

1. Základné pojmy, veličiny a rovnice

Učebný cieľ kapitoly

Termodynamika je súčasťou termomechaniky. Termomechanika skúma veľmi rozsiahlu oblasť javov, sprevádzaných interakciou s teplom.

Pre veľkú rozsiahlosť javov termomechaniky zaeľujeme ich podľa príbuznosti do nasledovných skupín:

a. javy termoelektrické

Sem patria tie, pri ktorých sa skúmajú vzájomné vzťahy pri tepelných a elektrických procesoch. Ide o priamu premenu tepla na elektrickú prácu, resp. premenu elektrickej práce na teplo.

b. javy termochemické

Termochémia skúma vzájomné vzťahy medzi veličinami chemickými, tepelnými a mechanickými. Skúma tepelné podmienky chemických reakcií a rovnováhy pri termochemických dejoch.

c. javy termokinetické

Sú javy, pri ktorých dochádza k prenosu tepla z jednej sústavy do druhej (napr. z telesa do okolia a naopak), pričom nedochádza k vykonávaniu mechanickej práce. Je základnou teoretickou disciplínou pre návrh tepelných výmenníkov a chladienia rôznych zariadení vrátane elektrických ako sú motory, transformátory polovodičové súčiastky a pod.

d. javy termodynamické

Sem patrí široká oblasť skúmania zmien stavu látok v podmienkach tepelnej rovnováhy sústavy a okolia ako aj v podmienkach nerovnovážnych. V tomto širokom ponímaní je súčasťou teoretickej fyziky.

Technická termodynamika rozvíja teóriu problémov, ktoré prináša prax a odvodzuje metódy ich kvantitatívneho riešenia s primeranou presnosťou. Za tým účelom využíva základné zákony teoretickej termodynamiky, ktoré dopĺňa potrebnými údajmi, získanými najmä experimentálne. Náplň technickej termodynamiky závisí od odboru, ktorému slúži.

Energetická termodynamika je časť technickej termodynamiky, ktorá sa zaoberá procesmi, pri ktorých prechod tepla z jednej sústavy na druhú je sprevádzaný premenou určitej časti tepla na iné formy energie najmä na mechanicкую prácu a naopak. Je základnou teoretickou disciplínou. Stavby tepelných motorov a zariadení umožňujúcu zvýšenie ich účinnosti, hospodárnosti a ďalší vývoj. Skriptum sa zameriava najmä na premenu tepla na mechanicкую prácu v tepelných elektrárnach, klasických aj jadrových a čiastočne aj na prečerpávanie tepla v chladiacich zariadeniach a tepelných čerpadlách.

Učebným cieľom tejto kapitoly je ozrejmiť základné pojmy energetickej termodynamiky so zameraním na spôsoby premeny tepla na mechanicкую prácu v otvorených a uzatvorených termodynamických sústavách. Ďalej pôjde o zvládnutie pojmov týkajúcich sa stavovej rovnice plynov a základných stavových veličín, ako aj zmesi plynov.

1.1 TEKUTINA A FYZIKÁLNE KONTINUUM

Pojmom tekutina rozumieme látky, ktorých jednotlivé častice sa voči sebe ľahko posúvajú pôsobením veľmi malých síl - teda kvapaliny a plyny.

Fyzikálne kontinuum je sústava, ktorej najmenšie pozorované častice majú rovnaké vlastnosti ako celý skúmaný systém.

Fyzikálne diskontinuum sa oproti predchádzajúcej sústave vyznačuje tým, že jeho vlastnosti sa pri určitom zmenšení veľkosti pozorovaného objektu skokom menia.

Hoci tekutiny majú, rovnako ako látky pevného skupenstva molekulárnu a atomárnu štruktúru, budeme ich v technickej termodynamike považovať za homogénne látky, pretože väčšina technických úloh sa zaoberá objemami, pozostávajúcimi z obrovského počtu molekúl a vzájomné mechanické pôsobenie je dané strednou štatistickou hodnotou ich účinku.

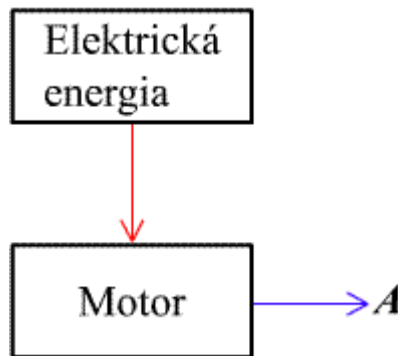
1.2 ENERGIA, EXERGIA, ANERGIA

Pretože technická termodynamika sa zaoberá sledovaním a bilancovaním procesov premien energií, treba pojem energie bližšie objasniť z hľadiska jej využiteľnosti.

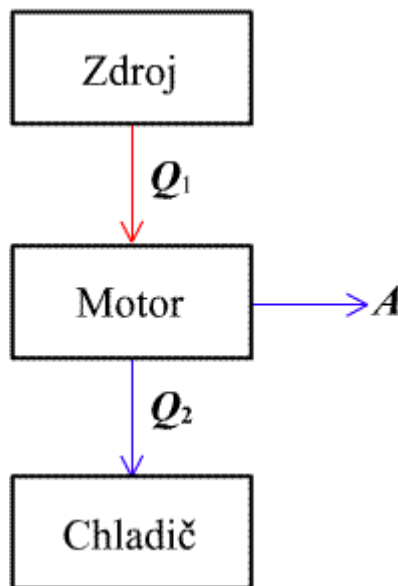
Energia je vo všeobecnosti schopnosť sústavy vykonávať akékoľvek zmeny v sústave alebo mimo nej. Pri týchto zmenách, resp. premenách energií odovzdáva sa energia z jednej časti sústavy na druhú, pričom súčet energií sústavy je vždy konštantný. Nemožno preto zostrojiť perpetuum mobile 1. rádu, ktoré získava prácu iným spôsobom, ako na úkor niektorej z energií sústavy.

Formy premien energií sú obmedzené smerom a pri niektorých druhoch energií aj rozsahom. Energia môže prechádzať samovoľne len z časti sústavy vyššej kvality energie na časť kvality nižšej. Opačný proces je možný len pomocou vhodného zariadenia a dodania vonkajšej práce. (Např. teleso v gravitačnom poli sa pohybuje samovoľne len v smere klesajúcej potenciálnej energie, plyn samovoľne expanduje len z tlaku vyššieho na nižší, teplo samovoľne prechádza len z telesa teplejšieho na chladnejšie a pod.) Sústava sa samovoľne vyvíja len smerom k rovnovážnemu stavu, v ktorom sú hladiny energií všetkých jej častí vyrovnané. V tomto stave stráca sústava schopnosť premien, a tým aj schopnosť vykonávať vonkajšiu prácu. Z uvedeného vyplýva, že nemožno zostrojiť zariadenie, ktoré by získavalo prácu z jednej sústavy v rovnovážnom stave, t.j. z jedného zdroja jednou energetickou kvalitou (např. získavanie práce využívaním tlakovej energie atmosféry, alebo získavanie práce z tepelnej energie okolia). Takéto zariadenie sa nazýva perpetuum mobile 2. rádu. Treba mať na pamäti, že perpetuum mobile 2. rádu na rozdiel od perpetuum mobile 1. rádu (ktoré získava energiu z ničoho), neodporuje zákonu o zachovaní energie. Získava prácu odnímaním a premenou ekvivalentného množstva iného druhu energie zo sústavy, ktorá nie je schopná premien. Existujú energie, ktoré možno premeniť na iný druh bezo zvyšku - s účinnosťou $\eta = 1$ (pri zanedbaní disipácie energie, t.j. strát, rozptylu energie na neželateľné formy, např. trením), a existujú energie, ktoré aj pri zanedbaní disipácie možno premeniť na iné formy len s účinnosťou $\eta < 1$. Medzi prvú skupinu patria např. potenciálna a kinetická energia hmotného telesa, elektrická energia a ďalšie, medzi druhú skupinu např. premena tepla na mechanickú prácu. Z privedeného tepla sa premení na prácu len časť, druhá časť sa odvedie chladením. Toto tvrdenie bližšie objasníme v kapitole o tepelných obehoch.

Blokové schémy, charakterizujúce premeny energie podľa 1. a 2. skupiny sú na obr.1.1a a 1.1b. Straty disipáciou nie sú uvažované.



obr.1.1a Premena elektrickej energie na prácu (bez disipácie)



obr.1.1b Premena tepla na prácu (bez disipácie)

Podľa zákona o zachovaní energie zrejme platí:

pre obr.1.1a: $A = E$ a účinnosť premeny

$$\eta = \frac{A}{E} = 1$$

pre obr. 1.1b: $Q_1 = A + Q_2$ a účinnosť premeny daná pomerom získanej práce k dodanému

teplu $\eta = \frac{A}{Q_1} < 1$,

pretože vždy je $Q_2 > 0$.

Tak napr. účinnosť premeny potenciálnej energie vody na mechanickú prácu v ideálnej vodnej elektrárni je $\eta = 1$, účinnosť premeny tepla na mechanickú prácu v ideálnej parnej elektrárni je $\eta = 0,35$. Je zrejmé, že tieto účinnosti nemožno priamo porovnávať a rôzne druhy energií nie sú ekvivalentné z hľadiska schopnosti premien.

Aby sa obišla táto zdanlivá disproporcja medzi účinnosťami zariadení, pracujúcimi s rôznymi druhmi energií, a aby bolo možné rozlíšiť vplyv disipácie, zaviedol Zoran Rant pojem kvality energie z hľadiska schopnosti premien, podľa ktorého rozdelil energiu do troch skupín:

1. energiu, ktorú možno ľubovoľne premieňať na iné druhy energie, nazval exergia Ex ,
2. energiu, ktorú v danej sústave nemožno premeniť na iné formy, nazval anergia B ,

3. energiu, ktorú možno aj v ideálnych podmienkach transformovať len čiastočne. Táto je zrejme súčtom exergie a anergie.

$$E = E_x + B$$

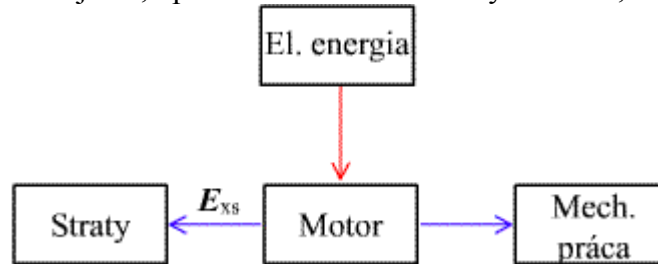
Podľa obr.1.1.b zrejme:

$$Q_1 \hat{=} E$$

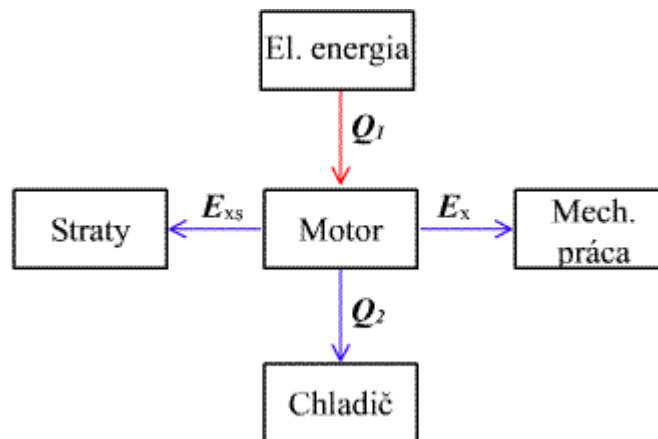
$$Q_2 \hat{=} B$$

$$A \hat{=} E_x$$

Pri reálnych zmenách sa časť exergie zmení vždy na anergiu v dôsledku strát disipáciou - EHS. Ak tieto straty uvažujeme, upravia sa blokové schémy obr.1.1a, b nasledovne:



obr.1.2a Premena elektrickej energie na prácu (s disipáciou)



obr.1.2b Premena tepla na prácu (s disipáciou)

Kvalitu rôznych energetických premien z hľadiska disipácie definuje energetická účinnosť

$$\xi = \frac{E_x}{E_x + E_{xs}}$$

kde E_{xs} - je energia premenená na anergiu disipáciou. V ideálnej parnej elektrárni, aj v ideálnej vodnej elektrárni, ako aj pri ideálnej premene elektrickej energie na prácu je vždy $\xi = 1$ (pretože $E_{xs} = 0$).

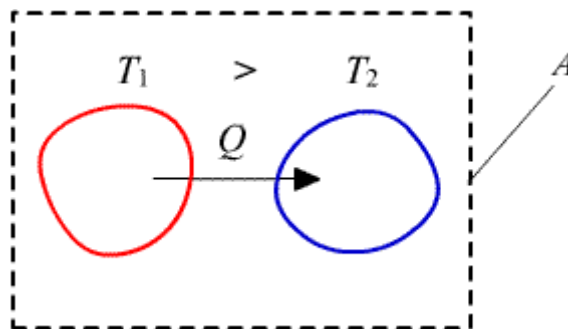
1.3 TERMODYNAMICKÉ SÚSTAVY

V mechanike kontinua, v úlohách, kde sa vzájomne ovplyvňujú tuhé telesá a tekutiny a kde často dochádza k iným premenám energie ako mechanickým, je pojem "sústava" chápaný všeobecnejšie ako v klasickej mechanike. Časť priestoru obsahujúceho hmotné útvary,

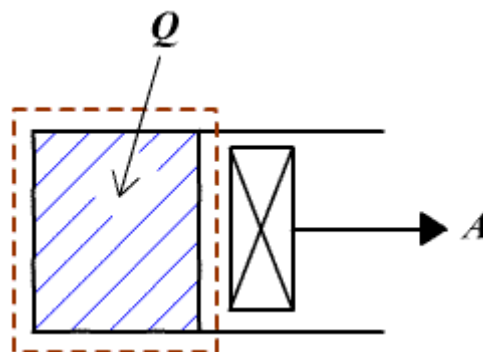
ktorých vzájomné pôsobenie nás zaujíma, ohraničíme uzavretou kontrolnou plochou S , vhodne zvolenou tak, aby vznikol kontrolný objem alebo jednoducho *sústava*.

Sústavy charakterizujeme podľa vlastností kontrolnej plochy takto:

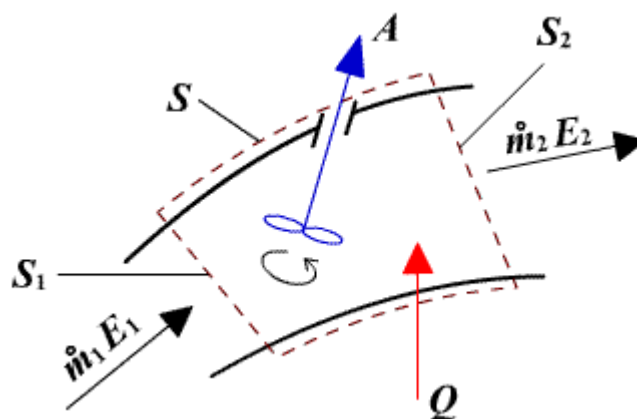
- sústava izolovaná** je sústava, ktorej hranicou neprechádza látka ani energia. Tu patrí väčšina sústav, obsahujúcich tuhé telesá (obr.1.3a).
- sústava uzavretá** je sústava, ktorej hranicou (kontrolnou plochou) prechádza energia, nie však látka. Príkladom môže byť valec, v ktorom je tekutina uzavretá piestom. Hranicu sústavy tvoria steny valca, čelo a piest (obr.1.3b). Pri dodávke tepla cez hranicu sústavy sa tekutina (najčastejšie plyn) rozpína, tlačí na piest, ktorý sa posúva a vykonáva prácu.
- sústava otvorená** je sústava, ktorej hranicou môže prechádzať aj energia, aj látka. Otvorenou sústavou môže byť napr. časť kanála (obr.1.3c), do ktorého vstupuje cez plochu S_1 tekutina, nesúca energiu E_1 , vystupuje z neho cez plochu S_2 s energiou E_2 , cez kontrolnú plochu S môže vstupovať či vystupovať mechanická práca A , či teplo Q . Kontrolnou plochou, vytvárajúcou otvorenú sústavu môže byť napr. aj skriňa parnej turbíny, odstredivého čerpadla, či turbokompresora. Vstupným a výstupným potrubím vstupuje a vystupuje tekutina, na hriadelí získavame mechanickú prácu a cez povrch skrine privádzame, častejšie však odvádzame teplo (chladením). Je zrejmé, že otvorenými sústavami sú všetky prúdové stroje, ale aj tepelné výmenníky (chladiče, ohrievače), do ktorých vstupuje a vystupuje tekutina, podmienka, aby hranicou prechádzala energia nie je nutná.



a. Sústava izolovaná



b. Sústava uzavretá

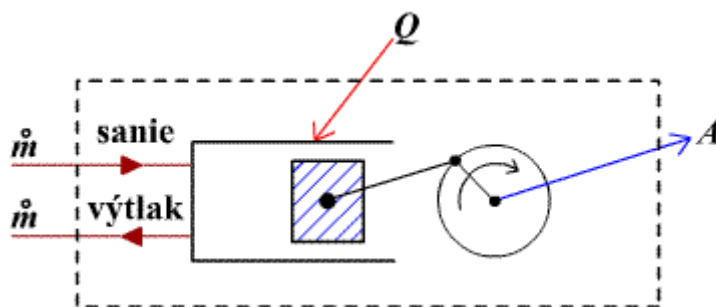


c. Sústava otvorená

obr.1.3 Termodynamické sústavy

Poznámka:

V piestových strojoch (napr. spaľovacie motory, piestové kompresory, piestové čerpadlá) je práca jedného pracovného cyklu daná súčtom kladných (získaných) a záporných (dodaných) prác potrebných na uskutočnenie tohto cyklu. Pokiaľ nás nezaujíma táto pulzácia kladných a záporných prác, ale len výsledný efekt, t.j. priebežná práca na hriadeli je takto ponímaný piestový stroj taktiež otvorenou sústavou, lebo je splnená podmienka, že hranicou prechádza tekutina i energia - obr. 1.4.



obr.1.4 Piestový stroj ako otvorená sústava

Stav sústavy

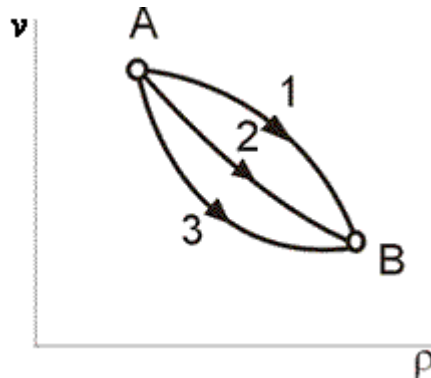
Úlohou termodynamiky vo vyššie uvedených sústavách je určenie termodynamických veličín, ktoré popisujú stav sústavy (tlak, teplota, resp. ďalších) a energetických veličín (teplo, práca a iné). Z hľadiska závislosti týchto veličín od času môže byť stav sústavy:

1. rovnovážny alebo statický, ak stavové veličiny v častiach, resp. bodoch sústavy nezávisia od času, sústava je v rovnováhe s okolím,
2. nerovnovážny alebo dynamický, ak stavové veličiny závisia od času. Zmeny stavových veličín nastávajú v dôsledku nerovnováhy s okolím (napr. ak sa zmení teplota okolia, mení sa aj teplota sústavy a pod.),
3. kvázistatický je stav, ktorý je približným modelom nerovnovážneho stavu. Pripúšťame zmenu stavu s časom, ale dynamické účinky nevyhnutného porušenia rovnováhy zanedbáme. Predpokladáme, že sústava prechádza samými rovnovážnymi stavmi, t.j. stavové veličiny okolia sa prispôbujú stavovým veličinám sústavy. Splniť túto

podmienku možno, zrejme, len pri dejoch nekonečne pomalých, ktorými sú deje kvázistatické. Týmto spôsobom je riešená väčšina úloh technickej termodynamiky.

1.4 STAVOVÉ VELIČINY

V predchádzajúcej časti sme použili pojem stavovej veličiny, definovaný už vo fyzike. Pre jeho dôležitosť znova pripomeňme, že stavová veličina je veličina závislá len od stavu a nie od spôsobu (cesty), ktorým sa látka do daného stavu dostala. Pre ľubovoľnú stavovú veličinu, napr. v musí platiť (obr.1.5).



obr.1.5 Zmeny stavu

$$v_B - v_A = \int_A^B dv = (v_B - v_A)_1 = (v_B - v_A)_2 = (v_B - v_A)_3 \quad (1-1)$$

alebo tiež pre ľubovoľnú uzavretú krivku k

$$\oint_k dv = 0 \quad (1-2)$$

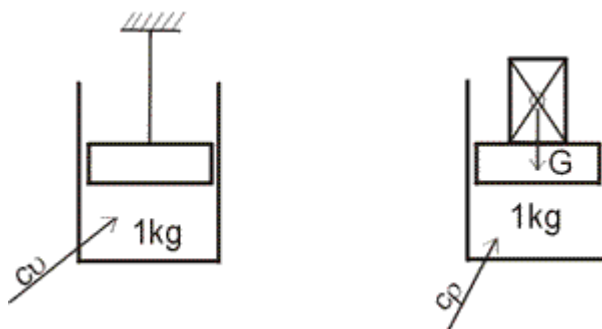
t.j. dv je totálny diferenciál.

Termodynamický stav látok sa určuje tromi základnými stavovými veličinami: merným objemom $v[m^3kg^{-1}]$, merným tlakom $p[Pa]$ a absolútnou teplotou $T[K]$. Rovnicu (1.1), resp. (1.2) spĺňajú aj ďalšie veličiny (vnútorná energia, entalpia, entropia), ktoré budú definované v nasledujúcich kapitolách. Stavové veličiny (p , v , T) boli zvolené za základné, pretože máme o nich dobrú fyzikálnu predstavu a vieme ich pomerne ľahko merať.

1.5 MERNÉ TEPELNÉ KAPACITY (MERNÉ TEPLÁ)

Množstvo tepla, potrebné na zohriatie 1 kg rôznych látok o 1 K, je rozdielne a nazýva sa merná tepelná kapacita alebo tiež merné teplo $c[Jkg^{-1}K^{-1}]$. Pre látky pevného a kvapalného skupenstva, ktoré menia len nepatrne svoj objem je hodnota c pre danú látku a danú teplotu prakticky konštantná a mení sa nepatrne so zmenou teploty, teda $c = f(T)$. Pre plyny závisí hodnota c aj od zmeny objemu a tlaku. Na základe toho definujeme dve hodnoty mernej tepelnej kapacity:

- a. za konštantného objemu - c_v , ak zohrievanie prebieha za konštantného objemu podľa obr.1.6a. Dodané teplo sa premení len na zvýšenie vnútornej energie (kinetickej energie molekúl), ktorej vonkajším prejavom je teplota.
- b. za konštantného tlaku - c_p , ak zohrievanie prebieha za konštantného tlaku podľa obr.1.6b.



obr.1.6 Zohrievanie za konštantného tlaku a objemu

Zrejme platí $c_p > c_v$, pretože v druhom prípade sa okrem zvýšenia vnútornej energie o rovnakú hodnotu vykonáva aj vonkajšia práca daná silou na piest a jeho posunutím (v dôsledku rozpínania pri raste teploty).

Dodané teplo sa potom vyjadří pri ohreve spôsobom podľa obrázka:

$$\text{obr.1.6a: } dq = c_v dT, \text{ resp. } dQ = mc_v dT \quad (1.3a)$$

$$\text{obr.1.6b: } dq = c_p dT, \text{ resp. } dQ = mc_p dT \quad (1.3b)$$

kde $Q = mq$.

K rovnicam (1.3a a 1.3b) platným pre $v = \text{const}$, resp. $p = \text{const}$ možno uviesť ešte ďalšiu, platnú pre ľubovoľnú zmenu, pri ktorej $T \neq \text{const}$

$$dq = c_i dT \quad (1.4)$$

kde c_i je merná tepelná kapacita, pričom index i označuje jej bližšie určenie. Hodnota c_i závisí od charakteru zmeny. Pre všeobecnú zmenu možno ju určiť z rovnice (1.4)

$$c_i = \frac{dq}{dT}$$

alebo z hodnôt c_v a c_p (pozri kap. 3.2 - zmena polytropická). Ak c_v a c_p sú konštantné, nezávislé od teploty a tlaku (čo je jeden z predpokladov, vytvárajúcich ideálny plyn - pozri kap. 1.6), platí Mayerova rovnica

$$c_p - c_v = R \quad (1.5)$$

kde R je plynová konštanta zo stavovej rovnice a pomer

$$\frac{c_p}{c_v} = \chi \quad (1.6)$$

kde χ je Poissonova konštanta, ktorá nadobúda tieto hodnoty:

- 1,67 pre 1-atómové plyny,
- 1,4 pre 2-atómové plyny,
- 1,3 pre 3 a viac atómové plyny.

Rešpektovanie závislostí c od teploty a tlaku je jedným z predpokladov, vytvárajúcich pojmy ideálny, polodokonálny a reálny plyn.

1.6 STAVOVÉ ROVNICE PLYNOV

Ideálny plyn spĺňa nasledujúce predpoklady:

1. molekuly sú hmotné body s nulovým objemom,
2. molekuly sú dokonale pružné,

3. merné tepelné kapacity pri konštantnom tlaku a objeme sú konštantné, nezávislé od tlaku a teploty.

Plyny s uvedenými vlastnosťami sa riadia presne *Boyle-Marioteovým zákonom*:

$$pv = \text{konst.}, \text{ pri } T = \text{konst.} \quad (1.8)$$

a *Gay-Lussacovým zákonom*:

$$\frac{v}{T} = \text{const.}, \text{ pri } p = \text{const} \quad (1-9)$$

a *stavovou rovnicou ideálneho plynu* z nich odvodenou:

$$pv = RT \text{ pre } 1 \text{ kg plynu} \quad (1.10a)$$

$$pV = mRT \text{ pre } m \text{ kg plynu} \quad (1.10b)$$

kde $V = mv$ je objem m kg plynu.

Stavovú rovnicu možno použiť len pre rovnovážne stavy sústavy.

Pre 1 mol plynu s mólovou hmotnosťou M bude mať stavová rovnica tvar

$$\begin{aligned} pvM &= MRT \\ pV_M &= R_M T \end{aligned} \quad (1.10)$$

kde $R_M = 8314 \text{ Jkmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ je všeobecná plynová konštanta rovnaká pre všetky plyny
 $V_M = vM$ - mólový objem. Podľa Avogadroho zákona je mólový objem pre daný tlak a teplotu rovnaký pre všetky plyny. Napr. Pre $p = 0,1 \text{ MPa}$ a $\vartheta = 0^\circ \text{C}$ je $V_M = 22,4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$.

Z porovnania stavovej rovnice pre 1 kg a 1 mól vyplýva pre plynovú konštantu určitého plynu

$$R = \frac{R_M}{M} \quad (1-11)$$

Pre vzduch teploty 0°C a tlaku $0,1 \text{ MPa}$ je $R = 287 \text{ Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$

Stavovú rovnicu možno použiť len pre rovnovážne stavy sústavy. Rovnicu ideálneho plynu možno použiť približne aj pre skutočné - reálne plyny okrem oblasti extrémne vysokých a nízkych tlakov. Z rovnice totiž vychádza pre:

1. $p = \infty$: $v = 0$ (dôsledok predpokladu 1.), čo nemôže platiť - plyn nemožno stlačiť na objem menší, ako je objem molekúl;
2. $p = 0$: $v = \infty$ (dôsledok predpokladu 2.) - tento výsledok je taktiež v rozpore so skutočnosťou - plyn vyplní len konečný objem daný príťažlivými silami medzi molekulami.

Polodokonalý plyn - spĺňa s dostatočnou presnosťou predpoklady pre ideálny plyn okrem konštantnosti merných tepelných kapacít, ktoré pre polodokonalý plyn závisia od teploty

$$\begin{aligned} c_v &= f_1(T) \\ c_p &= f_2(T) \end{aligned} \quad (1-12)$$

Závislosti (1-12) sa určujú experimentálne a sú zostavené v grafoch alebo tabuľkách. Približne ich možno aproximovať do priamky a použiť vo výpočtoch strednú hodnotu v danom rozsahu teplôt.

Reálny plyn - jeho vlastnosti nie sú zjednodušené žiadnymi predpokladmi. Merné tepelné kapacity sú funkciou teploty a tlaku

$$\begin{aligned}c_v &= f_1(T, p) \\c_p &= f_2(T, p)\end{aligned}\quad (1-13)$$

Analytické riešenie zmien stavu reálneho plynu je preto veľmi obtiažné. V praxi sa často používajú rôzne tabuľky a najmä diagramy, udávajúce závislosti medzi termodynamickými a energetickými veličinami. Podrobnejšie sa s nimi oboznámime v kapitole o vodnej pare.

Stavové rovnice reálneho plynu sú poloempirické alebo empirické v tvare

$$p = RT \left(\frac{B_1}{v} + \frac{B_2}{v^2} + \frac{B_3}{v^3} + \dots \right) \quad (1-14)$$

kde B_1, B_2, B_3, \dots sú koeficienty, určované experimentálne.

Jednoduchší tvar stavovej rovnice je

$$pv = RT \quad (1-15)$$

kde $R = f(T, p)$, resp. $R = f(T, v)$

V ďalších úlohách budeme predpokladať ideálny plyn a získané výsledky podľa potreby korigovať s ohľadom na vlastnosti reálneho plynu.

1.7 ZMESI IDEÁLNYCH PLYNOV

Plyny ako prvky (napr. O_2, H_2, N_2), či chemické zlúčeniny (napr. uhlíkovodíky) sa vyskytujú v praxi menej často ako zmesi plynov. Pod zmesou rozumieme rôzne plyny, ktoré sú vzájomne chemicky inertné a zaujímajú spoločný priestor. Najčastejšie sa vyskytujúcou zmesou je napr. vzduch, spaliny, svietiplyn a podobne. V ďalších úvahách budeme predpokladať, že ide o zmesi ideálnych plynov.

Podľa Daltonovho zákona, každá i -tá zložka zmesi vyplňuje celý objem zmesi V , správa sa tak, akoby v ňom ostatné zložky neboli a riadi sa vlastnou rovnicou stavu.

Definujme základné pojmy pre zmesi plynov:

parciálny objem - V_i i -tej zložky je objem, ktorý by zložka zaujala pri tlaku p a teplote T zmesi. Vypočítame ho zo stavovej rovnice pre i -tú zložku, ktorá má plynovú konštantu R_i a hmotnosti m_i :

$$p_i V_i = m_i R_i T \quad (1-16)$$

parciálny tlak - p_i i -tej zložky je tlak, ktorý by zložka zaujala, ak by sama zaujala celý objem zmesi V pri teplote zmesi T . Platí teda:

$$p_i V = m_i R_i T \quad (1-17)$$

K týmto rovniciam pripisujeme zákon zachovania hmoty (hmotnosť zmesi je rovná súčtu hmotností zložiek)

$$m = \sum m_i \quad (1-18)$$

Ak zmiešame chemicky neutrálne plyny s rovnakými tlakmi p a rovnakými teplotami T , ktoré majú objemy V_1, V_2, \dots, V_n (tak sú definované parciálne objemy), potom objem žiadnej zložky sa po zmiešaní nezmení a súčet bude rovný objemu zmesi:

$$V = \sum V_i \quad (1-19)$$

Platí teda, že **objem zmesi je rovný súčtu parciálnych objemov zložiek**. Spojením rovníc pre parciálne objemy a tlaky (1.16) a (1.17) dostávame:

$$p V_i = p_i V = m_i R_i T$$

a sčítaním týchto rovníc pre všetky zložky:

$$p \sum V_i = V \sum p_i = T \sum m_i R_i \quad (1-20)$$

Súčasne platí pre zmes:

$$pV = mRT \quad (1-21)$$

Z rovnice (1-20) pri rešpektovaní rovnice (1-19) vyplýva:

$$p = \sum p_i \quad (1-22)$$

t.j. *tlak zmesi je rovný súčtu parciálnych tlakov zložiek*. Rovnica (1-22) je matematickou formuláciou Daltonovho zákona.

Zloženie zmesi môže byť zadané tromi spôsobmi:

1. *hmotnostnými podielmi* zložiek - x_{mi}

$$x_{mi} = \frac{m_i}{m} \quad (1-23)$$

2. zrejme platí $\sum x_{mi} = 1$

3. *objemovými podielmi* zložiek - x_{vi}

$$x_{vi} = \frac{V_i}{V} \quad (1-24)$$

4. kde V_i - parciálny objem i - tej zložky podľa rovníc (1-16) a (1-19) zrejme platí $\sum x_{vi} = 1$

5. *mólovými podielmi* zložiek - x_{Ni}

$$x_{Ni} = \frac{N_i}{N} \quad (1-25)$$

6. kde N_i počet molov i - tej zložky

$$\text{zrejme platí } N = \sum N_i \text{ a } \sum x_{Ni} = 1$$

Z objemových resp. mólových podielov možno ľahko vypočítať hmotnostné podiely

$$x_{mi} = \frac{V_i}{V} = \frac{N_i V_{Mi}}{N V_M} = x_{Ni} \quad (1-26)$$

kde V_M - je mólový objem (pri danom tlaku a teplote pre všetky plyny rovnaký - teda rovnaký pre zložky aj zmes).

Podľa rovnice (1-26) objemové podiely sú rovné mólovým.

Ľahko zistíme aj vzťah medzi mólovými a hmotnostnými podielmi.

$$x_{mi} = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \frac{1}{N} = \frac{x_{Ni} M_i}{\sum x_{Ni} M_i} \quad (1-27)$$

kde M_i - mólové hmotnosti zložiek

V súlade s rovnicou (1-26) môžeme rovnicu (1-27) prepísať pomocou objemových podielov:

$$x_{mi} = \frac{x_{vi} M_i}{\sum x_{vi} M_i} \quad (1-28)$$

Merný objem zmesi odvodíme pomocou rovníc (1-19) a (1-23):

$$v = \frac{V}{m} = \frac{\sum V_i}{m} = \frac{\sum m_i v_i}{m} = \sum x_i v_i \quad (1-29)$$

kde v_i sú merné parciálne objemy zložiek, t.j. merné objemy zložiek pri tlaku a teplote zmesi.

Plynová konštanta zmesi vyplýva z pozorovania rovníc (1-20), (1-21), (1-22)

$$pV = mRT = T \sum m_i R_i$$

$$R = \frac{\sum m_i R_i}{m} = \sum x_i R_i \quad (1-30)$$

Merné tepelné kapacity zmesi odvodíme z rovníc pre dodané teplo.

Pre $p = \text{konst.}$ bude

$$(\varrho)_{p-k} = \sum (\varrho_i)_{p-k}$$

$$m c_p \Delta T = \Delta T \sum m_i c_{pi}$$

$$c_p = \sum x_i c_{pi} \quad \text{analogicky} \quad c_v = \sum x_i c_{vi}$$

Výpočtu tlaku a teploty zmesi, vzniknutej zmiešaním zložiek s rôznymi tlakmi a teplotami je venovaná kapitola Adiabatické zmiešavanie plynov.