

Termodynamika reálných plynů

Směták Petr

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Institut řízení procesů a aplikované informatiky

Vložit oficiální zadání bakalářské práce

Chtěl bych poděkovat především doc. Ing. Dagmar Janáčové, CSc. , která mě po celou dobu mé práce věnovala spoustu času, předávala cenné rady, díky nimž jsem se mohl o daném tématu dozvědět spoustu zajímavých informací a úspěšně dokončit svou Bakalářskou práci.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce, ředitele ústavu a institutu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 23. 05. 2005

.....

podpis

Abstrakt

Ve své práci se zabývám problémem Termodynamiky reálných plynů. Práce je rozdělena na tři kapitoly. První kapitola je zaměřena na reálné plyny, jejich vlastnosti a chování. Další část je zaměřena na odvození stavové Van der Waalsovy rovnice pro reálné plyny, její typy a jejich aplikace pro různé případy úloh. Druhá kapitola je věnována fázovým rovnováhám a změnám skupenství. Na základě Gibbsova zákona fáze je vysvětleno, z kterých hledisek jsou soustavy rozděleny. Dále jsou probírány tři nejdůležitější skupenské přeměny (kapalina-pára, kapalina-pevná látka, pevná látka-pára). Závěrečná kapitola je o termodynamice par. První část patří jednotlivým mezním křivkám, které vymezují daný stav páry. Druhá část je o práci s tepelnými diagramy.

Abstract

In my work I occupy ourselves with problem Thermodynamic real gas. The work is divided on three chapters. The first chapter is focused on real gas, their characteristics and behaviour. The next section is the derivation of the Van der Waals equation for real gas, their types and their application for different types of exercises. The second chapter is devoted to phase equilibrium and state changes. On the basis of Gibbs' principle, the phase is explained of that states are systems divided. The next are looked through the three most important states (liquid-steam, liquid-solid, solid-steam). The final chapter is about Thermodynamic steam. The first part belongs to individual limit lines that define the given state of steam. The second section is about work with thermic diagrams.

OBSAH

ÚVOD	6
1 REÁLNÉ PLYNY	7
1.1 Kompresibilní faktor	7
1.2 Stavové rovnice reálných plynů, viriální rozvoj	8
1.3 Stavové rovnice reálných plynů	9
1.3.1 Korekce na vlastní objem	9
1.3.2 Korekce na vlastní objem molekul	9
1.3.3 Van der Waalsova stavová rovnice	10
1.3.4 P – v DIAGRAM	11
1.4 Oblast kolem kritického bodu	13
1.5 Redukovaná Van der Waalsova rovnice	15
1.6 Zákon korespondujících tvarů	15
1.7 Jouleův-Thomsonův jev	16
1.8 Fugacita plynů	17
2 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY	19
2.1 Gibbsův zákon fází	19
2.1.1 Odvození Gibbsova zákona fází	19
2.1.2 Dělení soustav	20
2.2 Soustava s jednou složkou	21
2.3 Rovnováha jednosložkové dvoufázové přeměny	22
2.4 Obecná změna skupenství - Clausius-Clapeyronova rovnice	23
2.4.1 Fázová rovnováha kapalina - pára	23
2.4.2 Fázová rovnováha : Pevná látka - pára	25
2.4.3 Fázová rovnováha: Pevná látka - kapalina	25
3 TERMODYNAMIKA PAR	26
3.1 Základní pojmy	26
3.2 Mezní křivky	27
3.3 Energetické veličiny syté páry	30
3.4 Energetické veličiny přehřáté páry	32
3.5 Energetické a určovací veličiny mokré páry	34
3.6 Tepelné diagramy páry $T - s$, $i - s$	35
3.6.1 Diagram vodní páry $T - s$	35
3.6.2 Diagram vodní páry $i - s$	37
3.7 Základní změny stavu par	38
3.7.1 Izobarická změna stavu	38
3.7.2 Izochorická změna stavu	41
3.7.3 Adiabatická změna stavu	43
4 VZOROVÉ ÚLOHY	45
ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	55
SEZNAM OBRÁZKŮ	58

ÚVOD

Téma termodynamika reálných plynů jsem si zvolil pro svou bakalářskou práci na základě mého dosavadního studia, protože jsem s termodynamikou setkával nejenom ve třetím ročníku v předmětu Procesní inženýrství II, ale také v minulých letech, především ve Fyzikální chemii. Měl jsem také možnost se seznámit s daným tématem nejen teoreticky v rámci výuky na seminářích a přednáškách, ale také v praxi v jednotlivých úlohách v laboratořích. Z tohoto důvodu jsem se rozhodl napsat k tomuto tématu ucelený učební text a přizpůsobit studentovy tak aby výklad a pochopení jednotlivých kapitol bylo co nejjednodušší a nejnázornější. Tyto texty by měly sloužit především studentům, kteří se rozhodnou studovat stejný studijní obor ‘Chemické a procesní inženýrství’ nebo jakýkoliv jiný studijní program, kde se dané téma přednáší. Práce je však také určena pro všechny ostatní čtenáře, kteří mají zájem se o této problematice dozvědět více zajímavých informací.

V své práci se zaměřuji na jednu z mnoha oblastí, kterými se termodynamika zabývá. Jde o oblast týkající se reálných plynů, jejich vlastností a chováním, které se odlišuje od chování ideálního plynu. Je to všeobecně velmi obsáhlé téma, kterým se zabývá celá řada vědních oborů. Zejména se s pojmem termodynamika setkáváme ve Fyzice a Fyzikální chemii, které se zabývají v této oblasti výzkumem energetických bilancí, přeměnou jednoho druhu energie v jiný, pojednávají o směru fyzikálních a chemických dějů a o rovnováze. Předmětem termodynamických úvah se stává část prostoru omezená skutečnými nebo myšlenými stěnami, kterou nazýváme systém nebo soustava. Celá tato problematika termodynamiky je postavena na třech nejdůležitějších zákonech o termodynamice tzv. termodynamických větách.

Pro svou práci jsem čerpal informace především z osnov Fyzikální chemie I, Teorie technologických procesů a z internetu. Přesné okazy na používanou literaturu a internetové stránky jsou uvedeny společně s použitým značením na konci textu.

1 REÁLNÉ PLYNY

(zvané též skutečné) při nepříliš nízkých teplotách a dostatečně nízkých tlacích, čili zředěné plyny, jsou svými vlastnostmi a chováním blízké ideálnímu plynu. U reálných plynů

nezanedbáváme objem molekul a počítáme se vzájemnými interakcemi molekul (viz. stavová rovnice reálného plynu). Jedná se o vysoce přehřáté páry různých kapalin.

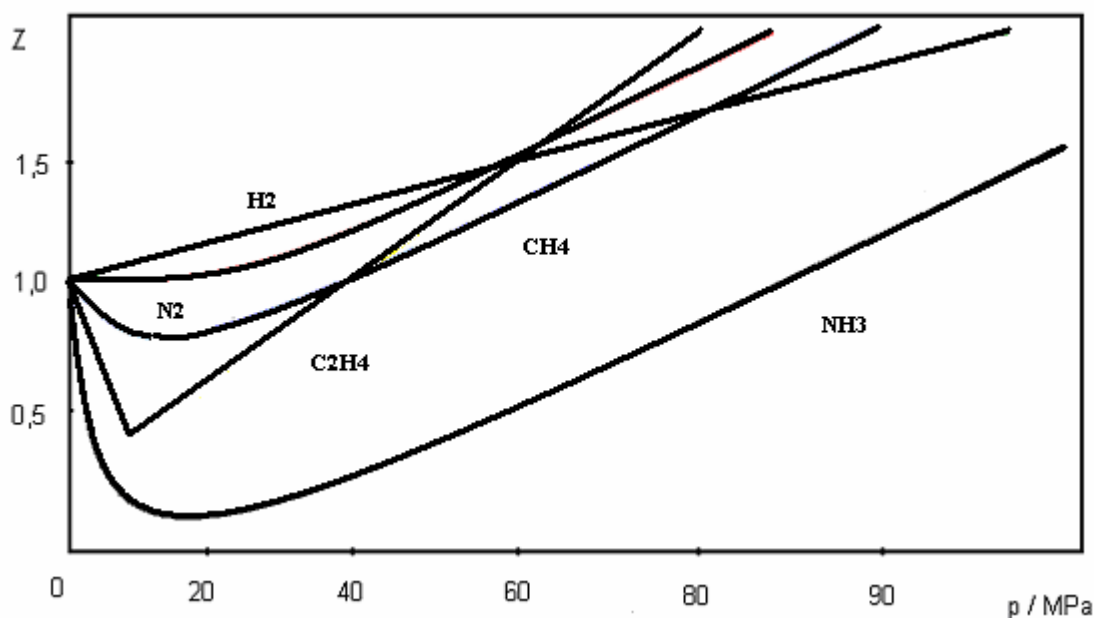
Reálné plyny vykazují kladné, záporné nebo obojí odchylky na izotermách pV - p (resp. Z - p , neboť za konstantní teploty je Z definováno rovnicí :

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

1.1 Kompresibilní faktor

Odchylky reálných plynů od ideálních můžeme vyjádřit pomocí **kompresibilního faktoru**, který se rovná výrazu:

$$Z = \frac{p \cdot V}{R \cdot n \cdot T} \quad (2)$$



Obr.1. Závislost některých plynů při teplotě 273 K

Takže pro ideální plyn se rovná kompresibilní faktor jedné a ostatní plyny mají tím větší odchylky od ideálního chování, čím více se jejich faktor Z liší od jedničky. Protože však odchylka chování reálného plynu od ideálního plynu závisí na teplotě a tlaku, je i $Z = f(T, p)$. Křivky závislosti $Z - p$ (při $T = konst.$) jsou pro některé plyny uvedeny na obr. 1

Při dostatečně nízkém tlaku je chování všech plynů ideální ($Z = 1$). Z průběhu závislosti je dále vidět, že při teplotě 273 K je vodík nad svou Boylovou teplotou, Boylova teplota dusíku je přibližně 273 K, ostatní uvedené plyny mají svoji Boylovu teplotu na teplotou 273 K. [3]

1.2 Stavové rovnice reálných plynů, viriální rozvoj

Nejčastěji jsou vztahy mezi tlakem, objemem a teplotou reálných plynů vyjádřeny pomocí algebraické rovnice. Každá taková rovnice musí splňovat určité podmínky, které vyplývají z experimentálních výsledků stavového chování reálných plynů. Tak v limitě $p \rightarrow 0$ musí přecházet na stavovou rovnici ideálního plynu.

Dále má být schopna vyjádřit skutečnost, že v určité oblasti teplot je možno reálné plyny zkapalnit. Z praktického hlediska jsou na stavové rovnice kladeny požadavky další. Dobrá rovnice má vyjadřovat chování plynu co nejpřesněji, přitom má být jednoduchá, tj. má mít co nejmenší počet konstant, a má být snadno přístupná matematickým operacím (derivaci, integraci.). Stavových rovnic reálných plynů bylo navrženo velmi mnoho. Některé jsou čistě empirické, jiné byly odvozeno pomocí představ o chování atomů a molekul plynů.

Z rovnic čistě empirických jsou nejznámější tzv. viriální rozvoje, které vyjadřují závislost součinu $p \cdot V$ na tlaku nebo objemu za stálé teploty.

V prvním případě má rozvoj tvar: $pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^4 + \dots$,
(3)

kde $A, B, C, D, \dots$ závisí jen na teplotě a hmotě uvažovaného plynu a jsou nazývány viriálními koeficienty: A první viriální koeficient, B druhý, C třetí atd.

V druhém případě má rozvoj tvar: $pV = A \cdot \left(1 + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \right)$ (4)

Viriální koeficienty $A, B', C', D' \dots$ jsou rovněž závislé jen na teplotě a hmotě plynu. První viriální koeficient A je v obou rovnicích stejný, poněvadž v mezním případě, kdy $p \rightarrow 0$, $V \rightarrow \infty$, přecházejí obě rovnice na vztah $pV = A$ (Boylův zákon.)

Viriální rovnice jsou schopny vystihnout poměrně přesně stavové chování reálných plynů v širokém rozmezí tlaků a teplot, mají však značný počet konstant, takže k jejich širokému vyčíslení je zapotřebí velmi mnoho experimentálních dat, a nejsou generalizované, tj. vystihují chování jen jediného plynu. [4]

1.3 Stavové rovnice reálných plynů

Reálné plyny je možno za určitých podmínek zkapalnit. Z toho plyne, že mezi molekulami reálných plynů existují přitažlivé síly a že jejich vlastní objem vzhledem k celkovému objemu systému není zanedbatelný. Z těchto důvodů je nutno stavovou rovnici opravit (provést korekce).

1.3.1 Korekce na vlastní objem

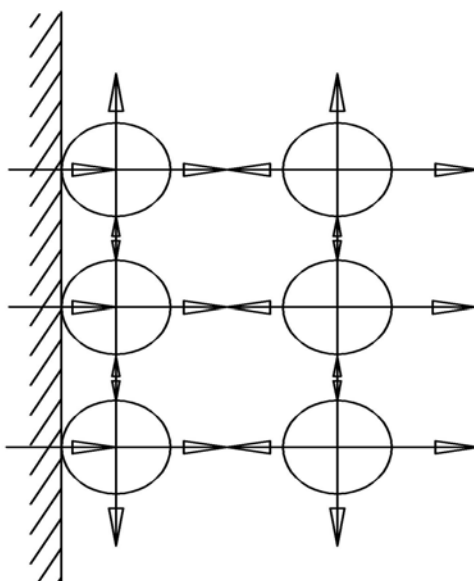
Molekuly reálného plynu zaujímají určitý vlastní objem a proto volný prostor, v němž se pohybují, je menší než celkový objem soustavy. Korekci značíme symbolem b (v případě, že molekuly mají kruhový tvar je b rovno čtyřnásobku jejich vlastního objemu) a je nutné ji od objemu odečíst, tj. volný prostor = $V - b$

Volný prostor = objem soustavy (vyloučený objem).

1.3.2 Korekce na vlastní objem molekul

Molekuly reálného plynu na sebe působí navzájem přitažlivými silami. Molekuly u stěny jsou obklopeny molekulami plynu jen z jedné strany, jsou přitahovány směrem dovnitř, naráží na stěnu menší rychlostí a tlak je menší (viz.obr.2). Protože síla, kterou je molekula u stěny přitahována dovnitř je úměrná počtu molekul, které ji obklopují, tedy hustotě plynu a ta je zase nepřímo úměrná objemu a totéž pro počet nárazů, můžeme korekci, kterou je nutno přičíst k celkovému tlaku, psát ve tvaru [4]

$$pc = \frac{a}{V^2} \quad (5)$$



Obr.2. průběh sil působících na molekuly reál. plynu

Tak dostáváme tzv. Van der Waalsovu stavovou rovnici

1.3.3 Van der Waalsova stavová rovnice

Holandský fyzik Johannes Diderik van der Waals se narodil 23. prosince 1837 v Leydenu. Po ukončení základního vzdělání v Leydenu začal učit na základní škole. V letech 1862 – 1865 studoval univerzitu v Leydenu. Díky dosaženému vzdělání mohl vyučovat matematiku a fyziku (1864 - střední škola Deventer; 1866 - Haag). V roce 1873 obhájil Waals doktorskou disertaci (práce *Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistofoestand*). V roce 1876 se stal profesorem fyziky na nově ustavené univerzitě v Amsterodamu.

Na základě svých experimentů Waals objasnil přechod z plynného do kapalného skupenství. Zformuloval tzv. van der Waalsovou rovnici platnou pro kapaliny i plyny, která vyjadřovala tuto změnu skupenství. Rovnice měla platnost pro kapaliny stejného složení. V roce 1890 Waals publikoval novou rovnici, která byla platná pro binární dvoufázový systém. V roce 1893 publikoval Waals hlavní koncepty své termodynamické teorie kapilarity. Waals předpokládal existenci pozvolné, následně velmi prudké, změny hustoty na rozhraní mezi kapalinou a párou. Johannes Diderik van der Waals zemřel 8. března 1923 v Amsterodamu.

Rovnice Van der Waalsova umožňuje poměrně přesný výpočet p, V, T chování za podmínek málo odlišných od ideálních. Rovnice platí pro 1 kg látky:

Pro m kg látky bude mít Van der Waalsova rovnice tvar:

$$\left(p + \frac{a.m^2}{V^2}\right) \cdot (V - m.b) = m.R.T \quad (6)$$

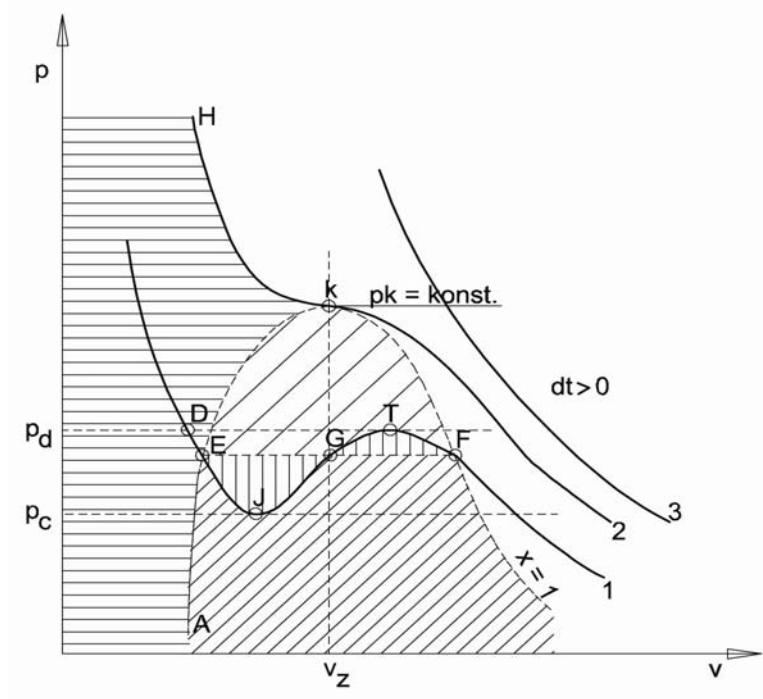
a *pro n molů* látky bude tvar:

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

Konstanty a ($\text{cm}^6 \cdot \text{Mpa} \cdot \text{mol}^{-2}$), b ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$) jsou tabelované, jsou charakteristické pro daný plyn. Jsou nezávislé na tlaku a na teplotě. Jejich hodnotu lze určit buď experimentálně, nebo z tzv. kritických veličin daného plynu. [3]

1.3.4 P – v DIAGRAM

Z matematického rozboru Van der Waalsovy rovnice vyplývá, že je obecně funkcí p , v , T . Lze ji v p - v diagramu zobrazit pomocí izoterem (viz.obr. 3) Na obrázku jsou zakresleny tři typické Van der Waalsovy izotermy v označení 1, 2, 3.



Obr.3. p – V diagram

Van der Waalsovu rovnici lze tedy upravit na tvar:

$$\left(V^3 - \frac{RT}{p}\right) \cdot V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (8)$$

Řešením této rovnice podle objemu pro určitý tlak p a teplotu T - tři případy:

- a) jeden kořen reálný a dva imaginární - iz.3
- b) tři reálné, nezáporné a různé kořeny - iz.1
- c) tři reálné, nezáporné a stejné kořeny - iz.2.

To znamená že určitá přímka $p = konst.$ může protínat izotermu v diagramu $p - v$ buď jednou, případ a) nebo třikrát, případ b) nebo procházet inflexním bodem izotermy,

ad a) Jestliže v rovnici (5) zanedbáme kohézní tlak (tj. možno při vysokých teplotách, resp. Při nízkých teplotách a extrémních tlacích), pak dostaneme rovnici:

$$p \cdot (V - b) = RT \text{ res. } V = \frac{RT}{p} + b \quad (9)$$

Tato rovnice má jediné řešení pro $p = konst.$ a $T = konst.$ Graficky toto vyjádření představuje

v $p-v$ diagramu hyperbolu. V obrázku jsou touto rovnicí popsány celá izoterma 3 (vysoká teplota) a části izoterm 1 a 2 v určité oblasti napravo od čárkované čáry KB (nízké tlaky, např. izoterma 1 od bodu C pro všechny nižší tlaky). Přímka $p = konst.$ skutečně protíná zmíněné izotermy v jediném reálném bodě. Konečné izotermy 1,2 v určité oblasti nalevo od čárkované čáry KA dávají jediný reálný průsečík a přímka $p = konst.$ (např. izoterma 1 od bodu D pro všechny vyšší tlaky). Stav látky odpovídá kapalnému skupenství.

ad b) rovnice (8) má tři kořeny reálné, různé a nezáporné. Tento případ nastává při nízkých teplotách a nízkých tlacích. Izotermy jsou znázorněny křivkami 1, které mají inflexní bod. Tak např. pro izotermu 1 je možné toto řešení mezi tlaky PD a PC , neboť mezi těmito tlaky skutečně všechny přímky $p = konst.$ protínají zmíněnou izotermu 1 ve

třech různých bodech. Jedna z těchto přímek (viz obrázek) je to pro izotermu I přímka EGF , je zvlášť významná, neboť obsahuje pro danou izotermu *vroucí stav* (bod E) a *stav syté páry* (bod F). Třetí stav odpovídá *Mokrě páře* (bod G .) Protože pro jiné izotermu existují obdobné body E, F na těchto izotermách, je možno zakreslit geometrická místa těchto bodů. Tím obdržíme čárkované čáry KA a KB , první se nazývá *dolní mezní křivka* představující *vroucí stavy kapaliny*, druhá se nazývá *horní mezní křivka* a představuje všechny *stavy syté páry*. Plochy svisle šrafované jsou vzájemně stejné a že průběh izotermu I body EGF je možno nestabilně uskutečnit $-EJ$ představuje přehřátou kapalinu a FT podchlazenou páru, ve většině případů průběh izotermu v této oblasti je přímkový podle přímky EP . [3]

1.4 Oblast kolem kritického bodu

ad c) Z grafického znázornění izoterm typu I v obrázku vyplývá, že pro zcela určitou izotermu kořeny EFG splynou v jediný, který je v obrázku označen K . Tímto bodem procházející přímka $p = konst.$ musí být tečnou k izotermě procházející bodem K a proto musí mít tato izoterma v bodě K inflexní bod. Bod K je velmi významný, nazývá se *Kritickým bodem*. Objem, tlak a teplota příslušející kritickému bodu K nazýváme kritické a označujeme p_k, V_k, T_k . Tyto kritické stavové veličiny mají pro každou látku zcela určitou velikost. Za kritického stavu jsou v rovnovážném stavu kapalná a plynná fáze mající např. stejnou měrnou hmotnost, takže přechod mezi oběma skupenstvími je možný bez změny objemu.

Van der Waalsova rovnice popisuje chování látky i v kapalném skupenství. V obrázku nám oblast mezi osou p ($v = 0$) a křivkami HKA (vodorovně šrafovaná). Představuje oblast kapaliny, oblast napravo od křivek HKB oblast plynné fáze (páry) a oblast AKB oblast směsi kapalně a plynné fáze (mokrě páry).

Van der Waalsova rovnice stavu vystihuje chování skutečných plynů, přesněji a ve větším rozsahu tlaků a teplot než stavová rovnice ideálních plynů. Tento souhlas je spíše kvalitativní než kvantitativní. Po stránce kvantitativní, tj. z hlediska shody hodnot vypočítaných s hodnotami naměřenými, rovnice Van der Waalsova v celém rozsahu teplot a tlaků také přesně nevyhovuje. Značné odchylky jsou zejména za nízkých teplot (v blízkost T_k) a za vysokých tlaků. Nesouhlas s naměřenými hodnotami je způsobem tím, že konstanty a, b nejsou konstantní veličiny a ve skutečnosti se mění s tlakem a teplotou.

Podmínky platící pro kritický stav se je možno vyjádřit analyticky. Je-li v kritickém stavu přímka $p = \text{konst.}$ tečnou kritické izotermy, pak musí platit:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) \cdot T_K = 0 \quad (10)$$

a skutečnost, že v kritickém stavu K je inflexní bod je popsána podmínkou

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right) \cdot T_K = 0 \quad (11)$$

Provedením derivací rovnic (10) a (11) obdržíme příslušné stavové veličiny. Tyto kritické stavové veličiny mohou být vyjádřeny také jinak. Pro kritický stav je možné rovnici (8) psát :

Z důvodu, že se hledá trojnásobný kořen, je tato rovnice srovnatelná s rovnicí třetího stupně.

$$(V - V_K)^3 = V^3 - 3V_K V^2 + 3V_K^2 V - V_K^3 = 0 \quad (12)$$

porovnáním odpovídajícím koeficientů u rovnic (12) a (13) se dostane:

$$3V_K = b + \frac{RT_K}{p_K}; \quad 3V_K^2 = \frac{a}{p_K}; \quad V_K^3 = \frac{ab}{p_K} \quad (13)$$

Řešením těchto rovnic určíme kritické stavové veličiny:

$$V_K = 3b; \quad p_K = \frac{a}{27b^2}; \quad T_K = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (14)$$

Hodnoty konstant a , b , R stanovíme z předchozích rovnic:

$$b = \frac{V_K}{3}; \quad a = 3V_K^2 p_K; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_K V_K}{T_K} \quad (15)$$

1.5 Redukovaná Van der Waalsova rovnice

Při zavedení podílu veličin p , V , T a příslušných kritických hodnot p_k , V_k , T_k , které se nazývají *redukovaný tlak*, *redukovaný objem* a *redukovaná teplota* a jsou definovány:

$$p_R = \frac{p}{p_K}; \quad V_R = \frac{V}{V_K}; \quad T_R = \frac{T}{T_K} \quad (16)$$

Vztah pak nabývá tvaru:

$$\left(p_R + \frac{3}{V_R^2} \right) \cdot (3V_R - 1) = 8T_R \quad (17)$$

a nazývá *redukovaná Van der Waalsova rovnice*. V této rovnici se nevyskytuje konstanty a , b což značí, že platí pro všechny plyny (generalizovaně) a navíc je bezrozměrné. [4]

1.6 Zákon korespondujících tvarů

Při vyjadřování stavu plynu redukovanými proměnnými p_r , V_r , T_r , lze chování všech plynů a dobrou přesností vystihnout jedinou stavovou rovnicí obecného typu. $V_r = V_r(V_r; p_r)$.

- viz vztah (17). Van der Waals navrhl, aby se toto pravidlo nazývalo *zákon korespondujících vztahů*. Podle tohoto zákona platí, že mají-li dvě plynné (nebo kapalně) látky stejný redukovaný tlak a stejnou redukovanou teplotu, mají také stejný redukovaný objem.

- jiná formulace. Dvě látky jsou ve stejném (srovnatelném) stavu, jestliže odpovídající hodnoty jejich redukovaných stavových proměnných jsou stejné (např. v kritickém bodě platí pro všechny látky $p_r = V_r = T_r = 1$ a jsou tedy ve srovnatelném stavu).

Zákon korespondujících stavů se může také formulovat tak, že jakýkoliv způsob vyjádření stavového chování pomocí redukovaných proměnných je obecně platný pro všechny látky. To platí i pro kompresibilní faktor Z . Vyneseme-li Z jako funkci p_r a T_r , je tato závislost $Z = Z(p_r, T_r)$ s dostatečnou předností generalizovaně, tj. pro všechny plyny stejná. Van der Waalsova rovnice je zjednodušeným modelem chování reálných plynů a tvaru univerzální rovnice se pouze blíží. Např. kompresibilní faktor v kritickém bodě $Z_k = 0,375$ se pro většinu plynů neshoduje a experimentálně nalezenou teplotu ($Z_k = 0,2$ až $0,375$).; [3]

1.7 Jouleův-Thomsonův jev

Jouleův-Thomsonův jev je expanze reálného plynu škrťací překážkou.

Při expanzi reálného plynu překážkou (ventilem, porézní zátkou) se teplota plynu mění jako důsledek konání vnitřní práce plynem. Podíl změny teploty ΔT plynu příslušející změně tlaku Δp při konstantní entalpii H se nazývá Jouleův-Thomsonův koeficient

$$\mu = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H \quad (18)$$

Koeficient závisí na teplotě a tlaku plynu, u něhož nastává adiabatická expanze. Může být kladný nebo záporný, tj. plyn se při expanzi buď ochlazuje ($\Delta T < 0$, $\Delta p < 0$) nebo otepluje.

Teplota plynu, při níž je $\Delta T / \Delta p = 0$ je teplota inverze (tato teplota plynu se při expanzi nemění). Plyny mají obvykle dvě teploty inverze - vyšší a nižší. Plyn se při expanzi ohřívá jen při teplotě vyšší, než je vyšší teplota inverze, nebo jen při teplotě nižší, než je nižší teplota inverze, jinak se ochlazuje.

Za normálních podmínek reálné plyny, s výjimkou vodíku, helia a neonu, mají Jouleův-Thomsonův koeficient kladný, tzn. $\Delta T < 0$ čili plyny se při expanzi ochlazují. Za dostatečně nízkých teplot to platí pro všechny plyny.

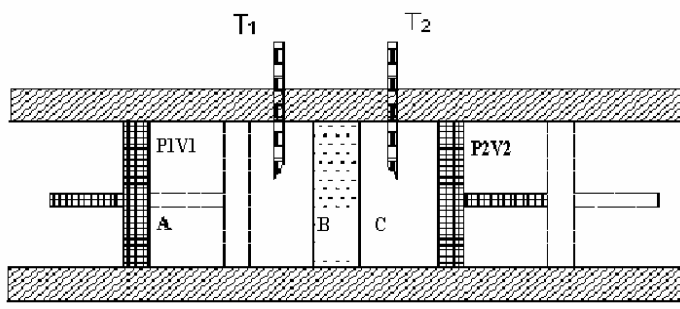
Jouleův-Thomsonův jev se vysvětluje působením sil mezi molekulami reálného plynu, které jsou u ideálního plynu zanedbatelné, takže se u něho Jouleův-Thomsonův jev nepozoruje.

Expanze při Jouleovu-Thomsonově jevu je v podstatě adiabatická, tj. $Q=0$ Žádná vnější mechanická práce A na okolí není plynem konána, přesto se mění vnitřní energie plynu U . Je však konána vnitřní práce proti mezi molekulovým silám, proto se mění vnitřní energie plynu a s ní i jeho teplota. Z Jouleova-Thomsonova koeficientu je možno přímo změřit vnitřní tlak plynu.

Jde o přetlačení plynu z prostoru A vysokým tlakem přes porézní přepážku B do prostoru C , kde je tlak nízký. Celá soustava je tepelně izolována a děj tedy probíhá adiabaticky ($Q=0$).

Protlačí-li se přepážkou objem V_1 plynu o tlaku p_1 , bude k tomu nutné vynaložit zvenčí objemovou práci $p_1 V_1$. Na druhé straně přepážky B vykoná přetlačený plyn odtlačení pístu objemovou práci $p_2 V_2$. Celková práce, kterou plyn při uvažovaném ději přijme je:

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (19)$$



Obr.4. Jouleův-Thomsonův jev

1.8 Fugacita plynů

Helmholtzova funkce a Gibbsova funkce mají hlavní význam jako kritéria termodynamické rovnováhy. Při termodynamickém zpracování reálných soustav je zvykem srovnávat vlastnosti uvažovaného systému s vlastnostmi systému ideálního.

Uvažujeme jeden mol čistého plynu v oblasti nízkých tlaků, kdy se jeho stavové chování řídí rovnicí $pV = nRT$. Pro změnu jeho volné entalpie platí obecný vztah $dG = -S dT + V dp$, dosadíme-li do něj výraz RT/p , který plyne ze stavové rovnice, a omezí-li se úvaha na izotermní děje, dostaneme relaci:

$$dG = V dp = RT \ln p; \quad [T^*] \quad (20)$$

Kde G značí molární volnou entalpii, V molární objem, p tlak, R plynová konstanta a symbol $[T^*]$ zdůrazňuje, že je uvažován plyn za stálé teploty v oblasti, kde se chová ideálně. V dosadit příslušný výraz z některých ze stavových rovnic reálných plynů. Poněvadž, je zvykem srovnávat vlastnosti reálného systému s vlastnostmi systému ideálního, zavedl G.N. Lewis pomocnou termodynamickou funkci, která toto srovnání usnadňuje, a nazval ji *Fugacita*

Pro čistou složku je fugacita definována vztahem:

$$dG = V dp = RT d \ln f, \quad [T^*] \quad (21)$$

Kde f značí fugacitu uvažované čisté složky a ostatní symboly mají obvyklý význam. Srovnáním vztahů (1) a (2) je vidět, že fugacita ideálního plynu je úměrná jeho tlaku:

$$RT d \ln f = RT d \ln p; \quad [T^*] \quad (22)$$

Definiční rovnice fugacity (21) má diferenciální tvar, a tudíž neurčuje ještě numerickou hodnotu fugacity. Proto připojil Lewis ke vztahu (21) další podmínku: fugacita ideálního plynu je rovna jeho tlaku. Jinak řečeno, položil konstantu úměrnosti mezi fugacitu a tlakem ideálního plynu rovnu jedné. [3]

$$v = \frac{f}{p}; \quad \frac{f}{p} = 1 \quad (\text{pro ideální plyn}) \quad (23)$$

U reálných plynů je nutno k výpočtu fugacity vyjádřit molární objem za známého stavového chování uvažovaného plynu a rovnici (23) integrovat.

2 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

2.1 Gibbsův zákon fází

Americký fyzik, který se zabýval termodynamikou a statistikou. Zformuloval pojem termodynamické rovnováhy pomocí energie a entropie. Zformuloval také jednoduché pravidlo chemické rovnováhy několika fází (Gibbsovo pravidlo fází).

Charakterizuje rovnováhu v heterogenních vicesložkových a více fázových soustavách.

Udává vzájemný vztah mezi počtem fází, složek a stavovými veličinami jednoznačně určujícími stav soustavy.

Fáze (f) = homogenní část soustavy oddělená od ostatních fází rozhraním ve kterém se vlastnosti mění skokem.

Počet složek (k) = minimální počet čistých látek, ze kterých je možno danou soustavu složit. V soustavách, ve kterých látky mezi sebou chemicky nereagují, se počet složek rovná počtu čistých látek. Jestliže látky mezi sebou reagují, je nutno od počtu čistých látek odečíst počet rovnic, kterými tyto látky navzájem souvisí.

Počet stupňů volnosti (v) = počet nezávisle proměnných veličin určujících termodynamický stav soustavy.

Vzájemnou souvislost mezi počtem fází (f), počtem složek (k) a počtem stupňů volnosti (v) v rovnovážné soustavě vyjadřuje Gibbsův zákon fází: „Počet stupňů volnosti se rovná rozdílu počtu složek a počtu fází zvětšenému o dvě.

$$V = k - f + 2 \quad (24)$$

2.1.1 Odvození Gibbsova zákona fází

$$v = p - r \quad (25)$$

p ... Počet všech proměnných

r Počet rovnic, kterými proměnné spolu souvisí

a) p – je dán počtem parametrů, které jednoznačně určují stav soustavy:

1) T, p – celé rovnovážné soustavě konstantní

2) Koncentrační proměnné

Předpoklad: v každé fázi je k složek, jejich koncentraci můžeme vyjádřit molárními zlomy $X_1, X_2, \dots, X_k$

Máme-li f fází, pak: $\sum_{\text{kon.prom}} = f \cdot k$

$$p = f \cdot k + 2$$

$$2 = T + p$$

b) r - 1) Každou složku v soustavě nám termodynamicky charakterizuje chemický potenciál η . Chemický potenciál složky ve 2 fázích musí být stejný:

složka 1: $\eta_1^I = \eta^{II}_1; \eta^{II}_1 = \eta^{III}_1; \dots; \eta^{f-1}_1 = \eta^f_1$

2

... $\Sigma(f-1)$

... $k \cdot (f-1)$

2) Součet molárních zlomků všech složek v jedné fázi = 1 $\dots \sum_1^k X_i = 1$

máme f fází $\Rightarrow f$

$$r = k \cdot (f-1) + f$$

$$v = f \cdot k + 2 - [k \cdot (f-1) + f]$$

$$v = k - f + 2$$

Děj za konstantního tlaku: $v = k - f + 1$

2.1.2 Dělení soustav

Na základě Gibbsova zákona lze dělit soustavy:

a) Z hlediska počtu složek (k)

- jednosložková soustava ($k=1$)
- dvousložková soustava ($k=2$)
- trojsložková soustava ($k=3$)
- ...

b) Z hlediska počtu fází (f)

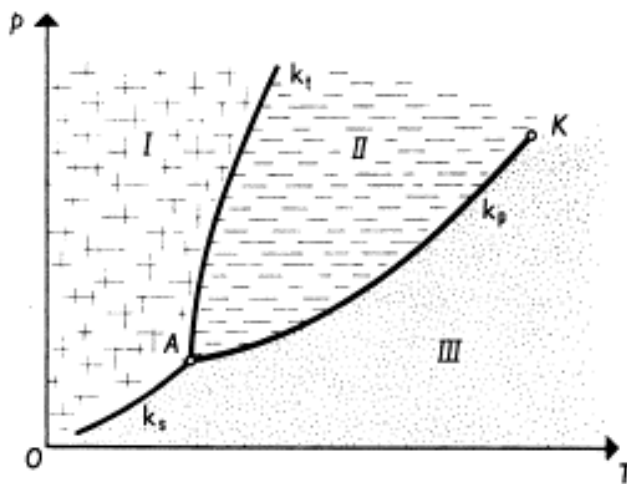
- jednofázová ($f=1$)
 - dvoufázová ($f=2$)
 - trojfázová ($f=3$)
 - ...
- c) Z hlediska počtu nezávisle proměnných (stupňů volnosti) (v)
- invariantní ($v=0$)
 - monovariantní ($v=1$)
 - bivariantní ($v=2$)

2.2 Soustava s jednou složkou

V jednosložkové soustavě, která je v rovnováze, mohou nastat tři případy:

- a) systém je tvořen jednou fází a má 2 stupně volnosti
- b) v systému jsou v rovnováze 2 fáze a počet stupňů volnosti se snižuje na 1
- c) v systému jsou v rovnováze 3 fáze a soustava nemá žádný stupeň volnosti

Všechny tři možnosti jsou zachyceny na obrázku. Jednofázové soustavy jsou v diagramu znázorněny plochami. *Plocha I (s)* je oblastí tuhé fáze. *Plocha II (l)* značí oblast fáze kapalné a *plocha III (g)* oblast fáze plyné. V každé z této oblastí lze měnit nezávisle teplotu i tlak.



Obr.5. Fázový diagram

Křivky, které ohraničují oblasti jednotlivých fází, znázorňují stavy, kdy mohou v soustavě existovat současně 2 fáze. Tak křivka k_s , která se nazývá *křivkou sublimační*, znázorňuje rovnováhu mezi tuhou a plynou fází. Křivka k_l zvaná *křivka tuhnutí*, znázorňuje rovnováhu mezi fází tuhou a kapalnou. Křivka tání má směrnici kladnou. *Křivka varu* k_g ,

která znázorňuje rovnováhu mezi kapalnou a plynnou fází systému je zakončena kritickým bodem K , nad nímž již nemůže existovat kapalná fáze. Z obrázku jde názorně vidět, že v soustavě o dvou fázích je možno nezávisle měnit jen jednu proměnnou, buď teplotu nebo tlak.

V tak zvaném *trojném bodě* (A), v němž se hraniční křivky setkávají, mohou existovat v rovnováze všechny tři fáze (s, l, g). Je jasné, že tento stav může nastat jen při zcela určité teplotě a při zcela určitém tlaku (systém je invariantní). [3]

2.3 Rovnováha jednosložkové dvoufázové přeměny

Ve fázovém diagramu jednosložkové soustavy nám tvar křivek fázové přeměny udává vztah pro závislost teploty na tlaku. Odvoďme si jej ze základní podmínky fázové rovnováhy:

$$\eta^I = \eta^{II} \quad [T, p] = konst. \quad (26)$$

Kde η^I je chemický potenciál látky ve fázi I a η^{II} je chemický potenciál látky ve fázi II

Změňme teplotu o dT , tím se změní rovnovážný tlak o dp a chemický potenciál obou fází o $d\eta^I$ $d\eta^{II}$, tedy pro novou rovnováhu platí:

$$\eta^I + d\eta^I = \eta^{II} + d\eta^{II} \quad [p, T] \quad (27)$$

a z porovnání obou rovnic platí: $d\eta^I = d\eta^{II}$

V jednosložkové soustavě se chemický potenciál rovná Gibbsově energii 1 molu látky = poslední rovnici lze napsat jako:

$$dG_m^I = dG_m^{II} \quad (28)$$

Při odvozování Gibbs-Helmholtz. rovnice jsme si odvodili pro změnu Gibbsovy energie vztah

$$dG = -SdT + Vdp \quad (29)$$

Dosazením do předchozího vztahu a úpravu získáme rovnici:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{\text{II}} - S^{\text{I}}}{V^{\text{II}} - V^{\text{I}}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (30)$$

Pro ΔS platí z II. věty termodynamické: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ($T, p = \text{konst.}$)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (31)$$

Clapeyronova rovnice vyjadřuje všeobecnou závislost rovnovážného tlaku na teplotě v jednosložkové soustavě. Platí pro všechny fázové proměny. [10]

2.4 Obecná změna skupenství - Clausius-Clapeyronova rovnice

*Clausius Rudolf Julius Emanuel něm. fyzik a matematik, * 2. 1. 1822 Köslin, ? 24. 8. 1888 Bonn; člen Královské společnosti v Londýně, prof. na tech. v Curychu, prof. univ. ve Würzburgu a v Bonnu. Formuloval a zavedl pojem entropie, je spoluautorem rovnice (Clausiova-Clapeyronova) vyjadřující závislost tlaku par kapalin na teplotě. Zabýval se termodynamikou, formuloval první a druhý termodyn. zákon.*

Clapeyron Benoît Paul Émile

*fr. fyzik, * 21. 2. 1799 Paříž, ? 28. 1. 1864 tamtéž; nejprve se zabýval stavebnictvím, pro které vynalezl Clapeyronův postup, později se věnoval nauce o teple a spolu s R. E. Clausiem odvodil Clausiovu-Clapeyrovu rovnici.*

Ze zkušeností víme, že při vypařování (tavení nebo sublimaci) musíme dodávat určité množství tepla – obecně zvané skupenské teplo (latentní). Podle příslušné změny skupenství je toto teplo zvané též teplo *vypařovací, tavěcí, sublimační*. Teplota se při těchto změnách skupenství za konstantního tlaku nemění. Často hovoříme o *vyšší fázi* látky a myslíme tím fází s větší vnitřní energií za stejných podmínek. Při změně vyšší fáze v nižší se ovšem teplo vybavuje a naopak.

Skupenské teplo je veličina experimentálně určovaná. Existuje však způsob, jak je určit na základě znalosti některých stavových veličin. Tento způsob zvláště oceníme při určování skupenských tepel speciálních látek při nenormálních podmínkách. Způsob určení udávají Clapeyronovy rovnice.

2.4.1 Fázová rovnováha kapalina - pára

$$V(l) \ll V(g) \Rightarrow V(g) - V(l) \approx V(g) = \frac{nRT}{p} \quad (32)$$

Po dosazení do Clapeyronovy rovnice:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m, vyp}}{nRT^2} \quad (33)$$

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H_{m, vyp}}{RT^2} \quad (34)$$

$\Delta H_{m, vyp}$ je molární výparné teplo a p je rovnovážný tlak (tlak nasycené páry příslušné kapaliny).

Clausius – Clapeyronovy rovnice lze využít k výpočtu závislosti tenze nasycené páry na teplotě a k výpočtu teplot varu. Srovnání teplot varu různých kapalin při stálém vnějším tlaku nebo srovnání tenze nasycených par při konstantní teplotě poskytuje informace o tendenci kapalin při vypařování.

Diferenciální tvar rovnice je nutno pro praktické účely integrovat:

$$\int d \ln p = \int \frac{\Delta H_{m, vyp}}{RT^2} dT \quad (35)$$

- a) Obecně je nutno uvažovat teplotní závislost $\Delta H_{m, vyp}$, tato závislost je daná Kirchhoffovou rovnicí:

$$\Delta H_{m, vyp} = I_H + \int \Delta C_{p, m} dT, \text{ kde } \Delta C_{p, m} = C_{p, m}(g) - C_{p, m}(l) \Rightarrow$$

$$\ln p = -\frac{\Delta I_H}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \cdot \int \Delta C_p dT + I_p \quad (36)$$

I_p Je integrační konstanta, která závisí na povaze látky.

Výsledný tvar rovnice $p=f(T)$ závisí na vztahu, který zvolíme pro závislost $C_{p, m} = f(T)$.

- c) Většinou se závislost výparného tepla na teplotě neuvažuje.

- i) integrujeme rovnici jako určitý integrál v mezích (T_1, p_1) a (T_2, p_2) :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{m, vyp}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (37)$$

ii) integrujeme rovnici jako neurčitý integrál:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{m, vyp}}{RT} + I_p \quad (38)$$

Poslední vztah lze použít pro přesný výpočet výparného tepla kapaliny. [10]

2.4.2 Fázová rovnováha : Pevná látka - pára

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m, subl.}}{RT^2} \quad (39)$$

$$\Delta H_{m, subl.} = \Delta H_{m, tání} + \Delta H_{m, vyp.} \quad (40)$$

2.4.3 Fázová rovnováha: Pevná látka - kapalina

V případě mezi kapalnou a tuhou fází se mění rovnovážný tlak jednosložkové soustavy s teplotou podle vztahu:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m, tání}}{(V^{(l)} - V^{(s)}) \cdot T} \quad (41)$$

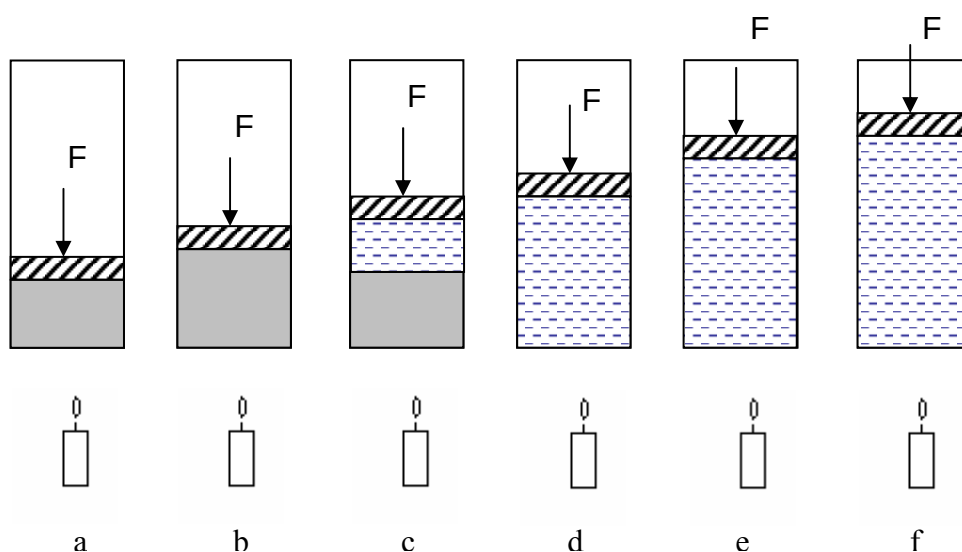
Kde index (l) značí kapalnou fází a index (s) fází tuhou. Poněvadž tání je endotermický děj, je ΔH_m vždy větší než 0. Jmenovatel může být kladný nebo záporný podle toho, je-li hustota tuhé fáze větší nebo menší než fáze kapalně. U většiny látek má kladné znaménko, výjimku tvoří voda a vizmut, které mají v tuhém stavu menší hustotu než ve stavu kapalném. U většiny látek tedy bod tání s tlakem roste. Rozdíl mezi molárním objemem kapalně a tuhé fáze je obvykle malý a proto má kvocient dp/dT poměrně velkou hodnotu a bod tání se s tlakem mění nepatrně. [6]

3 TERMODYNAMIKA PAR

Jedná se o látky, které se současně vyskytují ve fázi kapalné i plynné, nebo jen ve fázi plynné, avšak blízké kondenzačnímu stavu (takový stav látky nazýváme *parní*).

3.1 Základní pojmy

Při zavedení základních pojmů se bude vycházet z následující představy. Mějme v nádobě (viz. Obr.6) uzavřen $\frac{1}{4}$ vody, kterou budeme zahřívát za konstantního tlaku, tento tlak bude udržovat konstantní síla F , která působí na pohyblivý píst.



Obr.6. Postupný ohřev kapaliny

Při rozboru postupné přeměny vody v přehřátou páru vyjdeme z obrázku a kde začíná ohřev kapaliny z určité počáteční teploty T . S přívodem tepla se obvykle poněkud zvětšuje objem a roste teplota. Teplota při ohřívání kapaliny ze stavu a bude vzrůstat až do stavu b, kdy dosáhne teploty bodu varu, která závisí na tlaku (např. pro vodu je rovna 100°C při $p=1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Po dosažení tohoto stavu se začne kapalina vypařovat a k tomu je třeba neustále dodávat teplo (tzv. teplo výparné v označení r), ale teplota při tomto izobarickém vypařování se nemění stav c. Stav kapaliny b se bude nazývat *vroucí stav* nebo stav *syté kapaliny*, stav c nám udává *mokrou páru*, která je charakterizována tím, že obsahuje fázi kapalnou a plynnou, je to tedy heterogenní systém.

Mokrá pára obsahuje při dalším ohřívání neustále méně kapaliny, až dojde k úplnému vypaření. Tento stav je znázorněn na obrázku jako stav d poslední vypařující se kapalinou. Páru, v níž se právě vypařila poslední kapka (a není již tedy mokrá) nazýváme *sytá pára* (stav d). Bude-li probíhat další přívod tepla, pak se sytá pára začne přehřívat a její teplota

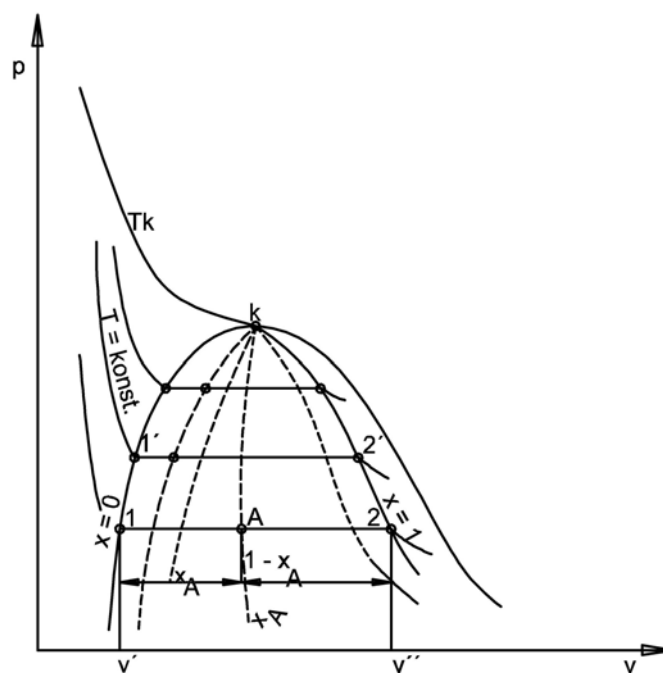
bude neustále stoupat. Tenhle stav látky se nazývá *přehřátá pára*. Tato pára s rostoucí teplotou (rostoucím přehřátím) se svými vlastnostmi blíží vlastnostem ideálního plynu (stav e,f).

3.2 Mezní křivky

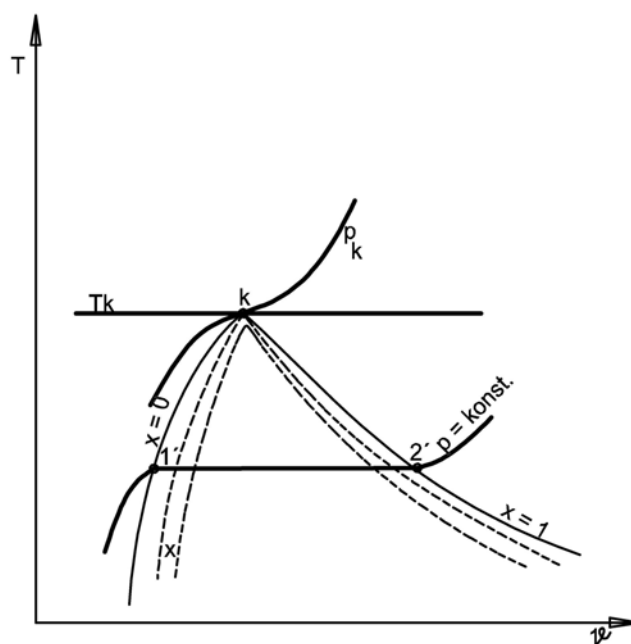
Při sledování vypařování kapaliny v obrázku je vidět, že v procesu jsou významné dva stavy – stav varu a stav syté páry (b, d). Podobné průběhy vypařování je možno uskutečnit při různých tlacích a vždy existují obdobné dva stavy.

Jestliže se zakreslí zmíněný proces do nějakého diagramu, pak geometrické místo všech stavů bodu varu nazýváme *dolní mezní křivka* a stavů syté páry *horní mezní křivka*.

Tak např. jsou obě mezní křivky zobrazeny v p - V diagramu a v T - V diagramu (viz. Obr.7,8).



Obr.7. Mezní křivky v p – V diagramu



Obr.8. Mezní křivky v T – v diagramu

Stav mokré páry však nelze určit pomocí teploty a tlaku neboť izoterma a izobara v této oblasti navzájem splývají. Mokrou páru by bylo možno definovat např. pomocí měrného objemu a teploty či tlaku, to však je dosti nepohodlné pro technické účely a navíc nedává taková definice jasnou představu o kvalitě mokré páry. Z tohoto hlediska je užitečné zavést pro definici mokré páry veličinu poměrná *suchost páry* x vztahem:

$$x = \frac{m''}{m'' + m'} \quad (42)$$

m'' - je hmotnost syté páry

m' - je hmotnost syté kapaliny

Mokrá pára se tedy skládá ze syté kapaliny a syté páry, přesněji řečeno se na tyto dvě složky mokrá pára rozděluje. Prakticky je kapalina obvykle rozptýlena ve velmi jemných kapičkách, takže, zmíněné rozdělení na kapalinu a sytou páru je pouze pomyslné. Poměrná suchost páry x podle rovnice (42) může nabývat hodnot $0 \leq x \leq 1$, přičemž $x=0$ značí sytou kapalinu a $x=1$ sytou páru. Někdy je výhodné počítat s *vlhkostí páry* y , jež je definována vztahem:

$$y = 1 - x \quad (43)$$

Rozdělíme – li úsečku 1-2 v p - V diagramu (obr.8) na 10 dílů a spojíme odpovídající délky, dostaneme křivky konstantní poměrné suchosti páry $x = konst.$ Je nutno říci, že stavové a energetické veličiny odpovídající stavům na dolní mezní křivce (tedy stavům syté kapaliny) budeme označovat čarou např. v', i', u', s' ; veličiny odpovídající stavům na horní mezní křivce (stavům syté páry) dvěma čarami např. v'', i'', u'', s'' . Oblast mezi dolní a horní mezní křivkou (oblast mokré páry) je rovnoměrně rozdělena čarami $x = konst.$, potřebnými k definování stavu mokré páry.

V případě tedy, že máme určit např. objem ve stavu A v p - V diagramu (obr.8), zadané obsahem páry x_A , měrným objemem syté kapaliny v' a syté páry v'' , je možné postupovat takto: Celková hmotnost mokré páry je dána vztahem:

$$m = m'' + m' \quad (44)$$

Vzhledem k tomu že, měrný objem je aditivní stavová veličina, bude platit:

$$mv_A = m''v'' + m'v' \quad (45)$$

a po úpravě bude hledaný měrný objem ve stavu A dán výrazem:

$$v_A = v' + x_A(v'' - v') = v'' - y_A(v'' - v') \quad (46)$$

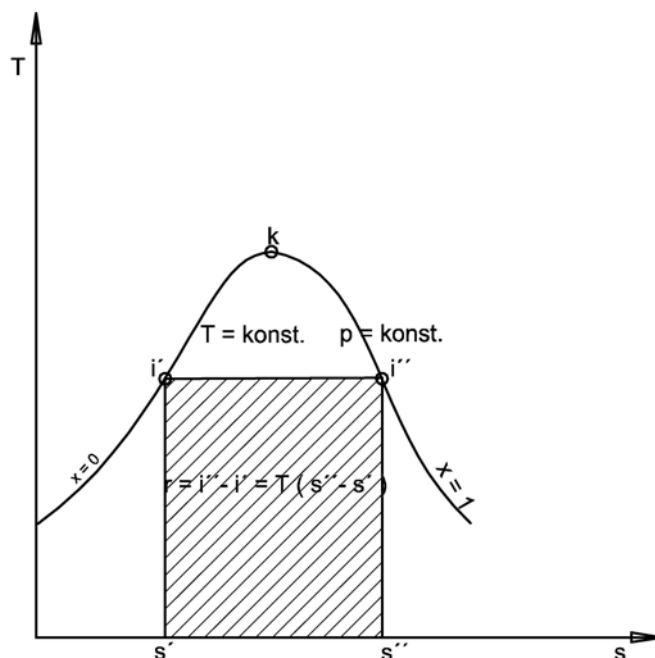
Je patrné, že podobné rovnice je možno napsat pro všechny stavové a energetické veličiny vztahené na 1kg . Bude tedy obecně veličina Φ ve stavu A dána rovnicí:

$$\Phi_A = \Phi' + x_A(\Phi'' - \Phi') = \Phi'' - y_A(\Phi'' - \Phi') \quad (47)$$

Z uvedeného je patrné, že v oblasti mokré páry můžeme všechny zmíněné stavové a energetické veličiny určit na základě znalostí veličin ve stavu syté kapaliny a syté páry. Tyto veličiny pro většinu technicky důležitých látek jsou tabelovány. [1]

3.3 Energetické veličiny syté páry

Při ohřevu syté kapaliny dochází k varu, tj. k postupné přeměně kapaliny v páru. Tento děj probíhající za konstantního tlaku a teploty (viz obr.9) se nazývá *vypařování*.



Obr.9. T – s diagram pro vypařování

Teplo potřebné k přeměně fáze je tzv. teplo výparné r , takže entalpie syté páry je :

$$i'' = i'' - i' \quad (48)$$

a odsud potom:

$$r = i'' - i' \quad [J/kg] \quad (49)$$

Dosazením za entalpii syté páry a syté kapaliny

$$i'' = u' + pv' \quad (50)$$

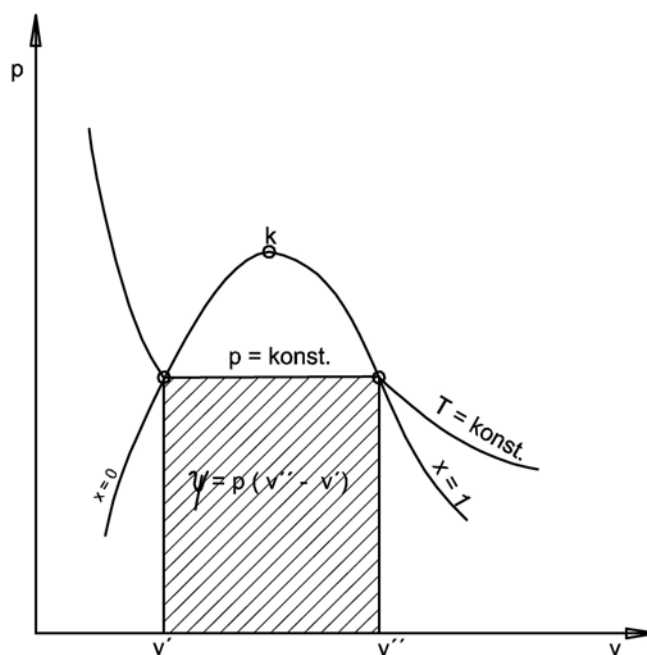
$$i'' = u'' + pv'' \quad (51)$$

bude výparné teplo

$$r = u'' - u' + p(v'' - v') \quad (52)$$

Rozdíl $u'' - u' = \rho$ je *vnitřní výparné teplo*, tj. teplo potřebné ke zvýšení vnitřní energie při vypařování, kdežto druhý člen $p(v'' - v') = \Psi$ je *vnější výparné teplo* tj. teplo potřebné k vykonání vnější práce při vypařování (obr.10). Hodnota vnitřní energie syté páry vyplývá z rovnice (52)

$$u'' = i'' - pv'' \quad [\text{J/kg}] \quad (53)$$



Obr.10. $p - v$ diagram (znázorňuje teplo potřebné k vykonání vnější práce)

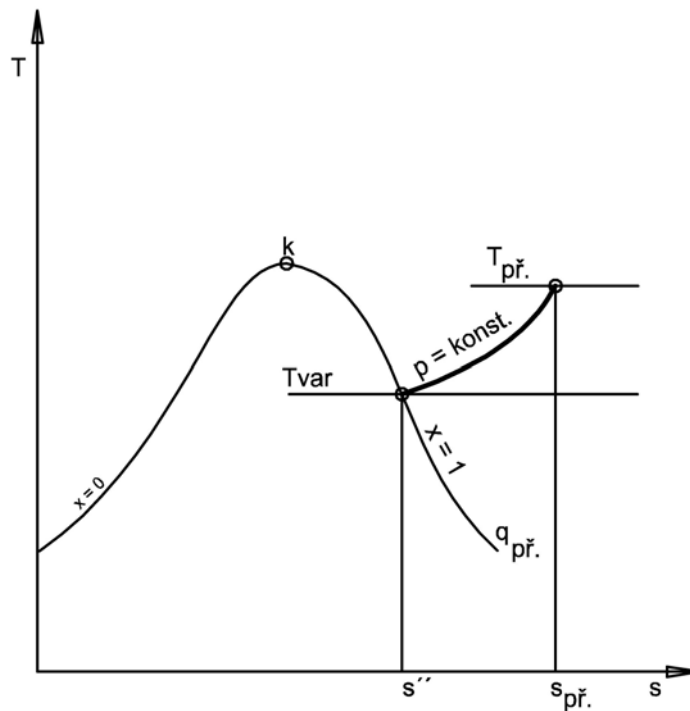
Entropie syté páry se určí ze změny entropie při vypařování (obr. 9) $r = T(s'' - s')$

$$s'' = s' + \frac{r}{T} \quad [\text{J/kgK}] \quad (54)$$

Také hodnoty s'', i'', r, v'' jsou uvedeny v tabulkách v závislosti na teplotě varu nebo na tlaku.

3.4 Energetické veličiny přehřáté páry

Bude-li syté páře přiváděno teplo, poroste její teplota a dochází k přehřátí páry. Předpokládejme, že tento děj probíhá izobaricky, což je znázorněno v T - s diagramu (obr.11)



Obr.11. $T - s$ diagram přehřáté páry

Množství tepla přivedeného je určeno vztahem:

$$q_{pr} = \int_{T_{VAR}}^{T_{PR}} cp \cdot dT = \int_{T_{VAR}}^{T_{PR}} d_i = i_{PR} - i'' = [cp]_{T_{VAR}}^{T_{PR}} (T_{PR} - T_{VAR}) \quad [J/kgK] \quad (55)$$

Měrné teplo přehřáté páry je značně závislé na tlaku i teplotě přehřáté páry. Skutečné hodnoty

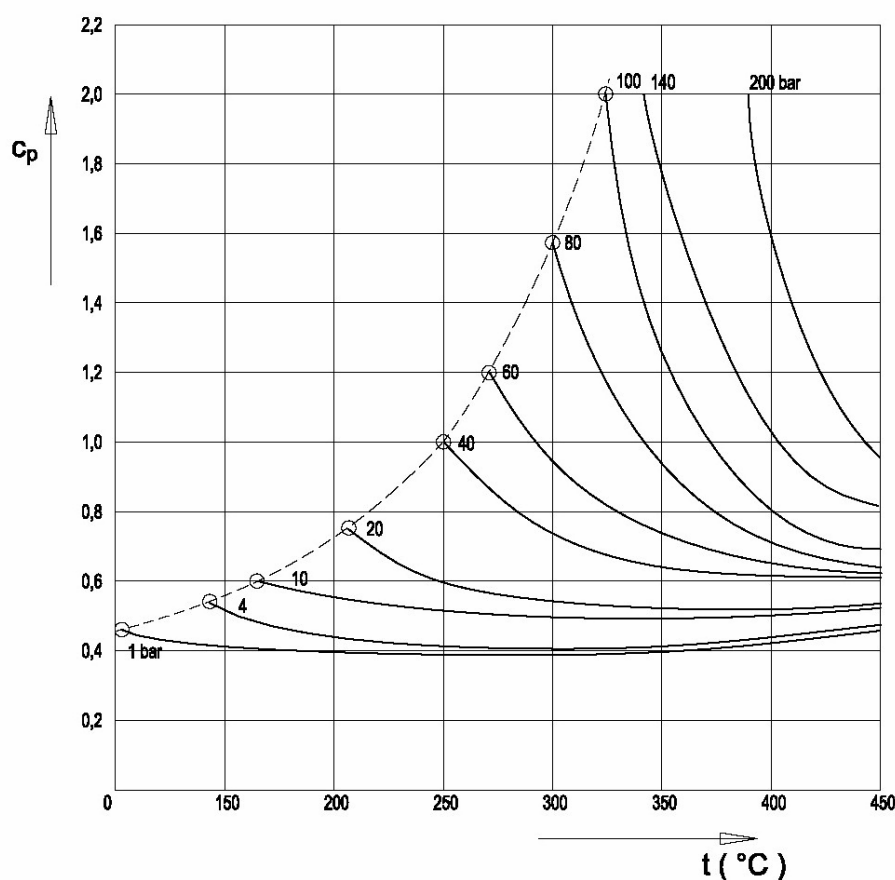
$\overline{cp} = cp(T, p)$ se nejspolehlivěji stanoví měření a jsou pro lepší názornost zobrazeny v diagramech (obr.12). Jak je patrné z (obr. 12) měrné teplo $\overline{cp}$ při téže teplotě roste se zvyšujícím se tlakem a při témž tlaku klesá s rostoucí teplotou. Čím jsou tlaky vyšší, tím rychleji cp s rostoucí teplotou klesá. Naproti tomu při nízkých tlacích zůstává $\overline{cp}$ téměř

konstantní. V okolí kritického stavu je cp nekonečně velké. Proto je výhodnější teplo potřebné na přehřátí páry stanovit z rozdílu entalpií.

$$q_{p\check{r}} = i_{p\check{r}} - i'' \quad (56)$$

Z této rovnice je entalpie přehřáté páry

$$i_{p\check{r}} = i'' + [cp]_{T_{VAR}}^{T_{p\check{r}}} (T_{p\check{r}} - T_{VAR}) \quad [J/kg] \quad (57)$$



Obr.12. Stanovení měrného tepla

Vnitřní energie přehřáté páry je dána součtem vnitřní energie syté kapaliny u' , vnitřního výparného tepla ρ a přehřátím syté páry z teploty $T_{p\check{r}}$ na T_{var}

$$u_{p\check{r}} = u'' + [cv]_{T_{VAR}}^{T_{p\check{r}}} (T_{p\check{r}} - T_{VAR}) \quad [J/kg] \quad (58)$$

Nebo pro změnu vnitřní energie přehřátím syté páry při $p = konst.$ můžeme použít rovnice

$$du = di - p dv = \overline{cp} \cdot dt - p dv \text{ pak}$$

$$\int_{T_{VAR}}^{T_{PR}} cv \cdot dt = u_{PR} - u'' = \overline{cp}(T_{PR} - T_{VAR}) - p(v - v'') \quad (59)$$

Entropie přehřáté páry je dána součtem entropií syté kapaliny, přírůstkem entropie vypařování a entropie přehřátím syté páry.

$$s_{PR} = \int_{T_0=273}^{T_{VAR}} \overline{cp}_k \cdot \frac{dT}{T} + \frac{r}{T_{VAR}} + \int_{T_{VAR}}^{T_{PR}} \overline{cp} \cdot \frac{dT}{T} \quad (60)$$

Integrací podél izobary dostaneme:

$$s_{PR} = s'' + [\overline{cp}]_{T_{VAR}}^{T_{PR}} \ln \frac{T_{PR}}{T_{VAR}} \quad [J/kgK] \quad (61)$$

3.5 Energetické a určovací veličiny mokré páry

Vzhledem k tomu, že mokrá pára je heterogenní systém skládající se z vroucí kapaliny a syté páry, je nutno měrný objem, entalpii, vnitřní energii a entropii určit součtem obou složek.

Měrný objem mokré páry je dán součtem měrných objemů syté kapaliny a syté páry

$$v = (1 - x) \cdot v' + x \cdot v'' = v' + x \cdot (v'' - v') \quad [m^3/kg] \quad (62)$$

Pro malé tlaky, při nichž lze objem kapaliny proti objemu syté páry zanedbat, platí přibližně

$$v \approx v'' \quad (63)$$

Vnitřní energie mokré páry je rovna součtu vnitřních energií obou složek

$$u = (1 - x) \cdot u' + x \cdot u'' = u' + x \cdot (u'' - u') \quad [J/kg] \quad (64)$$

Z důvodu, že $u'' - u' = \rho$, je také

$$u = u' + x \cdot \rho \quad (65)$$

Entalpie mokré páry

$$i = (1 - x) \cdot i' + x \cdot i'' = i' + x \cdot (i'' - i') \quad [J/kg] \quad (66)$$

Protože $i'' - i' = r$, je

$$i = i' + x \cdot r \quad (67)$$

Entropie mokré páry je opět dána součtem obou složek

$$s = (1 - x) \cdot s' + x \cdot s'' = s' + x \cdot (s'' - s') \quad [J/kgK] \quad (68)$$

Vzhledem k tomu, že $s'' - s' = \frac{r}{T_{VAR}}$, je

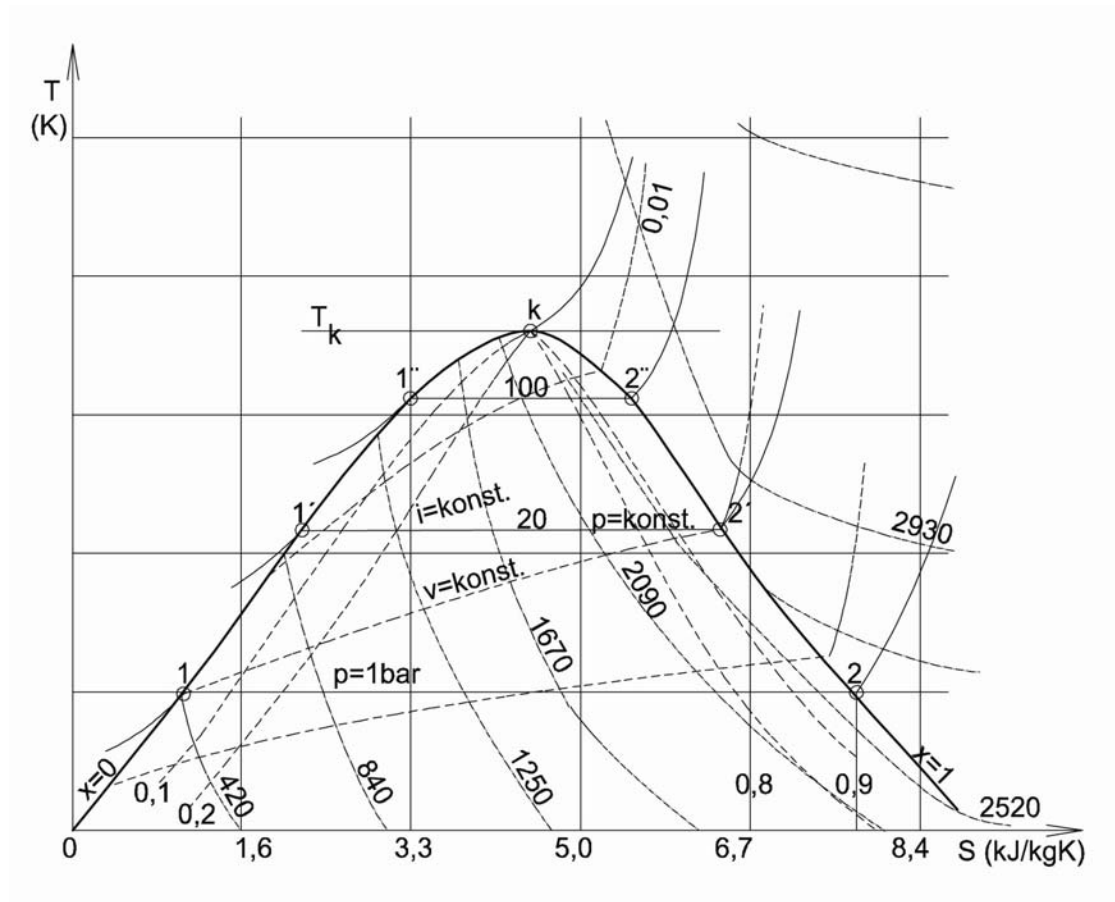
$$s = s' + x \cdot \frac{r}{T_{VAR}} \quad (69)$$

3.6 Tepelné diagramy páry $T - s$, $i - s$

Při popisu energetických veličin přehřáté páry bylo řečeno, že oblast přehřáté páry lze analyticky řešit jen při znalosti závislosti $cp(p, T)$. Vzhledem k tomu, že tyto závislosti jsou dosti složité a obyčejně jen přibližné, je obvyklé v technické praxi používat tepelné diagramy jež jsou grafickým znázorněním tabulkových hodnot stavu páry ve vhodně volených souřadnicích, nejčastěji $T - s$, $i - s$, $p - i$ atd. Tyto diagramy technicky důležitý význam a v podstatě umožňují běžné technické výpočty.

3.6.1 Diagram vodní páry $T - s$

V diagramu mezní křivky oddělují oblasti vody, mokré páry a páry přehřáté.



Obr.13. T – s diagram

Izotermy – jsou ve všech oblastech přímky rovnoběžné a osou entropie

Izobary – v oblasti kapalně fáze jsou prakticky totožné s levou mezní křivkou s výjimkou tlaků blízkých kritickému tlaku. V oblasti mokré páry jsou izobary úsečky rovnoběžné a osou entropie a totožné s izotermami. V oblasti přehřáté páry jsou izobary exponenciální křivky a rostoucí strmostí ve směru rostoucí entropie.

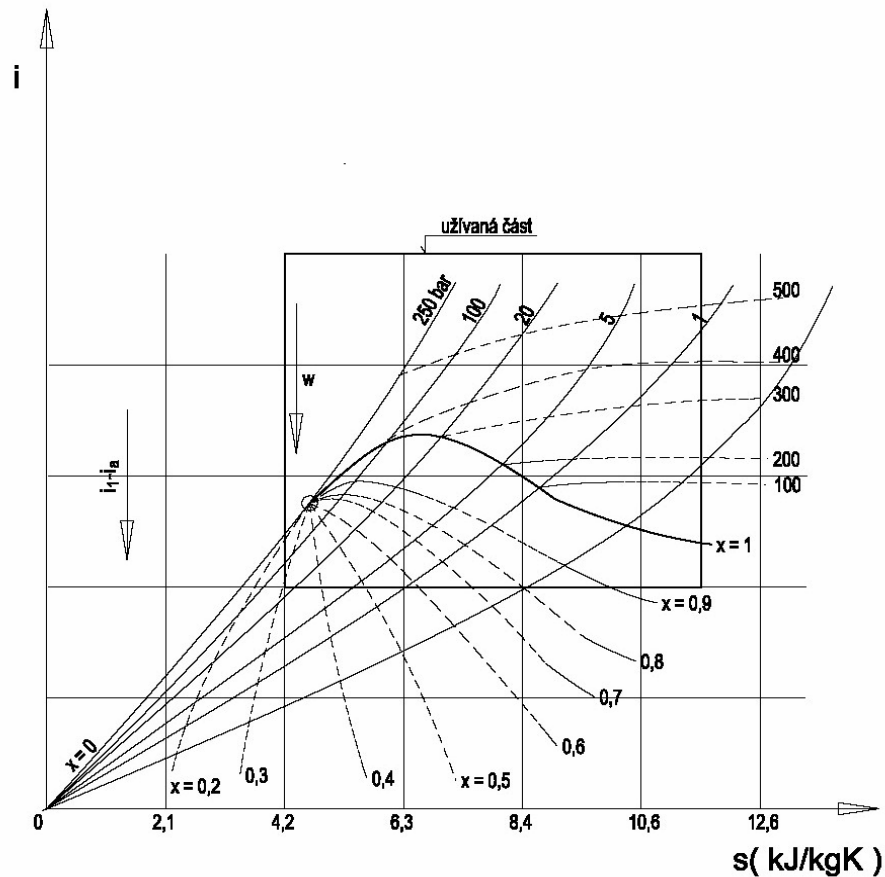
Izochory – v oblasti mokré páry jsou křivky s klesající strmostí ve směru rostoucí entropie, respektive ve směru rostoucí suchosti. Na horní mezní křivce se izochory lámou a stoupají naopak s rostoucí strmostí ve směru rostoucí entropie. Izochory v oblasti přehřáté páry jsou strmější než izobary, poněvadž $\bar{c}_v < \bar{c}_p$. Měrný objem s rostoucím tlakem klesá.

Adiabaty – ve všech oblastech jsou přímky kolmé k entropii.

$T - s$ diagramy bývají doplňovány čarami konstantní entalpie a v oblasti mokré páry také čarami $x - konst.$, čímž se rozšiřuje jejich význam pro praktické použití. Stav přehřáté páry v $T - s$ diagramu je dokonale určen tlakem a teplotou (průsečík izobary s izotermou) a přísluší mu určitá hodnota entropie $s = s(T, p)$. V oblasti mokré páry je stav určen dvojicemi (p, x) (T, x) nebo (p, V) .

3.6.2 Diagram vodní páry $i - s$

Stav přehřáté páry je v $i - s$ diagramu (obr. 14) určen dvěma termickými veličinami stavu, k nimž odečteme v diagramu příslušnou dvojici i, s . Stav mokré páry je určen stejně jako v diagramu $T - s$. Průběhy jednotlivých konstantních termických veličin a způsob užití $i - s$ diagramu jsou jiné, než jako bylo popsáno v $T - s$ diagramu.



Obr. 14. $i - s$ diagram

Izotermy – jsou v oblasti mokré páry přímky totožné s příslušnými izobarami. Na mezi sytosti se izotermy náhle lomí a přecházejí obloukem s klesající strmostí dc tvaru vodorovných přímk rovnběžných s $s = konst.$

Izobary – v oblasti kapaliny se kryjí prakticky s levou mezní křivkou. V oblasti mokré páry jsou izobary přímky totožné s izotermami. V souřadné soustavě $i - s$ je tangenta

izobar dána vztahem vyplývajícím z rovnice $\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T$. Podle této rovnice jsou tangenty

izobar závislé pouze na teplotě, proto s rostoucí teplotou v mokré páře tvoří izobary systém rozbíhajících se přímek. Z mokré páry do páry přehřáté přechází izobara kontinuálně (bez lomu), mění se však z přímkového průběhu v křivku se stoupající strmostí ve směru rostoucí entropie. V přehřáté páře tvoří izobary rovněž rozbíhající se systém křivek.

Izochory – v $i - s$ diagramu jsou v oblasti mokré i přehřáté páry exponenciální křivky se stoupající strmostí. V oblasti přehřáté páry mají strmější tečnu než izobary, podobně jako v $T - s$ diagramu.

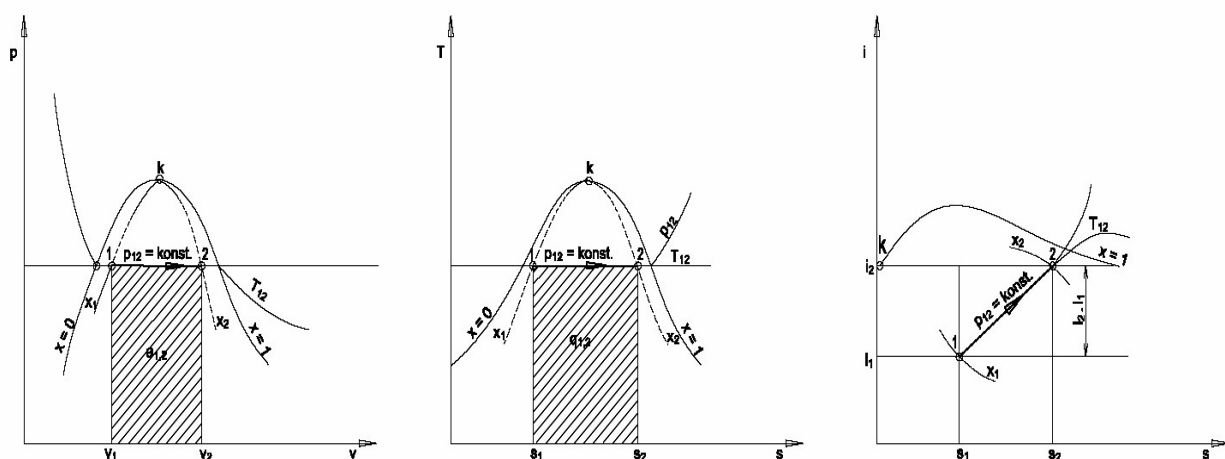
Adiabaty – jsou v $i - s$ diagramu ve všech oblastech přímky kolmé k ose entropie. V oblasti mokrých par se v $i - s$ diagramu zakreslují také křivky $x = konst.$ takže z diagramu můžeme přímo odečítat vlhkost či suchost mokré páry.

3.7 Základní změny stavu par

Při řešení různých tepelných procesů u nichž je pracovní látka pára se vyskytují jednotlivé základní změny stavu par. Bude proto užitečné si tyto základní změny stavu podrobněji rozebrat.

3.7.1 Izobarická změna stavu

Tato změna stavu je nejběžnější u parních tepelných procesů. Ve všech diagramech ($p - V$, $T - s$, $i - s$) se izobary v oblasti mokré páry kryjí s izotermami (obr. 15).



Obr.15. Rozbory izobarických změn v oblasti mokré páry

Množství přivedeného tepla mezi stavy 1 a 2 lze určit z rovnice

$$q_{1,2} = T \cdot (s_2 - s_1) \quad [J/kg] \quad (70)$$

a je znázorněno v $T-s$ diagramu plochou pod uvažovanou změnou 1,2. Přívodem tohoto tepla se mokrá pára postupně vysušuje, takže suchost páry se mění z hodnoty x_1 na x_2 .

Dosazením za $s_1 = s' + x_1 \cdot (s'' - s')$ a $s_2 = s' + x_2 \cdot (s'' - s')$ do rovnice (63) bude $q_{1,2} = T \cdot (s'' - s') \cdot (x_2 - x_1)$, jelikož $T \cdot (s'' - s') = r$

Je možno psát:

$$q_{1,2} = r \cdot (x_2 - x_1) \quad (71)$$

Přivedené nebo odvedené teplo při izobarické změně můžeme s výhodou (izobaricky přivedené teplo je funkcí entalpie) určit z rozdílů entalpií.

$$q_{1,2} = i_2 - i_1 \quad (72)$$

Vykonaná objemová práce, která je znázorněna v $p-v$ diagramu je dána výrazem:

$$a_{1,2} = \Psi \cdot (x_2 - x_1) \quad [J/kg] \quad (73)$$

V případě, že jsou dány hodnoty objemů v počátečním a konečném stavu změny, je možno v těchto stavech určit hodnoty měrných suchostí páry následujícím způsobem. Platí:

$$v_1 = v' + x_1 \cdot (v'' - v') \quad \text{a} \quad v_2 = v' + x_2 \cdot (v'' - v') \quad \text{odsud pak}$$

$$x_1 = \frac{v_1 - v'}{v'' - v'} \quad \text{a} \quad x_2 = \frac{v_2 - v'}{v'' - v'}$$

Změna entropie v oblasti mokré páry je dána vztahem:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{q_{1,2}}{T_{VAR}} = \frac{i_2 - i_1}{T_{VAR}} = (x_2 - x_1) \cdot \frac{r}{T_{VAR}} \quad [J/kgK] \quad (74)$$

Teplo přivedené přehřáté páře je dáno rovnicí

$$q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} \overline{cp} \cdot dT = (v_2 - v_1) \quad (75)$$

Vykonanou objemovou prací, která je znázorněna v

$p - V$ diagramu plochou pod izobarickou změnou vyjádříme vztahem:

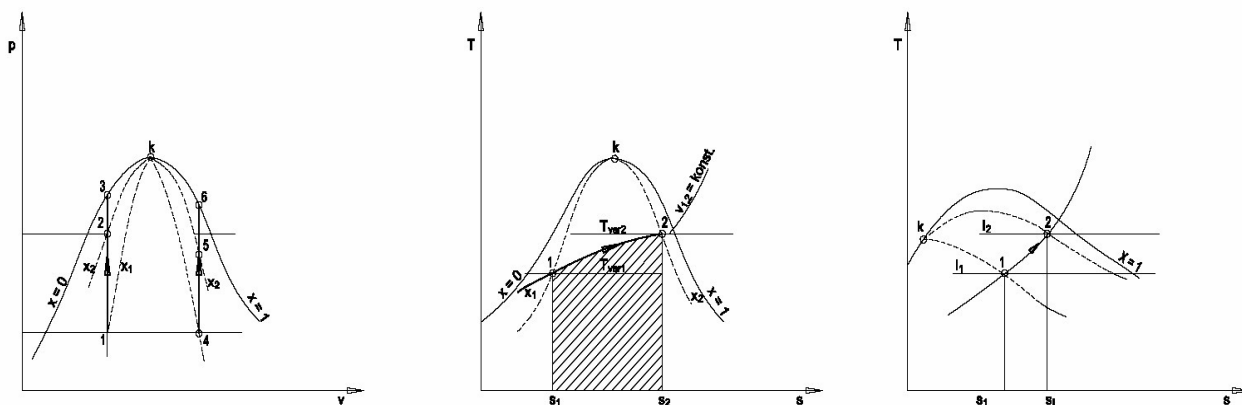
$$a_{1,2} = \int_1^2 p \cdot dv = p \cdot (v_2 - v_1) \quad (76)$$

Změna entropie mezi stavy 1,2 v oblasti přehřáté páry je dána při podmínce $\overline{cp} = konst.$ výrazem:

$$\begin{aligned} \Delta s = s_2 - s_1 &= s'' + \int_{T_{VAR}}^{T_2} \overline{cp} \cdot \frac{dT}{T} - s'' - \int_{T_{VAR}}^{T_1} \overline{cp} \cdot \frac{dT}{T} = \\ &= \overline{cp} \cdot \ln \cdot \frac{T_2}{T_{VAR}} - \overline{cp} \cdot \ln \cdot \frac{T_1}{T_{VAR}} = \overline{cp} \cdot \ln \cdot \frac{T_1}{T_2} \end{aligned} \quad [J/kgK] \quad (77)$$

3.7.2 Izochorická změna stavu

Tato změna se uskutečňuje při ohřívání nebo ochlazování páry za konstantního objemu. Tato změna v oblasti mokré páry je znázorněna na (obr. 16).



Obr.16. Rozbory izochorických změn v oblasti mokré páry

Všimněme si zvláště dvou typických izochorických změn stavu. Ohřívání páry ve stavu 1 (tj. páry relativně velmi vlhké) má za následek zvyšování její vlhkosti (stav 2) a při dalším ohřevu se pára dostane do stavu syté kapaliny (stav 3). Naproti tomu ohřívání páry ve stavu 4 (tj. páry relativně velmi suché) znamená vysušování páry až ve stavu 6 se stane pára sytou.

Je-li dán tlak p_1 a jemu odpovídající obsah páry x_1 , je možné pro daný tlak p_2 určit obsah páry x_2 pomocí následujících vztahů: $v_1 = v'_1 + x_1 \cdot (v''_1 - v'_1)$ a $v_2 = v'_2 + x_2 \cdot (v''_2 - v'_2)$

z podmínky izochory, že $v''_1 = v''_2$ plyne:

$$x_2 = x_1 \cdot \frac{v''_1 - v'_1}{v''_2 - v'_2} + \frac{v'_1 - v'_2}{v''_2 - v'_2} \quad (78)$$

Druhý člen na pravé straně rovnice (71) má vliv pouze při vysokých tlacích (v blízkosti kritického bodu), kdy mezní křivky jsou méně strmé a rozdíly objemů při stejných rozdílech tlaků jsou větší. Z oblasti nízkých tlaků vyhovuje přibližně vztah:

$$x_2 = x_1 \cdot \frac{v''_1}{v''_2} \quad (79)$$

Množství přivedeného tepla při ohřívání ze stavu 1 do stavu 2 je dáno výrazem :

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 = u'_2 + x_2 \cdot \rho_2 - (u'_1 + x_1 \cdot \rho_1) = u'_2 - u'_1 + x_2 \cdot \rho_2 - x_1 \cdot \rho_1 \quad [J/kg] \quad (80)$$

a má za následek zvýšení vnitřní energie.

Přivedené teplo lze vyjádřit také pomocí entalpie použitím druhé formy prvního zákona termodynamiky. $du = dq = di = vdp$, odsud pro $v = \text{konstant.}$ plyne:

$$\Delta u = q_{1,2} = i_2 - i_1 - v \cdot (p_2 - p_1) \quad [KJ/kg] \quad (81)$$

Objemová práce se u této změny nekoná ($dv = 0$) pak $a_{1,2} = 0$

Změna entropie při izochorické změně mokré páry je dána součtem entropie syté kapaliny a syté páry v příslušných stavech

$$\begin{aligned} \Delta s = s_2 - s_1 &= s'_2 + x_2 \cdot \frac{r_2}{T_{VAR2}} - s'_1 - x_1 \cdot \frac{r_1}{T_{VAR1}} = \\ &= \overline{cp_K} \cdot \ln \cdot \frac{T_{VAR2}}{273} + x_2 \cdot \frac{r_2}{T_{VAR2}} - \overline{cp_K} \cdot \ln \cdot \frac{T_{VAR1}}{273} - x_1 \cdot \frac{r_1}{T_{VAR1}} \quad [J/kgK] \quad (82) \\ &= \overline{cp_K} \cdot \ln \cdot \frac{T_{VAR2}}{T_{VAR1}} + x_2 \cdot \frac{r_2}{T_{VAR2}} - x_1 \cdot \frac{r_1}{T_{VAR1}} \end{aligned}$$

Množství přivedeného tepla vypočítáme stejným výrazem jako v oblasti páry mokré

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 = \overline{cv} \cdot (T_2 - T_1) \quad (83)$$

Celková změna entropie je opět dána součtem entropií tj. entropie syté kapaliny , syté páry a páry přehřáté.

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \overline{cp}_K \cdot \ln \frac{T_{VAR2}}{273} + \frac{r_2}{T_{VAR2}} + \overline{cp}_2 \cdot \ln \frac{T_2}{T_{VAR2}} -$$

$$\overline{cp}_K \cdot \ln \frac{T_{VAR1}}{273} - \frac{r_1}{T_{VAR1}} - \overline{cp}_1 \cdot \ln \frac{T_1}{T_{VAR1}} = \overline{cp}_K \cdot \ln \frac{T_{VAR2}}{T_{VAR1}} + [J/kgK] \quad (84)$$

$$\frac{r_2}{T_{VAR2}} - \frac{r_1}{T_{VAR1}} + \overline{cp}_2 \cdot \ln \frac{T_1}{T_{VAR1}}$$

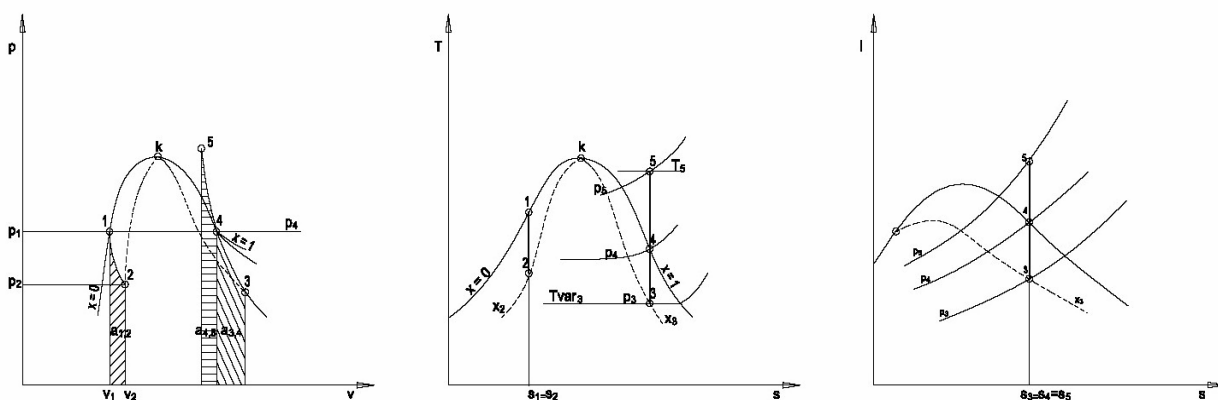
3.7.3 Adiabatická změna stavu

U adiabatické změny mokré páry mohou v podstatě nastat podobně jako u izochorické změny oba typické případy. (obr.19), kdy v prvním případě při změně 1,2 dochází k vysušování páry (poměrná suchost x roste), ve druhém případě při změně 4,3 dochází k zvýšení vlhkosti (poměrná suchost x klesá). Změnu poměrné suchosti je možno určit z podmínky izoentropického děje $s_1 = s_2; s_3 = s_4 = s_5; s_1 = s'_1 = s_2 = s'_2 + x_2 \cdot (s''_2 - s'_2)$ a odsud dostaneme:

$$x_2 = \frac{s'_1 - s'_2}{s''_2 - s'_2} \quad (85)$$

nebo $s_3 = s_4 = s''_4 = s'_3 + x_3 \cdot (s''_3 - s'_3)$ pak:

$$x_3 = \frac{s''_4 - s'_3}{s''_3 - s'_3} = \frac{s''_4 - s'_3}{\frac{r_3}{T_{VAR3}}} \quad (86)$$



Obr.17. Rozbory adiabatických změn v oblasti mokré páry

$$\begin{aligned}a_{1,2} &= u_1 - u_2 = u'_1 - u'_2 - x_2 \cdot \rho_2 \\a_{3,4} &= u_3 - u_4 = u'_3 - u'_4 - x_3 \cdot \rho_3 \quad [J/kg]\end{aligned}\tag{87}$$

Vnější práce při adiabatickém ději je dána rozdílem vnitřních energií. [1]

4 VZOROVÉ ÚLOHY

Příklad 1:

Určete tlak v tlakové nádobě s CO₂ o hmotnosti 0,453 kg a teplotě 100 °C, jestliže objem nádoby je 5,5 dm³.

Úlohu řešte podle: Van der Waalsovy rovnice stavu, pro kterou je dáno:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{r^2 T_K^2}{p_K} \quad ; \quad b = \frac{1}{8} r \frac{T_K}{p_K}$$

Kritické parametry CO₂ jsou:

$$p_K = 7,385 \text{ MPa}$$

$$t_K = 31,05 \text{ °C}$$

Řešení:

Označení veličin: $m = 0,453 \text{ kg}$

$$V = 5,5 \text{ l}$$

$$t = 100 \text{ °C}$$

Úpravou Van der Waalsovy rovnice pro tlak dostáváme:

$$p = \frac{m r T}{V - m b} - m^2 \frac{a}{V^2} ,$$

kde jednotlivé konstanty vypočítáme takto:

$$r = \frac{R}{M} \quad r = \frac{8314,51}{44} = 189 \text{ J / kg} \cdot \text{K}$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{r^2 T_K^2}{p_K} \quad a = \frac{27 \cdot 189^2 \cdot 304^2}{64 \cdot 7,385 \cdot 10^6} = 188,5 \text{ N} \cdot \text{m}^4 / \text{kg}^2$$

$$b = \frac{1}{8} r \frac{T_K}{p_K} \quad b = \frac{1}{8} \cdot 189 \cdot \frac{304,20}{7,385 \cdot 10^6} = 0,000972 \text{ m}^3 / \text{kg}$$

Po dosazení

$$p = \frac{0,453 \cdot 189 \cdot 373,15}{5,5 \cdot 10^{-3} - 0,453 \cdot 9,72 \cdot 10^{-4}} - (0,453)^2 \cdot \frac{188,5}{(5,5 \cdot 10^{-3})^2} = 5,035 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Vypočítaný tlak v tlakové nádobě s CO₂ se rovná 5,035 Mpa.

Příklad 2:

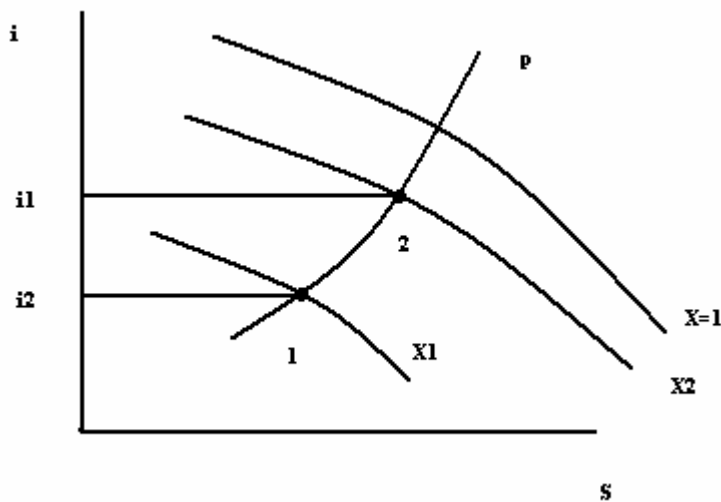
Jaké je přivedené teplo 1 kg vodní páry při stálém tlaku $p = 1,47 \text{ MPa}$, zvýší-li se suchost páry z $x_1 = 0,8$ na $x_2 = 0,96$?

Řešení:

$p = 1,47 \text{ MPa}$; $x_1 = 0,8$; $x_2 = 0,96$; $q_{12} = ?$ ($dp = 0$)

Přivedené (odvedené) teplo $q_{12} = i_2 - i_1$ je rovno rozdílu entalpií

a) výpočet pomocí i-s diagramu vodní páry



Pro tlak p a suchost x_1 z i-s diagramu $i_1 = 2390 \text{ kJ/kg}$. Pro p a x_2 $i_2 = 2702 \text{ kJ/kg}$.

Přivedené teplo $q = i_2 - i_1 = 2702 - 2390 = 312 \text{ kJ/kg}$

b) výpočet pomocí tabulek syté kapaliny a syté páry H_2O :

$$\text{Entalpie } i_1 = i'_1 + x_1(i''_1 - i'_1)$$

$$i_2 = i'_2 + x_2(i''_2 - i'_2)$$

při $p = \text{konst.}$ $i'_1 = i'_2 = i'$, $i''_1 = i''_2 = i''$

Přivedené teplo

$$q_{12} = (x_2 - x_1)(i'' - i') = (x_2 - x_1) \cdot l_{23}$$

z tabulky pro tlak p $l_{23} = 1951,25 \text{ kJ/kg}$

$$q_{12} = (0,96 - 0,8) \cdot 1951,25 = 0,16 \cdot 1951,25 = 312,2 \text{ kJ/kg}$$

Příklad 3: Určete přivedené teplo 6 kg vodní páry o objemu $0,6 \text{ m}^3$ při tlaku $p_1 = 0,6 \text{ MPa}$, aby při konstantním objemu se její tlak zvýšil na $p_2 = 1 \text{ MPa}$. Určete také suchost páry v konečném stavu.

Řešení:

$$m = 6 \text{ kg} ; V = 0,6 \text{ m}^3 ; p_1 = 0,6 \text{ MPa} ; p_2 = 1 \text{ MPa} ; q_{12} = ? ; x_2 = ?$$

a) pomocí tabulek vodní páry: měrný objem páry

Z podmínky $v_1 = v_2 = v$ a vzhledem k tomu, že ve stavu 1 a 2 se jedná o mokrou páru

$$v = v'_1 + x_1 \cdot (v''_1 - v'_1)$$

$$v = v'_2 + x_2 \cdot (v''_2 - v'_2) \quad \text{obdržíme rovnici suchosti}$$

$$x_1 = \frac{(v - v'_1)}{(v''_1 - v'_1)} ; x_2 = \frac{(v - v'_2)}{(v''_2 - v'_2)}$$

Z tabulky syté kapaliny a syté vodní páry dosadíme za hodnoty měrných objemů syté páry a kapaliny

$$x_1 = \frac{(0,1 - 0,0011007)}{(0,3156 - 0,0011007)} = 0,3145 \text{ K} ; x_2 = \frac{(0,1 - 0,0011273)}{(0,1946 - 0,0011273)} = 0,5112$$

Přivedené teplo při konstantním objemu 1 kg páry $q_{12} = u_2 - u_1 = (i_2 - p_2 v_2) - (i_1 - p_1 v_1) =$

$$(i_2 - i_1) - v \cdot (p_2 - p_1)$$

Entalpie

$$i_1 = i'_1 + x_1 i_{23,1} = 670,5 + 0,3145 \cdot 2086 = 1326,5 \text{ kJ/kg}$$

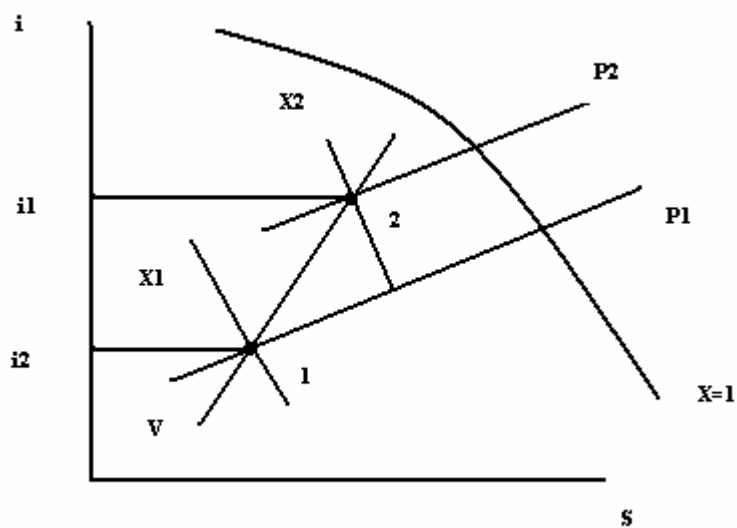
$$i_2 = i'_2 + x_2 i_{23,2} = 762,7 + 0,5112 \cdot 2015 = 1792,7 \text{ kJ/kg}$$

$$q_{12} = (1792,7 - 1326,5) - 0,1 \cdot 10^6 (1 - 0,6) = 466,2 - 40 = 426,2 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

Celkové přivedené teplo

$$Q_{12} = m \cdot q_{12}$$

$$Q_{12} = 6 \cdot 426,2 = 2557,2 \text{ kJ}$$



b) výpočet pomocí i-s diagramu vodní páry:

Entalpie v bodě 1 pro tlak p_1 a měrný objem v $i_1 = 1325 \text{ kJ/kg}$

Entalpie v bodě 2 pro tlak p_2 a měrný objem v $i_2 = 1795 \text{ kJ/kg}$

Suchost páry v bodě 2 je $x_2 = 0,51$

Přivedené teplo

$$q_{12} = (i_2 - i_1) - v \cdot (p_2 - p_1)$$

$$q_{12} = (1795 - 1325) - 0,1 \cdot 10^{-6} \cdot (1 - 0,4) = 470 - 40 = 430 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

Příklad 4:

Určete teplotu, při které se bude tavit led pod bruslemi o délce 0,25 m a tloušťce 1 mm (hmotnost bruslaře $m = 70$ kg) za předpokladu, že se brusle dotýkají ledu 1/10 své plochy. Měrné teplo tání ledu $l_{12} = 334$ kJ/kg, hustota ledu $\rho_L = 0,9168 \cdot 10^3$ kg/m³, hustota vody $\rho_v = 1,0002 \cdot 10^3$ kg/m³

Řešení:

$L = 0,25$ m; $\delta = 1$ mm ; $m = 70$ kg ; $K = 0,1$; $l_{12} = 334$ kJ/kg; $\rho_L = 0,9168 \cdot 10^3$ kg/m³; $\rho_v = 1,0002 \cdot 10^3$ kg/m³; $t_{12} = ?$

Teplotu určíme z Clausius-Clapeyronovy rovnice $l_{12} = T_{12} \cdot (v' - v'') \cdot \frac{dp}{dT}$

Zvolíme $T_{12} = 273$ K, tj. teplota tání ledu při barometrickém tlaku p a k ní budeme vztahovat dT . Elementární změny dT a dp nahradíme diferencemi.

$$\Delta p = p_2 - p_1 = -\frac{m \cdot g}{K \cdot L \cdot \delta \cdot 2} - 0$$

$$\Delta p = \frac{70,9 \cdot 9,806}{0,1 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3}} = -27,46 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$\Delta T = \frac{T_{12} \cdot (v' - v'') \cdot \Delta p}{l_{12}} = \frac{T_{12} \cdot \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho''} \right) \cdot \Delta p}{l_{12}} = \frac{T_{12} \cdot \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_L} \right) \cdot \Delta p}{l_{12}}$$

$$\Delta T = -\frac{273,15 \cdot \left(\frac{1}{09168} - \frac{1}{1,0002} \right) \cdot 10^{-3} \cdot 27,46 \cdot 10^6}{334000} = -2,02 \text{ K}$$

Konečná vypočítaná teplota, při které se bude tavit led.

$$\Delta T = T_{12} \cdot (p + \Delta p) - T_{12} p \Rightarrow T_{12} \cdot (p + \Delta p) = T_{12} p + \Delta T$$

$$\Delta T = 273,15 - 2,02 = \underline{271,13 \text{ K}} \Rightarrow 2,02^\circ \text{ C}$$

Příklad 5:

V parním kotli je tlak páry $p = 9 \text{ MPa}$ a suchost $x = 0,98$. Určete entalpii a vnitřní energii mokré páry.

$$[i = 2715,4 \text{ kJ/kg}, u = 2534,5 \text{ kJ/kg}]$$

Příklad 6:

Sytá vodní pára o tlaku $p_1 = 0,98 \text{ MPa}$ se ohřívá v uzavřeném kotli na teplotu $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Určete přehřátí páry a přivedené teplo

$$[\Delta t = 110 \text{ K}, q_{12} = 190 \text{ kJ/kg}]$$

Příklad 7:

Přehřátá vodní pára o tlaku $p_1 = 0,198 \text{ MPa}$ a teplotě $t_1 = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ se ohřívá při konstantním objemu na tlak $p_2 = 0,294 \text{ MPa}$. Určete výslednou teplotu a přivedené teplo.

$$[t_2 = 364 \text{ }^\circ\text{C}, q_{12} = 324 \text{ kJ/kg}]$$

ZÁVĚR

Cílem mé práce bylo napsat ucelenou podobu studijních textů, zaměřenou na Termodynamiku reálných plynů. Rozdělení a návaznost jednotlivých celků jsem se snažil přizpůsobit čtenáři tak, aby výklad byl srozumitelný a pochopení jednotlivých kapitol bylo co nejjednodušší a nejnázornější. Text jsem koncipoval tak, aby čtenář získal co největší teoretický základ o daném tématu. Ke každému dílčímu okruhu jsem se snažil vysvětlit všechny definice, doplněné důležitými vztahy s uvedenými platnými podmínkami. V mnoha případech jsem se snažil odvozovat a popsat všechny důležité vztahy.

V první kapitole jsem se zaměřil na reálné plyny, na jejich vlastnosti a chování. Snažil jsem se zde objasnit pojmy jako kompresibilní faktor, pro výpočet odchylek od ideálních plynů. V další části jsem se zaměřil na způsob odvozování stavových Van der Waalsových rovnic pro reálné plyny, jejich typy a využití pro různé případy výpočtů. Nakonec jsem se zde zabýval vysvětlením principu Jouleova-Thomsonova pokusu a pojmu fugacity reálných plynů.

V druhé kapitole jsem věnoval fázovým rovnováhám a změnám skupenství látek. Odvodil jsem zde Gibbsův zákon fází, na jehož základě jsem se snažil přiblížit z jakých hledisek můžeme soustavy rozdělovat. Dále se zde zaměřuji na tři nejdůležitější skupenské přeměny (kapalina-pára, kapalina-pevná látka, pevná látka-pára), které jsou zde podrobně vysvětleny pomocí fázového diagramu.

Ve třetí kapitole jsem psal o termodynamice par, které jsem věnoval největší pozornost a snažil jsem se obohatit co nejvíce o názorné grafy a diagramy pro snadné porozumění.

V první části jsem se zaměřil na jednotlivé mezní křivky, které vymezují daný stav v jakém se pára nachází a energetickým veličinám používaných pro daný parní stav. Dále zde chci přiblížit práci s tepelnými diagramy, pomocí nichž lze určovat stav páry ve vhodně volených souřadnicích ($T-s$, $i-s$, $p-i$ atd.).

V závěrečné části mé práce jsem uvedl několik výpočetních příkladů s názorným řešením i bez řešení. Příklady se vztahují k jednotlivým probíraným kapitolám, které jsou zaměřeny na aplikaci Van der Waalsovy rovnice pro reálné plyny, na práci a orientaci s tepelnými diagramy a příklady na výpočet energetických veličin u par. U každého příkladu jsem na konci uvedl výsledky pro ověření správnosti výpočtu.

Veškeré symboly, které jsem v textech a ve výpočtech použil, jsou definovány a abecedně seřazeny na konci textu společně s odpovídajícími jednotkami.

Jako součást mé práce jsem vytvořil prezentaci v PowerPoint, obsahující ty nejpodstatnější informace. Celá práce i prezentace jsou k dispozici pro všechny zájemce na univerzitních internetových stránkách – www.vyuka.ft.utb.cz - .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kolomazník, K., Sedlář, J., Teoretické základy energetických zařízení, Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 86 stran, 1981
- [2] Sedlář, J., Teorie technologických procesů II, Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 127 stran, 1978
- [3] Šimek, L., Hrnčířík, J., Fyzikální chemie I, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, ISBN 80-7318-000-6, 181 stran, 2001
- [4] Hála, E., Reiser, A., Fyzikální chemie I, Nakladatelství Československé akademie věd, 354 stran, 1960
- [5] Řasa, J., Leinveber, J., Strojnické tabulky, Vydala Scientia, spol. s.r.o., pedagogické nakladatelství, ISBN 80-7183-123-9, 911 stran, 1998
- [6] Malijevský, A., a kol., Breviář fyzikální chemie, 24.ledna, 2001, str. 205-209.
- [7] Jandora, R., *Ready to print organizer* [online], poslední revise 17.12.2004, dostupné z: <<http://sweb.cz/radek.jandora/f08.htm>> .
- [8] Jandora, R., *Ready to print organizer* [online], poslední revise 17.12.2004, dostupné z: <<http://sweb.cz/radek.jandora/f09.htm>> .
- [9] Vybrané kapitoly, *Ready to print organizer* [online], poslední revise 13.12.2004, dostupné z: <www.bf.jcu.cz/tix/sima/vybrane_kapitoly/anal_plyn.htm> .
- [10] Přednášky Fych, *Ready to print organizer* [online], poslední revise 17.12.2004, dostupné z: <http://muff.uffs.net/skola/chemie/fyzikalni/prednasky_FYCH.doc> .
- [11] Kukla, S., Sbírka příkladů k cvičení z fyzikální chemie, Univerzita Karlova, 2004

- [12] Fyzika 1, *Ready to print organizer* [online], revise 9.12.2004, dostupné z: http://www.kfy.vslib.cz/kfy/vyuka/ft/Stud_mat/Fyzika1/teplo.pdf .
- [13] Johannes Diderik van der Waals , *Ready to print organizer* [online], revise 9.5.2005, dostupné z: <http://www.converter.cz/fyzici/waals.htm>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Značení	Název	Jednotka
A, B, C, D	Virialní koeficienty	$[-]$
AKB	Oblast směsi plynné a kapalně fáze	$[-]$
A	Trojný bod	$[-]$
a	Konstanty charakteristické pro daný plyn	$cm^6 \cdot MPa \cdot mol^{-2}$
$a_{1,2}$	Vykonaná objemová práce mezi stavy 1 a 2	$J \cdot kg^{-1}$
$a_{3,4}$	Vykonaná objemová práce mezi stavy 3 a 4	$J \cdot kg^{-1}$
b	Konstanty charakteristické pro daný plyn	$cm^3 \cdot mol^{-2}$
c_p	Tepelná kapacita za konstantního tlaku	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
c_v	Tepelná kapacita za konstantního objemu	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
E	Vroucí stav	$[-]$
EJ	Přehřátá kapalina	$[-]$
FI	Podchlazená pára	$[-]$
F	Stav syté páry	$[-]$
f	Gibbsův zákon fází - Fáze	$[-]$
f	Fugacita čisté složky	$[-]$
G	Stav mokré páry	$[-]$
G	Gibbsova energie	$J \cdot kg^{-1}$
ΔG	Změna Gibbsovy energie	$J \cdot kg^{-1}$
ΔG_m	Změna molární Gibbsovy energie	$J \cdot kg^{-1}$
g	Plynná fáze	$[-]$
H	Konstantní entalpie	$J \cdot kg^{-1}$
$\Delta H_{m,Výpar.}$	Molární teplo vypařování	$J \cdot kg^{-1}$
$\Delta H_{m,Tání.}$	Molární teplo tání	$J \cdot kg^{-1}$
$\Delta H_{m,Subl.}$	Molární teplo sublimační	$J \cdot kg^{-1}$
ΔH	Změna entalpie	$J \cdot kg^{-1}$
HKA	Oblast kapaliny	$[-]$
HKB	Oblast plynné fáze	$[-]$
i	Entalpie mokré páry	$J \cdot kg^{-1}$
i''	Entalpie syté páry	$J \cdot kg^{-1}$
i'	Entalpie syté kapaliny	$J \cdot kg^{-1}$
$i_{př}$	Entalpie přehřáté páry	$J \cdot kg^{-1}$
i_1, i_2, i_3, i_4	Entalpie mokré páry ve stavu 1 a 2	$J \cdot kg^{-1}$
K	Kritický bod	$[-]$
KA	Dolní mezní křivka	$[-]$
KB	Horní mezní křivka	$[-]$
k	Gibbsův zákon fází – Počet složek	$[-]$
l	Kapalná fáze	$[-]$
l_p	Integrační konstanta	$[-]$

Značení	Název	Jednotka
m	Hmotnost	kg
m''	Hmotnost syté páry	kg
m'	Hmotnost syté kapaliny	kg
n	Počet molů látky	mol
p	Termodynamický tlak	Pa
p_K	Termodynamický kritický tlak	Pa
p_r	Termodynamický redukovaný tlak	Pa
Δp	Termodynamická změna tlaku	Pa
p	Gibbsův zákon fází – Počet všech poměných	$[-]$
$q_{př}$	Měrné teplo přehřáté páry	$J \cdot kg^{-1}$
$q_{1,2}$	Množství přivedeného tepla mezi stavy 1 a 2	$J \cdot kg^{-1}$
R	Molární plynová konstanta	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
r	Gibbsův zákon fází – Počet všech rovnic	$[-]$
r	Teplo výparné	$J \cdot kg^{-1}$
r_1, r_2	Teplo výparné ve stavu 1 a 2	$J \cdot kg^{-1}$
S	Konstantní entropie	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
ΔS	Změna entropie	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
s	Entropie mokré páry	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
s''	Entropie syté páry	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
s'	Entropie syté kapaliny	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$s_{př}$	Entropie teplo přehřáté páry	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
s_1, s_2, s_3, s_4	Entropie mokré páry ve stavu 1,2,3,4	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
T	Termodynamická teplota	K
T_K	Termodynamická kritická teplota	K
T_r	Termodynamická redukovaná teplota	K
ΔT	Termodynamická změna teploty	K
$T_{př}$	Teplota varu	K
T_{VAR}	Teplota přehřátí	K
u	Vnitřní energie mokré páry	$J \cdot kg^{-1}$
u''	Vnitřní energie syté páry	$J \cdot kg^{-1}$
u'	Vnitřní energie syté kapaliny	$J \cdot kg^{-1}$
$u_{př}$	Vnitřní energie přehřáté páry	$J \cdot kg^{-1}$
V	Termodynamický objem	m^3
V_K	Termodynamický kritický objem	m^3
V_r	Termodynamický redukovaný objem	m^3
ΔV	Termodynamická změna objemu	m^3
v	Měrný objem mokré páry	$m^3 \cdot kg^{-1}$
v''	Měrný objem syté páry	$m^3 \cdot kg^{-1}$

v'	Měrný objem syté kapaliny	$m^3 \cdot kg^{-1}$
Značení	Název	Jednotka
v_1, v_2, v_3, v_4	Měrný objem mokré páry ve stavu 1,2,3,4	$m^3 \cdot kg^{-1}$
W	Objemová práce	J
$X_1, X_2, \dots, X_K$	Molární zlomky	$[-]$
x	Suchost páry	$[-]$
x_1, x_2, x_3	Suchost páry ve stavu 1,2,3.	$[-]$
y	Poměrná vlhkost páry	$[-]$
Z	Kompresibilní faktor	$[-]$
Z_K	Kompresibilní kritický faktor	$[-]$
μ	Jouleův-Thomsonův koeficient	$[-]$
γ	Fugacitní koeficient	$[-]$
ρ	Hustota	$kg \cdot m^{-3}$
ρ	Vnitřní výparné teplo	$J \cdot kg^{-1}$
ρ_1, ρ_2	Vnitřní výparné teplo ve stavech 1 a 2.	$J \cdot kg^{-1}$
Ψ	Vnější výparné teplo	$J \cdot kg^{-1}$

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.1. Závislost některých plynů při teplotě 273 K	7
Obr.2. průběh sil působících na molekuly reál. plynu	10
Obr.3. $p - V$ diagram	11
Obr.4. Jouleův-Thomsonův jev	17
Obr.5. Fázový diagram	21
Obr.6. Postupný ohřev kapaliny	26
Obr.7. Mezní křivky v $p - V$ diagramu.....	27
Obr.8. Mezní křivky v $T - V$ diagramu	28
Obr.9. $T - s$ diagram pro vypařování.....	30
Obr.10. $p - V$ diagram (znázorňuje teplo potřebné k vykonání vnější práce).....	31
Obr.11. $T - s$ diagram přehřáté páry	32
Obr.12. Stanovení měrného tepla	33
Obr.13. $T - s$ diagram	36
Obr. 14. $i - s$ diagram	37
Obr.15. Rozbory izobarických změn v oblasti mokré páry	39
Obr.16. Rozbory izochorických změn v oblasti mokré páry	41
Obr.17. Rozbory adiabatických změn v oblasti mokré páry.....	43

