

Plynný stav hmoty

1) Základní pojmy, veličiny a rovnice

Ve vakuovém systému jsou tedy *plyny* a *páry* – tyto pojmy označují *plynné skupenství hmoty*, jedno ze tří (čtyř) skupenství veškeré hmoty :

- Pevná látka
- Kapalina
- Plyn
- (Plazma)

Pro plynné skupenství je charakteristické, že částice látky (molekuly) jsou od sebe tak daleko, že jejich vzájemné působení je (většinou) zanedbatelné. *Plyn* je obecnější pojem, *páru* můžeme definovat jako speciální případ (stav) plynu (který zkapalní při izotermické kompresi, viz níže).

Fyzikální stav plynu jako celku (tzv. *makrostav*) je v *termodynamické rovnováze* popsán *stavovými veličinami* (hmotnost, počet částic, látkové množství, teplota, objem, tlak,).

Vzájemné závislosti stavových veličin lze dobře znázornit ve dvourozměrném *stavovém diagramu* (např. známý pV-diagram, pT-diagram, tepelný TS-diagram,)

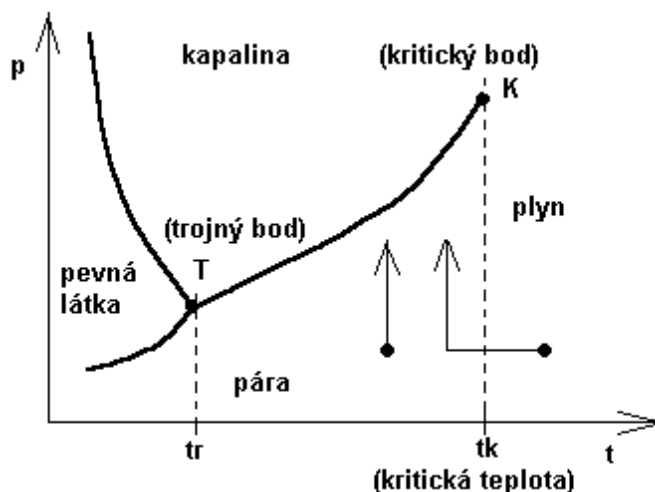
Ve speciálním *fázovém diagramu* jsou zakresleny křivky *rovnovážných stavů* tří možných dvojic současně existujících skupenství :

- Pevná látka – kapalina
- Kapalina – plyn
- Plyn – pevná látka

Existence rovnovážného stavu všech tří skupenství současně je možná jen v jednom bodu – tzv. *trojný bod* (v něm se sbíhají všechny tři křivky).

Ve fázovém diagramu pak můžeme dobře znázornit odlišnosti plynu a páry, pokud to je v nějaké aplikaci důležité (např. tepelné stroje):

- Pára - teplota nižší než kritická, při izotermickém) stlačení kapalní,
- Plyn - teplota vyšší než kritická, pro zkapalnění se musí nejprve ochladit.



Základní teoretickou představou pro plynné skupenství hmoty je **ideální plyn** (viz další kapitola), vyznačující se následujícími vlastnostmi :

- žádné vzájemné působení molekul
- nulový objem molekul (hmotné body).

Vnitřní energie ideálního plynu jako jeho celková mechanická energie je proto určena jen kinetickou energií pohybujících se molekul, v tomto případě pouze translačního pohybu a je funkcí pouze teploty a množství plynu.

Pro termodynamické **vrátne procesy** tohoto plynu (které jsou spojené s rovnovážnými stavy) platí jednoduchá tzv. **stavová rovnice** ideálního plynu :

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

Zde je p tlak, V objem plynu, ν je látkové množství, T je absolutní teplota a R je molární plynová konstanta.

Skutečný - **reálný plyn** - se ideální představě blíží při nízkých tlacích, případně při vysokých teplotách. Mimo tyto stavy musíme pro popis reálného plynu použít komplikovanější matematické vztahy, které započítají velikost molekul plynu a jejich vzájemné interakce - jako je například známá **van der Waalsova rovnice** (Johannes Diderik van der Waals 1873) :

$$\left(p + \nu^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - \nu \cdot b) = \nu \cdot R \cdot T$$

Konstanty a a b v závorkách u tlaku a objemu jsou **van der Waalsovy korekce**, charakteristické pro každý plyn.

Konstanta b vyjadřuje vlastní objem molekul 1 *molu* daného plynu, který vlastně zmenšuje celkový objem V plynu, tj. prostoru, který mají molekuly k dispozici pro svůj pohyb.

Konstanta a souvisí se vzájemným silovým působením molekul: U ideálního plynu existuje toto působení pouze v nepatrném okamžiku srážky (10^{-13} s) . Ve skutečnosti na sebe částice neustále působí molekulárními přitažlivými silami, (tzv. kohezní, **van der Waalsovy síly**), které je třeba přičíst k vnějšímu tlaku p .

Vzniklý tzv. **kohezní tlak** molekul je přímo úměrný čtverci koncentrace částic (počet v jednotce objemu) - tedy přímo úměrný čtverci podílu množství plynu a jeho objemu - veličině $(\nu/V)^2$. Výsledný tlak ve van der Waalsově rovnici je pak součtem tlaku plynu a kohezního tlaku.

Vnitřní energie reálného plynu je proto také ještě funkcí objemu, kromě teploty a množství plynu.

Existují další varianty stavových rovnic, popisující chování reálného plynu v různých oblastech stavových veličin, např. stavová rovnice Berthelotova, či Dietericiova.

Za nejpřesnější stavovou rovnici reálného plynu se dvěma konstantami je považována Redlichova-Kwongova stavová rovnice :

$$\left(p + v^2 \cdot \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + v \cdot b)} \right) \cdot (V - v \cdot b) = v \cdot R \cdot T$$

Pro přesnější popis chování reálných plynů za vysokých tlaků nebo při nízkých teplotách je nutné pracovat se stavovými rovnicemi, které obsahují více než dvě konstanty (parametry), například Beattie – Bridgmanova stavová rovnice s pěti konstantami, nebo tzv. **virialní rovnice** :

$$\frac{pV}{vRT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

kde B, C, D atd. jsou veličiny, které závisí na teplotě a nazývají se **virialní koeficienty**. Pravou stranu rovnice lze rozšířit na libovolný počet členů, aby se experimentální hodnoty shodovaly s vypočtenými s požadovanou přesností a lze ji také aplikovat na směs plynů, kdy její koeficienty poskytují informace o mezimolekulárních silách (mezi stejnými nebo různými molekulami).

2) Nejpoužívanější jednotky základních stavových veličin

Hmotnost

$$1 \text{ kilogram} = 1 \text{ kg}$$

Podle soustavy SI je kilogram definován jako hmotnost mezinárodního prototypu kilogramu uloženého u Mezinárodního úřadu pro míry a váhy (BIPM, Bureau international des poids et mesures) v Sèvres (Francie, již od 1875).

Pozn.: Na 24. Všeobecné konferenci pro váhy a míry, která se konala v říjnu 2011, byl připraven návrh budoucí revize soustavy SI, ve kterém je definice kilogramu odvozena z Planckovy konstanty. (Zatím nebyla přijata)

$$1 \text{ lb} = 1 \text{ pound (of) mass} = 1 \text{ lbm} = 0,453592 \text{ 37 kg}$$

Pozn.: Napohled stejná může být i jednotka zcela jiné veličiny :

$$1 \text{ lb} = 1 \text{ pound force} = 1 \text{ lbf} = 0,453592 \text{ 37 kg} \cdot 9,80665 \text{ ms}^{-2} = 4,448 \text{ 221 615 N}$$

Látkové množství

$$1 \text{ mol} = 0,001 \text{ kmol}$$

V soustavě SI je 1 mol definován jako takové množství látky, jehož počet částic je stejný jako počet atomů ve 12 gramech uhlíku $^{12}_6\text{C}$. Tento počet se nazývá **Avogadrovo číslo (konstanta)** :

$$N_A = 6,022 \text{ 141 29 (27)} \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Teplota

1 stupeň Celsia = 1 °C

V soustavě SI roven 1/273,16 rozdílu mezi trojným bodem vody 0,01 °C a absolutní nulou, pro praktické použití je dřívější definici jako 1/100 rozdílu mezi teplotou tuhnutí vody 0 °C a teplotou varu vody 100 °C za normálního tlaku vzduchu, původně definováno obráceně (Anders Celsius 1742)

1 stupeň Fahrenheita = 1 °F

Tradiční jednotka používaná zejména v USA. Dnes je definovaná jako 1/180 rozdílu mezi teplotou tuhnutí vody 32 °F a teplotou varu vody normálního tlaku vzduchu 212 °F, původně bylo 0 °F rovnovážná teplota směsi salmiaku, ledu a vody a 96 °F teplota lidského těla (Daniel Gabriel Fahrenheit 1724)
 $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) \cdot 5/9$

1 stupeň Réaumura = 1 °R

Stará jednotka používaná v Evropě, 1/80 rozdílu mezi teplotou tuhnutí vody 0 °F a teplotou varu vody 80 °F za normálního tlaku vzduchu (René-Antoine Ferchault de Réaumur 1730)

1 Kelvin = 1 K (1 °K, dříve)

Jednotka termodynamické (absolutní) teploty, v soustavě SI je roven 1/273,16 rozdílu mezi trojným bodem vody 273,16 K a absolutní nulou 0 K (William Thomson, Lord Kelvin 1848)
V absolutní velikosti je tedy 1 K roven 1 °C.
 $K = ^{\circ}\text{C} + 273,15$

Objem

1 krychlový (kubický) metr = 1 m³

1 krychlový (kubický) centimetr = 1 cm³

1 litr = 1 l

1 cubic foot = 1 ft³ = 1 cu ft = 1 cf

1 cubic foot = 1728 in³ = 28,316 85 l

1 cubic inch = 1 in³ = 1 cu in = 1 CI

1 cubic inch = 16,3871 cm³

1 cubic yard = 1 yd³

1 cubic yard = 27 ft³ = 0,764 555 m³

1 gallon = 1 gal

1 British imperial gallon = 4,546 09 l

1 U.S. liquid gallon = 3,785 411 784 l

1 U.S. dry gallon = 4,404 884 l

Pozn.: Jednotky objemu jsou odvozeny převážně z jednotek délky :

$$1 \text{ metr} = 1 \text{ m}$$

V soustavě SI je 1 metr roven délce, kterou urazí světlo ve vakuu za 1/299 792 458 s.

$$1 \text{ inch} = 1 \text{ in} = 1'' = 1/12 \text{ foot} = 2,54 \text{ cm}$$

$$1 \text{ foot} = 1 \text{ ft} = 1' = 12 \text{ inch} = 30,48 \text{ cm}$$

$$1 \text{ yard} = 1 \text{ yd} = 3 \text{ foot} = 36 \text{ inch} = 0,9144 \text{ m}$$

Tlak

Jednotky tlaku vycházejí jednak přímo z definice, tj. síly působící na jednotku plochy, nebo je použita výška sloupce kapaliny, vytvářejícího ekvivalentní hydrostatický tlak.

$$1 \text{ pascal} = 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$$

V soustavě SI je 1 Pa roven síle (rovnoměrně plošně rozložené) 1 N působící kolmo na rovinnou plochu 1 m².

Pozn.: Síla působící v kapalinách a plynech je v termodynamické rovnováze vždy kolmá na plochu, orientace plochy v prostoru je libovolná (Pascalův zákon).

$$1 \text{ hektopascal} = 1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ kilopascal} = 1 \text{ kPa} = 1000 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \text{ b} = 10^5 \text{ Pa} = 1000 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ milibar} = 1 \text{ mbar} = 1 \text{ mb} = 100 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ microbar} = 1 \text{ } \mu\text{bar} = 1 \text{ } \mu\text{b} = 0,1 \text{ Pa}$$

(velmi přibližně:)

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm sloupce Hg} = 1,33322 \text{ mbar} \quad (1 \text{ Torr} \approx 1 \text{ mbar})$$

$$1 \text{ millitorr} = 1 \text{ mTorr} = 0,001 \text{ mm sloupce Hg} \quad (1 \text{ mTorr} \approx 1 \text{ } \mu\text{bar})$$

$$1 \text{ micron} = 1 \text{ } \mu = 1 \text{ u} = 1 \text{ micron sloupce Hg} = 0,001 \text{ mm sloupce Hg} = 1 \text{ mTorr}$$

1 fyzikální (standardní) atmosféra = 1 atm

Fyzikální atmosféra je rovna normálnímu atmosférickému tlaku, tj. střednímu tlaku vzduchu při mořské hladině na 45°s.š. při teplotě 15 °C a normálním tíhovém zrychlení 9,80665 ms⁻².

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 1013,25 \text{ mbar} = 29,92 \text{ in Hg} = 14,6959 \text{ psi} = 1,03323 \text{ at}$$

1 technická atmosféra = 1 at = 1 kp.m⁻² = 1 kgf.m⁻²

Technická atmosféra je rovna síle 1 kilopondu, tj. váze 1 kilogramu, působící na plochu 1 cm².

$$1 \text{ at} = 980,665 \text{ mbar} = 98,0665 \text{ kPa} = 28,96 \text{ in Hg} = 14,223 \text{ psi}$$

1 pound per square inch = 1 lbf/in² = 1 psi

$$1 \text{ psi} = 144 \text{ psf} = 68,9475 \text{ mb} = 2,036 \text{ in Hg} = 70,5134 \text{ cm H}_2\text{O}$$

1 pound per square foot = 1 lbf/ft² = 1 psf

$$1 \text{ psf} = 47,880 \text{ Pa} = 0,478 \text{ 80 mb} = 0,192 \text{ 79 in WC}$$

1 centimeter of mercury = 1 cm Hg

$$1 \text{ cm Hg} = 10 \text{ mm Hg} = 13,3322 \text{ mb} = 0,193 \text{ psi}$$

1 inch of mercury = 1 in Hg

$$1 \text{ in Hg} = 0,491 \text{ 153 psi} = 33,8638 \text{ mb}$$

1 cm of water column = 1 cm H₂O = 1 cm WC

$$1 \text{ cm WC} = 0,980 \text{ 67 mb} = 0,3937 \text{ in WC} = 2,04 \text{ psf}$$

1 inch of water column = 1 in H₂O = 1 in WC

$$1 \text{ in WC} = 2,490 \text{ 889 mb} = 1,868 \text{ 32 mm Hg} = 0,036 \text{ 127 psf}$$

3) Rozdělení oblastí vakua podle tlaku

- Normální atmosférický tlak $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- Kosmický prostor až 10^{-15} Pa
- Ideální (dokonalé) vakuum 0 Pa

Celý obor tlaků od atmosférického tlaku do nejnižších hodnot je v odborné literatuře běžně dělen na 5 oblastí (jejich hranice kolísají, zejména podle zemí, autorů a stáří definice) :

		dříve	wiki (aj.)
• LV	<u>nízké vakuum</u> (hrubé, základní)	$10^5 - 10^2 \text{ Pa}$	$(10^5)^{(4)} - 3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$
• MV	<u>střední vakuum</u> (jemné, primární)	$10^2 - 10^{-1} \text{ Pa}$	$(3 \cdot 10^3 - 10^{-1})^{(-2)} \text{ Pa}$
• HV	<u>vysoké vakuum</u>	$10^{-1} - 10^{-5} \text{ Pa}$	$(10^{-1})^{(-2)} - 10^{-7}^{(-6)} \text{ Pa}$
• UHV	<u>ultravysoké vakuum</u>	$10^{-5} - 10^{-10} \text{ Pa}$	$(10^{-7})^{(-6)} - 10^{-10} \text{ Pa}$
• XHV (EHV)	<u>extrémně (ultra)vysoké vakuum</u> (<u>extrémní vakuum</u>)	$< 10^{-10} \text{ Pa}$	$< 10^{-10} \text{ Pa}$

The National Physical Laboratory (UK) 2012 a *American Vacuum Society 2006* [in Torr]

rozlišují 6 oblastí vakua:

pressure ranges	[Pa]
low vacuum	$1 \times 10^5 - 3 \times 10^3$
medium vacuum	$3 \times 10^3 - 1 \times 10^{-1}$
high vacuum	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$
very high vacuum	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-7}$
ultra-high vacuum (UHV)	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-10}$
extreme-ultrahigh vacuum (EHV or XHV)	$< 1 \times 10^{-10}$

(konec kapitoly)

K. Rusňák, verze 01/2014