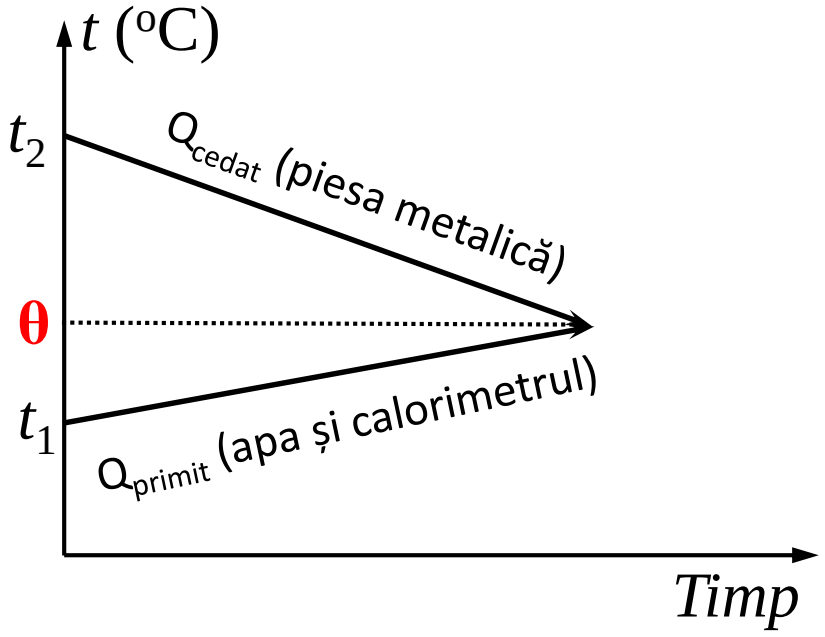


Determinarea căldurii specifice a unui corp solid

Exemplu:

- Apa (cu masa m_{H_2O}) și calorimetrul au temperatura inițială t_1
- Piesa metalică (cu masa m_p) are temperatura inițială t_2 ($t_2 > t_1$)
- c_{H_2O} – căldura specifică a apei
- C – capacitatea calorică a calorimetrului
- c_x – căldura specifică a piesei metalice: c_x = ?

- **θ – temperatura de echilibru**



$$Q_{primit} = |Q_{cedat}|$$

$$Q_{primit} = C(\theta - t_1) + m_{H_2O} c_{H_2O} (\theta - t_1)$$

$$Q_{cedat} = m_p c_x (\theta - t_2)$$

$$\Downarrow$$

$$c_x = \frac{C(\theta - t_1) + m_{H_2O} c_{H_2O} (\theta - t_1)}{m_p (t_2 - \theta)}$$