

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,)

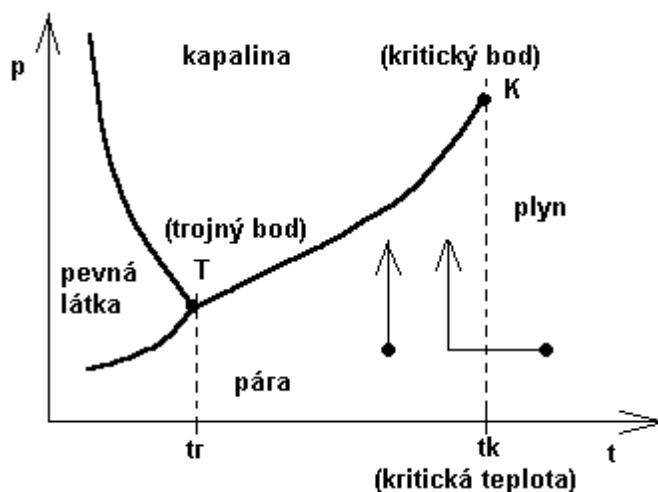
Ve speciálním **fázovém diagramu** jsou zakresleny křivky **rovnovážných stavů** tří možných dvojic současně existujících skupenství :

- 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 izotermické) 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 **vrátné 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 nejpresnější stavovou rovnici reálného plynu se dvěma konstantami je považována **Redlichova-Kwongova** stavová rovnice :

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

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** :

$$\frac{p V}{\nu R T} = 1 + \frac{B}{V/\nu} + \frac{C}{(V/\nu)^2} + \frac{D}{(V/\nu)^3} + \dots$$

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 kilogram = 1 kg

Podle soustavy SI byl kilogram definován od roku **1875** až do roku **2019** jako hmotnost mezinárodního prototypu kilogramu uloženého u Mezinárodního úřadu pro míry a váhy (BIPM, Bureau international des poids et mesures) v Sèvres (Francie).

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.

K **nové definici** základních jednotek SI pak došlo na 26. Generální konferenci pro míry a váhy (CGPM) dne **16.11.2018** ve Versailles, s účinností od **20.5.2019** (*Světový den metrologie*).

Byla schválena **redefinice** čtyř základních jednotek (kilogram, ampér, kelvin a mol) a nové formulace zbývajících tří (sekunda, metr, kandela). Výsledkem je, že už nejen poslední tři jmenované, ale **všechny základní jednotky jsou spojeny s vybranými fyzikálními konstantami, definovanými jako absolutně přesné.**

Pro základní jednotku hmotnosti tak nyní platí (originální formulace):

Kilogram, symbol kg, je SI-jednotka hmotnosti. Je definován fixováním číselné hodnoty Planckovy konstanty h rovné $6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$, je-li vyjádřena v jednotkách $J \cdot s$, což se rovná $kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$, kde metr a sekunda jsou definovány ve smyslu c a $\Delta\nu_{Cs}$.

1 lb = 1 pound (of) mass = 1 lbm = 0,453592 37 kg

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

1 lb = 1 pound force = 1 lbf = 0,453592 37 kg · 9,80665 ms⁻² = 4,448 221 615 N

Látkové množství

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

V soustavě SI byl 1 mol definován do roku 2019 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) a jeho poslední používaná hodnota do roku 2019 byla:

$$N_A = 6,022\,140\,857\,(74) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{CODATA } 2014)$$

Podle výše uvedené redefinice základních jednotek SI, má od roku 2019 Avogadrova konstanta absolutně přesnou hodnotu:

$$N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

(jednotka látkového množství je tedy zcela nezávislá na ostatních šesti jednotkách SI)

Teplota

$$1 \text{ stupeň Celsia} = 1 \text{ }^\circ\text{C}$$

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

$$1 \text{ stupeň Fahrenheita} = 1 \text{ }^\circ\text{F}$$

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

$$^\circ\text{C} = (^\circ\text{F} - 32) \cdot 5/9$$

$$1 \text{ stupeň Réaumura} = 1 \text{ }^\circ\text{R}$$

Stará jednotka používaná v Evropě, 1/80 rozdílu mezi teplotou tuhnutí vody 0 $^\circ\text{F}$ a teplotou varu vody 80 $^\circ\text{F}$ za normálního tlaku vzduchu (René-Antoine Ferchault de Réaumur 1730)

$$1 \text{ Kelvin} = 1 \text{ K} \quad (1 \text{ }^\circ\text{K, dříve})$$

Jednotka termodynamické (absolutní) teploty, byl do roku 2019 v soustavě SI 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 $^\circ\text{C}$.

$$K = ^\circ\text{C} + 273,15$$

Podle výše uvedené redefinice základních jednotek SI, je od roku 2019 Kelvin stanoven pomocí absolutně přesné hodnoty Boltzmannovy konstanty :

$$k = 1,380\,649 \text{ J.K}^{-1} \quad (\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1})$$

Objem

$$1 \text{ krychlový (kubický) metr} = 1 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ krychlový (kubický) centimetr} = 1 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ liter} = 1 \text{ l}$$

$$1 \text{ cubic foot} = 1 \text{ ft}^3 = 1 \text{ cu ft} = 1 \text{ cf}$$

$$1 \text{ cubic foot} = 1728 \text{ in}^3 = 28,316 85 \text{ l}$$

$$1 \text{ cubic inch} = 1 \text{ in}^3 = 1 \text{ cu in} = 1 \text{ CI}$$

$$1 \text{ cubic inch} = 16,3871 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ cubic yard} = 1 \text{ yd}^3$$

$$1 \text{ cubic yard} = 27 \text{ ft}^3 = 0,764 555 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ gallon} = 1 \text{ gal}$$

$$1 \text{ British imperial gallon} = 4,546 09 \text{ l}$$

$$1 \text{ U.S. liquid gallon} = 3,785 411 784 \text{ l}$$

$$1 \text{ U.S. dry gallon} = 4,404 884 \text{ l}$$

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.

(Platí i po redefinici jednotek SI-viz výše)

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

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

$$1 \text{ yard} = 1 \text{ yd} = 3 \text{ foot} = 36 \text{ inch} = 0.9144 \text{ m}$$

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).

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

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

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

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

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

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm sloupce Hg} = 1,33322 \text{ mbar} \quad (1 \text{ Torr} \approx 1 \text{ mbar, velmi p\text{r}ibli\text{z}n\text{e})$$

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

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

$$1 \text{ fyzikální (standardní) atmosféra} = 1 \text{ atm}$$

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.

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

$$1 \text{ technická atmosféra} = 1 \text{ at} = 1 \text{ kp.m}^{-2} = 1 \text{ kgf.m}^{-2}$$

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

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

$$1 \text{ pound per square inch} = 1 \text{ lbf/in}^2 = 1 \text{ psi}$$

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

$$1 \text{ pound per square foot} = 1 \text{ lbf/ft}^2 = 1 \text{ psf}$$

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

$$1 \text{ centimeter of mercury} = 1 \text{ cm Hg}$$

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

$$1 \text{ inch of mercury} = 1 \text{ in Hg}$$

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

$$1 \text{ cm of water column} = 1 \text{ cm H}_2\text{O} = 1 \text{ cm WC}$$

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

$$1 \text{ inch of water column} = 1 \text{ in H}_2\text{O} = 1 \text{ in WC}$$

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

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 <u>extrémně (ultra)vysoké vakuum</u> (EHV) (extrémní vakuum)	$< 10^{-10} \text{ Pa}$	$< 10^{-10} \text{ Pa}$

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, rev.02/2023