

Predmet termomechaniky:

V mechanike hovoríme o javoch, ktoré súvisia s tzv. mechanickým pohybom telies. Jedným prejavom toho je vzájomné mech. pôsobenie telies, odovzdávanie mech. pohybu 1 telosa 2-mu impulzom, alebo dráhovým účinným sily, konaním mech. práce. V termomechanike, termike k tomu prislúchajú jazy, ktoré sú podmienené neusporiadaným, tepelným pohybom častíc, vybiehajúcich látkoví telosa.

Tepelný pohyb v dôsledku svojej chaotičnosti nemôžeme priamo pozorovať. V termomech. jeho existenciu prijímame na zákl. osobitných, kolektívnych prejavov, ako vlastnosť telies, zvaná **teplota**. Druhou je osobitná forma vzájomného ovplyvňovania telies, ktorú z mechaniky nupoznáme, tzv. **tepelné pôsobenie**. Je to odovzd. pohybu medzi telesami, vďaka ich rozdelnej teplote.

Teplotou, či nato či má vplyv na niekt. mech. vlastnosti telies, ani tepelným pôsobením sa mech. nezaobrá. Sú to jazy charakteristické pre oblasť ráznej termomechaniky. Termom. sa venuje tiež zákonitostiam vzájomných premen tepelného a ostatných foriem pohybu, predovšetkým pohybu tepelného a mechanického.

Rozdelenie: termodynamika
 termostatika
 termokinetika

Najvýznamnejší podiel. tm. pojednáva o premenách foriem pohybu. J. dyn. je rozvinutá v podstate 2 zákl. vied, ktoré vyjad. v prírode bezprostredne pozorovaní a exper. overení skúsenosť.

1. veta t.d. - je zákon o kvantitatívnej slálosti pohybu, o zachovaní energie, rozšírený z čisto mech. javov aj na procesy spojené s premenami foriem pohybu. Energetický princíp.

II. veľa t.d. - veľa o metódach pohybu, energie.
Hovorí o jednotnovernosti samostatných dejov v makroskopickéj
prírode. Vysvetľuje osobitnú povahu nespoj. dep. pohybu častíc,
menovite jeho obmedzenú premeniteľnosť na iné formy.

II. v. t.d. je nepochopiteľná pre pochopiteľnosť; účelne navrhova-
nie a hospod. prevádzku tepelných strojov, pomocou ktorých
v techn. meradle uskutočňujeme riadené formy premeny pohybu.
Je nutná aj pre štrpanie činnosti chladiacích zariadení. Tento
druh starostl. je naplnenou prv. **Strojárskej termodynamiky.**

T.d. sa široko uplatní aj v iných odboroch techniky,
matematike, chémii a biol. Umožňuje to navyše všeobecnú
zákl. vied.

Termost. - zahŕňa experimentálne poznatky a t.d.
teoriu vlastností telies, závislých na teplote, hlavne vzájomnú
závislosť týchto vlastností. Často sa omieta s t.st. ako
s osobitnej časti t.d.

V **termokinet.** vyplývajú transportné stránky prenosu
tepelného pohybu vo vnútri telies a pri tepelnom pôsobení medzi
télami. Ide o najväčšiu časť priestorový priebeh týchto procesov.

Fenomenologický char.

Hoci zákl. javom v t.m. je nespojovaný tepelný pohyb
štruktúrnych častíc telies, jeho premena na iné formy a opäť,
t.m. sa tepelným pohybom ako takým nerozoberá.

Neprijíma nijaké hypotézy o vnút. starbe látky. Všetchno si len
kolektívne vonkajšie prejavy tepelného pohybu, len makroskopické
vlastnosti telies, dosiahnuté priamojšou skúsenosťou. Vzhľadom na to

hov. o fenomenologickej povahe t.m.-y.

Tým sa odlišuje mapa od molekul. kinet. teórie, ktorá priamo ľudské na určitej časticovej predstave o štrukt. látky a vzťahu k tomu je schopná rad t.m.-ých zákonitosti a pojmov objasniť podrobnejšie, vyvodiť priamo z neušpor. pohybu častíc.

Fenomenol.-y prístup saručuje t.m.-e širokú oblasť poznania a prináša sjednotenie pri sk. javoch, ale t.d. obmedzuje.

Výpovede t.m.-y sa môžu vzťahovať len na dostatočne početné súbory častíc (makrosk. telá) a nie sú schopné nič povedať o vn. mech.-e mnohých javov. Aj preto potrebuje t.m. mapu z experimentov poznať niektoré konkrétne údaje o individ. vlastnostiach skúmaného tela. Tieto údaje prijívačša v podobe tzv. stavových rovníc.

Základné termodyn. pojmy.

Termod. sústava, hranice, okolie.

Termodyn. skúmanie sa vždy vzťahuje na určitý, vopred vybraný, materiálny objem, teleso, súbor telies. Vybraný objem je tzv. termodyn. sústava. Td. vysvetľuje prajomné pôsobenie tejto s. a jej okolia a stoho vyvodzuje návery o správaní sústavy.

I.s. - sa stáva účelne vybraný makrosk. objekt, na ktorý vzťahujeme t.d. pojmy a zákony.

Sústava je ohr. myšlenými plochami, alebo mat. stenami - hranice t.d. sústavy.

Telesa mimo sústavy tvoria jej okolie.

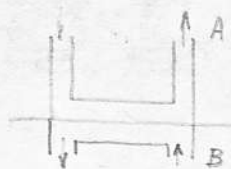
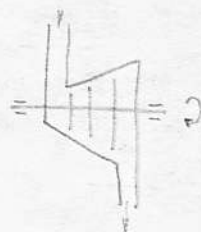
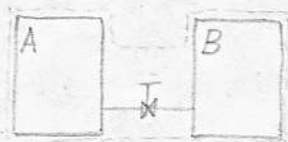
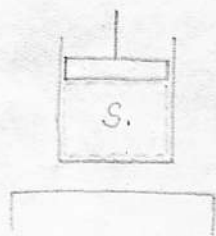
V našich úlohách bude sústavou zvyčajne kvadratická,
plyná látka. Plyn vo valci s púšťom, alebo časť tekutiny
v stroji, ...

Často kavarine o pravnjej lažhe.

Hranice sústavy, na ktorých sledujeme jej lep. a
mnoh. spoluprácu s okolím, prip. aj prenos látky,
musia tvoriť sebezavretú plochu.

Ich volba, vymedzenie systavy môže byť ľubovoľná.
Ale o to, aby bola čo najjednoduchšia, najúčelnejšia, to
pneči, aby Ed.-ý rozbor bol čo najjednoduchší.

Oholení sú vs. delixi nezahrnuté do zisťovania, včítane oholitej atmosféry.



i.d.-e sústavy môžeme klasifikovať:
podľa vnútorných vlastností, tak aj podľa kvality
hraníc. H.-u. d.d. sústav proucháme na menš. čas.

2. Všeobecné o fyzikálnych veličinách a jednotkách.

18. 11. 71.

Poznámky o skúmavých javoch pri. vedách vyjad. pomoc
fyzikálnych pojmov. Ak je pojem def. kvantitatívne, stane
sa fyz. veličinou. Názov f. veličiny, resp. jej matematický
znak treba chápať ako súčin prv. jednotky, čo je náhľadná
veľkosť, ktorou sa prieł. veličina meria, a číselnej hodnoty:
číslo, udáv. počet zvolených jednotiek danej veľkosti
v istom veličiny: $X = \{X\} \cdot [X]$ Napr.: $m = 5 \text{ m} = 500 \text{ cm}$

$$X = \{x\} \cdot [x]$$

Разр.: $\omega = 5 \frac{\text{mm}}{\text{s}} = 500 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$

5

Číselným druhom sú veličiny bezrozmerné. Sú to podiely, ktorých menovateľom i číslateľom je jednotka toho istého druhu.

Napr.: $M = \frac{w}{a}$ $[M] = 1$

$$Re = \frac{wd}{\nu} \quad , \quad [Re] = 1$$

Vetáhy medzi fyz. veličinami dostávame v podobe fyzikálnych rovníc; sú to ráhony, ktoré vyj. objekt. skutočnosť, alebo definície, pom. ktorých spravíme novú veličinu.

Hardá f. rovnica musí byť predovšetkým dimenzionálne homogenná: vs. početníce v nej musia mať rovnakú jednotku.

Fyzikálne rovnice:

1. Veličinové: v nich hardý symbol má plný význam;

$$X = \{X\} \cdot [X]$$

2. Bezrozmerné ~ špec. prípad 1.

3. Rovnice číselných hodnôt: do vel. rovnice máme dosadzoval' veličiny v ľubovoľných jednotkách, do rovníc číselných hodnôt treba dosadzoval' v jednotkách celkom určitých. Ich prehľad treba k rovnici pripojiť.

Sú empirické vzorce; $M_k = 71620 \frac{N}{m}$

3. Fyzik. veličiny - jednotkové rovnice.

$$1kpz \doteq 9,80665 N$$

Medzi jednotkami fyz. veličín rozlišujeme prv. jednotky nákladné - ktoré sú navzájom nezávisle definované.

Napr. v SI: kg; m; s; deg; A; cd

Druhotné jednotky sú odvodené zo nákladných podľa definície príslušnej veličiny:

$$w = \frac{ds}{dt} \quad [w] = \frac{m}{s}$$

Ghúrn zhl. a druhotných jednotiek tvorí sústavu jednotiek. V našich výpočtoch uprednostníme jednotky v SI; ktorú u nás predpisal ráhon 35162 a ktorú spravá norma ČSN 01 1300.

Norma delí druholní jednotky na hlavné - sú odvodené zo zákl. jednotiek SI a prepočítavacím faktorom 1.

Napr. $N = 1 \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$

Vedľajšie jednotky - sú def. pomocou hlavných na používanie rôznych faktorov ($\neq 1$).

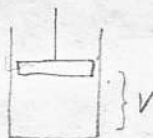
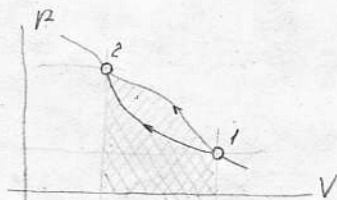
Napr. $1 \text{ kp} = 9,80665 \text{ N}$

Nie sú súčasťou SI.

Násobky a diely predchádzajúcich jednotiek.

V t.d. je dôležité rozlišovať veličiny tzv. stavové a procesové. St. v. - charakterizujú okamžitú vlastnosť systému: tlak, hustota, molárny objem, Ich hodnota nezávisí na ceste, akým bola dosiahnutá, na prechode systému do daného stavu.

Pr. veličiny charakt. prechod od jedného stavu do 2. Sú závis. na ceste, spôsobe prechodu, akým sa prišl. zmena stavu dosiahla.



objemová práca plynu $\int p \cdot dV$
procesová veličina

Miera pre množstvo látky. - na cvičení.

Velčina musí byť úmerná množstvu látky.

~~Žiadna~~ závisieť len na urč. množstve.

ma sa dať ľahko merať.

Hmota: M $[M] = \text{kg}$

molárna hmota: N $[N] = \text{kmol}$

$\rightarrow 1 \text{ norm}^3 \hat{=} \frac{1}{22,413} \text{ kmol}$

N $[N] = \text{norm}^3$

$N = N \cdot 22,413 \frac{\text{norm}^3}{\text{kmol}}$

$N = \frac{M}{m}$

m - molárna hmota: kg/kmol .

4. Zákl. stavové veličiny: (objem, tlak, teplota)

Objem: V $[V] = m^3$

specifický objem: $v = \frac{V}{M}$

molarný - " - : $\nu_N = \frac{V}{N}$

normálny - " - : $\nu_N = \frac{V}{N}$ $\frac{m^3}{\text{norm}^3}$

hustota: $\rho = \frac{M}{V} = \frac{1}{\nu}$

suris: $\nu_N = m \cdot \nu = 22,413 \frac{\text{norm}^3}{\text{kmol}} \cdot \nu_N$

Tlak, pretlak, podtlak

$$p = \frac{dK}{dF}$$

pretlak je tlakový rozdiel medzi abs. tlakom v mer. priestore a barometrickým, mer. v ovzduší.

$$\Delta p_m = p - p_b > 0$$

$$\Delta p_v = p_b - p > 0 \quad \sim \text{podtlak}$$

$$[p] = \frac{N}{m^2} = \frac{kg \cdot m \cdot s^{-2}}{m^2}$$

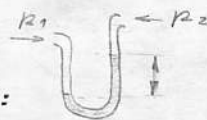
$$1 \text{ bar} \quad 1 \text{ b} \hat{=} 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ at} \hat{=} 10^4 \text{ kp} \cdot \text{m}^{-2} = 9,81 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ kp} \cdot \text{m}^{-2} \quad \hat{=} 9,80665 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ torr} \quad \hat{=} 133,322 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

Tlaky sa meria kvapalnými tlakomerami:



$$|\Delta p| = \rho \cdot g \cdot x$$

$$g_{\text{kvetu}} = 9,80899 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

Teplota

$t; T$

je fyz. veličina, ktorá charakterizuje „teplosť“ telesa, látky. Meriame ju meriame na zákl. umien iných, vhodnej vlastností, ktorá sa s teplotou mení spojite, jednotnane a monotonne: dĺžka, dĺžkov. rozmery, objem telesa, pri stálom tlaku, tlak plynu v stálom objeme, elektr. odpor,

Na základe termometrickej vlastnosti definujeme stupnicu teplot. Stanovíme ju dohodou:

- a, voľba základných bodov s. a ich číselné označenie
- b, -" telesa ako teplomeru
- c, -" sledovanej t. metr.-ej vlastnosti
- " vzťahu medzi teplotou a sledovanou t.m. vlastn.
(táto voľba rozhoduje o delení stupnice)

V súčasnosti sa pre ved. účely používa Kelvinova plynová stupnica, definovaná pomocou tlaku silne zriedeného plynu v stálom objeme:

$$T = T_D \cdot \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P_2}{P_3} \right)_V$$

Je založená na 1 bode. Je stav rovnovážnej koexistencie kvapalnej vody, vodnej pary a ľadu - trojný stav vody.

„Teplosť“ tejto sústavy je označovaná teplotou $T_D = 273,16 \text{ deg K}$.

P_3 - je ^{nízky} ~~umiestnený~~ tlak plynového plynu, ktorý je v stálom objeme v styku s trojnou vodou.

P_2 - tlak plynu pri meranej teplote, pre ktorú je definícia vyplýva číselné označenie teploty T .

Jednotkou rozdielu teplot v tejto stupnici je deg.

Je to $\frac{1}{273,16}$ časť rozdielu medzi teplotou 3-ho stavu H_2O a nulou.

Bežne udávame teplotu v Celsiovej stupnici (C)

Je definovaná: $t = (T - 273,15 K) / \text{deg C}$.

Celsiova teplota 3-te stupne vody je $t_D = 0,01^\circ\text{C}$

Z post. rovnice vypl. je rozdiel' teplot' udan. v 2 stupz.
je ten isty: $T_2 - T_1 = t_2 - t_1$ preto píšeme len deg.

Uvidíme, že Kelvinova plynná stupnica teplot' súhlasi' so kv. dynamickou, absolútnou stupnicou, ktorú umožníme definovať II. V. td. p. pri ktorom meraní na vlastných látkach.

Fyzikálny normálny stav FNP - dohodnutý stav, pre ktorý v tab. nájdeme hodnoty - je určený:

$$p_0 = 760 \text{ Torr} = 101324,72 \text{ N/m}^2$$

$$T_0 = 273,15 \text{ K} \triangleq 0^\circ\text{degC}$$

I/5. Homogénna a heterogénna sústava. Fázy.

Podľa fyz. podoby látky v súst. rozlišujeme rovnorodú a nerovnorodú sústavu.

V hom. sústave neexistuje rozhranie, na ktorom by sa niektorá vlastnosť zmenila skokom.

Heterogénna s. sa skladá aspoň z 2 (hom. častí, ktoré označujeme ako fázy.

L. môže vytvárať plynnú a všeobecne niektorú kv. a tuhých fáz. Každý druh kryštálov tej istej chem. látky predstavuje 1 fázu.

Látka zložená napr. z kv. vody a oleja predst. sústavu z 2 kvapalnými fázami.

Podľa druhu prírodných koexistujúcich fáz. kv. o fázovej podobe látky v sústave.

6. Čistá látka a zmes, zložky v sústave.

Z chem. hľad. rozliš. čisté látky a zmesi. Čistá látka je chemické individuum: napr. H_2O .

Zmes je látka zložená z viacerých ind. . Tvoria ju molekuly z rovného druhu: napr. solný roztok.

Môže byť 2, 3 ... n zložková (binárna, ternárna, ...)

Zložky, komponenty sú tie čisté látky, ktorých množstvo v zmesi sú navzájom nezávislé, ktoré sú potrebné, a stočia na vytvorenie vs. fáz v danej sústave. O počte rel. rozhodujú aj chem. reakcie prebiehajúce medzi určitými čistými látkami.

Počet fáz, ktoré v sústave za nepremenných podm. môžu koexistovať, súvisí s počtom zložiek.

Podľa Gibbsovho fázového pravidla $f \leq n + 2$
k.fáz počet zložiek.

Napr. voda: $n = 1 \Rightarrow f \leq 3$

II. STAVOVÉ SPRÁVANIE ČISTEJ LÁTKY

1. Všeob. - Zhromaď. utvárajú sa fázová podoba L. a ostatné vlastnosti súvisia (pre každú látku ináč) - správanie stavové.

Môžno nájsť urč. minim. počet navzájom nezávislých veličín, ktoré budú určovať stav látky tzn. vs. ostatné jej vlastnosti.

Každú z tých ďalších vel.-í môžeme funkcion. stavu.

Máme na mysli rovnovážny stav: vs. vlastnosti časovo ustálené, v celom objeme sústavy, alebo aspoň v celom objeme každej jednotlivej fázovej rovnakej.

V rovnom. stave máme teda každú vlastnosť udávať 1 hodnotou priat. st. veličiny, nerav. na čas

ani na priest. súradniciach.

Čistá $\uparrow$ - ak je elektrický a magnetický neutr. sa vyra-
čuje tým: jej rovnovážny stav je určený 2 meráv.
veličinami. Tieto určujúce parametre možno vybrať
predovš. z 3 náhl. veličín: p , v , T . Vzájomnú súvis-
losť označujeme ako termické stavové správanie. $F(p, v, T) = 0$
Výsledky sa vyčítajú meraním. Výsledky možno vyjadriť
tabelárne, graficky alebo matematicky v podobe tzv.
termickej stavovej rovnice:

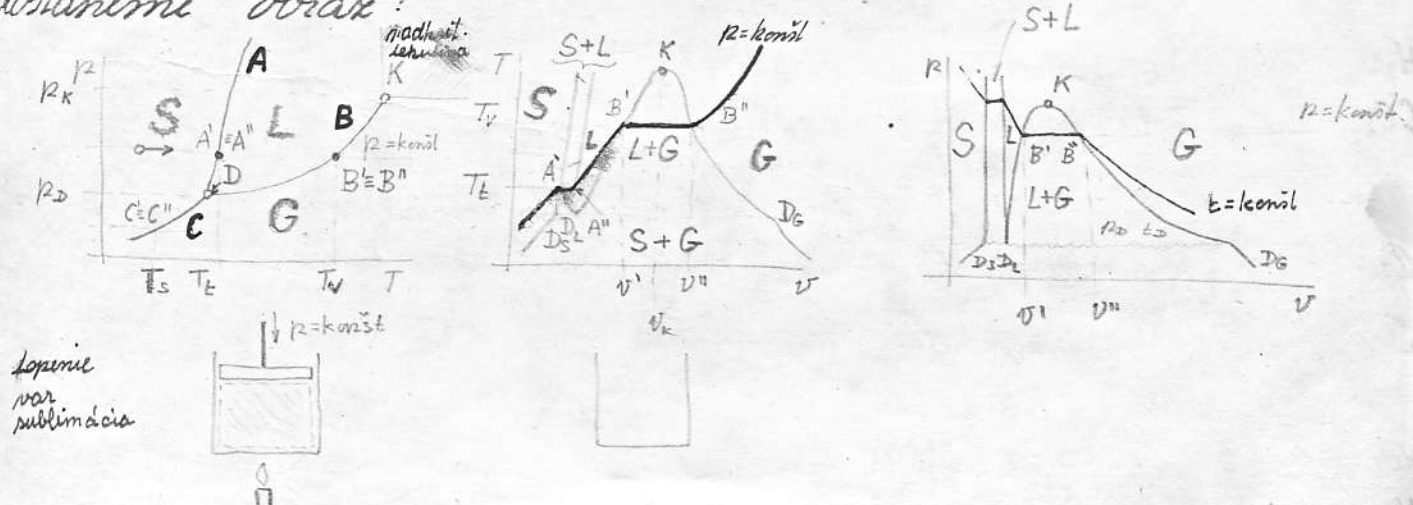
Zložitejšia sústava vyjadruje na urč. stavu viac merí
2 meráv. parametre.

2. Empirické poznatky o p, v, T čistej látky

O súvislosti v, p, T a fázovej podoby rozhoduje pohybli-
vosť častíc a pôsobenie odpudzujúcich a prilákových síl
medzi časticami.

Fenomenologická t.dyn. na existenciu častíc nepre-
je nútená východiskové údaje a správanie látok preberat-
to meraním, alebo z teoret. úvah štatistickej fyziky.

Ked' vyšetrujeme pohybné správanie t.hg látok. čistej
látky vzavr. napr. vo valci s pístom, a výsledky
merania znázorňujeme v diagr. p, T ; T, v ; p, v
dostaneme obráz:



$\bar{A}$ a p = konš. ~ izobara, spojuje stavy s rovnak. tlakom
 $\bar{V}$ = konš. ~ izochora
 $\bar{T}$ = konš. ~ izoterma

S ~ oblasť stavov tuhých fáz (solidus)
 L ~ " " kvapaliny (liquidus)
 G ~ " " plynnej fázy (par, plyn) (gasus)

$S+L$ $L+G$ $S+G$ heterogénne 2 fázové oblasti stavov.

Sú to stavy, v ktorých vedľa seba exist. 2 fázy.

$L+G$ ~ mokrá para

V diag. $p-T$ sa 2 fázové oblasti premenia do kriviek fázovej rovnováhy, z ktorých

A ~ krivka topenia, topenia

B ~ krivka varu, skvapalňovania (kondenzácie)

C ~ " sublimácie, desublimácie

Na týchto krivkách tlak a teplota látky nie sú navz. nezávislé; ale ku každej teplote prísl. celkom určitý tlak, príslušný fázovej premene. A naopak ku každému tlaku prísl. celkom určitá teplota fáz. premeny.

Izobarická fázová premena je dej izobaricko-izotermický.

Krivky fázovej rovnováhy majú spoločný bod D ($p_D = p_L = p_G = p$). Je to obraz trojného stavu - koexistencie 3 fáz.

Parametre trojného stavu $S+L+G$ sú u každej látky iné.

H_2O : $p_D = 0,00611 \text{ bar}$ $t_D = 0,01^\circ\text{C}$

CO_2 : $p_D = 6,154 \text{ bar}$ $t_D = -56,65^\circ\text{C}$ (suchý ľad)

Krivka varu B končí v tzv. kritickom stave K .

Pri nadkritickom tlaku a teplote neexist. var.

Teplota T_K je teplotou varu látky pri tlaku p_K .

Parametre kritického stavu závisia na druhu látky.

H_2O : $p_K = 221,3 \text{ bar}$ $t_K = 374,15^\circ\text{C}$

He $p_K = 2,3 \text{ bar}$ $t_K = -268^\circ\text{C} \approx 5,2\text{K}$ (najnižš. krit. teplota)

Káida: látka má len 1 stabilný stav $\Rightarrow p_K, T_K$
 s jediným objemom v_K .

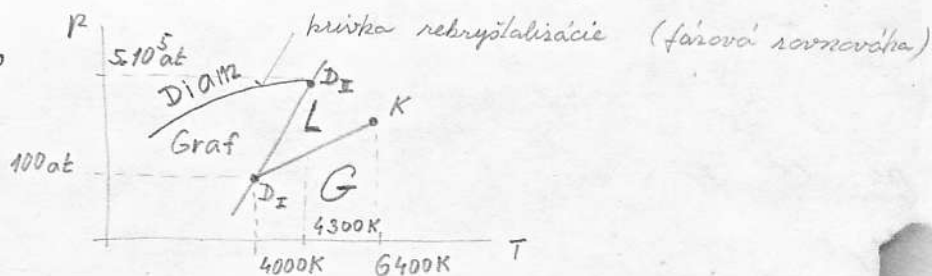
Naproti tomu v dvojnom stave D má rôzny objem podľa pomeru hmot, tukej kvapalnej a plynnej fázy.

Okrem základného trojného stavu $S+L+G$ môže mať látka rad ďalších dvojných stavov pri iných dvojčísle $p_D; T_D$ s rôznymi tujmi fázami.

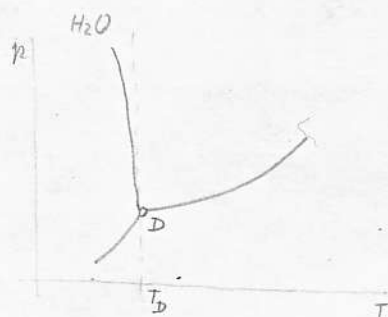
Napr. u vody poznáme 6 stabilných tujých fáz pri veľkých tlakoch, tak že $p-T$ diagr. vody ob. 7 le. bodov.

Diagram pre uhlík: C

$p-T$

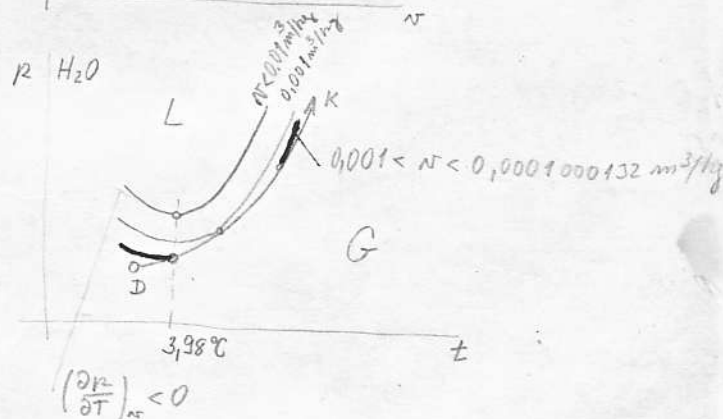
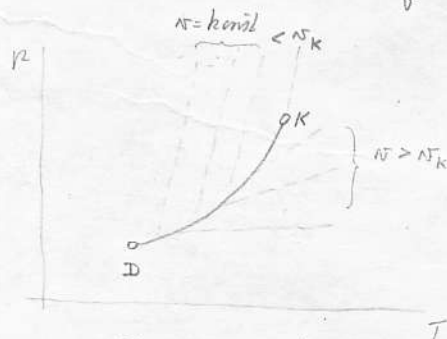
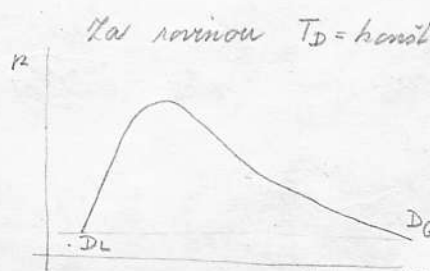
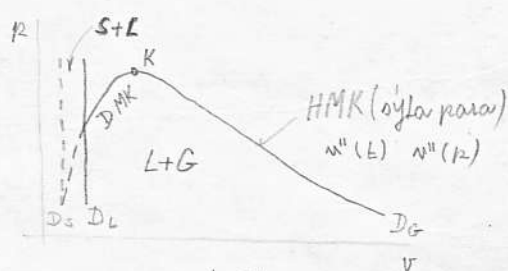


Príklad: diagram pre H_2O



25. 11. 1971.

$\Rightarrow$ ľad pláva na vode.



Stav mokrej pary možno udávať: p, v ; t, n ~~p, t~~

suchotl' mokrej pary: $x = \frac{M''}{M' + M''}$

stav a špec. objemom: $n = x v'' + (1-x) v' = x(v'' - v') + v'$

$$z = \frac{v}{M} = \frac{M'' v'' + (M - M'') v'}{M} =$$

} na pr. 1.

5. Term. koeficienty.

V termickej rovnici stavu 1 čistej fázy možno za nezávislé premenné uvaž. rovnomerný stav zvolit' ľubov.

voľbu veličín. $F(p, n, T) = 0$.

Možno rovniciu predst. explicitne pre objem. $n = n(p, T)$

Element. zmena objemu fázy, ktorá nastane pri prechode medzi 2 mihon. blížkymi stavmi: $dn = (dn)_T + (dv)_p$

$$dv = X(p, T) \cdot dp + Y(p, T) \cdot dT$$

Výraz je totálnym (exaktným) diferenciálom. T. z. n. , že je splnená podmienka integrability (exaktnosti):

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T$$

Analogicky to platí o ľubov. stavovej veličine.

$$p = p(n, T)$$

$$dp = \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n}_{(dp)_n} \cdot dT + \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \cdot dn$$

$$T = T(p, n)$$

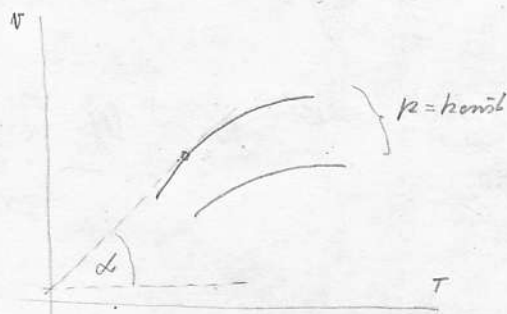
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_p \cdot dn + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_n \cdot dp$$

V týchto výrazoch je, spolu 6 parc. derivácií. Z nich sú len 3 principiálne rôzne. Líšia sa velič., ktorá pri

deriv. sa považujú za konštantné: $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_N$ $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}$$

Tieto parciálne deriv. majú geom. význam smernice dotýčnice v prísl. diagramu.



$$\tan \alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = f(p, T)$$

Fyzikálny význam týchto derivácií: charakterizujú vlastnosti fázy: izobarická objemová rozťažnosť. Izochorická rozpínavosť. Izotermická stlačiteľnosť.

Popr. týchto parc. der. definujeme termické koeficienty

Izobarický súčiniteľ objemovej rozťažnosti:

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{resp.} \quad \alpha'_p = \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \sim \text{bezrozmerný}$$

Súč. izochorickej rozpínavosti:

$$\beta_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \beta'_v = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Izol. súčiniteľ stlačiteľnosti:

$$\zeta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T > 0 \quad \zeta'_T = -\frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T > 0$$

Sú to opäť stavové veličiny. Ich vzájomná závislosť vyplýva zo všeobecného vzťahu parc. derivácií:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -1$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \left/ \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \right.$$

Term. koeficienty možno odvodiť keď je známa termická rovnica stavu. Keď z nich vyjadr. pokusne, a výsledky pokusov vyjadr. matematicky, dá sa integrovaním získať rovnica stavu.

$$L_p(p, T), \quad G_T(p, T) \xrightarrow{\int} N = N(p, T)$$

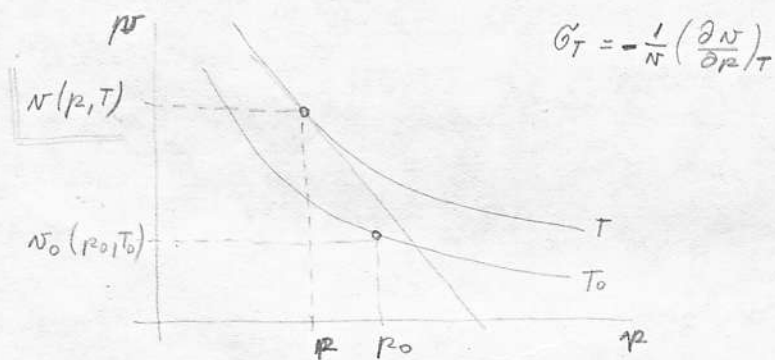
Ide o integráciu totálneho diferenciálu, tvaru $X.dp + Y.dT$

$$N.dp = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_p = Y \quad \rightarrow \quad N = \int Y.dT + \psi(p) = N(p, T)$$

$$- G_T.N = \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_T = X$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[\int Y.dT + \psi(p) \right] = X \quad \Rightarrow \quad \psi(p)$$

Pozn. 1. Veličiny p a N v definíciách termických koeficientov môžu byť tlak resp. objem v nijakom pevne dohodnutom v lav. referenčnom. stave, napr. pri Fyz. Norm. Podmienkách, alebo sa môžu vzťahovať na ohamzýly vyšetřovaný stav - tak ich chápe mi.



Pozn. 2. U kvap. a tuhých lát sú term. koef.-y závis. hlavne od teploty. U plynov závisia rovnako silne od teploty aj od tlaku.

Pozn. 3. U tuhých telies sú významné aj zmeny dĺžkových pomerov s teplotou. Nastávajú prakticky pri stálom tlaku. Na ich ráhl. def. k dĺžkovým rozťažnostiam: $\lambda = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$. $L_0 \dots 0^\circ\text{C}$

Pre homogénne izotropné teleso $\lambda = \frac{4n}{3}$

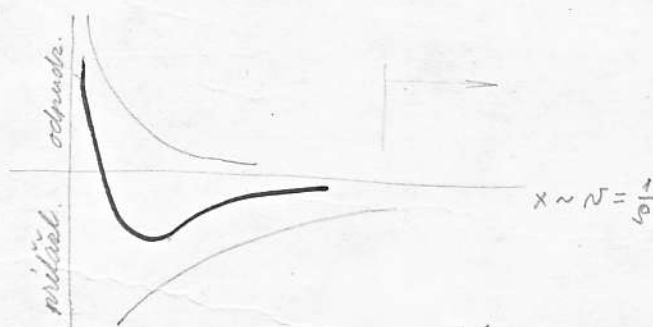
6 Zriedená plynová fáza.

Oblasť ideálnych stavov.

Ak pre látku nie sú k dispozícii tab. alebo stavové diagramy, musíme pracovať s mat. vyjadr. rovnicou stavu.

Teor. aj prakticky je významné správanie plynnej fázy v kr. oblasti ideálnych stavov. U správania látky je vonk. prejavom neusp. tep. pohybu častíc, závisl. od teploty a vzáj. pôsobenia častíc účinkom vlastných silových poli. Veľkosť výsl. sily závisí od priemernej vzdialenosti častíc, čiže od hustoty látky. Je to výslednica súčastí prís. sily odpudivej a príťažlivéj.

Odpudivé sily majú menší dosah, pri väčš. vzd. prevládajú príťažlivé sily.



S rastúcou vzd. v plynnej fáze, pri malej hustote sa však stáva nanedbateľnou.

Začervením môžeme nanedbateľnosť rozmery častíc voči objemu

v ktorom sa voľne pohybujú. Tak prich. k ideálnemu modelu plynnej fázy, ktorej častice akoby boli iba hm. bodmi bez silových poli.

Tento oblasť ideálnych stavov môžeme charakterizovať $p \rightarrow 0$ alebo $N \rightarrow \infty$. Podľa skúsenosti sa hustota plynnej fázy znižuje pri každ. teplote s kles. tlakom a pri každom tlaku s rastúcou teplotou. $T(p \rightarrow 0) \quad p(T \rightarrow \infty)$

Látky s nízkou krit. teplotou vykazujú ľahšie ideálne stav. správanie už za atm. podmienok: He (5°K) H₂ O₂ N₂, ič. 2m

Termocou ních možná term. rovnice stavu, id. modelu
plynné fáze vyplít' potuovni. Také' poch. vykonali
Boyle, Mariotte (17. stor.) , Gay-Lussac (18 stor.)

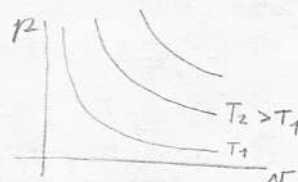
Me' látky sú pri atm. teplotě a tlaku vlnni vod.
od obou ideálnych stavov. napr. H_2O jestvuje iba
ako kv. , alebo ľad.

7. Termická rovnica stavu v ideálnom obore.

Z potuov B - M vyplýva, že pri malý P a stály T
je objem daného mm. plynu nepriamo úmerný tlaku.

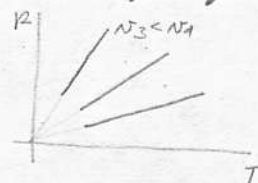
Pre 1 kg plynu platí: $p \cdot v = f(T)$

$$\lim_{p \rightarrow 0} p \cdot v = f(T)$$



Z definície plynovej teplotovej stupnice vyplýva

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{T} = r(v)$$



Tvar tejto f. nezávisí na druhu dostatočne
vriedeného plynu. - Zákon Gay-L.

$$p \cdot v = f(T)$$

$$\frac{p}{T} = r(v)$$

$$p = T \cdot r(v) \quad | \cdot v$$

$$p \cdot v = T \cdot v \cdot r(v) = T \cdot R(v)$$

$$T \cdot R(v) = f(T)$$

platí pri $R = \text{konst.}$

pre 1 kg

$$p \cdot v = R \cdot T$$

Clapeyron, Mendelejev
1822

R ~ špecifická plynová konštantá, je závislá na druhu plynu

$$[R] = \frac{[p][v]}{[T]} = \frac{Nm}{kg \cdot deg} = J/kg \cdot K$$

Pre ľubovoľnú hmotu plynu: $p \cdot M \cdot v = pV = MRT$

1. III. 1971.

Pre 1 kmol: $p \cdot m \cdot N = mRT = p \cdot N_N$

1811. Avogadro na zákl. pozorovaní o chem. zločení plynov dospel k záhonu:

Určitý počet molekúl, napr. 1 kmol rôznych zriedených plynov zauj. pri danom p a T ten istý objem.

$$N_{N,A} [p,T] = N_{N,B} [p,T] = \dots = N_N (p,T) = m \cdot v [p,T]$$

$$(m \cdot R)_A = (m \cdot R)_B = \dots = R_N \sim \text{molárna plynová konštanta.}$$

$$R_N = 8314,3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K} \quad \text{~ univerzálna konštanta.}$$

Molárny tvar rovnice stavu plynnej fázy v ideálnom obore pochádza od Mendelievu 1874

$$p \cdot N_N = R_N \cdot T \quad \text{Neobsahuje žiadne individuálne veličiny.}$$

V tomto tvare ju možno písať pre 1 kmol ľubov. plynu

Pre N počet kmolov: $p \cdot N N_N = p \cdot V = N R_N \cdot T$

Rovnica C-M vyslikuje správanie plynnej fázy tým lepšie čím jej hustota je menšia:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p \cdot v) = RT$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p \cdot v) = RT$$

U mnohých plyných látok v pomerne širokom technickom výnamnom rozsahu p a T vyhovujú. Závisí na veľkosti chyby, ktorú pri výpočte chceme považovať ešte za prípustnú. Neplatí v blízkosti skvapalňovania plynu, u vody v celom technickom výnamnom obore stavov. Pre H_2O však ex. hodnoty sú slabé.

C-M plyn: je mystická plyná fáza, s danými chem. vlastnosťami, ktorého stavové správanie by v celom objeme p, T vyplikovalo C-M rovnica, a Avogadrov zákon.

Pr: Vypočítajte molárny a normálny objem C-M plynu pri fyzikálnych normálnych podmienkach.

$$C-M: \quad n_N = \frac{V(p, T)}{N} = \frac{R_N \cdot T}{p}$$

$$FNP: \quad n_{N0} = \frac{R_N \cdot T_0}{p_0} = \frac{8314,3 \cdot 273,15}{760 \text{ Torr} \cdot 133,3 \text{ N/m}^2 \text{ Torr}} = 22,412 \dots \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$FNP: \quad n_{K,0} = \frac{V(p_0, T_0)}{N} = \frac{V_0}{22,413 \frac{\text{norm}^3}{\text{kmol}} N} = \frac{V_0}{22,413} = 1 \text{ m}^3/\text{norm}^3$$

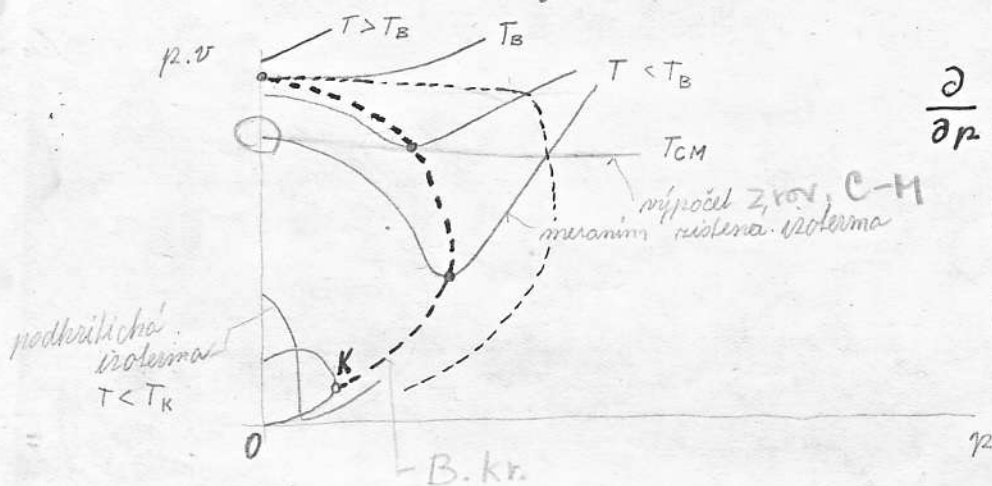
8. AMAGATOV D.

Niektoré odchýlky od ideálneho správania v nadkritickej oblasti možno dobre sledovať v Am. diagrame $p \cdot v - p$.

a.) tvar izoterm

b.) veľkosť špec. objemu, porovn. s C-M.

c.) veľkosť zmeny -- s tlakom: izotermická odlišnosť.



$$\frac{\partial}{\partial p} [p \cdot v]_T = 0 \quad \text{Boyle - m. z.}$$

$$(p \cdot v)_T = f(p)$$

$T \leq T_B \dots$ nadobúda súčin $p \cdot v$ na izotermu minim.

V bodoch minima je pre reálny plyn rovnako ako pre jeho ideálny model, splň. B-M. zákon.

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} (p \cdot v) \right]_T = 0 \quad \sim \text{vodorovná dotyčnica:} \quad \sim \text{1. dif. rovnica}$$

Body minima na izotermách spája Boyleova krivka.

Teplota, pri ktorej bod minima je pri $p=0$ je tzv. Boyleova teplota. Na tejto izotermu v dost širokom rozsahu platí C-M rovnica, a B-M zákon.

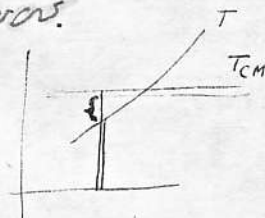
$$T_B \approx 2,6 \cdot T_{\text{krit.}}$$

Výpočet B. Leptoty: $\frac{\partial}{\partial p} \left[\lim_{p \rightarrow 0} (p \cdot v) \right]_{TB} = 0$

- b. Experimentálna izoterma $< T_B$ a rovnomená izoterma C-M plynu sa prelínajú ešte raz pri veľkom tlaku (rádovo 100, baru).
V týchto stavoch je ešte raz splnená C-M rovnica.
Príslušné body spája krivka kváziideálnych stavov.

Vľavo od nej je špec. objem $v(p, T) < v_{CM}(p, T)$
(meraný) (vypočítaný)

Napravo od kv. krivky $v > v_{CM}(p, T)$



- c. Podobne delí diagram krivka Boyleova podľa stlačiteľnosti.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad \zeta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Vľavo od nej je $\zeta_T > \zeta_{T,CM}$ - súčiniteľ stlačiteľnosti.

$$\zeta_{T,CM} = \frac{1}{p}$$

Stlačovaniu napomáhajú príťažlivé sily, pôs. medzi molekulami reálnych plynnej fáze.

Vpravo od B-krivky je $\zeta_T < \zeta_{T,CM}$ - stlačovanie brzdia medzimolekulárne odpudzivé sily.

Na B-krivke sa dá pre $\zeta_T = \zeta_{T,CM}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} [p \cdot v]_T &= v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = p \cdot v \left[\frac{1}{p} + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] = p \cdot v \left[\frac{1}{p} - \zeta_T \right] = \\ &= p \cdot v [\zeta_{T,CM} - \zeta_T] \end{aligned}$$

Amagatov diagram je pre každý plyn iný.

V ľavom dolnom rohu je znázornená 2 fázová oblasť mokrej pary.

$$p \cdot v = RT \rightarrow v = \frac{RT}{p}$$

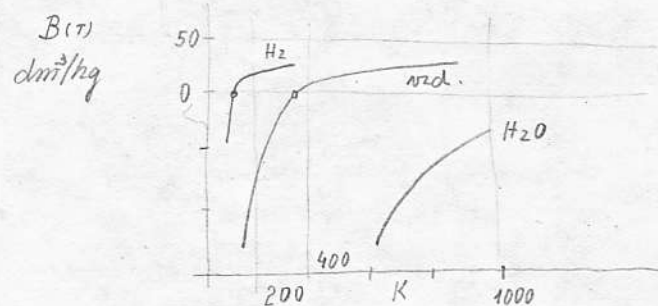
$$\zeta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{p}{RT} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{RT}{p} \right)_T = -p \left(-1 \cdot p^{-2} \right) = \frac{1}{p}$$

9. Viriálny tvar termickej rovnice stavu.

Priebeh pokusne vyšetrených izoterm v $p-v$ diagrame možno dobre vyjadriť rovnicou: $p \cdot v = R \cdot T + Bp + Cp^2 + \dots$

Termická rovnica stavu vo viriálnom tvare.

$B, C, \dots$ sú 2., 3. ... viriálne koeficienty. Sú to funkcie iba teploty, závislé na druhu plynu.



B mení znamienko pri T_B

$$B(T_B) = 0$$

Analogicky možno z termickej rovnice stavu nájsť viriálny tvar podľa objemu.

$$p \cdot v = R \cdot T \left(1 + \frac{B'(T)}{v} + \frac{C'}{v^2} + \dots \right)$$

$$B'(T) = B(T)$$

$$C'(T) \neq C$$

.....

10. Príklady termických rovníc, stavu plynov

4. III. 1971.

Vedľa čisto empirických rovníc viriálnych ex. veľký počet rovníc založí na molekulárnych predstavách. Medzi nimi rovnica tohoto typu je r. Van-der Waalsova (1873):

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

$$R, a, b = \text{konst.}$$

b ~ objemová korekcia: zohľad. je v dôsledku pôs.

odpudivých síl medzi molekulami nemožno ani väčším tlakom zmenšiť objem plynu na 0.

Nemožno molekuly naliať ani lepiť na seba. Súvisí s veľkosťou neprekonalného potenciálu. Bariéru.

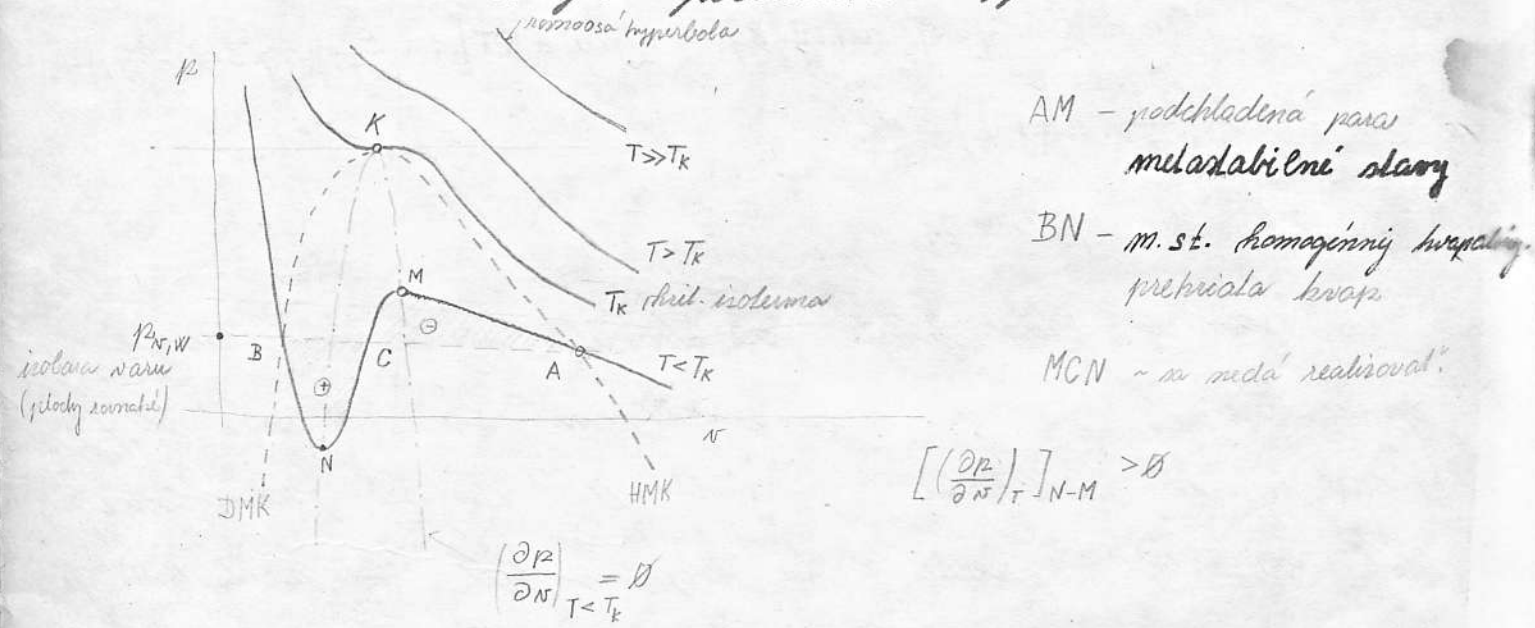
$\frac{a}{v^2}$ ~ tlaková korekcia: zohľad. príťažlivé sily medzi mol., v dôsledku ktorých je pomeraný tlak plynu

výsledný účinek nárazov mol. na steny nádoby (H. ind.) je menší než by sa prejavil, keby pole príťažlivých síl nebolo.

S klesajúcou hustotou máme najprv vplyv $\frac{a}{V^2}$ i potom b a rovnica prichádza na tvar C-M v.

VdW rovnica vysvetľuje správanie tekutín kvalitatívne správne. Namiesto aj možnosti prechodu od plynu ku kvapaline a vysvetľuje malú stlačiteľnosť kvapaliny. Vidíme to na priebehu izoterm VdW. v diagrame p, V keď ho porovnáme s d. riekaným potvrdne.

Rovnica nam. aj ďalšie javy, ktoré v skutočných látkach máme na istých podmienkach pozorovať.



Či. výsledky z VdW rovnice sa znova nemajú odchyľujú od skutočnosti. Tiež odchyľky sú veľmi malé v blízkosti skvapalňovania plynu a v okolí stavu kritického.

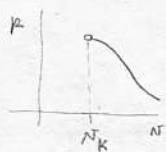
Okrem iného to u niek. látok je narušenie javom: asociácia molekúl. Pri veľkom zhutnení sa molekuly s nesymetrickým rozložením nábojov spojujú na 2 i viacnásobné komplexy, znižujú sa počet samostatne sa pohyb. molekúl. T. mol. asociácii je väčšia aj vodná para.

Tento ján sa snaží ďalšími rovniciami rešpektovať
 poradením väčšieho počtu konstant do rovnice stavu, prí-
 padne navedením premenných členov.

Berthelot (1899) $\left(p + \frac{a}{T v^2}\right)(v-b) = R.T$ $a, b \sim$ iné konštanty.

Redlich - Kwong (1949) $\left[p + \frac{a}{T^{0.5} v(v+b)}\right](v-b) = RT$

Wohl (1914) $\left(p + \frac{a}{T v(v-b)} - \frac{c}{T^{4/3} v^3}\right)(v-b) = RT$ $c \sim$ konst.



Pre izotermu v hr. bode dáva maximum (max. inf. bodu).
 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$; pre $v < v_K$ neplatí. (platí pre plyn. fázu)
 $v < v_K$

Beattie - Bridgeman (1928) $p v^2 = RT \left[1 + \frac{c}{v T^3} \right] \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)$

$v = \left(\frac{RT}{p} + \beta \right) (1 - \epsilon) - \frac{\alpha}{RT}$

$\alpha = A_0 \left(1 - \frac{a \cdot p}{R T} \right)$

$\beta = B_0 \left(1 - \frac{b \cdot p}{R T} \right)$

$c = \frac{C \cdot p}{R T^4}$

↓ $p \cdot v =$ konst. platí len pre C-M plyn

Rovnice, ktoré majú vyplývať skutočné stavové
 správanie látky sú složitější, čím väčší má byť
 rozsah ich platnosti. Tabuľky H_2O , ktoré pravdivo
 boli zostavené podľa Jue-ovej rovnice. Jej nákladom je
 V.d.W. rovnica, veličiny a, b sú nahradené složitými
 funkciami v, T . Konštanty v týchto f. boli vyšetrené
 v nálezoch podrobných meraní.

11. Konštanty st. rovníc a kritické parametre
 Redukovaný (generalizovaný) tvar rovnice stavu.

Pokiaľ počet konstant $R, a, b, c \dots$ neprevyšuje stupen
 objemu v rovnici stavu, môžeme ich vyj. pomocou

kritických parametrov p_k v_k T_k .

U rovníc 3 stupňa pre objem málo možno použiť analytické podmienky pre kritický stav:

$$F(p_k, v_k, T_k) = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_k} &= 0 && \sim \text{vodorovná dotyčn. v diagr. } p-v. \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_k} &= 0 && \sim \text{inflexný bod.} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{konštanty}$$

Mať sa dá použiť algebraická podmienka: v kr. stave vs. korene v rovnice stavu vyplývajú z koreň v_k m -násobný, keď rovnica je pre objem m -leto stupňa.

$$\left[(v - v_1)(v - v_2) \dots (v - v_m) \right]_k = (v - v_k)^m = 0$$

Túto rovnicu upravenú podľa mocnín objemu porovnáme s rovnako upravenou rovnice stavu.

Koeficienty pri rovn. mocninách objemu musia byť v oboch rovniciach navz. rovné. $\Rightarrow$ sústava n rovníc pre konštanty stavovej rovnice.

rovnica	R	a	b	c
V. d. Walde	$\frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}$	$3 p_k v_k^2$	$\frac{1}{3} v_k$	—
Berthelot	— " —	$3 p_k v_k^2 T_k$	$\frac{1}{3} v_k$	—
Wohl.	$\frac{15}{4} \frac{p_k v_k}{T_k}$	$6 p_k v_k^2 T_k$	$\frac{1}{4} v_k$	$4 p_k \cdot v_k^3 T_k^{3/2}$
Redlich	$3 \frac{p_k v_k}{T_k}$	$\frac{1}{0,26} p_k \cdot v_k^2 T_k^{1/2}$	$0,26 v_k$	—

Ked' takto vyj. konšt. doradíme maspiat' do priol.
st. rovnice, môžeme ju upraviť na prv. redukovaný
 tvar: $\phi(\pi, \varphi, \Theta) = 0$ $\pi = \frac{p}{p_K} = \frac{\text{ohravn. tlak}}{\text{krit. tlak}} \sim \text{reduk. tlak}$

$$\varphi = \frac{V}{V_K} \quad \text{reduk. objem}$$

$$\Theta = \frac{T}{T_K} \quad \text{reduk. teplota}$$

Je to bezrozmerný tvar príslušnej rovnice stavu,
ktoré mobs. riadne individ. veličiny.

Napr. redukovaný tvar rovnice Berthelot-ovej.

$$\left(\pi + \frac{3}{\Theta \varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}$$

Mnohosť takých upravených niektorých rovníc je nákladom
prv. velj. a korešpondujúcich stavoch.

Korešpondujúce stavy sú u chemických sústáv
číslych látok určité rovnakými hodnotami 2 nezávislých
redukovaných veličín.

$$\begin{array}{cc} A & p_A \quad T_A \\ B & p_B \quad T_B \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \frac{p_A}{p_{KA}} = \pi_A \\ \frac{p_B}{p_{KB}} = \pi_B \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{ked' } \pi_A = \pi_B \\ \theta_A = \theta_B \end{array} \quad \sim \text{sú stavy korešpondujúce.}$$

V korešp. stavoch vykazujú látky rovnaké stavové
správanie, keď ho vyjadríme pomocou reduk. veličín.

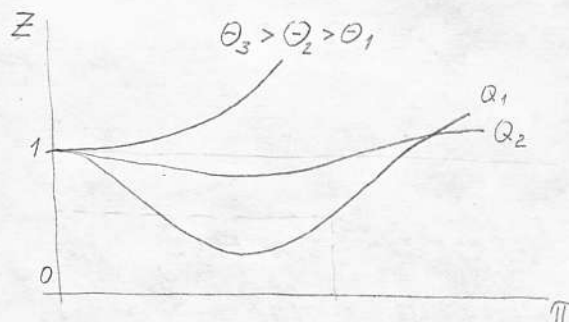
Táto veta sa pokusom potvrdzuje len približne.
Sloví to aj s: rôznorodé presnejšie rovn. stavu sa ne-
dajú upr. na redukovaný tvar.

Napríklad tomu je činnou pomôckou keď priol.
látky nebola ešte podrobne preskúmaná a poznáme
iba jej krit. parametre.

Tenima vyjadruje fyzikálnu podobnosť správania chemickéj sústavy. látok.

Na jej zákl. je vybudovaný tzv. generalizovaný kompresibilitný diagram, ktorý graficky má: pokusne získané závislosť kompresibilitného faktoru na redukovanom tlaku a n. teplote:

$$Z = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = f(\pi; \Theta)$$



III. ZMESI

8. III. 1971.

V technickej praxi procesy často sa uskutočňujú s látkovými sústavami, látkami, ktoré sú zložené z molekúl rovného druhu. Môžu byť tuhé fázy (napr. kovy), kvapalné roztoky (zmes éteru a vody), zmesi plynov.

Budeme sa zaober. zmesami plynov a roztokmi.

a. Zmes plynov - keď sa rovný stav zmesi uskutočňuje vypočítaním nad nadhr. oblasť vst. zložiek, takže riadna z nich nemá možnosť kondenzovať. Takom pr. možno zložiť v celej rozsah. oblasti stavov miešať v ľubov. pomere.

b. O paroplynovej zmesi hovoríme naproti tomu, keď niek. z jej zložiek má krit. temp. nižšiu ako teplotu okolia. Takáto zmes má sklon k kondenzácii pri ochladení a ko zmesi vyteká v podobe kvap. alebo tuhej fázy.

Množstvo ľahko odľahčy (pary) ^{v plynnú fázu} je zmesi obmedzené.

Napr. v atmosf. vzduchu prírodný H_2O je ľahko kondenzovateľnou látkou (predst. vlhkosť vzduchu)

V dvoch príp. predpokladáme, že v uzav. obore stavov mámo plynnú fázu látok, aj plynnú fázu zmesi ako celku, tu veľký chyby považ. na C-M plyn a se látky spolu chemicky nereagujú.

Zloženie zmesi. ^{Konzentrácia} Kondenzácia.

Molárna hmotnosť zmesi.

Látok ľubovoľnej zmesi je udané druhom a množstvom látok, resp. podielom na mm. zmesi, tzv. ou koncentráciou.

$$M = \sum_{i=1}^n M_i$$

$$N = \sum_{i=1}^n N_i$$

Hmotová koncentrácia

$$\xi_i = \frac{M_i}{\sum M_k} = \frac{M_i}{M} \quad (\sum \xi_i = 100\%)$$

Molárna koncentrácia

$$\mu_i = \frac{N_i}{\sum N_k} = \frac{N_i}{N} \quad (\sum \mu_i = 1)$$

Medzi týmito konc. exist. vz. ohl. na stavové správanie látok jednoduchoť vzťah. $M_i = m_i \cdot N_i$

$$\xi_i = \frac{M_i}{\sum M_k} = \frac{N_i \cdot m_i / N}{\sum N_k \cdot m_k / N} = \frac{\mu_i m_i}{\sum \mu_k m_k}$$

$$\mu_i = \frac{N_i}{\sum N_k} = \frac{M_i / m_i / M}{\sum M_k / m_k / M} = \frac{\xi_i / m_i}{\sum \xi_k / m_k}$$

Molárna hmotnosť zmesi:

$$m = \frac{\sum M_i}{\sum N_k} = \frac{\sum N_i m_i}{\sum N_k} = \sum \mu_i m_i$$
$$= \frac{1}{\sum \frac{\xi_i m_i}{m_i}} = \frac{1}{\sum \xi_i / m_i}$$

Mol. hmotnosť zmesi je indir. veličina, charakterizuje okamžitú zloženie danej zmesi.

Správanie zmesi plynov C-M

V rovnov. stave budú mať vs. zložky rovnakú teplotu, ktorá bude zároveň teplotou zmesi. $T_a = T_b = \dots = T$

Všetchny pohyblivostí molekul bude hádať rovná rozptýlená v celom objeme. $V_a = V_b = \dots = V_z = V$

Koncentrácia ľubov. zložky bude rovná v tomto objeme rovnako.

Kedyž sa koncentrácia zložiek nemení (chem. reakc., kondenzácia, pridanie) správa sa zmes ako číslo látka. Jej rovnovážny stav je určený 2 merateľnými veličinami. Iba jej indier. vlastnosti ($n = \frac{1}{p}$) molárna hmotnosť, γ , plynová konšt., ... sa musia vyčísliť z udaného zloženia.

2.1. Parciálne tlaky zložiek. Daltonov-Gibbsov zákon.

Keď malý kusok zmesi plynov správa podľa skúsenosti ako C-M plyn. Takže platí pre nich:

$$p = \frac{N \cdot R_N \cdot T}{V} = (N_a + N_b + \dots + N_z) \cdot \frac{R_N T}{V} \quad (a)$$

Každý sčítanec $\frac{N_i \cdot R_N \cdot T}{V}$ má význam tlaku. Označujeme ich (b) ako parciálne (čiastkové) tlaky príslušnej zložky.

Parc. tlak i -tej zložky zmesi je tlak, aký by táto zložka mala, keby pri teplote zmesi bola v objeme zmesi sama.

Rovnicu (b) možno ch. ako termichu rovnice stavu i -tej zložky zmesi C-M plyn. Rovnica (a) vyjadruje D-G zákon o additívnosti parc. tlakov.

Tlak zriedenej plynnej zmesi je daný súčtom parc. tlakov zložiek: $p(V, T) = \sum_i p_i(V, T)$

2.2. SÚVISLOSŤ PARC. TLAKOV A KONCENTRÁCIÍ.

Pre zložky v objeme zmesi platí: $p_i V = N_i R_N \cdot T = M_i R_i T$

Pre zmes ako celok, platí s použitím D-G ráčona

$$p V = R_N \cdot T \sum N_i = T \cdot \sum M_i \cdot R_i.$$

Podelením týchto rovníc získame:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{N_i}{\sum N_i} = x_i$$

$$\frac{p_i}{p} = \frac{M_i R_i}{\sum M_i R_i} = \frac{f_i R_i}{\sum f_i R_i} = \frac{f_i / m_i}{\sum f_i / m_i} = m \cdot \frac{f_i}{m_i}$$

$R_N = m_i R_i$

2.3. ŠPECIFICKÁ PLYNOVÁ KONŠTANTA ZMESI C-M PLYNV.

Pre zložku v objeme zmesi platí $p_i V = M_i R_i T$

Scitávaním týchto rovníc dostaneme podľa D-G ráčona.

$$p V = T \sum M_i R_i, \text{ čo možno písať v tvare:}$$

$$p V = M R \cdot T = R T \sum M_i \quad \text{a čím definujeme šp. pl. konš. zmesi: } R.$$

I porovnanie $M R = \sum M_i R_i$ vyplýva: $R = \frac{1}{M} \sum M_i R_i = \sum f_i R_i$

Platí aj vzťah: $R = \frac{R_N}{m} = \frac{R_N}{\sum m_i m_i}$

2.4. PARCIÁLNY OBJEM ZLOŽKY. AMAGATOV ZÁKON.

Parciálnym objemom naz. objem i-tej zložky pri teplote a tlaku zmesi:

$$\bar{V}_i \equiv \bar{V}_i(p, T)$$

$$\begin{matrix} p_x \rightarrow p \\ V \rightarrow \bar{V}_x \end{matrix}$$

Parciálne objemy zložiek, ktoré sa správajú ako C-M plyn dostaneme z rovnice stavu zložky:

$$p \cdot \bar{V}_i = N_i R_N \cdot T = M_i R_i T \quad (i = a, b, \dots, z)$$

Keď tieto rovnice predelíme rovnicou stavu celej zmesi: $p V = R_N T \sum N_i$
 $= R T \sum M_i$

dostaneme:
$$\frac{\bar{V}_i(p, T)}{V(p, T)} = \frac{N_i}{\sum N_i} = n_i \quad \sim \text{molárna koncentrácia}$$

$$\frac{\bar{V}_i(p, T)}{V(p, T)} = \frac{M_i \cdot R_i}{R \sum M_i} = \frac{f_i \cdot R_i}{R} = \frac{f_i \cdot R_i}{\sum f_i \cdot R_i}$$

Kedže suma $n_i = 1$; $\Rightarrow$ Amagatov zákon o aditivnosti parciálnych objemov:

Súčet parciálnych objemov v zried. plynnej zmesi dáva celkový objem zmesi:

$$\sum \bar{V}_i(p, T) = V(p, T)$$

Zákoný Amagatov a D-Gibbs-ov sú ekvivalentné ak ide o zmes C-M plynov. (Pri vyšších p, p neplatia súčasne)

Podiel: $\frac{\bar{V}_i(p, T)}{V(p, T)}$ môžeme chápať ako objemovú koncentráciu

i -tej zložky: w_i . V prípade C-M plynov je číselne rovná koncentrácii molárnej.

11.5. Hustota a šp. objem zmesi C-M plynov.

11. III. 1971.

$$\rho(p, T) = \frac{M}{V(p, T)}$$

a, Dané sú molové koncentrácie f_i

$$\left. \begin{array}{l} \sum V_i = V \\ \sum \frac{M_i}{\bar{V}_i} = \frac{M}{\bar{V}} \end{array} \right\} \Rightarrow \rho(p, T) = \frac{1}{\sum \frac{f_i}{\bar{V}_i(p, T)}} = \frac{1}{\sum f_i \bar{V}_i(p, T)}$$

$$\bar{V}_i = \frac{1}{\bar{n}_i} \quad \sim \text{parciálna hustota } i\text{-tej zložky.}$$

prí tom istom p, T pre vč. zložky ako aj pre zmes.

b, Súč. dané molarne, alebo objemové koncentrácie
 $w_i (= \omega_i)$

$$M = \sum M_i = \sum \bar{V}_i \cdot \bar{P}_i = \sum \bar{V}_i : \bar{n}_i \quad \sim \text{dos. do def. : } P = \frac{M}{V}$$

$$P(p, T) = \sum w_i \bar{P}_i(p, T)$$

$$P(p, T) = \sum \frac{w_i}{\bar{n}_i(p, T)}$$

c, Pomáme parciálne tlaky a spoločnú teplotu

$$P(p, T) = \frac{M}{V(p, T)}$$

Podľa def. parc. tlaku naučíme každú zložku pri vlastnom p_i a spoločnej T roztrhajú
 objem ako zmes pri tlaku celkovom.

$$V(p, T) = V_i(p_i, T)$$

$$P(p, T) = \frac{M}{V(p, T)} = \frac{\sum M_i}{V_i(p_i, T)} = \sum \frac{M_i}{V_i} = \sum P_i(p_i, T) = \sum \frac{1}{\bar{n}_i(p_i, T)}$$

Špecif. objem zmesi:

$$v = \frac{V}{M} \quad v(p, T) = \frac{1}{P(p, T)}$$

Podľa toho môžeme na výpočet previesť vč. vzťahy
 odvodené pre hmotnosť.

$$a, \quad \bar{n}(p, T) = \sum \xi_i : \bar{P}_i(p, T) = \sum \xi_i \bar{n}_i(p, T)$$

$$\bar{n}(p, T) = \frac{V(p, T)}{M} = \frac{V_i(p_i, T)}{M} = \frac{M_i \cdot \bar{n}_i(p_i, T)}{M} = \xi_i \bar{n}_i(p_i, T)$$

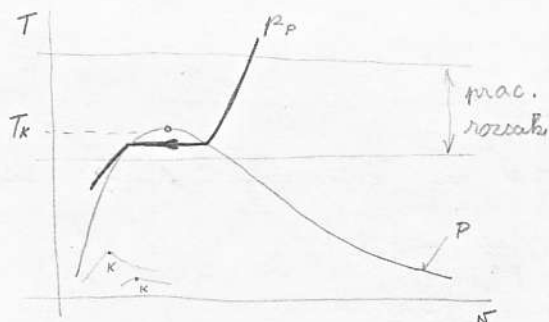
11.6. Záver: Každá z veličín zmesi $m, R, P = \frac{1}{v}$ charakterizuje
 individuálnosť zloženia danej zmesi. Potiaľ

sa ich zloženie nemení a ľubovoľným 1 z uvedených veličín
 vyjadríme dajú sa vč. vzťahy určiť z rovnice stavu, tak ako
 u čistého C-M plynu $p \cdot v = R \cdot T$

II. PAROPLYNOVÉ ZMESI.

Typickým predstaviteľom je atmosférický vzduch.

O paropl. zmesi hovoríme ak niektorá z jej zložiek má proti ostatným vysokú kritickú príp. bodnú teplotu, takže v prac. oblasti stavov môže kondenzovať alebo aj tuhnieť.



Táto zložka bez ohľadu na jej okam. obsah podlieha max. pracov. veľičinám, ozn. s indexom P.

Kvapka zmesi, ktorá po nameraní ostáva v pl. fáze je suchý plyn G.

Jeho zloženie sa nemeni. Hmotnosť paroplynovej zmesi:

$$M = M_G + M_P$$

Množstvo pary, plynnej fázy zmesi je obmedzené. Množstvo pary, ktorým sa zmes nasýti závisí na druhu suchého plynu, na d. pary na p, T zmesi.

Nadbytočná para kondenzuje, vytvára hmota, rozu, alebo krystalizuje, tvorí inervát.

Nasýtená paroplynová zmes (obstojí na daných podm. najv. množstvo pary) tvorí homogénnu plynú fázu, ktorej kondenz. bodná zložka P. je prílohou ako aj pre para. $x=1$

Hlavné nasýtené zmesi sú rozdelené medzi stavmi:

a.) nenásýtené zmesi (homog. plyná fáza, kde zložka P je prílohou ako prehriata para).

b.) presýtené zmesi, ktorá pozostáva najmä z 2 fáz:
z nasýtené zmesi ako plynnej fázy a z kvapalnej resp. tuhnej fázy samostatnej zložky P.

Prírodný hľad pary v pl. fáze paroplynovej zmesi je spravidla dosť malý. To nám dovoľuje považovať aj paru plynnej fázy zmesi za C-M plyn a považovať pre túto fázu ako celok Daltonov - Gibbsov zákon.

$$p(V, T) = p_G(V, T) + p_P(V, T)$$

Pri rovnakom p_i a spoločnej T sú objemný a tlakový podiel plynných fáz rovné rovnakým rovnakým a rovné objemu rovné pri celkovom p .

$$V_G(p_G, T) = V_P(p_P, T) = V(p, T)$$

nenasytovaná } nenasýtená
nasytovaná } nenasýtená
presýtená }

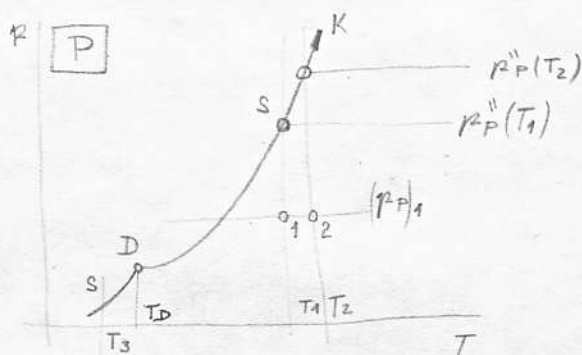
III.1 TLAK SYTOSTI - $p_P^* = f(T, p)$

Je najväčšia hodnota, akú môže vzduchový plynový zmes pri danej T mať par. tlak pary p_P .

Je daný druhom pary a teplotou zmesi a závisí aj od celk. p zmesi.

Pri menších p to môžeme zanedbať, a sa tlak sytosti brat priamo tlakom pary p pri danej teplote z tabuliek plynovej P .

$$p_P^* \approx p_{VP}(T)$$



Pri teplotách zmesi pod $T_3 < T_{DP}$ je $p_P^*(T)$ tlak na krivke sublimácie.

Pokiaľ je skutočný $p_P < p_P^*(T)$ - je zmes nenasýtená.

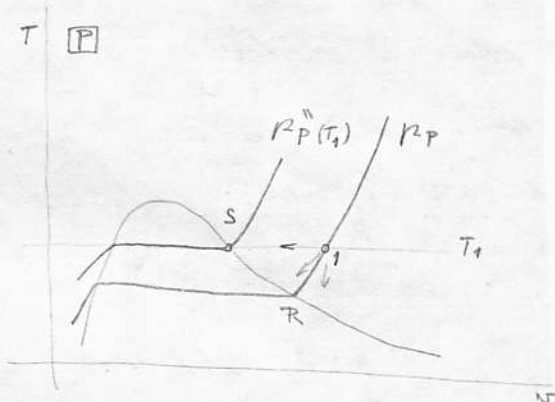
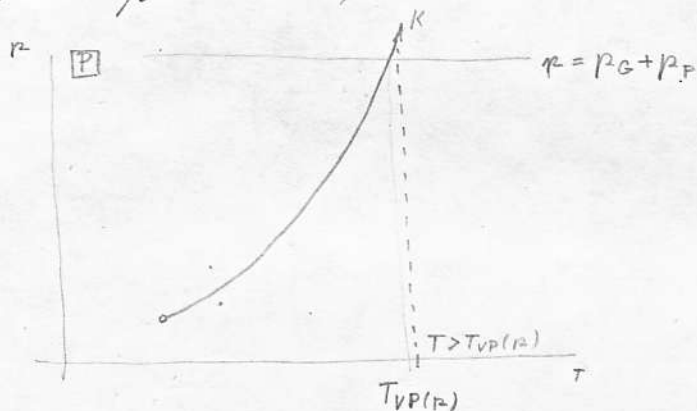
Ak $p_P = p_P^*(T)$ - je zmes práve nasýtená (nenasýtená zmes).

$p_P > p_P^* \sim$ nemôže nastať

Par. tlak p_P rastie jednak množstvom pary zmesi, jednak tlakom zmesi. Nasýtená zmes môže dostať, p_P sa môže stať tlakom sytosti aj s ochladením zmesi, pretože pri tom klesá príslušný p_P^* .

Pri teplotách $T > T_{VP}(p)$ nemôže zmes prirásť do stavu nasýtenia, pretože $p_P^* > p$

Ľuľvo. množstvo pary, aj para ako čistá látka ostane potom
 vzduchu prechádzajú a zmena je objemová (suchá) zmena plynu.
 (pri vzduchu pri $T > 100^\circ\text{C}$)



III. 2. Rosná teplota

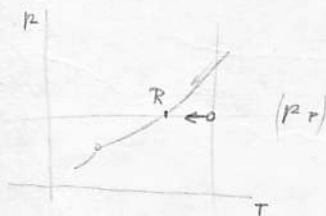
Polarizácia ochl. zmena pri konšt. zložení nemenní ani para
 hľadá pary, pokiaľ zmena ostáva nepresýtená.

Hľadá sa rovná však sa zmenšuje podľa hrúbky varu, prípadne
 sublimácie až sa napokon ustáli o p_p .

Tým sa zmena stane nasýtenou, ktor. je deničnou rovnou stavu R.
 Príslušná teplota je rosná teplota T_R . Je to teplota kondenza-
 cie zložky P ktorá podľa jej tabuliek prísl. para. hľadá p_p .

$$T_R = T_{NP}(p_p)$$

Resp. ak $p_p < p_{DP}$ potom rosnou tepl. je teplota sublimácie
 pary prísl. para. hľadá: $T_R = T_{sub P}(p_p)$



Pri ďalšom ochl. pod T_R už bude para
 začať kondenzovať (príp. sublimovať)
 a zvyšujúca sa plynná fáza zmena ostáva
 nasýtenou.

3.3 Veľičiny určujúce stav (obsah vlhkosti) paropl. zmesi.

Nedá mm. parý v pl. fáze p_p zmesi sa pri zmenách stavu má v dôsledku kondenzácie meniť, treba medzi neras. veličin, tuc. rovnor. stav, zahrnúť u pp. zmesi aj veličinu, ktorá udáva okam. stav. Byť sa to udáť o obsahu vlhkosti

Term. st. rovnica má teda tvar napr.:

$$N = N(p, T, \text{vlhkosť})$$

Pp. zmes má nemožno chápať ako čistú látku. Stavie pp. zm. monovite obsah vlhkosti sa dá vyjadriť odv. spôsobom
 gem. hmotový konc. parý: $f_p = \frac{M_p}{M}$ $f_g = 1 - f_p$

$$m_p = \frac{N_p}{N}$$

Je rovnakým najmä u vlhkeho vzduchu použív. iné veličiny.

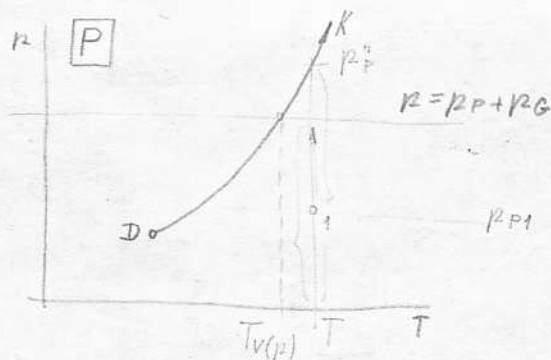
a, Relatívna vlhkosť - $\varphi = \frac{p_p}{p_p^*} \quad (T = \text{rovn.}) \quad 0 \leq \varphi \leq 1$

$p_p \sim$ parciálny tlak parý.

R.v. ako miera obsahu parý riešava ak $T > T_{vp}(p)$

$$p = p_g + p_p$$

pretože izobar - izoterm. vzhľadom zmeni parou na $p_p \rightarrow p$ (celk. tlak), ktorý je v takom prípade $p < p_p^*(T)$ takže rel. vlhkosť má limitu $\varphi < 1$, ktorú neprekročí aj keď v "zmesi" bude iba para.



$$\varphi = \frac{p_p}{p_p^*}$$

b, Parný obsah (vlhkeho vzduchu: vodný obsah)

$$d = \frac{M_p}{M_g}$$

$$kg/kg_g$$

$$0 \leq d \leq \infty$$

Pokiaľ je zmes nepresýtená, platí z definície parc. tlaku,
 že $V(p, T) = V_G(p_G, T) = V_P(p_P, T)$, takže:

$$d = \frac{M_P/V}{M_G/V} = \frac{M_P/V_P(p_P, T)}{M_G/V_G(p_G, T)}$$

pre C-M plyn potom z rovn. stavu
 Avogadrova a Dalton-Gibbsovho
 zákona dostaneme:

$$d = \frac{\frac{p_P}{R_P \cdot T}}{\frac{p_G}{R_G \cdot T}} = \frac{R_G}{R_P} \cdot \frac{p_P}{p - p_P} = \frac{m_P}{m_G} \cdot \frac{\varphi \cdot p_P''}{p - \varphi \cdot p_P''}$$

Valin 20.8.1977

Platí pre nepresýtenú zmes: $\varphi \leq 1$.

V stave nasýtenia: $d'' = \frac{m_P}{m_G} \cdot \frac{p_P''}{p - p_P''}$ [$\varphi = 1$]

d'' - udáva max. množstvo pary, ktorá pri danom p a $T \leq T_{\text{nas}}''$
 môže byť s hmotným kg suchého plynu prítomná v plynenej
 fáze zmesi. d'' - súč. má jednot. veličina. Zväčšuje sa
 s rast. T a klesajúcim p , zmes.

V presýtenej zmesi množstvo pary $M_G(d - d'')$ tvorí
 kvapalnú resp. tuhú fázu.

P. : Špeciálne pre vlhký vzduch je $\frac{R_G}{R_P} = \frac{m_P}{m_G} = \frac{18,016}{28,96} = 0,622$

c) Stupeň nasýtenia. (nepresýtenej zmesi)

$$\varphi = \frac{d}{d''}$$

parný obsah ...
 ku zmesi, ktorá pri tom istom p, T bola
 parom nasýtená.

Ked' dosadíme, bude pre C-M plyn:

$$\varphi = \frac{\frac{p_P}{R_P}}{\frac{p_P''}{R_P}} \cdot \frac{p - p_P''}{p - p_P} = \varphi \cdot \frac{p - p_P''}{p - \varphi \cdot p_P''} \leq \varphi$$

Je rovná, pri stave sytosti:
 $\varphi = \varphi = 1$.

U vlhkého vzduchu pri atmosf. podmienkach sa
 rozdiel $\varphi - \varphi$ da' zanedbať

3.4. ŠPECIFICKÝ OBJEM A PSEUDOŠPECIFICKÝ OBJEM PAROPLYNOVÉ ZMESI.

Veličiny, ktoré sú úmerné množstvu látky je u pr. zmesi výhodnejšie vzťahovať na M_G (suchý plyn.) Preto namiesto špec. objemu
$$N(p, T) = \frac{V(p, T)}{M_G + M_P}$$
 tu pracujeme pseudo - špec. objemom

$$N_{1+d}(p, T) = \frac{V(p, T)}{M_G} \quad \text{m}^3/\text{kg G}$$

Pretože platí: $(M_G + M_P) \cdot v = V = M_G \cdot N_{1+d} \Rightarrow$

dostávame:
$$N_{1+d}(p, T) = (1+d) \cdot N(p, T)$$

Os. špec. objem je podľa toho číselne rovný objemu zmesi, ktorá je zložená z 1 kg suchého plynu + d kg páry.

Objem kvap., resp. krytalyzovanej pary v presif. zmesi je zanedbateľný. Za objem zmesi môžeme teda brať objem samostatnej plynnej fázy.

a.) Podľa def. parc. tlaku je to nábov objem, ktorý zaujíma suchý plyn vďaka tomu

$$N_{1+d}(p, T) = \frac{V_G(p, T)}{M_G} = N_G(p_G, T)$$

Ked' použijeme st. rovnice C-M pre suchý plyn, bude:

$$= \frac{R_G \cdot T}{p_G} = \frac{R_G \cdot T}{p - \varphi \cdot p''_p}$$

pozor na relatívnu vlhkosť

b.) Iný vzťah dostaneme z Amagatovho ráčona:

$$\begin{aligned} V(p, T) &= \bar{V}_G(p, T) + \bar{V}_P(p, T) = \frac{M_G \cdot R_G \cdot T}{p} + \frac{M_P \cdot R_P \cdot T}{p} = \\ &= \frac{T}{p} (M_G R_G + M_P R_P) \sim \text{domeno } M_G \end{aligned}$$



pozor na celkový objem

$$N_{1+d}(p, T) = (R_G + d \cdot R_P) \frac{T}{p}$$

3.5 HUSTOTA P.P. ZMESI.

$$\rho(p,T) = \frac{M_G + M_P}{V(p,T)}$$

a) pre nenasýtenú zmes: $V(p,T) = V_G(p_G,T) = V_P(p_P,T)$; takže.

$$\begin{aligned} \rho(p,T) &= \frac{M_G}{V_G(p_G,T)} + \frac{M_P}{V_P(p_P,T)} = \rho_G(p_G,T) + \rho_P(p_P,T) = \\ &= \frac{1}{R_G \cdot T} \left[p - \varphi p'' \left(1 - \frac{m_P}{m_G} \right) \right] \end{aligned}$$

Keď $m_P < m_G$, potom $\rho(p,T) < \rho_G(p,T)$

vlhký vzduch je ľahší než suchý, pri tom istom p,T .

Keď poznáme parný obsah nenasýtenej zmesi:

b) uvažime, že: $\rho(p,T) = \frac{1}{v(p,T)} = \frac{1+d}{N_{1+d}(p,T)} = \dots$

3.6. PSEUDOSPECIFICKÁ PLYNOVÁ KONŠTANTA P.P. ZMESI.

Rovnicu stavu nenasýtenej P.P. zmesi môžeme písať v tvare

$$p \cdot M \cdot v = p \cdot V = (M_G + M_P) R \cdot T \quad (a) \quad \text{v ktorej } R \text{ je špec. pl. p. zmesi.}$$

alebo v tvare:

$$p M_G N_{1+d} = p \cdot V = M_G \cdot R_{1+d} \cdot T \quad (b) \quad [R_{1+d}] = \frac{p}{\text{kg}_0 \cdot \text{deg K.}}$$

Touto rovnicou definujeme ps. špec. plynovú konštantu P.P. zmesi.

Keď uvažime podľa toho, ako sme odvodili rovnicu.

$$N_{1+d}(p,T) = (R_G + d R_P) \frac{1}{p} :$$

$$p \cdot M_G \cdot v_{1+d} = M_G (R_G + d R_P) T \quad (c) \quad \text{dostaneme s porovnaním } b, c :$$

$$R_{1+d} = R_G + d R_P$$

$$\begin{aligned} \% \text{ podielu } \frac{(b)}{(a)} : \quad \frac{M_G \cdot N_{1+d}}{(M_G + M_P) \cdot v} &= \frac{M_G \cdot R_{1+d}}{(M_G + M_P) \cdot R} = 1 \Rightarrow \frac{R_{1+d}}{R} = \frac{M_G + M_P}{M_G} = 1 + d \\ &= \frac{N_{1+d}}{N} \end{aligned}$$

Podľa potreby môžeme odvodiť pre ps. óp. plynovník: R_{1+d} aj ďalšie vzťahy.

3.7. ZÁVER.

Ako vidieť, dajú sa pre jednoduché veličiny PP. ZM., aj pre zmesi plynov odvodiť rôzne výpočtové vzťahy. Nemalo by smysel sa ich chcieť učiť na pamäť, natoľko treba vedieť nasp. definície východisk. veličín, vzťahy a medzi ich platnosť.

Pre ps. plynovník D:G A	$\left\{ \begin{array}{l} M = M_G + M_P \\ R = R_G + R_P \\ V = \bar{V}_G + \bar{V}_P \end{array} \right.$	$V(p,T) = V_G(p_G,T) = V_P(p_P,T)$	$m_i R_i = R_N = \text{idem.}$
		$p_{P(G)} V = M_{P(G)} R_{P(G)} \cdot T$	
		$p_M \cdot M_G \cdot n_{1+d} = p \cdot V = M_G \cdot R_{1+d} \cdot T$	
		$p \cdot M \cdot n = (M_G + M_P) \cdot R \cdot T$	(pre repres. zmes:) $p_P \leq p_P'' \quad \varphi \leq 1 \quad d \leq d''$

P. Pre veľký vzduch bývajú veličiny p_P'' blízko súlosti, d'' parný obsah v slave súlosti; n_{1+d}'' ps. sp. obj. mas. zmesi, $\rho'' = \frac{1}{v''} = \frac{1+d''}{v_{1+d}''}$ v slave nasýtenia tabuľkované v záv. na T.

Tabuľky sa vzťahujú vždy na jediný tlak. Spravidla na priemerný atm. tlak. 1 bar. (1at, 760 Torr).

Môžeme ich so veľkou chybou použiť pri hľad. atmosférickom tlaku.

IV. I. VETA TERMODYNAMIKY

22. II. 1991.

41

Je 1. d. vyjadrením všeob. prírodného princípu o kvant. stálosti pohybu pri vs. premencích jeho foriem. Princíp zachovania energie. Energia sa chápe ako všeob. fyzikálna miera pohybu.

Iv. je náhľadom pre nastavenie energ. bilancii, ktoré sú východiskom pri riešení procesov v term. sústavách. Pojem en. zaviedla mechanika. Z nej poznáme užšiu podobu energ. princípu ako náhon zachov. energie mechanického pohybu. Podľa toho súčet kin. a pot. energie mech. pohybu izol. sústavy telies v konzervatívnom, nedissipatívnom poli sil je konštantný. V dyn. prúdenia tekutín: Bernoulliho rovnica.

Uvedená v. platí pokiaľ sa mech. pohyb nemenní prechom, ktoré patria k dissipatívnym procesom - na neusporiadany tepelný pohyb látkových častíc. V mech. vyplýva náhon zachov. mi energie ako dôsledok Newtonových náhonov.

Ako všeob. princíp týkajúci sa vs. foriem pohybu a ich premen sa vs. ož nudať odvodiť. Má sa vyplodiť na náhl. slúženosti len ako neráv. východisko. V. postulát. Do vývoji poznania sa k nemu dospelo postupným zisťovaním z číastkových empirických poznatkov z mat. riadnej výskl. spoločnosti, overených mnohými pokusmi. Správne energ. princípu je potvrds. súhlasom jeho teor. odvodením dôsledkov s pozorovanými skutočnosťami.

Oblasť en. princípu 1., i keď nie v presnej fyz. podobe vyplývali Lomonosov. Jeho práce vs. neboli všeob. známe, tak sa v jasnej formulácii dospelo v str. mechan. v ~40r. 19 st. [J. R. MAJER, HELMHOLTZ, JOULE]

Pre nás má význam vzťah medzi mech. poh. telies a tep. pohybom častíc. Z toho hl. boli pre 1. v. 19. st. rozhodujúce najmä úvahy Majera a pok. Joule.

Tieto pohyby prispeli k defin. ramielnutiu dovedy
umavanej Lathovej teorie tepla (fluidum). Podľa ktorej
bolo teplo neráčiteľnou látkou prítomnou v telách, ktorá
bola schopná "prechádzať" z telesa na teleso a vyrov-
návať tak ich teploty, ako sa vyrov. hladiny kvapa-
liny v spojinejch nád.

Energ. princípy - prevrat v prír. vedách: odstraňu-
júce pomenovanie javov a umelé vytv. prietrady
medzi nimi. Počila sa medzi prír. ved. predpoklady
vzniku dial. materializmu.

1. v. td. formulujeme pojem pojmov práca a energia.

Práca je spôsob akým sa mení rovnovážny stav sústavy.

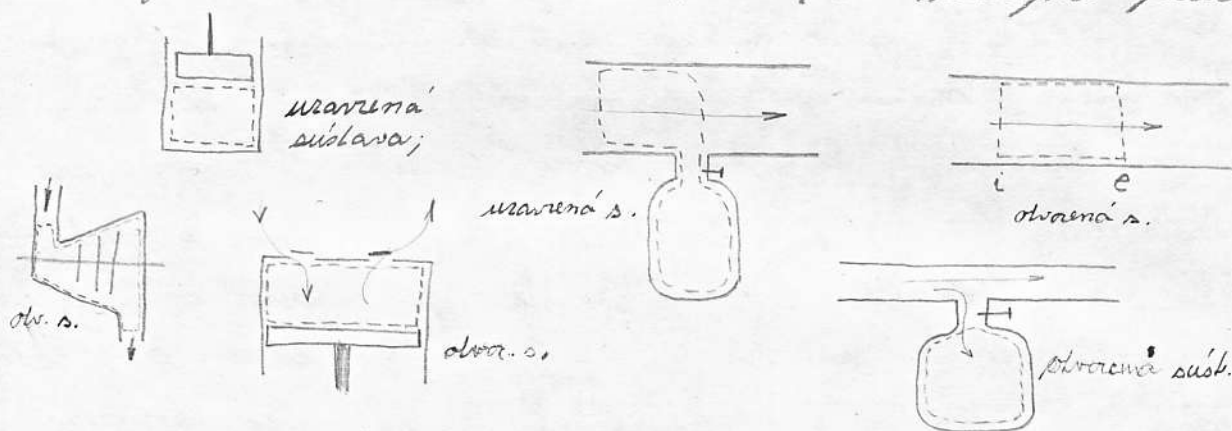
Vyplývajú prenos pohybu cez hranice sústavy: proces
vzáj. pôsobenia medzi okolím a sústavou na hraniciach
sústavy. Energia je všeobecná miera pohybu, spoločná
pre v. jeho kvalít. odlišné formy. V td. je mierou
oham. rázobu pohybu sústavy, vyplývajú teda stav sústavy.
Zmena energie sa vyvoláva prácou. Td. rozšírila mecha-
nický pojem energie o tzv. vnútornú energiu. Charakterizuj-
meu rázobu pohybu vnútri sústavy na rozdiel od energie
pohybu sústavy ako celku v poli vonk. síl. Td. prvej
veľ. je kvantita re. m. en. je skalovou veličinou,
alebo funkciou stavu sústavy.

2. Td. sústava podľa vlastností hraníc.

Dianie v makrosh. prírode skúmame v td. ako procesy
medzi vymedzenou sústavou a okolím. Ich náplňou
je všeob. prechod k rôznym formám pohybu zo súst.
do okolia (i opač.) konaním práce a prechod látky.

Tieto javy sledujeme vždy na hran. sústavy.

Podľa prístupnosti hraníc pre látku rozliš. sústavu uzavretú a otvorenú. Uzavretá sústava má hranice, ktoré látku neprípustia. Otvorená sústava má hr. ktorými prechádza látka.



V súvislosti s prístupom látky cez hranice hovor o hmotovej bilancii. Zostavuje sa na zákl. princípu zachovania hmoty.



$$dT: \quad \delta M_i - \delta M_e = dM \geq 0$$

$$dT = T_2 - T_1$$

$$\delta M_{i,e} \geq 0$$

otvor. súst.

integráciou:

$$M_i - M_e = M_2 - M_1 = \Delta M$$

Pri uzavretej sústave

$$\delta M_i, M_i = 0$$

$$\delta M_e, M_e = 0$$

$$dM = 0$$

$$M_2 - M_1 = 0 \rightarrow M_1 = M_2 = M = \text{konst.}$$

S látkou sa prenáša cez hranice sústavy aj pohyb, ktorý látka nesie. Je to mech. pohyb prúdu látky voči nehybným hraniciam, jednak tepelný pohyb látkových častíc.

Okrem toho sa cez uzavr. hranice môže prenášať pohyb konanej mech. a tep. práce.

Podľa dôležitosti vráť ex. hranice, ktoré v sústave konajú práce nenulového alebo aspoň odovzdávajú pohybnu prácu silne brzdia. Potom hovoríme o izolácii sústavy.

Td. sústava, ktorú možno ovplyvňovať napríklad dodávaním, či odberom látky, je izolovaná sústava.

Izolovanú uzavr. sústavu teda okolie nemôže nijako ovplyvňovať. (ani napríklad).

3. Proces a stavová zmena sústavy.

St. proces sme použili vo vým. rz. preobmenia medzi sústavou a okolím ako sled. na hraniciach. Jeho súčasťou je aj zmena vlastností samotnej sústavy, ktorú vyvoláva stavová zmena. Je to postupnosť stavov, ktoré sústava pri prechode od 1 rovn. stavu do 2. v procese vyskúša.

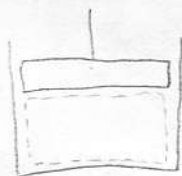
Tá istá stavová zmena môže byť vyvolaná týmto podstatne odlišnými procesmi. St. rz. je výpl. 2 predchod. tých žirov: 1. okolím naprúč. používaním rovnováhy sústavy. 2. nahorení samovolného obnovenia rovnováhy v nových podmienkach.

Vd. neusp. pokybu časť je sústava schopná vyrov. svoj tlak, teplotu, príp. aj chem. složení o p , T , a složením oholia na hraniciach. Počas tohto vyrovňovania vlastností prech. sústava nerovnov. stavmi a len postupne speje k novej rovnováhe. Vyrovňovacie pochody prebiehajú nvyčajne dosť rýchlo. Keď sa pri tom podmienky, ktoré vyvol. oholia na hraniciach menia spojit a dostatočne pomaly (vzhl. k vyrov.) stačí sa nim sústava pomerne dobre prispôb.

V medzerom príp. možno uvaž. o idealiz. modeli príslušnej stavovej zmeny o tzv. kvázirównovážnej zmene.

V nej sústava ako keby prechádzala od nač. do konca iba rčnými rovnov. stavmi.

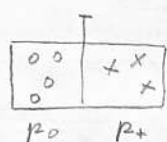
Tv. zmena stavu je plynulá postupnosť stavov sústavy, z ktorých každý sa len zanedbateľne líši od stavu td. rovnováhy ako ju určujú okarné podmienky oholia na hraniciach.



každý poloh odp. urč.
rovnov. stav.

Kv. r. zmenu na radiál' od nerovnovážnej močiny Id.-y. podrobne sledovať a v stav. diag. sústavu znázorniť ľubov. ľubým radom bodov.

Kv. r. -y model vša. nepistruje pre st. zmenu pri kt. sústava nerých. z rovnov. stavu.



keď $p_0 = p_+$ — koncent. sa vyrovnáva.

[Zmena stavu v. sústavy má byť kv. rovnováha? —]

4. Mechanická a tepelná práca

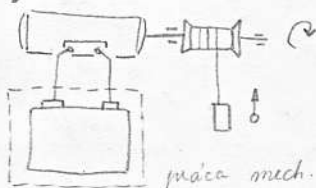
V mech. sa pojem práca vzť. len na procesy pri kt. telosť vzájomným pôsobením pri besprotv. styku alebo prech. silových polí menia obzr. polohu a rýchlosť premiestňovania či rotácie. Práca teda znadá prenos m. pohybu medzi telami a vzr. zmenu rozlohy m. pohybu 1-ho telosť. telosť na úkor 2-ho.

V pružnosti sa už hovorí o príp. body konanie mech. práce telom, či proti telu vyvoláva zmenu jeho vnút. stavu. Podobne treba konať prácu pri prem. st. náboja proti sile elmag. polia, prácu na magnetizácii telosť, na prech. el. odporu vodiča, na zmenu objemu plynu atď. Spoločným prvkom týchto proc. je že ide o odovzd. nejakej mohr. usmernenej formy pohybu medzi aspoň 2 mat. objektami proti smeru. silovému odporu. Vša. také procesy možno podľa skúš. redukovať na ten istý výsledok na dráhové pôsobenie sily; čiže na mech. prácu.

Id. preto jednotne pojednáva o vša. procesoch ľahko druhu, much ide o prech. silového odporu ľubov. fyzikálnej podstaty, ako o mech. práci. Čapí ju vždy ako prácu vymedzenej Id. sústavy proti okolia.

Mechanická práca sústavou proti okolím je každý proces na hraniciach proti súst., ktorý aspoň princípálne sa dá vyjsť na odtrhnutie súst. proti grav. sily tak, aby to bol jediný jeho účinok v okolí.

Vetšou časťou to. def. mech. práce máno teda merat' on. spôsobom: súčinom aktívnej sily presúvanej sily a dráhy - posunutia.



práca mech.



práca nemech. (tepelná)

Otvorom konania mech. práce sa vs. makroskopickí telesá môžu vypl. aj v dôsledku toho, že majú rozdielnu teplotu. Toto porovnanie, ktoré už mechanika neposkytuje, sledujeme tak isto na hraniciach sústav. Nez. ho tepelnou prácou.

Tepelná práca je neuporiadkanou formou odovzd. pohybu medzi súst. a okolím. Ide o prenos neusp. tep. pohybu priamym spôsobom pri srážkach častíc alebo elmag. žiarení.

T. pr. je výraz na on. výsledného, kolektívneho makrosc. javu týchto jednotlivých nebudateľných mikrosk. javov.

Mechanická tep. pr. ako makrosk. pozorovateľný jav, má svoj spoločný stránku: kvantitatívnu rovnosť, ktorá ich spája s 1. V. zd. Začiatok sú však kval. odlišní čo vyplýva z 2. Vzd.

Výrazom kval. rozdielu je v našej def-i mech. práce slovo jediný. Vyjadruje skúsenosť, že konanie tep. práce samo o sebe mech. efekt nedáva alebo sa na mech. efekt medzi úplne bez zvyšku previesť, bez prídavných účinkov.

5. Veľkosť mech. práce.

Mech. pôsobenie medzi súst. a okolím kvant. hodnotíme fyz. veličinou zvanou veľkosť mech. práce: A, L

Veľkosť m. pr. je mierou pre množstvo odovzdaného pohybu. V prípade masív def. je možno vyj. ako súčin sily ľahie a dráhy rávaia v procese v ktorom by zdvihnutie rávaia proti odporu grav.-e bolo jediným výsledkom pôsobenia.

Hlavnou m.mai. jednotkou m. práce je: $[A] = N \cdot m \equiv J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$

$$1J = 1Nm = 1Ws$$

Vedľajšie ~~ráč.~~ jednotky sú násobky a desiatky joule a okrem toho kJm

$$1kJm \approx 9,80665J$$

$$1kcal \approx 4186,8J$$

invalthodina

$$1Wh \approx 3600J$$

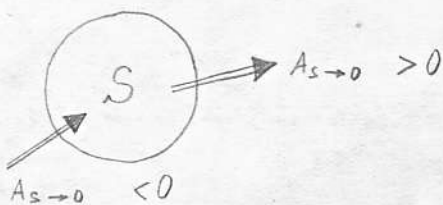
O alg. hodnotu veľkosti m. práce platia v slojarskej št. tieto vyjm. dokady:

a, o veľkosti mech. práce dôsledne hovoríme ako o práci konanej sústavou proti okoliu. $A \equiv A_{S \rightarrow 0}$

V tom istom procese by veľkosť m. pr. A' branej ako práca ok. proti Súst. bola vyjadrená tým istým číslom len s opačn. znamienkom. $A'_{0 \rightarrow S} = -A_{S \rightarrow 0}$

b, veľkosť m. práce sústavy klauj úč. by sa na ráv. n okoli mohlo zdvihať (čo značí zmeni. násobky pohybu n S; a revies. n okoli) je vyjadrená $\oplus$ číslom. $A_{S \rightarrow 0} > 0$

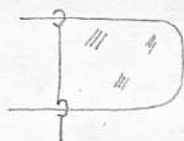
Kap. číslom, s opačným prup, keď sa ráv. pohybu n S. mech. pôs. n v. na istu okolia (ráv. by klesalo) je veľkosť mech. pr. vyjad. $\ominus$ číslom.



6. Objemová mech. práca uzavretej sústavy

Až na ďalšie budeme stále hovoriť o uzavr. S.

Podľa toho, akého druhu sú objekty, tvor. Id. S môže S. konať $\oplus$, či $\ominus$ mech. prácu silami rovnij fyzik. povahy.



Hovorme o rozširobných silách.

Ku každému druhu sily pritom prid. celkom určitá veľičina, ktorej veľičina vyplýva z úlože rozš. posunutia.

Aj keď sila a priradení posunutia nemusia v skut. mať jednotku sily resp. dĺžky, predsa dávajú súčin, ktorý má jednotku práce. Hov. o konjugovaných dvojiciach.

(^{priradení} priradených veľičín) : tlak $\times$ zmena objemu $\frac{N}{m^2} \cdot m^3$

moment sily $\times$ uhol natočenia $N \cdot m = J$

elektr. potenciál $\times$ množstvo náboja $V \cdot As = Ws$

Všeobecne: $\delta A_i = -X_i \cdot dx_i$ / $X_i \sim$ pomaňaná sila
 $dx_i \sim$ proti nej vyvol. posunutie

Id. svetlona koná mech. prácu predovš. ako mech. teleso, pri zmene rýchlosti a polohy.

V Id. úlohách však máme S, výčapne nehybnú a práca súvisí so zmenou jej vnút. stavu.

Pre uzavr. svetlona, ktorú tvorí stlačiteľná látka, je potom charakt. mech. pôsobením práca pri zmene objemu sústavy, objemová práca. Uvaž. aby na hraniciach vzn. dif.-y rozdíl medzi p_s a p_o : $p - p' \gtrless 0$

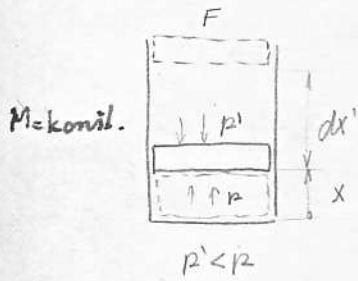
a sústava bude meniť svoj objem a tým aj polohu okolitých telis, tak aby sa tlakový rozd. likvidoval a ustálila sa rovnováha v nových podmienkach.

Zmena objemu S je pri tom určite opačná než zmena objemu okolia: $dV = -dV'$

Ak sa objem súst. zväčšuje hovoríme o expanzii.
Naopak hov. o kompressii: $dV < 0$

6.1. Objemová práca ^{sústavy} práce pri expanzii

Uvažujme ako t.d. sústavu s ťahom vo valci o priemerom, ktorý množstvo je konštantné.



Nech sa tlak p' zo strany okolia stane menším než rovnovážny tlak sústavy p . Aby sa tento tlakový rozdiel prerušil, bude sústava expandovať.

Premáhajúc na pohybtl. hranici silový odpor: $p' \cdot F$ vykoná na elementárnej dráhe dx' mech. prácu: $\delta A_{s \rightarrow 0} = -p' F \cdot dx'$

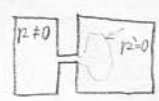
Pričom zmenší objem okolia o $dV' = F \cdot dx'$: $\delta A_{s \rightarrow 0} = -p' dV'$
 $dV' = -dV$; $\delta A_{s \rightarrow 0} = +p' \cdot dV$

Pri zmene objemu sústavy z V_1 o konečný rozdiel na $V_2 > V_1$, bude veľkosť objemovej práce daná súčtom elementárnych prác

$$A_{s \rightarrow 0} = \int_{V_1}^{V_2} \delta A_{s \rightarrow 0} \quad A_{s \rightarrow 0} = \int_{V_1}^{V_2} p' \cdot dV = \int_1^2 p' \cdot dV > 0$$

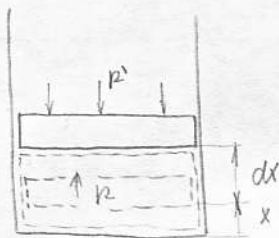
Objemová práca sa značí: L

Objemová práca je 0 keďže, $dV = 0$ ~ isochorická zmena



b, keď sa expanzia deje bez odporu: $p' = 0$

6.2. Veľkosť objemovej práce pri kompresii.



Ked' tlak okolia $p' > p$ (normov. tlak sústavy) bude sa sústava komprimovať.

Premáhajúce silový odpor $p \cdot F$ vykoná' ohodli proti s. pri element. posunutí pohyblivých hraníc mechan. prácu:

$$\delta L_{0 \rightarrow s} = -p \cdot F \cdot dx = -p \cdot dV > 0$$

$$\delta L_{s \rightarrow 0} = -\delta L_{0 \rightarrow s} = +p \cdot dV < 0$$

Pri kompr. S po konečný rozdiel objemov:

$$L_{s \rightarrow 0} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_1^2 p \cdot dV < 0$$

Môjmo pisať: exp.: $L_{s \rightarrow 0} = M \int_1^2 p' dV = M \cdot l$

$$= N \int_1^2 p' \cdot dV_N = N \cdot l_N \quad / l_N \sim \text{molárna obj. práca}$$

$$= N \int_1^2 p' \cdot dV_r = N \cdot l_r$$

Pozn. Míchky sme predpokl. premáhajúci tlak na celú plochu pohybl. hraníc normatív. (Tlak sa potom môže meniť len s polohou hraníc v priebehu stavovej zmeny).

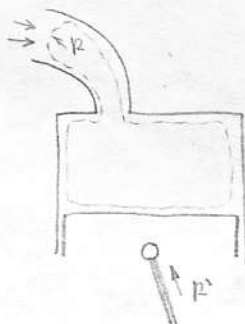
Všobecnne sa vs. každý element dF hraníc môže posúvať proti inému tlaku, potom bude napr. pri expanzii element. obj. práca:

$$\delta L_{s \rightarrow 0} = -d\vec{n} \cdot \int_F \vec{p} \cdot d\vec{F}$$

$d\vec{n} \sim$ posunutie hraníc v smere normály

$$L_{s \rightarrow 0} = - \int_{m_1}^{m_2} \left(\int_F p' \cdot d\vec{F} \right) \cdot d\vec{n}$$

Pr.



6.3. Objemová práca pri kvázirvnovážnej zmene stavu – absolútna mech. práca –

Pri kv. rovn. zmene stavu predch. sústava prechádza radom takmer rovnovážnych stavov, to zn. okrem iného, že medzi vstúp. premennými tlakmi premákaným a pomáhajúcim sa udrži. stále iba diferenciálny rozdiel nutný na porúvanie hraníc.

Ak ho zanedbáme, môžeme obj. prácu pri kompr. aj pri extp. počítať o tlakom sústavy.

$$\left. \begin{array}{l} \text{kvázirvn.} \\ \text{zm.} \\ \text{tlaku} \end{array} \right\} \begin{array}{l} L_{\text{exp}} = \int_1^2 p' \cdot dV \\ L_{\text{komp}} = \int_1^2 p \cdot dV \end{array} > L = \int_1^2 p(V) \cdot dV$$

Takto def. veličinu max. absol. mechanickou prácou.

6.4. Rovnica stavovej zmeny.

Na integráciu. $p' \cdot dV$, $p \cdot dV$ potrebujeme poznať vzájomnú súvislosť p' resp. p a objem V počas stavovej zmeny. O jednom. súvislosti týchto veličín sa dá hovoriť spravidla len pri zmene kvázirvnovážnej.

Okamžitý tlak sústavy p , ktorý nadopúja premákaný odpor je v takom príp. daný jedinou hodnotou pre celý objem S -y podľa jej rovnice stavu: $p = p(T, v, \dots)$

Ked' predpíšeme urč. priebeh zmeny stavu, obmedzíme tým vzájomnú súvislosť veličín, určujúcich stav, takže sa stavu napr. $T = T(v)$ a so d. rovnice stavu $p = p(v)$

Tento vzťah je rovnicou kvázirvn. stav. zmeny, premenných p, v

Musíme ju popísať ak máme integrovať výťah p.dV.

Odvodíme ju z podmienky, ktorá charakteriz. urči. proces tak, že nezávislé premenné vplyvujeme pomocou rovnice stavu. Je to rovnica čiary, ktorá znázorňuje kv.v. stavovej zmeny v diagrame: p, V.

V našich úlohách sa zrelujeme výťahy s týmito rovnicami stavovej zmeny:

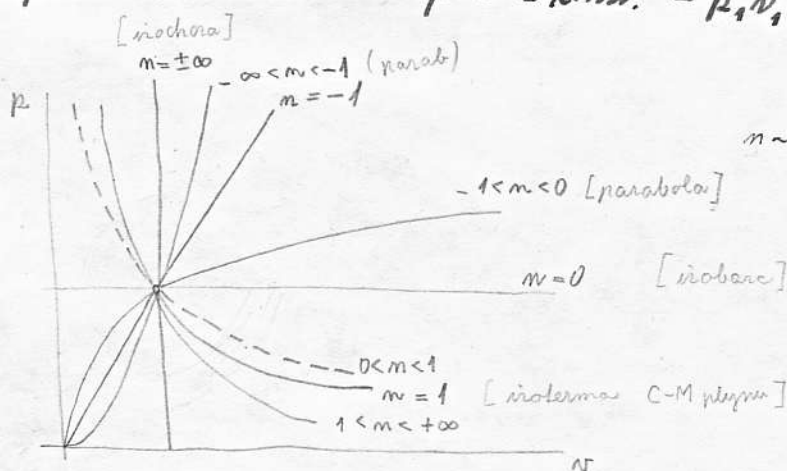
izochorická st. zmena: $V = \text{konst.} = V_1 = V_2$

izobarická st. zmena: $p = \text{konst.} = p_1 = p_2$

polytropická rovnica: $p \cdot V^m = \text{konst.} = p_1 V_1^m = p_2 V_2^m$

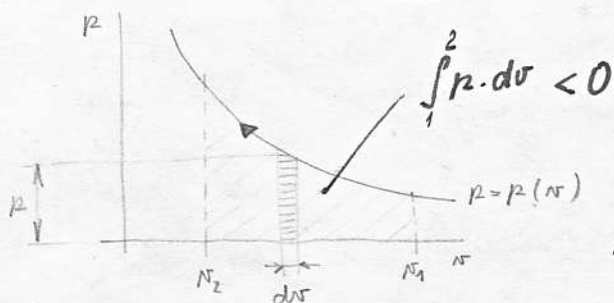
$m = \text{konst.}$
 $-\infty \leq m \leq +\infty$

polytropy:

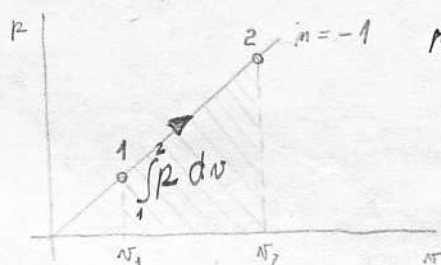


$m \sim$ polytropický exponent.

Veľkosť absolútnej mech. práce (len na kv.vom. zmene!) máme znázorňovať ako plochu pod čiarou st. zmeny $p = p(V)$ v diagrame p-V.



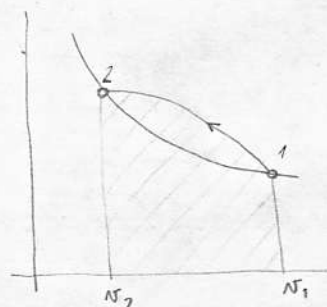
$V_2 < V_1 \sim$ kompresia



$V_2 > V_1 \sim$ expanzia

Veľkosť abs., alebo objímovej a hmotnej práce závisí všeobecne nielen od krajných stavov, ale od celého priebehu st. zmeny. Veľkosť práce je procesová (mie stavová) veličina.

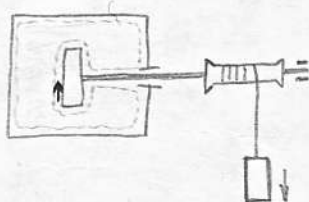
Z toho dôvodu použív. aj pre dif. veľkosť symbol. δ .



7. Trecia (disipatívna) práca.

Okrem objímovej práce proti tlaku, ktorý sačty pôs. + na hranice, možno rovn. stav látky s s. zmeniť mech. pôsobením aj bez zmeny objemu: prácou proti odporu trecích síl, ktoré pôs. v rovine hraníc. Hov. o trecij práci. L_R

Trecia práca sa hmot. napr. pri miešaní tekutín:



Trenie vo viskóznjej tekutine kladiť odpor otáčaniu dosky, miešacky a tým určiť. preroz mech. pohybu na látku v sústave.

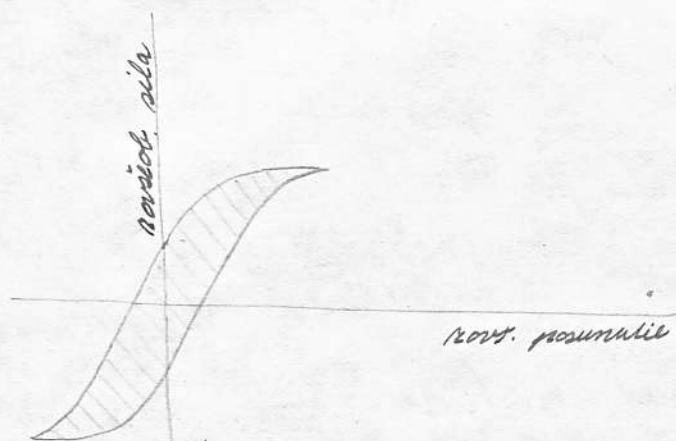
Mech. práca proti týmto trecím silám je udaná veľkosťou trecij práce L_R .

Ked' sa miešajúce zložky, mech. pohyb nepochoz. zmieša: trenie včís. jeho premenou na neusp. tep. pohyb molekúl a tekutina sa zohreje. Hov, že účinnom. premená došlo k disipácii (rozptýleniu) prír. matrosh. usmernej. formy pohybu na neusp. formu.

Disipatívna premena pohybu nastáva aj po potlačení. suphou látkou v nádobe, pri prechode el. prúdom ohm. odporom. pri nepružnej def. telies, pri magnetizácii látok, pri každom usmerení.

pohybu, ktorý sám proti sebe vyvoláva pôsobenie nasítnych odporov.

Vš. tieto javy, pokiaľ súb. vo vymedzenej l.d. sústave, hodnotíme veľkosťou trecej práce.



veľkosť hysterézy slúchy je úmerná (plocha) trecej práce.

Treca práca sa vyjadruje objím:

- Je práca proti odporom vyvolaným ať samostatným pôsobením (Napn. trenie)
- Má na sústavu rovnaký účinok, ako keby sme sústavu priviedli do styku s teplejším okolitým telom.
- Je pôsobením jednonerným. Treca práca máno náobu pohybu v sústave len zväčšiť, a zmenšiť nie. Takže vždy je $L_{R \rightarrow 0} \geq 0$

Sústava nemôže sam. prijatý pohyb uť bei zmeny svojho objemu do okolia vrátiť v pôv. mechanický podobe. A keď aj objím zmení (exp. kontr. exp.) nemôže do okolia celí množstvo mech. pohybu, ktorý predtým trením prijal.

8. Celková veľkosť mech. práce.

55

Výsledná veľkosť mech. práce $s \rightarrow \sigma$ je algebraický súčet prác, ktoré sa pri zmene stavu súst. z 1. do 2. proti vs. silám na celej ploche hraníc vykonali:

$$A_{s \rightarrow \sigma} = L_R + \sum_{i=1}^{i_2} - \int_{x_{i1}}^{x_{i2}} X_i \cdot dx_i$$

Pre uzavretú, nehybnú sústavu so stlačiteľnou l., ktorá je elektr. a magn. neutrálna, sa tento súčet redukuje na objemovú a treciu prácu: $A = L + L_R$

Pri idealizovaní zmene stavu kv. rovn.-ej je veľkosť práce na zmenu objemu daná kv. absol. mechanickou prácou. $A = \int_1^2 p \cdot dV + L_R$

V ideálnom prípade sa na procese neprodujú žiadne disipat. pochody. Taký proces nazýv. vratný (reverzibilný). $A_{rev} = \int_1^2 p \cdot dV$

V skutočných procesoch je mech. práca $A \leq \int_1^2 p \cdot dV = A_{rev}$
 $p = p(\sigma)$

9. Adiabatická izolácia l.d. sústavy

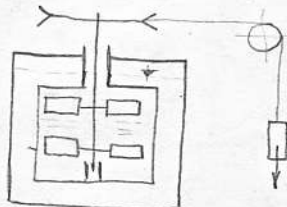
29. III. 1971

Zmena rovnov. stavu uzavr. sústavy možno náob. vyvolať mech. aj tepelným pôsobením. Idealizáciou hraníc ktoré tepelným pôsobením prechádzajú prichádza k pojmu adiabetickej izolácie:

Adiabatické sú také hranice, ktoré dovolujú zme- niť rovnov. stav uzavr. sústavy jedinú mech. prácou. Procesy s adiab. izolovanou súst. ozn. ako adiabatické procesy.

10. Prvá veta termodynamiky:

Experimentálny emp. náhľad tvely nachádzame okrem iných v Jouleových pokusoch. Zohrievať v kalorimetri, na podmienok. takmer adiabatických rodu a iné hvezpalinykovaním trecij, mechanickej práce, padajúceho závažia.



Zistiť tu isté princípy, ako vyvolať porobenie teplejšieho tela. Potvrdiť tak správnosť Mayerových úvah o kvant. rovnocernosti "práce a tepla".

definovanými jednotkami kcal a kpm. Zistiť číselný vzťah medzi nezávisle

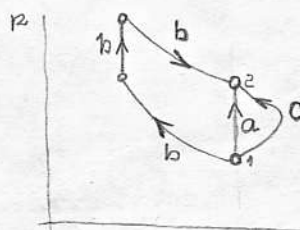
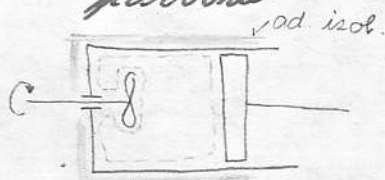
Poznatky Jouleových pokusov možno nieob. vyjadriť: Na tú istú sumu stavu danej látky v adiabat. stave treba vykonať bez ohľadu na spôsob vždy rovnakú výkonnosť mech. práce.

$$4186,8 \text{ J} = 1 \text{ kcal.}$$

10.1. Podulát tvely Id.-y. Vnútornej energie.

Vo všeobecnosti uzavretú sústavu odd. od okolia adiabat. hranicami, ktorá a, je ako celok nehybná b, medoch, v nej k chem., ani jadrovým premenám.

Kvôli 2 rovnovážne stavy 1, 2, tejto sústavy. Medzi nimi uchováujeme rad procesov z 1 do 2. Sústava je adiabat., takže sa pritom môže uplatniť len mech. pôsobenie.



Jouleove pokusy a vs. skúsenosť nás o týchto procesoch oprávňuje vysloviť tvrdenie, ktoré prijíme na vyššíchoví postulát tvely Id.-y.

Výsledná veľkosť mech. práce, ktorú vykoná uzav. adiab. sústava pri prechode medzi danými rovnovážnymi stavmi závisí len na druhu sústavy a na krajných stavoch.

$$A_{1,2 a} = A_{1,2 b} = \dots = A_{1,2, \text{adiab.}}$$

Za uvedených podmienok veľkosť mech. práce je urč. len pomocou veličín, ktoré v procesoch súvis. radiatocný a kon. stav sústavy.

To dovoľuje nazvať pam. mech. práce adiab. sústavy definovať aj istú funkciu týchto veličín - f. stavu.

Veta o exist. vnút. energie s.

U uzavretej mechanicky sústavy prítomná istá vlastnosť, ktorú možno vyj. vidiev. f-ou stavu druhu, že rozdiel ich hodnôt v 2 rovnov. stavoch je urč. veľkosťou mech. práce, vykonanou sústavou pri ľubov. adiabatickom procese medzi týmito stavmi. Túto f.-u $U = U(T, V, \dots)$ nazývame vnútornou energiou a def. takto:

$$U(T_1, V_1, \dots) - U(T_2, V_2, \dots) = U_1 - U_2 = A_{12} \text{ adiab.}$$

Pri elementárnom adiabatickom procese medzi mechan. blízkymi stavmi bude def.-á vnút. energia rovnícou:

$$-dU = \delta A_{\text{adiab.}}$$

Mladnú mech. prácu δ proti 0, ktorá máči prenos pohybu zo sústavy do okolia, spájame uvedenými rovnicami so zmenšením vn. energie sústavy. Vnútorná energia teda môže charakterizovať okamžitú rýchlosť pohybu v sústave.

Uvedenou vetou je definovaná len zmena vnút. energie. V hodnote vn. energie pri urč. stave sa teda objaví integračná konštanta ktorá ani 1, ani 2 v. neurčuje. Potiaľ počítame s rozdielmi vn. energie, netreba so o nej zaujímať. To on. že v danej sústave máme v ľubov. stave $(T_0; V_0; \dots)$ dohodou priradiť ľubovoľnú hodnotu vnút. energie U_0 a potom vn. energia v každom inom stave bude

definovaná vzťahom : $U = U_0 - A$ adiab. / $A_{ad.} \sim$ práca vyb. sústavu pri prechode do 2 stavu.

Vn. energia, tak ako objem alebo mech. práca je súmerná hmotnosti sústavy. Môžeme hovoriť o špecif., molarnej, molárnej vnút. energii.

$$U = M \cdot u = N u_N = N \cdot u_r$$

Vn. energ. sústavy skladajú sa z pod sústav $A, B, \dots$ je súčet vn. energií pod sústav : $U = U_A + U_B + \dots + U_Z$.

Pozn.: Na základe nášho postulátu možno definovať aj celkovú energiu sústavy, ktorá sa skladá z vnútornej energie, z kin. energie mech. pohybu S , ako celku a z pot. energ. S v silovom poli okolitých telies. $E = U + E_k + E_p$.

Kedže predpokl. uzavretú sústavu, je pre ňu zmena kin. en. mech. pohybu, aj zmena pot. en. S ako celku : $\Delta E_k = \Delta E_p = 0$.

10.2 Veľkosť tepelnej práce.

Zbavme našu sústavu adiab. izoláciu. Keďže, sú teraz pri každom procese z 1 do 2 medzi vopred danými rovnov. stavmi vykoná mech. prácu inej veľkosti a zároveň rovnú od adiabatickej práce. $A_{12,a} \neq A_{12,b} + A_{12,adiab.}$

Pri ľubovoľnom z týchto procesov teda platí :

$$A_{12,a} - A_{12,ad} \neq 0 \quad \text{čiže} \quad A_{12} + \Delta U \neq 0$$

príčom zmena vn. energie, ktorá je f. stavu je medzi danými stavmi vždy tá istá. Numerický rozdiel $A_{12} - (U_1 - U_2) \neq 0$ mohol teda na našich podmienkach vzniknúť len tak, že okrem mech. práce, ktorú sme sledovali sa cez hranice sústavy dostal pohyb iným spôsobom. Toto pôsobenie nazveme pôsobením tepelným. Jeho mierou bude veličinaovaná veľkosť tepelnej práce Q_{12} definovaná ako : $Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12}$

Pri elementárnom procese, medzi 2 blíz. stavmi:

59

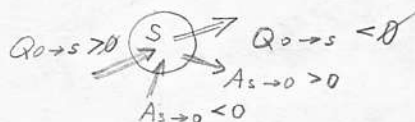
$\delta Q = dU + \delta A$. — sú rúhl. matematickým
vyjadrením 1. vety Id.-y. O veľkosti tepelnej práce si treba
uviesť:

a., mech. práca A_{12} závisí na celom procese
mena m. en. dU len na krajných stavoch.
Práca Q je procesovou veličinou. ($\Rightarrow$ zm. δQ)

b., mech. práca $A_{12} \equiv A_{12, s \rightarrow 0}$.

Veľkosť tep. práce Q má 2 silé smery.
 $\oplus$ ale na druhej strane rovnice. Preto ju treba
chopiť ako prácu chodiacu proti sústave. $Q_{12} \equiv Q_{0 \rightarrow s}$.
Bude vyjad. $\oplus$ číslom ak súst. pohyb tepelne
prijíma a $\ominus$ číslom ak s. tepelným pôsobením
pohyb dáva.

Podľa skúsenej ho práca, keď sústava nie je adiabatická
a keď má vyššiu teplotu než okolie.



c., Podobne ako o m. en. a mech. práci možno hovoriť
aj o sp. tep. práci: $Q = M \cdot q = N \cdot q_N = \mathcal{N} \cdot q_{\mathcal{N}}$

d., V tom istom procese $Q_{0 \rightarrow s} = -Q_{s \rightarrow 0}$

10.3. Základná rovnica 1. vety ako rovnica energetickej bilancie uzavretej sústavy.

Každá bilancia vyjadruje kvantitatívny stav medzi
príjmom, výdajom a tým vyvolanou zmenou rádoj.

$$P - V = Z_2 - Z_1 \quad \parallel \quad Z_1 + P - V = Z_2$$

Mater. obsahom Id. procesov s uzav. sústavou
je prenos pohybu cez hranice sústavy, Prenos energie,
v dôsledku ktorého nastáva zmena rádoj energie
v sústave.

Veľkosť tepelnej práce $Q_{0 \rightarrow s}$ je mierou pohybu, ktorý
sústava mech. $\oplus$ alebo nájomne z okolia prijala.
Veľkosť mech. práce $s. \rightarrow 0$ je mierou pohybu, ktorý sústava
 $\oplus$ či nájomne do okolia odovdala.

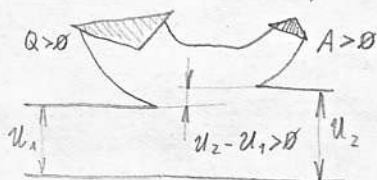
Ammonia Θ polyplex ammonia dist. synthesis ammonia
mult. energie d'u.

En. bilancia unavr. púľavy bude teda vyjadrená:

$$Q_{0 \rightarrow s} - A_{s \rightarrow 0} = u_2 - u_1 \quad \parallel \quad u_1 + Q - A = u_2$$

číslo je náhodná rovnice 1 vel. 1d.-y.

En. bilancia suistary grafichy smai. krov.-ou. Senkey-hr
schemou:



11. Enthalpia a entalpická rovnice 1. vel. řádu.

Unifikovaná energia je po teplotě 2. veličinou, charakteristickou pro td. Je však účelné definovat ji několika dalšími funkcemi stavu.

11.1. Definiția entalpie.

Enthalpie sústavy, ľahky nos. súčel sm. em. U
a súčin $p \cdot V$: $I = U + p \cdot V$

Preložte U aj p.v. sú určeni okamžitými stavom
 si aj entalpia funkciou stavu sústav.

Specifica entalpia: $I = M \cdot i = N \cdot i_N = N \cdot i_{\text{H}}$

Entalpia složení sušiny je součet emb. podstat:

$$I = I_A + I_B + \dots + I_B.$$

4.2 Entalpičká rovnice 1. vel.

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + \delta L + \delta L_R$$

Prí kváziovom.: $\delta Q = dU + p \cdot dV + \delta L_R$

$$\delta Q = dI - d(p \cdot V) + \delta L + \delta L_R$$

$$\begin{aligned} dI &= du + d(p.v) \\ &= du + p.dv + v.dp \end{aligned}$$

Pri kv. rovn. rovine stavu:

$$\delta Q = dI - V \cdot dp + \delta L_R$$

~ entalpický tvar rovnice IV. št.

Pri izoch. pochode: $V = \text{konst.}$

bez trení:

$$L_R = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{pot. práca} \\ \text{dynam. pr.} \end{array} \right\} Q_V = U_2 - U_1$$

Ked' $p_2 = \text{konst.}$:

bez trení $\delta L_R = 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{práca} \\ \text{práca} \end{array} \right\} Q_p = I_2 - I_1$$

Základná a entalpická rovnica sú rovnocenné.
Energetickú bilanciu uzav. sústavy však názorne vyjadruje
iba pomocou zmeny vnút. energie.

11.3. Potenciálna práca.

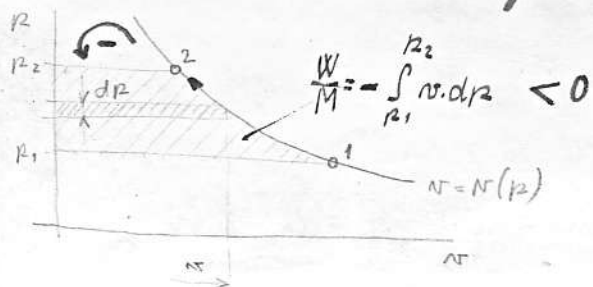
V entalpickej rovnici 1. vety sa objavila veličina:

$$W = L - \int_1^2 d(pV) = L - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

pri kv. rovn. rovine stavu: $W = \int_1^2 p dV - \int_1^2 d(p \cdot V) = - \int_1^2 V \cdot dp = -M \cdot \int_1^2 v \cdot dp$
nazývame ju potenciálna práca.

Budeme ju chápať ako mal. vyřar. nážorný fyz. vyřinam
mä pri otvorenij sústave. Závisí od celého priebehu stavo-
vej zmeny medzi danými rovnovážnymi stavmi sústavy: $f(p, v)$
je procesová veličina:

V prípade kv. rovn. zmeny stavu existuje rovnica
teploty zmeny: $v = v(p)$ ktorú pre integráciu musíme poznať.
Väčšou pot. práce môžeme mať v diagrame p, v
ako plochu vľavo od čiary st. zmeny.



$$\frac{W}{M} \sim \text{špec. pot. práca.}$$