

5. Vnútrotný povrch rovnorodej dutej gule s polormi r_1 a $r_2 > r_1$ má teplotu t_1 , vonkajšiu teplotu t_2 . Odvodte závislosť teploty od polomeru r !

$$\left[t = t_1 - (t_1 - t_2) \frac{r - r_1}{r_2 - r_1} \cdot \frac{r_2}{r} \right]$$

12. TERMODYNAMIKA

12.1. Sústava látok. Hovoríme, že jedna alebo niekoľko látok (liatina, riečna voda, chlorid draselný) tvoria sústavu látok. Kvalitatívne je sústava určená druhom sústavu skladajúcich látok, kvantitatívne ich druhom a množstvom. Všetky *zložky* (komponenty) sústavu skladajúce môžu byť v tom istom ohraničenom objeme, alebo v niekoľkých takýchto objemoch. V ďalších úvahách, pokiaľ na to výslovne neupozorníme, budeme predpokladať, že všetky zložky sústavu skladajúce sú v jedinom ohraničenom objeme.

Sústava látok môže byť hmotným prostredím *rovnorodým* (*homogénnym*) alebo *nerovnorodým* (*heterogénnym*). Hmotné prostredie nazývame *homogénnym*, keď sa vo všetkých svojich objemových elementoch vyznačuje tými istými vlastnosťami, alebo keď sa aspoň tieto od miesta k miestu spojite menia. Inakšie hovoríme, že hmotné prostredie je *heterogénne*. Homogénnu časť hmotného prostredia, ktoré ako celok je nehomogénne, nazývame *fázou*. Jednotlivé fázy heterogénnej sústavy látok sú od seba oddelené plochami. Pri prechode týmito plochami sa vlastnosti prudko menia.

Vlastnosti sústavy látok delíme na *extenzívne* (*množstvá*) a *intenzívne* (*intenzity*). Vlastnosť sústavy nazývame *extenzívnou*, keď ju dve identické sústavy, považované za jeden celok, vykazujú v hodnote dvojnásobnej (objem, hmota, tepelná kapacita atď.). Hovoríme naopak, že vlastnosť je *intenzívna*, keď ju dve identické sústavy, pokladané za jeden celok, vykazujú v hodnote nezmenenej (merná hmotnosť homogénnej sústavy, teplota a pod.).

Daná sústava látok môže byť pri určitých vonkajších podmienkach (objem, vonkajšie silové polia) v najrozličnejších *stavoch*, charakterizovaných určitými vlastnosťami. Keď je však daný určitý počet vlastností sústavy, sú tým už dané všetky ostatné. Súhrn tých vlastností sústavy, z ktorých vyplývajú jednoznačne všetky ostatné, voláme súhrnom *stavových veličín*. Počet stavových veličín potrebný na úplné určenie stavu sústavy je obyčajne malý.

Veľmi často stav sústavy, ktorá sa nachodí celá v jednom ohraničenom objeme, je úplne určený teplotou T a tlakom p , alebo teplotou T a objemom V , alebo tlakom p a objemom V . Matematický vzťah medzi týmito veličinami, ak jestvuje, nazývame *stavovou rovnicou sústavy*. Táto môže byť daná explicitne alebo implicitne. Pokiaľ však príslušné parciálne derivácie v danej sústave a pri danom jej stave sú fyzikálne určené, je vždy

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

Delením tejto rovnice diferenciálom teploty dostávame:

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Keď je však zmena objemu dV , spôsobená zmenou teploty dT , vyrovnaná zmenou tlaku dp , vtedy $dV = 0$ a $\left(\frac{dp}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$. Teda

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

alebo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (1)$$

Pre sústavu látok môžeme zaviesť jej koeficient objemovej rozťažnosti α , koeficient rozpínavosti β a koeficient stlačiteľnosti κ vzorcami

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2)$$

takže dostaneme:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \beta p, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\kappa V$$

Z rovnice (1) potom vyplýva, že tieto koeficienty spĺňujú vzťah $-\frac{\kappa V \beta p}{\alpha V} = -1$, alebo

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (3)$$

12.2. Parciálne molárne veličiny. Zloženie homogénnej sústavy látok je úplne určené množstvami n_1, n_2, \dots, n_k sústavu skladajúcich látok. Keď sa však sústava skladá z k zložiek (komponent), na určenie percentuálneho zloženia sústavy stačí $(k - 1)$ číselných údajov, napríklad $(k - 1)$ pomerov množstva druhej až k -tej zložky k množstvu prvej zložky, teda čísla $\frac{n_2}{n_1}, \frac{n_3}{n_1}, \dots, \frac{n_k}{n_1}$.

Pri tomto spôsobe určenia zloženia sústavy má jedna zo zložiek prednosť pred ostatnými.