



# Základy termodynamiky plynů a par

## Obsah přednášky

- Termodynamika plynů a par (základní pojmy, dělení)
- Diagramy čisté látky
- Stavové a procesní veličiny
- Základní vztahy popisující chování plynů (TDZ, SRIP)
- Zkapalňování reálných plynů

# Termodynamika

- Nauka o zákonitostech přeměn různých forem energií, o směru samovolných dějů, o rovnováhách
- Zkoumá makroskopické vlastnosti systémů ( $p$ ,  $T$ , ...)
- Umožňuje stanovit tepelnou bilanci dějů, umožňuje posoudit, zda určitý děj může proběhnout, neumožňuje stanovit rychlost průběhu dějů
- Patří do skupiny inženýrských předmětů (statika, kinematika, dynamika, pružnost pevnost, mechanika tekutin, sdílení tepla, ...)
- Předpokládá znalosti matematiky

## Základní dělení termodynamiky (1)

### Fenomenologická termodynamika

- Pracuje s představou spojitého rozložení látky v prostoru: látka = kontinuum
- Stav látky popisuje přímo měřitelnými veličinami ( $p$ ,  $T$ , ...) nebo veličinami, které se z měřitelných dají spočítat ( $u$ ,  $s$ ,  $h$ , ...)
- Všechny zákony se odvozují z přímých pozorování
- Nelze použít např. pro popis dějů probíhajících ve velmi zředěných plynech
- Makroskopická teorie, tj. pracuje se systémy, jejichž rozměry jsou podstatně větší než rozměry mikročástic

### Statistická termodynamika

- Přihlíží k molekulové stavbě látek
- Podstatně náročnější na matematický aparát

## Základní dělení termodynamiky (2)

### **Technická termodynamika**

- Aplikovaná na plyny a páry (fyzikální děje probíhající v tepelných strojích a zařízeních)

### **Termodynamika poddajných těles**

- Aplikovaná na látky v tuhém stavu

### **Chemická termodynamika**

- Aplikovaná na chemické děje (např. spalování apod.)

## Základní dělení termodynamiky (3)

### **Rovnovážná (klasická) termodynamika**

- Termodynamická rovnováha nastane, nemění-li se složení ani ostatní stavové veličiny s časem
- Systém je v rovnováze, pokud je vůči okolí izolován
- Rovnováha mechanická (tlak), tepelná (teplota), chemická (složení)

### **Nerovnovážná termodynamika**

- Klasická termodynamika + teorie přenosových dějů

## Základní termodynamické pojmy

### **Termodynamický systém (TD systém)**

- Část prostoru oddělená od okolí skutečnými nebo myšlenými stěnami, se kterou pracujeme

### **Hranice systému**

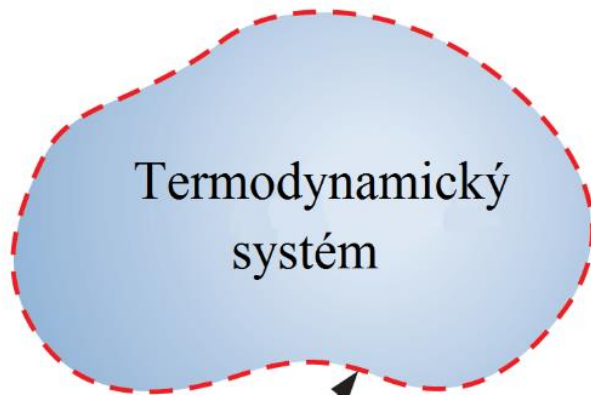
- Uzavřená plocha obklopující termodynamický systém

### **Okolí systému**

- Vše vně termodynamického systému (jiný systém)

## Základní termodynamické pojmy (2)

Okolí

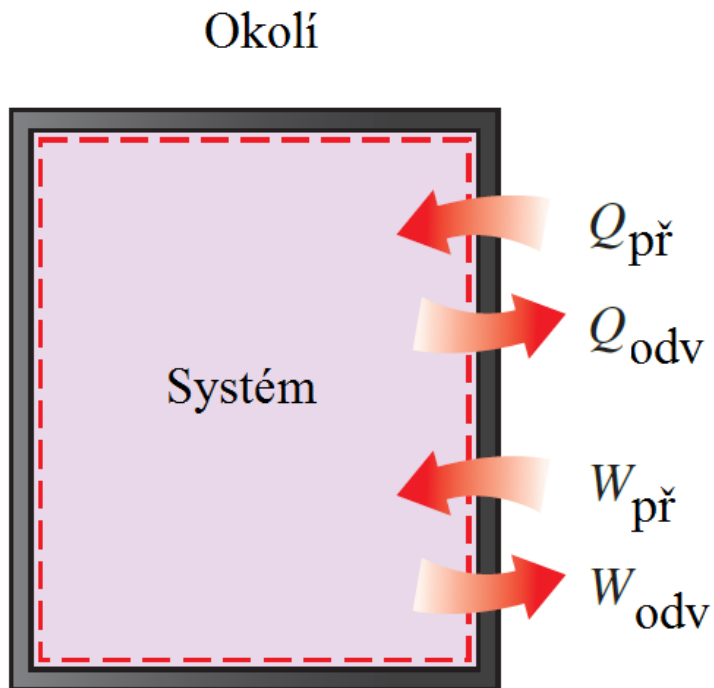


Termodynamický  
systém

Hranice



## Základní termodynamické pojmy (3)



## Druhy termodynamických systémů

### Dle jeho vztahu k okolí

- Otevřený (dochází k výměně látky mezi systémem a okolím)
- Uzavřený (nedochází k výměně látky mezi systémem a okolím)
- Neizolovaný (dochází k přenosu energie mezi systémem a okolím)
- Izolovaný (nedochází k přenosu energie mezi systémem a okolím)

### Dle jeho chemického složení

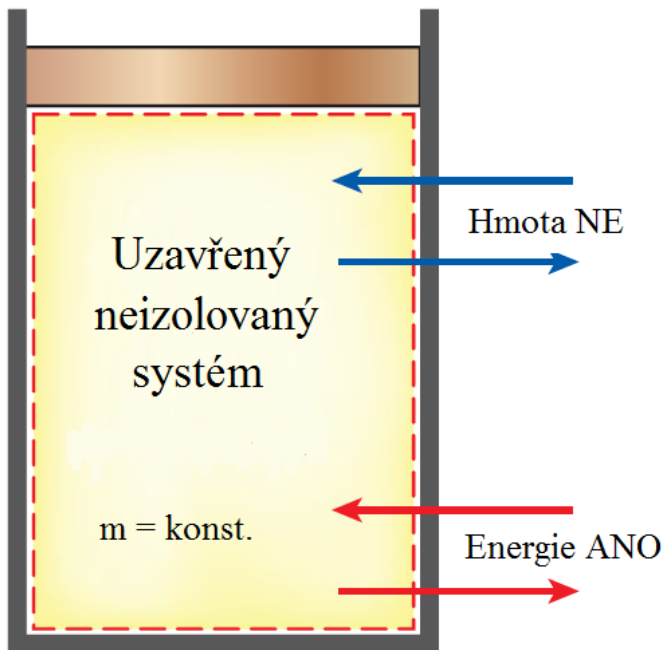
- Jednosložkový (čisté látky, např. voda)
- Vícesložkový (směsi, např. vzduch)

### Dle jeho fázového složení

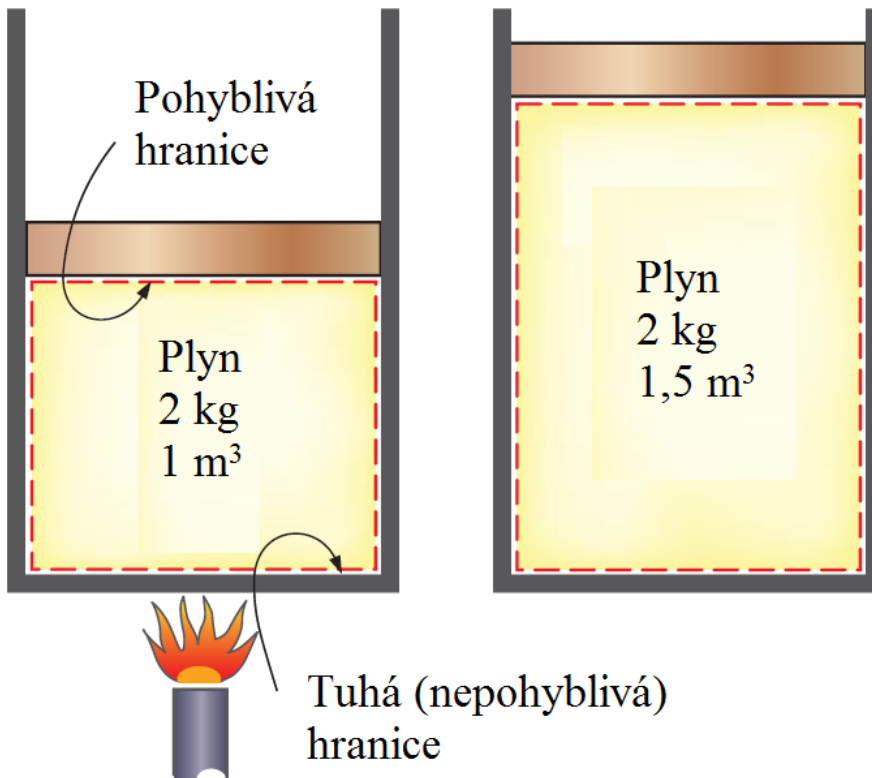
- Homogenní (např. voda v kapalném stavu)
- Heterogenní – více homogenních oblastí (např. voda v kapalném stavu s ledem)

Téměř každou látku lze převést do stavu tuhého, kapalného a plynného.

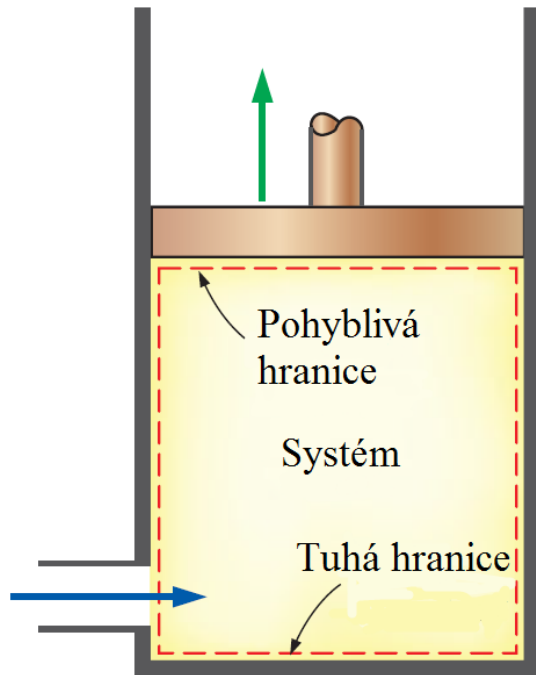
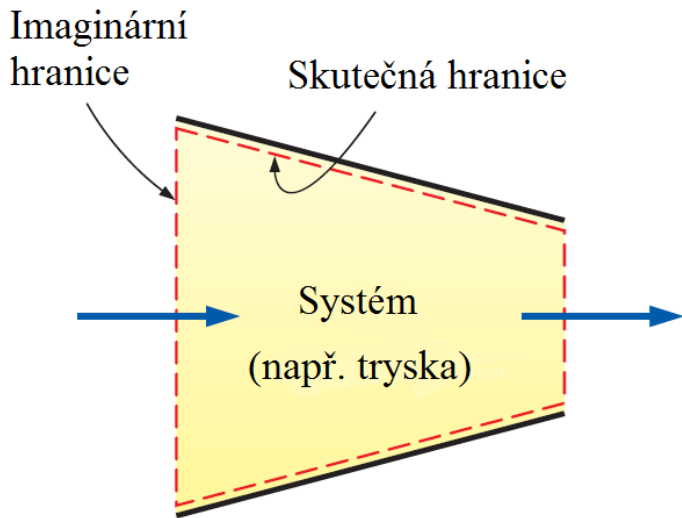
## Druhy termodynamických systémů (2)



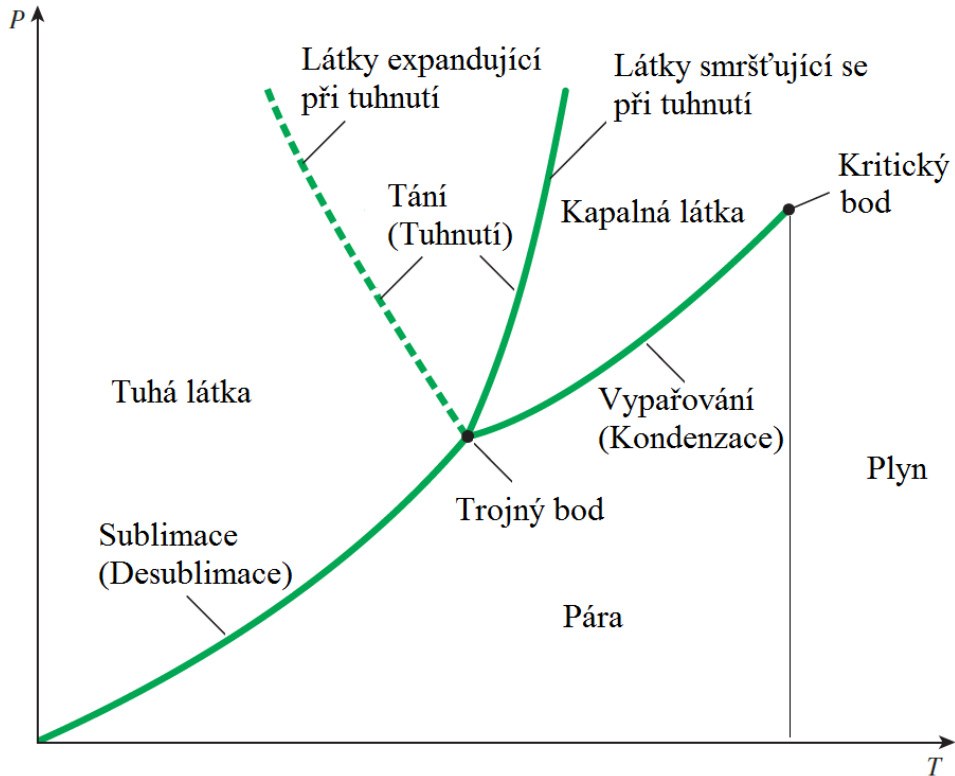
## Druhy termodynamických systémů (3)



## Druhy termodynamických systémů (4)



## Rovnovážný fázový diagram čisté látky



## Rovnovážný fázový diagram čisté látky (2)

### Křivky ve fázovém diagramu (mezní křivky)

- Oddělují jednotlivé fáze látky (tuhá, kapalná, plynná)
- Tvar křivek je podobný pro všechny látky
- křivka tání/tuhnutí ( $t - k$ ) - často téměř kolmice, kdy teplota tání závisí na tlaku jen velmi nepatrně
- křivka vypařování/kondenzace ( $k - p$ ) - teplota varu s tlakem výrazně narůstá
- křivka sublimace/desublimace ( $t - p$ ) - teplota sublimace s tlakem výrazně narůstá
- Na mezních křivkách je heterogenní (vícefázový) systém
- Mimo mezní křivky je homogenní (jednofázový) systém

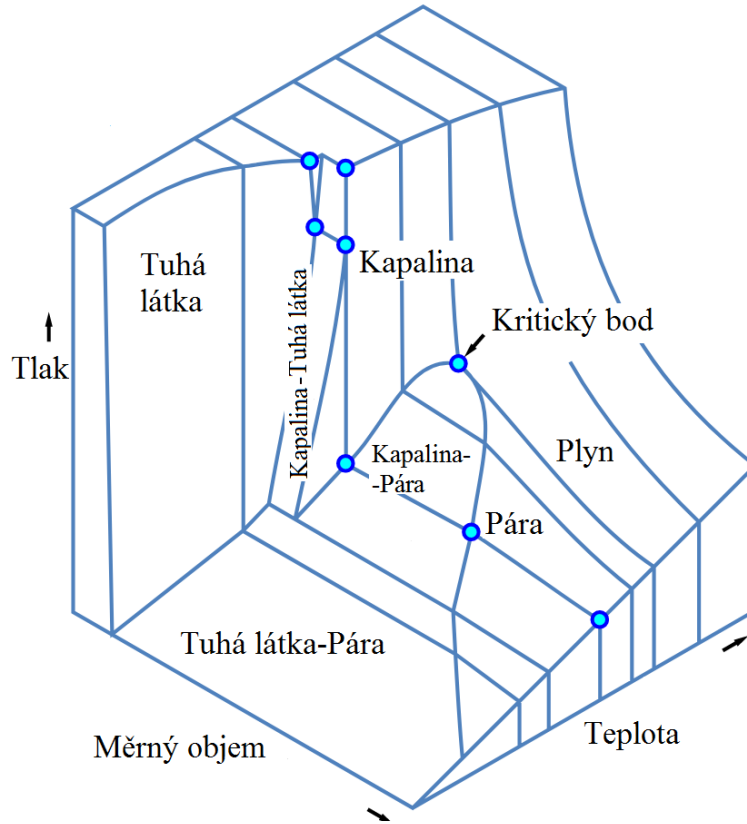
### Důležité body ve fázovém diagramu

- trojný bod = průsečík mezních křivek, oblast existence všech tří fází současně
- kritický bod = téměř žádný rozdíl mezi kapalnou a plynnou fází
- poloha trojného a kritického bodu se u různých látek liší, např.  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$\begin{aligned} p_{\text{tr}} &= 611,657 \text{ Pa} \\ T_{\text{tr}} &= 273,16 \text{ K} = 0,01 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

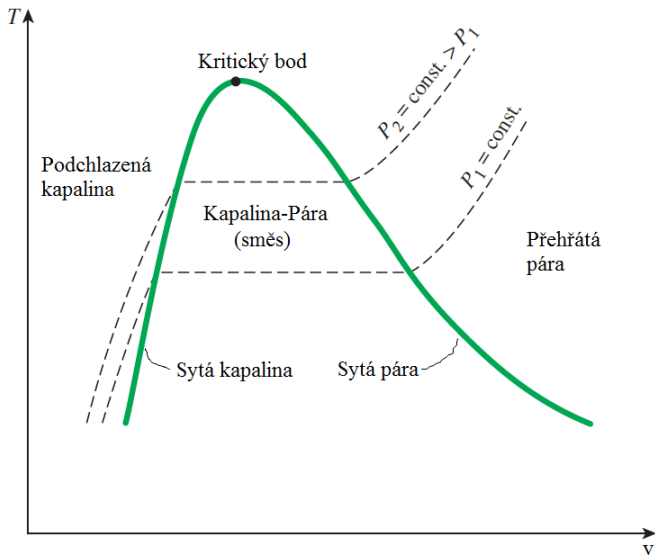
$$\begin{aligned} p_{\text{krit}} &= 22,064 \cdot 10^6 \text{ Pa} \\ T_{\text{krit}} &= 647,096 \text{ K} = 373,946 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

## Další diagramy čisté látky

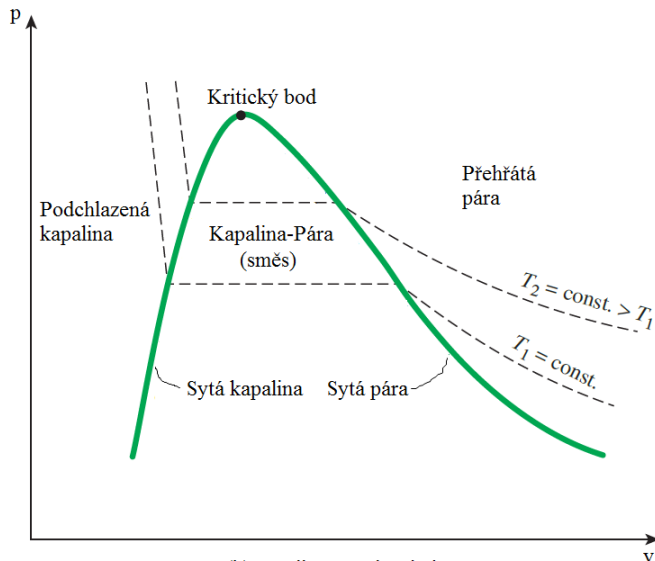




## Další diagramy čisté látky (2)

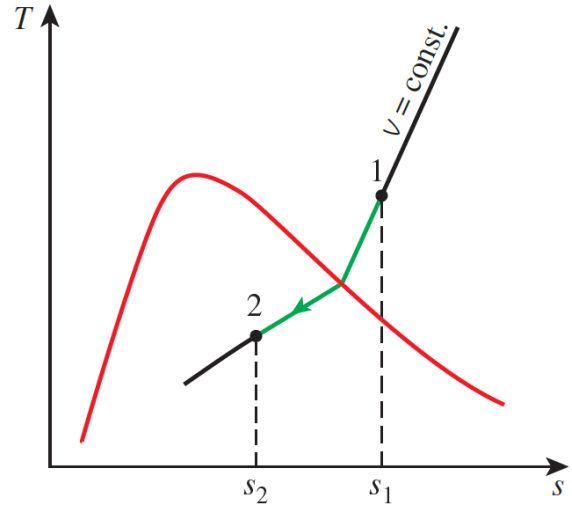
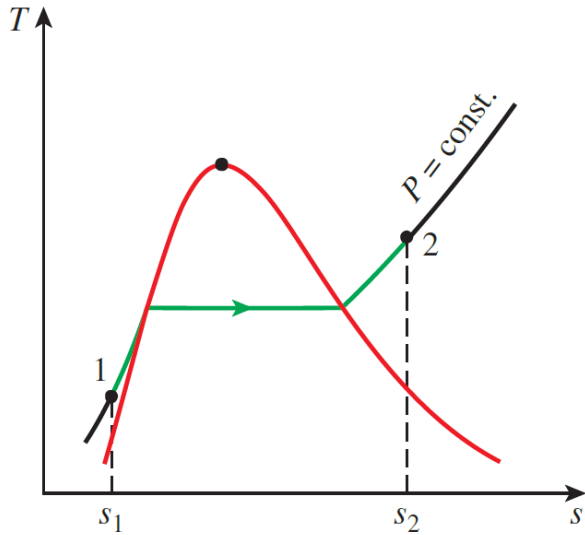


(a) T-v diagram čisté látky



(b) p-v diagram čisté látky

## Další diagramy čisté látky (3)



## Množství látky

### Hmotnost, celkový objem, látkové množství

- Hmotnost  $m$  [kg]
- Celkový objem  $V$  [m<sup>3</sup>] – není jednoznačné!
- Látkové množství  $n$  [mol, kmol]
- 1 *mol* obsahuje  $N_A$  elementárních částic,  $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (Avogadrova konstanta)
- Elementární částice jsou různě "veliké", tj. 1 *mol* různých látek má různou hmotnost
- Hmotnost 1 *molu* látky udává molární hmotnost  $M$  [kg/kmol]

Látka	M (kg/kmol)
Kyslík (O)	16
Dusík (N)	14
Helium (He)	4
Uhlík (C)	12
Argon (Ar)	40
Vzduch (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , Ar, ...)	29
Vodík (H)	1

## Stav látky (1)

### Stav systému

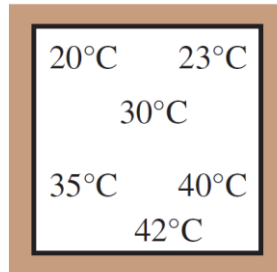
- Určen souhrnem termodynamických vlastností (stavových veličin)
- Je-li výchozí stav TD systému nerovnovážný a systém je vůči okolí izolován, pak se jeho stav mění tak, že samovolně spěje do rovnovážného stavu

### Rovnovážný systém

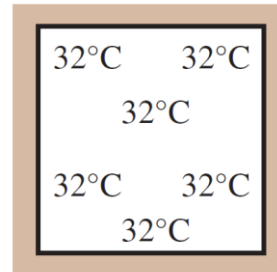
- Stav systému se s časem nemění
- V systému neexistuje nerovnoměrné rozložení veličin

### Nerovnovážný systém

- Některá z veličin je v systému nerovnoměrně rozložena



(a) PŘED



(b) PO

## Stav látky (2)

### Stavové veličiny

- Nezávisí na způsobu, jakým se systém dostal z daného stavu 1 do daného stavu 2 (např.  $p_1$ ,  $T_1$ ,  $u_2$ , ...)

### Procesní veličiny

- Závisí na způsobu, jakým se systém dostal z daného stavu 1 do daného stavu 2 (např.  $q_{12}$ ,  $w_{12}$ , ...)

### Intenzitní veličiny

- Nezávisí na množství látky v systému ( $p$ ,  $T$ , ...), jejich nerovnoměrné rozložení uvnitř TD systému je příčinou termodynamických dějů

### Extenzitní veličiny

- Závisí na množství látky v systému, jsou aditivní, dané součtem příspěvků jednotlivých částí systému ( $V$ ,  $U$ , ...)
- Možno vytvořit veličiny intenzitní (měrné nebo molární)

Měrný objem [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]:

$$v = dV/dm \sim V/m = 1/\rho$$

Molární objem [ $\text{m}^3/\text{kmol}$ ]:

$$V_m = dV/dn \sim V/n$$

## Stav látky (3)

- Počet stavových veličin ( $n$ ), které je třeba zadat k jednoznačnému určení stavu TD systému je dán **Gibbsovým** pravidlem:  $n = s - f + 2$

$n$  – počet stupňů volnosti systému

$s$  – počet složek v systému

$f$  – počet fází v systému

- Stav plynu je jednoznačně určen dvěma nezávisle proměnnými (např.  $T$  a  $v$ )



## Stav látky (4)

### Stavové rovnice

- Vztahy platící mezi stavovými veličinami, např.  $v = v(p, T)$ ;  $p = p(\rho, T)$ ; ...
- Konkrétní tvar závisí na vlastnostech systému
- Např. **model ideálního plynu**

$$pV = mrT$$

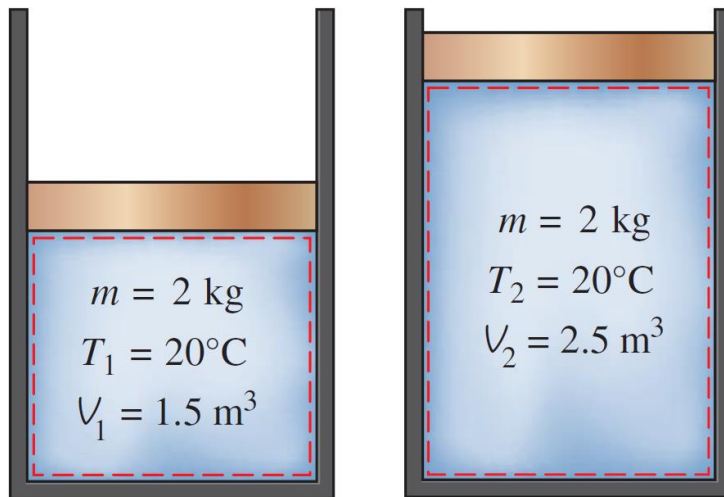
### Termodynamický děj

- změna stavu TD systému
- stav se mění působením okolí na TD systém
- mechanické působení  $\Rightarrow$  komprese/expanze
- tepelné působení  $\Rightarrow$  ohřev/chlazení

### Druhy dějů

- Jednoduchý děj (ze stavu 1 do stavu 2) / kruhový děj (cyklus, oběh)
- Kvazistatický (rovnovážný) děj / dynamický (nerovnovážný) děj
- Vratný děj (model) / nevratný děj (skutečný)

## Stav látky (5)

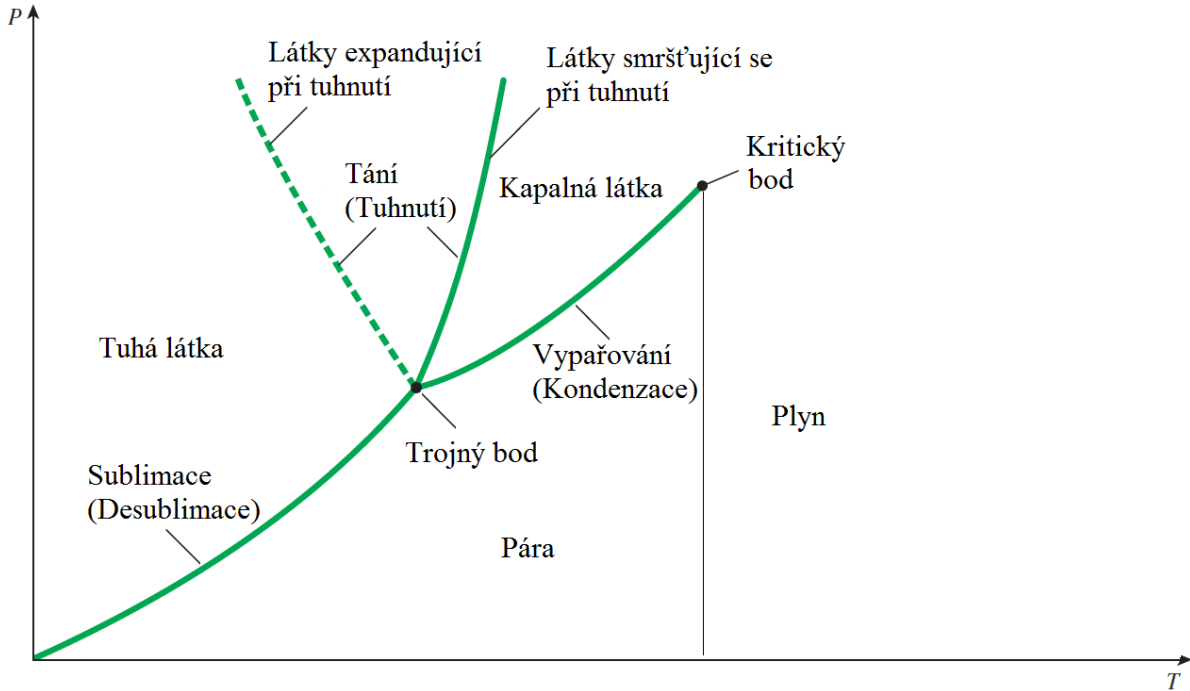


(a) Stav 1

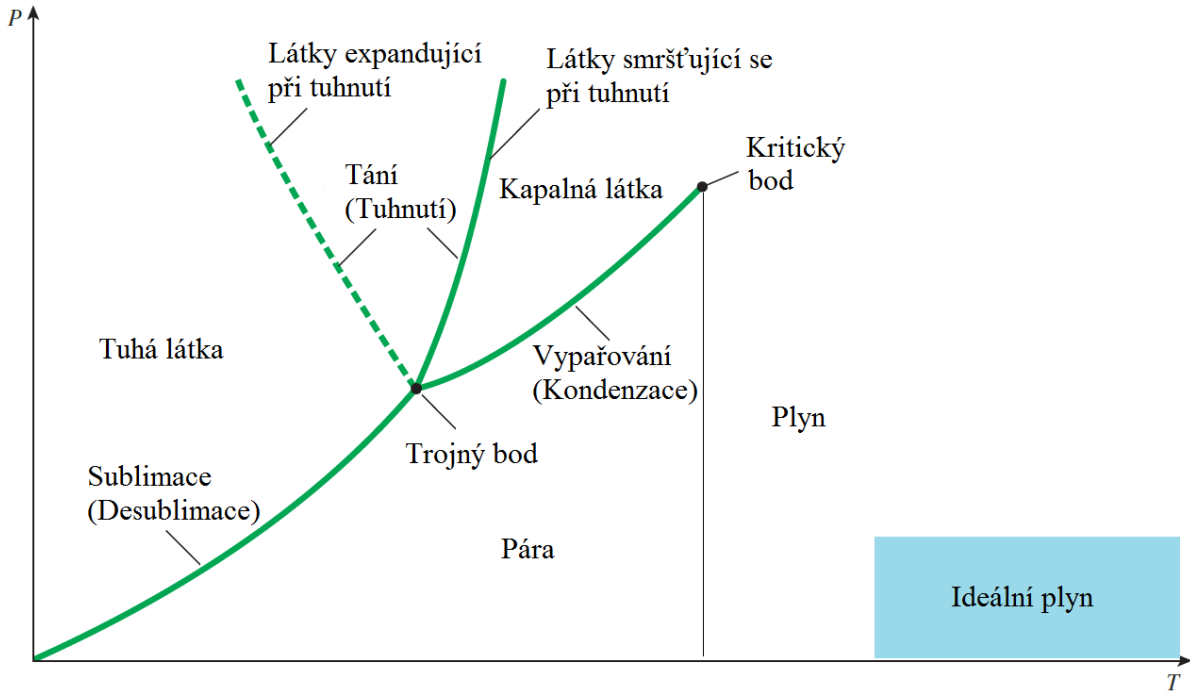
(b) Stav 2



# Ideální plyn



## Ideální plyn (2)



## Základní parametry vybraných látek

Látka	Teplota trojného bodu (°C)	Tlak trojného bodu (kPa)	Kritická teplota (°C)	Kritický tlak (kPa)	Teplota varu při tlaku 100 kPa (°C)
Kyslík (O <sub>2</sub> )	-219	0,146	-119	5050	-183
Dusík (N <sub>2</sub> )	-210	12,6	-147	3390	-196
Oxid dusný (N <sub>2</sub> O)	-91	87,9	36	7240	-88
Helium (He)	-272	26,0	-268	227	-269
Oxid uhličitý (CO <sub>2</sub> )	-57	517	31	7380	NA
Argon (Ar)	-189	68,9	-122	4870	-186
Medicínální vzduch (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , Ar, ...)	-213*	5,27*	-141*	3750*	-194*
Voda (H <sub>2</sub> O)	0,01	0,612	374	22060	100

# Zákony termodynamiky

- Celkem jsou čtyři, dva z nich jsou nejdůležitější (1. a 2. TDZ)

## I. Zákon termodynamiky

- Zákon zachování energie aplikovaný na termodynamický systém
- energii nelze zničit, lze pouze převádět jednu její formu na jinou
- Není možné sestavit perpetuum mobile 1. druhu (tj. stroj, který by produkoval energii z ničeho)
- Existuje stavová veličina celková vnitřní energie ( $U$ ), jejíž změny lze dosáhnout přenosem celkového tepla nebo přenosem celkové mechanické energie

$$dQ = dU + dW$$

$$dQ = dH + dW_t$$

## Zákony termodynamiky (2)

- I. Zákon termodynamiky připouští i nepřirozené děje !

### II. Zákon termodynamiky

- Určuje směr, druh a možnosti termodynamického děje
- Práci (uspořádanou, makroskopickou formu energie) lze libovolně převádět na teplo
- Teplo (neuspořádanou, mikroskopickou formu energie) lze na práci převádět jen omezeně
- Carnot-Clausius: Teplo nemůže samovolně přecházet z teploty nižší na teplotu vyšší
- Teplo můžeme převést z tělesa o nižší teplotě na těleso o vyšší teplotě jen s vynaložením mechanické práce
- Není možné sestavit perpetuum mobile 2. druhu (tj. periodicky pracující stroj, který by odebíral nějaké látce teplo a celé by ho beze zbytku převedl na mechanickou práci)
- Všechny samovolné děje jsou nevratné (ztrátové)
- Existuje stavová veličina zvaná celková entropie  $S$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

## Zákony termodynamiky (3)

### III. Zákon termodynamiky

- Tzv. Nernstův teorém
- Čistou pevnou látku nelze konečným počtem pochodů ochladit na 0 K
- Při absolutní nulové teplotě je entropie čisté pevné látky nebo kapalného skupenství rovna nule
- Ani bezeztrátový tepelný stroj nemůže dosáhnout 100% účinnosti vzhledem k nedosažitelnosti absolutní nulové teploty

### Základní zákony termodynamiky – shrnutí

- I. TDZ = Zákon zachování energie (kvantita energie)
- II. TDZ = Určuje směr samovolného přenosu energie, tepla (kvalita energie)
- III. TDZ = Nelze dosáhnout absolutní nuly (0 K)

## Poznámky k energetickým veličinám

- Mohou být jak **stavové**, tak procesní

### Vnitřní energie (celková) – $U$

- Stavová veličina, forma energie akumulované v systému (závisí především na teplotě)
- Dána energií neuspořádaných pohybů a interakcemi elementárních částic
- Stavová rovnice pro měrnou vnitřní energii v integrálním tvaru:  $u = u(T, v)$

### Entalpie (celková) – $H$

- Stavová veličina, forma energie akumulované v systému (závisí především na teplotě)
- Definována jako součet vnitřní a vnější energie:  $H = U + pV$
- Stavová rovnice pro měrnou entalpii v integrálním tvaru:  $h = h(T, p)$

### Entropie (celková) – $S$

- Stavová veličina
- Míra neuspořádanosti systému
- Stavová rovnice pro měrnou entropii v integrálním tvaru:  $s = s(T, p)$

## Poznámky k energetickým veličinám (2)

- Mohou být jak stavové, tak **procesní**

### **Celková objemová (jednorázová) práce – $W$**

- Procesní veličina
- Forma energie akumulované v systému
- Definována jako:  $dW = pdV$

### **Celková technická (opakovatelná) práce – $W_t$**

- Procesní veličina
- Forma energie akumulované v systému
- Definována jako:  $dW_t = -Vdp$

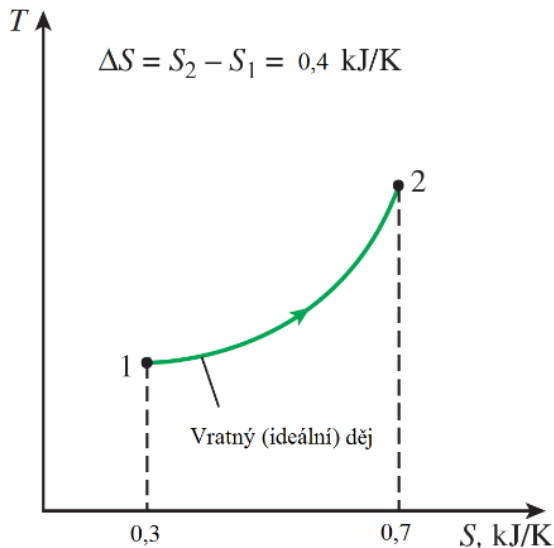
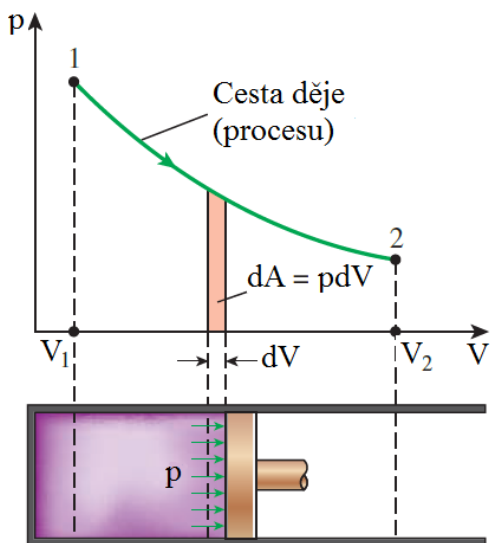
### **Celkové teplo – $Q$**

- Procesní veličina
- Jeho přenos je vyvolán rozdílem teplot
- Definováno jako:  $dQ = mcdT$



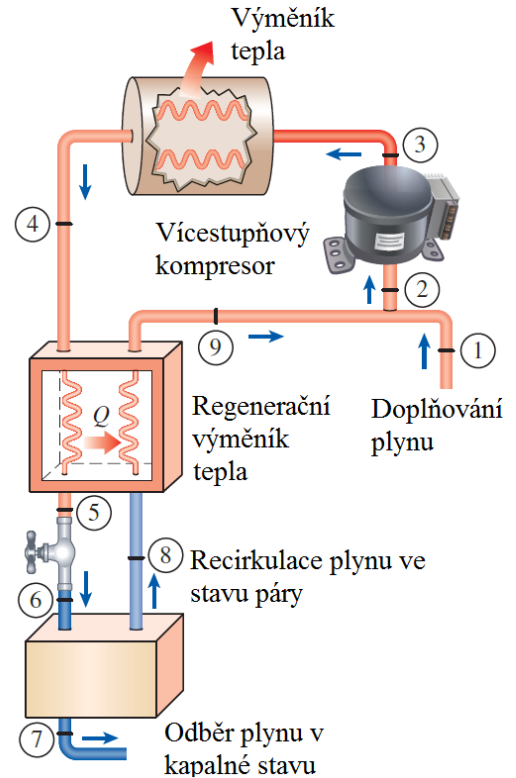
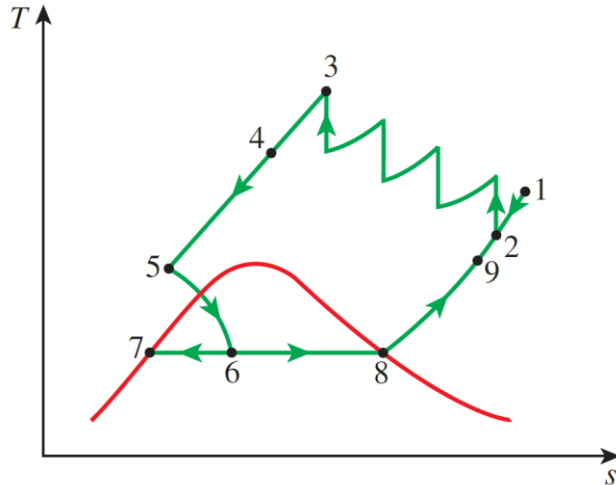
## Pracovní diagram (p-v) a tepelný diagram (T-s)

- Slouží k řešení praktických dějů v plynech
- **Pracovní diagram** vyjadřuje získanou nebo dodanou **práci**
- **Tepelný diagram** vyjadřuje přivedené nebo odvedené **teplo**



# Zkapalňování plynů

- Oběh **Linde-Hampson**
- Podobný princip také pro získání tuhé fáze



## Shrnutí přednášky

- Termodynamika
- Druhy diagramů čisté látky
- Stavové a procesní veličiny
- Základní vztahy (1. TDZ, 2. TDZ, SRIP)
- Používané diagramy čisté látky



Děkuji za pozornost!