

1 ZÁKLADNÉ POJMY

Predtým ako sa začneme systematicky zaoberať jednotlivými časťami aplikovanej fyzikálnej chémie, sa zoznámime so základnými pojmami, ktorými budeme pracovať.

1.1 Hmota

Úlohou prírodných vied, medzi ktoré patrí aj fyzikálna chémia, je poznanie zákonitosti hmotného – materiálneho sveta. Najzákladnejším pojmom je hmota. Hmota môže existovať v dvoch známych formách, vzájomne nerozlučne spojených, a to vo **forme látky** alebo vo **forme poľa**.

Vlastnosti systémov, ktoré hmota vytvára sa neustále menia vo vzájomnej súvislosti s okolitým prostredím. Túto neustálu zmenu podmieňuje **pohyb** ako najdôležitejšia a neoddeliteľná vlastnosť hmoty. S pohybom bezprostredne súvisia jeho kvantitatívne miery, a to **hmotnosť** a **energia**.

Látka je forma hmoty, ktorej pokojová hmotnosť má konečnú hodnotu. Elementárne častice látky – molekuly, atómy, elektróny atď. môžu existovať v relatívnom pokoji. **Hmota vo forme poľa** – fotóny, elektromagnetické žiarenie atď. nemôže byť v relatívnom pokoji, prípadne jej **pokojová hmotnosť je nulová**. Obidve formy hmoty sa môžu relatívne meniť jedna na druhú (napr. pozitron a elektrón na fotóny a naopak).

Hmotnosť a energia charakterizuje každý hmotný objekt či už vo forme látky, alebo vo forme poľa. Hmotnosť je základnou fyzikálnou veličinou, je mierou množstva materiálu a súčasne vyjadruje zotrvačnú vlastnosť hmoty. Energia vyjadruje schopnosť hmoty konať prácu. Pri opise jednotlivých javov sa hmota charakterizuje jej ďalšími číselne vyjadriteľnými - kvantitami, ktoré sa nazývajú fyzikálnymi veličinami, ako napr. hybnosť, elektrický náboj, magnetický moment a pod.

Z hmotných telies zaujímajú zvláštne postavenie základné častice, z ktorých sú vybudované všetky telesá. Rôzny spôsob usporiadania a vzájomného silového pôsobenia základných častíc v telesách určuje týmto telesám rôzne vlastnosti, ktorých úplný súhrn (okrem tvaru a veľkosti telesa) tvorí obsah pojmu **látka**. Ak si teda nevšíame tvar a veľkosť telies, potom pozeráme na teleso ako na látku, z ktorej je vybudované.

Látky, ktoré fyzikálnymi metódami už nemožno ďalej deliť, sú **Chemické indivíduá**. chemické indivíduá majú pre ne charakteristické a za rovnakých podmienok stále fyzikálne a chemické vlastnosti, podľa ktorých sa dajú tiež dané chemické indivíduá určiť.

Chemické indivíduá, ktoré možno chemickými metódami rozložiť na niekoľko indivíduí, nazývame **zlúčeniny**. Chemické indivíduá, ktoré ani chemickými metódami nemožno rozdeliť na jednoduchšie, nazývame **prvkami**. Najmenšie častice zlúčenín a prvkov sú **molekuly**. Molekuly zlúčením a prvkov sú zostavené z jednoduchších častíc – z **atómov prvkov**. Atóm sa skladá z kladne nabitého **jadra** obklopeného obalom záporných **elektrónov**. Jadro atómu sa skladá z elektricky **kladných protónov** a prakticky rovnako ťažkých elektricky neutrálnych **neutrónov** (podľa doterajších poznatkov aj jadro atómu sa skladá z menších častí). Vnútorňá stavba molekúl a atómov je určujúca pre chemické vlastnosti a väčšinu aj pre fyzikálne vlastnosti látok.

1.2 Atómová hmotnosť, pomerná atómová a pomerná molekulová hmotnosť

Atómová hmotnosť je daná strednou hodnotou hmotnosti atómov v prirodzenej zmesi izotopov daného prvku. Atómová hmotnosť prvku má všeobecne veľmi malú hodnotu, preto sa na výpočet atómových hmotností zvolila vedľajšia jednotka hmotnosti **atómová hmotnostná jednotka u**, ktorá je približne

$$1 u = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (1.1)$$

Atómová hmotnosť prvku vyjadruje jeho skutočnú hmotnosť v hmotnostných jednotkách u. Strednú hodnotu hmotnosti atómov určitého prvku označíme $m(i)$, napr. hmotnosť atómu uhlíka (zmesi izotopov)

$$m(\text{C}) = 12,0115 \text{ u} \quad (1.2)$$

Atóm ako elementárna častica izotopu určitého prvku sa nazýva **nuklid prvku**. Skladá sa z jadra a elektrónového obalu. Jadro nuklidu tvoria subatomárne častice nazývané **nukleóny**. Sú to častice dvojakého druhu: **protóny** a **neutróny**. Všetky izotopy určitého prvku majú v jadre nuklidu rovnaký počet protónov, navzájom sa však odlišujú rôznym počtom neutrónov. Z tohto dôvodu nuklidy izotopov prvkov majú rôznu hmotnosť.

Hmotnosť izotopu určitého prvku tzv. **nuklidová hmotnosť** označíme $m\left({}_Z^A i\right)$, kde **index Pavo dole** označuje počet protónov v jadre nuklidu, tzv. **atómové číslo** a **index Pavo hore** vyjadruje počet nukleónov v jadre nuklidu, tzv. **nukleónové číslo**. Nukleónové číslo je súčtom protónov a neutrónov v jadre nuklidu izotopu daného prvku. Nuklidová hmotnosť izotopu uhlíka ${}^{12}_6\text{C}$ je

$$m\left({}^{12}_6\text{C}\right) = 12,00000 \text{ u} \quad (1.3)$$

Pomerná atómová hmotnosť prvku je pomerné nepomenované číslo, udávajúce koľkokrát je priemerná hmotnosť atómu prirodzenej izotopickej zmesi určovaného prvku väčšia, ako je 1/12 hmotnosti atómu izotopu uhlíka ${}^{12}_6\text{C}$. Táto 1/12 hmotnosti izotopu uhlíka sa nazýva atómová hmotnostná konštanta m_u

$$m_u = \frac{1}{12} m\left({}^{12}_6\text{C}\right) = 1 \text{ u} \quad (1.4)$$

Pomernú atómovú hmotnosť prvku (označujem $A_r(i)$) je číselná hodnota hmotnosti atómov vyjadrenej v atómových hmotnostných jednotkách u. Hodnoty pomerných atómových hmotností prvkov (bezrozmerné čísla) sú uvedené v periodickej tabuľke prvkov, napr.: pomerné atómové hmotnosti vodíka a kyslíka sú

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{m_u} = \frac{1,00792 \text{ u}}{\text{u}} = 1,00792 \quad (1.5)$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{m_u} = \frac{15,9994 \text{ u}}{\text{u}} = 15,9994 \quad (1.6)$$

Pomerná molekulová hmotnosť $M_r(i)$ je pomerné nepomenované číslo udávajúce koľkokrát je hmotnosť molekuly uvažovanej zlúčeniny väčšia, ako 1/12 hmotnosti atómu izotopu uhlíka ${}^{12}_6\text{C}$. Ak je známy druh a počet atómov, z ktorých sa daná molekula skladá, potom pomerná molekulová hmotnosť sa dá vypočítať zo súčtu pomerných atómových hmotností všetkých atómov v molekule. Ako príklad vypočítame pomernú molekulovú hmotnosť uhličitanu sodného Na_2CO_3

Tabuľka 1.1

| Prvok i | Počet atómov n_i | Pomerná atómová hmotnosť prvku $A_r(i)$ | $n_i \cdot A_r(i)$ |
|--|-----------------------|--|--------------------|
| Na | 2 | 22,9898 | 45,9796 |
| C | 1 | 12,0119 | 12,0119 |
| O | 3 | 15,9994 | 47,9982 |
| Pomerná molekulová hmotnosť Na_2CO_3 | | $M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ | 105,9897 |

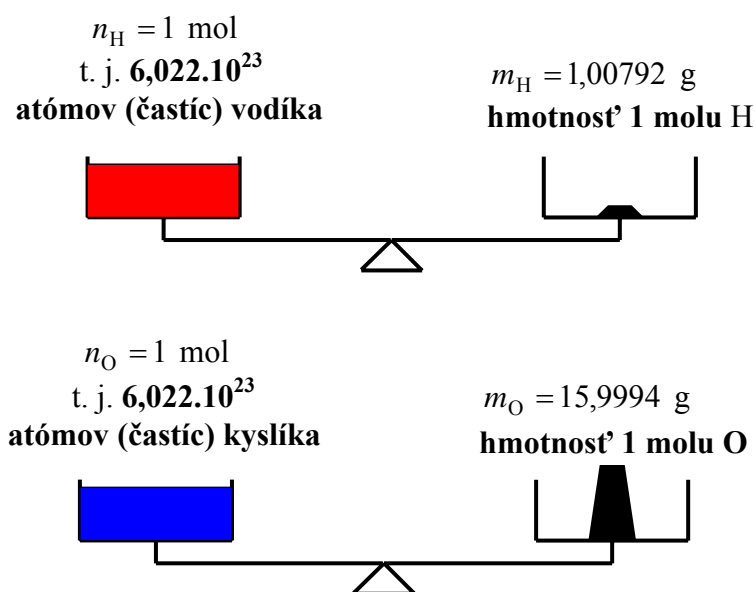
1.3 Látkové množstvo

Pri chemických reakciách molekuly vzájomne reagujú v určitých jednoduchých pomeroch celých malých čísiel bez ohľadu na hmotnosť jednotlivých molekúl. Pre praktické potreby je preto užitočná znalosť kvantitatívnej miery množstva molekúl. Určenie skutočného počtu molekúl je nepraktické, lebo v makroskopických sústavách by to znamenalo používať obrovské číslo. Tak vznikla potreba zavedenia novej fyzikálnej veličiny vyjadrujúcej počet častíc. Táto veličina sa nazýva **látkové množstvo** a je jednou zo základných veličín medzinárodnej sústavy jednotiek SI. Hlavnou jednotkou v SI sústave pre túto veličinu je **mol**.

Jeden mol je látkové množstvo predstavované sústavou, ktorá obsahuje práve toľko elementárnych jedincov (entít), koľko je uhlíkových atómov v presne 12 g izotopu uhlíka $^{12}_6\text{C}$ (zvolený základ pre definovanie látkového množstva ako aj pre jednotnú stupnicu pomerných atómových hmotností). Pritom však treba špecifikovať o aké elementárne jedince v danom prípade ide; môžu to byť: atómy, molekuly, ióny, elektróny, fotóny a pod. Podľa doterajších meraní v 12 g izotopu uhlíka $^{12}_6\text{C}$ je pravdepodobne $(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ atómov.

Konštanta, ktorá vyjadruje, že na látkové množstvo rovné 1 mol pripadá práve tento počet daných elementárnych jednotiek, sa nazýva **Avogadrova konštanta** a má hodnotu

$$N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.7)$$



Obr. 1.1

Mol teda predstavuje určitý počet častíc zvolený tak, aby hmotnosť 1 molu v gramoch sa číselne rovnala pomernej molekulovej, prípadne pomernej atómovej hmotnosti uvažovanej látky (pozri obr. 1.1).

Fyzikálnu veličinu látkové množstvo treba rozlišovať od pojmu množstvo látky. **Množstvo látky** (množstvo materiálu) uvažujeme v prvom rade v širšom, všeobecnom platnom význame tak, ako sa v bežnej reči používa. **Mierou množstva látky** môže byť: **hmotnosť** m [kg], **látkové množstvo** n [mol] (počet častíc) a **objem** V [m³]. Tieto fyzikálne veličiny sú jednoznačne definované vzhľadom na hmotnosť látky.

Látkové množstvo sa prepočítava na hmotnosť látky a opačne pomocou **molovej hmotnosti** M_i , ktorá ako vystihuje samotný názov tejto veličiny udáva hmotnosť 1 molu (t. j. $6,022 \cdot 10^{23}$ častíc) v gramoch alebo hmotnosť 1 kilomolu v kilogramoch. Ako vyplýva z definície molu **číselne sa rovná pomernej molekulovej hmotnosti**. Jej hlavný rozmer v sústave jednotiek SI je $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Molová hmotnosť sa označuje takto:

$$M_i = M_r(i) \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}.$$

Do fyzikálnych rovníc musíme dosadzovať za molovú hmotnosť $M_r(i) \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$, aby sa zachovala dokonalá sústava jednotiek (tvoria ju len základné a odvodené jednotky). Pre ilustráciu uvádzame : 1 mol uhličitanu sodného - Na_2CO_3 – predstavuje $6,022 \cdot 10^{23}$ molekúl Na_2CO_3 a má hmotnosť 105,9897 g (čiže $105,9897 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$).

Medzi hmotnosťou látky m_i a látkovým množstvom n_i je nasledujúci vzťah:

$$m_i = M_i n_i \quad (1.8)$$

Ak danú látku predstavuje zmes chemických indivíduí so známymi molovými hmotnosťami, potom **priemernú molovú hmotnosť zmesi** vypočítame zo vzťahu

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_i \frac{c_i^m}{M_i} \quad (1.9)$$

alebo zo vzťahu

$$\bar{M} = \sum_i c_i^n M_i \quad (1.10)$$

kde c_i^m a c_i^n sú hmotnostné prípadne molové zlomky zložiek i v zmesi.

Ako príklad uvidíme výpočet priemernej molovej hmotnosti roztoku vody – H_2O ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$) a chloridu sodného – NaCl ($M_{\text{NaCl}} = 58,443 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$). Hmotnostný zlomok chloridu sodného v roztoku je 0,1 (10 hm. % NaCl) čo predstavuje 0,0331 molového zlomku NaCl (3,31 mol. % NaCl).

Priemerná molová hmotnosť roztoku je

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{0,1}{58,443 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,9}{18,015 \cdot 10^{-3}} = 51,6688 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$\bar{M} = \frac{1}{51,6688} = 19,345 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

prípadne $\bar{M} = 0,0331 \cdot 58,443 \cdot 10^{-3} + 0,9669 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3} = 19,345 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

1.4 Sústava

Rozmanitý pohyb hmotných objektov rôznych vedných odboroch sa skúma pomocou modelovania. Pri vytvorení vhodného modelu, v ktorom sa uskutočňuje skúmaný dej je, aby študovaný dej (proces) bol bez rušivých momentov. Z tohto hľadiska sa zavádzajú určité zjednodušujúce podmienky, ktoré umožňujú sledovaný dej merať a vyhodnotiť. Každý zvolený model je iba určitým zjednodušením skutočnosti

Základným pojmom v tejto oblasti je **sústava** (systém). Termodynamická sústava je definovaná časť ohraničeného skutočného alebo domnelého priestoru. **Hranica sústavy** je povrch, ktorý vymedzuje tento priestor. Hranica sústavy oddeľuje sústavu od okolia. **Okolie** je priestor mimo sústavy. Hranica sústavy môže byť rozmanitá: nepohyblivá alebo pohyblivá, stáleho tvaru alebo premenlivého tvaru, Objem sústavy môže byť stály alebo premenlivý. Sústavy rozlišujeme podľa rôznych hľadísk.

Podľa **odboru skúmania** sústava môže byť: mechanická, elektrická, magnetická, chemická a pod.

Podľa **vlastnosti hraníc** sústavy delíme na: uzavreté, izolované a otvorené.

- a) **uzavreté**: hranica uzavretej sústavy zabraňuje výmene (transporte) látky medzi sústavou a okolím, ale dovoľuje výmenu energie,
- b) **izolované**: izolovaná hranica sústavy zabraňuje výmene (transporte) látky aj energie medzi sústavou a okolím,
- c) **otvorené**: celá hranica sústavy alebo len časť hranice (spravidla otvory v sústave) umožňujú výmenu (transport) látky a teda aj energie medzi sústavou a okolím. Množstvo látky v sústave je premenlivé (v závislosti od času), pretože transport látky je ľubovoľný. Ak prítok a odtok látky zo sústavy je rovnaký, potom množstvo látky v sústave je stále. Takáto sústava sa nazýva: **otvorená ustálená**.

Na základe **vnútornej stavby** sústavy delíme na: rovnovážne, homogénne, nehomogénne, heterogénne, izotropné a neizotropné.

- 1) **rovnovážne**: V takejto sústave nie sú makroskopické zmeny t. j. neprebiehajú makroskopické dej. Vnútoraná stavba rovnovážnej sústavy je nezávislá od času.
- 2) **homogénne**: V každom bode sústava má rovnaké fyzikálne a chemické vlastnosti. Z termodynamického hľadiska homogénnu sústavu tvoria nie len čisté látky ale aj dokonale premiešané tekutiny napr. kvapalný roztok rôznych látok, alebo zmes plynov a pár. V homogénnu sústavu tvorí len jedna fáza: plynná, kvapalná alebo tuhá. Často používame výraz **parciálna (čiastková) homogénna sústava**. Ide o termodynamickú sústavu v ktorej len niektorá vlastnosť má homogénne rozdelenie (t. j. niektoré vlastnosti sú stále nepremenné v závislosti od polohy. Napríklad sústava je homogénna z hľadiska teploty, tlaku ale je nehomogénna z hľadiska koncentrácie niektorých látok a pod.. V takýchto prípadoch treba vždy definovať voči, ktorej vlastnosti je sústava homogénna. (napr. tlakovo, prípadne tepelne homogénna sústava).
- 3) **nehomogénne**: Fyzikálne a chemické vlastnosti sa menia v závislosti od miesta v sústave postupne - spojitě. Nie sú dovolené skokové zmeny vlastností. Z matematického hľadiska zmeny fyzikálnych a chemických vlastností možno vyjadriť pomocou spojitých funkcií. Nehomogénna sústava je napr. plyn o určitom objeme, pričom v každom bode objemu je iná teplota. Hovoríme, že v sústave existuje tepelný gradient (tepelný spád).
- 4) **heterogénne**: V sústave existujú skokové zmeny fyzikálnych a chemických vlastností. Ide o sústavy, v ktorých je viac fáz (napr. voda vo forme ľadu a kvapaliny. Na fázovom rozhraní fyzikálne vlastnosti sa menia skokom, napr. hustota ľadu a hustota kvapaliny a pod. Funkcie pomocou ktorých opisujeme vlastnosti sústavy v priestore sú nespojitě t. j. v niektorých miestach funkcie sú skokové zmeny.
- 5) **Izotropná sústava** sa vyznačuje tým, že v každom smere priestoru sú rovnaké fyzikálne a chemické vlastnosti, pričom v priestore nie sú vyznačené smery.
- 6) **V neizotropnej sústave** rôznych smeroch priestoru sú rôzne fyzikálne a chemické vlastnosti. V takejto sústave sú vyznačené smery, napr. rast kryštálov v určitom smere. Neizotropná sústava môže vzniknúť valcovaním materiálu, lisovaním vlhkého vláknitého materiálu, a pod.

Pri opise termodynamických dejoch, prípadne stavoch sa stretávame tzv. **jednoduchou termodynamickou sústavou**. Ide o sústavu homogénnu, izotropnú, po chemickej stránke inertnú, v nehomogénnom silovom poli, bez silových účinkov. Viac jednoduchých spojených sústav je **zložitou sústavou**.

V sústavách, ktoré nie sú v rovnováhe môžu pôsobením hnacích síl meniť stavy. Tieto zmeny nastávajú vždy v čase a označujeme ich ako **deje** (t. j. v sústave alebo medzi sústavou a okolím existujú určité interakcie napr. prestup látky, prestup energie a pod). Deje, ktoré sa uskutočňujú v uzavretej sústave sú tzv. **pretržité** (takýmto sústavám hovoríme, že sú **vsádzkové**). V otvorených

sústavách deje prebiehajú **nepretržité** – kontinuálne (takýmto sústavám hovoríme, že sú **prietočné**). V uzavretej sústave - **deje pretržité** prebiehajú za neustálených podmienok, kým nepretržité deje môžu byť: **ustálené** alebo **neustálené**.

Pri **ustálených dejoch** je stav v určitých miestach sústavy stály a nezávisí od času. Príkladom môže byť tok tekutiny v rúrke (v určitom mieste rúrky je stála rýchlosť, teplota a pod.). Podobne aj práca parnej turbíny, v ktorej je za ustálených podmienok v každom mieste ne premenný stav v závislosti od času, t. j. teplota, tlak, tok pary, obvodová rýchlosť lopatiek, atď.

Pri neustálených dejoch sa stav sústavy v určitom mieste mení v závislosti od času. Takýto dej je napr. výtok kvapaliny z nádoby (výtoková rýchlosť kvapaliny je závislá od času), ohrev tekutiny v nádobe pomocou vonkajšieho zdroja (teplota tekutiny sa mení v závislosti od času).

Keď sa v určitých časových intervaloch opakujú rovnaké stavy sústavy, potom hovoríme o **periodickom deji**. Takýto dej je napr. činnosť piestových strojov (piestové čerpadlo, piestový spaľovací motor a pod.).

1.5 Fázy, zložky sústavy

Všeobecne označujeme sústavu, ktorá obsahuje ľubovoľný počet rôznych látok v ľubovoľnom usporiadaní ako **zmes**. **Fáza** je homogénna, prípadne nehomogénna fyzikálne a chemicky odlišná oblasť vzhľadom na ostatné oblasti v sústave. V heterogénnej sústave sú nimi dve (prípadne viac) fázy. Tieto fázy sú od seba oddelené ostrým fázovým rozhraním. Vlastnosti na fázovom rozhraní sa menia skokom, kým vlastnosti vo fáze sú buď homogénne (vo všetkých bodoch fázy sú rovnaké fyzikálne vlastnosti) alebo nehomogénne t. j. vlastnosti sa menia spojitě – plynule.

Fázy môžu byť: - plynná (g) – zmes plynov,
 - parná (g) – zmes pár,
 - kvapalná (l) – zmes rôznych látok v kvapaline,
 - tuhá (s) – zmes rôznych látok v tuhom skupenstve.

V sústave môžu byť prítomné súčasne niekoľko kvapalných fáz. Napr. (l₁) – roztok kuchynskej soli vo vode; (l₂) - olej; (g) – pary vody a oleja. Pojem fázy nie je totožný s pojmom **skupenstvo**. Na fázu sú kladené prísnejšie väzby. Skupenstvo je: plynné - (g), kvapalné - (l) a tuhé – (s).

Zložka – zmes látok sa skladá z rôznych látok. Ak poznáme druh látky v zmesi, potom táto látka je zložkou zmesi. Napr. zmes plynov a pár sa skladá z nasledujúcich zložiek: metánu – CH₄; pary etylalkoholu – C₂H₅OH; pary vody – H₂O a plynného dusíka N₂. Ak nepoznáme presne druh a množstvo látky v zmesi, potom hovoríme o **komponente**. Napr. vápenec – zmes rôznych látok – uhličitanu vápenatého, uhličitanu horečnatého, rôznych kremičitanov a iné.

1.6 Vzájomné pôsobenia – interakcie, izolácie

Všetko to čo nie je v sústave, čo je za hranicou sústavy nazývame okolím sústavy. Medzi sústavou a okolím sústavy cez hranice môžu nastať rôzne vzájomné pôsobenia – interakcie t. j. môžu prebiehať deje. Tieto môžu byť:

- mechanické,
- tepelné (termické),
- difúzne,
- chemické,
- elektrické,
- magnetické,
- a iné.

Pod účinkom interakcií (vzájomným pôsobením) medzi sústavou a okolím sústavy dôjde k **výmene – transportu fyzikálnej vlastnosti**: látky, energie, hybnosti, elektrického náboja, informácie a pod. V tejto súvislosti hovoríme o **transportných javoch – transportných procesoch**. Tieto procesy sa často uskutočňujú (prebiehajú) súčasne. Medzi nimi sú veľmi zložité väzby a súvislosti. Opis (štúdium) týchto súčasne prebiehajúcich dejov je veľmi obtiažny. Z tohto dôvodu je výhodné ich opisovať oddelene – izolovane, t.j. medzi sústavou a okolím hranica dovolí určitú interakciu a pre iné nie, t. j. izoluje.

Izolácia zabezpečí oddelenie nežiaduceho transportu od skúmaného. Je zjavné, že táto izolácia je veľkou fyzikálnou abstrakciou skutočnej hranice sústavy. Skúmaný proces veľmi zjednodušuje. Napriek tejto skutočnosti výsledky opisu sústavy sú dostatočné. V termodynamike tieto izolácie nazývame **stenami**. Izolácie – steny môžu byť:

- pevná – zabraňuje mechanickému vzájomnému pôsobeniu t. j. zabraňuje mechanickej interakcií medzi sústavou a okolím,
- nepermabilná – zabraňuje transportu látky (všetky zložky),
- semipermeabilná – zabraňuje transportu niektorých látok ale určité sa môžu transportovať,
- permabilná – dovoľuje transportu všetkých látok,
- adiatermickej – zabraňuje tepelným – termickým interakciám,
- diatermickej – dovoľuje tepelnú interakciu t. j. dovoľuje transport tepla.

Pomocou uvedených izolácií vieme zostaviť ľubovoľnú hranicu (povrch). Najdôležitejšiou hranicou v termodynamike je tzv. **adiabatická hranica** t. j. adiabatická izolácia. Ide o kombináciu nepermabilnej a adiatermickej izolácie. V Jednoduchej sústave s adiabatickou izoláciou existuje iba mechanická interakcia.

1.7 Rozdelenie termodynamických veličín

V chemickej termodynamike sa zaoberáme vlastnosťami chemických zlúčenín, priebehom chemických reakcií, podmienkami fyzikálnych dejov (transportom látky a energie). Tieto deje sa uskutočňujú v čase v určitom ohraničenom priestore. Vlastnosti sústavy a v ňom prebiehajúce deje vyjadrujeme pomocou **termodynamických veličín**.

Termodynamické veličiny rozdelíme do dvoch hlavných skupín:

- stavové,
- procesné.

1.7.1 Stavové veličiny

Okamžité rozloženie látky a energie v sústave nazývame **stavom sústavy**. Ak poznáme stav, vieme určiť v danom čase: aké látky v akom množstve a formy energie obsahuje sústava. Súčasne poznáme aj ich rozloženie v priestore.

Makroskopické vlastnosti (teplota, tlak, objem, látkové množstvo, koncentrácia zložiek a pod.), ktoré závisia jednoznačne od stavu sústavy nazývame **stavovými veličinami**. Stavové veličiny určujú stav sústavy, prípadne stav danej látky v sústave. Stavové veličiny (stavovú funkciu) všeobecne označuje písmenom *Z*. Vlastnosti stavových veličín sú:

- ide o makroskopické vlastnosti (priemerné mikroskopické vlastnosti veľkého počtu častíc v sústave sa prejavajú ako: tlak, teplota, objem a pod. Pri opise sa zaoberáme veľkým súborom častíc t. j. celým súborom častíc.),
- ich hodnota je jednoznačne funkciou stavu sústavy,
- ich hodnota závisí iba od okamžitého stavu sústavy,
- nezávisia od predchádzajúceho stavu t. j. od cesty (spôsobu), ako sa sústava dostala do daného stavu,

- je jednoznačnou funkciou iných stavových veličín,
- zmena stavovej funkcie Z pri zmene stavu 1 na stav 2 je závislá iba od začiatočného a konečného stavu t.j.

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 \quad (1.11)$$

Stavové veličiny môžu byť: skalárne (teplota), vektorové (rýchlosť), tenzor 2. stupňa (napätie).

Ak v určitom deji sa v diferenciaciálnom úseku zmení stavová funkcia Z o dZ jej zmena bude

$$\Delta Z = \int_{Z_1}^{Z_2} dZ, \quad (1.12)$$

prípadne, ak sa po skončení daného deja sústava vráti do pôvodného stavu (takýto dej nazývame kruhovým dejom), bude

$$\Delta Z = \oint dZ = 0 \quad (1.13)$$

Diferenciál, ktorý spĺňa podmienky (1.12). a (1.13) nazývame exaktným diferenciálom (v matematike je názov – totálny – úplný diferenciál).

Ak funkcia $f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ je funkciou nezávislých premenných $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ je jej exaktným diferenciálom definovaný na základe parciálnych derivácií

$$\left(\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_{i \neq j}, \dots, x_n} \quad \text{a diferenciálov nezávisle premenných } dx_1, dx_2, \dots, dx_i, \dots, dx_n$$

takto:

$$df(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_{i \neq j}, \dots, x_n} dx_i \quad (1.14)$$

Funkcia $f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ je spojitá a má spojitú 1. a 2. deriváciu podľa $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$.

Ak nezávisle premenné sú len dve napr. x, y , potom exaktným diferenciálom funkcie $f(x, y)$ je

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy = M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (1.15)$$

Ak je diferenciálny výraz $M(x, y) dx + N(x, y) dy$ exaktným diferenciálom funkcie $f(x, y)$ potom platí:

$$\left(\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \right)_y \quad (1.16)$$

Táto rovnica je nutnou a postačujúcou podmienkou preto, aby výraz (1.15) bol exaktným diferenciálom funkcie $f(x, y)$ (ide o tzv. Cauchyho podmienku). Funkcia, ktorá spĺňa Cauchyho podmienku je stavovou funkciou.

Nasledujúce výroky sú ekvivalentné:

- funkcia $f(x, y)$ je stavovou funkciou,
- diferenciál funkcie $df(x, y)$ je exaktným diferenciálom funkcie $f(x, y)$,
- integrál exaktného diferenciálu po uzavretej krivke je nulový - $\oint df(x, y) = 0$.

Stavové veličiny delíme na: extenzívne a intenzívne.

Extenzívne veličiny sú tie stavové veličiny, ktorých hodnoty závisia od množstva látky v sústave t. j. závisí od veľkosti sústavy. Sú to napr. objem, hmotnosť, látkové množstvo, entropia, vnútorná energia, entalpia, voľná energia, voľná entalpia sústavy, atď. Ich charakteristikou je, že sú aditívne t. j. ak sústava sa skladá z niekoľkých čiastkových sústav potom napr. hmotnosť celej sústavy je súčet hmotností čiastkových sústav. Ak sústava je v termodynamickvej rovnováhe potom stav sústavy možno vyjadriť čiste pomocou extenzívnych stavových veličín.

Intenzívne stavové veličiny nezávisia od hmotnosti a teda od veľkosti sústavy. Hodnotu intenzívnej veličiny možno určiť pre každý bod sústavy t. j. v určitom časovom okamžiku možno určiť hodnotu veličiny v určitom mieste (napr. v súradnicovom systéme x, y, z). Vyjadruje teda bodovú (miestnu) vlastnosť sústavy prípadne materiálu v sústave. Intenzívne veličiny sú zovšeobecnením pojmu mechanickej sily. Niektoré intenzívne stavové veličiny poznáme len v intenzívnom vyjadrení (napr. teplota, tlak, napätie a pod.), zatiaľ čo veličiny definované ako extenzívne majú vždy aj intenzívny variant (hovoríme im druhotné intenzívne veličiny ide o tzv. merné veličiny).

Ak extenzívna veličina je E_i , potom jej intenzívne vyjadrenie I_i v nehomogénnej sústave môže byť:

1) **Molová veličina** – extenzívna veličina vzťahovaná na látkové množstvo sústavy

$$I_i = \frac{\partial E_i}{\partial n}$$

2) **Špecifická veličina** - extenzívna veličina vzťahovaná na hmotnosť sústavy

$$I_i = \frac{\partial E_i}{\partial m}$$

3) **Objemová veličina**, prípadne **hustota danej extenzívnej veličiny** - extenzívna veličina vzťahovaná na objem sústavy

$$I_i = \frac{\partial E_i}{\partial V}$$

Ak sústava je homogénna napr. v sústave je vnútorná rovnováha (ideálne premiešaná tekutina), potom parciálne derivácie veličín možno nahradiť ich podielom (v každom bode sústavy sú rovnaké vlastnosti). Napr. molová vnútorná energia zložky u_i [J/mol], špecifická vnútorná energia zložky u [J/kg], prípadne hustota vnútornej energie zložky u [J/m³] sú:

$$u_i = \frac{U_i}{n}, \quad u_{m,i} = \frac{U_i}{m}, \quad u_{V,i} = \frac{U_i}{V}$$

Podľa iného delenia stavové veličiny (funkcie) možno rozdeliť do troch skupín:

a) **Referenčné**: teplota, tlak, objem, entropia, zloženie sústavy. Tieto veličiny sa vyznačujú tým, že poznáme ich absolútne hodnoty. Môžu byť intenzívne (teplota, tlak), extenzívne (objem, entropia). Zloženie sústavy možno vyjadriť buď pomocou intenzívnej veličiny, napr. molovým zlomkom x_i , alebo extenzívnou veličinou: látkovým množstvom zložky n_i .

b) **Energetické**: polohová energia E_p , vnútorná energia U , entalpia H , voľná energia (Helmholtzova energia) F , voľná entalpia (Gibbsova energia) G . Ich absolútne hodnoty je neznáme. Možno určiť iba ich zmenu vzhľadom na ľubovoľný zvolený referenčný stav.

c) **Odvedené**: Sú najčastejšie intenzívne a získavajú sa z veličín predchádzajúcich skupín, spravidla parciálnou deriváciou, napr. molová tepelná kapacita pri konštantnom tlaku

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right]$$

Stavové veličiny možno deliť aj na: vnútorné, vonkajšie. **Vnútorné** opisujú stav sústavy, kým **vonkajšie** opisujú polohu a pohyb sústavy (rýchlosť, výška, kinetická energia a pod.).

1.7.2 Procesové veličiny

Procesové veličiny udávajú energiu transportu medzi sústavou a okolím sústavy. Tieto transporty sa môžu uskutočniť dvoma spôsobmi: **prácou** a **teplom**. Procesové veličiny nemajú exaktný diferenciál. Ich hodnoty sú závislé od cesty po ktorej sústava zmení svoj stav (po matematickej stránke ide o riešenie krivkových integrálov).

TERMODYNAMIKY SLOVNÍK

Najčastejšie používané výrazy a veličiny v termodynamike sú uvedené na nasledujúcej schéme.

