

12. VNÚTORNÁ ENERGIA A ENTALPIA ČISTEJ LÁTKY

Aku vs. funkciu stavu čistej látky, je aj u , T vrátane 2 merár. veličinami, ktoré udávajú stav látky. Je urč. vo forme tzv. energetických stavových rovníc.

(na rozdiel s term. stav. rovn.: $F(p, T) = 0$)

$$u = M \cdot u_1(p, T)$$

$$u = u_2(p, T)$$

$$u = u_3(p, v)$$

V prípade homogénnej látky je jedno, ktorú rovn. používame.

Použ. obyč. rovn. 1.

2. rovnicu možno použiť len u homog. sústavy - 1 fázovej sústavy.

Energ. st. rovnica s entalpiou:

$$I = M \cdot i_1(p, T)$$

$$i = i_2(p, T)$$

$$i = i_3(p, v)$$

Pre homog. súst. možno vyvolať ale dávame prednosť 1. rovnici.

Term. a energetické stav. rovnice $[u, i]$ sú spolu viazané. Ad. - diferenciálnymi vzťahmi, ktoré umožňujú odvodiť

2. veta Ad. o existencii entropie.

Taliat sa však obmedzíme na prípad keď pre urai. látku ex. tabulky, a keď látku možno považovať za C-M plyn; alebo za zmes C-M plynov s konšt. tlakom.

12.1. Použitie tabuliek.

V tab. a diagramoch sú hodnoty špecifickej entalpie poč. od určitého zvoleného nákladného (referenčného) stavu. ~ konvenčné hodnoty.

Napr. v tab. H_2O je na ref. stav zvolený stav rajej kvapaliny pri teplote $t_D = 0,01^\circ C \approx 0^\circ C$. Dohodou mu prirad. šp. entalpiu: $i'_0 = 0$

Smíšená energie nebývá tabelována. Poč. ji z definice entalpie: $u = i - p \cdot v$

$$\Delta u \equiv u_2 - u_1 = i_2 - i_1 - (p_2 v_2 - p_1 v_1) \equiv \Delta i - \Delta p v$$

Specifickou entalpii odč. z tabulek ako sp. objem.

Pre mokrou paru platia analog. vzťahy ako pre sp. objem.

$$I = I'' + I' = M'' i'' + M' i'$$

$$i = \frac{I}{M' + M''} = x i'' + (1-x) i' = x (i'' - i') + i' = i' + x (i'' - i')$$

$$x = \frac{M''}{M} = \frac{M - M'}{M} \Rightarrow M', M''$$

V našich tab. H_2O je jednotkou sp. ent.: $[i] = \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ ^{vyparná práca}

Entalpia stlačenej a nitej kv. H_2O pri menších tlakoch rávni málo má tlaku.

V súvislosti s defin. kcal; a s defin. spec. tepla preto platí: $\left[\frac{i}{\text{kcal/kg}} \approx \frac{t}{\text{deg C}} \right]$. Pre H_2O : L, L' $p \rightarrow 0$ i, t číselne sú rovnaké

12.2. Izochorické a izobarické špecifické, (molárne) teplo

Ked' sme si pre látku tabulky, musíme mať matematicky vyjad. stavové rovnice pre $i = (T, p)$ $u = u(T, v)$

$$\Delta u \equiv u(T_2, v_2) - u(T_1, v_1) = \int_1^2 du$$

Úplný dif. du má všeobecnú tvar: $du = X(T, v) \cdot dT + Y(T, v) \cdot dv$ pričom X, Y spĺňajú podmienku exaktnosti, integrability:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_v$$

Funkciu X nazv. z hľad. príčin izochorické sp. teplo: $c_v = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$

$$X = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$\frac{\partial X}{\partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}$$

$$Y = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$$

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}$$

Izoch. molárne teplo $c_{vN} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial w_N}{\partial T} \right)_v = m \cdot c_v$

Z fyzik. def. je prejemé tiež sú to opäť stavové veličiny.

Prírodné izochorické špec. teplo v rozsahu T $T+\Delta T$

pre ($n = \text{konšt.}$) :
$$\left(\frac{\Delta u}{\Delta T}\right)_V = \bar{c}_V \equiv c_V \Big|_T^{T+\Delta T} = c_V \Big|_T^{T+\Delta T}$$

Plati:
$$\bar{c}_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} c_V \Big|_T^{T+\Delta T}$$

Z rovnice:
$$(\Delta u)_n = \int_1^2 c_V \cdot dT = \bar{c}_V (T_2 - T_1) : \quad \bar{c}_V = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_1^2 c_V \cdot dT$$

Analogicky definujeme entalpiu:

$$i = i(T, p)$$

Izobarické špecifické teplo: $\chi[T, p] : c_p = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p$

izobar. molárne teplo: $c_{p,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = m c_p$

Pre urč. látku je v tom istom stave $c_p \geq c_V > 0$

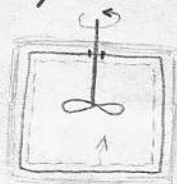
výsledkom je chápanie vyššieho teploty.

Pozn: Býva nvykom, pod vplyvom fluidovej teórie, def. špecifické tepla kalormetricky.

izoch. šp. teplo: $c_V^i = \left(\frac{\delta q}{\delta T}\right)_V$ $c_p^i = \left(\frac{\delta q}{\delta T}\right)_p$

Sú procesové veličiny;

Prírodné: $c_V^i = c_V$; $c_p^i = c_p$ platia podľa 1. v. zd. len vtedy ak proces, ktorým sa mení teplota sústavy, má byť spojený s dissipáciou uvoľneného pohybu, tj. ak $\delta L_R = 0$, čiže pri tzv. vratnom procese. (reverzibilný pr.)



$$\delta q_V = 0 = c_V^i \cdot dT \Rightarrow c_V^i = 0$$

$$\delta q_V \neq 0 \quad \delta q_V = c_V^i \cdot dT \Rightarrow c_V^i \neq 0$$

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) \neq 0$$

termodynamický

$$c_V^i \neq c_V$$

konšt. adiab.

konšt. adiab. izolácie

Q; bez miešania

Pre tú istú látku, a ten istý jej stav ex. ∞ mnoho hodnôt procesovej veličiny c_v ($0 \leq c_v \leq c_{v\infty}$) podľa podielu disipácie na vyvolanej zmene teploty.

Ex. však iba 1 hodnota st. veličiny c_v , mech. látka daným stavom prechádza účinkom atehokolvých procesov.

Analogicky platí o c_p ; c_p

12.3. Vnútorná energia a entalpia C-M plynu. Jouleov zákon.

Extrapolácia výsledkov meraní, ktoré s plynými fázami vykonali Gay-Lussac a neskôr W. Thomson, ukazuje, že pri malom tlaku; pri malej hustote prešáva vnút. energia plynnej fázy rávniť na objem a na tlak.

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ (p \rightarrow 0) \\ (v \rightarrow \infty)}} u(p, T) = u(T)$$

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ (p \rightarrow 0)}} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ (p \rightarrow 0)}} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 0$$

Záverom načne dobre platiť termická rovnica C-M. Analogicky potom vypl. z definície pre entalpiu:

$$\lim_{p \rightarrow 0} i(T, p) = \lim_{p \rightarrow 0} (u + pv) = i(T)$$

To dovoľuje prijať Jouleov zákon:

Vnútorá energia a ental. C-M plynu (na rozdiel ^{od} reáln., látok pri väčš. hustote.) je funkciou iba teploty.

Pre C-M plyn n dôsledku toho platí:

5. IV. 1941.

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ (p \rightarrow 0)}} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ (p \rightarrow 0)}} c_v(T, v) = \frac{du}{dT} = \psi(T) \equiv c_{v\infty}$$

analog.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p = \lim_{p \rightarrow 0} c_p(T, v) = \frac{di}{dT} = \psi(T) \equiv c_{p0} \quad \sim \text{izob. zm. teploty.}$$

u C-M plynu je vždy (mimoch. izoch; izob. proces) úplná zmena vnút. energie: $\Delta u \equiv u_2 - u_1 = \int_1^2 c_{v\infty}(T) dT$; $\Delta i \equiv i_2 - i_1 = \int_1^2 c_{p0}(T) dT$

$$u = \int c_{v\infty}(T) \cdot dT + k_u$$

/ k_u - integr. konštantná vnút. energia

$$i = \int c_{p0}(T) \cdot dT + k_i$$

Pri integr. musíme mať rovnosť $c_{p0} = \psi(T)$; $c_{v\infty} = \psi(T)$

Táto rovnosť sa vyželeje spr. pohybu, pretože fenomenologickí
id. omý nedať informácie.

V tabuľkách bývajú často hodnoty priemernej šob. tepoty
od $0 \rightarrow t$. Alebo molárne šob. teplo od $0 \rightarrow t$.

Z matematiky vypl. vzťah pre c_{p0} od $t_1 \rightarrow t_2$.

$$c_{p0}|_{t_1}^{t_2} = \frac{c_{p0}|_0 \cdot t_2 - c_{p0}|_0 \cdot t_1}{t_2 - t_1}$$

Zmena entalpie: $\Delta i = c_{p0}|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = c_{p0}|_0 \cdot t_2 - c_{p0}|_0 \cdot t_1$

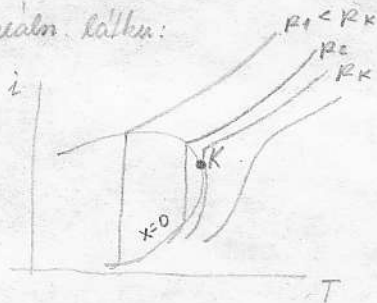
Pri menších zmenách teploty môžeme približne brať
 c_{p0} a $c_{v\infty}$ za konštanty. Potom hovoríme o ideálnom
plyne.

Ideálny plyn: je myšlienka, plynná látka, ktorá sa
riadi rovnicou C-M: $p \cdot v = RT$; platí pre ňu
Avog. zákon a ich špec. teploty $c_{p0} = \text{konšt.}$, $c_{v\infty} = \text{konšt.}$

Poloidálny plyn: C-M plyn kde: $c_{p0} = \psi(T)$

$$c_{v\infty} = \psi(T)$$

pre reálnu látku:



- 1, kde sa obj. invariance spr. teplo c_p
- 2, ako vypadá $i-T$ diagram C-M plynu
- 3, aký priebeh má čiara $i = \text{konšt.}$ a $u = \text{konšt.}$ C-M
v diagrame $p-v$; $v-T$
- 4, $(c_p)_K = ?$ Reálna látka v krit. stave.

12.4. MAYEROVA ROVNICA PRE C-M PLYN.

Entropický exponent ideáln. plynu.

M. rovn. udáva vzťah medzi c_p a c_v C-M plynu.
Odvodíme ju z def. entalpie pom. Jouleovho zákona.

$$di = du + d(p \cdot v)$$

$$c_{p0} dT = c_{v0} \cdot dT + R \cdot dT$$

$$c_{p0}(T) - c_{v00}(T) = R \quad \sim \text{Mayerova rovnica.} \quad / \cdot m.$$

$$c_{p0N}(T) - c_{v00N}(T) = mR = R_N$$

molár. molárnych tepel univ. plym. konst.

Mayerova rovn. umožňuje púliť vzťah medzi inlegr. konštantami vnút. energie a entalpie: k_i, k_u

$$i = \int c_{p0} dT + k_i$$

$$u = \int c_{v00} dT + k_u$$

$$i - u = \int \underbrace{(c_{p0} - c_{v00})}_R dT + (k_i - k_u)$$

$$i - u = p \cdot v = R \cdot T$$

$$\left. \begin{array}{l} R \cdot T = \int R \cdot dT + (k_i - k_u) \\ k_i = k_u \end{array} \right\} \Rightarrow$$

Pomer špecifických tepel: $\frac{c_{p0}}{c_{v00}} = \frac{c_{p0N}}{c_{v00N}} = k \quad (\text{oe})$

Ak ide o ideálny plyn: $\left. \begin{array}{l} c_{p0} = \text{konšt.} \\ c_{v00} = \text{konšt.} \end{array} \right\} k = \frac{c_{p0}}{c_{v00}} = \text{konšt.}$

číslo konst. nazývame: isentropický exponent.

[rovn. isentropie id. plynu: $p \cdot v^k = \text{konšt.}$]

V spagéní s Mayerovou rovnicou:

$$c_{p0} - c_{v00} = c_{v00} (k - 1) = R$$

$$c_{v00N} = \frac{R_N}{k - 1}$$

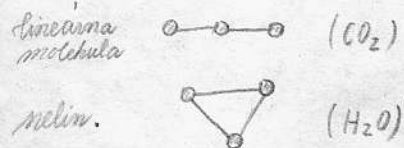
$$c_{p0N} = \frac{k}{k - 1} \cdot R_N$$

} len pre ideálny plyn keď $k = \text{konšt.}$

12.5 Teoretické poznatky o špecifických a molárnych teplotách plynov.

Klasická molekulárno-kinetická teória chápe prídenný plyn ako súbor bodových molekúl, ktoré sú sú nositeľmi silových polí. Podľa nej sú molárne teploty c_{p0N}, c_{v00N} aj $k = \frac{c_{p0N}}{c_{v00N}}$ na teplotu nerušíte konštanty, určujú len početom atómov a ich usporiadaním v molekule plynu: premeny: sú molárne teploty určujú početom obľúbivých stupňov volnosti molekúl vo vz. plynu.

Na zákl. ekvipartíciej teórie prich.
sa v mol.-kinetickej teórii výsledkom:



Plyn	k	$C_{\text{voo N}}$	C_{pon}
1 atómový	$\frac{5}{3}$	$\frac{3}{2} R_N$	$\frac{5}{2} R_N$
2 atómový	$\frac{7}{5}$	$\frac{5}{2} R_N$	$\frac{7}{2} R_N$
3 a viac at. v lin. mol.	$\frac{7}{5}$	$\frac{5}{2} R_N$	$\frac{7}{2} R_N$
3 a viac at. v nelin. mol.	$\frac{8}{6} = \frac{4}{3}$	$\frac{6}{3} R_N = 3 R_N$	$\frac{8}{2} R_N = 4 R_N$

Podľa tejto silne zjednodušujúcej teórie sú molarne teploty závislé len na počte atómov, a nýce. teplota len na druhu plynu. Nerovnosť na teplotu by sme dostali aj vtedy, keby sme neurcovali druhú väzbu medzi atómami. Pokusij však uvažujú že molarne teplota na teplotu závisia a pritom v hľadisko plynu inak. Prejavujú sa to najmä pri výšich teplotách, keď prachy molekúl, pri ktorých dochádza k odovzd. energii, sú prachšie, takže okrem translacného a rotačného pohybu molekuly vyplývajú aj pohyb atómu. Objasníť indiv. teplot. závislosť sp. tepiel C-M plynu sa podarilo až štatistickými metódami v spojení s kvantovou mechanikou.

Namiesto rôznych teor. vzťahov, ktoré z toho vyplývajú, však bežne používame také empirické rovnice, ktoré jednoduchoým spôsobom vyjadrujú výsledky merania. Najjednoduchšie z nich majú tvar polynómov v mocninách teploty:

Fallin: $C_{\text{pon}} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots$ / $a_i \sim \text{konštanty}$.

13. VNÚTORNÁ ENERGIA A ENTALPIA ZMESI 69

C-M PLYNOV

Pre zmes plynov C-M (mala' hustota) sme vyvodili Daltonov-Gibbsov náhon σ aditivnosti parc. tlakov zložiek:

$$p(V, T) = \sum p_i(V, T)$$

Druhá časť D-G náhona horu' o vnút. energii zmesi:
Vn. energia priedanej zmesi plynov je súčtom parc. vnútorných energií zložiek.

Parc. vnút. energia zložky, je jej vn. energia, pri teplote a objeme zmesi, alebo: pri teplote zmesi a vlastnom parc. tlaku zložky.

U C-M plynov je to však jednoduchá vn. energia zložky pri spoločnej teplote:

$$U_i = U_i(T) = M_i \left(\int C_{v,i}(T) \cdot dT + k_{u,i} \right)$$

$$U(T) = \sum U_i(T) = \sum M_i \cdot u_i(T) = \sum N_i \cdot u_{Ni}(T)$$

$$u = \sum f_i \cdot u_i$$

$$u_N = \sum \mu_i \cdot u_{Ni}$$

Med' povedieme izochor. op. teplo zmesi: $C_{v,\infty} = \frac{1}{M} \frac{dU}{dT}$,
da' sa n D-G náhona odvodiť:

$$C_{v,\infty} = \frac{1}{M} \sum M_i \cdot \frac{du_i}{dT} = \sum f_i \cdot C_{v,\infty,i}$$

analogicky

$$C_{v,N} = \frac{1}{N} \cdot \frac{dU}{dT} = \dots = \sum \mu_i \cdot C_{v,\infty,i}$$

$$J = U + p \cdot V$$

Pre zmes C-M plynov bude s ohľadom na D-G náhon:

$$J(T) = \sum U_k + V \sum p_k = \sum (U_k + p_k \cdot V) = \sum J_k(T).$$

To zn. že entalpia zmesi je súčet parc. entalpií zložiek pri spoločnej teplote. Z toho analogicky ako predtým možno odvodiť:

$$C_{p,\infty} = \frac{1}{M} \cdot \frac{dJ}{dT} = \dots = \sum f_k \cdot C_{p,\infty,k}$$

$$C_{p,N} = \frac{1}{N} \cdot \frac{dJ}{dT} = \dots = \sum \mu_k \cdot C_{p,\infty,k}.$$

Aj pre zmes C-M plynov platí Mayerova rovnica.

Odvodení vzťahy mám umožniť na náklade rovníc hmotovej a energ. bilancie rúšit úlohy o smiešaní, o sešusovaní zmesi z pôvodne oddelených C-M plynov.

14. Entalpia paroplynovej zmesi.

Ent. PP zmesi je súčet parc. entalpií paru a suchého plynu:

$$I = I_G + I_P = M_G \cdot i_G + M_P \cdot i_P$$

Pseudospecifická entalpia (1 + d kg zmesi)

$$\frac{I}{M_G} \equiv i_{1+d} = i_G + d \cdot i_P$$

Pri menších celkových tlakoch sú parc. tlaky oboch zložiek dosť malé nato, aby sme ich mohli považovať za C-M plyn. Potom pre ne bude platiť aj Jouleov zákon.

$$i = i(T).$$

8. IV. 1971

G: $d_i = c_{p0} \cdot dT$

$$i_G = c_{p0G}(t) \cdot t + k_{iG}$$

referenčný stav: $t_0 = 0^\circ \text{C}$: $i_G = 0$ $k_{iG} = 0$

$$i_G = c_{p0G}(t) \cdot t$$

pre vzduch; atm. podmienky:

$$c_{p0G} = 1,007 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ \text{C}}$$

$$i_G = 1,007 \cdot t$$

~ pre vzduch.

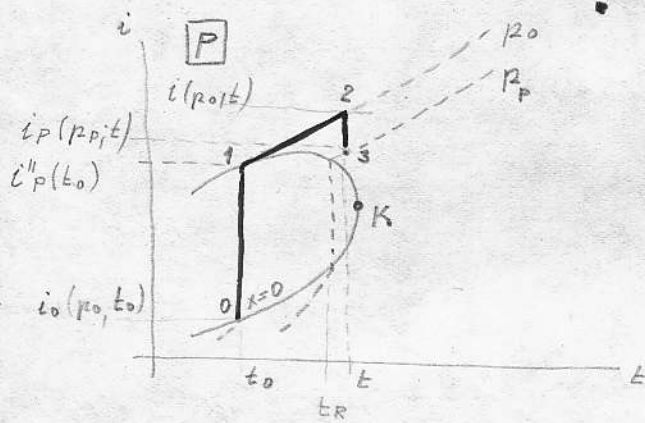
P: V nenasýtenej zmesi je látka P prítomná, ako prehriata, alebo sytá para. Jej parc. špec. entalpia (parc. tlak; spol. teplota) je prítasok voči entalpií $i_{0P}(p_0, t_0)$ - v stave referenčnom:

$$i_P(p_P, t) - i_{0P}(p_0, t_0) = \int_{p_0, t_0}^{p_P, t} di(p, t) = \int_{p_0, t_0}^{p_P, t} \left(\frac{\partial i}{\partial t} \right)_p \cdot dt + \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_t \cdot dp$$

Pretože ide o stav. veličinu dá sa trojhový integrál z diferenciálu i počítať po ľubov. ind. ceste. napr. p-cesle 0-1-2-3.

Ako súčet čiastkových zomov:

$$= (i_1 - i_0)_{t_0} + (i_2 - i_1)_{p_0} + (i_3 - i_2)_t = i_3 - i_0 \quad (\text{inold } P_{\text{vyslech.}}) \quad 71$$



Ked' za referenčný stav
zv. pre paru, stav nižšej kvap.-f
pri t_0 ; dostaneme:

$$\begin{aligned} i(p_P, t) - i_0(p_0, t_0) &= \int_{x=0}^{x=1} (di)_{t_0} + \int_{t_0}^t \left(\frac{\partial i}{\partial t} \right)_P dt + \\ &+ \int_{p_0}^{p_P} \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_t dp = \\ &= \underbrace{i''(t_0) - i'(t_0)}_{r(t_0)} + c_{p_0} \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0) + \underbrace{[i(p_P, t) - i(p_0, t)]}_{\approx 0} \end{aligned}$$

⊖ hodnota výparu v doménych návochach je pri malých
tlakoch a tým šlo pri malých rozdieloch tlaku voči
ost. malá. Ked' uváž. paru ako CM plynu; je podľa
Joule-ovho zákona 0.

Špeciálne pre H_2O zvol. ref. stav: $t = t_{DP} = 0,01^\circ C \approx 0^\circ \text{deg } C$

V ňom hladíme $i_{0P} = 0$.

Kedže je to stav nižšej kvapaliny; $i_{0P} = 0 = i'(t_0) \doteq i'(0)$

leďa $r(t_0) = i''(t_0) = i_p''(0)$

Podľa tabuliek H_2O : $i''(0) = 597,3 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \doteq 2500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

Pri teplotách a press. tlakoch obvyklých u vlhkého
vzduchu možno brať $c_{pOP} \Big|_0^t = 1,874 \text{ kJ/kg deg } (H_2O!)$

Tak pre výp. entalpiu vodnej pary v nepres. vlhkom
vzduchu: $i_P(p_P, t) = i_p''(0) + c_{pOP} \Big|_0^t \cdot t = 2500 + 1,874 \cdot t \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_P} [H_2O]$

$$i_{s+d} = i_G + i_P \cdot d$$

Pseudosp. ent. nepresytl. vzduchu:

$$\begin{aligned} (A) \left\{ \begin{aligned} &= \underbrace{c_{pOG} \cdot t}_{i_G} + \underbrace{[i_p''(0) + c_{pOP} \cdot t]}_{i_P} \cdot d = \\ &= 1,007 \cdot t + [2500 + 1,874 t] \cdot d \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_G} \end{aligned} \right. \\ &= \underbrace{(c_{pOG} + c_{pOP} \cdot d)}_{[c_{pO, +d}]} \cdot t + i_p''(0) \cdot d \\ &= \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_G \cdot \text{deg}} \end{aligned}$$

Špeciálne pre nasýtený vzduch:

$$d = d''(t, p)$$

$$i_{1+d} = 4007 \cdot t + [2500 + 1,874 \cdot t] \cdot d''$$

~ lab. vlhkého vzduchu
ako funkcia t .

Pri $t < t_{DP}$ resp.: $d > d''(t, p)$ je vzduch presýtený:

a, Ak $t > t_{DP}$ je časť pary $d - d''(t, p)$ skvapalnená

$$i_{1+d} = \underbrace{c_{p0g} \cdot t + [i''(0) + c_{p0g} \cdot t] \cdot d''}_{\text{presat. vl. konstanta nasýtl. zmesi.}} + \underbrace{(d - d'') c_{pL} \cdot t}_{\text{kvap. P}}$$

$$= i_{1+d''} + (d - d'') [i_L(p, t) - i_L(p, t_0)]$$

$$\approx i_L(p_0, t_0) \equiv i_{0D} = 0$$

(B)

$$c_{pL} \approx 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{deg}}$$

~ pre H_2O

b, Pri $t \leq t_{DP}$ je v pres. zmesi namiesto kvapaliny množstvo

d_s kg/kg - sluhnuté vločky (vo vzduchu ľad)

$$d_s = d - d''(p, t)$$

Pre vlhký vzduch s kryšt. ľadom je pri $t < t_{DP} \equiv 0^\circ\text{C}$

pseudosp. entalpia: $i_{1+d} = i_{1+d''} + \underbrace{(d - d'')}_{d_s} [i_s + c_{ps} \cdot t]$ (C).

$$i_s = -333,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_s}$$

~ je špec. entalpia ľadu H_2O pri
tlaku p a teplote tuhnutia.

Približne udáva skupenkové teplo
tuhnutia ľadu.

$$c_{ps} \approx 2,05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_s \cdot \text{deg}}$$

~ mol. špec. teplo ľadu H_2O
pri tlaku p ; teplote t . (zmes)

C₁ $t = t_{DP}$

pozost. pp. zmes z najvyš. plynnou fázou
+ kvap. + tuhou fázou, krupt. P.

Celkový parný obsah $d = d'' + d_L + d_S$

u vlhkého vzduchu: $t = t_0 \approx 0^\circ C$ a pr. op. ent.:

$$i_{t+d} = i_{t+d''} + i_{op} \cdot d_L + i_S \cdot d_S =$$

$$= 2500d'' + 0 - 333,7 \cdot d_S \quad \frac{kJ}{kg}$$

15. DIAGRAM $i-d$ vlhkého vzduchu.

Technické úlohy a pp. zmesiach pohodl. riešime
pom. diagramu, zvislá os - pseudop. entalpia i_{t+d} ;
druhá os, sklonená nadol - hodnody parného obsahu d .

$i-d$ diagram je priemerným & rovnomerným diagramom:

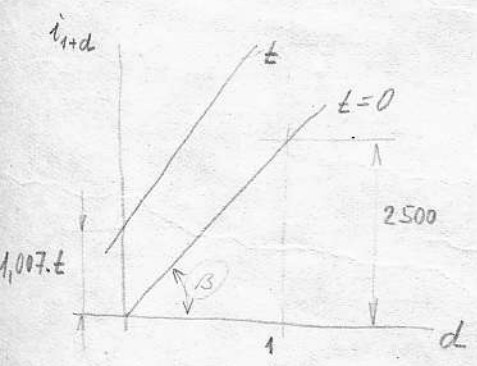
$i_{t+d} = f(p, t, d)$; do rovnice $p = konst.$

Okrem náhl. siete obsahuje izotermu $t = konst.$ a svyčaj-
né čiary relat. vlhkosti $\varphi = konst.$ Prípadne aj ďalšie čiary.

Výzv: $i-d$ diagram vlhkého vzduchu:

15.1. Izotermu $t = konst.$

V nupresytenij oblasti ($\varphi \leq 1$ $d \leq d''$) sú to priamky,
ktoré na zvislej osi $d=0$ vyúsťujú podľa rovnice (A)
úsek $(i_{t+d})_{d=0} = i_G = C_{pog} \cdot t = 1,007 \cdot t \quad \frac{kJ}{kg}$ a majú smer-
nicu z rovnice (A)



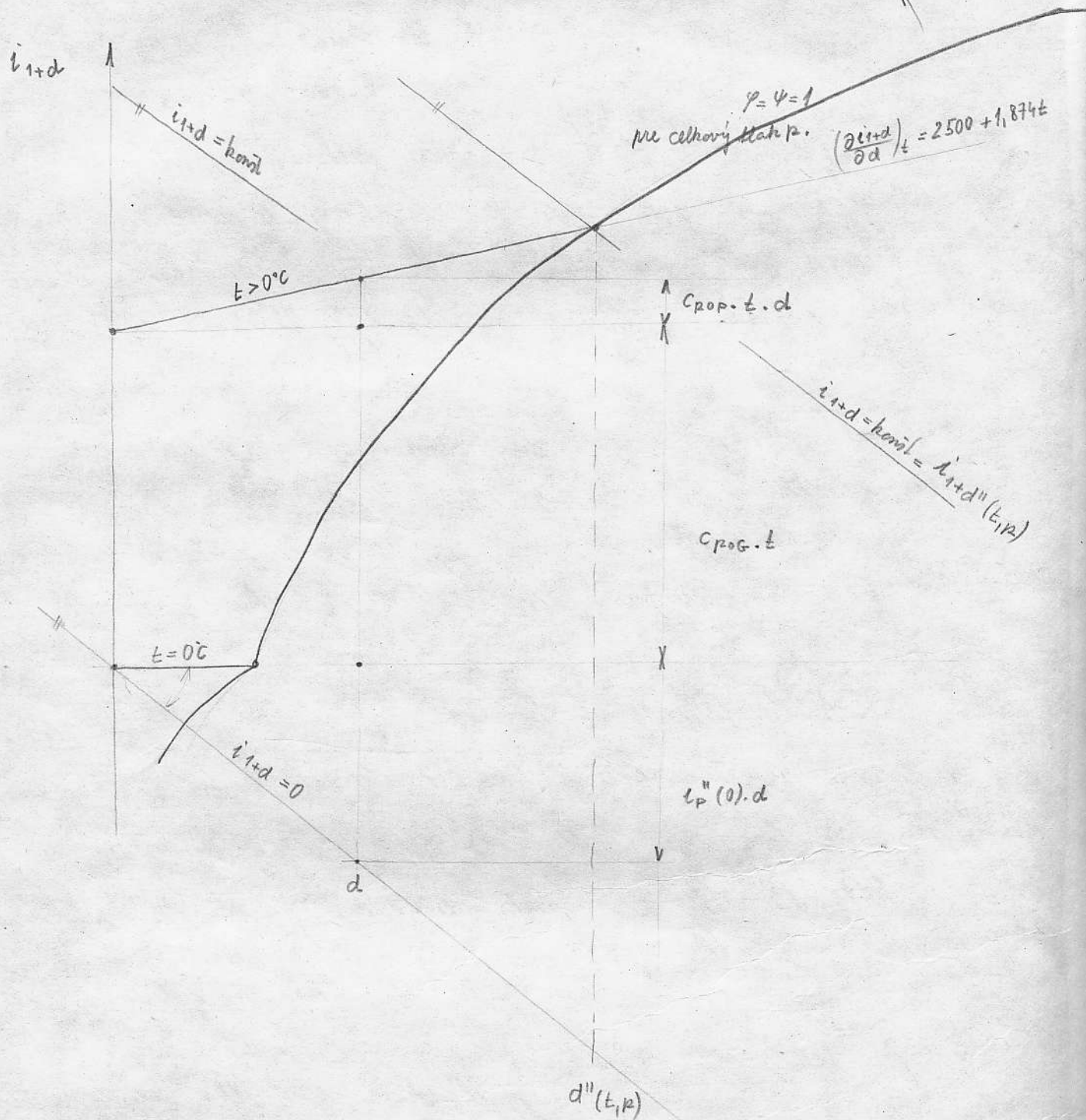
$$\left(\frac{\partial i_{t+d}}{\partial d} \right)_t = i''(0) + C_{p \cdot o \cdot p} \cdot t = 2500 + 1,874 \cdot t \approx i_p \quad \frac{kJ}{kg}$$

Jej sklonosť je veľká $\Rightarrow$ sklon izotermu
(priamky.)
Pravouhl. diagram by bol nie číta-
teľný aj keď mierka d je veľká
a mierka i_{t+d} malá.

Preto sa os d skláňa nadol a to tak, aby sa v izoterm-
u nupres. oblasti stala vodorovnou. $\Rightarrow$ uhol β :

$$\tan \beta = - i''(0) = -2500 \quad \frac{kJ}{kg}$$

Tak isto budú sklonené aj izoentálie:
 $i+d = \text{konst.}$ Ich hodnoty radieli čítame
na osi d .



V presýtenej oblasti sú izotermny opäť
priamky. Ich sklon, rôzi sklonenými izoentáliami
udáva rovnica:

$$\left(\frac{\partial i+d}{\partial d}\right)_{t \leq t_R} = \left(\frac{i+d - i+d''}{d - d''}\right)_{t \leq t_R}$$

a.) $t > t_{DP} \approx 0 \text{ degC}$ dokladujeme z rovnice (B) pro vltk. vzduch

$$\left(\frac{\partial i_{t+d}}{\partial d} \right)_t = C_{pL} \cdot t = 4,19t \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad , \text{čo je menšie ako}$$

hodnota i_{t+d} v nepres. oblasti, ale ešte stále kladná. $\Rightarrow$
Na rakhrami medzi nepres. a pres. oblasťou sa izolovaný
komia nadol, ale pri $t > 0$ prebiehajú ešte nad
prislusnou $i_{t+d''}(t, p) = \text{konšt.}$

Uhol, ktorým sv. je malý; menší, čím menší je t .

b.) Pri $t < t_{DP}$ máme presýtený vzduch s ľadom
a z rovn. (C) dokladujeme zmenicu izoterm.

$$\left(\frac{\partial i_{t+d}}{\partial d} \right)_{t < t_{DP}} = i_s + C_{ps} \cdot t = -333,7 + 2,05 \cdot t \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} < 0$$

Takže izolerna je sklonená pod prišt. isocentropu i_{ind}.

Mulova izolerna kmitového vzduchu: pres. vzduch
a hrup., má zmenicu:

$$\left(\frac{\partial i_{t+d}}{\partial d} \right)_{t=t_{DP}=0} = 0; \text{ kým}$$

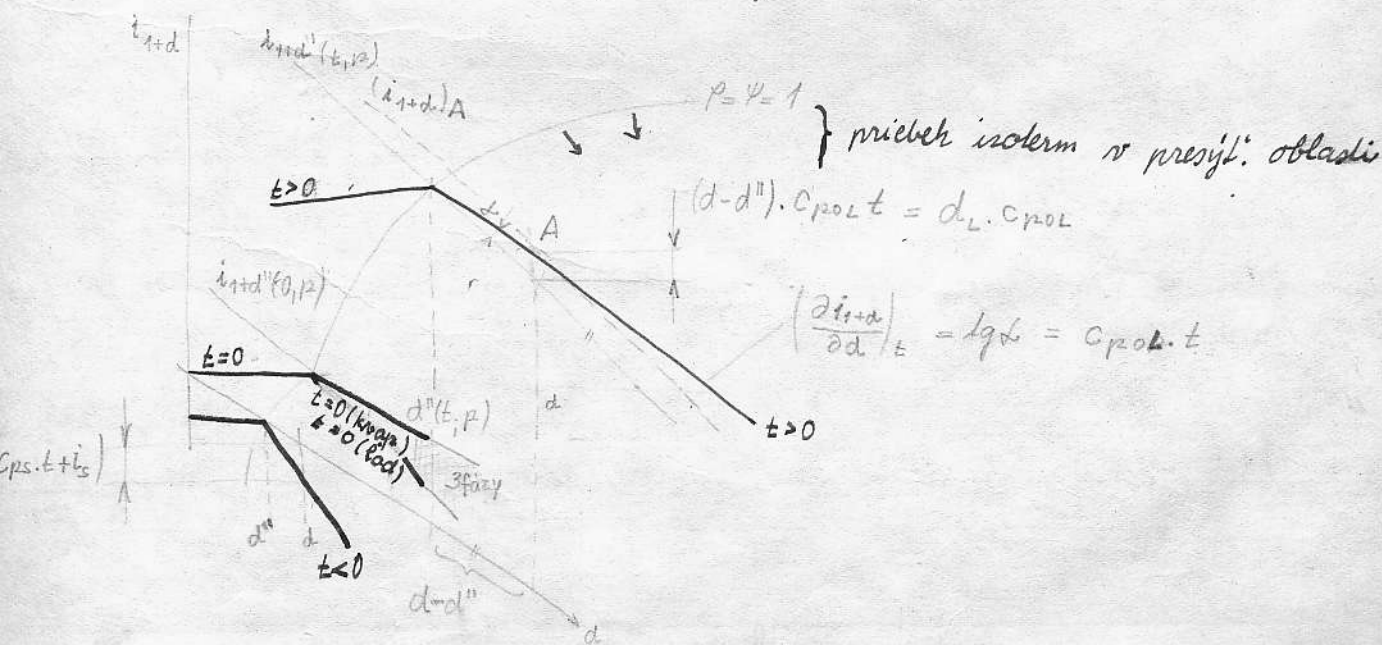
mulova izot. pres. vzduchu s ľadom má zmenicu

$$\left(\frac{\partial i_{t+d}}{\partial d} \right)_{t=t_{DP}=0} = -333,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}.$$

Pri $t \approx 0^\circ \text{C}$ ex. teda 2 izolerny. Medzi nimi sú
slav vzduchu, v ktorom doch. sila para + trojpolina
+ ľubá faria slachy P.

Diagram $i_{t+d} - d$ pre nasýtenú oblasť.

15. IV. 1971.



15.2. Čiary relatívnej vlhkosti $\varphi = \text{konst.} \leq 1$

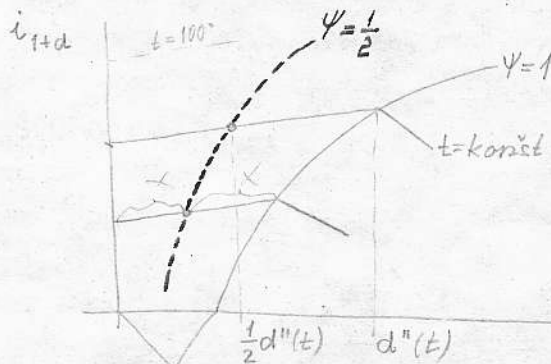
Tu len v nepres. oblasti. Zosr. ich ako spojnice bodov na izotermách v isobar. rovine diagramu, ktoré majú pre urač. φ vlhkého vzduchu $d = 0,622 \cdot \frac{\varphi \cdot p_p''(t)}{p - \varphi p_p''(t)}$

$$\varphi = 1: d'' = 0,622 \cdot \frac{p_p''(t)}{p - p_p''(t)} \quad \sim \text{prvý obrob v danom nasýtenom}$$

Pokhodnejšie sa dajú získať čiary $\varphi = \text{konst.} = \left(\frac{d}{d''} \right)_{t, p}$ relatívni nasýti.

Čiara $\varphi = 1$ je totožná s čiarou $\varphi = 1$

Na úseku hradij izotermny v nepres. oblasti platí úmerna: $\varphi:1 = d:d''$; čo dovoľuje získať body čiar $\varphi = \text{konst.} < 1$ lineárnym rozdelením príslušn. úseku.



V vlhkého vzd. pri atm. podmienkach je kladný rozdiel $(\varphi - \varphi)_d$ nemedbateľný, takže jednoduchého ziskanie čiar $\varphi = \text{konst.}$ možno označiť priamo tými istými hodnotami φ .

Hodnota d pri danom φ resp. φ závisí od celového tlaku.

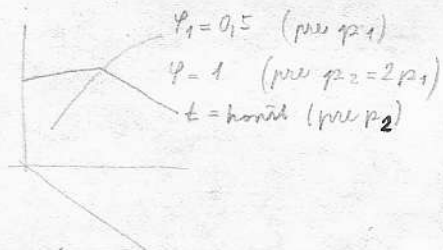
Bolo sa diagram $i-d$ kresliť pre urč. základný tlak zmesi – rovnaký pre 1 bar, 1 atm, 760 torr.

Čiara nasýtenia $\varphi = \varphi_s = 1$ sa potom asymptoticky blíži k izotermu $t \approx 100^\circ\text{C}$

Sieť malých čiar $\varphi = \text{konst.}$ ostáva pri prechode k inému tlaku tá istá. Pri danom t, d sa zmení iba číselné označenie. Tá istá čiara $\varphi = \text{konst.} = \varphi_1$ pri zákl. tlaku, bude mať pri tlaku p_2 číslo $\varphi_2 = \varphi_1 \cdot \frac{p_2}{p_1}$

Výsledná to z rovnice:
$$d = 0,622 \frac{\varphi_1 \cdot p_2''(t)}{p_1 - \varphi_1 p_2''(t)} = 0,622 \cdot \frac{\varphi_2 p_2''(t)}{p_2 - \varphi_2 p_2''(t)}$$

Naproti tomu pre čiaru $\varphi = \text{konšt.}$, tak jednoduchý vzťah o tlakom neexistuje. Viet' týchto čiar sa pri prechode k inému tlaku mení. Pri prechode k inému tlaku sa mení aj poloha tých istých izolerm v presnej oblasti.

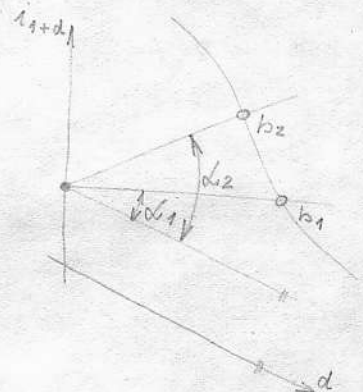


Čiaru $\varphi = \text{konšt.}$, $\varphi' = \text{konšt.}$ majú pri $t = t_{DP} \approx 0^\circ\text{C}$ nepatrný zlom, pretože čiara nasýtenia $\varphi = \varphi' = 1$ zodpovedá pri $T > T_{DP}$ odpovedá krivke vlnu složky P, kým pri $T < T_{DP}$ krivke sublimácie. Bod zlomu na čiare nasýtenia súvisí s trojným stavom složky P.

15.3. Okrajová stupnica.

Diagram byna na okraji doplnený stupnicou hodnôt $\frac{\partial i_{1+d}}{\partial d} = \lg \epsilon \equiv b$. Túto stupnicu vyčíta na ľubov. nositeľke rovných lúčov z ľubov. pôlu maori $d=0$

Používa sa pri výpočtoch evlučovania vzduchu kvapalinou, alebo plynnou fazou složky P.



16. Rovnica stavovej zmeny ideálneho plynu v adiabatической sústave.

Pre uzav. diab. sústavu pri kváziravnor. zmene stavu platí $\delta q = 0 = du + p \cdot dv + \delta l_R = di + \delta l_R - v \cdot dp$

Adiab. zmen danej sústavy je možných o mnoho, podľa toho, aký podiel na zmene stavu majú disipatívne pochody.

Belo sa treba omedziť na procesy bezdisipatívne:

$$\delta l_R = 0. \quad \text{Potom: } p \cdot dv = -du \quad (a)$$

$$-n \cdot dp = -di \quad (b)$$

Pre ideálny plyn s ohľadom na Jouleov z., Mayerovu z. a rovnicu stavu; platí:

$$du = C_{v\infty} \cdot dT = \frac{R}{k-1} \cdot dT = \frac{1}{k-1} d(p \cdot v) \quad \left| \quad di = \frac{k}{k-1} d(p \cdot v) \right.$$

Keď dosadíme do (a) upravíme na tvar:

$$k \cdot p \cdot dv + n \cdot dp = 0$$

$$\checkmark \quad k \frac{dv}{v} = - \frac{dp}{p} \quad \int$$

$$k \ln v + \ln p = \text{konšt.}$$

Pre id. plyn: $C_{p0}, C_{v\infty}, k = \text{konšt.}$, takže získanú dif. rovn. po separácii premenných môžeme ľahko integrovať.

Dostaneme: $p \cdot v^k = \text{konšt} = p_1 \cdot v_1^k = p_2 \cdot v_2^k \quad (c)$; čo je hľadaná rovnica id. zmeny stavu ideálneho plynu v adiab. izolovanej sústave — rovnica izoentropie id. plynu.

$$k = \frac{C_{p0}}{C_{v\infty}} \sim \text{izoentr. exponent. (počet atómov s mol!)} \quad \sim \text{izoentr. exponent. (počet atómov s mol!)} \quad (c)$$

Vidíme, že izoentropa je 1 n. polytrop: pre $n = k$.

Predpoklady, za ktorých jedine je rovnica (c) rovnou izoentropie.

- 1.) kvázirovnovážne zmena stavu
- 2.) proces bez-disipácie
- 3.) adiabatická izolácia sústavy
- 4.) ideálny plyn.

} vzácný proces.

Pre zmes ideálnych plynov platí: $k = \frac{C_{p0}}{C_{v\infty}} = \frac{\sum f_i \cdot C_{p0i}}{\sum f_i \cdot C_{v\infty i}} = \frac{\sum \alpha_i \cdot C_{p0i}}{\sum \alpha_i \cdot C_{v\infty i}}$

V hraničných stavoch zmeny platí rovnica stavu C-M

$$\left. \begin{aligned} p_1 v_1 &= RT_1 \\ p_2 v_2 &= RT_2 \end{aligned} \right\} \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}$$

a rovn. stavovej zmeny: $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k$

Spojím tieto rovnice:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \dots \dots \dots T p^{\frac{1-k}{k}} = \text{konšt}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} \dots \dots \dots T v^{k-1} = \text{konšt.}$$

} rovnice izoentrop. stavovej zmeny.
dajú sa odvodiť priamo z (a) (b)

17. Polytropické šp. teplo id. plynu.

79

Veľkosť tepelnej práce počítame rovnako z rovnice energ. bilancie uvaž. id. sústavy. Pri medistatných procesoch s kv. rovn. zmenou tlaku (vratné procesy) je však niekedy výhodnejšie položiť:

$$\delta q \equiv \delta q_{rev} = C_f \cdot dT \quad \sim \text{čím defin. procesové šp. teplo } C_f$$

index f určuje charakter procesu (napr. izotermický pr. — $T = \text{konst.}$)

Ošetrovaním stavu závisí aj od druhu procesu.

Podľa 1 v. id. je $C_f = \left(\frac{\delta q_{rev}}{dT} \right)_f = \left(\frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT} \right)_f = \left(\frac{di}{dT} - v \frac{dp}{dT} \right)_f$

Ked' sa nezávislé premenné zvolíme si T, v — je výhodnejšie pracovať s rovnicou, a pre čistú látku dostaneme:

$$C_f = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_f = C_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_f \quad [2]$$

Pri predpísanom priebehu stavovej zmeny sú pôvodne nezávislé veličiny T, v viazané rovnicou stav. zmeny $f(T, v) = 0$.

Praktický význam má C_f hlavne pri polytrop. zmenách stavu ideáln. plynu. Každá z nich je charakterizovaná urč. hodnotou polytr. ^{exponentu} ~~koeficientu~~ $m = \text{konst.}$
 Hov. o polytrop. šp. teple: C_m .

Pre ideálny plyn je v rovnici (a) vnút. energia merav. na objemu (Joule z.):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} = C_{v\infty} \quad \left| \begin{array}{l} \text{rovn. stavu} \\ p = \frac{R \cdot T}{v} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} \text{polytr. rovn.} \\ p v^m = \text{konst.} \end{array} \right|$$

$$\frac{RT}{v} \cdot v^m = \text{konst.}; \quad T v^{m-1} = \text{konst.}$$

z toho: $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_f = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_m = -\frac{1}{m-1} \cdot \frac{v}{T}$

[za podmienku z konšt. treba dosadiť]

Kid' dosad. do (a):

$$+ p \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_m$$

$$C_m = C_{v\infty} - \frac{RT}{v} \cdot \frac{v}{T} \cdot \frac{1}{m-1} = C_{v\infty} - \frac{R}{m-1}$$

z Mayerovej rovn.: $R = C_{po} - C_{v\infty} = C_{v\infty}(k-1)$

$$C_m = C_{v\infty} \frac{m-k}{m-1}$$

polytr. šp. teplo ideáln. plynu.

Pre daný id. plyn ($k, C_{v\infty}$) je C_p na stave nerovná konštantá rôzna pre jednotlivé polytropické zmeny $[m]$.

26. IV. 71.

$$\delta q_{\text{rev}} = C_p \cdot dT$$

$$IP, p \cdot v^m = \text{konst}$$

$$\delta q_{\text{rev}} = C_{v\infty} \cdot \frac{m-k}{m-1} \cdot dT$$

$$m = \frac{C_{p0} - C_m}{C_{v\infty} - C_p}$$

Práca rovnice 10 ukladá že podľa hodnoty polytr. exponentu môže $-\infty \leq C_m \leq +\infty$

Pre $1 < m < k$: $C_m < 0$ - teplota id. plynu sa pri takom procese znižuje, napriek tomu že mu energiu tepelne dodávame.

Ak $m = k$: $C_m = 0$ polytr. ýzec. teplo. - podľa rovn. a, aj veľkosť tep. práce $q_{\text{rev}} = 0$ a predsa sa plyn pri adiab. lýp. ochladzuje a pri kompresii zohrieva.

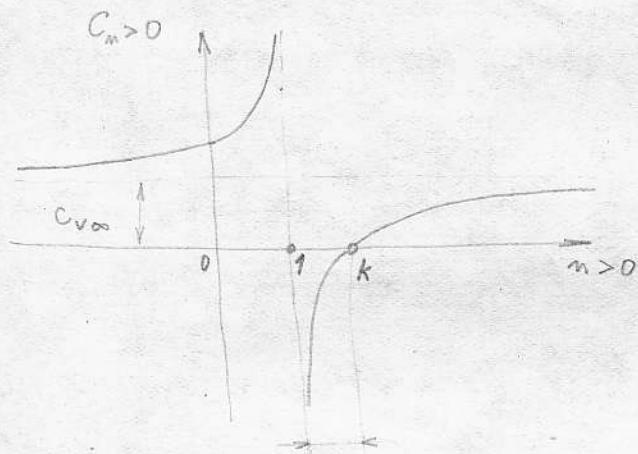
Pri $m = 1$ (pre C-M plyn a rovnom. polytr. sa stavá rovnom. izot.)

$$\text{dodávame: } \delta q_{\text{rev}} = C_p \cdot dT = \infty \cdot 0$$

V tomto neurčitom výjave sa skrýva aj správna hodnota $RT \frac{dv}{v}$ alebo $-RT \cdot \frac{dp}{p}$; ktorá vyplýva z rovníc 10.1d. , ktorá v príp. že plyn izotermicky expanduje a zafortná pre kompresiu C-M plynu.

K ľahko príhl. je prejsť k samotnej zmene teploty $dT \geq 0$ nemožno porov. na kritérium, či v urči. prípade je veľkosť tep. práce $\delta q_{\text{rev}} \geq 0$.

Jednoznačným kritériom je iba zmena entropie.



18. Cyklické procesy

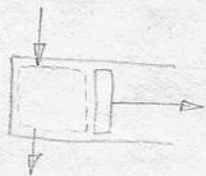
18.1.

Dobrá sme schopní riešiť energ. otázky v procesoch pri ktorých usavr. Id. sústava prejde z urč. stavu 1 do iného stavu 2. Poradením vhodných procesov máe súst. účinnom tep. a mech. spolupráce s okolím náobudnúť opäť pôv. stav 1.

Súhrn procesov $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow \dots \rightarrow m \equiv 1$ kde $1, 2, \dots, m-1$ ozn. naväzujúcim odlišné stavy, navrháme cyklickým procesom alebo cyklom.

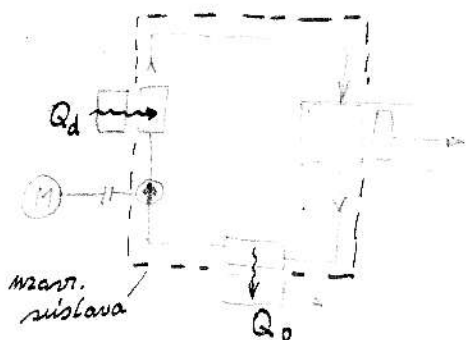
V techn. praxi uskutočňujeme Id. procesy predovšetkým nato, aby sme brvale či opakovane darovali premennú neupor. mech. tepelného pohybu na mechanický.

Mech. pohyb sústavy odovzdáva, keď konať mech. prácu. Pretože v sústave musí pritom expandovať.



Expanzia jednej a tej istej dávky prac. látky je však obmedzená. Preto ju opakovat' len po výmene prac. látky za čerstvú, tak dosť. Obnovu sústavy z uzavretej.

Čerpadlá ľahko sa môžu využívať pred exp. pripravovaním:
stlačovať a zahrievať.



Kedyž je sústavou úpravou upravená
pracovnej ľahky, možno celý obet uzavrieť.

Vš: ľahka v takto vytv. zariadení
dvomi opäť uzavrieť sústavu.

Proces expanzie spolu s pomocn.
procesmi úpravy predchádzajú cyklus.

Táto postupnosť procesov sa na
vhodných okolitých podmienkach môže ľahko opakovat'.
Ľahko v jednotl. častiach zariadenia možno vyvolať
ako otvorenie podtlaku;

Je prijaté že v zásade si možno predstaviť
celý cyklus uskutočnený aj v 1 valci s pístom tak, že
tá istá dávka proc. ľahky prich. do styku naj s
horúcim, naj s chladným okolitým telom.

Okolité telá, s ktorými ľahka tepelne spolupra-
cuje, sú tepelné zdroje.

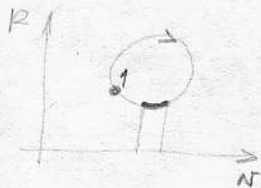
Podľa toho, ako majú max. teplotu, rozlišujú-
me teplý a chladný zdroj.

Tu to je cyklus s dvomi prír. spotrebičmi
neuspor. tepelných pohybov. Ľahka okrem toho spolu
pracuje s telami, ktoré od nej prijímajú, alebo
jej dodávajú mechanický pohyb.

Uzavretú sústavu, ktorá vykonáva td. cyklus, nazý-
vame tepelný stroj (v užšom zmysle slova)

83

18.2 Energetická bilancia sústavy v cykle.

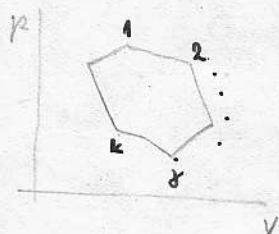


Každý elementárny etape cyklu platí pre
stav. sústavu energetická bilancia: rovn.
1. rody 1. ad: $\delta Q = dU + \delta A = dJ + \delta A - d(pV)$

Pre konzerv. cyklus dodanie tepla súčtaním integrál:

$$\oint_{Q_{11}} \delta Q = \oint \delta A \equiv A_{11} \sim \text{mechanická práca cyklu}$$

Ďalej možno v cykle rozlíšiť jednotlivé čiastkové
procesy $1 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 3$; $j \rightarrow k$; ... Pre ľubovoľný
v nich bude energ. bilancia miest:



$$Q_{jk} = U_k - U_j + A_{jk} = J_k - J_j + A_{jk} - (p_k V_k - p_j V_j)$$

a pre cyklus ako celok

$$\sum_i Q_{ik} = \sum_i A_{jk} \equiv A_{11}$$

Veľkosť tep. práce v cykle $Q_{11} = \sum_i Q_{ik} \equiv \oint \delta Q$
ktorá je mierou energie hladne či záporne prijatého
menop. pohybu z tepelných zdrojov je účelne rozdeliť
na $\oplus$ a $\ominus$ časť:

$$\oint \delta Q = Q_d + Q_o = A_{11}$$

$$Q_d - |Q_o| = A_{11} \rightarrow 0$$

Q_d $\sim$ je kladné

Q_o $\sim$ je záporné

$A_{11} \equiv \sum_i A_{jk} \equiv \oint \delta A \sim$ mech. práca cyklu je mierou výpl.
účinku mech. prárotenia sústavy
na okolie.

Pri identickom opakovaní cyklu možno hovoriť o
výhrovej bilancii.

$$\sum_{\Delta \tau} Q_d - \sum_{\Delta \tau} |Q_o| = \sum_{\Delta \tau} A_{11} \quad / \cdot \frac{1}{\Delta \tau}$$

$$Q_{\tau d} - |Q_{\tau o}| = P_{11} \sim \text{výkon cyklu}$$

úplné príkony mech. výkon.

Ak sú jednotlivé zmeny stavu v cykle quasistatické, možno
ich znázorniť čiarami v ľubov. stavovom diagrame.

Okrem toho platí: $A_H = \oint p \cdot dV + \oint \delta L_R$ resp.

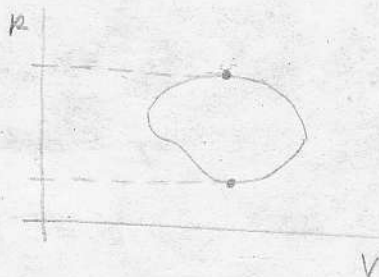
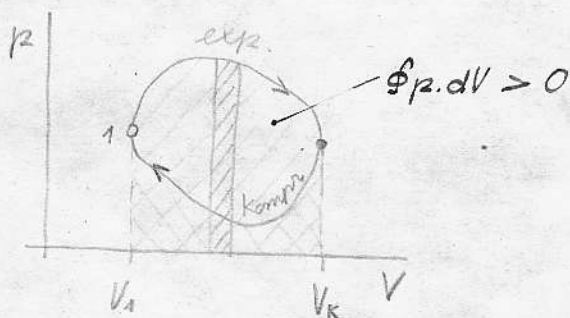
$$A_H = \sum_1^k \int p dV + \sum_1^k L_{R1jk}$$

Kruhový integrál: $\oint p dV \equiv \sum_1^k \int p dV = A_H - L_{R11}$

je úmerný ploche ohraničenej v diagrame usporiadanou čiarou kváziravnor. cyklickej stavovej zmeny.

Odvodíme že $\oint p dV = - \oint V \cdot dp$

Algebraická hodnota kruhového integrálu $\oint p dV$ je $\oplus$ keď exp. prebieha na vyššom tlakovom úrovni než kompresia.

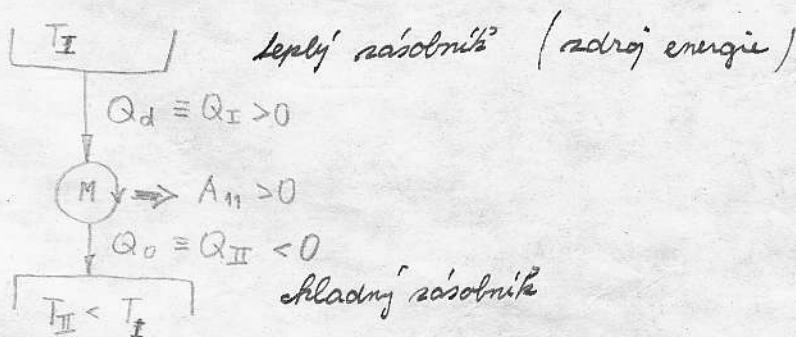


18.3 Cyklus priamy, čiže motorový. Termická účinnosť

O motorovom cykle hovoríme, keď mech. práca cyklu je $A_H > 0$. Kváziravnor. mot. cyklus sa v stav. diagramoch vytvára v smysle chodu hodinových ručičiek.

Usporiad. sústava, ktorá vykonáva priamy cyklus je tepelný motor (v užšom zmysle.)

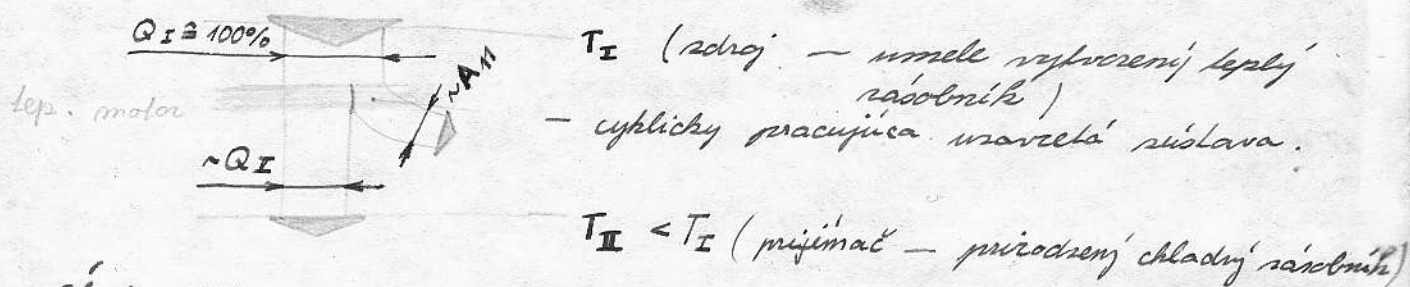
Schéma tepelného motora:



Zdrojom energie neusp. pohybu je v motorovom cykle teplý zásobník T_I . Prijímaný pohyb mení pracovná látka z časti na mech. a odovdáva chladenú tekutinu (napr. generátor poháňa). Druhý, v pôv. neusp. forme odovdáva do chladného zásobníka — tepelný prijímač.

S indexami podľa zásobníkov bude energ. bilancia motor. cyklu: $Q_I + Q_{II} \equiv Q_I - |Q_{II}| = A_H > 0$

Sankeyova schéma energ. bilancie.



Úplnosť prešikovanej premeny formy pohybu v motorovom cykle udáva termická účinnosť:

$$\eta = \frac{\text{miera dosiahnuteľného šikovného efektu}}{\text{miera nákladov na premenu}}$$

$$\eta = \frac{A_H}{Q_I} = \frac{P_H}{Q_{I,I}} = \frac{a_H}{q_I}$$

Princíp zachovania energie nedovoľuje aby η bola väčšia než 1:

$$\eta \leq 1.$$

P. v. Id. obmedzuje hodnotu termickej účinnosti na $\eta < 1$.

18.4 Cyklus obrátený (chladiaci alebo refrigeraci). Dokonalosť obrátených cyklov.

Cyklus v ktorom sústava tepelne odníma energiu z chladného zásobníka (zdroj) a prenáša ju na vyšš. tep. úroveň (do tepleho zás.) sa nazýva obráteným cyklom.

V tomto cykle sa tepl. telosa' zahrievajú na úroveň chladnejších. Taký pochod podľa druhnosti (2. v. št.) sa nemôže diať samovoľne, bez účasti ďalších okolitých telies a bez ich zmeny.

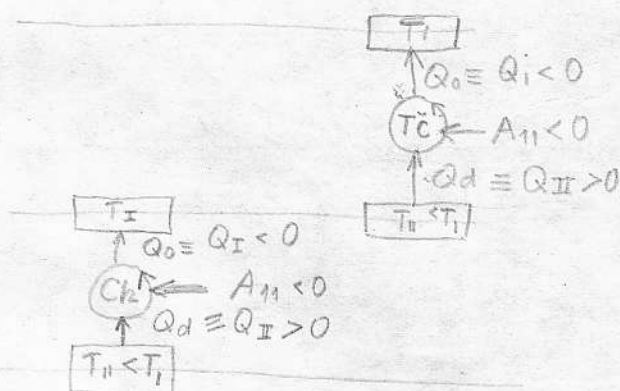
Tieto zmeny musia nutne byť také, ktoré sú schopné prekonať samovoľne. Teda kompenzáciu uvedeného neprírodného procesu.

Kompenzáciou môže byť premena makrosk. uvoľneného pohybu na neusporiadaný, alebo samovoľný tepelný prenos z tepl. na chladn. telosa' premenená príležitosť na premenu neuspor. pohybu na usmernený (napr. mechanický).

Tak, či tak, pleť okolie viac skutočného či realizovateľného mech. pohybu než podstaty od súd.-y prijíma, takže A_{II} je záporná.

Kváziravn. obiaťený cyklus sa v diagramoch vyvíja proti smyslu pohybu hodinových ručičiek.

Úlohou obr. cyklu môže byť buď zníženie teploty v chl. nádobníku a jej udržiavanie pod úroveň teploty prírodného ohňa - chladiaci cyklus alebo udržiavanie teploty tepleho nádobníka nad tepl. úroveň prírodného ohňa (vykurovací cyklus bez-ka tepelného čerpadla).



umelo zvýšená teplota

úroveň teploty prírodn. ohňa

umelo znížená teplota.

Činnosť aj energ. bilancia obráteného cyklu je v oboch zariadení tá istá. $Q_{II} + Q_{II} = A_{II} < 0$

$$|Q|_I = Q_{II} + |A_{II}|$$

~ energ. bil. obr. cyklu.

Rozdiel je však v úrovni teplôt, medzi ktorými tep. stroj pracuje a v hodnotení jeho dokonalosti.

Dokonalosť chladiaceho cyklu $\chi = \frac{Q_{II}}{|A_{II}|} = \frac{Q_{II} \tau}{|P_{II}|} = \frac{q_{II}}{|a_{II}|}$ ~ chladič

$$\left(= \frac{q_{II}}{|q_{II}| - q_{II}} \right)$$

Dokonalosť výhrevového obr. cyklu (cyklus tep. čerpadla)

$$\omega = \frac{Q_{II}}{A_{II}} = \dots \dots \dots \left(= \frac{|Q_{II}|}{|Q_{II}| - Q_{II}} \right)$$

tepelné príkony $\left\{ \begin{array}{ll} Q_{II} \tau > 0 & \text{chladiaci výhrev zariadenia} \\ Q_{II} \tau & \text{výhrev. výhrev cyklu (tep.)} \end{array} \right.$

Pre ten istý obrátený cyklus: $\omega = \chi + 1$

Teoretický sú možní: $0 < \chi \leq 1$

Praktický výhrev má iba chl. cyklus s dokonalosťou $\chi > 1$

Obvyčajne býva: $\chi = 3 \div 5$

Hlavná hranica závisí na teplotách zásobníkov:

Lentley - sch.

18.5. Perpetuum mobile 1. druhu (PM 1)

Takto naz. myšlienkový cyklický prac. zariadenie, ktoré by porušovalo energ. princíp, tým že by produkovalo viac energie než z okolia prijíma. (Term. úč. > 1).

Energ. princíp n. výjad. n. shromažď., že pohyb v riadn. forme nemôže vzn., že by sa zariadenie neust. pohybovalo tak ist. m. aj keď inou formou.

Veta: PM 1 druhu nie je možné.

Energ. princíp však núčinne hov, že pohyb
nemôžno ani bez slopy zničiť. Zdanlivé zmiznu-
tie pohybu je iba výsl. nímkej premeny na inú formu.
Je teda tak isto nemožné anti-PM-1 — zariadenie
ktoré by v cykl. spolupráci s okolím energiu bez
slopy zničilo.

Otvore veľy možno vyjadriť spoločnou rovnicou:

$$\oint_{0 \rightarrow s} \delta Q - \oint_{s \rightarrow 0} \delta A = \oint (\delta Q - \delta A) = 0$$

Z matem. hľadiska je potom dif. vyjadr:

$\delta Q - \delta A$ totálnym diferenciálom funkcie stavu uzav.
sústavy. Táto funkcia má vlastnosti vnútornej
energie. $\delta Q - \delta A = dU$

V. DRUHÁ VETA T.DYN.

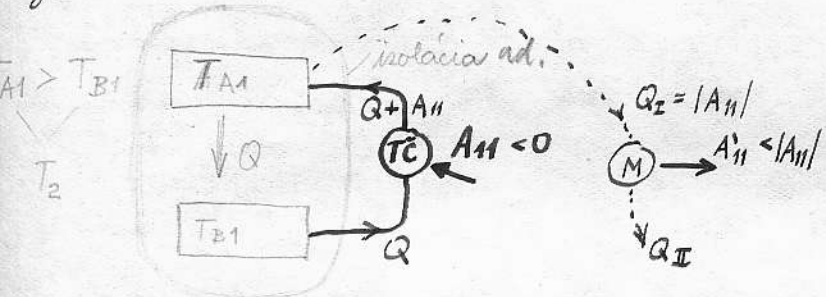
1. Empirické náklady

Na zákl. skúseností vidíme že nie je mož-
ný proces, ktorý by umožň. rozložiť P-M-1 j ktorý
odporuje energ. princíp. Viackrát sme však nímky
rešpekt. Skúsenosť že makrosh. procesy podliehajú
okrem energ. princíp. ešte ďalš. obmedzeniu.

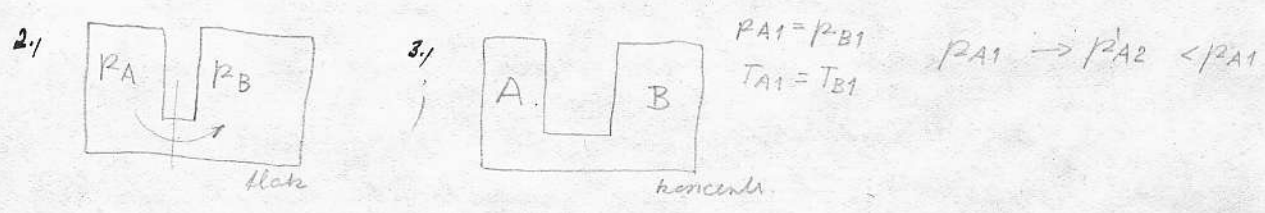
Poroz. totiž, že procesy v prír. priebeh. v 1
smere samovoľne $\rightarrow$ aj v podm. izolácie, kým
opačný priebeh treba vynútiť účadom okolia, čo v
ok. znamená neodstraniteľnú stratu.

Pr. 1. Prírodné odlišné teploty telies, ktoré sú ponech. sami
na seba, po čase sa samy vyrovnajú na spol. hodnotu

Navrh k_1 pôr nerovnováhe samovoľne nenastane, a potiaľ ho vynútiť, znamená to v okolí trvale stopy. Samovoľný nárast v nerovnováhe by však prišiel energ. princípom nijak neodporoval.



Podobne jednorozmerný proces je aj vyrovňovanie tlakov, koncentrácií látok a vrúb. vyrovňovanie každého rozdielu potenciálov, ktorý mal pôvodne konečnú veľkosť.



4. pr. Makroscopický usmerený pohyb sa disip. procesom samovoľne a bez zvyšku premení na nevyr. tepelnú formu pohybu častíc napr. mech. pohyb účinkom trenia. Opačná premena nevyr. tep. pohybu na mech. vyžaduje urč. podmienky, nenastane samovoľne, nikdy nie je úplná. Časť energie, ktorú proc. látka v motorovom cykle prijme z tepl. zásobníka, bez premeny prechádza do chladn. zásobníka. Práve to je príčinou, že nárast sústav v príp. 1 až 3 znamená v okolí trvale zmeny.

Práve v súvisl. s tým (kovanie o trení) je to proces jednorozmerný. $\mathcal{P}_{R \rightarrow 0} \leq 0$

Ukazuje sa že makrosh. príroda akoby upred. možňovala procesy vznikajúce s disipáciou pohybu a s vyravn. tlaku, teploty a koncentrácií látok. Naproti tomu opačným procesom plodí prehášky, ktoré v technike treba preh. rvyč. por. rlov. zariadení.

Pritom sa prechádza ošhodných rŕdy nijakou kompenzáciou.

Popri kvantitatívnej rovnocennosti sú rôzne formy pohybu a hladiska schopnosti meniť sa kvalitatívne nerovnocenné. Táto skúsenosť je odrazom prír. zákona 2. v. veta 2d.

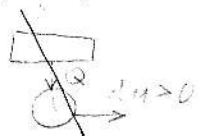
2. Východiskové formulácie 11. vety 2d.

Jadrom 11. v. je tvrdenie, že jestvuje funkcia stavu sústavy, zvaná entropia a tvrdenie že entr. izolovanej sústavy nemôže klesať. Táto jednotnosťnosť zmeny entr. je vyjadr. vyomínanej podm. makroth. prír. procesov.

Pri vykl. však treba vychádzať z takej formulácie, ktorá by vyjadrovala nijakú skutočnosť. Východiskovú formuláciu, postulát 11 vety možno položiť na čubor špeciálnej skúsenosti. V. 2. ostatné sa z nej dajú odvodiť. Zrejme sa ne postulať 2. v. volí niekto z týchto nov. ekvivalentných v. 2.

Kelvin - Planck - ova veta: Nie je možné cykl. činnosťou riadneho zariadenia dosiahnuť úplnú premenu energie meusp. pohybu a tep. rozobruhar na energiu pohybu mechanického. Toto tvrdenie možno obrátiť.

Táto v. hovorí že pomôžno uskutočniť spoluprácu s jediným rozobruhom, cyklus s hladnou mech. prácou A_{11} .



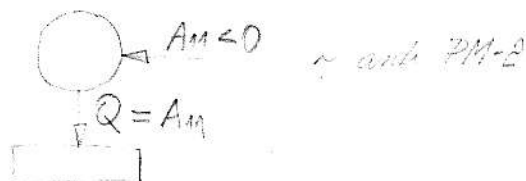
1824 Carnot: Cyklus vykonaný s 1 rozobruhom je ter. monodermický. : $\oint \delta A \leq 0$
monoderm.

Zariadenie, ktoré by so spoluprácou s 1 rozobruhom cyklicky vykonávalo $\oplus$ mech. prácu nar. perp. mobile 11. druhu.

V: PM-II nie je možné.

Na rozdiel od analog. vety o PM-1, o anti-PM-1 obrátená veta v tomto príp. neplatí.

Cyklická premena mech. pohybu sa neuspôriadať v súčinnosti s jediným zás: je možná a dá sa uskútn. každým disipatívnym procesom: anti-PM-2 je možné.



K-P veta nahradí teda 2 možn. tvrdenia:

$$\begin{aligned} \text{jednosmernosť} \\ \text{změny entropie} \end{aligned} \quad \leftarrow \quad \begin{cases} Q_d \xrightarrow{\text{premena}} A_{II} < Q_d \quad (A_{II} > 0) \\ A_{II} \longrightarrow Q_o = A_{II} \quad (A_{II} < 0) \end{cases} \quad \begin{aligned} & \text{nemôžnosť PM-2} \\ & \Rightarrow \text{existencia entropie} \\ & \text{— možnosť anti-PM2} \end{aligned}$$

Clausiusova veta:

3.V.1971.

Teplotným pôsobením nemožno previesť energiu telesa na úkor iného telesa, chladnejšieho, bez kompenzácie.

Tepl. prenos pohybu na nižš. tepl. úroveň nemožno žiadnym spôsobom, žiadn. zariadením vynútiť bez toho aby sa niekde v okolí neprivodilo nij. ďalšia zmena. Tá je nezbytnou kompenzáciou tohoto neprírodného procesu;

Trenie a ťažká iná disipácia v súst. je proces
smerný: nemôžno ho vykonať, aby sa energia sústavy
na podmienok adiab. izolácie zmenila.

$$L_{R \rightarrow 0} \leq 0.$$

3. Vratnosť a nevratnosť td. procesov.

Keď štádium 2 td. veľky možno vs. mysliteľne makro-
procesy možno rozdeliť na možné, nevratné a nemožné:
- sú procesy, ktoré by dovolovali roztržiť p.mob. II. druhu.

Td. medzným prípadom možných procesov sú
vratné pr.

3.1. Vymedzenie pojmu.

Podmienky vratnosti.

D.: Proces je nevratný (irreverzibilný): i.e.

ak po ňom návrat vymedzený td. sústavou do vý-
chodiskového stavu nemôžno dos. bez trvalých zmien
v okolí.

Uváž. proces $1 \rightarrow 2$ so sústavou je nevratný
keď vykonanie spätného procesu $2 \rightarrow 1$ by umožnilo
roztržiť P-M2.

Každý proces vo v. či menš. miere sprevádza
disipácia usmern. pohybu a vyrovnávanie rozd. tlaku,
teploty príp. koncentrácie látok. Tieto prirodzené proc.
vs. bez porušenia príp. zákonov možno ľubov.
poukázať; aspoň ako medzný prípad si teda možno
predst. proces, ktorý v ľubov štádiu možno obrátiť
a pri tom prúsiť vs. predtým vyvol. zmeny bez
toho, aby malo bolo potrebné PM2. Takto ideál.
proces je vratný.

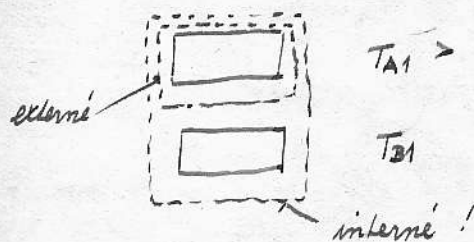
D: Proces s td. sústavou je vratný ak máme spoľahlivým procesom príviesť sústavu tak ako aj oholie do pôv. stavu.

Rozbor príčin nevratnosti td. procesov ukazuje, že nulnou a poslač. podmienkou pre vratnosť je aby zmena stavu sústavy bola kvázirrovnovážna a aby pri procese nedoch. k disipatívnym premene pohybu.

Niekedy treba rozlišovať internú nevratnosť (resp. vratnosť) príčin nevratnosti sú s vnútri samotnej sústavy.

Externá nev. (vratn.): príčin nev. sú vo vzájom. pom. pôsobení sústavy a okolia: napr. rozdiel teplot končiny veľkosti medzi tep. izoláciou a nevrat. súst.-ou.

Vhodnou voľbou hraníc súst. možno zmeniť hranicu ext. nevratnosti zmeniť na internú:



Rozhodá:

$$\begin{cases} rev \equiv \text{interná vratnosť} \\ ext. rev. \equiv (ext + int) rev. \end{cases}$$

Pri hľad. aspoň interne vratnom procese platí pre uzav. sústavu, ktorú tvorí súčet látka: energetická bilancia v tvare:

$$Q_{rev} = U_2 - U_1 + \int_1^2 p \cdot dV \quad ; \quad \int_1^2 p \cdot dV \equiv A_{rev} \text{ (als. mech. práca)}$$

alebo:

$$Q_{rev} = T_2 - T_1 - \int_1^2 V \cdot dp \quad ; \quad - \int_1^2 V \cdot dp \equiv A_{rev} - \Delta(p \cdot V)$$

3.2. Vratnosť a nevratnosť cyklov.

Čo sme poved. o procesoch medzi 2 uzav. odlišnými stavmi sústavy, platí aj o cykle. Vratný cyklus je súč. iba z vratných procesov. Ext. vratný cyklus možno vykonať v opačnom smere.

tak sú sa pruslia vs. následný prír. cyklus.

Vš. práce čo do abs. veľkosti budú rovnaké pomení sa len ich alg. hodnotu - znamienko na opačnú.

Rev. cyklus naproti tomu nemôže byť symetrický v op. smysle bez prídavnej účasti okolia, ktorá v ňom zanecháva brzdové zmeny. Tieto zmeny spracovávajú ako reťaz v degra-dácii (smetodnotení) pohybu tým, že sa zmenšujú schopnosť jeho premeny na inú formu.

3.3. Význam vratných procesov a cyklov.

Vš. procesy a cykly sú id. medzným prípadom možných procesov skutočných. Sú prístupné podrobnú id. analýze, keďže stavová zmena súst. je v nich nulne (kv. rovnov. , jestruje vždy rovnica st. zmeny a veľkosť tep. i mech. práce sa dá vyjadriť pomoc. stavov. veličín sústavou.

$$f(p,V) = 0$$

$$p = F(V)$$

Vratné procesy a cykly by na daných podmienkach vždy najlepšie splnili požiad. účel, pretože najlepšie využ. možnosti danej prír. rákonnosti. Môžu teda slúžiť ako náhľad pre (hodnotenie dokonalosti skut. procesu. Odchyľka od nich je 1. skanná.

Prináša vždy len zhoršenie požad. efektu.

Je sarrmiena' techn. nedokonalosťou realizácie procesu.

Dob. vetu: Mech. práca vykonaná id. sústavou je algebr. vždy menšia, než by sústava vykonala medzi tými ist. rovnov. stavmi v procese vratnom.

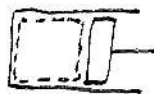
$$A_{12,ir} < A_{12,rev.}$$

Dôkaz:

Predp. ľubov. rovnov. stavy 1, 2 uzavretý neadiab. sústava napr. plyn vo valci s pístom. Mech. sústava v tep. spolupráci s pevným zásobníkom prejde

z 1 do 2 je proces ktorý je z nájakej príčiny nevratný.
Podľa energ. bilancie (1. r. Id.) platí:

$$(1 \rightarrow 2)_{ir}: Q_{12,ir} = U_2 - U_1 + A_{12,ir}$$



Princípiálne máno aj prechod v súčinnosti s tým istým okolím "vyhonať" aj externe vratne.

Vtedy platí: (ext. vr. proces):

$$(1 \rightarrow 2)_{rev}: Q_{12,rev} = U_2 - U_1 + A_{12,rev} = U_2 - U_1 + \int_1^2 p \cdot dV$$

Tento externe vratný proces máno obrátiť bu akejkoľvek kompenzácie (def.): vrátiť súst. aj okolité telosá do pôv. stavu. Zmenia sa len algebr. hodnoty - znamienko - veličiny.

$$Q_{21,rev} = -Q_{12,rev}, \quad |Q_{21,rev}| = |Q_{12,rev}|$$

$$A_{21,rev} = -A_{12,rev}$$

Spätný nevrat. proces 1 → 2 a spätný ext. vr. proces 2 → 1 tvoria nevratný cyklus. Jeho energ. bilancia bude

$$Q_{12,ir} + Q_{21,rev} \equiv Q_{12,ir} - Q_{12,rev} =$$

$$= A_{12,ir} - \int_1^2 p dV \equiv A_{11}$$

mich. pr. cyklu.

Mech. pr. cyklu A_{11} tu nemôže byť hladný. To by znamenalo že súst. funguje ako PMZ: Cyklicky uskladňuje premennú energiu $Q_{12,ir} - Q_{12,rev} > 0$, neusp. pohyb v tepelného zdroja na pohyb mechanický, čo protirečí Kelvin - Planck - ovru postulátu: $\Rightarrow A_{11} \neq 0$

Mech. práca A_{11} tohto cyklu vs. nemôže byť ani nulová. On. by to, že napriek nevratnosti procesu 1 → 2 máno cyklus vyhonať aj v opačnom smyсле a obnoviť pôvod. stav vs. súčadných telies.

To je v rozpore s def. nevratnosti procesu. $A_{11} \neq 0$. Tot. náhonom tu vyhovuje prípad: $A_{11} \equiv Q_{12,ir} - Q_{12,rev} < 0$.

Guštava prijíma v cykle mech. pohyb, nemá ho
na neusporiadanej, ktorý odov. do predpoklad. jedinej
tepelného nádobníka. Jej cieľom teda zodpovedá
„anti-PM2.“

9 Id. náhonmi sú podľa toho v súlade len
tieto nerovnosti: $Q_{12,ir} < Q_{12,rev}$ (a) ~ a posl. rovn.

Súst. pri nev. proc. $1 \rightarrow 2$ tepelne prijíma vždy menej
energie, a tep. odov. vždy viac energie než v ideál.
proc. vratnom.

$$A_{12,ir} < A_{12,rev} = \int_1^2 p_2 \cdot dV \quad (b)$$

Mech. práca, ktorú súst. ④ či náponne vykoná
v nevratnom proc. je algebraický vždy menšia
než by vykonala v proc. vratnom.

Pri kompresii: $A_{12,ir}, A_{12,rev} < 0 \quad |A_{12,ir}| > |A_{12,rev}|$

Toto sme mali dokázať.

Špeciálne ak môžeme aj pri nev. proc. sme
stavu prev. na kv. rovnov., platí nerovnosť b v tvare:

$$A_{12,ir} = \int_1^2 p \cdot dV + L_R < \int_1^2 p_2 \cdot dV$$

$$\Downarrow \quad L_R < 0$$

2 veta nahrňuje teda aj skúsenosť že hec. práca $S \rightarrow 0$
nebude nikdy kladná.

2. šládisko mech. efektu je vratný proces najlepší.

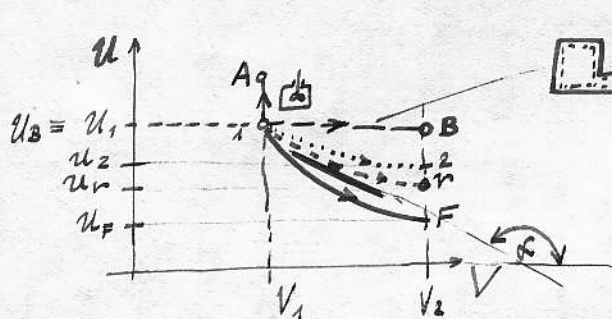
4. Procesy s adiabatickou sústavou a 11 veta Id-y.

D. Termický homogennou (TH) mas. sústavu ktorá nie
je rozdelená adiabatickými stenami.

→ Teplota vs. časť takej sústavy sa môže vyrovnávať.
v rovnov. stave majú vs. časť takej sústavy
rovnakú teplotu.

Majme L.H. adiáb. sústavu s konšt. hmotou v blízkej nepretržitej chem., ani jadrovej reakcie.

Ľ túbto S možno z daného stavu 1 vykonať rad procesov spojitých najviac s mech. pôsobením.



voľná expanzia proti 0 odporu
 $\Rightarrow$ nulový mech. prácu.

6. V. 1971.

1 $\rightarrow$ 2 1 $\rightarrow$ r 1 $\rightarrow$ F.

Rátka bude exp. vždy na ten objem $V_2 > V_1$

Pre vs. týchto procesov platí z en. bilancie: $A = -\Delta U > 0$

Proces 1 $\rightarrow$ r mech. je vratný, potom $A_{1r} \equiv A_{rev} \equiv \int_1^r p \cdot dV = U_1 - U_r$

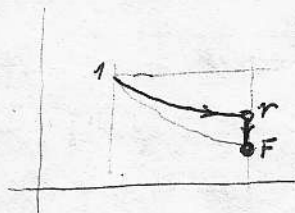
V elementárnom zisku je ideálny, vratný adiabat platí $p \cdot dV = -dU \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \equiv \text{týž}$ - to umožňuje pre uvažovanú sústavu vrátnu adiabat v diagrame U-V nakresliť ako obálku dotyčníc.

Podľa našich predch. úvah sa pri voľnej adiáb.

Expanzii 1 $\rightarrow$ v vykoná mech. práca najväčšia.

Proces 1 $\rightarrow$ 2 je potom srgne nevratný a teda možný, pretože $A_{12} = U_1 - U_2 < U_1 - U_r = A_{rev}$

Naproti tomu treba pochopiť o možnosti procesu 1 $\rightarrow$ F; pretože podľa diagr. dáva mech. prácu $A_{1F} = U_1 - U_F > U_1 - U_r = A_{rev}$. Vzniká otázka, či stav F vôbec možno zo stavu 1 adiabat-licky dosiahnuť. Táto energetická otázka je možná je Otázka je to len z hľad. 2. vety.



Pučod 1 $\rightarrow$ r je vratná adiáb. expanzia a teda aj pri v medenom prípade proces principiálne možný. Ďalšie zmenšenie vnút. energie z U_r na U_F pri stálom objeme $V = V_r$

by sa dal vyvolať ten tak, že by sústava proti ohodu vykonala $\oplus$ prácu $U_r - U_F = L_R > 0$!?

To by však vyžadovalo obrátiť Jouleov proces s mrieškou, čo podľa 2V nemožno.

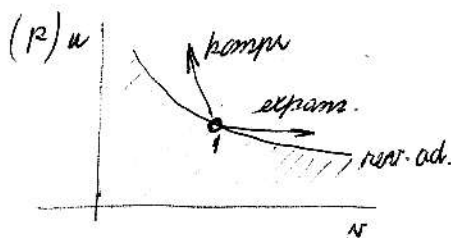
Glav F je teda no stavu pre našu sústavu adiabaticky nedostupný.

Tento poznatok rozširujeme veta:

V okolí ľubov. rovnov. stavu, termický homogénny súst. s konšt. hmotou ex. stavy, z neho adiabaticky nedostupné. V podstate tento vyplnil postulát 2 vety št.

ak. Šiller (1899) ; Caratheodory (1909) ; Afanasjeva - Ehrenfestova (1928)

Keď to stavy št. v sústave prístupná menšia mied. energia, než sa dosiahne pri rovnakej ponore objemu vratným adiab. procesom. V diagrame $U-V$; $u-v$ alebo $p-v$ tieto adiabaticky nedostupné stavy vyplnia oblúk pod ideálnou (vratnou) adiabatou uvaž. stavu.



Pri nev. adiab. expansiách vn. en. sústavy klesá menej a pri kompresiách rastie viac než pri idealizovaných vratných procesoch.

Plati teda:

$$(A) \quad \left. \begin{array}{l} \text{adiab.} \\ dU - (dU_{rev}) = dU + p dV > 0 \quad \text{invers.} \\ dU - (dU_{rev}) = dU + p dV = 0 \quad \text{rev.} \\ dU - (dU_{rev}) = dU + p dV < 0 \quad \text{nemožné} \end{array} \right\} \text{možné}$$

Čer. analogicky: platia vzťahy aj pre výraz: $dT - V dp$
Keď je st. zmena kv. nerovnárná a proces adiabatický, je podľa I v. št.: $0 < dU + p dV = -\delta L_R$

Podľa alg. hodnoty dif. výrazu $dU + p dV = dT - V dp$ možno teda posúdiť či uvaž. elementárny adiab. proces je možný a či je vratný (alebo nevratný). Toto kritérium by však bolo výh. mať v integrálnom tvare, vyjadrený pom. st. veličín, aby bolo možné spoznať plateľnosť.

procesu sú podľa nač. a predp. koncového stavu súst.

Výraz $p \cdot dV$, ani $(-Ndp)$ však sa nedať integr. bez znalosti priebehu st. zmeny.

dváeme si najprv procesom môžeme adiab. sústava prechádzať len do takého stavu, ktorý v diagramoch sa zobraz. na čiare, rovná sa matná adiabela, ktorá (nie) je reálnym stavom.

Podobne sa izochoricky dostane len do stavu, ktorý leží na čiare stáleho objemu $V = V_1$, isothermicky do stavu na isoterme $T = T_1$, zatiaľ čo stavy mimo týchto isotherm sú pre danú S isotherm-ý nedostupné.

Ex. teda vezme pre sústavu okrem objemu, teploty, atď. aj takú funkciu stavu $S(T, V, \dots)$, ktorej hodnota sa reálnym adiab. procesom nemenná, pri reáln. ad. procesoch sa mení len v $\pm$ smere (neg. radie) kým pri nemôž. mych by sa menila iba v opačnom smere.

Ad. procesy potom môžeme posudzovať podľa alg. hodnoty: $(S_2 - S_1)_{ad} = \left| \int_1^2 ds \right|_{ad} \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0$ jej zmeny. Kľúčom il. je funkcia S - rovná sa entropia najst.

5. Entropia term. konz. sústavy

s konst. hmotou (, resp. $N = \text{konst.}$).

Treba si uvedomiť že výraz $dU + p dV$ resp. $dT - N dp$ nie sú

tot. diferenciálnymi funkciami stavu. $\rightarrow$ reáln. stavová veličina $Z = Z(U, V)$, pre ktorú by napr. platilo.

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_V = 1 \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_U = p$$

Mat. však nič si sa istých podmienkach možno pre daný dif. výraz nájsť funkciu, neravistú premenným v tomto výraze je jeho súčin s tou f.-ou sa stane dif. totálnym.

Takú f.-u Ψ nazývame integračným faktorom prísl. dif. výrazu. $dU + p dV$.

Pre dif. výrazy v 2 nezávislých premenných, čo v našom prípade
číslej látky v term. rovnovážnej sústavě ex. integr. faktor súdy.

Pozn. Pri 3 a viac nezávislých premenných, napr.

$$X(x,y,z)dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz \text{ ex. int. faktor}$$

stedy a len stedy keď funkcie X, Y, Z nie sú rovinné
rovné nuly a majú také vlastnosti, že platí:

$$X\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) + Y\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right) + Z\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right) = 0$$

Pre dif. výrazy 1-dynamické, ktoré sú tvaru $dU + \sum X_i dx_i$
je splnenie tejto podmienky vopred samčím (druhou) 2. v. št. - y
na predp. že súst. je TH a $M = \text{konst.}$

Ak teda ψ je v našom príp. integr. faktorom, potom

$$\psi \cdot dU + \psi \cdot p dV = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \sim \text{vpl. dif. (a)}$$

je tot. diferenciálom funkcie stavu S našej sústavy, teda
splní. podmienku integrability:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_U = \left[\frac{\partial(\psi \cdot p)}{\partial U}\right]_V \quad (B)$$

to je rovnosť dif. rovnica pre hľadaný integr.
faktor ψ .

V matem. sa dá ľahko dokázať, že int. faktor existuje,
ex. ich rozložením rekurenciou počít. $\rightarrow$ Môžeme potom
vybrať najvhodnejší. V našom príp. (číslo látky v THS)

$$U = U(T, V) \quad ; \quad p = p(T, V) \quad , \quad \text{preto aj int. faktor}$$

Bude účelné kladať ako f. teploty a objemu

$$\text{Hľ. čo v tvare } \oplus \text{ funkcie } \psi = \frac{1}{Q(T, V)} > 0. \quad (C)$$

Tým, že ho chc. nájsť ako $\oplus f.$, to nám umožní zachovať
aj pre dS v rovnice (a) tie isté znamienkové nerovnosti
početá vlastností adiab. procesov, ktorým sme dospeli v úvahu (A)

Tak máme entropiu $S = S(T, V)$ číslu látky predbežne
definovanú ako

$$dS = \frac{dU + p dV}{\Theta(T, V)} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV}{\Theta(T, V)} \quad , \quad \text{analogicky}$$

$$dS = \frac{dT - V dp}{\Theta(T, V)} = \dots$$

Zmena entropie sústavy v procese $1 \rightarrow 2$ bude:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T(V)}, \text{ pričom hodnota tejto}$$

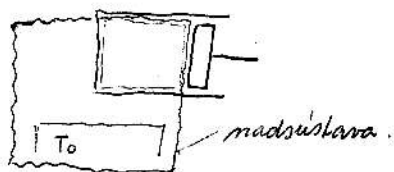
krivk. integrálu nezávisí na integ. ceste z $1 \rightarrow 2$. Môže to byť ľubov. myšliená kv. rovn. cesta, pretože pod integrálom je tot. dif. funkcie stavu.

Keďže U, V sú aditívne, je aj entropia aditívnou veličinou a pre THS, ktorá je sloz. z podsústav $A, B, C, \dots$, platí:

$$S = S_A + S_B + S_C + \dots + S_Z$$

6. Entropia ako kritérium pre adiáb. procesy.

V ent. mach. veličinu, zom ktorej môžeme mať najjedn. vyjadrit. 2. v. zd. y. Predbežne sa to týka len procesov s adiáb. sústavou. To vs. nie je podd. obmedzenie, pretože naš. sústavu môžeme spájať s telcami, ktoré s ňou tepelne spolupracujú, sčty zahrnúť do jediný nad sústav, ktorá od ok. okolia bude už adiáb. izolovaná. Budeme hov. o sústave.



O složený adiáb. THS-e s konst. M môžeme ochladzovať na (A) a poriadarku (B), prevedat' ich 2 v. zd. y. pripúšťa len také procesy, pri ktorých sa entropia

keď sústavy nezmensuje.

$$(\Delta S)_{ad} \leq \left(\sum_{k=A}^Z \Delta S_k \right)_{ad} \geq 0$$

V medznom príp. , ak je proces vratný, je:

$$(\Delta S)_{ad} = 0.$$

Stavovej zmene súst. y potom hovoríme že je isentropická. Procesy, pri ktorých by bolo $(\Delta S)_{ad} = \left(\sum_A^Z \Delta S_k \right)_{ad} < 0$ sú s adiáb. sústavou neuskutočniteľné. Také procesy by totiž dovŕovali roztržit' PM-2. To je matemat. vyjadrenie 2. v. zd. y. pre adiáb. -ú sústavu.

P:

⊕ prečastok entropie adiab. sústavy nastane v dôtl. nerovnosti v symmetracích a disipat. pochodoch, ktoré sa na sm. stavu n 1+2 podielali:

$$\Delta S_{ad} = \Delta S_{ir} \geq 0$$

nerovná produkcia entropie

7. Thermodyn. teplota, ako integračný deliteľ
dif. výrazu: $dU + p dV = \delta Q_{rev} = dT - V dp$

Prečastok definície entropie treba doplniť naplnením konkr. tvaru ⊕ integ. deliteľa: $\frac{1}{T} = \Theta(T, V) > 0$

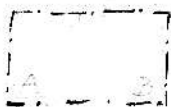
Najprv ukážeme, že symmetrický int. deliteľ nášho dif. výrazu ex. ľahý, čo závisí len od teploty, a je potom univerzálnou (od vlastnosti ľahý a súst. neschvítou) funkciou ľubov. empirickej teploty. Bude to tzv. št. a' císle absolutná teplota.

10. V. 1971.

Uvažujme adiab. sústavu s konz. chem. rel. n 2 podsiťstov A, B, ktoré sú navz. pri hradí teploty v termick. rovnováhe.

(A+B) term. homogénna (M=konst.)

Mez S hradia napr. 2 ľubov ľahý A-B v adiab. valci s 2 adiab. piesmi. Ľahý sú oddelené nehybnou sep. rodivou stenou.



Prostov. stav ľahý státny man. sústavy, určujú pri danom mn. ľahý A 3 menav. premenné veličiny: $T; V_A; V_B$
[$p_A = p_B(T, V_A)$]

V ľubov. vratnom procese platí pre S. energ.

Bilancia: $dU_A + p_A dV_A + dU_B + p_B dV_B = 0$

a zároveň z. n. št. v podobe entropických bilancie:

$$(dS)_{ad} = (dS_A + dS_B)_{ad} = 0 \quad \text{rev, ad.}$$

$$= \frac{dU_A + p_A dV_A}{\Theta_A(T, V_A)} + \frac{dU_B + p_B dV_B}{\Theta_B(T, V_B)}$$

Spojením oboch td. náhonov: napr.:

$$\underbrace{(dU_A + p_A \cdot dV_A)}_{\neq 0} \left(\frac{1}{\Theta_A} - \frac{1}{\Theta_B} \right) = 0$$

≠ 0 pretože sama podstata A nie je adiabatická.
Musí teda byť: $\Theta_A(T, V_A) = \Theta_B(T, V_B)$

Napriek tomuže ide o rôzne látky, majú integr.

deliteľ Θ spoločný. Pretože to platí len ohľadom na oh.
objem a iné vlastnosti uvaž. látok, je prejav int. deliteľ
názviský len od spoločnej teploty.

$$\Theta_A(T) = \Theta_B(T) \equiv \Theta(T)$$

Zovš. to vedou:

Nájdij term. kom. sústavu, ktorá má konšt. hmotu
prislúcha ako integračný deliteľ dif. výrazu: $dU + p dV =$
 $= \delta Q_{rev} = dS - V dp$
jedna a tá istá hladná funkcia teploty a tlaku.
stupnice, sústavu plynovej stupnice K.

Táto funkciu $\Theta(T)$ možno teda použiť na scale
univerzálny ter. td-ický, absolútny teplotný stupnice.

Pretože $\Theta(T)$ je univ. funkcia, da sa jej ľavo vyjadriť
pom. tlakov. látky, ktorej termický aj energetický stavové
správanie poznáme.

Takou látkou je C-M plyn.

Pre konšt. hmotu C-M plynu podľa Jouleovho zák.

platí: $dU = M c_{v, \infty} \cdot dT$ a termická rovnica stavu $p = \frac{MRT}{V}$

$$\text{Podľa def. bude teda } dS = \frac{dU + p \cdot dV}{\Theta(T)} =$$

$$= \frac{M \cdot c_{v, \infty}}{\Theta} \cdot dT + \frac{MRT}{V \cdot \Theta} \cdot dV$$

Podmienka integrability (B) tu má tvar: $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{M c_{v, \infty}}{\Theta} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{MRT}{V \Theta} \right)$

Ľavá strana = 0 a preto aj pravá: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{MRT}{V \Theta} \right)_V = \frac{MR}{V} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\Theta(T)} \right) = 0$

to integrácii: $\frac{T}{\Theta(T)} = \text{konšt.} \equiv C$

$$\Theta(T) = \frac{1}{C} \cdot T$$

Termodynamická teplota Θ je teda univerzálna teplota T v Kelvín.
plynovej stupnice.

Integr. konštantu C určíme volbou a čís. označením
súhl. bodu td. stupnice.

Keď saň zvolíme ľadový stav vody a orn. $\Theta_D = 273,16^\circ K$
ako s K. stupnici plynovej, dostaneme $\frac{\Theta_D}{T_D} = C = 1$

Td.-u teplotu Kelvinovu tak potočíme s Kelv. teplotou
plynovou. Ponecháme pre ňu doterajšie označenie T .

Td. teplota je integr. deliteľ dif. objemu $dU + p.dV$

8. Definícia entropie

V predch. článku sme navrhli definíciu entropie
THS s konšt. hmotou, ktorá je schopná v medznom
prípade maximalizovať objemovú prácu:

$$dS = \frac{dU + p.dV}{T} = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \frac{dT - Vdp}{T} \quad ; \quad [S] = \frac{[energia]}{deg K}$$

Entropia tak ako vn. energia U , objem V , je
umerná množstvu látky v systave. Preto dif. sp. entropie

$$ds = \frac{dS}{M} = \frac{du + p.dv}{T} = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{rev} = \dots \quad [s] = \frac{[energia]}{kg \cdot deg K}$$

Analogicky dif. molarnej entropie:

$$ds_N = \frac{dS}{N} = \frac{du + p.dv_N}{T} = m.ds = 22,413 \frac{norm^3}{kmol} \cdot ds_N$$

Umernu sp. entropiu sústavy pri ľubov. , vratnom
i neratnom prechode z $1 \rightarrow 2$ dostaneme ako integrál:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{du + p.dv}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{rev} = \dots \geq 0$$

Každý z marn. integr. možno vyhodnotiť po ľubov.
myšlienky kv. rovn.-ej ciele z $1 \rightarrow 2$ príp. aj ako súčet
integrálov v ľubov. sade takých čiastkových zmien, ktoré
privedú súst. z $1 \rightarrow 2$.

Prírobenie môže byť $\Delta S \geq 0$ podľa stavu 1j2

Nemožno to namietať s formuláciou 2 v. pre procesy s adiab. súst. Pri adiab. stavy sú dost. len tie stavy 2 pre ktoré platí: $(\Delta S)_{ad} = (S_2 - S_1)_{ad} \geq 0$.

Máme z def. počítat smernu entropie $(S_2 - S_1)_{ad}$ a keď stav 2 je piden z tých, ktoré sú pre adiab. sústavu nedostupné?

Uvažujeme si pre definovaný je diferenciál entropie.

Hodnota entropie $S = \int ds = f(T, v, \dots) + k_s$

podobne ako hodnota vn. energie u alebo entalpie i v sebe zahrnuje integr. konštantu k_s , ktorú 1. a 2. vld neurčujú. Pri výpočte rozdielov entropie:

$\Delta S \sim$ na int. konštantu neuplatňuje.

Pri tabelovaní hodnôt p možno prelo v ľubov. vhodnom stave ^{referenč.} $s_0 = s(T_0, v_0, \dots) = 0$.

V tabuľkách budú potom kv. konvenčné hodnoty S.

Výpočet: z definície počítame smernu entropie resp. konvenčné hodnoty entropie vtedy ak poznáme termickú a energetickú rovnicu stavu uvoľ. látky.

Napr. $p = p(v, T)$
 $u = u(v, T)$

To je u máj nádiat len C-M plyn.

C-M plyn: $ds = c_{v\infty} \cdot \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$ $v, T \sim$ merár prem.

$ds = c_{p0} \cdot \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$ p, T

$R = c_{p0} - c_{v\infty}$

$pV = RT \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p}$

$\rightarrow TR = p v / d v$

Entropia vnútornej adiabaty: $ds = 0$
 [rovnice predel. s $c_{v\infty}$ a integrujeme]

prísl. špec. teplo id. plyn: $\delta q_{rev} = c_m \cdot dT$; $ds = \left(\frac{\delta q}{T_{rev}} \right) = c_m \cdot \frac{dT}{T}$

$\Delta S = S_2 - S_1 = c_m \ln \frac{T_2}{T_1}$

Ak ide o látky, pre ktoré máme tabuľky, obracujeme hodnoty entropie, nemusíme sa o tieto stav. rovnice zaujímať. To je u nás prípad H_2O .

V lab. vody sú (konv. hodnoty $s(T, p) \sim$ sp. entropie, ktoré sa vzťahujú na stav vyššej kvapaliny pri trojnej teplote $t_D = 0,01^\circ C \approx 0^\circ C$, jemu podľa dohody priradujeme sp. entr.: $s = s^0 = 0$.

Sp. entropie mokrej pary dostaneme zo vzťahu $S = S'' + S' = M''s'' + M's'$ pomocou suchosti x a hmoty:

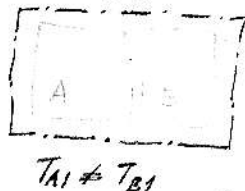
$$s = \frac{S}{M} = x s'' + (1-x) s' = x(s'' - s') + s'$$

$$s = \frac{S}{M} = \frac{M''s'' + (M - M'')s'}{M} =$$

9. Entropia sústavy l. nehomogennej.

Ked' je s. rozdelená adiab. stenami, môže nastať jej časť malá a rovnovážne plave teplotu inú.

Sústava je termicky nehomogenná. Taká sústava ako celok nemá spoločný int. deliteľ dif. výrazu $du + p dv = \dots$ a preto jej entropiu dif. osobitne:



D: entropia l. nehom. sústavy, $M = \text{konst.}$, je daná súčtom entropií jednotliv. l. homogenných častí.

$$dS = \sum_{k=A}^Z \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ext}, k} = \sum_{k=A}^Z \left(\frac{du + p dv}{T} \right)_k$$

10. Štvrtá termická energ. rovnice stavu pre homogennú časť látky v THS-e.

Odv. najdôl., z ter. fd-kych diferenciálnych vzťahov.

10.1. Isotermické parciálne derivácie vnútornej

en. a ent. čístej látky: $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$.

Kvaz. vn. en. ako $u = u(T, v)$, dostaneme $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$

kde: $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = C_v = X(T, v)$ ~ je "isochorické" spec. teplo

Entropia nám umožní vyjadriť $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ z termických rovníc stavu, uzavretej (homogénnej) čístej látky.

$$ds = \frac{du + p dv}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dv \quad (p = p(v, T))$$

Je to totálny diferenciál a preto platí podm. integrability:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T} \right]_v$$

Ke vykonaním nach. derivácií:

$$\frac{1}{T} \cdot \theta = \left[\frac{1}{T} \cdot \theta + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{-1}{T^2} \right] + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v T - p}{T^2}$$

$$\theta = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v T - p \right]$$

a po úprave z toho vyplýva:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = p_2 (T \beta_v - 1) = p_2 (\beta_v' - 1)$$

Isot. parc. deriv. $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ je teda urč. samostatným tvarom term. stavovej rovnice $p_2 = p_2(v, T)$ [pre C-M: $p_2 v = RT$]

$$du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv$$

z toho ďalej: na zákl. definície dostaneme zodp. vzťah pre diferenciál entropie vyjadrený analyticky:

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

Analogicky ak uvažujeme entalpiu ako funkciu tlaku a teploty
 $i = i(p, T)$ (HS) dostaneme:

$$ds = \frac{di - vdp}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - \frac{v}{T} \right] dp. \quad \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - \frac{v}{T} \right]$$

Z podmienky exaktnosti diferenciálu podľa odvodenia:

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

izoterm. súč. obj. rozš. / termodynam. súč.

Na vyčíslenie stačí poznať termickú rovnicu stavu uvažovanej látky v tvare $v = v(T, p)$.

C-M plyny: $v = \frac{RT}{p} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p} - T \cdot \frac{R}{p} = 0$

[p = h mol⁻¹] $\rightarrow$ [Jouleov zákon]

10.2. (Analytické výrazy)

Špecifické teploty c_p, c_v .

Na rozdiel od CM plynu sú výp. teploty reáln. látok mimo iného závislé od stavu lát. okrem teploty aj od tlaku resp. objemu. Túto závislosť opäť určuje št. stavová rovnica.

Klíčové závislosti v ktorýchkoľvek z týchto diferenciálov:

$$du(T, v) \dots \dots c_v = f(v)$$

$$ds(T, v)$$

$$di(T, p) \dots \dots c_p = f(p)$$

$$ds(T, p)$$

$$di = c_p \cdot dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T$

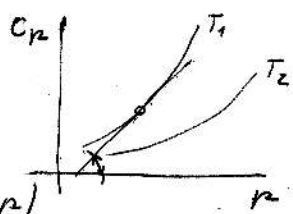
~ je totálny difer.,

akže platí pre podm. integrability z nej:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_p = - T \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$$

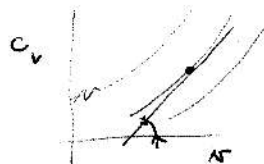
~ rovnica stavu $v = v(T, p)$

možno rovnicu vyčísliť.

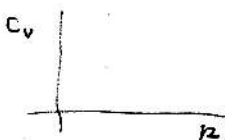


Podobne z výrazu: $du = c_v \cdot dT + [T(\frac{\partial p}{\partial T})_N - p] dv$ dostaneme
(zo strany 107)

podm. integr. $\frac{\partial c_v}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial T} [T(\frac{\partial p}{\partial T})_N - p] \Rightarrow (\frac{\partial c_v}{\partial N})_T = T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_p$



Pozor: $(\frac{\partial c_v}{\partial p})_T = (\frac{\partial c_v}{\partial N})_T \cdot (\frac{\partial N}{\partial p})_T$



Z termickej rovnice stavu možno nájsť príslušné druhé parc. derivácie na pravej strane, deradit a integrovat.

Dostaneme: $c_p(T, p) = - \int T(\frac{\partial^2 N}{\partial T^2})_p \cdot dp + \psi(T)$

analog. $c_v(T, N) = \int T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_N \cdot dN + \varphi(T)$

Tavaj integr. konstant $\psi(T)$; $\varphi(T)$ stáva čisto dynamický neurčitý. Vyp. aspoň ich fyzikálny význam.

Ďalšie si pri ľahov. teplote referenčnej stav v obore id. stavov:

$$p = p_0 \rightarrow 0$$

$$N = N_0 \rightarrow \infty$$

potom: $c_p \equiv c_p(T, p_0) \equiv c_{p0}$

$c_v \equiv c_v(T, N_0) \equiv c_{v\infty}$ sú špecifické teploty

C-M plynu.

Dostaneme: $\psi(T) = c_{p0} + \left(\int T \cdot (\frac{\partial^2 N}{\partial T^2})_p \cdot dp \right)_{p=p_0 \rightarrow 0} = c_{p0}$

$\varphi(T) = c_{v\infty} - \left(\int T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_N \cdot dN \right)_{N=N_0 \rightarrow \infty} = c_{v\infty}$

pretože v obore id. stavov platí pre ľahov. látku (plynnú fázu) stavová rovnica C-M $pV = RT$ a teda

$$\left(\frac{\partial^2 N}{\partial T^2} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_N = 0$$

$\psi(T)$ resp. $\varphi(T)$ predt. teda špec. teploty c_{p0} resp. $c_{v\infty}$ C-M plynu. Určujeme ich spravidla pokusom.

Integrály potom zrejme udávajú štruktúru resp. objemovú korekciu šp. teplot na prechod z oboru id. stavov pri danej teplote na stav uvarovaný: p , resp. na uv. objem V .

Da' m teda púsat:

$$c_p(T, p) = c_{p0}(T) - \int_{p_0 \rightarrow 0}^p T \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} \right)_p \cdot dp = c_{p0}(T) + \underbrace{(\Delta c_p)_T}_{f(T, p)}$$

$$c_v(T, \nu) = c_{v\infty}(T) + \int_{\nu_0 \rightarrow \infty}^{\nu} T \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} \right)_{\nu} \cdot d\nu = c_{v\infty}(T) + \underbrace{(\Delta c_v)_T}_{g(T, \nu)}$$

na da' vyj. pom. rovn. stavu

Chrnulice: Vzťahy odvodené v tomto článku 10. uvoziť.
vypočítat zmeny Δu ; Δi ; Δs ; ... v ľubov.

Ďalšie na predpokladu že poznáme jej termickú
rovniciu stavu a aspoň 1 z týchto teplot. funkcií:

$$c_{p0}(T) \quad \text{alebo} \quad c_{v\infty}(T) \quad c_{p0} - c_{v\infty} = R$$

napr. z meraní.

Naopak možno z veličín i , u , prípadne c_p , c_v
sistémnych napr. kalorimetrickým meraním ako funkcie teploty
a tlaku alebo (T, ν) odvodiť integračnou form.
rovniciu stavu skúmanej látky.

Pripomenieme si odvodenie vzťahy (ktorej spolu s term.
a energ. rovnicou stavu patria do termodynamiky) nám
dovolila nájsť aj entropiu.

11. Entropia sústavy a veľkosť tepelnej práce pri štv. rovn. zmene stavu.

Definícia entropie a rovnica štv. št. pri štv. rovnov.
zmene stavu sústavy možno spísať do vzťahu

$$T \cdot ds = \begin{cases} du + p dv \\ di - \nu dp \end{cases} = \delta q - \delta l_R = \delta q + |\delta l_R|$$

$$\text{Z toho: } \delta q - \delta l_R = T \cdot ds \quad \text{resp.: } ds = \frac{\delta q + |\delta l_R|}{T} \geq \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{rev.}}$$

Zmena entropie neizolovanej sústavy pri kv. rozm. zmene stavu vyslováva teda len tepelné pôsobenie a trecia práca, ktorá je mierou disipácie.

Iné mech. pôsobenie (nutné vratné) na entropiu nemá vplyv.

Medzné prípady: a, k disipácii nedochádza: $\delta Q_R = 0$, potom je proces interne vratný a platí:

$$\delta q \equiv \delta q_{rev} = T \cdot ds, \quad q_{rev} = \int_1^2 T \cdot ds$$

Z toho vidieť: 1, veličina q má skutočne charakter práce (kp.)
 Vplyv $T ds$ zodpovedá výparu p. dv pri mech. práci uzavr. sústavy pri vratnom procese: rozdiel tlakov na hraniciach sústavy je hybnou silou mech. pôsobenia. Ako zodpovedajúce posunutie nastáva zmena objemu sústavy. Rozdiel teplôt na hraniciach je hybnou silou tepeln. pôsobenia. Odpovedajúcim posunutím je zmena entropie sústavy.

2, Zmena ent. sústavy algebraicky súhlasí so smerom tep. pôsobenia $q_{0 \rightarrow s}$: $\text{sign. } ds = \text{sign. } dq_{0 \rightarrow s}$

Bez ohľadu nato či teplota rastie, klesá, alebo sa nemení, je veľkosť tepelnej práce $\oplus$ ak ent. sústavy: $s_2 > s_1$ ($ds > 0$)

$$q_{0 \rightarrow s} < 0 \quad \text{ak} \quad s_2 < s_1 \quad (ds < 0)$$

Zmena entropie je teda jediným jednotn. kritériom pri porovnávaní alg. hodnôt q_{rev} .

b, druhým medzn. prípadom je proces s adiab. sústavou, nevratný (len v dôsledku disipácie napr. trením).

$$- \delta Q_R = + |\delta Q_R| = T \cdot ds > 0$$

V prípade, že zmena stavu je nerovnovážna, priberajú na zmenu ent. aj vyrovnávacie pochody a to práve tak, že entropiu sústavy zväčšujú.

12. Entropické diagramy.

Entropia márne s ľubov. inou stav. veličinou použit' ako 2. súradnica v stavových diagramoch.

Najvýznamnejšie sú d.: $T-s$; $i-s$

V univ. sieti podrovných izoterm a rivých isentropij vyjadri' v $T-s$ diagrame $v = \text{konst.}$; $p = \text{konst.}$; $i = \text{konst.}$

V diagrame $i-s$ vyjadri' čiary $T = \text{konst.}$

Tvar týchto čiar už závisí na stavovom správaní látky.

12.1. Diagram $T-s$; $i-s$ C-M plynu.

Na konštrukciu $T-s$ diagramu treba poznať rovnice jednotlivých čiar v premenných (T, s) .

Rovnica isentropij: $s = \text{konst.}$

izoterm: $T = \text{konst.}$

Rovn. izochor: $v = \text{konst.}$ odvodenie z seřasy: $ds(T, v)$

pre C-M plyn má tvar $\left[ds \right]_v = C_{v\infty} \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$ } to def.
 dif rovnica izochor

IP: $C_v = \text{konst.}$ $s = C_{v\infty} \ln T + k_s$ $\leftarrow$ int. konstanta

Zvolime referenčný stav: $T = T_0$
 $p = p_0$

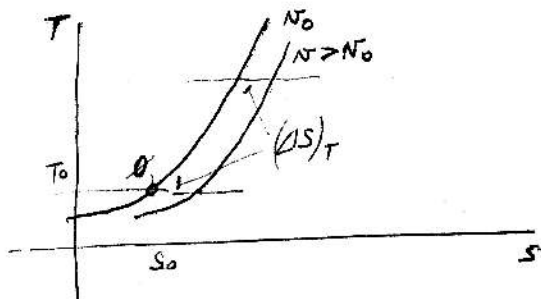
V tomto prípade uvaž. plynu urči dohodnutú hodnotu entropie: s_0 ; potom: $k_s = s_0 - C_{v\infty} \ln T_0 \rightarrow$

$$s = C_{v\infty} \ln \frac{T}{T_0} + s_0$$

$\sim$ rovnica referenčnej izochory v diagr.

$$\text{Bude ozn. } n_0 = \frac{RT_0}{p_0}$$

Je to expon. krivka v diagrame.



Z rovnice isochory máme jednotl. hodnotám T počítat
přísl. hodnoty $S(T, N_0)$

Rovnice isochory neobsahuje objem, proto sú isochory C-M
plynu ekvivalentní čarům. Každá dost. rovnorodným posunutím
sáhl. isochory o úsek, který je v rozt. měříte daný velkostí
isotermické změny entropie: $(\Delta S)_T = R \ln \frac{N}{N_0}$

Alk $N > N_0$: $(\Delta S)_T > 0 \Rightarrow$ posunutí v směr růstu S .

Rovnáha' rozt. je među isochorami $N_0, N_1, N_2, \dots$
kde $\frac{N_1}{N_0} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{N_3}{N_2} = \dots = \dots$

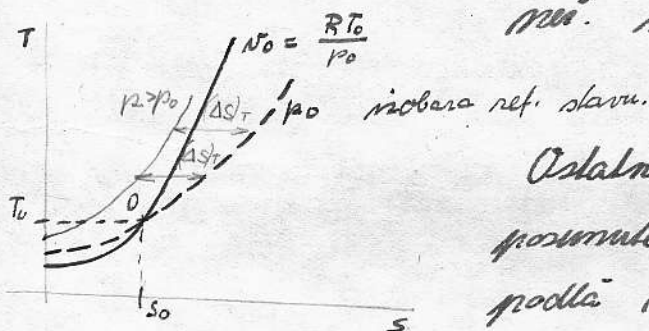
$\therefore V$

Čo sme povedali o isochorách platí anal. aj pre $p = \text{konst.}$

Ich rovnice dostaneme z diferenciálu entropie $ds(T, p) = c_{p0} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$
 $S = \int_{T_0}^T c_{p0} \frac{dT}{T} + S_0$ ~ isobary exp. čariny.

Z porovnania smerníc isochory a isobary: $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{c_{V0}} > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{c_p}$
je priemer' ná isochory v $T-S$ diagr. sú všade strmšie.

ni. isobary. Pretože $c_{V0} < c_p$



Ostatné isobary sú vč. sákladnej
posunutí doľava (prava) - rovnorodne -
podľa hodnoty výrazu $(\Delta S)_T = -R \ln \frac{p}{p_0}$ domno
doľ.

Isobary sú ekvivalentní čary.

Čísl isobar sa dá náhl. zo sáhl. isochory o posunutí
 $(S_p - S_v)_T = R \ln \frac{T}{T_0}$

Kedže u C-M plynu podľa Jouleho-Ráhona vn. energia aj
ent. sú náv. km na teplote, je každá isotermia párová
čiarou $i = \text{konst.}$ resp. $u = \text{konst.}$ Stačí teda precházat
priečlú os a v $T-S$ diagramu sa stane $i-S$ resp. $u-S$
diagram. (čm u C-M plynu.).

$$i = c_{pv}(T - T_0) + i_0$$

$i_0; T_0$ - ref. stav

Priebeh polytropu v $T-s$; $i-s$ diagramoch.

Polytropy v diagr. $p-v$ sú čiary definované rovnicou $p v^m = \text{konšt.}$ a charakterizuje ich vždy hodnota exponentu $m = \text{konšt.}$ Premenných T, s dostaneme rovnicu polytropu id. plynu integráciou výrazu:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{rev}} = c_{12} \cdot \frac{dT}{T}$$

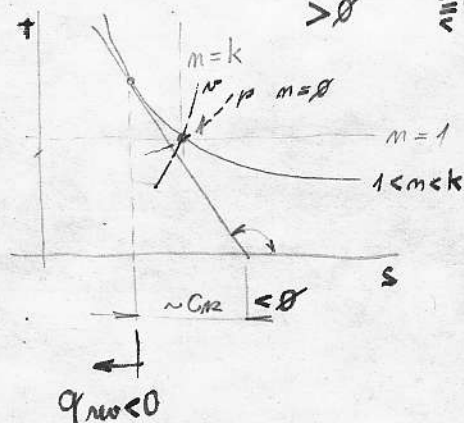
Uiskame ju v tvare: $s = c_{12} \cdot \ln \frac{T}{T_0} + s_0 = c_{v\infty} \frac{m-k}{m-1} \ln \frac{T}{T_0} + s_0$

Ich priebeh tak ako v diagrame $p-v$ závisí od hodnoty m polytr. exponentu.

V porovnaní s izentrop. exponentom k uvaž. plynu najlepšie to porovnáme podľa smernice dotyčnice:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_m = \left[\frac{T}{c_{v\infty}} \cdot \frac{m-1}{m-k} \right] = \frac{T}{c_{12}}$$

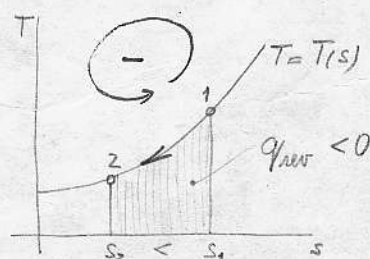
c_{12} - subtangenta



pre: $1 < m < k$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_m < 0$$

$$q_{\text{rev}} = \int_1^2 T \cdot ds$$



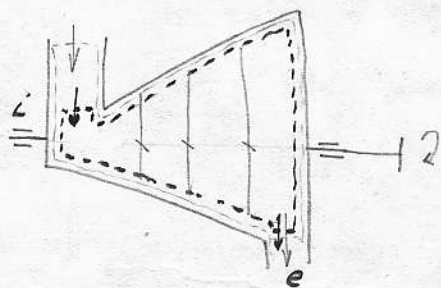
12.2. Entropické diagramy reálnej čistej látky a vodného H_2O budú ukázané na oviac.

V oblasti vyp. teplot a malých tlakov sa ich podoba blíži k diagramu $T-s$; $i-s$ C-M plynu. Rádost proti týmto diagramom je v tom, že v diagr. reálnej látky je

oblast' mokrej pary a príp. oblast' kvapaliny v ktorej sa tvar jednotlivých čiar proti ich tvaru v oblasti plynných fáz, prech. pary - mení.

VI. Termodynamika otvorenej sústavy.

Doterajšie poznatky z 1d. sa týkali uzavretej sústavy, ktorá cez hranice neprijíma, ani neodovodáva do okolia látku. Jej hmotnosť teda bola v čase konštantná. V techn. zariadeniach sa však látka kontinuálnym prívodom alebo periodickým vymieňaním. Práve tým je umožnené aby zariadenie trvale plnilo predpísanú úlohu. Aj v tomto prípade sa dá súst. vymedziť tak, aby bola uzavretá. Vyčapne si však najmä najmä vysvetľovať činnosť príslušného zariadenia ako proces s nekypnou otvorenou sústavou. Dost. ju keďť obmedziť samotný funkčný priestor zariadenia.



- obr. súst.

1. Hmotová bilancia -

Pre každú otvorenú sústavu musí byť s ohľadom na princíp zachovania hmoty splnená bilancia:

Zmena hmoty látky v určitej vymedzenej sústave.

Ktorá nastane v sledovanom čas. intervale, je rovná rozdielu medzi hmotou G_2 a G_1 , ktorá do súst. vstúpi a km. G_1 ktorá ju súčasne opúšťa.

Na náhľad si zvolíme elementárny čas. interval $d\tau$.

V tomto el. intervale cez ust. prúdom i preteká do sústavy množstvo látky o hmotnosti δM_i (prichádza do) ≥ 0 .

a cez výstupný prúdom odchádza $\delta M_e \geq 0$.

Čiže hmotnosť sústavy M sa zmení na $M + dM$

Podľa vyrovnení bilancie platí:

$$d\tau: \delta M_i - \delta M_e = dM \quad \sim \text{zmena hmotnosti látky (1)}$$

$$dM \geq 0 \quad \sim \text{viac priteká}$$

Integráciou v konečnom časovom intervale $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$

$$\int_{\tau_1(M_1)}^{\tau_2(M_2)} \delta M_i - \int_{\tau_1(0)}^{\tau_2(M_e)} \delta M_e = \int_{\tau_1(M_1)}^{\tau_2(M_2)} dM$$

$$M_i - M_e = M_2 - M_1 \equiv \Delta M \geq 0 \quad (2)$$

akumulácia hmotnosti látky v systave.

Bilanciu možno zostaviť aj pre časovú jednotku

trvania procesu:

$$\frac{\delta M_i}{d\tau} - \frac{\delta M_e}{d\tau} = \frac{dM}{d\tau}$$

$$M_{i\tau} - M_{e\tau} = \frac{dM}{d\tau}$$

príelocné hmoty. - by ich ukázal
príelohomer na hraniciach eji

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} M_{i\tau} \cdot d\tau = M_i$$

Príelocné hmoty môžu byť funkciami času.

Pri integrovaní výrazu treba ich závislosť od času
považovať.

2. Energetická bilancia (bilancia celkovej energie)

Aj pre energiu platí princíp zachovania, takže pre
súst. musí byť splnená bil.:

Zmena zásoby energie v vnútri systému energie v bil.
časovom intervale je urč. rozdielom medzi en. pohybu,
ktorú sa prijala a en. pohybu odovzdaného.

$$\Delta U = E_{d\sigma} - E_{z0}$$

Ma radiel' od uz. systavy, ktora' prij. energiu ($\oplus$ ci $\ominus$) len ucinikom tepelnej prace a odovdava ($\oplus$ ci $\ominus$) len mech. pracou dochadza u systavy otvorenej aj k tzv. konvektivnemu prenosu energie s lathou.

V elem. casovom intervale prenosu mm. lathy δM cu i , resp. e hranice energiu:

$$\delta M_i \left(u + \frac{w^2}{2} + qz \right)$$

u - vnit. energia

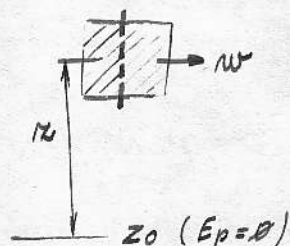
$\frac{w^2}{2}$ - spec. kinet. energia

qz - sp. pot. energia v grav. poli.

predvacnu vyjadrena'

Energ. bilancia bude teda

rovnicou:



dt :

$$\delta Q + \sum \delta M_i \left(u + \frac{w^2}{2} + qz \right)_i - \left[\sum \delta M_e \left(u + \frac{w^2}{2} + qz \right)_e + \delta A \right] = dU$$

(4) $\rightarrow$

δQ ~ velkost' tep. prace $\sigma \rightarrow S$ vykonanej v intervale dt na celej ploche vnor. casti hranic.

$$\delta Q \equiv \delta Q_{\sigma \rightarrow s} \approx 0$$

(prilehajúci a odd. prúd lathy je tiež súčasťou okolia, ale na hraniciach má tu istú teplotu ako latha ktora' uže (este) patri k systému)

$dU \equiv d(M \cdot u)$ ~ je akumulácia energie v systave ≈ 0 .

Masla'va rozobecne, nielen casovou zmenou vlastnosti lathy v systave, ale aj casovou zmenou jej mnozstva.

$\delta A \equiv \delta A_{s \rightarrow \sigma}$ udava energiu, ktora' systava $\oplus$ ci $\ominus$ odovd. okolitým telam mech. praciou.

Mech. prace otvorenej systavy je sučet prúdovej a prace technickej: $\delta A = \delta A_f + \delta A_t$

$\underbrace{\delta A_f}_{\text{prúdová}} \quad \underbrace{\delta A_t}_{\text{technická}}$

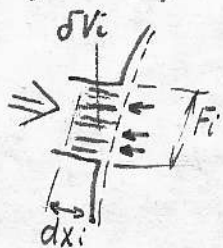
Systava mechanicky izolovana' nema' konat' pracu technicku; jej prúdova' moze byt' racna od nuly.

Nomaniu prúdovej práce súvisí s výmenou látky v syst.

Prúdová práca sa koná na dvoch hraniciach proti pretekajúcemu a odtek. prúdu. Zavisí len od stavu látky vo vs. a vyšt. piliere, takže ju môžeme rozpre-
váž vyčísliť:

Vylúčomni do sústavy.

Objemový element látky $\delta V_i = n_i \cdot \delta M_i$ musí pretekajúci prúd ako oblie prekonať na dráhe dx_i zloženú silového odporu $p_i F_i$ do smeru dráhy.



Keď zvolíme hranicu $\perp$ na smer prúdu, bude práca prúdu proti sústave daná výťahom $+ p_i F_i dx_i = p_i \cdot \delta V_i = p_i n_i \delta M_i$

A naopak: práca sústavy proti prúdu na vstupnej hranici: $- p_i n_i \delta M_i$

Pri vylučovaní obj. elementu δV_e ku výstupnej hranici vykoná sústava proti odtekajú prúdu ako oblie mech. prácu: $+ p_e v_e \delta M_e$

Veľkosť prúdovej práce δA_f bude súčet oboch čiastkových prác: $\delta A_f = - p_i n_i \delta M_i + p_e v_e \delta M_e$

Celá mech. práca otr. sústavy je teda:

$$\delta A = \delta A_f + \delta A_L = \delta M_e p_e v_e - \delta M_i n_i p_i + \delta A_L$$

Technickú prácu (konč látko v otr. sústave proti ostatným ohodilým telesám. Je to užitočná práca sústavy, čiré porobenie proti užil. odporu napr. na píste a pripojenom pl. mechanizme. Alebo na lopatkách turbíny, spojin. s hriadeľom a podobne.

Technickú prácu máme vyčísliť len pri znalosti celého priebehu procesu s uvaž. sústavou.

p_2 je naproti tomu funkciou na atomiz. strane
látky na prechode cez otv. hranicu. Preto vo energ. bilan-
cii spájame s vnút. energiou príslušajúcej resp. odlišujúcej
látky do súčtu $u + pv = i$

Mierou rázobu energie látky, ktorá prech. cez otvor
ní otvoreni hranice je potom jej entalpia i .
(krúme $+\frac{w^2}{2} + gz$). A mi vnútorná energia.

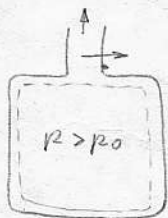
S touto úpravou dokoname bilanciu celkovej energie
(4) v tvare:

$$\begin{aligned} d\tau &= \delta Q + \sum \delta M_i \left(\underbrace{u + pv}_i + \frac{w^2}{2} + gz \right)_i - \sum \delta M_e \left(i + \frac{w^2}{2} + gz \right)_e - \delta A_t = \\ &= d(M.u). \quad (4.a) \end{aligned}$$

Výpl. tvaru energ. bilancie otv. term. sústavy vo
všeobecnom, nestacionárnom prípade.

Pri integrácii $\tau_1 \rightarrow \tau_2$ treba pamätať, že môže byť
 $i_{i,e} = f(M_{i,e})$ podobne $w_{i,e} = f(M_{i,e})$.

Tieto závislosti treba poznať alebo veličiny: $i_{i,e}$; $w_{i,e}$
 $M_{i,e} \dots$ vyjadriť ako funkciu spoločnej naráz. premenných



$$i = f(\tau_e, p_e)$$

Bilanciu energie na časovú jednotku píšeme
vo výhonom tvare:

$$Q_\tau + \sum M_{i\tau} \left(i + \frac{w^2}{2} + gz \right)_i - \sum M_{e\tau} (\dots) - P = \frac{d(M.u)}{d\tau} \quad (5)$$

V naš. znač.: $Q_\tau \equiv \frac{\delta Q}{d\tau} \stackrel{>=}{\leq} 0$ Tep. práca ~ tepelný príkon

$P \equiv \frac{\delta A_t}{d\tau} \stackrel{>=}{\leq} 0$ mechanický výkon sústavy ($s \rightarrow \sigma$)

$\frac{d(M.u)}{d\tau} = \frac{du}{d\tau}$ ~ rýchlosť zmeny energ. rázobu vymedzený
sústavy.

V energ. rovnici nevystupujú ako osobitný člen třecia
práca spúšaná s premenlivými odporov pri prechode do
no vnútr. sústavy, ktorá je mierou dissipácie tepla

mech. pohyb na nesp. lep. pohyb častíc niskočinným
 hnutím, turbulenciou a vlnením tekutiny. Bilancia vytekajúcej
 len jazy na hraniciach sústavy dáva ich do súvisu so sú-
 mou celkovej en. rášoty sústavy. Preto rovnica celk.
 energie v tvare 4a; 5 platí rovnako pre malý a veľký
 proces.

Je prijaté že disipácia napr. zmenš. kin. a pot.
 energii vytekajúceho prúdu, alebo $\oplus A_t$ sústavy, ale
 zároveň pod tú istú hodnotu sväťní a tým entalpiu
 vytekajúcej látky a jej teplotu s prarovaním s malým procesom.

V rovnici celkovej energie je zahrnutá aj energ.
 bilancia vnútornej sústavy a tiež bilancia energie dv.
 sústavy pri stacionárnom procese.

3. Stacionárne procesy s dvojitou sústavou

Technické zariadenia pracujú vzájomne v čase ustál.
 prevádzke. Procesy s vymedzenou sústavou sú potom
 stacionárne. Toto označenie v sebe zahŕňa:

a., čas čase ustálený príchod látky: $M_{1t} = M_{2t} = \text{konst.} = \dot{M}$
 $\sum M_{1t} = \sum M_{2t}$

to je zároveň rovnica hmotovej bilancie:
 prítocná hmotnosť na vstupe je tá istá konštanta
 ako prít. hmotnosť látky vytekajúcej zo sústavy.
 Potom prejde $\frac{dM}{dt} = 0$, $M_2 = M_1 = M = \text{konst.}$

Hmotovú bilanciu je niekedy účelné vyj. v podobe
 rovnice kontinuity: $M_t = \frac{V_t}{\tau} = \frac{w \cdot F}{\tau} = \text{konst.}$

b. Tepelný výkon a mech. výkon sústavy sú na čase
 nezávislé konštanty $Q_t = \frac{\delta Q}{dt} = \text{konst.}$

$$P = \frac{\delta A_t}{dt} = \text{konst.}$$

c. Žiadne zo stavových veličín látky sa nikdy
 v sústave nemení časom.

$$\frac{\partial}{\partial t} (i, w, p, T, \dots)_{i,e} = 0$$

Glas látky se mení v systému jen od příčiny k příčině.
~~Amotorová bilance~~

3.1. Energ. bilancia (bilancia celkové energie)

Při stat. procese se náoba energie nezměny ovl. syst. v čase nemění:

$$\frac{d(M.u)}{dt} = 0$$

Výhonová rovnice 5 má potom tvar:

$$Q_T + \sum M_{Tz} \left(i + \frac{w^2}{2} + gz \right)_i = \sum M_{Tz} \left(i + \frac{w^2}{2} + gz \right)_e + P \quad (6)$$

Energie vstupující do systému na jednotku času (tepelný působení) a přiváděná látkou je při st. procese na čas nezav. Velikost a namá se energii, která syst. účinně opouští. (mch. působení, a s látkou)

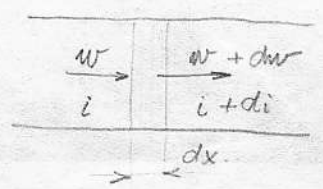
Z výhonové rovnice (6) možno dostat rovnici specifické veličnosti na jednotku činnosti, libovolného a proudů, idících cez hranice. Ak syst. proch. jidným stat. proud, bude se vyprave:

$$\frac{Q_T}{M_T} = q = i_e - i_i + \frac{w_e^2 - w_i^2}{2} + g(z_e - z_i) + a_L$$

Kde: $q = \frac{Q_T}{M_T}$ je specif. tep. práce $\Phi \rightarrow S$.

$a_L = \frac{P}{M_T}$ — technická práce (mechanická)

Při prv. rovn. změně se stav látky v libov. ∞ blízkých přířezoch liší jen diferenciatně. Máme sycájnú vodu.
~~stat. rovn. stav. změně~~, Na úseku hranic medzi lict-priřezami se vykon. log. elementární práce:



Při hmotovú jednotku látky medzi ∞ blízk. přířezami preto platí

$$\delta q = di + w.dw + g.dz + \delta a_L \quad (8)$$

3.2. Bilančná rovnica energie mech. pohybu. (rovnica Bernoulliho)

Disip. mech. pohybu, ktorá nastáva v prípade turbulent. vtok. jej vysk. činnia a vírením, spolu spôsobí pri smere stave turbulent. Pretože však nariadená prenos pohybu cez hrani. a systavy, neobjavujú sa v bilancii celk. energie. Váňch činnia a iných hydraul. odporov, ktoré súd. znam. stratu mech. pohybu v prospech neusp. tep. pohybu, možno zachytiť len tak, že budeme bilancovať energiu len samostatných mech. pohybu. Ináci to vyúčtovať z rovn. celk. energie (napr. 2.7) členy q , Δu , Δi , ktoré s mech. pohybom nemajúvisia. V prípade stac. to dosiahneme keď bilanciu celk. energie spoj. s rovn. 1 v. 1d. Budeme predpokl. že smere stave ráhny v systave je hr. rovnov.-a. Z bil. rovnice celk. energie (7):

$$q - (i_e - i_i) = \frac{w_e^2 - w_i^2}{2} + g(z_e - z_i) + a_L$$

$$1 v. 1d. \rightarrow q - (i_e - i_i) = - \int_i^e v dp - |P_R|$$

porovnaním dost. bil. rovnice energie mech. pohybu

$$- \int_i^e v dp = a_L + |P_R| + \frac{w_e^2 - w_i^2}{2} + g(z_e - z_i) \quad (9)$$

že to vlastne B. rovnica pre prietok so stratami; rozšírená o člen a_L a rozšobecnenejšíma prípad stlačiteľný turbulent.

Tretia práca tu je mierou energie "stratených" mech. pohybu; stratených v tom zmysle, že vplyvom disipácie premenil na neusp. pohyb častíc, ktorý už v tejto bil. rovnici nevedujeme.

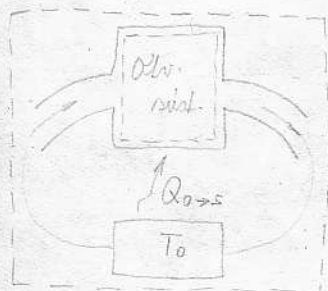
Rovnica 9 zároveň ukazuje fyzikálny význam prv. práce: $-\int_i^e v dp$ pre otvoreni sústavu.

Okrem škul. práce a zahrnuje aj ... a disipáciu energie v systave.

Tak ako vs. odv. rovnice, možno aj (9) pre jednotlivé druhy techn. procesov spravidla zjednodušiť — niektoré členy voči ostatným byť možno zanedbateľné.

4 Entropická bilancia otvorenej sústavy.

Zahrnúme dv. sústavu a okolité telá, ktoré s ňou spolupracujú tepelne a dodávajú resp. prijímajú od nej prácu do spoločnej madosústavy. Tá už je potom uzavretá a adiabatická.



madr.
adiab.
madosústava

Podľa 2. vld. pre ňu platí

$$(\Delta S + \Delta S_0)_{ad} \geq 0$$

~ keď procesy sú v madosústave.

Namiesto tejto nerovnosti možno 2 v.-u. napísať rovnicou, keď si predst., že vplyvom nevratnosti vzniká pri procese

akoási doplnková, tzv. produkovaná entropia $\Delta S_{ir} \geq 0$ takej veľkosti, že je splnená rovnica $(\Delta S + \Delta S_0)_{ad} = \Delta S_{ir} \geq 0$ resp. $\Delta S = -\Delta S_0 + \Delta S_{ir} (\geq -\Delta S_0)$

(10)

Časová zmena entropie otvorenej sústavy, ktorá nastane v intervale $\Delta T = t_2 - t_1$: možno určiť no sm. rač. a konečnú stavu otvorenej sústavy:

$$\Delta S = \int_{t_1}^{t_2} d(M \cdot s) = M_2 s_2 - M_1 s_1 \geq 0$$

Zmena entropie okolia: $\Delta S_0 = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} + \int_{t_1}^{t_2} \delta M_e \delta M_e - \int_{t_1}^{t_2} \delta M_i \delta M_i \geq 0$

$$dS = \left(\frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T} \right)_{rev}$$

$$dS_0 = \left(\frac{\delta Q_{S \rightarrow 0}}{T_0} \right)_{rev} = \left(\frac{-\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} \right)_{rev}$$

zmena neta. entropie

$$\delta M_i \geq 0$$

$$\delta M_e \geq 0$$

Dosađením do rovnice (10) dostaneme entropickú bilanciu otvorenej sústavy vo všeobecnom (nestac.) prípade:

$$M_2 A_2 - M_1 A_1 = + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} + \int_{T_1}^{T_e} \rho_i \delta M_i - \int_{T_1}^{T_2} \rho_e \delta M_e + \Delta S_{ir} \quad (11)$$

ent. do sústavy sa zmení jednak prenosom entropie (tep. pôsobením a dĺžkou) jednak produkciou entropie vplyvom nevratnosti procesu. Preto prenos entropie s dĺžkou, sa môže ent. sústavy v čase zmenšovať, aj keď súst. bude adiabatická.

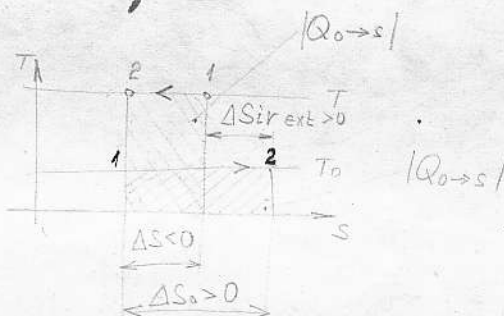
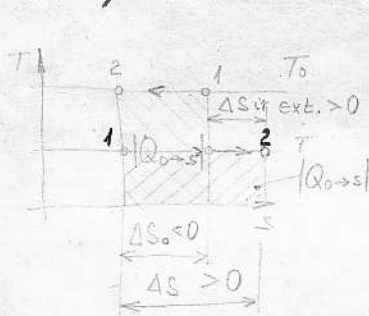
Z rovnice 11 počítame zvyšajúc produkovanú entropiu $\Delta S_{ir} \geq 0$. Akorát je medzlom nevratnosti vykonaného procesu. Je priamo úmerná - je termod. strata súv. hodnotením energie vplyvom nevratnosti:

$$\Delta B = T_0 \cdot \Delta S_{ir}$$

$$[\dots]$$

jednu časť produkovanej entropie ΔS_{ir} tvorí prísťah entropie na ceste od tep. nádobníka k sústave, vznikajú externou nevratnosťou tep. pôsobenia medzi nádob. a sústavou pri konečnom rozdieli ich teplôt.

V dôsledku tepla nevratnosti teleso prijímajúce (sústava alebo okolie) podľa smeru tep. pôsobenia) prijíma tep. pôsobením vždy viac entropie než odovzdávajúce teleso vydalo.



teploty: $T < T_0$

tep. práca: $\delta Q_{0 \rightarrow s} > 0$

zmena ent. sústavy: $\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T} > 0$ (prijíma)

zmena ent. tep. nádobníka: $-\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} < 0$ (vydáva entropiu)

$T > T_0$

$\delta Q_{0 \rightarrow s} < 0$

$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T} < 0$ (sústava vydáva ent.)

$-\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} > 0$ (okolie prijíma ent.)

V každom elementárnom časovom intervale prvania procesu prichádza do sústavy tepelným pôsobením viac entropie alebo s nej odch. menej entropie o hodnotu: $dS_{ir, ext} = \delta Q_{0 \rightarrow s} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \geq 0$

Entropia produkovaná vplyvom ext. nevratnosti procesu.

$\Delta S_{ir, ext} = 0$ keď: 1. sústava je adiabatická ($\delta Q_{0 \rightarrow s} = 0$)

2. tepelná spolupráca medzi ot. a sústavou je externe vratná. (rovnaké teploty.) ($T = T_0$)

Výšok & prechodu entropie ΔS_{ir} tvorí entropia produkovaná internou nevratnosťou procesu vo vnútri samostatnej sústavy. $\Delta S_{ir} \geq 0$ — $\Delta S_{ir, ext}$

$\Delta S_{ir, int.}$ (dissipácia, trenie, vyhrievacie pochody)

Výsledok: $\Delta S_q \equiv \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} \geq 0$ udáva algebraický naplnenú

zmennú entropie sústavy, vyvolanú samostatným tepelným pôsobením, ktorá by nastala aj ot., keby sa toto sp. uskutočnilo externe vratne.

Max. ko: tepelný prenos entropie.

Výsledok: $\int_{T_1}^{T_2} \Delta_i \delta M_i - \int_{T_1}^{T_2} \Delta_e \delta M_e \geq 0$ — konvektívny prenos entropie do sústavy (s Ralhou)

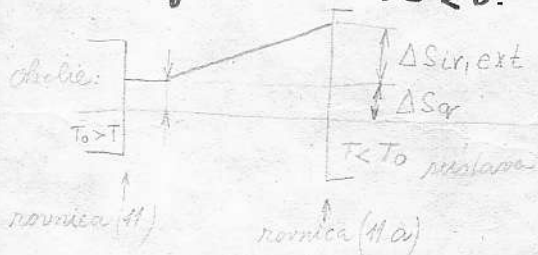
Keď má sústava len internú stacionárnu procesnu vo vnútri samostatnej izolovanej sústavy, zahrnujeme produkciu entropie ext. nevratnosťou: $\Delta S_{ir, ext.}$ do tepelného prenosu entropie ΔS_q , tak

je v rovnici (11) vyjadrené $\Delta S_{ir} = \Delta S_{ir, ext} + \Delta S_{ir, int} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T} -$

$$M_2 a_2 - M_1 a_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T_0} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T_0} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_i \delta M_i - \int_{T_1}^{T_2} \Delta_e \delta M_e + \Delta S_{ir, int} \geq 0$$

zahrnuje $\Delta S_{ir, ext.}$

T znamená teplotu sústavy v intervale, keď sústava tepelnú prijíma energiu $\delta Q_{0 \rightarrow s} \geq 0$.



$$\Delta S_q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0}$$

Všeobecné bilancné vzťahy: (11), (11a) možno aplikovať aj na sústavu uzavretú alebo na otvorenú sústavu v staci. proces.

a. uzavretá sústava: Keď uzavretá a je $\delta M_i = \delta M_e = 0$ ľahšie podľa hmotovej bilancie $M_2 = M_1 = konst. \equiv M$

Z rovnice (11) potom dostávame: $\Delta S \equiv M(a_2 - a_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} +$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta u + p \delta v}{T} \quad a \quad -\Delta S_0 = + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{s \rightarrow 0}}{T_0} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{d(u + p v)}{T}$$

sa nebe rovnajú len v procese externej aj internej rovnováhy. Pre externú rovnováhu musí byť najmä počas celého procesu splnená podmienka $T=T_0$ $p=p_0$ nech už T_0 a p_0 sú konštanty alebo premenné.

Z rovnice 11a pre uzavretú sústavu vyplýva

$$\Delta S \equiv M(s_2 - s_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T} + \Delta S_{ir, int, exp.} \quad \left. \vphantom{\int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T}} \right\} 12, a$$

$$\Delta S \geq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T} \geq 0$$

Entropia ako stavový veličný je pri prechode medzi dvomi stavmi $1 \rightarrow 2$ tá istá (u uzavretej sústavy $\oplus \ominus$ alebo 0) len ohľadom nato, či sa prechod uskutočnil vratne alebo nie.

Naproti tomu veľkosť integrálu, sučtu roč. $\frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T}$ medzi dvomi istými stavmi $1 \rightarrow 2$ je závislá od celého interného priebehu procesu. Podľa 11. vst., hľadi pre uzav. sústavu matematicky vyjadruje nerovnosť 12a je prítom algebraický výraz menšica, nanejvýš $= \Delta S$. Rozdiel medzi sumou udáva produkciu entropie internou nerovnosťou: $\Delta S_{ir, int} \geq 0$.

$\frac{\delta Q}{T}$ je teda diferenciálna funkcia stavu $S(T, V, \dots)$ sústavy. Len vtedy, ak δQ udáva úplné pôsobenie v internej rovnováhe procese: $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$.

b. Otvorená sústava, stacionárny proces.

Pri stac. procese sa hmotnosť, ani aj entropia vymedzenej sústavy v čase nemení.

$\frac{dS}{dt} = \frac{d(Ms)}{dt} = 0$. V hm. bilancii je zároveň $\delta M_i = \delta M_e \neq 0$ keď pre hmotu pretekajúcu ľahky napr. spoločné označenie $\delta M \geq 0$, bude v elem. časovom intervale dt z rovn. (11)

$$\delta M \cdot \Delta S_{ir} (i \rightarrow e) = \delta M (s_e - s_i) - \delta M \int_i^e \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0} \geq 0$$

Na časovú jednotku to bude (vzhľadom na)

$$M \cdot \Delta S_{ir, rev} = M (s_e - s_i) - M \int_i^e \frac{\delta Q}{T_0}$$

Na jednotku prech. ľahky: (vzhľadom na)

$$\Delta S_{ir} = s_e - s_i - \int_i^e \frac{\delta Q_{0 \rightarrow s}}{T_0}$$

Ked' sledujeme len internú stranu procesu, používame analogický rovn. (11a).

$$\underbrace{\Delta S_{ir, int}}_{i \rightarrow e} = \Delta e - \Delta i - \int_i^e \frac{\delta q_{0 \rightarrow s}}{T} \equiv \Delta S - \Delta S_q \geq 0 \quad (13, a)$$

Interne produkovanie entropie tu máme vyjadrené, ako rozdiel skut. zmeny entropie $\Delta S \geq 0$ a algebraický najmenšej zmeny entropie $\Delta S_q \equiv \Delta r - \Delta i = \int_i^e \frac{\delta q_{0 \rightarrow s}}{T} \geq 0$, ktorá by v systave od vst. po výstupný prúd u ľahky nastala bez. prenosom aj keby sa proces uskutočnil interne vratne.

"r" pritom označuje stav ľahky na výstupe zo systavy, ktorý by sa z daného stavu i na vstupe dosiahol v tomto idealizovanom procese, interne vratnom na podmienky:

$$\int_i^e M_{iz} \cdot \delta q_{nr} = \int_i^e M_{iz} \cdot \delta q \quad \text{čiže} \quad Q_{Tnr, i \rightarrow r} = Q_{T, i \rightarrow e}.$$

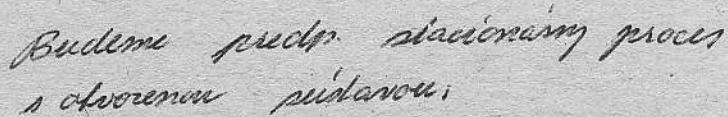
Ked' ide o systavu adiabatickú, je špeciálne $\Delta S_q = 0$ a $\Delta S_{ir, int} \equiv \Delta S_{ir} = (S_e - S_i)_{ad} \geq 0. \quad (14)$

Pri viacerých prídoch do adiab. systavy pritekyňčích a odtekyňčích namiesto špec. nerovnosti píšeme:

$$\begin{aligned} \text{adiab.:} \quad \sum_N M_{er} \cdot \Delta e &\geq \sum_A M_{iz} \cdot \Delta i \quad \text{resp.:} \\ \sum_N M_{er} \cdot \Delta e - \sum_A M_{iz} \cdot \Delta i &= \Delta S_{ir}(\text{int}) \geq 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Všetky ziskane v tejto kapitole 6. umožňujú rozšírenie 1d-ý robot procesov v techn. nariadeniach na predpokladu, že ich súčasťou nie sú chem., či jadrové reakcie.

Лер. поделенный 1



Energ. bilancia: (bil. celkovy energie)

$P = M_E \cdot a_E = 0$, lebo sústava neprechádza mechanicky

$$\Delta E_p = g(\mu_e - \mu_i) \approx 0$$

$$Q_L = M_L \cdot q = M_L \cdot (ie - iL)$$

umožni výp. vplyv trenia a iných hydraulických odporov
pri prielehu na prielehu stavovej smery kľuky na predpohla-
du sa je to tzv. rovná smena.

$$-M_L \int_L^E \omega dp = -M_L \cdot \mathcal{L}_R = +M_L \cdot |\mathcal{L}_R| \geq 0 \Rightarrow dp \leq 0$$

Uplynom dvojitého stavu tečutiny s menšou hustotou
pri ochr. aj pri ochladzovaní flexii. $p_e = p_i - |\Delta p_f| < p_i$

Len v id. prípade Les premia Ry k Slavovij
 Strate nedostu a encene stovu leputing Ry kola siobaniche.

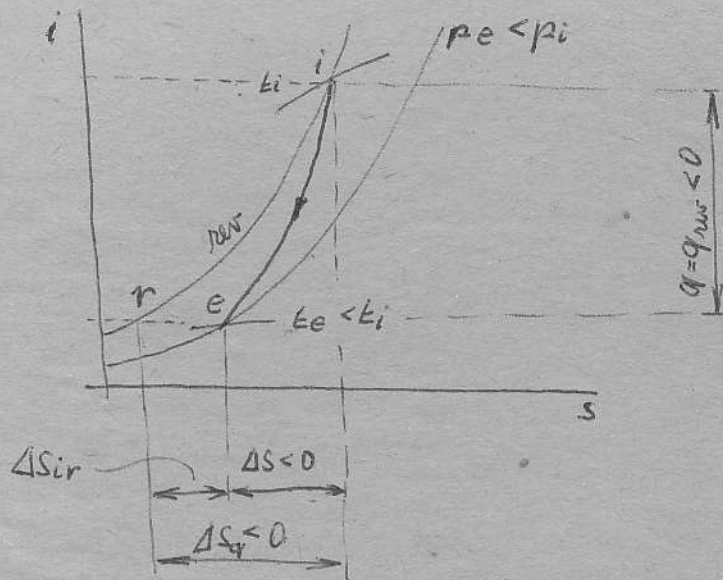
11. Porovnávacím interne vnitřním modelom tep. proces
je teda izobarický proces. Zhodový a tento ist proces
porovnáваме za podmienky že: $Q_{rev} = i_n - i_i = i_e - i_i = Q$

Uplysom trenia se v systave interion nervratnosti
predstavuje trnčičke interia: $\Delta S_{iv\ int} = \Delta S - \Delta S_g = s_e - s_i - (s_r - s_i)$



$$\Delta S = \Delta S_q + \Delta S_{ir, \text{int}}$$

ochlazení



Pro id. plynn: $\Delta S = C_p \ln \frac{T_e}{T_i} - R \ln \frac{p_e}{p_i}$

$i_e = i_r \dots T_e = T_r$

$$\Delta S_q = C_p \ln \frac{T_r}{T_i} - 0$$

$$\Delta S_{ir, int} = \Delta S - \Delta S_q$$

$$\Delta S_{ir, int} = C_p \ln \frac{T_e}{T_r} - R \ln \frac{p_e}{p_i} - C_p \ln \frac{T_r}{T_i} = R \ln \frac{p_e}{p_i} \geq 0$$