

3 STAV SÚSTAVY, STAVOVÉ SPRÁVANIE PLYNOV

V sústave môžu prebiehať rôzne deje. Chemická termodynamika sa zaoberá procesmi, ktoré sa vyskytujú pri chemických reakciách, z ktorých najdôležitejšie sú: transport látky a energie. Tieto deje sa uskutočňujú v čase v ohraničenom priestore. Pod vplyvom týchto dejov sa všeobecne menia vlastnosti sústavy ako napr. teplota, tlak, objem, látkové množstvo, zloženie látky a pod. v závislosti od času a polohy. Okamžité rozloženie látky a energie v sústave nazývame **stavom sústavy**. Ak poznáme stav sústavy vieme určiť v danom čase:

- aké látky, v akom množstve sú prítomné v sústave,
- formy energie,
- a ich rozloženie t. j. poznáme vlastnosti sústavy v závislosti od polohy v sústave.

Stav sústavy je určený, ak poznáme všetky vlastnosti potrebné na jej úplný termodynamický opis.

3.1 Stavové veličiny

Makroskopické vlastnosti, ktoré závisia jednoznačne od stavu sústavy nazývame stavovými veličinami. Dôležitou otázkou je, koľko stavových veličín potrebujeme na jednoznačné určenie stavu? Teória termodynamiky na túto otázku sama odpovedať nevie, ale vychádza z empirického postulátu (ide o 5. postulát termodynamiky):

Na určenie ľubovoľnej intenzitnej veličiny v homogénnej sústave s K – zložkami ($i = A, B, C, \dots, K$) treba poznať zloženie sústavy a minimálne dve ďalšie intenzitné veličiny.

$$I_i = g(I_a, I_b, x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K) \quad (3.1)$$

kde I_i je závislou intenzitnou veličinou a $(I_a, I_b, x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K)$ sú nezávislé veličiny, z ktorých I_a, I_b sú ľubovoľné intenzitné veličiny a $(x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K)$ sú molové zlomky prítomných látok v sústave.

Ak závislá veličina je I_i je molovou veličinou a sústava sa nachádza v stave vnútornej rovnováhy (je homogénna) potom pre n molov látky v sústave bude extenzitná závislá veličina

$$E_i = f(I_a, I_b, n_A, n_B, \dots, n_i, \dots, n_K) \quad (3.2)$$

kde $E_i = nI_i$, a $n_i = nx_i$

Ak teda zväčšíme látkové množstvo každej zložky v sústave n – krát, hodnota extenzitnej veličiny sa zväčší tak isto n – krát.

Tento minimálny počet nezávislých premenných sa vzťahuje na jednoduchú termodynamickú sústavu, ktorá má nasledujúce vlastnosti:

- je jednofázovou sústavou, ktorá môže byť homogénna, prípadne nehomogénna,
- sústava nie je pod vplyvom vonkajších síl (napr. elektrických, magnetických a pod.),
- v sústave možno zanedbať vplyv povrchových síl,
- dané látky v sústave nie sú pod vplyvom strižných síl.

Nezávislé stavové veličiny (stavové premenné) I_a, I_b všeobecne možno zvoliť ľubovoľné stavovú veličinu. Z hľadiska praktickej aplikácie treba voliť také veličiny, ktoré sú priamo merateľné ako napr. tlak, teplota, objem a pod. Ostatné stavové veličiny určíme iba nepriamo, ako funkciu týchto priamo merateľných stavových veličín. Takou to funkciou je stavová rovnica ideálneho prípadne reálneho plynu. Stavová rovnica (stavová funkcia) je matematická forma, ktorá uvádza do vzťahu, nezávislé a závislé premenné stavové veličiny. Napr. pre n molov jednozložkového plynu implicitný tvar stavovej rovnice je $f(T, P, V) = 0$ a pre viaczložkovú sústavu je $f(T, P, V, x_A, x_B, \dots, x_i, \dots, x_K) = 0$

3.2 Stavová rovnica ideálneho plynu

Stav n molov ideálneho plynu možno určiť, ak poznáme napr. teplotu a tlak sústavy t. j.

$$V = f(T, P) \quad [*, n] \quad (3.3)$$

Objem sústavy V [m³] je v danom prípade závislou stavovou veličinou, ktorú treba určiť pomocou dvoch nezávislých intenzitných stavových veličín. Objem sústavy je stavovou veličinou a preto má exaktný diferenciál

$$dV = \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.4)$$

Parciálne derivácie $\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P$ a $\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T$ nevieme odvodiť žiadnym matematickým spôsobom. Možno ich však vyjadriť pomocou merateľných veličín, ktorá boli získané experimentom. Takéto experimentálne závislosti sú: závislosť zmeny objemu plynu od zmeny teploty pri konštantnom tlaku a pre konštantné látkové množstvo (Gay – Lussacov zákon)

$$V = \frac{V_o}{T_o} T \quad (3.5)$$

a závislosť zmeny objemu plynu od tlaku pri konštantnej teplote a pre konštantné látkové množstvo (Boyleov zákon)

$$V = \frac{\text{konst.}}{P} \quad (3.6)$$

Parciálne derivácie vyjadrené pomocou merateľných veličín potom sú:

$$\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P = \frac{V_o}{T_o} = \frac{V}{T} \quad (3.7)$$

$$\text{a} \quad \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T = -\frac{\text{konst.}}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P} \quad (3.8)$$

Po dosadení do rovnice (3.4) a separácie premenných dostaneme

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} = 0 \quad (3.9)$$

Integráciou tejto rovnice získame vzťah

$$\ln V + \ln P - \ln T = \text{konst.} \quad \text{prípadne} \quad \ln \frac{PV}{T} = \text{konst.} \quad (3.10)$$

$$\text{alebo} \quad \frac{PV}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o} = \text{konst} \quad (3.11)$$

Integračná konštanta má vždy rovnakú hodnotu pre akýkoľvek stav ideálneho plynu. Ak poznáme teplotu, tlak a objem pre ľubovoľný stav plynu, môžeme určiť túto konštantu.

Avogadro zistil, že ideálny plyn pri tlaku $P_o = 101,325 \text{ kPa}$ a teploty $T_o = 273,14 \text{ K}$ je molový objem $v_o = \frac{V_o}{n} = 22,414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$.

Integračná konštanta potom je

$$\frac{P_o V_o}{T_o} = \frac{101,325 \cdot 10^3 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} n}{273,15} = 8,314 \cdot n = R \cdot n \quad (3.12)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta (molová plynová konštanta).

Dosadením do rovnice (3.11) za integračnú konštantu dostaneme stavovú rovnicu ideálneho plynu

$$PV = nRT \quad (3.13)$$

$$\text{alebo} \quad Pv = RT \quad (3.14)$$

Táto rovnica predstavuje jeden z najužitočnejších - fyzikálne – chemický vzťah. Zahrňuje v sebe tri plynové zákony: Boyleov, Gay – Lussacov a Avogadrov.