

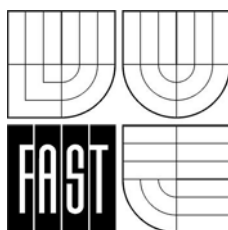
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STAVEBNÍ

PAVEL SCHAUER

APLIKOVANÁ FYZIKA

MODUL 3

FÁZOVÉ PŘECHODY



STUDIJNÍ OPORY
PRO STUDIJNÍ PROGRAMY S KOMBINOVANOU FORMOU STUDIA

Recenzoval: Prof. RNDr. Tomáš Ficker, CSc.

© Pavel Schauer, Brno 2006

OBSAH

1 Úvod	5
1.1 Cíle.....	5
1.2 Požadované znalosti.....	5
1.2.1 Fyzika.....	5
1.2.2 Matematika.....	5
1.3 Doba potřebná ke studiu.....	5
1.4 Klíčová slova.....	6
1.5 Přehled použitých symbolů.....	6
2 Skupenské fázové přechody	7
2.1 Fáze.....	7
2.2 Fázové pravidlo.....	7
2.3 Rovnovážný (fázový) diagram.....	8
2.4 Tání a tuhnutí.....	10
2.5 Vypařování a kondenzace.....	12
2.6 Kalorimetrická rovnice při změně skupenství.....	13
2.7 Kontrolní otázky.....	14
2.8 Příklady k procvičení.....	15
3 Zkapalňování plynů	19
3.1 Van der Waalsova rovnice.....	20
3.2 Kontrolní otázky.....	22
3.3 Příklady k procvičení.....	22
4 Vlhkost vzduchu	24
4.1 Definice a způsoby výpočtu.....	24
4.2 Teplota rosného bodu.....	26
4.3 Měření vlhkosti vzduchu.....	27
4.4 Kontrolní otázky.....	28
4.5 Příklady k procvičení.....	29
5 Závěr	31
5.1 Shrnutí.....	31
5.2 Studijní prameny.....	31
5.2.1 Seznam použité literatury.....	31
5.2.2 Seznam doplňkové studijní literatury.....	31
5.2.3 Odkazy na další studijní zdroje a prameny.....	31

1 Úvod

Fázový přechod je fyzikální pojem, označující skokovou změnu makroskopických vlastností termodynamického systému při změně některé stavové veličiny, např. teploty. V termodynamice označuje **pojem fáze** oblast látky s určitými mikroskopickými vlastnostmi. Ve vícesložkovém termodynamickém systému představují fáze jeho jednotlivé homogenní části. K nejběžnějším příkladům patří **fáze kapalná, fáze plynná a fáze pevná**. Při změně stavové veličiny (např. teploty, tlaku) může v látkách dojít k fázovým přechodům.

1.1 Cíle

Tento studijní text je určen pro posluchače Stavební fakulty Vysokého učení technického v Brně a má sloužit jako jeden z učebních textů pro studium aplikované fyziky. Cílem je vybudování spolehlivého základu vědomostí jež umožní budoucímu stavebnímu inženýrovi zvládat technické problémy v aplikační oblasti. Studijní text navazuje na moduly základní řady fyzikálních studijních opor a je součástí série modulů Aplikovaná fyzika, které spolu jako jeden celek tvoří úplnou studijní literaturu z oblasti termiky, záření a akustiky.

Tento třetí modul, Fázové přechody, je rozdělen do třech kapitol. Cílem je popsat základní definice a zákony a rozšířit tyto poznatky o znalosti pro použití v technické praxi.

Výklad je průběžně doplněn kontrolními otázkami, řešenými příklady, neřešenými příklady a aplikacemi vyskytujícími se v technické praxi.



1.2 Požadované znalosti

1.2.1 Fyzika

Veličiny a jednotky, fyzikální rovnice, mechanika, hydromechanika, kmity a vlnění, stavové veličiny, termodynamika.



1.2.2 Matematika

Vektory, derivace, určitý a neurčitý integrál.

1.3 Doba potřebná ke studiu

10 hodin



1.4 Klíčová slova



Skupenství, fázový přechod, fázové pravidlo, rovnovážný diagram, fázový diagram, tání, tuhnutí, vypařování, kondenzace, kalorimetrická rovnice, zkapaňování plynů, van der Waalsova rovnice, páry, vlhkost vzduchu, rosný bod.



1.5 Přehled použitých symbolů

Φ	absolutní vlhkost
φ	relativní vlhkost
ρ	hustota
τ	teplota rosného bodu
a	konstanta van der Waalsovy rovnice
b	konstanta van der Waalsovy rovnice
c	měrná tepelná kapacita
f	počet fází
i	počet stupňů volnosti
l	měrné skupenské teplo
L	skupenské (latentní) teplo
m	hmotnost
n	látkové množství
p	tlak
p_k	kritický tlak
Q	teplo
R	molární plynová konstanta, $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
s	počet složek látky
T	termodynamická teplota (v K)
T_k	kritická teplota
U	vnitřní energie látky
v	měrný objem $v=1/\rho$
V	objem
V_k	kritický objem

2 Skupenské fázové přechody

2.1 Fáze

Každá látka může existovat v různých modifikacích. Typickým příkladem je pevný, kapalný a plynný stav, což jsou tři modifikace téže látky, kterým říkáme **skupenství**. Látky však mohou mít i jiné modifikace, které se netýkají skupenství. Jednotlivé modifikace téže látky nazýváme **fázemi**.

Fáze je stejnorodá (homogenní) oblast látky, která je v soustavě ostře ohraničena. Fáze nemusí být chemicky čistá látka (soubor jednoho typu molekul), může se skládat z molekul různého typu (roztok, směs a pod.). Počet navzájem odlišných fází přítomných v termodynamické soustavě budeme označovat f .



V nejjednodušším případě obsahuje termodynamická soustava molekuly jen jednoho typu. V obecnějším případě se skládá z molekul různého typu. Každý typ molekul představuje jinou, chemicky čistou látku. Navzájem nezávislé chemicky čisté látky obsažené v termodynamické soustavě nazýváme **složkami**. Jejich počet v soustavě budeme označovat s . V soustavě o dvou složkách H_2O a NaCl ($s = 2$) jsou možné fáze: led, pevná sůl, roztok, vodní pára. Existují zde tedy čtyři možné fáze ($f = 4$).

Soustava se tedy obecně skládá z s složek a f fází. Může platit $s = f$ i $s < f$. Soustava skládající se ze dvou typů molekul, které spolu nereagují (např. dva plyny v jedné nádobě) má dvě složky ($s = 2$), které jsou však dokonale smíchány a proto tvoří jen jednu fázi ($f = 1$), a to plynou. Naopak, v soustavě o jedné složce ($s = 1$) mohou být přítomny dvě fáze ($f = 2$). Je tomu tak např. tehdy, plave-li ve vodě led. Složkou jsou zde molekuly vody H_2O a fázemi dvě skupenství. Tvoří-li soustavu pouze jediná fáze, nazýváme ji **homogenní**. Soustava o více fázích se jmenuje **heterogenní**. Je-li soustava v rovnováze, nepřibývají ani neubývají fáze. Říkáme, že fáze v soustavě **koexistují**.

2.2 Fázové pravidlo

Počet nezávisle proměnných stavových veličin nutných k popisu stavu termodynamické soustavy, která se nachází v termodynamické rovnováze, se **nazývá počet stupňů volnosti soustavy**. Budeme jej značit i .



Americký teoretický fyzik Josiah Willard Gibbs (1839–1903) stanovil pravidlo, které umožňuje nalézt počet i nezávisle proměnných stavových veličin určujících termodynamickou rovnováhu soustavy. **Gibbsovo pravidlo fází** říká, že

$$i = s - f + 2 \quad (1)$$

kde s je počet složek a f počet fází. Uvedme si několik příkladů jeho využití.

Předpokládejme čistou vodu v jednom skupenství, např. páru. Ta má jednu složku ($s = 1$), a proto je počet nezávisle proměnných veličin, určující tento stav $i = 1 - 1 + 2 = 2$. Skutečně, abychom plně určili tento stav, musíme znát teplotu a tlak páry.

Dále předpokládejme jednu složku H_2O ve dvou fázích, vodě a páře. Podle Gibbsova fázového pravidla má jeden stupeň volnosti, $i = 1$. V takovém případě stačí znát jednu stavovou veličinu, například teplotu, abychom plně popsali stav této soustavy.



Soustavu, jejíž počet stupňů volnosti je roven nule ($i = 0$), nazýváme **invariantní**.

Takovou soustavu tvoří např. tři fáze (skupenství) jedné a téže složky. Pak $i = 1 - 3 + 2 = 0$, a proto není třeba znát žádnou stavovou veličinu a přesto je stav soustavy, která je v rovnováze, zcela určen. Soustava se takto může nacházet jen při zcela určitém tlaku a teplotě

2.3 Rovnovážný (fázový) diagram

Nejvýhodnější je existenci různých skupenství a jejich vzájemné přeměny sledovat pomocí makroskopických projevů, metodami termodynamiky, sledováním teploty, tlaku a objemu látky. V určitém intervalu je můžeme měnit, aniž by nastal skupenský fázový přechod. Pokud je však změníme za dovolené hranice, dochází k fázovému přechodu, tj. změně skupenství.

Existuje 6 skupenských fázových přechodů, které můžeme rozdělit na 3 druhy:

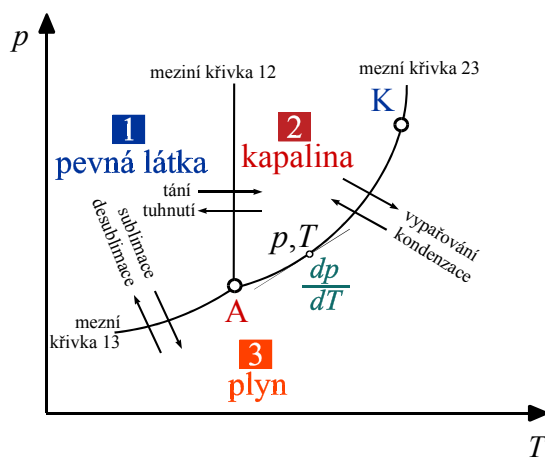
Přechází-li látka z pevné fáze na kapalnou, hovoříme o **tání**. Opačným pochodem nastává **tuhnutí**.

Kapalina přechází na plyn procesem **vypařování** a opačně, plyn **kondenzuje** do kapalného skupenství. Vypařuje-li se kapalina celým objemem, vzniká **var**.

Pevná látka může přejít přímo do plynného skupenství, aniž mezi tím existovala kapalná fáze. Tento přímý přechod se nazývá **sublimace**, opakem je **desublimace**.

Za normálního tlaku sublimují např. jód, led, naftalín, salmiak aj. Při dostatečně nízkém tlaku může sublimovat většina látek.

Po dobu fázového přechodu existuje látka současně ve dvou fázích. Podle Gibbsova fázového pravidla je její stav popsán jednou stavovou veličinou, ostatní jsou na ní závislé.



obr. 2.1 Rovnovážný diagram

Grafické znázornění vzájemné závislosti dvou stavových veličin, při rovnovážném stavu dvou fází (kdy existuje látka současně ve dvou fázích), se nazývá **fázový** nebo **rovnovážný diagram**. Nejčastěji je fázový diagram znázorněn jako závislost tlaku na teplotě $p = f(T)$, jde tedy o $p - T$ diagram.



Rovnovážený diagram je uveden na obr. 2.1. Tři křivky, kterým říkáme **mezní křivky**, rozdělují rovinu souřadnic $p - T$ na tři oblasti: **1 – pevná fáze**, **2 – kapalná fáze**, **3 – plynná fáze**. Stav v jednotlivých oblastech přísluší jen jedné fázi, stavy na mezních křivkách přísluší současné existenci dvou fází. Na mezní křivce vypařování 23 najdeme bod K, který nazýváme **kritickým bodem**. Teplotu, která přísluší tomuto bodu, označujeme jako **kritickou teplotu**. Nad kritickou teplotou nelze plyn zkapalnit ani při sebevětším stlačení.

Směrnice mezních křivek $\frac{dp}{dT}$ v rovnovážném diagramu je možno na základě termodynamických úvah určit. Udává je **Clausiusova-Clapeyronova rovnice**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)} \quad (2)$$

kde l je měrné skupenské teplo daného fázového přechodu (jeho definici uvedeme v následujícím článku), v_1 je měrný objem látky v "nižší" fázi a v_2 je měrný objem látky ve "vyšší" fázi, přičemž fáze jsou seřazeny od nejnižší k nejvyšší v pořadí: pevná, kapalná, plynná (odpovídá to našemu číslování). Měrným objemem rozumíme objem připadající na 1 kg látky. Je reciprokou veličinou k hustotě látky $v = \frac{1}{\rho}$. Hodnota teploty T (v kelvinech) určuje, v

kterém bodě na mezní křivce rovnovážného diagramu se nacházíme.

Při tání (tuhnutí) se hustoty látek mění jen velmi málo, a proto se téměř nemění teplota T , při níž k fázovému přechodu dochází. Zpravidla bývá hustota v kapalně fázi nižší než v pevné fázi $\rho_2 < \rho_1$, nebo-li $v_2 > v_1$. Táním se zvyšuje objem olova o 3,4 % a kadmia o 4,7 %. Pak zvětšením tlaku o 100 kPa docílíme u olova zvýšení teploty tání o 0,008 K a u kadmia o 0,003 K. U těchto látek je tedy mezní křivka tání prakticky svislá, **rostoucí**, $\frac{dp}{dT} > 0$, nebo-li $\alpha \neq 90^\circ$.

Některé látky, k nim patří voda, se chovají opačně. Při tání svoji hustotu zvětšují a při tuhnutí zmenšují, $\rho_2 > \rho_1$, $v_2 < v_1$. Potom pevná fáze má menší hustotu než kapalná (led plave na vodě). Voda při tuhnutí zvětší svůj objem o 9,1 %, takže při zvýšení tlaku o 100 kPa klesne její teplota tání o 0,0075 K. Velké tlaky vlhké jílovité zeminy, která obaluje zrna vody, způsobují, že voda v této zemině mrzne až při několika stupních pod nulou. V důsledku své anomálie je průvodním jevem tuhnutí vody např. roztržení potrubí nebo nádob naplněných vodou, rozrušování vlhkých skal, silnic nebo zdiva mrazem a pod. Anomálie vody existuje pro teploty až do 4 °C, kdy hustota vody s rostoucí teplotou roste. Teplejší voda pod hladinou zamrzlého rybníka pak bude

dislokována u dna, protože její hustota je větší než hustota vody teploty 0 °C. Tento jev v zimě zajišťuje teplotní existenční podmínky pro ryby v zamrzlých nádržích.

Podobně anomálně jako voda se chová vizmut, antimon, šedá litina a řada slitin. V rovnovážném diagramu je mezní křivka tání těchto anomálních látek, podobně jako u látek, které se nechovají anomálně, prakticky svislá, avšak **klesající**, $\frac{dp}{dT} < 0$, $\alpha > 90^\circ$, potom je na obr. 2.1 křivka 12 odkloněná mírně doleva.

Clausiusova – Clapeyronova rovnice (2) platí i pro další mezní křivky. Při vypařování (kondenzaci) a sublimaci (desublimaci) látka značně mění svůj měrný objem, přičemž $v_2 > v_1$. Proto je strmost mezních křivek vypařování a sublimace podstatně menší než strmost mezní křivky tání. Jinými slovy, teplota vypařování a sublimace je silně závislá na tlaku při němž k fázovému přechodu dochází.

V rovnovážném diagramu existuje stav, kdy se látka nachází současně ve třech fázích. Na obr. 2.1 je tento stav charakterizován bodem A, kde se sbíhají všechny tři mezní křivky. Proto se stav koexistence tří fází nazývá **trojný bod**. Soustava v tomto stavu nemá žádný stupeň volnosti. Rovnováha proto může nastat jen při zcela určitém tlaku a teplotě. Např. pro vodu je trojný bod určen tlakem $p = 610,6 \text{ Pa}$ a teplotou $T = 273,16 \text{ K}$ ($t = 0,01^\circ\text{C}$), pro kyslík $p = 5,18 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $t = -56,6^\circ\text{C}$.

2.4 Tání a tuhnutí



Tání je přeměna látky pevné na kapalnou.

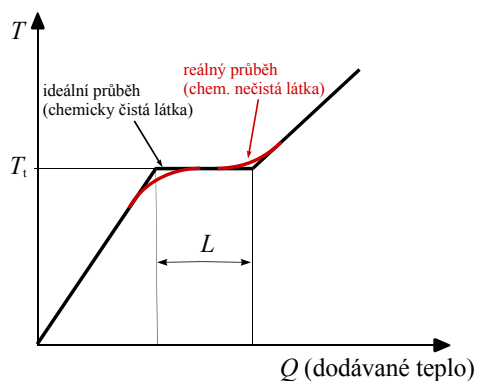
Předpokládejme, že pevnou látku začneme zahřívat. Pokud látka existuje jen v pevném skupenství, má dva stupně volnosti. Látka je vystavena vnějšímu atmosférickému tlaku, čímž je jeden stupeň volnosti vyčerpán. Zbývá teplota, která se může měnit. V našem případě poroste vlivem dodávání tepla Q , jak ukazuje obr. 2.2. Při daném tlaku může pevná fáze existovat při různých teplotách, které jsou však omezeny teplotou tání T_t (teplota přechodu mezi pevnou a kapalnou fází látky). Jakmile malá část pevné fáze zkapalní, je v soustavě o jednu fázi více a počet stupňů volnosti soustavy klesne na jeden a ten je v našem případě vyčerpán tlakem. Proto:



Proces tání se musí uskutečnit při zcela určité teplotě T_t , které říkáme teplota tání (bod tání).

Tuto skutečnost potvrzuje rovnovážný diagram na obr. 2.1. Teplota tání je teplota koexistence dvou fází látky, pevné a kapalné. Dokud látka existuje ve dvou fázích, nemění se její teplota, přestože jí dodáváme teplo. Teprve až veškerá látka roztaje (ubude jedna fáze), počet stupňů volnosti se opět zvýší na dva a teplota látky se bude opět zvyšovat, jak dokumentuje obr. 2.2.

Při odebírání tepla látky se celý proces opakuje v obráceném časovém sledu, látka **tuhne**. Teplota nejdříve klesá až k teplotě tuhnutí, jež je pro chemicky



obr. 2.2 Průběh tání

bereme teplotu v místě jejího nejmenšího spádu.

Teplo, které musíme dodat (odebrat) látce k tomu, aby se změnilo její skupenství, se nazývá **skupenské teplo** nebo také **latentní teplo** L .



Mění-li skupenství látka o hmotnosti m , definujeme její **měrné skupenské teplo** l

$$l = \frac{L}{m} \quad (3)$$

Podle druhu fázového přechodu rozeznáváme šest různých skupenských tepel a měrných skupenských tepel. Jejich značení je uvedeno v tab. 2.2. U chemicky čistých látek platí $l_{12} = l_{21}$, $l_{23} = l_{32}$, $l_{13} = l_{31}$. Měrná skupenská tepla vzájemně opačných fázových přechodů jsou stejná jen u chemicky čistých látek. V tab.

fázový přechod	skup. teplo	měrné skupen. teplo
tání	$L_{12} L_t$	$l_{12} l_t$
tuhnutí	$L_{21} L_{th}$	$l_{21} l_{th}$
vypařování	$L_{23} L_v$	$l_{23} l_v$
kondenzace	$L_{32} L_k$	$l_{32} l_k$
sublimace	$L_{13} L_s$	$l_{13} l_s$
desublimace	$L_{31} L_d$	$l_{31} l_d$

tab. 2.2 Doporučené značení skupenských tepel a měrných skupenských tepel

látka	$t_t / ^\circ\text{C}$	$l_t / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
rtuť	- 38,87	11,3
voda	0,0	333,7
cín	231,9	60,7
olovo	327,5	24,8
zinek	419,6	102,6
hliník	660,4	396,1
stříbro	961,9	105,1
zlato	1064,4	64,5
nikl	1455	299,8
platina	1772	100,9
wolfram	3387	191,8
železo	1535	289

tab. 2.2 Teploty tání a měrná skupenská tepla tání některých látek při tlaku $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

2.2 jsou uvedeny teploty tání a měrná skupenská tepla tání některých látek při tlaku $1,01325 \cdot 10^5$ Pa.

2.5 Vypařování a kondenzace

Vypařování je změna skupenství **kapalné látky v plynnou látku** (v páru) při teplotě nižší, než je teplota varu při daném tlaku. Nastává na volném povrchu kapaliny při každé teplotě. Pokud se kapalina mění na plyn z celého objemu, jde o **var**.

Chceme-li studovat přeměnu kapalné fáze látky na plynnou, je lépe vytvořit takové podmínky, aby na vyšetřovanou soustavu nepůsobil atmosférický tlak. Předpokládejme, že v okamžiku kdy je nad hladinou kapaliny vakuum (vzduchoprázdno) se začne kapalina vypařovat. Proces vypařování bude probíhat tak dlouho, dokud páry kapaliny nebudou v rovnováze se svou kapalinou. Takový stav je charakterizován tím, že počet molekul, které za jednotku času opouštějí kapalinu a přejdou do plynného skupenství (vypaří se) je stejný, jako počet molekul, které se za stejný čas vrátí z plynné fáze zpět do kapaliny (zkondenzují).



Páry se v rovnovážném stavu, kdy procesy vypařování a kondenzace jsou v rovnováze, nazývají **nasycené páry**. Jejich tlak je označován jako **tlak nasycených par**.

Tlak nasycených par v závislosti na teplotě vyjadřuje mezní křivka vypařování v rovnovážném diagramu na obr. 2.1. Tento tlak závisí jen na teplotě, nikoliv také na objemu, jak by plynulo ze stavové rovnice. Zmenší-li se celkový objem nasycené páry, musí jistý počet molekul přejít v kapalnou fázi, tj. pára z části zkapalní. Zvětší-li se naopak celkový objem páry, musí se příslušný úbytek molekul v jednotce objemu doplnit na plný počet dalším vypařováním molekul z kapaliny.



Dokud není stav nasycené páry dosažen, je tlak par nižší než tlak nasycených par. Teplota je v tomto stavu vyšší, než by odpovídalo nasycené páře. Proto v tomto stavu hovoříme o **párách přehřátých**.

Pára může mít také větší tlak než je tlak nasycené páry za téže teploty. Pak se nazývá **přesycená pára**. Potom se páry nad kapalinou začnou shlukovat a vytváří se kapičky. Zvláště snadno dochází ke kondenzaci, když v párách existují drobná zrnka prachu nebo elektricky nabitě částice, kterým říkáme **kondenzační jádra**. Na nich se pára začne srážet. Protože přesycená pára obsahuje kapičky kapalné fáze, nazývá se rovněž **mokrý pára**. Přesycenou páru získáme zvýšením tlaku nasycených par nebo snížením teploty. Známe ji z koupelny, prádelny nebo z interiéru nevyhřátého automobilu za vlhkého chladného počasí, kdy se zamlžují skla nebo zrcadla.

Dosud jsme uvažovali, že volný povrch kapaliny není ve styku se vzduchem. Avšak zpravidla tomu tak není. Při vypařování za přítomnosti vzduchu vznikne poměrně rychle při povrchu kapaliny vrstvička nasycené páry. Je-li tlak vzduchu vyšší než tlak nasycené páry, probíhá další vypařování velmi pomalu.

Molekuly páry pomalu pronikají difúzí mezi molekuly vzduchu, tím klesá tlak nasycených par v tenké vrstvě a kapalina se může dál vypařovat. Rychlost difúze vodních par do vzduchu je tím vyšší, čím vyšší je tlak nasycených par nad kapalinou. Bude tomu tak při vyšší teplotě kapaliny. Dosáhne-li tlak nasycených par tlaku vzduchu (teplota kapaliny dosáhne určité hodnoty), difúze par do vzduchu se značně zrychlí. Pára se může nad povrchem kapaliny rozpínat a umožňuje tak rychlejší tvoření nové páry. Jsou-li v kapalině malé bublinky vzduchu, vzniká nasycená pára i v nich. Protože může pára v těchto bublinkách přemáhat tlak uvnitř kapaliny (ten je dán v malých hloubkách jen atmosférickým tlakem), bublinky se zvětší a klokotem vystoupí na povrch kapaliny a pak z povrchu kapaliny. Tomuto bouřlivému vypařování říkáme **var**. Zatímco povrchem se může kapalina vypařovat za daného tlaku při libovolné teplotě, vřít může jen při určité **teplotě varu**. Tato teplota je shodná s teplotou nasycené páry. Jinými slovy, v rovnovážné soustavě kapaliny a její páry můžeme považovat tlak za nezávisle proměnou veličinu. Každému tlaku p pak přísluší teplota T , při níž v celém objemu koexistují kapalina a její pára, jak je tomu ve vroucí kapalině. Snížíme-li tlak nad povrchem vody (např. vývěvou) a odsáváme-li zároveň vzniklé páry, dosáhneme bouřlivého varu vody jako při 100 °C už při pokojové teplotě. Voda tedy nevře vždy při 100 °C. Teplota varu, při níž se vaří kapalina za normálního atmosférického tlaku ($1,01325 \cdot 10^5$ Pa), se nazývá **normální teplota varu**. Je-li atmosférický tlak menší, což se může stát např. ve vyšších nadmořských výškách, nejsme schopni ohřát vodu na 100 °C a tepelné zpracování nápojů (káva, čaj) je nekvalitní. Můžeme však použít tlakového hrnce a pak teplotu varu zvýšíme.

Při varu kapaliny zůstává teplota (podobně jako při tání) stejná, dokud nedojde k úplnému vypaření kapaliny. Teplo, které přitom kapalině dodáme se nazývá **skupenské teplo vypařování (varu)**. Pro teplo potřebné ke změně kapalně fáze na plynnou nebo opačně platí to, co bylo obecně řečeno v případě tání a tuhnutí. Skupenské teplo varu je teplotně závislé.

2.6 Kalorimetrická rovnice při změně skupenství

Smícháme-li více látek různých teplot, přičemž některé z nich po vyrovnání teplot změny svoje skupenství, neplatí kalorimetrická rovnice tak, jak byla uvedena v modulu Termodynamika. Musíme zvážit, že během změny skupenství látka přijímá nebo odevzdává teplo $Q = ml$. Pak bude mít kalorimetrická rovnice tvar

$$\sum_{i=1}^n m_i c_i (T - T_i) + \sum_{j=1}^{n'} m_j l_j = 0. \quad (4)$$

kde $n' < n$ je počet látek, které změny skupenství. Druhá sumace v rovnici (4) je součet tepel odebraných látkám, které ztuhly nebo zkondenzovaly ($m_j l_j < 0$) a dodaných látkám, které roztály nebo se vypařily ($m_j l_j > 0$). Při výpočtech musíme dodržet uvedenou znaménkovou konvenci.



2.7 Kontrolní otázky

- (1) *Jaký je rozdíl mezi fází a skupenstvím?*
- (2) *Co je to složka?*
- (3) *Definujte homogenní a heterogenní soustavu.*
- (4) *Je vlhký beton homogenní nebo heterogenní soustava?*
- (5) *Může soustava obsahovat více složek než fází?*
- (6) *Kolik stupňů volnosti má voda v rovnovážném stavu mezi všemi třemi skupenstvími?*
- (7) *Vyslovte Gibbsovo pravidlo fází.*
- (8) *Co je to invariantní soustava?*
- (9) *Jmenujte všechny možné skupenské fázové přechody.*
- (10) *V kolika fázích existuje látka po dobu fázového přechodu?*
- (11) *Co je to rovnovážný diagram? Vysvětlete dva významné body fázového diagramu.*
- (12) *Co je to mezní křivka? Jaké mezní křivky obsahuje rovnovážný diagram?*
- (13) *Co určuje Clausiusova-Clapeyronova rovnice?*
- (14) *Bývá hustota látky zpravidla větší v kapalně nebo plynné fázi?*
- (15) *Co je to anomálie vody?*
- (16) *Zvětší nebo zmenší voda svůj objem změní-li se v led?*
- (17) *Dokažte, že při zvýšení tlaku o 100 kPa klesne teplota tání vody o 0,75 K.*
- (18) *Jaký musí být tlak vlhké jílovité zeminy, která mrzne až při teplotách -5°C ?*
- (19) *Je mezní křivka tání pro vodu v $p - T$ diagramu klesající nebo rostoucí funkce?*
- (20) *Musí se proces tání při stálém tlaku uskutečnit při zcela určité teplotě?*
- (21) *Jaký vliv má tlak na teplotu tání?*
- (22) *Čím se liší skupenské teplo tání od skupenského tepla tuhnutí?*
- (23) *Čím jsou charakterizovány nasycené páry?*
- (24) *Závisí tlak nasycených par na objemu látky?*
- (25) *Dochází k vypařování kapaliny i když nedošlo k varu?*
- (26) *Co je to přehřátá pára? Je vidět?*
- (27) *Je vidět přesycená pára?*
- (28) *Jak se chová pára nad povrchem kapaliny při atmosférickém tlaku?*
- (29) *Na čem závisí rychlost vypařování vody do vzduchu?*

- (30) Kdy a proč se podstatně zvýší rychlost vypařování kapaliny do vzduchu?
- (31) Může voda vřít i při 30 °C?
- (32) Proč v tlakovém hrnci urychlíme tepelné zpracování potravin?
- (33) Zvyšuje se teplota okolí při kondenzaci?
- (34) Napište kalorimetrickou rovnici pro případ, že některé látky po smíchání změnilly svoje skupenství. Diskutujte znaménka všech členů rovnice.

2.8 Příklady k procvičení

Řešený příklad 2.1

Určete tlak, při kterém vře voda při teplotě 99 °C. Měrné skupenské teplo varu vody při 100 °C je 2256 kJ.kg⁻¹, měrný objem vodní páry při stejné teplotě je 1675.10⁻³ m³.kg⁻¹ a měrný objem vody při teplotě 100 °C je 1,04.10⁻³ m³.kg⁻¹.



Řešení:

Teplotu varu vody při atmosférickém tlaku $p_2 = 101$ kPa označíme T_2 a teplotu varu vody při neznámém tlaku p_1 označíme T_1 . Vyjdeme z Clausiusovy–Clapeyronovy rovnice (2), kterou upravíme na tvar



$$dp = \frac{l}{v_2 - v_1} \frac{dT}{T}$$

a integrujeme v mezích stavů od p_1, T_1 do p_2, T_2

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{l}{v_2 - v_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T},$$

čímž dostaneme

$$p_1 = p_2 - \frac{l}{v_2 - v_1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Po dosazení numerických hodnot bude tlak

$$\begin{aligned} p_1 &= 101.10^3 \text{ Pa} - \frac{2256.10^3 \text{ J.kg}^{-1}}{1675.10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} - 1,04.10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} \ln \frac{373 \text{ K}}{372 \text{ K}} = \\ &= 97,4.10^3 \text{ Pa} = 97,4 \text{ kPa}. \end{aligned}$$

Řešený příklad 2.2

Určete hustotu nasycené vodní páry při teplotě 200 °C. Měrné skupenské teplo varu vody při 200 °C je 1,95.10⁶ J.kg⁻¹ a v okolí teploty 200 °C se při změně teploty o 1 K změní tlak o 32,9 kPa.



Řešení:

Vyjdeme z Clausiusovy–Clapeyronovy rovnice (2)



$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)} ,$$

ze které vyjádříme rozdíl měrných objemů vody a páry

$$v_2 - v_1 = \frac{l}{T \frac{dp}{dT}} .$$

Dále zanedbáme měrný objem vody v_1 , který je podstatně menší než měrný objem páry v_2 ($v_1 \ll v_2$) a zaměníme hustotu páry za její měrný objem

$v_2 = \frac{l}{\rho_2}$, po čemž bude

$$\rho_2 = \frac{T \frac{dp}{dT}}{l} .$$

Numericky dostaneme

$$\rho_2 = \frac{473 \text{ K} \cdot 32,9 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}}{1,95 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}} = 7,98 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} .$$



Řešený příklad 2.3

Vypočítejte a) práci potřebnou na přeměnu 1 g vody teploty 100 °C na nasycenou vodní páru stejné teploty při atmosférickém tlaku 101 kPa, b) změnu vnitřní energie vody při této skupenské přeměně. Měrný objem vodní páry při uvedených podmínkách je $1675 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ a měrný objem vody $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Měrné skupenské teplo vypařování vody je $2256 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Řešení:

Podle I. termodynamické věty se dodané skupenské teplo spotřebuje na změnu vnitřní energie a na vykonanou práci v souvislosti se změnou objemu vypařené vody. Bude tedy platit

$$ml = U_2 - U_1 + W .$$

a) Při skupenské změně se nemění tlak, ale mění se měrný objem, takže hledáme práci při izobarickém ději

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = m p \int_{v_1}^{v_2} dv = m p (v_2 - v_1) ,$$

kde $dV = m dv$.

Po dosazení zadaných údajů bude mít vykonaná práce hodnotu

$$W = 10^{-3} \text{ kg} \cdot 101 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (1675 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} - 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}) = 169 \text{ J} .$$

b) Změna vnitřní energie se určí z výchozí rovnice

$$U_2 - U_1 = ml - W = 10^{-3} \text{ kg} \cdot 2256 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} - 169 \text{ J} = 2087 \text{ J} = 2,09 \text{ kJ} .$$

Řešený příklad 2.4

Kolik zemního plynu o výhřevnosti $32 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ se spotřebuje na převaření 10 l vody o počáteční teplotě 10°C , když během 20 minutového varu se odpaří 10 % vody. Ztráty tepla do okolí zanedbejte. Měrné skupenské teplo varu vody při 100°C je $2256 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, měrná tepelná kapacita vody je $4205 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.



Řešení:

Výhřevnost plynu označíme q , přičemž teplo uvolněné spálením plynu o objemu V bude $Q = qV$. Totéž teplo se spotřebuje na ohřev vody a na změnu skupenství jedné desetiny hmotnosti vody, tedy



$$Q = m c (T - T_0) + \frac{m l}{10}.$$

Porovnáním tepel z obou rovnic a vyjádřením objemu spáleného plynu dostaneme

$$V = \frac{m c (T - T_0) + \frac{m l}{10}}{q},$$

což po dosazení zadaných hodnot dá výsledek

$$V = \frac{10 \text{ kg} \cdot 4205 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot (100 - 10) \text{ K} + \frac{10 \text{ kg} \cdot 2,256 \cdot 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}}{10}}{3,2 \cdot 10^7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}} = 0,189 \text{ m}^3$$

Řešený příklad 2.5

Do kalorimetru o tepelné kapacitě $102 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ s 266 g vody o teplotě $16,5^\circ\text{C}$ jsme přidali 28 g ledu teploty -8°C . Určete výslednou teplotu vody v kalorimetru po roztátí ledu. Měrná tepelná kapacita vody je $4186 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, měrná tepelná kapacita ledu je $2093 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a skupenské teplo tání ledu je $3,34 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Řešení:

Pro vodu použijeme symboly s indexem 1 a pro led s indexem 2 a sestavíme kalorimetrickou rovnici podle (4)



$$K(T - T_1) + m_1 c_1 (T - T_1) + m_2 l + m_2 c_1 (T - 0) + m_2 c_2 (0 - T_2) = 0,$$

ve které bude mít člen tání ledu kladné znaménko, protože se jedná o teplo dodané látce, která roztála (viz pravidlo pod rovnicí (4)). Rovnici upravíme pro výpočet neznámé teploty,

$$T(K + m_1 c_1 + m_2 c_1) = K T_1 + m_1 c_1 T_1 - m_2 l + m_2 c_2 T_2$$

$$T = \frac{(K + m_1 c_1) T_1 + m_2 (-l + c_2 T_2)}{K + c_1 (m_1 + m_2)}$$

Po dosazení zadaných hodnot dostaneme (vzhledem k šířce řádku zde vyjíměčně nebudeme dosazovat jednotky)

$$T = \frac{(102 + 0,266 \cdot 4186) \cdot 16,5 + 0,028 \cdot [-3,34 \cdot 10^5 + 2093 \cdot (-8)]}{102 + 4186 \cdot (0,266 + 0,028)} = 7,68 \text{ } ^\circ\text{C}$$

**Neřešený příklad 2.6**

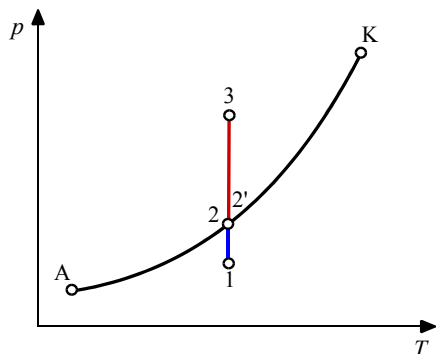
Vypočítejte, při jaké teplotě bude tát led pod tlakem 0,2 MPa, je-li měrný objem ledu $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ a vody $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ a měrná tepelná kapacita ledu je $333,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. [$-0,0075 \text{ } ^\circ\text{C}$]

**Neřešený příklad 2.7**

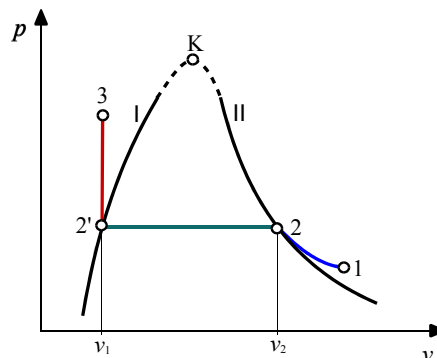
V kalorimetru tepelné kapacity $84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ kondenzovalo 12 g vodní páry teploty $100 \text{ } ^\circ\text{C}$. V kalorimetru bylo 266 g vody, která se ohřála z $16,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ na $40 \text{ } ^\circ\text{C}$. Určete měrné skupenské teplo varu vody při $100 \text{ } ^\circ\text{C}$. Měrná tepelná kapacita vody je $4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. [$2,3 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$]

3 Zkapalňování plynů

Fázový diagram pro rovnováhu kapalně a plynné fáze látky v rovině $p - T$ je mezní křivka vypařování rovnovážného diagramu, kterou jsme poznali na obr. 2.1. Pro další výklad je překreslena do obr. 3.1.



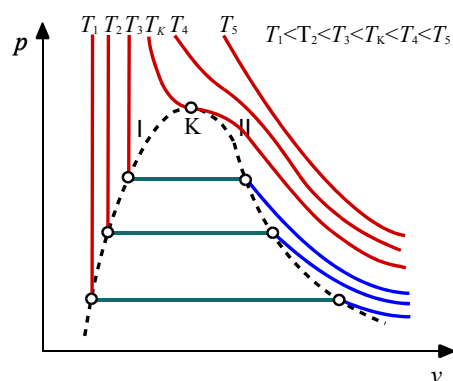
obr. 3.1 Průběh zkapalnění plynu v diagramu $p - T$



obr. 3.2 Průběh zkapalnění plynu v Andrewsově diagramu $p - v$

Předpokládejme, že látka se nachází v plynné fázi ve stavu 1 a zvyšováním tlaku při konstantní teplotě přejde do stavu 3. Látka zkapalní a fázový přechod se uskuteční po křivce 1 – 2 – 3. Ve stavu 2 bude látka existovat současně ve dvou fázích, kapalně a plynně. V kapalně fázi má jiný měrný objem (v_1), než v plynné fázi (v_2). Měrný objem ve stavu 2 se bude pohybovat mezi hodnotami v_1 a v_2 , podle zastoupení kapalně a plynné fáze. Tuto informaci však z fázového diagramu o souřadnicích $p - T$ nelze vyčíst, protože stav koexistence dvou fází je vyjádřen jediným bodem 2. Proto je z tohoto hlediska výhodnější Andrewsův diagram $p - v$, který je pro stejnou situaci uveden na obr. 3.2. Mezní křivka AK z obr. 3.1 se rozštěpí na dvě. První, označená I, je **dolní mezní křivka**, která platí pro kapalnou fázi a druhá, označená II, je **horní mezní křivka**, která platí pro plynnou fázi. V obou případech za stavu koexistence obou fází. Protože při koexistenci dvou fází je tlak konstantní (bod 2 na obr. 3.2), mění se mezi křivkami I, II měrný objem při konstantním tlaku. Proto se fázový přechod v $p - T$ diagramu podle křivky 1 – 2 – 3 uskuteční v $p - v$ diagramu podle křivky 1 – 2 – 2' – 3. Protože teplota je přitom konstantní, představuje křivka 1 – 2 – 2' – 3 izotermu, reprezentující zkapalnění plynu. Při stlačování plynu ze stavu 1 do stavu 2 se skupenství nemění. Páry plynu se postupně sytí, až ve stavu 2 jsou nasycené. Při dalším zmenšování objemu se páry přesytí, plyn začne kondenzovat a vznikají mokré páry. Vytváří se ostré rozmezí mezi kapalnou a plynnou fází, objevuje se hladina mezi kapalinou a plynem. Objem zmenšujeme tak dlouho, dokud se nedostaneme do stavu 2', přičemž plyn stále kondenzuje a tlak je konstantní. Až ve stavu 2' je celý objem vyplněn jen kapalinou. Při dalším zmenšování objemu tlak prudce roste, protože kapaliny jsou téměř nestlačitelné.

Na obr. 3.2 nejsou křivky I, II zakresleny pro vyšší tlaky. Pokud bychom hledali jejich průběh i pro vyšší tlaky, zjistíme, že křivky I a II se k sobě přibližují, až se nakonec ve vrcholovém bodě K plynule spojí v jedinou křivku. Vznikne **Andrewsův diagram**, který vidíte na obr. 3.3. Pak musí existovat teplota pro níž (a pro všechny teploty vyšší) již izoterma neprotne křivky I, II.



obr. 3.3 Izotermy v Andrewsově $p-v$ diagramu pro podkritické, kritickou a nadkritické teploty

označeny za permanentní plyny. Teprve rozvoj fyziky nízkých teplot umožnil zkapalnění těchto plynů. Pozorujeme, že čím je teplota látky vyšší než kritická, tím více se izotermy blíží chování ideálního plynu řídicího se Boyleovým zákonem $p v = konst$.

Proto izotermě procházející bodem K, který se nazývá **kritický bod**, přísluší **kritická teplota** T_k . Tlak určený stavem K je **kritický tlak** p_k .

Při vyšších než kritických teplotách (**teploty nadkritické**) izotermy nemají žádný úsek rovnoběžný s osou v a sebevětším tlakem nelze dosáhnout kapalného stavu plynu. Jak ukazuje tab. 3.1, některé plyny mají kritickou teplotu velmi nízkou, takže se tyto látky nedařilo zkapalňovat a byly

látká	t_k °C	p_k MPa	v_k $10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
hélium	-267,9	0,23	15,0
vodík	-239,9	1,29	32,3
dusík	-147,1	3,43	3,22
oxid uhlíč.	31,0	7,36	2,16
etér	194	3,73	3,9
voda	374,2	22,15	4,04

tab. 3.1 Kritická teplota, tlak a měrný objem některých látek

3.1 Van der Waalsova rovnice

U ideálních plynů se předpokládá, že částice, které je tvoří, jsou bodové a nepůsobí na sebe žádnými silami. U reálných plynů nemohou být takové podmínky ani přibližně splněny. Zvláště plyny v mezních stavech (blízko mezní křivky) se chovají neideálně. Atomy a molekuly mají svůj vlastní objem a jsou v plynech poměrně blízko sebe. Následkem toho vznikají mezi nimi **přitažlivé (kohezní) van der Waalsovy síly**.

Objem reálného plynu není možné zmenšit na nulu. Proto, označíme-li vlastní objem molekul b , je zřejmé, že skutečný objem, ve kterém se mohou molekuly pohybovat, je

$$V' = V - b. \quad (5)$$

Ten musí vystupovat ve stavové rovnici reálného plynu. Kohezní síly zapříčiňují, že tlak p' v reálném plynu je při jinak stejných podmínkách vždy větší než tlak p v ideálním plynu. Příslušnou korekci najdeme nejlépe tak, že si uvědomíme, že přitažlivá síla mezi jednotlivými molekulami je tím větší, čím jsou k sobě blíží, tj. čím je menší objem V . Tlak plynu závisí na koncentraci částic a ta je opět nepřímo úměrná objemu V . Výsledná korekce tlaku pak musí být nepřímo úměrná V^2 . Proto můžeme psát

$$p' = p + \frac{a}{V^2}. \quad (6)$$

Dosazením vztahů (5) a (6) do stavové rovnice $p' V' = n R T$ dostaneme **van der Waalovu rovnici** ve tvaru $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = n R T$

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = n R T. \quad (7)$$

kde a , b jsou konstanty. V našem případě jsou udány pro obecné množství plynu, a proto bude jejich hodnota záviset nejen na druhu plynu, ale i na jeho množství. Konstanty a , b lze najít pomocí poznatku, že v kritickém bodě má izoterma v diagramu $p - V$ inflexní bod. To znamená, že pro tento bod $\frac{dp}{dV} = 0$ a současně $\frac{d^2p}{dV^2} = 0$. Přitom tlak nabývá hodnoty p_k a objem V_k . Dosazením těchto podmínek do (7) dostaneme dvě rovnice

$$\frac{n R T_k}{(V_k - b)^2} = \frac{2a}{V_k^3}, \quad \frac{n R T_k}{(V_k - b)^3} = \frac{3a}{V_k^4}. \quad (8)$$

a jejich řešením tři rovnice

$$b = \frac{V_k}{3}, \quad a = 3V_k^2 p_k, \quad (9)$$

$$R = \frac{8 p_k V_k}{3 n T_k}.$$

Povšimneme-li si třetí rovnice, zjistíme, že se liší od stavové rovnice ideálního plynu jen číselným koeficientem

$$\frac{n R T_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67,$$

který se nazývá **kritický koeficient**. Má být pro všechny plyny stejný, což však není vždy splněno. Znamená to, že ani van der Waalova rovnice nepopisuje vždy dobře chování reálných plynů. Pro svoji jednoduchost je však přijatelnější než některé další stavové rovnice reálných plynů, které, přestože lépe souhlasí s experimentálními výsledky, jsou značně složitější. Izotermy na obr. 3.3 v oblasti mimo fázový přechod odpovídají poměrně dobře van der Waalově

rovnici (7). Pro vyšší teploty jsou konstanty a , b zanedbatelné a van der Waalsova rovnice se blíží stavové rovnici ideálního plynu.

Ve fyzikálních tabulkách bývají konstanty a , b tabelovány pro jeden mol plynu, pak je označíme a_0 , b_0 . Vzhledem k tomu, že mezi kritickým objemem obecného množství plynu a kritickým objemem jednoho molu plynu platí vztah $V_k = nV_{mk}$, bude po dosazení této podmínky pro netabelované konstanty a , b platit

$$\begin{aligned} a &= 3(nV_{mk})^2 p_k = n^2 a_0, \\ b &= \frac{nV_{mk}}{3} = nb_0. \end{aligned} \quad (10)$$



3.2 Kontrolní otázky

- (1) Co je to horní mezní křivka a dolní mezní křivka?
- (2) Nakreslete průběh izotermy v $p - V$ diagramu při zkapalnění plynu.
- (3) Je možno plyn zkapalnit při libovolné teplotě?
- (4) Je možno zkapalnit každý plyn?
- (5) Co je to kritická teplota a kritický tlak?
- (6) Jak se liší stavová rovnice reálných plynů od stavové rovnice ideálního plynu?
- (7) Proč je korekční tlakový člen a/V^2 ve van der Waalsově rovnici nepřímo úměrný druhé mocnině objemu plynu?
- (8) Jak lze určit konstanty a , b ve van der Waalsově rovnici?
- (9) Co je to kritický koeficient? Je pro všechny plyny stejný?

3.3 Příklady k procvičení



Řešený příklad 3.1

V nádobě o objemu 2 m^3 jsou 4 kg kyslíku teploty $29 \text{ }^\circ\text{C}$. Určete jeho tlak. Jak se tento tlak změní, jestliže kyslík při konstantním objemu zahřejeme na dvojnásobnou Celsiovu teplotu? Kyslík považujte za reálný plyn. Molární konstanty van der Waalsovy rovnice jsou $a_0 = 0,137 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$, $b_0 = 3\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.



Řešení:

Nejdříve určíme množství plynu

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4 \text{ kg}}{32\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}} = 125 \text{ mol} .$$

Pro reálný plyn nemůžeme použít stavovou rovnici, musíme použít van der Waalsovu rovnici (7), do které dosadíme za konstanty a , b jejich tabelované hodnoty. Na základě relací (10) dostaneme

$$(p + n^2 \frac{a_0}{V^2})(V - nb_0) = n R T ,$$

z čehož

$$p = \frac{n R T}{V - nb_0} - n^2 \frac{a_0}{V^2}$$

a po dosazení zadaných hodnot před stavovou změnou bude mít plyn tlak o hodnotě

$$p = \frac{125 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 302 \text{ K}}{2 \text{ m}^3 - 125 \text{ mol} \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - (32 \text{ mol})^2 \cdot \frac{0,137 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(2 \text{ m}^3)^2} = 157 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 157 \text{ kPa}$$

a po stavové změně, kdy kyslík dosáhne teplotu

$$T = T_0 + 2 \{t\} \text{K} = 273 \text{ K} + 2 \cdot 29 \text{ K} = 331 \text{ K}$$

se tlak změní o

$$\Delta p = \frac{n R (T_0 + 2 \{t\} \text{K})}{V - n b_0} - n^2 \frac{a_0}{V^2} - \frac{n R (T_0 + \{t\} \text{K})}{V - n b_0} + n^2 \frac{a_0}{V^2} = \frac{n R \{t\} \text{K}}{V - n b_0} ,$$

což dá po dosazení numerickou hodnotu

$$\Delta p = 125 \text{ mol} \cdot \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 29 \text{ K}}{2 \text{ m}^3 - 125 \text{ mol} \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 15,3 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 15,3 \text{ kPa} .$$

Neřešený příklad 3.2

Vypočítejte kritickou teplotu a kritický tlak pro oxid uhličitý, znáte-li molární koeficienty a_0 , b_0 ve van der Waalově rovnici, $a_0 = 0,3654 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b_0 = 42,84 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. [7,4 MPa, 31 °C]



4 Vlhkost vzduchu

Vzduch, který nás obklopuje, obsahuje vždy určité množství vodních par, jež jsou nejčastěji pod stavem nasycení (přehřáté). Vodní pára vzniká vypařováním vody z hladin řek, jezer, moří a oceánů, ale i z vlhkých látek, které vodu obsahují. Množstvím vodních par ve vzduchu je dána vlhkost vzduchu.

4.1 Definice a způsoby výpočtu



Absolutní vlhkost vzduchu Φ je hmotnost m vodních par obsažených v nějakém objemu dělená tímto objemem

$$\Phi = \frac{m}{V}. \quad (11)$$

Hlavní jednotkou je $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Hlavní jednotka je příliš velká, proto se v praxi používá $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nebo $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Jak vidíme podle jednotky, absolutní vlhkost vzduchu je vlastně hustota samotné vodní páry v příslušném objemu. Pokud je vzduch při určité teplotě vodními párami nasycen, hovoříme o absolutní vlhkosti nasyceného vzduchu Φ_{max} .

Absolutní vlhkost vzduchu nás neinformuje dost zřetelně o schopnosti vzduchu pojmout další vodní páry. Proto zavádíme **relativní vlhkost vzduchu**.



Relativní vlhkost vzduchu φ , je definována poměrem absolutní vlhkosti v daném vlhkém vzduchu a absolutní vlhkosti vzduchu Φ_{max} , který by byl za stejné teploty vodními párami nasycen

$$\varphi = \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}}. \quad (12)$$

Tento poměr, vzhledem k rovnici (11), můžeme také vyjádřit vztahem

$$\varphi = \frac{m}{m_{\text{max}}}, \quad (13)$$

kde m je hmotnost vodních par obsažených ve zkoumaném vzduchu a m_{max} je hmotnost vodních par obsažených ve stejném množství vzduchu, kdyby byl za téže teploty vodními párami nasycen. Relativní vlhkost vzduchu je bezrozměrnou veličinou, která dosahuje hodnoty maximálně jedna. Nejčastěji ji však, po vynásobení stem, vyjadřujeme v procentech.

Podle toho o kolik procent je relativní vlhkost menší než sto procent můžeme usoudit na schopnost odpařování či kondenzace vodních par ve vzduchu. Je-li relativní vlhkost vzduchu příliš nízká, může vzduch další vodní páry snadno přijímat. Tím je ovlivněna životní pohoda živého organismu, který si odpařováním reguluje teplotu.

U směsi plynů zavádíme pojem parciální tlak. Podle **Daltonova zákona** je tlak směsi plynů (zde pára a vzduch) roven součtu parciálních (dílkých) tlaků jejich složek. Každá složka směsi plynu se v prostoru rozpíná, jako by celý prostor ve svém množství zaplňovala sama. Podle Boylova – Mariottova zákona je při konstantní teplotě tlak plynu úměrný hustotě plynu, takže absolutní vlhkost vzduchu je úměrná parciálnímu tlaku vodních par p_i ve vzduchu. To zřejmě platí i pro parciální tlak p_{\max} nasycené vodní páry ve vzduchu (za teže teploty). Proto pro relativní vlhkost vzduchu můžeme použít vztah

$$\varphi = \frac{p_i}{p_{\max}}, \quad (14)$$

kde parciální tlak přehřáté páry p_i je vždy menší než parciální tlak p_{\max} nasycené páry.

Parciální tlak nasycené páry závisí jen na teplotě, ne na tlaku vzduchu. Tuto závislost (jde vlastně o mezní křivku vypařování pro vodu) můžeme přibližně určit. Vyjdeme z Clausiusovy-Clapeyronovy rovnice (2), kam za měrné skupenské teplo vypařování vody dosadíme lineární teplotní závislost $l = a - bT$ a s přihlédnutím k podmínce $v_2 \ll v_1$ dostaneme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{a - bT}{v_2 T}. \quad (15)$$

Ze stavové rovnice si vyjádříme

$$v_2 = \frac{V}{m} = \frac{RT}{Mp}.$$

a po dosazení do předchozí rovnice dostaneme

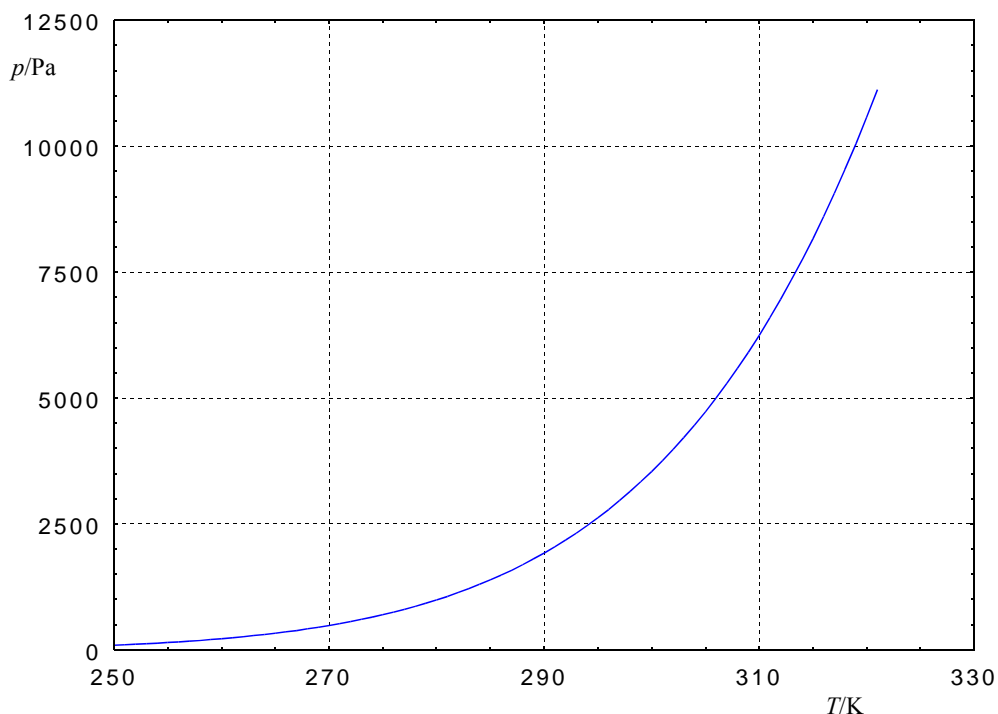
$$\frac{dp}{p} = \frac{M}{R} \frac{a - bT}{T^2} dT. \quad (16)$$

Obě strany rovnice integrujeme v mezích od normální teploty varu $T_0 = 373 \text{ K}$ a odpovídajícího tlaku $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ do obecných hodnot T a p a dostaneme

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{M}{R} \int_{T_0}^T \frac{a - bT}{T^2} dT. \quad (17)$$

Integrály vyřešíme, takže postupně bude

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{M}{R} \left[a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + b \ln \frac{T}{T_0} \right]. \quad (18)$$



obr. 4.1 Parciální tlak nasycené vodní páry v závislosti na teplotě

$$p = p_0 \exp \left\{ -\frac{M}{R} \left[a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + b \ln \frac{T}{T_0} \right] \right\}, \quad (19)$$

kde $a = 3,08 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $b = 2114 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ jsou experimentální konstanty. Závislost (19) je nakreslena na obr. 4.1 a v tabelární formě je uvedena v tab. 4.1.

4.2 Teplota rosného bodu

Vlhkost vzduchu je možno udávat rovněž pomocí teploty **rosného bodu**.



Teplota rosného bodu je teplota τ , při níž by byl vzduch vodními párami nasycen při stávajícím tlaku vodních par ve vzduchu.

Bude-li snižována teplota vlhkého vzduchu aniž se změní tlak vodních par, bude se přehřátí par ve vzduchu snižovat, až při teplotě rosného bodu se stanou vodní páry nasycené. Snižujeme-li teplotu pod teplotu rosného bodu, začne vodní pára ve vzduchu kondenzovat. Relativní vlhkost vzduchu pak určuje rovnice (14) kde za tlak p_i bereme tlak nasycených vodních par při teplotě rosného bodu p_τ a za tlak p_{\max} bereme tlak nasycených vodních par při existující teplotě p_T . Musíme tedy znát teplotní závislost tlaku nasycených vodních par. Předpokládejme např., že určujeme relativní vlhkost vzduchu, jehož teplota je $T = 285 \text{ K}$, přičemž teplota rosného bodu byla změřena $\tau = 276 \text{ K}$. Z grafu na obr. 4.1 (nebo přesněji z tab. 4.1) zjistíme hodnoty $p_\tau = 751 \text{ Pa}$ a $p_T = 1390 \text{ Pa}$. Relativní vlhkost vzduchu bude

T/K	p/Pa	T/K	p/Pa	T/K	p/Pa	T/K	p/Pa
250	96	268	418	286	1 485	304	4 466
251	105	269	450	287	1 585	305	4 728
252	114	270	485	288	1 691	306	5 003
253	124	271	523	289	1 803	307	5 291
254	135	272	563	290	1 922	308	5 594
255	147	273	605	291	2 048	309	5 911
256	160	274	651	292	2 180	310	6 244
257	174	275	699	293	2 320	311	6 594
258	189	276	751	294	2 468	312	6 960
259	206	277	806	295	2 625	313	7 343
260	223	278	864	296	2 789	314	7 745
261	242	279	927	297	2 963	315	8 165
262	262	280	993	298	3 146	316	8 605
263	284	281	1 063	299	3 339	317	9 066
264	307	282	1 138	300	3 542	318	9 547
265	332	283	1 217	301	3 756	319	10 050
266	358	284	1 301	302	3 981	320	10 576
267	387	285	1 390	303	4 218	321	11 125

$$\varphi = \frac{751}{1390} = 0,540 = 54\%, \quad (20)$$

tab. 4.1 Parciální tlak nasycené vodní páry v závislosti na teplotě v tabelární formě

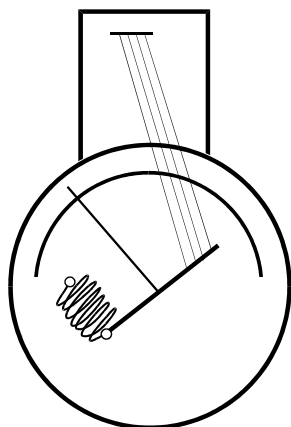
4.3 Měření vlhkosti vzduchu

Vlhkost vzduchu se měří vlhkoměry (hygrometry) nebo psychrometry.

Kondenzační hygrometry měří vlhkost vzduchu na principu vysvětleném v závěru minulého článku, tj. pomocí teploty rosného bodu. Do vzduchu známé teploty vložíme chladicí článek, jehož povrch je opatřen lesklou zrcadlovou plochou, jejíž teplotu měříme. Pomalým snižováním teploty chladícího článku docílíme zarosení zrcadlové plochy, pomalým zvyšováním teploty článku zase zarosení zmizí. Teplota rosného bodu je průměrná hodnota teplot těchto dvou stavů. Dříve se jako chladicí článek používal předmět chlazený odpařováním kapaliny s nízkým bodem varu, např. etheru. Teplota se regulovala intenzitou odsávání par etheru. Nyní se využívá polovodičových chladících článků, využívajících Peltierův jev, se snadnou možností regulace teploty pomocí procházejícího stejnosměrného elektrického proudu.

Aspirační psychrometry pracují na principu snížení teploty při odpařování vody do vlhkého vzduchu. Obsahují dva velmi přesné teploměry. Jeden teploměr je obalen materiálem nasáklým vodou, kolem kterého proudí definovanou rychlostí vzduch, jehož vlhkost měříme. Druhý teploměr je umístěn vedle prvního, ale je suchý. V důsledku odpařování vody z nasáklého materiálu se snižuje teplota "vlhkého teploměru". Sníží se tím více, čím má proudící vzduch nižší vlhkost, protože pak je vypařování intenzivnější. Rozdíl teplot obou teploměrů se nazývá **psychrometrická diference**. Na vlhkost vzduchu ji převádíme pomocí cejchovní křivky. Musíme si uvědomit, že psychrometrická diference je nejen funkcí vlhkosti vzduchu, ale i teploty. Proto je třeba pracovat se sítí cejchovních křivek pro různé teploty vzduchu.

Kapacitní vlhkoměry pracují na principu změny permitivity některých látek při změně jejich vlhkosti. Použijeme-li takovou látku jako dielektrikum deskového kondenzátoru, bude se kapacita kondenzátoru měnit v závislosti na vlhkosti dielektrika. Podmínkou je, aby se vlhkost dielektrika dobře a rychle vlhkosti vzduchu přizpůsobovala. Proto se používá velmi tenká vrstva dielektrika a elektrody kondenzátoru bývají vyrobeny ve tvaru síťky. Změřenou kapacitu kondenzátoru převádíme na vlhkost vzduchu pomocí cejchovních křivek, přičemž i zde musíme disponovat sítí cejchovních křivek pro různé teploty vzduchu, jehož vlhkost určujeme.



obr. 4.2 Princip vlasového vlhkoměru

Vlasový hygrometr (obr. 4.2) využívá délkovou změnu vlasů při změně jejich vlhkosti. Svazek odtučněných vlasů je na jednom konci upevněný (s možností regulovat polohu tohoto kotvení) a na druhém konci spojen s otočným ramenem, které je pevně spojeno s ukazatelem pohybujícím se po stupnici. Vlasy jsou přes otočné rameno napínány pružinou. Vzroste-li vlhkost vzduchu, vlasy se prodlouží a protože pružina je napne, dojde k pootočení ramene a tím i ručky na stupnici. Stupnice vlhkoměru udává přímo relativní vlhkost vzduchu. Přesnost hygrometru je " 2 % relativní vlhkosti. Podle požadované přesnosti je třeba občas vlasový hygrometr nastavit. Umístí se do nasycených

par (obalí se do mokré látky) a regulačním šroubkem se nastaví poloha pevného konce svazku vlasů tak, aby vlhkoměr ukazoval 100 % vlhkost.



4.4 Kontrolní otázky

- (1) *Definujte absolutní vlhkost vzduchu.*
- (2) *Jaké jsou možné vztahy pro vyjádření relativní vlhkosti vzduchu?*
- (3) *Co je obsahem Daltonova zákona?*
- (4) *Co je to rosný bod? Jak souvisí s vlhkostí vzduchu?*

- (5) *Určete relativní vlhkost vzduchu, jehož teplota je 25 °C, víte-li, že teplota rosného bodu je 5 °C.*
- (6) *Vysvětlete princip činnosti kondenzačního vlhkoměru.*
- (7) *Čím můžeme regulovat teplotu chladícího článku kondenzačního vlhkoměru?*
- (8) *Co je to psychrometrická diference?*
- (9) *Jaké vlastnosti se využívá v kapacitních vlhkoměrech?*
- (10) *Popište princip vlasového hygrometru.*

4.5 Příklady k procvičení

Řešený příklad 4.1

Teplota kouřových plynů obklopující ohřívač vody je 160 °C. Hustota vodních par obsažených v kouřových plynech je $2,81 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Jaká musí být minimální teplota stěny ohřívače vody, aby se na této stěně nesrážela vodní pára.



Řešení:

Ze stavové rovnice je možno po dosazení $\rho = \frac{m}{V}$ získat vztah pro tlak vodních par



$$p = \frac{\rho R T}{M} = \frac{2,81 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 433 \text{ K}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5620 \text{ Pa} = 5,62 \text{ kPa}$$

Z tab. D.4 (nebo pomocí rovnice (D.20)) najdeme pro zjištěný tlak nasycených vodních par v kouřových plynech jejich teplotu 308 K (35 °C), která je minimální pro zamezení kondenzace.

Řešený příklad 4.2

Zařízení zvlhčující vzduch má zvýšit za 1 minutu relativní vlhkost 0,3 m³ vzduchu z 30 % na 65 %. Teplota vzduchu je 18 °C. Kolik litrů vody spotřebuje toto zařízení za 1 hodinu?



Řešení:

Vzhledem k tomu, že v tomto skriptu jsme neuvedli tabulku teplotní závislosti absolutní vlhkosti vzduchu nasyceného vodními párami, ale jen tabulku tlaku nasycených vodních par, najdeme nejdříve souvislost mezi uvedenými dvěma veličinami. Vyjdeme ze stavové rovnice ve tvaru



$$\frac{m}{V} = \frac{p M}{R T},$$

kde m je v tomto případě hmotnost vodních par ve vzduchu a p je jejich parciální tlak. Dosadíme-li do předchozí rovnice pro nasycené vodní páry hmotnost m_{max} a tlak p_{max} , dostaneme závislost absolutní vlhkosti vzduchu nasyceného vodními párami na teplotě

$$\Phi_{\max} = \frac{m_{\max}}{V} = \frac{p_{\max} M}{R T},$$

kde M bude molární hmotnost vodních par a bude mít pro vodu hodnotu 18 g.mol^{-1} (sčítáme relativní atomovou hmotnost pro dva vodíky a jeden kyslík, $2 + 16 = 18$). Dosazením teploty 291 K ($18 \text{ }^\circ\text{C}$) a tlaku nasycených vodních par pro tuto teplotu, $p_{\max} = 2048 \text{ Pa}$, který nalezneme v tab. 4.1, dostaneme absolutní vlhkost

$$\Phi_{\max} = \frac{2048 \text{ Pa} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}}{8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 291 \text{ K}} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3} . .$$

Z definice relativní vlhkosti vzduchu vyplývá $\Phi = \varphi \Phi_{\max}$, přičemž absolutní vlhkost vzduchu je definována vztahem $\Phi = \frac{m}{V}$. Porovnáním obou rovnic dostaneme

$$m = \varphi \Phi_{\max} V ,$$

takže podle zadaných hodnot bude rozdíl hmotností vody ve vzduchu pro relativní vlhkost 65 % a 30 %

$$\begin{aligned} \Delta m &= m_2 - m_1 = (\varphi_2 - \varphi_1) \Phi_{\max} V = \\ &= (0,65 - 0,3) \cdot 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3} \cdot 0,3 \text{ m}^3 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg} , \end{aligned}$$

což je hmotnost vody vypařená za 1 minutu. Za hodinu to potom bude

$$m = 60 \cdot \Delta m = 0,0958 \text{ kg} = 96 \text{ g} .$$



Řešený příklad 4.3

Jaká je relativní vlhkost vzduchu při teplotě $22 \text{ }^\circ\text{C}$, je-li teplota rosného bodu $6 \text{ }^\circ\text{C}$?



Řešení:

Tuto relativní vlhkost vzduchu určuje rovnice (14), kde za tlak p_i bereme tlak nasycených vodních par při teplotě rosného bodu a za tlak p_{\max} bereme tlak nasycených vodních par při existující teplotě. Oba tlaky najdeme v tab. 4.1. Pro teplotu $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (295 K) to bude tlak $p_T = 2625 \text{ Pa}$ a pro teplotu $6 \text{ }^\circ\text{C}$ (279 K) tlak $p_\tau = 927 \text{ Pa}$. Takže hledaná relativní vlhkost vzduchu bude

$$\varphi = \frac{p_\tau}{p_T} = \frac{927 \text{ Pa}}{2625 \text{ Pa}} = 0,353 = 35,3 \% .$$



Neřešený příklad 4.4

Jaká je hmotnost vodních par v 1 kg vzduchu v létě při teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu 75% ? Hustota vzduchu při teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1,15 \text{ kg.m}^{-3}$. [20 g]

5 Závěr

5.1 Shrnutí

Modul FÁZOVÉ PŘECHODY pojednává o oblasti fyziky vztahující se ke změnám skupenství látek. Byly vysvětleny pojmy skupenské fázové přechody, fázové pravidlo, fázový diagram, tání, tuhnutí, vypařování, kondenzace, zkapalňování plynů, van der Waalsova rovnice, vlhkost vzduchu a její měření, teplota rosného bodu.



5.2 Studijní prameny

5.2.1 Seznam použité literatury

- [1] Schauer, P. *Termika a záření*. CERM 1998
- [2] Horák, Z., Krupka, F. *Fyzika*. SNTL/ALFA 1976, 2 svazky
- [3] Binko, J., Kašpar, I. *Fyzika stavebního inženýra*. SNTL/ALFA 1983
- [4] Krempaský, J. *Fyzika*. ALFA/SNTL 1982



5.2.2 Seznam doplňkové studijní literatury

- [5] Holliday, D., Resnick, R., Walker, J. *Fyzika*. VUT/VUTIUUM 2000



5.2.3 Odkazy na další studijní zdroje a prameny

- [6] <http://fyzika.fce.vutbr.cz>

