

Ivan Červeň

FYZIKA PO KAPITOLÁCH

Tepelný pohyb, termodynamika

Slovenská technická univerzita v Bratislave

2020

Druhé upravené vydanie publikácie, ktorá pôvodne vyšla v rámci
rozvojového projektu

„Budovanie dištančného a elektronického vzdelávania na FEI STU“

Recenzenti pôvodného textu:

Prof. RNDr. Ing. Daniel Kluvanec, CSc.
Prof. RNDr. Stanislav Ondrejka, DrSc.

© Ivan Červeň

ISBN 123456789

TEPELNÝ POHYB, TERMODYNAMIKA

Predmetom tejto kapitoly je opis makroskopických sústav z hľadiska zákonitostí týkajúcich sa vzájomných premien rôznych druhov energie, vrátane možnosti využitia energie sústav na konanie práce. Kapitola sa zaoberá súvislosťami mikroskopického pohybu molekúl v sústavách s makroskopickými vlastnosťami sústav. Ide najmä o plyny, ale aj o iné sústavy pozostávajúce z veľkého počtu molekúl. Mikroskopickým pohybom molekúl sa zaoberá **Kinetická teória plynov** (prvá časť kapitoly), premenami energie **Termodynamika** (druhá časť). Pomocou pohybu molekúl je vysvetlený napríklad tlak plynu na steny nádoby, ale aj jeho vnútorná energia. Opísané je rozdelenie molekúl podľa energie – potenciálnej i kinetickej, aj Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlostí. V časti o termodynamike sú uvedené tri termodynamické zákony, ekvivalencia práce a tepla z hľadiska možných zmien vnútornej energie, tepelné kapacity a využitie tepla na konanie práce, vrátane účinnosti tohto procesu. Na základe týchto výsledkov je zavedená termodynamická stupnica teploty a významná veličina – entropia – slúžiaca na charakterizáciu stavu sústavy pri samovoľne prebiehajúcich procesoch. Po opise strojov využívajúcich teplo na prácu je opísaná aj opačná činnosť – ako pracujú chladničky a tepelné čerpadlá, pomocou ktorých možno vykurovať priestory oveľa lacnejšie než priamou spotrebou elektrickej energie v elektrických pieckach. Kapitola sa zaoberá tzv. rovnovážnou termodynamikou, ktorá opisuje sústavy nachádzajúce sa v stave termodynamickej rovnováhy, alebo v stavoch jej blízky, ktoré sa za rovnovážne ešte môžu považovať. Väčšina prírodných sústav sa však nachádza mimo rovnovážneho stavu, preto ich opis má mimoriadny význam. Takýmito sústavami, v ktorých prebiehajú rôzne nevratné procesy, ako vyrovňovanie teploty, tlaku, prenos hmoty a energie, či chemické reakcie, sa vedci začali zaoberať v podstate až v 20. storočí, v rámci tzv. **nerovnovážnej termodynamiky**. Aj tá v značnej miere vychádza zo záverov klasickej rovnovážnej termodynamiky a využíva jej pojmy a veličiny. Jej opis je náročný obsahom aj rozsahom, preto nie je súčasťou tohto textu.

Potrebné vedomosti

Ovládanie základných pojmov z náuky o teple zo strednej školy, ako teplota, teplo, stavová rovnica plynov, teplotná rozťažnosť, tepelná kapacita, kalorimetrická rovnica. Veličiny zavedené v dynamike hmotného bodu – impulz, hybnosť, práca, energia, prvá pohybová rovnica, zákon zachovania energie. Z matematickej analýzy treba poznať základy diferenciálneho a integrálneho počtu funkcie jednej a viacerých premenných, a pojem úplného diferenciálu.

OBSAH

TEXTY

7.1	Základné pojmy a vzťahy	
7.1.1	Základné veličiny	5
7.1.2	Stavová rovnica ideálneho plynu	7
7.2	Kinetická teória plynov	
7.2.1	Tlak plynu na steny nádoby	10
7.2.2	Vnútorná energia plynu	12
7.2.3	Plyn v gravitačnom poli	15
7.2.4	Maxwellovo rozdelenie molekúl	17
7.3	Termodynamika	
7.3.1	Diagram p - V	20
7.3.2	Práca plynu	22
7.3.3	Teplo, tepelná výmena	25
7.3.4	Prvý zákon termodynamiky	27
7.3.5	Tepelné kapacity	29
7.3.6	Adiabatický dej	32
7.3.7	Práca pri adiabatickom deji	34
7.3.8	Vratný a nevratný dej	35
7.3.9	Využitie tepla na konanie práce	38
7.3.10	Carnotov kruhový dej	40
7.3.11	Obrátený Carnotov dej, tepelné čerpadlá	44
7.3.12	Termodynamická teplotná stupnica	46
7.3.13	Druhý zákon termodynamiky	48
7.3.14	Entropia	49
7.3.15	Entropia pri nevratných dejoch	52
DODATKY	Maxwellova distrib. funkcia a barometrický vzorec	56
	Nové definície jednotiek mól a kelvin	57
SÚHRN VZŤAHOV		59
SLOVNÍK		61
ÚLOHY		67

7.1 Základné pojmy a vzťahy

Významným pojmom v termodynamike je **termodynamická sústava**. Myslí sa tým makroskopická sústava oddelená od okolia istým rozhraním, ktorá sa môže nachádzať v rôznom stave a skupenstve. V tomto texte najčastejšie ide o ideálny plyn, ale môže to byť aj kryštál, množina elektrických dipólov, či iný objekt. Termodynamická sústava môže byť **izolovaná** (s okolím si nevymieňa energiu), **uzavretá** (s okolím si nevymieňa častice) a **tepelne izolovaná** (s okolím si nevymieňa teplo). Vždy však ide o objekty pozostávajúce z extrémne veľkého počtu častíc (molekúl, atómov). Keď v sústave – za stálych vonkajších podmienok – už neprebiehajú makroskopické procesy, a parametre opisujúce jej stav sa už nemenia (teplota, tlak, objem, počet častíc,), tak sústava sa nachádza v stave **termodynamickej rovnováhy**.

Kľúčové slová

termodynamická sústava, hustota počtu molekúl, vnútorná energia plynu, stavové parametre, tlak, objem, teplota, látkové množstvo, mól, molárna plynová konštanta, stavová rovnica ideálneho plynu, Boylov-Mariottov zákon, Gay-Lussacov zákon, Charlov zákon, Boltzmannova konštanta, atómová jednotka hmotnosti.

7.1.1 Základné veličiny

Jednou zo základných veličín tejto kapitoly je **počet častíc**, pre ktorý budeme používať značku N . Počet častíc pripadajúci na jednotku objemu, označovaný písmenom n , je **hustota počtu častíc**, pričom táto veličina má rozmer m^{-3} .

Historicky dôležitou jednotkou súvisiacou s počtom častíc je **mól**. V sústave SI je to jednotka jednej zo siedmich základných veličín, nazývanej **látkové množstvo** a je vyjadrená **Avogadrovou konštantou**:

$$N_A = 6,022\,136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (7.1.1.1)$$

To znamená, že jeden mól predstavuje látkové množstvo, ktoré obsahuje počet častíc (molekúl, atómov, elektrónov . . .) vyjadrený Avogadrovou konštantou. Tá je súčasťou fundamentálnych konštánt, na ktorých je od mája 2019 vybudovaná sústava SI.

Podrobnejšie informácie o nových definíciách jednotiek mol a kelvin sú v dodatku D2.

Atómy rôznych chemických prvkov majú odlišné hmotnosti. Tieto sa môžu vyjadrovať v kilogramoch, ale primeranejšou jednotkou na tieto účely je **atómová hmotnostná jednotka** (označovaná písmenom u), zavedená ako $(1/12)$ hmotnosti atómu uhlíka ^{12}C . Je to približne hmotnosť protónu (alebo neutrónu), a jej hodnota je

$$1 u = 1,660\,540 \times 10^{-27} \text{ kg}. \quad (7.1.1.2)$$

Hmotnosť atómu, ktorého jadro sa skladá napr. zo 14 protónov a 15 neutrónov, by mala byť blízka hodnote $m_A = 29 \text{ u}$. Pri vzniku atómových jadier – pri spojení nukleónov (t.j. protónov a neutrónov) – sa však uvoľní tzv. väzbová energia, čo sa prejaví na úbytku hmotnosti. Preto hmotnosť atómu sa nerovná celočíselnému násobku jednotky u počtom nukleónov v jadre atómu, ale je to menšie, nie celé číslo. Hmotnosť atómu vodíka je veľmi blízka hodnote 1 u , atómu hélia k 4 u , hmotnosť molekuly dusíka je približne 28 u , kyslíka 32 u . Hmotnosť atómu uhlíka ^{12}C je však presne 12 u .

Na vyjadrenie hmotnosti atómov chemického prvku sa používa aj bezrozmerná veličina – **relatívna atómová hmotnosť**. Je to pomer priemernej hmotnosti atómu prvku s prirodzeným nuklidovým zložením k hmotnosti jednej dvanástiny atómu ^{12}C , čiže k atómovej jednotke hmotnosti. Nevyjadruje hmotnosť konkrétneho (jedného) atómu, ale zohľadňuje okolnosť, že príslušný chemický prvok je v prírode zastúpený niekoľkými nuklidmi, navzájom sa líšiacimi počtom neutrónov v jadre.

Ak hmotnosť atómu uhlíka ^{12}C je presne $m_C = 12 \text{ u}$, potom jeden mól tohto prvku má hmotnosť

$$\begin{aligned} M(^{12}\text{C}) &= N_A m_C = \\ &= 6,022\,136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,660\,540 \times 10^{-27} \text{ kg} = \\ &= 1,2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 12 \text{ g/mol} . \end{aligned} \quad (7.1.1.3)$$

Jeden mól atómov uhlíka ^{12}C má teda **presne** 12 gramov. Na označenie hmotnosti jedného mólu látky sa používa názov

molárna hmotnosť.

Molárne hmotnosti iných látok možno vypočítať pomocou vzťahu, ktorý je podobný vzťahu (7.1.1.3). Približné molárne hmotnosti niektorých látok:

$$M(\text{N}_2) \cong 28 \text{ g/mol}, \quad M(\text{O}_2) \cong 32 \text{ g/mol}, \quad M(\text{Fe}) \cong 56 \text{ g/mol}, \quad M(\text{U}) \cong 238 \text{ g/mol} .$$

Vo všetkých skupenstvách (plynnom, kvapalnom i tuhom) sa atómy pohybujú, v tuhých látkach oscilujú okolo rovnovážnych hodnôt. Pritom sa pohybujú rôznymi rýchlosťami, ktoré sa s rastúcou teplotou všeobecne zvyšujú. Každá molekula v plyne má vo všeobecnosti inú kinetickú energiu. *Súčet kinetických energií všetkých molekúl predstavuje vnútornú energiu ideálneho plynu.* Predpokladáme, že v ideálnom plyne molekuly nepôsobia silami navzájom medzi sebou, takže neuvažujeme s ich potenciálnou energiou. Tá sa však musí vziať do úvahy pri reálnych plynch a v iných termodynamických sústavách, napríklad kryštáloch.

V ďalších úvahách sa budeme zaoberať len ideálnym plynom.

Kontrolné otázky

1. Kedy je termodynamická sústava izolovaná, kedy uzavretá?
2. Čo rozumieme pod tepelne izolovanou termodynamickou sústavou?

3. Čo rozumieme pod hustotou počtu častíc?
4. Čo je to látkové množstvo?
5. Uveďte jednotku látkového množstva v SI.
6. Napíšte približnú hodnotu Avogadrovej konštanty a jej rozmer.
7. Čo je to molárna hmotnosť?
8. Aká je molárna hmotnosť molekulárneho kyslíka?
9. Definujte atómovú hmotnostnú jednotku.
10. Definujte relatívnu atómovú hmotnosť.
11. Ako je definovaná vnútorná energia ideálneho plynu?

7.1.2 Stavová rovnica ideálneho plynu

Stavová rovnica je vzťahom medzi veličinami (parametrami) opisujúcimi stav plynu. Stav plynu uzavretého v nádobe opisujeme týmito **stavovými parametrami** –

objemom V , ktorého jednotkou v SI sústave je m^3 ,
tlakom p , ktorého jednotka sa nazýva pascal (Pa), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$,
termodynamickou teplotou T , ktorej jednotkou je kelvin (K) a
látkovým množstvom a , ktoré sa vyjadruje v jednotkách mól (mol) .

Poznámka Medzinárodne používaná značka pre látkové množstvo je n , ktorá sa však používa aj na označenie hustoty počtu častíc (koncentrácie), čo je významná veličina najmä v kinetickej teórii plynov. Aby nedošlo k nedorozumeniu, v tomto texte sa pre látkové množstvo používa značka a (z anglického amount – množstvo) .

Stavová rovnica, teda vzťah medzi uvedenými stavovými parametrami má tvar

$$pV = aRT , \quad (7.1.2.1)$$

kde R je **molárna plynová konštanta**, ktorá má hodnotu $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Treba pripomenúť, že teplota T v stavovej rovnici predstavuje termodynamickú teplotu (v minulosti sa používal názov absolútna teplota), ktorej stupnica má nulovú hodnotu pri $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$, teda pri **absolútne nulovej teplote** (stručne **absolútnej nule**). Súvislosť medzi termodynamickou teplotou T a Celziovou teplotou t sa vyjadruje vzťahom

$$T = t + 273,15 . \quad (7.1.2.2)$$

Stavová rovnica, ako aj hodnota molárnej plynovej konštanty, sú výsledkom experimentov s ideálnymi plynmi. Pred odvodením stavovej rovnice boli známe jednoduchšie vzťahy pre prípady, keď niektorý zo stavových parametrov sa pri

experimente nemení. Vtedy stavová rovnica nadobúda zjednodušený tvar. V nasledujúcich riadkoch sú opísané takéto zmeny, pričom vo všetkých prípadoch predpokladáme, že sa nemení látkové množstvo plynu v nádobe, takže veličina a je konštantná.

Pri **izotermickej zmene**, keď sa nemení teplota plynu ($T_1 = T_2$ t.j. $dT = 0$) zo stavovej rovnice (7.1.2.1) vyplývajú vzťahy:

$$p_1 V_1 = a R T_1, \quad p_2 V_2 = a R T_1$$

a ich porovnaním získame:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p V = \text{konšt.}, \quad (7.1.2.3)$$

čo je **Boylev – Mariottov zákon**, objavený už v roku 1662.

Pri **izochorickej zmene**, keď sa nemení objem plynu ($V_1 = V_2$, t.j. $dV = 0$) zo stavovej rovnice vyplýva vzťah (**Charlsov zákon**)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p}{T} = \text{konšt.}, \quad (7.1.2.4)$$

čo znamená, že pri konštantnom objeme tlak rastie s teplotou lineárne:

$$p = k_1 T.$$

Pri **izobarickej zmene**, keď sa nemení tlak plynu, zo stavovej rovnice vyplýva vzťah (**Gay-Lussacov zákon**)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{konšt.}, \quad (7.1.2.5)$$

čo zase znamená, že pri konštantnom tlaku plynu jeho objem sa s teplotou lineárne zväčšuje:

$$V = k_2 T.$$

Vzťahy (7.1.2.4) a (7.1.2.5) sú známe už zo začiatku XIX. storočia.

Stavová rovnica sa uvádza aj v inom tvare. Pri nasledujúcej úprave stavovej rovnice budú využité tieto vzťahy:

- Celkový počet molekúl plynu $N = a N_A$ sa získa súčinom počtu mólov a s Avogadrovou konštantou N_A , lebo Avogadrova konštanta vyjadruje počet molekúl v jednom móle látky.
- Keď celkový počet molekúl N vydelíme objemom plynu V , dostaneme hustotu počtu molekúl plynu $n = (N/V)$, čiže počet molekúl pripadajúci na jednotkový objem.
- Podiel molárnej plynovej konštanty R a Avogadrovej konštanty $k_B = R/N_A$, je **Boltzmannova konštanta** ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$).

Využitím uvedených vzťahov dostaneme :

$$pV = aRT \Rightarrow p = \frac{1}{V} a N_A \frac{R}{N_A} T \Rightarrow p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T \Rightarrow p = nk_B T ,$$

čiže

$$p = nk_B T , \quad (7.1.2.6)$$

čo je **iný tvar stavovej rovnice**. Konštantou úmernosti v tejto rovnici už nie je molárna plynová konštanta, ale Boltzmannova konštanta. Aj tá patrí medzi sedem fundamentálnych konštánt, na ktorých je vybudovaná súčasná SI sústava.

Príklad 7.1.2.1 Tlak v pneumatike pri teplote 10 °C je 0,2 MPa. Pri akej teplote by bol tlak dvojnásobný? Predpokladáme, že objem pneumatiky sa zvyšovaním tlaku nemení.

Riešenie: Pri izochorickom deji platí Charlssov zákon (7.1.2.4). Podľa zadania začiatočné hodnoty sú $p_1 = 0,2$ MPa, $p_2 = 0,4$ MPa, $T_1 \cong 283$ K . Preto $T_2 = (p_2/p_1) T_1 = 2 \times 283$ K = 566 K , resp. Celziova teplota $t_2 = 293$ °C .

Príklad 7.1.2.2 Dva móly ideálneho plynu sú v nádobe s objemom $V = 20$ dm³, pričom jeho teplota $t = 15$ °C. Aký je tlak plynu? Aký je tento tlak v porovnaní s atmosférickým tlakom? Koľko molekúl plynu pripadá na 1 liter objemu nádoby?

Riešenie: Podľa stavovej rovnice platí $pV = aRT$, do ktorej dosadíme $V = 0,02$ m³, $a = 2$ mol, $T = (273,15 + 15)$ K, $R = 8,314$ J/(mol·K). Jedinou neznámou v stavovej rovnici je potom tlak, pre ktorý výpočtom získame hodnotu $p \cong 239600$ Pa . Atmosférický tlak je približne $p_b = 1 \times 10^5$ Pa, preto tlak v nádobe je takmer 2,4-krát väčší. V nádobe sú 2 móly plynu, takže spolu je v nej $N = 2 \times 6,022 \times 10^{23}$ molekúl, čo po prepočítaní na jeden liter vychádza $n = N/V = 6,022 \times 10^{22}$ dm⁻³ .

Kontrolné otázky

1. Ktoré stavové veličiny vystupujú v stavovej rovnici?
2. Uveďte jednotku tlaku používanú v SI .
3. Aký fyzikálny rozmer má molárna plynová konštanta?
4. Ako je zavedená Boltzmannova konštanta?
5. Ako získame Gay-Lussacov zákon zo stavovej rovnice?
6. Ako získame Boylov - Mariottov zákon zo stavovej rovnice?
7. Ktorý stavový parameter sa zachováva pri izotermickom deji?
8. Ktorý stavový parameter sa zachováva pri izobarickom deji?
9. Ako sa zmení tlak plynu v nádobe, ak pri nezmenenej teplote zväčšíme počet molekúl na dvojnásobný?

7.2 Kinetická teória plynov

Kinetická teória plynov, alebo látok všeobecne, vysvetľuje ich vlastnosti na základe molekulovej štruktúry. Pomocou pohybu molekúl a ich nárazov na steny nádoby vysvetľuje napríklad tlak plynu v nádobe. Dokáže názorným spôsobom vysvetliť vnútornú energiu sústavy veľkého počtu molekúl a jej závislosť od teploty. Pomocou kinetickej teórie plynov sa dá pochopiť závislosť tlaku vzduchu od nadmorskej výšky, ako aj rozdelenie molekúl plynu podľa ich rýchlostí, teda aké percento molekúl sa pohybuje rýchlosťami z istého intervalu rýchlostí. V zjednodušenej podobe vysvetľuje aj veľkosť tepelných kapacít ideálnych plynov.

Kľúčové slová

stredná kvadratická rýchlosť molekúl, stredná kinetická energia molekúl, barometrický vzorec, Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlostí, najpravdepodobnejšia rýchlosť molekúl

7.2.1 Tlak plynu na steny nádoby

V tomto článku bude vysvetlený tlak plynu na steny nádoby z mikroskopického pohľadu – nárazmi molekúl. Úvahy sa budú týkať súboru N molekúl nachádzajúcich sa v nádobe s tvarom kocky, ktorej hrana má dĺžku b . Výpočet bude zjednodušený predpokladom, že súbor molekúl možno rozdeliť na tri rovnaké časti – tretina molekúl sa pohybuje medzi hornou a dolnou stenou (smer stotožníme s osou z), tretina medzi prednou a zadnou (os x) a tretina medzi pravou a ľavou stenou (os y). Tento zjednodušujúci predpoklad možno podporiť skutočnosťou, že rýchlosť každej molekuly má tri zložky – v smeroch troch súradnicových osí.

Molekula s hmotnosťou m , ktorá sa pohybuje rovnobežne s osou y rýchlosťou v , pri dokonale pružnom náraze na stenu nádoby (ktorá je na os y kolmá), zmení svoju rýchlosť z v_1 na $v_2 = -v_1$, a tým svoju hybnosť (v tejto kapitole bude hybnosť označovaná písmenom H , nie písmenom p , ktorým sa označuje tlak):

$$\Delta H = mv_2 - mv_1 = -2mv_1.$$

Podľa zákona zachovania hybnosti molekula pri náraze odovzdá stene rovnako veľkú hybnosť ale opačného smeru. Preto jedna molekula pri jednom náraze odovzdá stene hybnosť veľkosti

$$\Delta H_1 = 2mv_1.$$

Molekula sa pohybuje rýchlosťou v_1 , takže cesta od jednej steny ku druhej a nazad jej trvá $\Delta t_1 = 2b/v_1$. Za časový interval τ narazí na stenu z -krát, pričom

$$z = \tau/\Delta t_1 = (\tau v_1)/(2b).$$

Za časový interval τ jedna molekula odovzdá stene hybnosť, ktorej veľkosť sa rovná:

$$\Delta H_{1\tau} = z \, 2 \, m v_1 = \frac{\tau v_1}{2b} 2 m v_1 = \frac{2\tau}{b} \frac{1}{2} m v_1^2.$$

Podľa zjednodušeného modelu sa medzi dvomi protiľahlými stenami kocky pohybuje $N/3$ molekúl, každá svojou rýchlosťou. Ak ide o rovnaké molekuly s hmotnosťami m , tak v časovom intervale τ tieto molekuly odovzdajú stene hybnosť

$$\Delta H_{N/3} = \frac{2\tau}{b} \frac{1}{2} m (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots).$$

Výraz v zátvorke má $N/3$ členov a nahradíme ho výrazom

$$(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots) = \frac{N}{3} v_s^2, \quad \text{kde } v_s = \frac{1}{N} \sqrt{(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)} \quad (7.2.1.1)$$

je **stredná kvadratická rýchlosť molekúl**. Potom

$$\Delta H_{N/3} = \frac{2\tau}{b} \frac{N}{3} \frac{1}{2} m v_s^2 = \frac{2\tau}{b} \frac{N}{3} \varepsilon.$$

V poslednom vzťahu vystupuje veličina **stredná kinetická energia molekúl** :

$$\varepsilon = (1/2) m v_s^2. \quad (7.2.1.2)$$

Ak poznáme hybnosť odovzdanú molekulami stene v časovom intervale τ , potom pomocou prvej impulzovej vety môžeme vypočítať silu, ktorá pôsobí na stenu nádoby vplyvom nárazov molekúl. Odovzdaná hybnosť sa rovná súčinu pôsobiacej (priemernej) sily F a časového intervalu τ :

$$F\tau = \Delta H_{N/3} = \frac{2\tau}{b} \frac{N}{3} \varepsilon \quad \Rightarrow \quad F = \frac{2}{3} \frac{N}{b} \varepsilon.$$

Tlak na stenu nádoby vypočítame ako podiel pôsobiacej sily F a plošného obsahu b^2 steny kocky:

$$p = \frac{F}{b^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{b^3} \varepsilon = \frac{2}{3} n \varepsilon, \quad (7.2.1.3)$$

kde $n = N/b^3$ je počet molekúl pripadajúci na jednotkový objem. Tlak plynu na stenu nádoby je podľa posledného vzťahu priamoúmerný hustote počtu molekúl n a ich strednej kinetickej energii ε .

Stredná kvadratická rýchlosť molekúl nie je totožná so **strednou rýchlosťou molekúl**, ktorá sa rovná aritmetickému priemeru veľkostí rýchlosti jednotlivých molekúl.

Zo vzťahu (7.2.1.3), vyjadrujúceho tlak plynu na steny nádoby, možno dedukovať významný zákon objavený Daltonom (1766 - 1844). Vo vzťahu vystupuje počet molekúl pripadajúci na jednotku objemu (hustota počtu molekúl). Ak by sme

myslene rozdelili molekuly plynu na dve rovnake casti (napr. cierne a biele molekuly), potom na zaklade vzťahu (7.2.1.3) môžeme usudzovať, že biele molekuly vytvárajú iba polovicu tlaku, druhú polovicu cierne molekuly. Ak by v nádobe zostali iba cierne molekuly, v nádobe by bola polovičná hustota počtu molekúl, a teda aj polovičný tlak na jej steny – nazývaný parciálny tlak (čiernych) molekúl. Zovšeobecnením na zmes rôznych plynov nachádzajúcich sa v nádobe, je **Daltonov zákon** ktorý hovorí, že **tlak zmesi plynov v nádobe sa rovná súčtu parciálnych tlakov jednotlivých plynov**.

Príklad Koľko kilogramov dusíka a koľko kilogramov kyslíka sa nachádza v izbe s rozmermi $4 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$ za normálneho atmosférického tlaku $p_1 \cong 10^5 \text{ Pa}$ pri teplote $t_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$? Molárna hmotnosť dusíka $M_N = 28 \text{ g/mol}$, kyslíka $M_O = 32 \text{ g/mol}$, molárna plynová konštanta $R = 8,314 \text{ J/(K mol)}$. Molekúl dusíka je vo vzduchu 80 %, zvyšok predstavuje prakticky iba kyslík.

Riešenie: Podľa Daltonovho zákona o parciálnych tlakoch sa tlak v izbe rovná súčtu parciálnych tlakov dusíka a kyslíka: $p_1 = p_N + p_O$. Stavovú rovnicu napíšeme v tvare

$$p_1 = p_N + p_O = \frac{a_N + a_O}{V} RT_1, \Rightarrow a_N + a_O = \frac{p_1 V}{RT_1} = 1488 \text{ mol}.$$

Pre pomer látkových množstiev dusíka a kyslíka podľa údajov v zadání úlohy platí $(a_N/a_O) = 4$. Tak získame údaje $a_N = 1190,4 \text{ mol}$, $a_O = 297,6 \text{ mol}$. Využitím molárnych hmotností dusíka a kyslíka získame ich hmotnosti: $m_N = 33,3 \text{ kg}$, $m_O = 9,5 \text{ kg}$, spolu $42,8 \text{ kg}$, čo predstavuje $\cong 1,18 \text{ kg/m}^3$ vzduchu.

Kontrolné otázky

1. Ako je zavedená stredná kvadratická rýchlosť molekúl?
2. Čo rozumieme pod strednou kinetickou energiou molekúl plynu?
3. Ako je zavedená stredná rýchlosť molekúl plynu?
4. Čo rozumieme pod pojmom parciálny tlak?
5. Čo hovorí Daltonov zákon o parciálnych tlakoch?

7.2.2 Vnútna energia plynu

Z praktického hľadiska je zaujímavé poznať, koľko energie je uskladnené v pohybe molekúl zohriateho plynu. V článku 7.2.1 bola zavedená stredná kvadratická rýchlosť molekúl v_s (vzťah 7.2.1.1) a pomocou nej stredná kinetická energia molekúl $\varepsilon = (1/2)mv_s^2$ (vzťah 7.2.1.2). Vnútnu energiu ideálneho plynu chápeme ako súčet

kinetických energií všetkých molekúl. To znamená, že vnútorná energia U plynu pozostávajúceho z N molekúl sa vyjadruje vzťahom

$$U = \frac{1}{2} m(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2) = \frac{1}{2} m N v_s^2 = N \varepsilon . \quad (7.2.2.1)$$

Stredná kinetická energia molekúl, a tým aj vnútorná energia plynu závisí od teploty. V predchádzajúcom článku 7.2.1, pri odvodzovaní vzťahu vyjadrujúceho tlak plynu na steny nádoby, nevystupovala teplota. Teplotu do úvah zahrnieme, ak tlak na stenu nádoby vyjadríme na jednej strane pomocou vzťahu (7.2.1.3) a na druhej strane pomocou stavovej rovnice (7.1.2.6):

$$p = (2/3) n \varepsilon , \quad p = n k_B T .$$

Spojením rovníc dostaneme významný vzťah

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T , \quad (7.2.2.2)$$

podľa ktorého **stredná kinetická energia molekúl ideálneho plynu je úmerná termodynamickej teplote**. Zo vzťahu vyplýva, že pri nulovej termodynamickej teplote (t.j. $-273,15^\circ\text{C}$) je stredná kinetická energia molekúl nulová. To by znamenalo, že úplne by sa zastavil pohyb molekúl. Skutočnosť je však iná. Jednak v blízkosti absolútne nulovej teploty pri normálnom atmosferickom tlaku už žiadna látka nie je v plynnom stave a navyše, ako ukazuje kvantová mechanika, aj pri tejto teplote atómy kmitajú okolo rovnovážnych polôh s istou minimálnou energiou.

Podľa vzťahu (7.2.2.2) vnútorná energia plynu pozostávajúceho z N molekúl má hodnotu

$$U = N \varepsilon = (3/2) N k_B T .$$

Pre jeden mól plynu, ktorý obsahuje počet molekúl vyjadrený Avogadrovou konštantou N_A tak dostaneme hodnotu

$$U_M = N_A \varepsilon = (3/2) N_A k_B T = (3/2) N_A (R/N_A) T = (3/2) R T ,$$

čiže

$$U_M = \frac{3}{2} R T . \quad (7.2.2.3)$$

Vnútorná energia jedného mólu ideálneho plynu – bez ohľadu na to o aký druh molekúl ide – je rovnaká, je priamoúmerná termodynamickej teplote a vyjadrená pomocou molárnej plynovej konštanty.

Deriváciou vzťahu (7.2.2.3) podľa teploty získame informáciu, koľko energie treba dodať jednému mólu ideálneho plynu, aby sa jeho teplota zvýšila o jeden kelvin. Ide vlastne o novú fyzikálnu veličinu, ktorá bude dôslednejšie zavedená v článku 7.3.5, s názvom tepelná kapacita C :

$$C = \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2} R . \quad (7.2.2.4)$$

Na základe získaného výsledku je zrejmé, že ani táto veličina, podobne ako vnútorná energia, nezávisí od druhu ideálneho plynu.

Príklad 7.2.2.1 Na základe výsledku (7.2.2.3) vypočítajte vnútornú energiu jedného mólu ideálneho plynu pri teplote $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pri normálnom atmosférickom tlaku je to približne $22,4\text{ dm}^3$ plynu).

Riešenie: $U_M = (3/2) \times 8,314\text{ J/(K}\cdot\text{mol)} \times 273,15\text{ K} \times 1\text{ mol} \cong 3200\text{ J} = 3200\text{ Ws}$, čo je o trochu menej než 1 Wh .

Poznámka Bolo by zaujímavé túto energiu využívať, napríklad energiu nachádzajúcu sa vo vzduchu, ktorý by Slnko neustále zohrievalo. O možnosti a obmedzeniach odoberať energiu z takýchto zásobníkov a využívať ju na konanie práce, hovorí termodynamika, špeciálne druhý zákon termodynamiky.

Vzťah (7.2.2.2) možno využiť na výpočet závislosti strednej kvadratickej rýchlosti molekúl od teploty:

$$(1/2)mv_s^2 = (3/2)k_B T,$$

odkiaľ

$$v_s = \sqrt{3k_B T/m} \quad (7.2.2.5)$$

V menovateli tohto vzťahu vystupuje hmotnosť molekuly m , z čoho vyplýva, že čím sú molekuly plynu ťažšie, tým menšou rýchlosťou sa pri danej teplote pohybujú. Treba si však uvedomiť, že vzťah presne platí iba pre ideálny plyn.

Príklad 7.2.2.2 Aká je teplota molekúl dusíka z pohľadu kozmickej lode, ktorá vniká do atmosféry rýchlosťou 7 km/s ?

Riešenie: Na výpočet použijeme vzťah (7.2.2.5), vyjadríme z neho teplotu. Ostatné veličiny majú známe hodnoty, ktoré dosadíme:

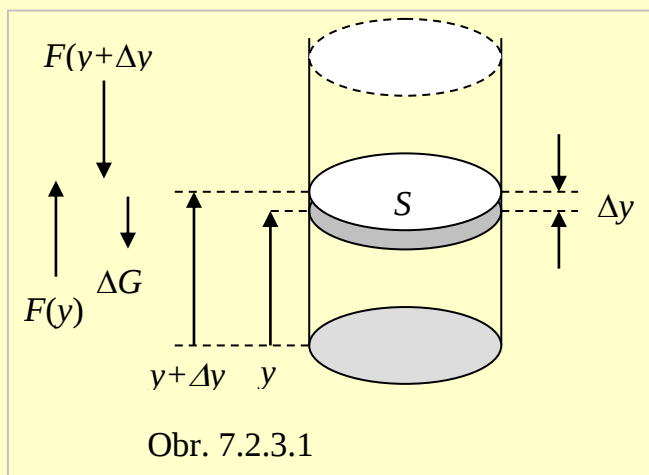
$$T = (mv_s^2)/(3k_B) = (28 \times 1,66 \times 10^{-27}\text{ kg} \times 7^2 \times 10^6\text{ m}^2\text{s}^{-2})/(3 \times 1,38 \times 10^{-23}\text{ J/K}) \cong \cong 55 \times 10^3\text{ K}.$$

Kontrolné otázky

1. Čo rozumieme pod vnútornou energiou ideálneho plynu?
2. S akou mocninou teploty rastie vnútorná energia ideálneho plynu?
3. Od čoho závisí stredná kvadratická rýchlosť molekúl?
4. Líšia sa navzájom vnútorné energie jedného mólu dusíka a jedného mólu kyslíka (považujeme ich za ideálne plyny) ak majú rovnakú teplotu?

7.2.3 Plyn v gravitačnom poli

V článku 7.2.1 sa nebrala do úvahy skutočnosť, že na molekuly pôsobí gravitačné pole. V gravitačnom poli, popri svojom náhodnom tepelnom pohybe, molekuly majú tendenciu aj "padať nadol". Ak je nádoba dostatočne vysoká (vzdušný stĺpec), prejaví sa to vyššou hustotou počtu molekúl pri dne nádoby. Je dobre známe, že pri morskej hladine je v kubickom metri viac molekúl, ako vo veľkej výške, kde je vzduch redší. Na základe predstáv kinetickej teórie plynov možno vypočítať závislosť hustoty počtu molekúl od výškovej súradnice v gravitačnom poli. S klesajúcou hustotou počtu molekúl klesá aj tlak (v súlade so



stavovou rovnicou 7.1.2.6), takže pomocou tohto postupu možno vypočítať aj závislosť tlaku od nadmorskej výšky.

Vo vzdialenosti y od dna valcovitého vzdušného stĺpca (resp. v nadmorskej výške y) zvolíme tenkú vrstvu vzduchu s hrúbkou Δy a prierezom S (obr. 7.2.3.1). Tenká vrstva má objem $\Delta V = S\Delta y$ a nachádza sa v nej $\Delta N = n\Delta V = nS\Delta y$ molekúl, kde n je hustota počtu molekúl vo výške y . Predpokladajme, že ide o plyn s rovnakými molekulami, s hmotnosťami m . Preto hmotnosť ΔM molekúl v tenkej vrstve plynu je $\Delta M = m\Delta N = mnS\Delta y$, a ich tiaž $\Delta G = mgnS\Delta y$, kde g je tiažové zrýchlenie. Vzduchová vrstvička ako celok pod účinkom tiaže nepadá nadol, lebo jej tiaž je kompenzovaná tlakovými silami. Na jej spodnú plochu pôsobí tlaková sila $F(y) = p(y)S$ smerom nahor, a na hornú plochu sila $F(y + \Delta y) = p(y + \Delta y)S$, ktorá pôsobí nadol spolu s tiažovou silou. Sily pôsobiace nadol sú kompenzované silou pôsobiacou nahor:

$$mgnS\Delta y + p(y + \Delta y)S = p(y)S.$$

Úpravou tohto vzťahu a prechodom od diferencií na diferenciály dostaneme:

$$p(y + dy)S - p(y)S = -mgnS dy \Rightarrow dp = -mgn dy.$$

Diferenciál tlaku v poslednom vzťahu vyjadríme prostredníctvom stavovej rovnice (7.1.2.6), kde tlak p súvisí s hustotou počtu molekúl prostredníctvom vzťahu

$$p = nk_B T, \text{ z ktorého } dp = k_B T dn,$$

takže

$$k_B T dn = -mgn dy.$$

Odtiaľto získame rovnicu

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dy$$

a jej integráciou

$$\int_{n_o}^n \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} \int_0^y dy \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{n}{n_o} = -\frac{mg}{k_B T} y.$$

Po odstránení logaritmu dostaneme výsledný vzťah:

$$n = n_o \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right). \quad (7.2.3.1)$$

Vzťah (7.2.3.1) je známy pod názvom **barometrický vzorec** (barometrická formula). Zo vzorca vyplýva, že pri konštantnej teplote v homogénnom gravitačnom poli (t.j. keď sa g nemení s výškou), veličina n s rastúcou výškou exponenciálne klesá.

Namiesto hustoty počtu molekúl možno do vzťahu (7.2.3.1) dosadiť tlak, pričom sa opäť využije stavová rovnica (7.1.2.6):

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{p_o}{k_B T} \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right) \Rightarrow p = p_o \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right). \quad (7.2.3.2)$$

Príklad 7.2.3.1 Vypočítajte, aký by bol pomer tlakov v nadmorskej výške 5000 m a pri hladine mora, ak by vzdušný stĺpec mal v celom výškovom rozsahu teplotu $T = 273$ K a pozostával by iba z molekúl dusíka! Predpokladajte, že $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Riešenie: Pre pomer tlakov dostaneme

$p/p_o = \exp[-(mgy/k_B T)] = \exp[-(28 \times 1,66 \times 10^{-27} \times 9,8 \times 5000 / 1,38 \times 10^{-23} \times 273)] = 0,546$. Tlak vo výške 5000 m (a tým aj hustota počtu molekúl), je prakticky už iba polovičný v porovnaní s tlakom pri hladine mora.

Kontrolné otázky

1. Od akých veličín závisí tlak vzduchu vo väčšej nadmorskej výške?
2. Bolo by možné pokles tlaku s výškou kompenzovať zmenou teploty vzduchu?
3. Posúďte ako vplýva na zmenu tlaku vzduchu s výškou pokles tiažového zrýchlenia.
4. S narastajúcou nadmorskou výškou klesá teplota vzduchu. Ako sa to prejaví na zmene tlaku v porovnaní s prípadom konštantnej teploty?

7.2.4 Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlosti

V článku 7.2.1 bola zavedená stredná kinetická energia a stredná kvadratická rýchlosť molekúl. Uvedené veličiny boli zavedené bez toho, aby bolo známe rozdelenie molekúl podľa rýchlosti, t.j. koľko molekúl sa pohybuje rýchlosťami spadajúcimi do istého intervalu. Poznanie rozdelenia molekúl podľa rýchlosti nie je iba vecou uspokojenia našej zvedavosti, ale má praktické uplatnenie pri kvantitatívnom hodnotení niektorých procesov, napríklad rýchlosti kondenzácie pár.

Rozdelenie molekúl podľa rýchlosti opísal J. C. Maxwell v roku 1859. Jeho distribučná (= rozdeľovacia) funkcia vyjadruje, ako závisí počet molekúl pripadajúci na jednotkový interval rýchlosti od veľkosti rýchlosti. Pojem počtu molekúl pripadajúcich na jednotkový interval rýchlosti si priblížime. Ani vo veľkom súbore molekúl nemožno uviesť, koľko molekúl sa pohybuje konkrétnou rýchlosťou, napr. 512 m/s. Takouto rýchlosťou sa nemusí pohybovať žiadna z nich. Zmysel má však údaj o počte molekúl, ktoré sa pohybujú rýchlosťami spadajúcimi do istého intervalu rýchlosti, napríklad od 500 m/s po 600 m/s. Maxwellova distribučná funkcia vychádza z údajov o počte molekúl pripadajúcich na jednotkový interval rýchlosti, napríklad na interval od 247 m/s po 248 m/s.

Predpokladajme, že v súbore sa nachádza celkom N molekúl. Ak do zvoleného (vybraného) intervalu rýchlosti Δv pripadne ΔN molekúl, potom podiel $(\Delta N/\Delta v)$ predstavuje počet molekúl pripadajúci na jednotkový interval rýchlosti. V limite, pri zužovaní intervalu Δv až k nule, sa podiel zmení na deriváciu dN/dv . Ak toto číslo vydelíme celkovým počtom molekúl N daného súboru molekúl, dostaneme pravdepodobnosť, že molekula plynu sa pohybuje rýchlosťou, ktorá padne do jednotkového intervalu okolo rýchlosti v . Takto je definovaná distribučná funkcia $f(v)$

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} . \quad (7.2.4.1)$$

Úpravou a integráciou tohto vzťahu dostaneme výsledok

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{1}{N} \int_0^N dN = 1 , \quad (7.2.4.2)$$

z ktorého vyplýva, že funkcia $f(v)$ má naozaj význam pravdepodobnosti. To preto, lebo jej integrál cez všetky možné hodnoty rýchlosti, ktoré molekula principiálne môže dosiahnuť, sa rovná jednej.

Pre distribučnú funkciu Maxwell odvodil vzťah, ktorý sa nazýva **Maxwellova distribučná funkcia**:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) . \quad (7.2.4.3)$$

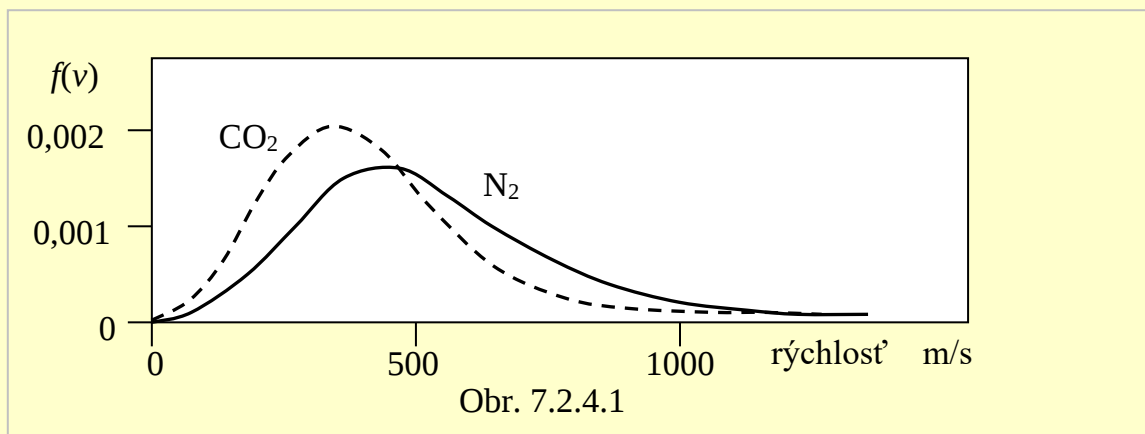
V distribučnej funkcii vystupujú tieto veličiny:

m – hmotnosť jednej molekuly príslušného plynu

k_B – Boltzmannova konštanta

T – termodynamická teplota

v – rýchlosť molekuly .



Na obrázku sú znázornené Maxwellove distribučné funkcie molekúl dusíka N_2 (nižšia krivka siahajúca k vyšším rýchlostiam) a oxidu uhličitého CO_2 , pri teplote 350 K. Obrázok ukazuje, že ťažšie molekuly oxidu uhličitého sa pohybujú pomalšie, že rýchlosť, v blízkosti ktorej sa ich pohybuje najviac, je menšia ako pri dusíku.

Ak vynásobíme distribučnú funkciu (7.2.4.3) celkovým počtom molekúl súboru, dostaneme závislosť počtu molekúl pripadajúcich na jednotkový interval od veľkosti rýchlosti:

$$\Delta N = N f(v) . \quad (7.2.4.4)$$

Presné a korektné odvodenie Maxwellovej distribučnej funkcie je zložité, jednoduchší spôsob odvodenia vychádza z barometrického vzorca (7.2.3.1) a nájdete ho v dodatku D1 na konci zošítka.

Z Maxwellovej distribučnej funkcie (7.2.4.3) vyplýva (a možno to vidieť aj na obrázku), že je malá pravdepodobnosť, aby sa molekula pohybovala rýchlosťou blízkou nule, alebo extrémne vysokou rýchlosťou. Funkcia má pri istej rýchlosti maximum, pričom poloha tohto maxima závisí od teploty. Polohu maxima nájdeme deriváciou funkcie $f(v)$ podľa rýchlosti. Pritom si budeme všimnúť iba členy, v ktorých vystupuje rýchlosť, ostatné členy (ako konštanty) pri nasledujúcej úprave vynecháme:

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dv} \left[v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \right] = 0 .$$

Po vykonaní naznačenej derivácie dostaneme:

$$2v \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) - v^2 \frac{2mv}{2k_B T} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) = 0 \Rightarrow 2 - \frac{mv^2}{k_B T} = 0 ,$$

odkiaľ pre **najpravdepodobnejšiu rýchlosť molekúl** v_n získame vzťah

$$v_n = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (7.2.4.5)$$

Najpravdepodobnejšia rýchlosť molekuly je menšia ako stredná kvadratická rýchlosť (7.2.2.5), čo je podmienené skutočnosťou, že Maxwellova distribučná funkcia nie je vzhľadom na svoje maximum symetrická, ale viac rozťahnutá k vyšším rýchlostiam.

Príklad 7.2.4.1 Pomocou Maxwellovej distribučnej funkcie vypočítajte pomer pravdepodobností p_1/p_2 , s ktorými sa molekuly dusíka pohybujú v jednotkovom intervale rýchlosti okolo rýchlosti zvuku ($v_z = 340$ m/s), pri teplotách $t_1 = 0$ °C resp. $t_2 = 100$ °C. Molárna hmotnosť dusíka $M = 28$ g/mol, Avogadrova konštanta $N_A = 6 \times 10^{23}$ mol⁻¹, Boltzmannova konštanta $k_B = 1,34 \times 10^{-23}$ J/K.

Riešenie: Dosadíme číselné hodnoty zo zadania do distribučnej funkcie (7.2.4.3), resp. do podielu dvoch funkcií, zodpovedajúcich uvedeným teplotám. Hmotnosť molekuly dusíka vypočítame pomocou vzťahu $m_N = M/N_A$. Dosadiť treba termodynamickú teplotu. Tak získame výsledok: $(p_1/p_2) = 1,93$, čiže pri teplote $t_1 = 0$ °C nájdeme molekuly s rýchlosťou blízkou rýchlosti zvuku takmer s dvojnásobne vyššou pravdepodobnosťou, ako pri $t_2 = 100$ °C. Na distribučnej funkcii z obrázku 7.2.4.1 si kvalitatívne overte tento výsledok.

Kontrolné otázky

1. Opíšte slovne, čo rozumiete pod rozdelením molekúl podľa rýchlostí.
2. Vyjadrite fyzikálny význam výrazu (dN/dv) , kde N je počet molekúl, v rýchlosť.
3. Na základe Maxwellovej distribučnej funkcie zdôvodnite, prečo veľmi malými a veľmi veľkými rýchlosťami sa pohybuje iba malý zlomok celkového počtu molekúl.

7.3 Termodynamika

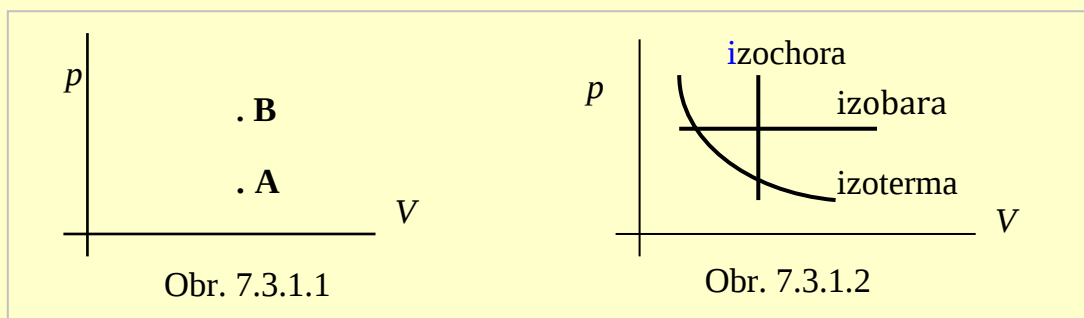
Termodynamika sa zaoberá procesmi súvisiacimi s premenami energie, prebiehajúcimi v rôznych sústavách. Sústavou môže byť plyn uzavretý v nádobe, množina atómov tvoriacich kryštál, alebo aj množina elementárnych magnetických momentov v magnetickej látke. V termodynamike sa pre ne zaužíval názov **termodynamická sústava**. Opis zmien stavu termodynamickej sústavy, t.j. opis **termodynamických procesov**, je najjednoduchší v prípade ideálneho plynu. Preto celá kapitola bude využívať práve takýto opis. Kapitola sa zaoberá termodynamickými procesmi najmä z hľadiska energie, opisuje prácu ktorú môže ideálny plyn vykonať pri rôznych druhoch procesov, pri svojej expanzii, a akú úlohu pri týchto procesoch má teplo. V kapitole sú podrobne opísané dva základné zákony termodynamiky, z ktorých prvý je vyjadrením zákona zachovania energie, rozšíreného aj na teplo. Druhý zákon poukazuje na obmedzené možnosti využitia tepla na konanie práce, pričom sa zavádza veličina s názvom entropia.

Kľúčové slová

stavový diagram, stavová zmena, izoterma, adiabat, izobara, izochora, práca plynu, teplo, tepelná výmena, zákony termodynamiky, tepelná kapacita, adiabatický dej, vratný dej, Carnotov dej, účinnosť tepelného stroja, termodynamická teplota, entropia, voľná Helmholtzova energia

7.3.1 Diagram $p - V$

Termodynamické procesy sa opisujú rovnicami, ale možno ich aj graficky znázorniť pomocou diagramu $p - V$. Je to dvojrozmerný graf, ktorého súradnicové osi predstavujú objem V a tlak p . Stavové parametre ideálneho plynu sú navzájom viazané stavovou rovnicou $pV = aRT$. Obyčajne opisujeme procesy, pri ktorých sa látkové množstvo plynu nemení, takže meniť sa môžu iba ostatné tri parametre - *teplota*, *tlak* a *objem*, z ktorých potom už len dva sú nezávislé. Stav plynu v diagrame $p-V$ sa



označuje bodom (stavovým bodom) na ploche diagramu (obr. 7.3.1.1). Poloha bodu na diagrame závisí aj od teploty, lebo ak napríklad zvýšime teplotu plynu pri

nezmenenom objeme, zvýši sa jeho tlak, v súlade so stavovou rovnicou. Preto bod A na obrázku reprezentuje stav plynu s nižšou teplotou v porovnaní s bodom B. Stav plynu možno zobraziť aj pomocou ďalších diagramov, kde osi predstavujú iné premenné, napríklad $p - T$, alebo $T - V$. Diagram $p - V$ sa však používa najčastejšie. Vo všetkých prípadoch ide o tzv. **stavové diagramy**.

Keď sa stav plynu mení, stavový bod na diagrame mení svoju polohu a "kreslí" čiaru. Niektoré čiary majú špecifické názvy, podľa druhu deja. Ak ide o dej pri ktorom sa nemení teplota, príslušná čiara na diagrame sa nazýva **izoterma**. Ak sa nemení objem, čiara sa nazýva **izochora**, ak sa nemení tlak, ide o **izobaru**. Napríklad izoterma sa v diagrame $p - V$ zobrazuje ako hyperbola (obr. 7.3.1.2). Na obrázku sú zachytené aj izobara a izochora.

Ak by sme namiesto osí p, V použili osi V, T , potom by sa izobarický dej zobrazil priamkou vychádzajúcou zo začiatku súradnicovej sústavy, v súlade s Gay-Lussacovým zákonom (7.1.2.5).

Termodynamické parametre p a V sú v diagrame $p - V$ premennými veličinami, rovnako ako premenné x a y v analytickej geometrii. Preto aj izobara, izochora a izoterma sú čiary, ktoré sa dajú vyjadriť rovnicami. Pre izochoru platí rovnica:

$$V = \text{konšt.}$$

a pre izobaru rovnica

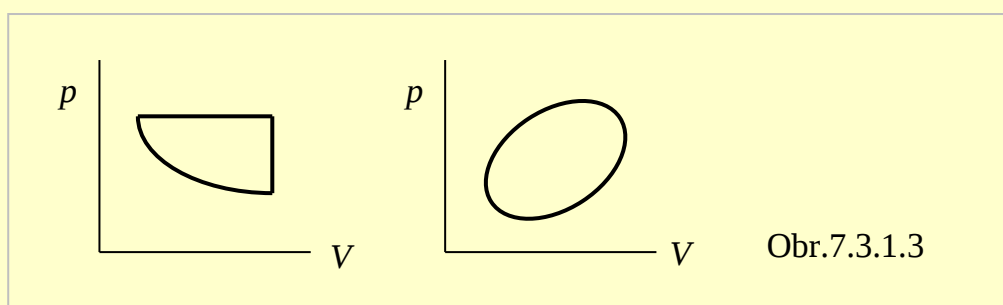
$$p = \text{konšt.}$$

V prípade izotermy ide o hyperbolu, ktorej rovnica má tvar

$$p = (aRT)/V = k/V.$$

Hodnota konštanty k pritom závisí od látkového množstva plynu, ako aj od teploty. Celá izoterma sa s rastúcou teplotou posúva v diagrame $p - V$ smerom nahor.

Bod charakterizujúci stav plynu sa pri termodynamickom deji posúva na diagrame po príslušnej čiare. Posúvať sa môže obojsmerne. Napríklad pri izobarickom deji, ak sa teplota plynu zvyšuje, bod sa pohybuje smerom k vyšším hodnotám objemu. Pri znižovaní teploty sa bude pohybovať opačným smerom. Môže sa aj vrátiť do pôvodného stavu. Je však možná aj taká následnosť stavových zmien, po ktorých sa plyn vráti do pôvodného stavu, ale po inej čiare. Postupnosť bodov na diagrame potom vytvorí čiaru, ktorá je uzavretá. Takýto **dej** sa nazýva **kruhový** (alebo aj cyklický), a to aj vtedy, keď vytvorená čiara nemá tvar kružnice. Dôležité je, že sústava sa vráti do pôvodného stavu „inou cestou“, ako z neho vyšla.



Obr.7.3.1.3

V ľavej časti obrázku 7.3.1.3 je zobrazený kruhový dej, ktorý pozostáva z izobarického, izochorického a izotermického deja. V pravej časti je naznačený všeobecný kruhový dej, pri ktorom žiadna jeho časť nespĺňa podmienky jedného z troch uvedených špeciálnych dejov.

Poznámka Treba pripomenúť, že uvedené tri deje – izochorický, izobarický a izotermický – sú špeciálnymi prípadmi termodynamických dejov, a že pri reálnych termodynamických dejoch žiadny zo stavových parametrov p, V, T nemusí byť konštantný.

Kontrolné otázky

1. V akom diagrame by sa izotermický dej zobrazil ako priamka?
2. V akom diagrame sa izotermický dej zobrazí ako hyperbola?
3. Ako sa zobrazí izochorický dej v diagrame p - T ?
4. V p - V diagrame nakreslite dve izotermy zodpovedajúce teplotám T_1 a $T_2 = 2T_1$.
5. Aký dej nazývame "kruhový"?
6. Akú rovnicu má izoterma v diagrame p - V ?

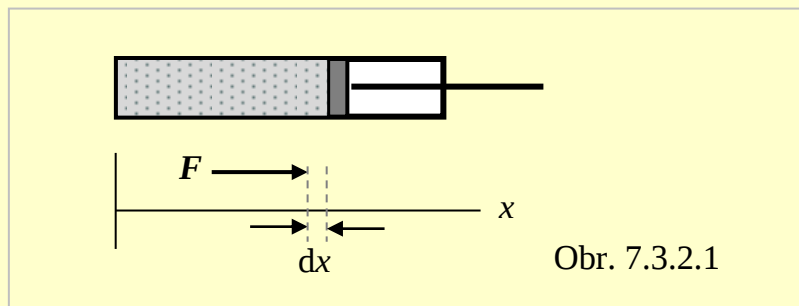
7.3.2 Práca plynu

V mechanike bola práca zavedená ako veličina (a súčasne chápaná ako proces), pomocou ktorej sa mení energia mechanickej sústavy. Práca dodaná mechanickej sústave poslúžila na zvýšenie jej kinetickej, alebo potenciálnej energie. A naopak, ak sa mechanická sústava vyznačovala energiou, táto sa mohla využiť na konanie práce. V termodynamike ide o opis dejov, pri ktorých dodaná práca sa prejaví zvýšením vnútornej energie termodynamickej sústavy. Pod termodynamickou sústavou budeme pre jednoduchosť rozumieť ideálny plyn.

Práca ako fyzikálna veličina je definovaná krivkovým integrálom

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} ,$$

pričom ide o integráciu sily pozdĺž krivky od východiskového bodu " r_1 " po koncový bod " r_2 " na krivke. V zjednodušenej verzii, keď predpokladáme, že pôsobiaca sila $\mathbf{F}$ a elementárne posunutie $d\mathbf{r}$ sú súhlasne rovnobežné, elementárnu prácu vyjadríme vzťahom $dW = F dx$. Takto upravený vzťah aplikujeme na špeciálny prípad posúvania piestu vo valci naplnenom plynom, pričom nech p je tlak plynu.



Na píst s plošným obsahom S pôsobí zo strany plynu sila, ktorá má veľkosť $F = pS$. Pri elementárnom posunutí piesta smerom z valca von o dx , plyn vykoná elementárnu prácu

$$dW' = F dx = pS dx = p dV. \quad (7.3.2.1)$$

Výraz $S dx = dV$ má význam elementárnej zmeny objemu plynu (v tomto prípade elementárneho zväčšenia objemu). Celkovú prácu plynu vypočítame pomocou všeobecného vzťahu

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (7.3.2.2)$$

Z výrazu pre prácu plynu vyplýva, že plyn koná prácu iba vtedy, ak sa mení jeho objem. Pritom nemusí ísť iba o zmenu objemu naznačenú na obrázku, t.j. pohyb piesta, ale plyn môže zväčšovať objem na všetky strany naraz, ako pri nafukovaní balóna. Práca vykonaná plynom – podľa vzťahu (7.3.2.1) – je kladná, ak zmena objemu je kladná, t.j. ak plyn zväčšuje svoj objem.

Popri práci plynu často treba uvažovať o práci vonkajších síl, ktoré sú potrebné pri stláčaní plynu. Túto prácu budeme označovať značkou W – teda bez čiarky. Pre elementárnu prácu vonkajších síl preto platí vzťah

$$dW = -p dV. \quad (7.3.2.3)$$

Ak plyn vo valci stláčame, pohybujeme sa piestom proti molekulám, podobne ako pri stolnom tenise raketou proti loptičke. Úderom do loptičky jej pridáme kinetickú energiu. Preto aj pri pohybe piesta proti molekulám pridávame im kinetickú energiu, takže stredná kinetická energia molekúl pritom rastie a s ňou aj vnútorná energia plynu. Ako vyplýva zo vzťahu (7.2.2.2), rastie aj teplota plynu. Naopak, ak sa píst z valca vysúva von, molekuly pri náraze na píst strácajú časť kinetickej energie, znižuje sa ich rýchlosť, tým aj stredná kvadratická rýchlosť, plyn sa ochladzuje a znižuje sa jeho vnútorná energia.

Pri zmene objemu plyn prácu koná, alebo ju prijíma, čo je vo všeobecnosti spojené so zmenou vnútornej energie plynu.

Uvedieme vzťahy vyjadrujúce prácu plynu pri niektorých špeciálnych stavových zmenách.

Pri **izochorickej zmene**, keď sa nemení objem plynu, plyn prácu nekoná.

Pri **izobarickej zmene**, keď sa nemení tlak plynu, prácu možno vypočítať jednoducho, lebo tlak možno vyňať pred integrál (hranice integrálu V_1 a V_2 sú vyznačené iba číslicami 1, resp. 2):

$$W' = \int_1^2 p \, dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1). \quad (7.3.2.4)$$

Pri **izotermickej zmene**, keď sa nemení teplota plynu, zachováva sa podľa Boylovho – Mariottovho zákona súčin objemu a tlaku $pV = aRT = \text{konšt.}$ Do integrálu namiesto tlaku dosadíme výraz $p = (aRT)/V$:

$$W' = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 \frac{aRT}{V} \, dV = aRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.3.2.5)$$

Súčin aRT možno nahradiť súčinom p_1V_1 , čo vyplýva zo stavovej rovnice, podľa ktorej na začiatku a na konci izotermického deja platí

$$p_1V_1 = aRT_1, \quad p_2V_2 = aRT_1.$$

Preto namiesto súčinu aRT môže vo vzťahu (7.3.2.5) vystupovať nielen p_1V_1 , ale rovnako aj p_2V_2 .

Príklad 7.3.2.1 Ideálny plyn s objemom $10 \, \text{dm}^3$ izobaricky zväčšil svoj objem na dvojnásobný pri normálnom atmosférickom tlaku $p = 101,3 \, \text{kPa}$. Akú prácu vykonal?

Riešenie: Prácu vypočítame podľa vzťahu (7.3.2.4), pričom príslušné veličiny dosadíme v jednotkách SI, aby práca vyšla v jednotke joule. Za atmosférický tlak dosadíme $101,3 \times 10^3 \, \text{Pa}$, objem vyjadríme v m^3 :

$$W' = p(V_2 - V_1) = 101,3 \times 10^3 \, \text{Pa} \times 10^{-2} \, \text{m}^3 = 1013 \, \text{J}.$$

Príklad 7.3.2.2 Pôvodný objem 20 litrov ideálneho plynu bol pri teplote $120 \, ^\circ\text{C}$ izotermicky zmenšený na polovicu. Išlo o 2 móly plynu. Vypočítajte, akú prácu plyn vykonal!

Riešenie: Prácu vypočítame podľa vzťahu (7.3.2.5), do ktorého dosadíme za počet mólov $a = 2$, za teplotu $T = (120 + 273,15) \, \text{K}$, za podiel objemov $(V_2/V_1) = 1/2$ a za molárnu plynovú konštantu $R = 8,314 \, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$:

$$W' = 2 \, \text{mol} \times 8,314 \, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 393,15 \, \text{K} \times \ln(0,5) = -4531,3 \, \text{J}.$$

Poznámka Práca vykonaná plynom vyšla so záporným znamienkom, čo znamená, že plyn prácu prijal. Kladná je v tomto prípade práca vonkajších síl W .

Kontrolné otázky

1. Akým vzťahom vyjadrujeme prácu pri izobarickom deji ?
2. Koná plyn prácu pri izochorickom deji ?
3. Čo to znamená, ak je práca vykonaná plynom záporná ?
4. Môže plyn vykonať zápornú prácu pri izobarickom deji ?
5. Objem plynu sa môže zväčšiť na dvojnásobok izotermicky, alebo izobaricky. Kedy plyn vykoná väčšiu prácu ?

7.3.3 Teplo, tepelná výmena

V článku 7.3.2 sme si mohli uvedomiť, že pri izotermickom deji plyn koná prácu, ale nemení sa jeho teplota. Ak plyn zväčšuje svoj objem, koná kladnú prácu, takže mal by ju konať na úkor vnútornej energie. Teplota sa však nemení, preto sa nemení ani vnútorná energia. To znamená, že jeho vnútornú energiu spotrebovanú na prácu, treba nahradiť iným spôsobom, inak by sa plyn ochladzoval. **Preto plyn treba zohrievať - dodávať mu teplo.**

Tepelná výmena medzi plynom a okolím je ďalší spôsob, ako meniť vnútornú energiu plynu (všeobecne: termodynamickú sústavu). Pri tepelnej výmene termodynamická sústava prijíma alebo odovzdáva teplo, pričom teplo prechádza z teplejšieho telesa na chladnejšie. Teplo prijaté termodynamickou sústavou budeme označovať písmenom Q , teplo sústavou odovzdané ako Q' , teda s čiarkou. Podobne ako pri práci, teplo Q' bude kladné, ak sústava teplo odovzdáva okoliu.

Tepelná výmena a konanie práce sú teda z hľadiska možnej zmeny vnútornej energie termodynamickej sústavy rovnocenné procesy.

Práca ako veličina bola zavedená ešte v mechanike. Aj teplo treba zaviesť ako veličinu, ak sa má stať súčasťou fyzikálnych rovníc, vyjadrujúcich kvantitatívne vzťahy. Preto treba dohodnúť *spôsob jeho merania a zaviesť jeho jednotku*.

Teplo možno definovať ako veličinu, ktorá vyjadruje energiu dodanú termodynamickej sústave tepelnou výmenou, teda iným spôsobom ako konaním práce. Takto dodaná energia sa prejaví zvýšením vnútornej energie sústavy, a teda zvýšením teploty. Historicky bola **jednotka tepla** zavedená ako teplo potrebné na zohriatie 1 gramu vody zo 14,5 °C na 15,5 °C a dostala názov **kalória** (cal). Dodané teplo sa potom určovalo zo zvýšenia teploty a bolo mu priamoúmerné.

V sústave SI jednotkou tepla je **joule (J)**, teda jednotka, ktorá slúži aj na meranie práce a energie. Tým sa dosiahlo, že jednotky rovnocenných fyzikálnych

veličín – práce a tepla – sú rovnaké. Medzi historickou jednotkou *kalória* a jednotkou *joule* platí vzťah

$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J} ,$$

preto na ohriatie jedného gramu vody o 1 K sa spotrebuje 4,1868 J . Vzťah medzi kalóriou a jednotkou mechanickej práce experimentálne určil J. P. Joule v roku 1843.

Meraním tepla sa zaoberá disciplína nazývaná **kalorimetria**. Má uplatnenie v tepelnom hospodárstve, kde treba merať napríklad koľko tepla bolo dodaného do obytnej budovy, alebo na výrobu jednej megawatthodiny elektrickej energie. Tam ide o väčšie množstvá tepla, ktoré sa merajú až v gigajouloch ($\text{GJ} = 10^9 \text{ J}$).

V nasledujúcich riadkoch bude kvalitatívne posúdená tepelná bilancia pri špeciálnych termodynamických dejoch, – *izochorickom*, *izotermickom* a *izobarickom*, pri ktorých práca plynu bola posúdená už v článku 7.3.2 .

Pri **izochorickom deji** plyn prácu neprijíma, ani nekoná. Zo stavovej rovnice vyplýva, že meniť sa môžu teplota a tlak podľa vzťahu $(p_1/p_2) = (T_1/T_2)$. Ak chceme zvýšiť tlak plynu, musíme zvýšiť jeho teplotu, čiže zvýšiť jeho vnútornú energiu. Keďže pri izochorickom deji plyn neprijíma ani nekoná prácu, zvýšenie jeho vnútornej energie sa musí realizovať dodaním tepla. Celé množstvo tepla ΔQ dodané plynu, sa využije na zvýšenie vnútornej energie ΔU . Preto môžeme napísať vzťah

$$\Delta Q = \Delta U . \quad (7.3.3.1)$$

Pri **izotermickom deji** sa nemení vnútorná energia plynu, lebo sa nemení jeho teplota. Ak plyn koná prácu, musí sa energia spotrebovaná na prácu $\Delta W'$ nahradiť dodaným teplom ΔQ , takže platí rovnica

$$\Delta Q = \Delta W' . \quad (7.3.3.2)$$

Pri **izobarickom deji** sa podľa stavovej rovnice môže meniť objem plynu, ak sa mení jeho teplota. Ak sa pri izobarickom deji objem plynu zväčšuje, plyn koná kladnú prácu $\Delta W' = p(V_2 - V_1)$, ale súčasne sa zvyšuje jeho teplota, takže sa zvyšuje aj jeho vnútorná energia. Obidva procesy sa zabezpečujú dodávaním tepla. Časť dodaného tepla sa využije na konanie práce, zvyšok na zvýšenie vnútornej energie:

$$\Delta Q = \Delta W' + \Delta U . \quad (7.3.3.3)$$

Pri všetkých troch spomenutých špeciálnych dejoch – izochorickom, izotermickom a izobarickom – sa dodané teplo využilo na zvýšenie vnútornej energie, na vykonanie práce, alebo na obidva procesy. Uvedené tri procesy sú špeciálne, ale vzťah (7.3.3.3) platí aj pri ľubovoľnom inom reálnom deji.

Príklad 7.3.3.1 Koľko tepla treba na zohriatie troch litrov vody o 80 °C ? Výsledok vyjadrite aj v kilowatthodinách!

Riešenie: V texte je uvedený údaj, podľa ktorého na zohriatie objemu $V_1 = 1 \text{ cm}^3$ vody o 1 °C (t.j. o 1 K) sa spotrebuje približne $C_1 = 4,187 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. Na zohriatie objemu $V = 3 \text{ l} = 3000 \text{ cm}^3$ o 1 °C treba 3000-krát viac tepla. Výsledok treba ešte vynásobiť požadovaným rozdielom teplôt. Preto potrebné teplo získame ako súčin:
 $Q = C_1 \cdot V \cdot \Delta T = 4,187 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \times 3000 \text{ cm}^3 \times 80 \text{ K} \cong 10^6 \text{ J} = 10^3 \text{ kWs} =$
 $= (1000/3600) \text{ kWh} \cong 0,28 \text{ kWh} .$

Kontrolné otázky

1. Čo rozumieme pod tepelnou výmenou a ako prebieha?
2. Ktoré stavové parametre plynu sa môžu meniť, keď mu dodávame teplo?
3. Ako sa zavádza teplo ako fyzikálna veličina?
4. Aká je jednotka tepla v sústave SI ?
5. Aký názov má historická jednotka tepla a ako súvisí s jednotkou SI ?
6. Pri akých zmenách stavových parametrov sústava prijíma (odovzdáva) teplo?

7.3.4 Prvý zákon termodynamiky

Prvý zákon termodynamiky je vyjadrením zákona zachovania energie v termodynamických sústavách. V predchádzajúcich článkoch 7.3.2 a 7.3.3 boli opísané dva spôsoby, ako možno meniť vnútornú energiu termodynamickej sústavy. Treba však poznamenať, že jestvuje aj tretí spôsob – zmena počtu častíc sústavy. Napríklad zmenšením počtu molekúl sa zmenší celková kinetická energia molekúl sústavy, a tým sa zmenší aj vnútorná energia. Tento spôsob zmeny vnútornej energie však z ďalších úvah vylúčime, úvahy sa budú týkať iba sústav, ktoré si s okolím nevymieňajú častice, t.j. *uzavretých sústav*.

Prvý zákon termodynamiky možno formulovať podľa situácie, v ktorej sa termodynamická sústava nachádza.

- A)** Ak je termodynamická sústava izolovaná, s okolím si nevymieňa teplo a nekoná prácu, potom podľa prvého zákona termodynamiky sa vnútorná energia sústavy nemení.

- B)** Ak si sústava s okolím vymieňa teplo a prijíma aj prácu od okolia, potom prírastok vnútornej energie ΔU sa rovná súčtu dodanej práce ΔW a dodaného tepla ΔQ :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W , \quad (7.3.4.1)$$

resp. v diferenciálnom tvare

$$dU = dQ + dW , \quad (7.3.4.2)$$

čo je najčastejšie používaná forma zápisu prvého zákona termodynamiky.

- C)** Po kruhovom termodynamickom deji (pozri článok 7.3.1) sa sústava vráti do východiskového stavu, ktorý je opísaný rovnakými stavovými parametrami ako východiskový stav. Podľa prvého zákona termodynamiky sa takýmto dejom vnútorná energia sústavy nezmení.

Počas kruhového deja už pri elementárnej zmene niektorého zo stavových parametrov (dp , dV , alebo dT) dochádza aj ku zmenám vnútornej energie. Tieto zmeny sa postupne sčítavajú a po návrate do východiskového stavu ich súčet sa musí rovnať nule. To možno vyjadriť integrálom

$$\oint dU = 0 , \quad (7.3.4.3)$$

kde integrál s krúžkom znamená integráciu pri kruhovom deji – po uzavretej krivke v $p - V$ diagrame.

Prvý zákon termodynamiky platí v ľubovoľnej termodynamickej sústave. Vzťahuje sa aj na sústavy, ktorých súčasťou je elektromagnetické pole. V takom prípade si však vyžaduje doplnenie o elektromagnetickú energiu. Prvý zákon termodynamiky vyjadruje skutočnosť, že celková energia sa zachováva, nehovorí však nič o tom, aké sú pravidlá (zákonitosti) pri prípadných zmenách foriem energie. Z tohto pohľadu je významná otázka, či všetko teplo dodané sústave sa môže využiť na vykonanie práce. O tomto probléme hovorí až druhý zákon termodynamiky, ktorý je opísaný v článku 7.3.11 .

Otvorená sústava môže prijímať nielen teplo a prácu, ale aj častice, čím sa tiež mení jej vnútorná energia. V tej súvislosti sa zavádza **chemický potenciál**, definovaný ako podiel zmeny vnútornej energie a prijatého látkového množstva: $\mu = dU/da$. Rovnicu 7.3.4.2 treba v takom prípade rozšíriť: $dU = dQ + dW + \mu da$.

Kontrolné otázky

1. Čo vyjadruje prvý zákon termodynamiky?
2. Čomu sa rovná súčet elementárnych zmien vnútornej energie pri kruhovom deji?
3. Akými procesmi možno meniť vnútornú energiu termodynamickej sústavy?
4. Mení sa vnútorná energia ideálneho plynu, keď izotermicky zväčšuje svoj objem?

7.3.5 Tepelné kapacity

Pri vykurovaní priestorov, pri varení čaju, alebo pri roztápaní železnej rudy treba príslušným telesám dodávať teplo. Zohrievané telesá sa môžu líšiť skupenstvom, druhom látky, veľkosťou, ale z ekonomického hľadiska je potrebné poznať, koľko tepla potrebujeme na zohriatie telesa o jeden teplotný stupeň. Veličina slúžiaca na kvantifikáciu zohrievania telies je **tepelná kapacita** C , ktorá je v podstate podielom (množstva) dodaného tepla ΔQ meraného v jouloch a prírastku teploty telesa ΔT vyjadreného v teplotných stupňoch, takže tepelná kapacita $C = (\Delta Q / \Delta T)$. Prírastok teploty vyjadrený v stupňoch Celzia, alebo v kelvinoch je síce rovnaký, ale ak sa uvádza rozmer tepelnej kapacity, tak v súlade s pravidlami sústavy SI uvádza sa zásadne značka K. V presnej definícii tepelnej kapacity ide o limitu podielu:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} . \quad (7.3.5.1)$$

Jednotkou tepelnej kapacity je joule/kelvin, značka J/K.

Tepelná kapacita telesa závisí popri druhu materiálu aj od jeho veľkosti. Preto je výhodné prepočítavať tepelnú kapacitu na jednotku objemu, hmotnosti, alebo látkového množstva. Preto sú zavedené veličiny

objemová tepelná kapacita $c_V = C/V$, s jednotkou $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,

hmotnostná tepelná kapacita $c_m = C/m$, s jednotkou $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$,

a

molárna tepelná kapacita $c_M = C/a$, s jednotkou $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ak sústava (napr. plyn v nádobe) pri zohrievaní zväčšuje svoj objem, koná prácu. Časť dodávaného tepla sa spotrebuje na konanie práce, a tak na zohriatie sústavy o jeden stupeň treba dodať viac tepla, ako keby si sústava svoj objem zachovávala. Preto sa rozlišujú tepelné kapacity **pri konštantnom objeme** C_V a **pri konštantnom tlaku** C_p . Pri konštantnom objeme plyn (a ani iné telesá) nekonajú prácu, preto platí nerovnosť

$$C_p > C_V .$$

V prípade ideálneho plynu tomuto kvalitatívnemu vzťahu zodpovedá presný kvantitatívny vzťah. Podľa prvého zákona termodynamiky (7.3.4.1) pre prírastok ΔU vnútornej energie platí

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W ,$$

kde ΔQ je sústavou prijaté teplo a ΔW sústave dodaná práca. Vzťah napíšeme v upravenom tvare, pričom sústavou prijaté teplo dáme na ľavú stranu rovnice a namiesto prijatej práce ΔW uvedieme prácu vykonanú sústavou $\Delta W'$:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W' = \Delta U + p \Delta V .$$

Podľa tohto vzťahu teplo dodané sústave sa využije jednak na zvýšenie vnútornej energie (teda aj teploty), jednak na konanie práce. Ak sa objem termodynamickkej sústavy nemení, keď $\Delta V = 0$, vtedy

$$\Delta Q = \Delta U ,$$

t.j. všetko dodané teplo sa využije na zvýšenie vnútornej energie. Tepelná kapacita pri konštantnom objeme je definovaná vzťahom

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V ,$$

z ktorého vyplývajú ďalšie dôležité vzťahy

$$\Delta Q_V = \Delta U = C_V \Delta T , \quad \text{resp.} \quad dQ_V = dU = C_V dT . \quad (7.3.5.2)$$

To využijeme na úpravu vyjadrenia prvého zákona termodynamiky (7.3.4.1):

$$dQ = C_V dT + p dV . \quad (7.3.5.3)$$

Tento vzťah možno interpretovať tak, že pri dodávaní tepla sústave (plynu) sa zvyšuje teplota sústavy a zväčšuje jej objem. Naopak, ak sa teplo zo sústavy odoberá, sústava sa ochladzuje a znižuje sa jej objem. Zo vzťahu (7.3.5.3) možno priamo vyčítať, že pri izotermickom deji ($dT = 0$) sa všetko dodávané teplo mení na prácu konanú sústavou (plynom), pri izochorickom deji ($dV = 0$) sa teplo využíva iba na zvyšovanie teploty a teda vnútornej energie.

Tepelná kapacita pri konštantnom tlaku je definovaná vzťahom

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\Delta T} (C_V \Delta T + p \Delta V) \right] = C_V + p \frac{dV}{dT} . \quad (7.3.5.4)$$

Posledný člen v rovnici upravíme pomocou stavovej rovnice, z ktorej po derivácii podľa teploty, za predpokladu že tlak je konštantný, dostaneme:

$$\frac{d}{dT} (pV) = \frac{d}{dT} (aRT) \Rightarrow p \frac{dV}{dT} = aR . \quad (7.3.5.4a)$$

Výsledok dosadíme do rovnice (7.3.5.4) a tak získame **Mayerov vzťah**, pomenovaný podľa nemeckého vedca J.R. Mayera (1814 – 1878):

$$C_p = C_V + aR . \quad (7.3.5.5)$$

Pripomeňme, že veličina a predstavuje látkové množstvo, takže keď ňou vydělíme vzťah (7.3.5.5), dostaneme vzťah pre molárne tepelné kapacity c_M (zapisujú sa malými písmenami):

$$c_{Mp} = c_{MV} + R . \quad (7.3.5.6)$$

Tento vzťah kvantitatívne vyjadruje úvahy zo začiatku článku, že na zohriatie jedného mólu ideálneho plynu o 1 K pri konštantnom tlaku, treba dodať viac tepla než pri ohrievaní pri stálom objeme – a to práve o hodnotu rovnajúcu sa molárnej plynovej konštante R .

Podiel tepelných kapacít

$$(C_p / C_V) = \kappa \quad (7.3.5.7)$$

je vždy väčší než 1, a nazýva sa **Poissonova konštanta**. Uplatňuje sa napríklad pri adiabatickom deji (pozri nasledujúci článok).

Zo vzťahu (7.3.5.2) vyplýva, že tepelná kapacita pri konštantnom objeme sa rovná derivácii vnútornej energie podľa teploty:

$$C_V = \frac{dU}{dT} . \quad (7.3.5.8)$$

Vychádzajúc zo vzťahu (7.3.5.4) možno zasa usúdiť, že tepelnú kapacitu pri konštantnom tlaku získame deriváciou (podľa teploty) stavovej funkcie $H = U + pV$, nazývanej **entalpia**:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_V + aR , \quad (7.3.5.9)$$

ako vyplýva z rovnice (7.3.5.4a).

Záverom je vhodné poznamenať, že termodynamické deje, ktoré prebiehajú pri atmosférickom tlaku, sú vlastne dejmi pri konštantnom tlaku. Preto pri zohrievaní telies treba prakticky vždy uvažovať s tepelnou kapacitou pri konštantnom tlaku.

Príklad 7.3.5.1 Na zohriatie dvoch mólov dusíka o 30 K treba dodať pri konštantnom objeme teplo ΔQ_V , pri konštantnom tlaku ΔQ_p . Vypočítajte pomer týchto tepiel.

Riešenie: Podľa vzťahu (7.3.5.2) platí: $\Delta Q_V = C_V \Delta T$, a podľa vzťahu (7.3.5.4) $\Delta Q_p = C_p \Delta T$, resp. po dosadení zo (7.3.5.5) $\Delta Q_p = (C_V + aR) \Delta T$. Za tepelnú kapacitu C_V dosadíme údaj podľa vzťahu (7.2.2.4), v prípade dvoch mólov však dvojnásobok tohto údaja, t.j. $C_V = 2 \cdot (3/2)R$. Spojením uvedených rovníc pre podiel tepiel dostaneme výsledok:

$$\frac{\Delta Q_p}{\Delta Q_V} = \frac{C_V + aR}{C_V} = 1 + \frac{aR}{C_V} = 1 + \frac{2R}{2 \cdot (3/2)R} = 1 + \frac{2}{3} = 1,66 .$$

Kontrolné otázky

1. Ako je definovaná tepelná kapacita?
2. Aký je rozdiel medzi molárnou a hmotnostnou tepelnou kapacitou?

3. Čo vyjadrujú tepelné kapacity pri konštantnom tlaku a pri konštantnom objeme?
4. Ktorá z tepelných kapacít (C_p , C_v) je väčšia a prečo?
5. Aký fyzikálny rozmer majú veličiny vystupujúce v Mayerovom vzťahu?

7.3.6 Adiabatický dej

V technickej praxi sa často stretávame s prípadmi, keď sústava je od okolia tepelne izolovaná, ale koná alebo prijíma prácu, takže sa mení jej vnútorná energia. Pri dejoch, ktoré prebiehajú pomerne rýchlo, si sústava obyčajne nestíha s okolím vymieňať teplo, pokiaľ ju úmyselne nezohrievame, alebo neochladzujeme. Napríklad pri rýchlom stlačení hustilky dodáme prácu, vzduch v nej sa zohreje, ale nestihne ihneď s okolím vyrovnať svoju teplotu. V takomto prípade možno sústavu považovať prakticky za tepelne izolovanú. **Dej, pri ktorom je sústava od okolia dokonale tepelne izolovaná, t.j. s okolím si vôbec nevymieňa teplo, nazývame adiabatický dej.**

Treba hneď v úvode poznamenať, že aj pri adiabatickom deji platí stavová rovnica, takže stavové parametre začiatočného aj konečného stavu plynu (sústavy) jej musia vyhovovať. Platia teda rovnice

$$p_1 V_1 = aRT_1, \quad p_2 V_2 = aRT_2,$$

kde index 1 sa vzťahuje na začiatočný stav a index 2 na konečný stav plynu pri adiabatickom deji. Pritom sa vynára otázka, či jestvujú podobné vzťahy medzi hodnotami stavových parametrov začiatočného a koncového stavu, ako napríklad pri izotermickom deji, kde $p_1 V_1 = p_2 V_2$. Odvodenie príslušných vzťahov bude predmetom nasledujúcich riadkov.

Pri adiabatickom deji, keď si sústava s okolím nevymieňa teplo, platí $dQ = 0$, čo po dosadení do prvého zákona termodynamiky znamená, že nadobudne tvar

$$dQ = dU + p dV \Rightarrow p dV = -dU \Rightarrow p dV = -C_v dT, \quad (7.3.6.1)$$

pričom sme využili vzťah (7.3.5.2): $dU = C_v dT$. To znamená, že práca vykonaná plynom sa rovná úbytku vnútornej energie, ktorý sa prejaví poklesom teploty plynu. Ak plyn svoj objem adiabaticky zväčšuje, jeho teplota klesá a naopak. Preto rýchle stlačenie vzduchu v hustilke vedie k jeho zohriatiu, expanzia média v chladničke k jeho ochladeniu. Zo stavovej rovnice vyjadríme tlak $p = (aRT)/V$ a dosadíme do posledného variantu vzťahu (7.3.6.1)

$$\frac{aRT}{V} dV = -C_v dT \Rightarrow \frac{aR}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}. \quad (7.3.6.2)$$

Namiesto súčinu aR dosadíme z Mayerovho vzťahu (7.3.5.5) $aR = C_p - C_v$, a upravíme zlomok

$$\frac{aR}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \kappa - 1 ,$$

kde κ je Poissonova konštanta, zavedená vzťahom (7.3.5.7). Po dosadení tejto úpravy do rovnice (7.3.6.2) sa jej tvar zjednoduší:

$$(\kappa - 1) \frac{dV}{V} = - \frac{dT}{T} ,$$

a budeme ju integrovať – na ľavej strane od V_1 po V_2 a na pravej strane od odpovedajúcich hodnôt – od T_1 po T_2 , čím dostaneme:

$$(\kappa - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = - \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\kappa-1)} = - \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \Rightarrow T_1 V_1^{(\kappa-1)} = T_2 V_2^{(\kappa-1)} ,$$

alebo:

$$TV^{(\kappa-1)} = \text{konšt.} \quad (7.3.6.3)$$

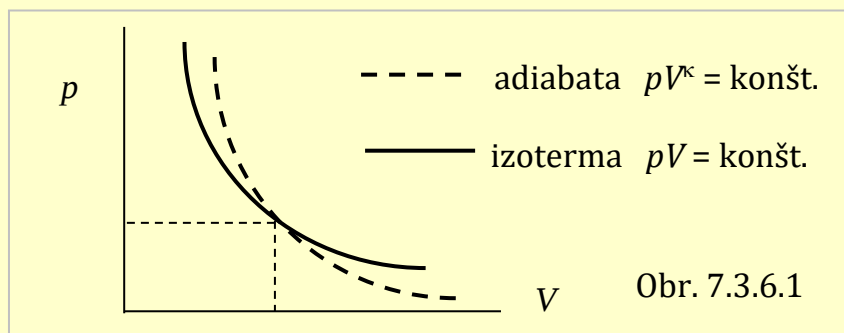
Vzťah (7.3.6.3) vyjadruje súvislosť objemu a termodynamickej teploty, ale jednoduchými úpravami s použitím stavovej rovnice možno získať aj vzťahy medzi tlakom p a teplotou T , ako aj najčastejšie používaný vzťah medzi tlakom p a objemom V . Tento posledný získame, ak do vzťahu (7.3.6.3), namiesto teploty dosadíme zo stavovej rovnice výraz $T = (pV)/(aR)$:

$$\frac{pV}{aR} V^{(\kappa-1)} = K_1 \Rightarrow pV^\kappa = aRK_1 = K_2 ,$$

čo zapíšeme v tvare

$$pV^\kappa = \text{konšt.} \quad (7.3.6.4)$$

Posledný vzťah má výhodu v tom, že ho možno priamo zobrazit' v $p - V$ diagrame. Keď vzťah upravíme a vyjadríme tlak ako funkciu objemu $p = (K/V^\kappa)$, pričom si



uvedomíme že $\kappa > 1$, vidíme na prvý pohľad, že závislosť je strmšia ako v prípade izotermického deja. Na obrázku sú na $p - V$ diagrame zachytené obidva priebehy – izoterma aj adiabata.

Na porovnanie sú v nasledujúcej tabuľke uvedené zmeny teploty a tlaku jedného mólu ideálneho jednoatómového plynu, keď sa jeho objem zmenší na polovicu pri izobarickom, izotermickom a adiabatickom deji, z pôvodných hodnôt parametrov p_1, V_1, T_1 .

dej	p_2	T_2
izobarický	p_1	$T_1 / 2$
izotermický	$2 p_1$	T_1
adiabatický	$2,64 p_1$	$1,32 T_1$

Príklad 7.3.6.1 Vypočítajte koľkokrát sa zmení tlak, ak sa objem zväčší na dvojnásobok – pri izotermickom a pri adiabatickom deji. Predpokladajte, že $\kappa = 1,4$.

Riešenie: Pri izotermickom deji platí vzťah $p_1 V_1 = p_2 V_2$, čiže $(p_2 / p_1) = (V_1 / V_2) = 0,5$. Pri adiabatickom deji platí $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$, odkiaľ $(p_2 / p_1) = (V_1 / V_2)^\kappa = (0,5)^{1,4} \cong 0,38$.

Kontrolné otázky

1. Kedy sa termodynamický dej považuje za adiabatický?
2. Ktorá z kriviek - adiabata či izoterma – je v p - V diagrame strmšia?
3. Ako je zavedená konštanta κ vystupujúca vo vzťahu pV^κ ?
4. Ak pri adiabatickom deji platí $pV^\kappa = \text{konšt.}$, platí aj stavová rovnica?

7.3.7 Práca pri adiabatickom deji

Prácu vypočítame pomocou definičného vzťahu, do ktorého dosadíme závislosť tlaku od objemu (7.3.6.4), podľa ktorého platí:

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = p V^\kappa,$$

takže práca plynu

$$\begin{aligned} W' &= \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 p_1 V_1^\kappa \frac{dV}{V} = p_1 V_1^\kappa \left[\frac{V^{-\kappa+1}}{-\kappa+1} \right]_1^2 = p_1 V_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (V_2^{-\kappa+1} - V_1^{-\kappa+1}) = \\ &= \frac{1}{\kappa-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \end{aligned} \quad (7.3.7.1)$$

Prácu pri adiabatickom deji možno vyjadriť aj využitím vzťahu (7.3.6.1), teda vzťahu $p \, dV = -C_V \, dT$:

$$W' = \int_1^2 p \, dV = - \int_1^2 C_V \, dT = -C_V (T_2 - T_1), \quad (7.3.7.2)$$

čo však platí za predpokladu, že C_V nezávisí od teploty. Presne to platí iba v prípade ideálneho plynu.

Príklad 7.3.7.1 Tri móly ideálneho plynu, ktorého Poissonova konštanta $\kappa = 1,4$, mali na začiatku tlak p_1 , objem V_1 a teplotu $T_1 = 300$ K. Plyn adiabaticky expandoval na dvojnásobný objem. Akú prácu plyn vykonal?

Riešenie: Prácu vypočítame podľa vzťahu (7.3.7.1), do ktorého dosadíme $V_2 = 2V_1$. Tlak p_2 vypočítame zo vzťahu, ktorý platí pri adiabatickom deji $p_2 = (p_1 V_1^\kappa)/V_2^\kappa = p_1 (0,5)^{1,4}$. Dosadíme do vzťahu pre prácu:

$$W' = \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{\kappa - 1} [p_1 V_1 - p_1 (0,5)^\kappa 2V_1] = \frac{1}{\kappa - 1} p_1 V_1 [1 - (0,5)^{1,4}]$$

Súčín $p_1 V_1$ získame zo stavovej rovnice $p_1 V_1 = 3RT_1 = 3 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \times 300 \text{ K} \cong 7482 \text{ J}$. Po dosadení do predchádzajúcej rovnice dostaneme výsledok $W' \cong 4530 \text{ J}$.

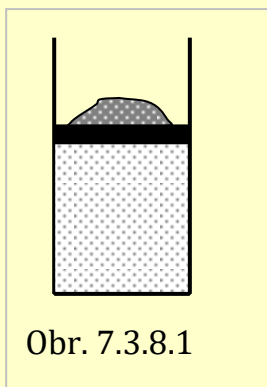
Poznámka Keď sme vypočítali prácu W' a poznáme začiatočnú teplotu T_1 , mohli by sme pomocou vzťahu (7.3.7.2) vypočítať tepelnú kapacitu uvedených troch mólov plynu. Na to treba poznať aj teplotu T_2 , ktorú však možno vypočítať zo stavovej rovnice. Ak získame veličinu C_V , môžeme pomocou vzťahu (7.3.5.5) vypočítať aj veličinu C_p .

Kontrolné otázky

1. Objem plynu sa zväčšil na dvojnásobok – raz adiabaticky, raz izotermicky. Kedy plyn vykonal väčšiu prácu?
2. Ak plyn pri adiabatickom deji vykoná kladnú prácu – ochladí sa, alebo ohreje?
3. Ak pri adiabatickom deji vzrastie vnútorná energia plynu, môže objem plynu zostať nezmenený?

7.3.8 Vratný a nevratný dej

V článku 7.3.1 o diagrame $p - V$ boli graficky znázornené stavové zmeny plynu. Bod vyznačujúci stav plynu sa pri termodynamickom deji posúva po diagrame. Môže sa posúvať rôznymi rýchlosťami, pričom pri teoretických úvahách majú veľký význam deje, pri ktorých sa bod posúva extrémne pomaly. Sústava sa tak prakticky stále nachádza v stave termodynamickej rovnováhy a nepatrnou zmenou vonkajších podmienok možno pohyb bodu zastaviť, alebo zmeniť na opačný. Takéto deje sa nazývajú **vratné**.



Obr. 7.3.8.1

Vratnosť deja má významný dopad na veľkosť práce vykonanej plynom. Možno to osvetliť pomocou experimentu s plynom, ktorý je vo valci uzavretý piestom, na ktorom je záťaž v podobe kôpk piesku.

Vo valci je rovnováha medzi záťažou (ťaž piesku plus ťaž piesta) a tlakovou silou F vyvolanou plynom, ktorá sa rovná súčinu tlaku plynu p a plošného obsahu piesta S . Po odobratí zrnka piesku sa záťaž o trochu zmenší, len málo sa poruší rovnováha, ktorá sa však hneď znovu vytvorí nepatrným posunutím piesta nahor, teda zväčšením objemu plynu a zmenšením jeho tlaku. Tým sa zmenší tlaková sila, ktorá opäť vytvorí rovnováhu, teraz so zmenšenou záťažou.

Pri posunutí piesta nahor, plyn vykonal elementárnu prácu. Keď zrnko vrátime nazad, sústava sa vráti do pôvodného rovnovážneho stavu, pričom ťažová sila záťaže vykoná rovnakú prácu, ako predtým plyn – vráti plynu prácu, ktorú predtým vykonal. ***Celková bilancia práce plynu je takto nulová, čo je z hľadiska charakterizácie vratného procesu podstatné.*** Po návrate do pôvodného stavu aj vnútorná energia sústavy nadobudne pôvodnú hodnotu.

Keď sa z kôpky piesku postupne odoberá iba po elementárnych množstvách, a vždy sa vyčká na vytvorenie rovnováhy, t.j. dej prebieha veľmi pomaly, možno v ktoromkoľvek okamihu proces obrátiť a plyn vrátiť do pôvodného stavu (s plnou záťažou) – s nulovou bilanciou celkovej práce.

Záťaž piestu možno zmeniť aj skokom – napríklad ubrať naraz za lopatku piesku. Po náhlom odobratí väčšieho množstva piesku začína plyn náhle zväčšovať svoj objem, pričom jeho expanziu nemožno v ľubovoľnej polohe piesta zastaviť, či zmeniť na opačný dej – na kompresiu. Navyše plyn dvíha iba zvyšok záťaže a zjavne vykoná menšiu prácu, ako keby sa piest dostal do rovnakej výšky postupným odoberaním po zrnkách piesku. Keď prihodíme celú odobratú lopatku piesku nazad, ťaž celého množstva piesku stláča plyn nadol až do pôvodnej polohy, v ktorej sa piest po uplynutí istej doby ustáli. Prácu na rovnako dlhej dráhe smerom nadol konala väčšia sila ako pri ceste nahor, preto celková bilancia práce nie je nulová.

Uvedené kvalitatívne úvahy možno podložiť kvantitatívnym príkladom. Nech sa objem plynu zdvojnásobí, a to

- A) postupným znižovaním záťaže,
- B) náhlým odobratím záťaže.

V obidvoch prípadoch budeme predpokladať, že valec s piestom sa nachádza v prostredí so stálou teplotou. Na začiatku dejov plyn mal tlak p_1 a objem V_1 , po zdvojnásobení objemu, $V_2 = 2V_1$, sa tlak pri izotermickom deji zmenšil na polovicu, t.j. $p_2 = p_1/2$. Pri náhlej zmene, po vyrovnaní teploty s okolím, sa tlak rovnako ustáli na hodnote $p_2 = p_1/2$.

A) Pri postupnom znižovaní záťaže ide o izotermický dej, takže prácu vypočítame pomocou vzťahu (7.3.2.5):

$$(W')_A = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 \frac{p_1 V_1}{V} \, dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln 2 = p_2 V_2 \ln 2 = 0,693 p_1 V_1 .$$

(7.3.8.1)

B) Pri náhlom odobratí záťaže plyn náhle expanduje, pričom ide prakticky o adiabatický dej, pri ktorom sa plyn ochladzuje a nestíha vyrovnať svoju teplotu s okolím okamžite. Záťaž treba odobrať toľko, aby sa po vyrovnaní teploty plynu s okolím, rovnovážny objem zdvojnásobil. Plyn dvíhal záťaž zodpovedajúcu ustálenému tlaku, teda tlaku p_2 , ktorý bol konečným tlakom aj v prvom prípade. Preto vykonal prácu

$$(W')_B = p_2(V_2 - V_1) = p_2[V_2 - (V_2/2)] = p_2(V_2/2) = 0,5p_2V_2 = 0,5p_1V_1. \quad (7.3.8.2)$$

Medzi prácami plynu vyjadrenými vzťahmi (7.3.8.1) a (7.3.8.2) je teda rozdiel.

Pri vratnom deji plyn vykonal viac práce ako pri nevratnom deji.

Pri návrate do východiskového stavu vratným spôsobom plyn vykoná rovnako veľkú prácu ako pri expanzii, ale s opačným znamienkom

$$W' = p_2V_2 \ln(1/2) = -0,693 p_2V_2 = -0,693 p_1V_1,$$

čiže sily tiaže (t.j. vonkajšie sily) vykonal prácu

$$W_A = 0,693 p_1V_1. \quad (7.3.8.3)$$

Pri náhlom zväčšení záťaže, záťaž vykoná prácu

$$W_B = - \int_2^1 p \, dV = -p_1 \int_2^1 dV = -p_1(V_1 - V_2) = -p_1(V_1 - 2V_1) = p_1V_1. \quad (7.3.8.4)$$

Doterajšie úvahy možno zhrnúť takto. Keď plyn pomaly izotermicky expanduje a vráti sa do pôvodného stavu, bilancia práce je nulová – koľko práce plyn pri expanzii vykoná, toľko sa mu pri kompresii vráti. Keď však plyn expanduje po náhlom zmenšení záťaže a kompresia nastáva po náhlom zvýšení záťaže, plyn pri expanzii vykoná menej práce (7.3.8.2), ako pri kompresii vykonajú vonkajšie sily, t.j. záťaž (7.3.8.4).

Všeobecne platí, že pri vratnom deji sa sústava vráti do východiskového stavu s nulovou bilanciou práce. Pri nevratnom deji sa do pôvodného stavu vráti iba po dodaní práce zvonku.

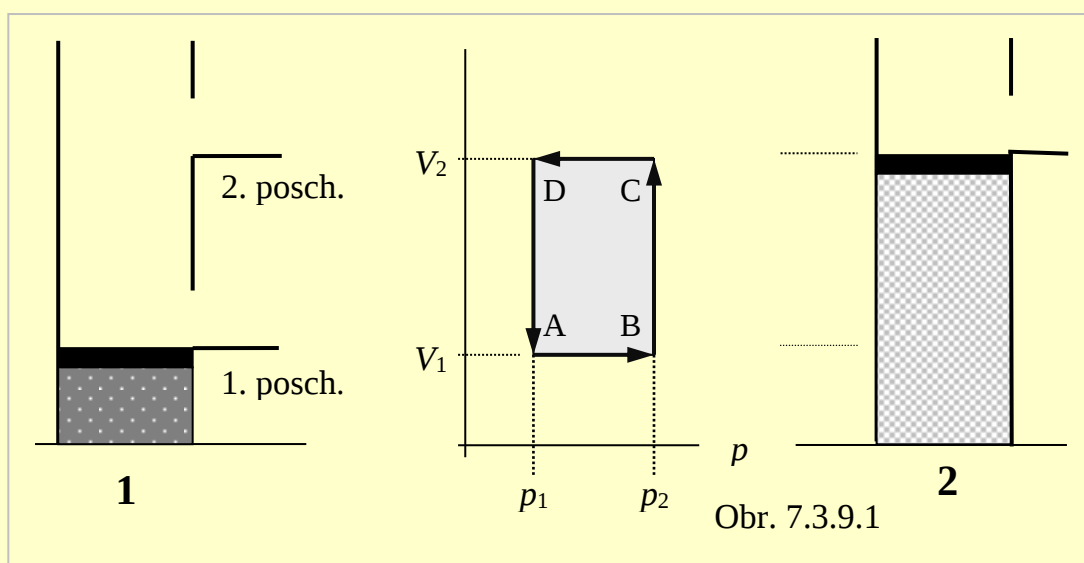
Poznámka Úvahy o práci pri vratnom deji sa netýkajú kruhového deja. Pri kruhovom deji, hoci vratnom, bilancia práce nie je nulová, ako sa presvedčíme v prípade Carnotovho kruhového deja v článku 7.3.10.

Kontrolné otázky

1. Čo rozumieme pod vratným dejom?
2. Pri akom deji plyn vykoná väčšiu prácu – pri vratnom, či pri nevratnom ?

7.3.9 Využitie tepla na konanie práce

Éra parných strojov, ktorá sa naplno rozvinula v XIX. storočí, jednoznačne preukázala možnosť a výhody využitia tepla na pohon mechanizmov, teda na konanie práce. Popri úsilí konštruovať stále dokonalejšie parné stroje, nezaostávali ani snahy o teoretické zdôvodnenie možnosti využitia tepla na konanie práce. Išlo aj o otázku, aká časť tepla dodaného stroju sa zúžitkuje na prácu, čiže aká je účinnosť tepelného stroja. Tento problém úspešne vyriešil už začiatkom XIX. storočia francúz Sadi Carnot. Jeho úvahy budú podrobne rozvedené v ďalšom článku. Tu bude opísaná tepelná bilancia stroja pracujúceho ako výťah na dopravu nákladu na vyššie poschodie. Pôjde o výťah pohybujúci sa vo valci, pričom na dno výťahu pôsobí tlaková sila plynu (vzduchu) nachádzajúceho sa vo valci pod ním (obr. 7.3.9.1).



Obr. 7.3.9.1

Ak je plošný obsah valca S , a vo vzduchovej šachte pod výťahom tlak p , na výťah pôsobí zospodu sila $F = pS$. Aby sa výťah nehýbal, musí byť táto sila v rovnováhe s tiažou kabíny výťahu. V $p - V$ diagrame je tento stav plynu vyznačený bodom A. Potom do výťahu začneme postupne prikladať záťaž. Aby kabína neklesala, treba pod ňou zvyšovať tlak, čo sa pri konštantnom objeme dosiahne zvyšovaním teploty. *Plynu pod kabínou treba dodávať teplo.* V $p - V$ diagrame sa to prejaví posúvaním bodu vyjadrujúceho stav plynu (nazvime ho "stavový bod") od bodu A smerom k bodu B, od začiatočného tlaku p_1 po tlak p_2 , pri ktorom ukončíme nakladanie. Išlo vlastne o izochorický dej. Potom chceme dopraviť záťaž na vyššie poschodie. To znamená zväčšovať objem plynu, pričom jeho tlak má zostať rovnaký, lebo pri dvíhaní kompenzuje stále rovnakú záťaž. Tento proces sa prejaví posúvaním "stavového bodu" z bodu B do bodu C, teda od objemu V_1 po objem V_2 . V tomto prípade ide o izobarický dej, pri ktorom *zasa treba plynu dodávať teplo.* Po dosiahnutí bodu C v stavovom diagrame začíname záťaž vykladať. Aby pri znižovaní záťaže kabína nezačala stúpať, treba tlak plynu pod kabínou znižovať, čiže plyn ochladzovať. To

znamená, že pri tomto izochorickom deji *odoberáme plynu teplo*, znižujeme jeho teplotu až kým nedosiahneme bod D. Po vyložení nákladu sa chceme s výťahom vrátiť na dolné podlažie, aby sme mohli proces opakovať. Návrat výťahu z bodu D do bodu A je opäť izobarickým dejom, lebo tlak plynu má udržiavať v rovnováhe tiaž prázdnej kabíny. Opäť treba plynu *teplo odoberať*, čo možno vyjadriť aj tak, že plyn teplo vracia.

Po týchto kvalitatívnych úvahách možno urobiť bilanciu spotreby tepla a vykonanej práce. Užitočná práca, ktorú plyn vykonal, dá sa vyjadriť zmenou potenciálnej energie záťaže. Ak hmotnosť záťaže vrátane kabíny je m a výškové súradnice podlaží y_1 resp. y_2 , potom zmena potenciálnej energie a teda vykonaná práca je

$$W' = mg(y_2 - y_1). \quad (7.3.9.1)$$

Túto prácu súčasne možno vyjadriť vzťahom (7.3.2.4) pre prácu plynu pri izobarickom deji:

$$W' = p_2(V_2 - V_1). \quad (7.3.9.2)$$

Na posunutie výťahu na vyššie poschodie bolo podľa vzťahu (7.3.3.3) potrebné dodať teplo

$$Q_{BC} = W' + \Delta U = p_2(V_2 - V_1) + C_V(T_C - T_B), \quad (7.3.9.3)$$

takže nie všetko dodané teplo sa využilo na konanie práce. Časť dodaného tepla slúžila na zvýšenie vnútornej energie, lebo plyn bolo treba zohrievať, aby sa zväčšoval jeho objem.

Teplo však bolo treba dodávať aj v prvej etape cyklu – pri zväčšovaní záťaže na spodnom podlaží – na zohrievanie pri zvyšovaní tlaku. Keď využijeme stavovú rovnicu, bilanciu tepla potrebného v prvých dvoch etapách cyklu možno vyjadriť takto:

$$Q_{AB} = C_V(T_B - T_A) = C_V(p_2 - p_1) V_1/(aR), \quad (7.3.9.4)$$

$$Q_{BC} = p_2(V_2 - V_1) + C_V p_2(V_2 - V_1)/(aR). \quad (7.3.9.5)$$

Užitočná práca, predstavujúca dvíhanie kabíny, je však vyjadrená vzťahom (7.3.9.2), preto účinnosť takéhoto zariadenia vyjadríme ako podiel

$$\eta = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{Q_{AB} + Q_{BC}} = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{p_2(V_2 - V_1) + \frac{C_V}{aR}(p_2 V_2 - p_1 V_1)} < 1. \quad (7.3.9.6)$$

Časť tepla sa síce pri zmenšovaní tlaku a objemu plynu vráti, ale už ho nemožno celé využiť pri opakovaní procesu. Pri zohrievaní plynu treba teplo dodávať zo zdroja, ktorý má teplotu vyššiu ako plyn, pri ochladzovaní odvádzať do zásobníka s teplotou nižšou ako je teplota plynu. Preto pri periodicky pracujúcom stroji nemožno všetko dodané teplo využiť na konanie práce, takže **účinnosť takéhoto stroja je vždy menšia než 1**.

Ak by sa podarilo všetko vrátené teplo znova zúžitkovať, účinnosť takéhoto stroja by sa rovnala 1, o čom sa možno presvedčiť, ak urobíme úplnú bilanciu dodaného tepla a práce plynu. Pri treťom a štvrtom deji cyklu sa vráti teplo, ktoré vyjadrené ako teplo prijaté musí byť záporné: (všimnime si, že oba výrazy sú naozaj záporné)

$$Q_{CD} = C_V(T_D - T_C) = C_V(p_1 - p_2)V_2/(aR), \quad (7.3.9.7)$$

$$Q_{DA} = p_1(V_1 - V_2) + C_V p_1(V_1 - V_2)/(aR). \quad (7.3.9.8)$$

Sčítaním rovníc (7.3.9.4), (7.3.9.5), (7.3.9.7) a (7.3.9.8) dostaneme výsledok:

$$Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1). \quad (7.3.9.9)$$

Výsledok je zaujímavý, lebo na $p - V$ diagrame predstavuje obsah plochy obdĺžnika s vrcholmi A, B, C a D, čo je vlastne práca plynu, ktorú vykonal pri jednom cykle.

Plyn koná prácu iba vtedy, keď sa mení jeho objem, teda pri druhom a štvrtom deji. Pri druhom vykonal prácu

$$W'_{BC} = p_2(V_2 - V_1),$$

pri štvrtom

$$W'_{DA} = p_1(V_1 - V_2),$$

takže ich súčet je

$$W'_{BC} + W'_{DA} = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1). \quad (7.3.9.10)$$

Z porovnania vzťahov (7.3.9.9) a (7.3.9.10) vyplýva, že dodané teplo sa presne rovná vykonanej práci, čiže účinnosť stroja by bola 100 %. Nemožnosť dosiahnutia takéhoto stavu bola zdôvodnená už vyššie, ale precízny dôkaz skutočnosti, že účinnosť periodicky pracujúceho tepelného stroja je vždy menšia ako 100 % je vhodné urobiť pomocou Carnotovho kruhového deju, ktorý tvorí obsah nasledujúceho článku.

Kontrolné otázky

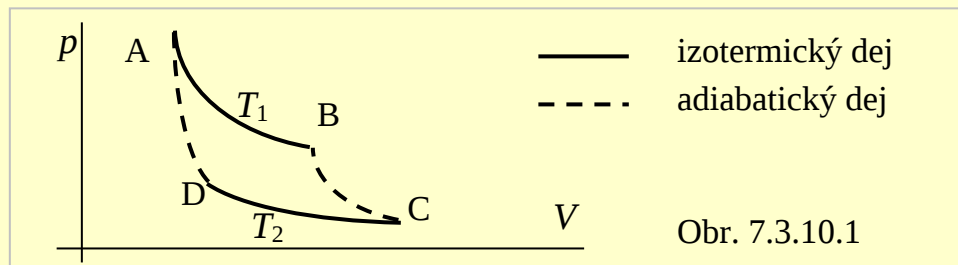
1. Aký je mechanizmus využitia tepla na konanie práce?
2. Aká časť tepla sa mení na prácu pri izotermickej expanzii plynu?
3. Môže sa všetko dodané teplo využiť na konanie práce pri izobarickom deji?
4. Je možné skonštruovať tepelný stroj cyklicky pracujúci pri konštantnej teplote?
5. Pri akom termodynamickom deji (nie cyklickom) sa najvyššie percento tepla využíva na konanie práce?

7.3.10 Carnotov kruhový dej

S. Carnot (1796 – 1832) opísal idealizovaný vratný kruhový dej, pomocou ktorého možno pomerne jednoducho vypočítať účinnosť využitia tepla na konanie práce. Dej pozostáva z dvoch izotermických a dvoch adiabatických dejov. Na obrázku

7.3.10.1 je dej znázornený na $p - V$ diagrame a prebieha z východiskového bodu A, cez body B, C a D nazad do bodu A . Deje sú zoradené v poradí:

- izotermická expanzia pri teplote T_1 (A $\rightarrow$ B),
- adiabatická expanzia pri zmene teploty z T_1 na T_2 (B $\rightarrow$ C),
- izotermická kompresia pri teplote T_2 (C $\rightarrow$ D) a
- adiabatická kompresia z teploty T_2 na T_1 (D $\rightarrow$ A).



Adiabatické deje neprispievajú k výslednej práci jedného cyklu, lebo práca vykonaná pri adiabatickej expanzii sa presne rovná práci prijatej pri adiabatickej kompresii (práca medzi dvoma rovnakými teplotami – pozri vzťah (7.3.7.2)). Pri izotermickej expanzii sa práca vykonaná plynom rovná prijatému teplu, pri izotermickej kompresii sa zasa okoliu odovzdáva teplo rovnajúce sa zvonku prijatej práci, ktorá je však menšia než práca pri expanzii. Tieto údaje umožnia zhodnotiť príjem a výdaj tepla pri Carnotovom kruhovom deji, plynom vykonanú prácu a tým účinnosť premeny tepla na prácu.

Stav	Dej	Stavové parametre	Stavová rovnica	Práca plynu	Prijaté teplo	Zmena vnútornej energie
A		$p_1 \ V_1 \ T_1$				
	I		$p_1 V_1 = p_2 V_2$	$W'_I = aRT_1 \ln(V_2/V_1)$	$Q_I = W'_I$	$\Delta U_I = 0$
B		$p_2 \ V_2 \ T_1$				
	II		$p_2 V_2^\kappa = p_3 V_3^\kappa$	$W'_{II} = -aC_v(T_2 - T_1)$	$Q_{II} = 0$	$\Delta U_{II} = W'_{II}$
C		$p_3 \ V_3 \ T_2$				
	III		$p_3 V_3 = p_4 V_4$	$W'_{III} = aRT_2 \ln(V_4/V_3)$	$Q_{III} = W'_{III}$	$\Delta U_{III} = 0$
D		$p_4 \ V_4 \ T_2$				
	IV		$p_4 V_4^\kappa = p_1 V_1^\kappa$	$W'_{IV} = -aC_v(T_1 - T_2)$	$Q_{IV} = 0$	$\Delta U_{IV} = W'_{IV}$
A		$p_1 \ V_1 \ T_1$				

V tabuľke sú uvedené stavové parametre plynu v bodoch A, B, C, D a potom pri jednotlivých dejoch Carnotovho cyklu vzťahy medzi stavovými parametrami, plynom vykonaná práca, dodané (plynom prijaté) teplo a zmeny vnútornej energie. Úhrnná práca plynu pri jednom cykle sa rovná súčtu prác pri jednotlivých dejoch:

$$W' = W'_I + W'_{II} + W'_{III} + W'_{IV} = W'_I + W'_{III} = aRT_1 \ln(V_2/V_1) + aRT_2 \ln(V_4/V_3), \quad (7.3.10.1)$$

lebo $W'_{II} + W'_{IV} = 0$, ako si možno overiť v tabuľke.

Teplo dodané sústave pri jednom cykle sa rovná súčtu dodaných tepiel pri jednotlivých dejoch:

$$Q = \sum_{i=1}^4 Q_i = Q_I + Q_{III} = W'_I + W'_{III} = W'. \quad (7.3.10.2)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že dodané teplo sa rovná vykonanej práci. To by znamenalo 100% účinnosť premeny tepla na prácu. Napriek súladu tohto výsledku so zákonom zachovania energie, podrobnejšia analýza poskytuje iný obraz.

Pri izotermickej expanzii, keď plyn koná užitočnú prácu, odoberá teplo zo zásobníka s teplotou T_1 , ale pri izotermickej kompresii vracia teplo zásobníku s nižšou teplotou T_2 . Preto sa vrátené teplo už nemôže znova použiť v ďalšom cykle kruhového deja na izotermickú expanziu pri teplote T_1 . Časť tepla dodaného pri izotermickej expanzii sa odovzdáva zásobníku tepla s nižšou teplotou – znehodnocuje sa.

Účinnosť η využitia tepla na konanie práce pri Carnotovom deji preto počítame ako podiel celkovej práce W' vykonanej plynom a tepla dodaného pri izotermickej expanzii:

$$\eta = \frac{W'_I + W'_{III}}{Q_I} = \frac{Q_I + Q_{III}}{Q_I} = \frac{W'_I + W'_{III}}{W'_I}. \quad (7.3.10.2)$$

Účinnosť je potom menšia než 1, lebo $W'_{III} < 0$.

Keď dosadíme za prácu výrazy z tabuľky platné pri vratných dejoch, dostaneme výsledok

$$\eta = \frac{aRT_1 \ln(V_2/V_1) + aRT_2 \ln(V_4/V_3)}{aRT_1 \ln(V_2/V_1)} < 1. \quad (7.3.10.3)$$

Výraz v čitateli tohto vzťahu vypočítame podrobnejšie. Vynásobením ľavých a pravých strán rovníc vo štvrtom stĺpci tabuľky získame rovnicu:

$$p_1 V_1 \cdot p_2 V_2^K \cdot p_3 V_3 \cdot p_4 V_4^K = p_2 V_2 \cdot p_3 V_3^K \cdot p_4 V_4 \cdot p_1 V_1^K,$$

odkiaľ po vykrátení tlakov získame pre podiel objemov:

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Tento výsledok si možno kvalitatívne overiť aj na obrázku 7.3.10.1, na ktorom poloha bodov A, B, C, D zodpovedá tomuto vzťahu. Po jeho dosadení do rovnice (7.3.10.3) vyjadrujúcej účinnosť, dostaneme zjednodušený vzťah

$$\eta = \frac{aRT_1 \ln(V_2/V_1) - aRT_2 \ln(V_2/V_1)}{aRT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (7.3.10.4)$$

ktorý je správny v prípade ideálneho vratne pracujúceho Carnotovho stroja.

Vzťah (7.3.10.2) pre účinnosť, vyjadrený pomocou prijatého tepla upravíme tak, aby sa zhodovali indexy pri teplotách s indexmi pri príslušných teplotách:

$$\eta = \frac{Q_I + Q_{III}}{Q_I} \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}, \quad (7.3.10.5)$$

čím vyjadríme skutočnosť, že teplo Q_I bolo prijaté pri teplote T_1 a teplo $Q_{III} \equiv Q_2$ pri teplote T_2 . Účinnosť ideálneho Carnotovho stroja vyjadrená vzťahmi (7.3.10.4) a (7.3.10.5) je rovnaká, preto platí významná rovnosť

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (7.3.10.6)$$

Poznámka Ak by dej Carnotovho cyklu neprebíhal vratne, a navyše so stratami tepla, účinnosť vyjadrená vzťahom (7.3.10.5) by poskytovala nižšie hodnoty ako účinnosť vyjadrená vzťahom (7.3.10.4), platným iba v prípade vratných procesov. Preto vzťah (7.3.10.6) vo všeobecnosti by mal mať tvar

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (7.3.10.6a)$$

Príklad 7.3.10.1 Na základe vzťahov platných pre Carnotov kruhový dej vypočítajte teoreticky najvyššiu možnú účinnosť turbín v jadrovej elektrárni, v ktorej vyššia teplota pary $T_1 = 290^\circ\text{C}$ (teplota pary vpúšťanej do turbín) a nižšia teplota $T_2 = 120^\circ\text{C}$ (teplota pary vychádzajúcej z turbín).

Riešenie: $\eta = \frac{(273 + 290) - (273 + 120)}{273} = \frac{170}{563} \cong 0,3 \quad (30\%)$.

Príklad 7.3.10.2 Aká by mala byť vyššia teplota T_1 , aby účinnosť Carnotovho stroja bola 50 %, ak nižšia teplota $T_2 = 120^\circ\text{C}$.

Riešenie:.

$$0,5 = \frac{T_1 - (273 + 120)}{T_1} \Rightarrow T_1 = 786 \text{ K} = 513^\circ\text{C}.$$

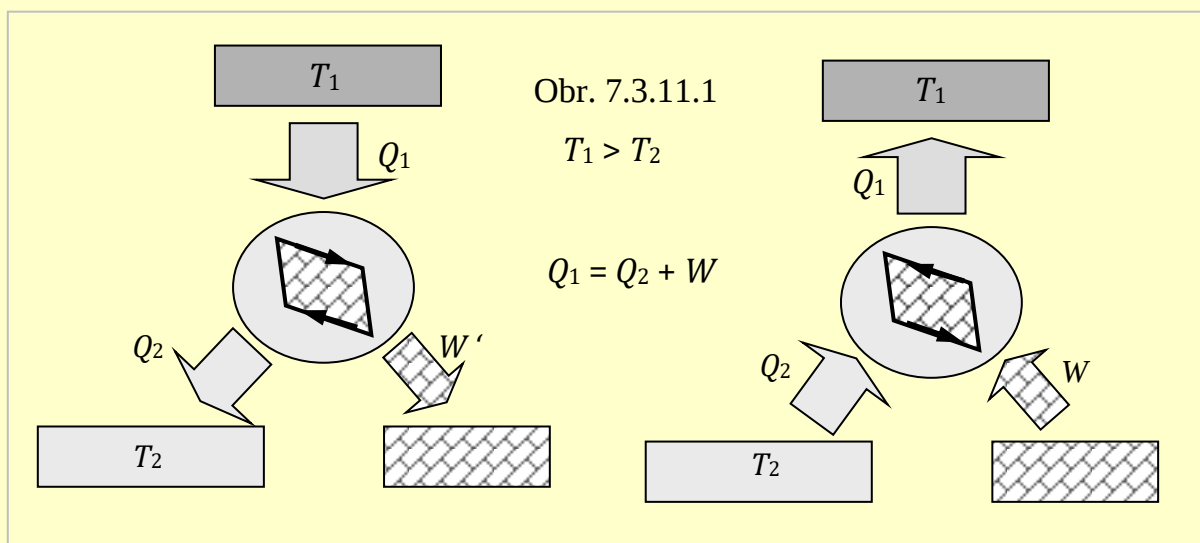
Kontrolné otázky

1. Z akých dejov sa skladá Carnotov cyklus?
2. Pri ktorých dejoch počas Carnotovho cyklu plyn koná prácu?
3. Pri ktorom z dejov plyn koná kladnú prácu? Na úkor čoho?
4. Pri ktorých dejoch počas Carnotovho cyklu sa nemení vnútorná energia plynu?

5. Možno pri Carnotovom kruhovom deji zmeniť poradie jednotlivých dejov?
6. Platí pri Carnotovom deji zákon zachovania energie, keď koná prácu?
7. Môže sa účinnosť Carnotovho deja rovnať jednotke?
8. Viete odhadnúť reálne hodnoty teplôt pary vstupujúcej a vystupujúcej v turbínach elektrární? Aká by bola maximálna účinnosť?
9. Platí pri Carnotovom kruhovom deji stavová rovnica plynov?
10. Ako sa zmení vnútorná energia troch mólov plynu po desiatich Carnotových cykloch s týmto plynom?
11. Závisí práca vykonaná plynom pri Carnotovom cykle od druhu plynu?
12. Aké teploty treba dosadiť do vzťahu pre účinnosť – termodynamické, či Celziové ?

7.3.11 Obrátený Carnotov dej, tepelné čerpadlá

Pri Carnotovom deji sa získava mechanická práca z tepla dodaného zo zásobníka s vyššou teplotou T_1 . Časť dodaného tepla sa vracia do zásobníka s nižšou teplotou T_2 , pričom rozdiel tepiel sa využije na konanie práce. Energetická bilancia jedného Carnotovho cyklu je znázornená na ľavej strane obr. 7.3.11.1. Carnotov dej však môže prebiehať aj opačným smerom, ako je znázornené v pravej časti obrázku.



Vtedy sa odoberie teplo Q_2 zo zásobníka s nižšou teplotou, a pomocou práce W , dodanej zvonku, sa odovzdá teplo $Q_1 = W + Q_2$ zásobníku s vyššou teplotou. Takto pracujú chladiace stroje.

Ak by všetky časti obráteného Carnotovho cyklu prebiehali vratne, bolo by možné vypočítať, koľko práce treba zvonku dodať, aby sme ochladili napríklad obsah chladničky. Na vytvorenie kvantitatívnej predstavy je vhodné uviesť konkrétny príklad. Ak by Carnotov ideálny stroj pracoval medzi teplotou $T_1 = (60 + 273) \text{ K}$ a teplotou $T_2 = (10 + 273) \text{ K}$ a pri izotermickej expanzii jedného mólu ($n = 1 \text{ mol}$) by plyn zdvojnásobil svoj objem, potom pri tejto expanzii by vykonal prácu W'_1 a prijal teplo Q_1 :

$$Q_1 = W'_1 = aRT_1 \ln(V_2/V_1) = 1 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 333 \text{ K} \times 0,693 = 1919 \text{ J} .$$

Pri izotermickej kompresii pri teplote T_2 vráti teplo

$$Q_2 = aRT_2 \ln(V_2/V_1) = 1 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 283 \text{ K} \times 0,693 = 1630 \text{ J} .$$

Rozdiel $Q_1 - Q_2$ sa rovná získanej práci $W' = 289 \text{ J}$. Keď sa chod Carnotovho stroja obráti, odoberie sa chladnejšiemu zásobníku teplo $Q_2 = 1630 \text{ J}$ a pridaním práce $W = 289 \text{ J}$ sa teplejšiemu zásobníku odovzdá teplo $Q_1 = 1919 \text{ J}$.

Na základe takéhoto princípu sa ochladzujú potraviny v chladničkách, ale možno ho využiť aj na vykurovanie. Teplo sa napríklad odoberá z rieky (voda rieky sa pritom ochladzuje) a spolu s pridanou prácou sa odovzdá do budovy, v ktorej je vyššia teplota ako v rieke. Ako bolo vidno na uvedenom príklade, podstatnú časť dodaného tepla tvorí teplo odobraté rieke, iba menšiu časť dodaná práca (napr. prostredníctvom elektromotora, ktorý poháňa sústavu). Preto je takéto vykurovanie na spotrebu elektrickej energie menej náročné ako priame vykurovanie elektrickými pieckami.

Príklad 7.3.11.1 Aký mechanický výkon treba dodávať do vykurovacej sústavy pracujúcej na princípe obráteného Carnotovho cyklu, ak má do objektu dodávať 5 kW tepelného príkonu a ak teplo odčerpáva z vody s teplotou 4°C a vo vykurovanom objekte má byť 22°C ?

Riešenie: Vyjdeme z rovnice (7.3.10.6) pre účinnosť Carnotoho deja

$$(Q_1 + Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 .$$

Keďže $Q_1 + Q_2 = W'$, možno predchádzajúcu rovnicu prepísať:

$$W'/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 ,$$

odkiaľ $W' = Q_1(T_1 - T_2)/T_1$, a príkon

$$\frac{dW'}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

Ak tepelný príkon $dQ_1/dt = 5 \text{ kW}$, potom pri zadaných teplotách T_1 a T_2

dostaneme výsledok: $P = 5 \times 10^3 \times (22 + 273 - 4 - 273)/(22 + 273) = 350 \text{ W}$.

Poznámka Príkonom 350 W by sme v ideálnom prípade, keď zariadenie pracuje bez strát, mohli dodávať do vyhrievaného priestoru 5 kW . Realita nie je až taká optimistická, lebo vyhrievacie teleso v miestnosti musí mať vyššiu teplotu ako miestnosť, takže rozdiel teplôt $T_1 - T_2$ musí byť reálne vyšší a tým vyšší aj mechanický príkon. Nevyhnutný rozdiel teplôt závisí aj od koeficienta prestupu tepla z vyhrievacieho telesa do miestnosti. K zníženiu efektívnosti zariadenia navyše prispievajú straty rôzneho druhu. Napriek tomu aj v reálnej situácii na vyhrievanie pomocou obráteného Carnotovho cyklu sa spotrebuje menej elektrickej energie ako pri vykurovaní elektrickými pieckami. Zariadenia pracujúce na takomto princípe sa nazývajú **tepelné čerpadlá**.

Kontrolné otázky

1. Možno považovať účinnosť obráteného Carnotovho cyklu za väčšiu ako 1 ?
2. Môže sa pri obrátenom Carnotovom cykle dodať teplejšiemu zásobníku menej tepla ako sa odoberie chladnejšiemu zásobníku ?
3. Môže byť pri obrátenom Carnotovom cykle zvonku dodaná práca menšia ako teplo odobraté chladnejšiemu zásobníku?

7.3.12 Termodynamická teplotná stupnica

Meranie teploty sa bežne opiera o teplotnú závislosť niektorej fyzikálnej veličiny. S rastúcou teplotou sa látky rozťahujú (jedna viac, iná menej), plyny sa rozpínajú (v nemeňiacom objeme sa zvyšuje ich tlak), mení sa elektrický odpor vodičov. Pri takomto meraní teploty sa vždy treba opierať o vlastnosť konkrétnej látky, ktorá navyše závisí od chemickej čistoty, atmosférického tlaku, a aj iných parametrov. Známa je teplotná stupnica ortuťová (využíva teplotnú rozťažnosť ortuti), liehová (teplotná rozťažnosť liehu), plynová (rozpínanosť plynu) a iné. Preto bolo už od dávna snahou definovať teplotnú stupnicu nezávisle od konkrétnej látky. Túto možnosť poskytuje Carnotov kruhový dej. Využíva sa pritom vzťah vyjadrujúci účinnosť deja, v ktorom vystupujú dve teploty, a to teploty zásobníkov tepla medzi ktorými sa cyklus odohráva:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}, \quad (7.3.12.1)$$

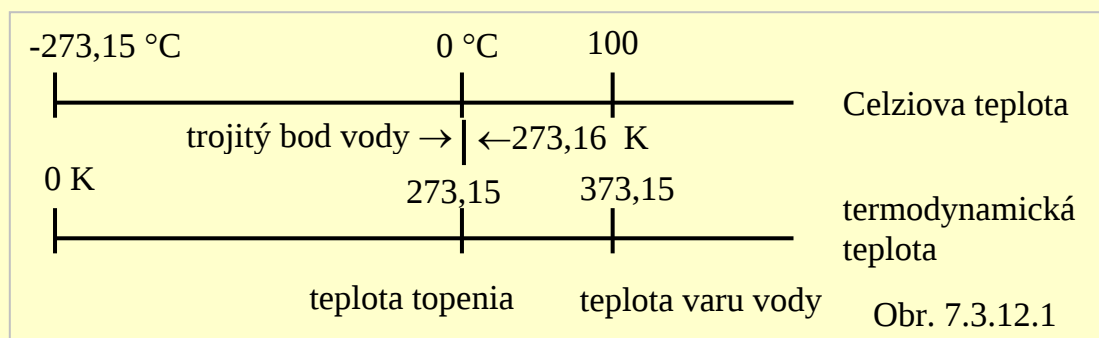
Odtiaľ vyplýva vzťah na výpočet druhej teploty, ak poznáme prvú:

$$T_2 = T_1 - \eta T_1 = T_1(1 - \eta). \quad (7.3.12.2)$$

Ak sa zabezpečí dostatočne presné meranie účinnosti Carnotovho cyklu, t.j. v podstate dodaného tepla Q_1 a odobratého tepla Q_2 , a definuje sa jedna z teplôt medzi ktorými stroj pracuje, druhú teplotu možno vypočítať zo vzťahu (7.3.12.2). Takto sa zavádza *termodynamická teplotná stupnica*.

Pri **Celziovej teplotnej stupnici** (ale aj pri iných – napr. Fahrenheitovej) boli definované dva pevné teplotné body – špeciálne teplota topenia ľadu a teplota varu vody pri normálnom atmosférickom tlaku (pribl. 101,3 kPa). V Celziovej stupnici týmito bodom boli definične priradené hodnoty 0 °C resp. 100 °C. Ostatné teplotné údaje (**Celziove teploty**) sa získavali *lineárnou interpoláciou* medzi týmito teplotami, resp. *lineárnou extrapoláciou* mimo tohto intervalu. Išlo vlastne o meranie polohy ortuťového (prípadne iného) stĺpca medzi polohami odpovedajúcimi dvom teplotám zvoleným za základ. Základný problém pri takomto meraní teploty je v tom, že rôzne látky sa nerozťahujú rovnako. To znamená, že ak ponoríme ortuťový a liehový

teplomér do jednej nádoby s ohriatou vodou, a stĺpec v ortuťovom teplomere sa ustáli presne v strede intervalu medzi teplotami zvolenými za základ, stĺpec liehového teplomeru sa ustáli kúsok mimo stredu svojho základného intervalu. Inými slovami – lieh sa vzhľadom na ortuťovú stupnicu nerozťahuje lineárne, čo však platí i naopak. Aj tento nedostatok rieši termodynamická teplotná stupnica.



Pri zavádzaní termodynamickej teplotnej stupnice sa používa iba jedna východisková teplota. Je to teplota trojitého bodu vody, ktorá nezávisí od atmosférického tlaku, nadmorskej výšky, či polohy na Zemi alebo v Slnecnej sústave. Pri tejto teplote sa nachádzajú v termodynamickej rovnováhe všetky tri skupenstvá vody – tuhé, kvapalné a plynné súčasne. V Celziovej stupnici trojitému bodu zodpovedá teplota $0,01\text{ °C}$. V termodynamickej teplotnej stupnici, v ktorej sa teplota vyjadruje v kelvinoch (značka K) mohla byť trojitému bodu vody priradená v podstate ľubovoľná hodnota, bola však priradená teplota $273,16\text{ K}$, čím sa dosiahlo, že začiatok stupnice leží pri $-273,15\text{ °C}$, a súčasne jeden kelvin zodpovedá rovnakému teplotnému rozdielu ako jeden Celziov stupeň. To súčasne znamená, že teplota topenia ľadu pri normálnom tlaku je $273,15\text{ K}$. Teplota vyjadrená pomocou termodynamickej teplotnej stupnice sa nazýva **termodynamická teplota**. V minulosti sa pre termodynamickú teplotu používal názov **absolútna teplota**. Ako bolo uvedené už prv, namiesto definície druhého pevného bodu sa pri termodynamickej teplotnej stupnici využíva meranie účinnosti ideálneho Carnotovho stroja.

Presné meranie účinnosti Carnotovho stroja je však mimoriadne technicky náročné, takže iba v niekoľkých metrologických laboratóriách na svete dokážu ciachovať termodynamickú teplotnú stupnicu. Východiskom z tejto situácie je **Medzinárodná Kelvinova teplotná stupnica** opierajúca sa o teploty topenia veľmi čistých chemických prvkov (Sn, Cu, Pb ...). Tieto pokrývajú veľmi široký interval v praxi používaných teplôt a možno ich s vysokou presnosťou reprodukovat' v štandardných metrologických laboratóriách. Termodynamické teploty topenia vybraných prvkov boli určené v špičkových laboratóriách a sú medzinárodne dohodnuté. (Napr. www.nist.gov)

Termodynamická teplotná stupnica nezávisí od druhu plynu, ktorý sa používa v Carnotovom stroji. Má iba kladné hodnoty a začína pri *absolútne nulovej teplote* (*absolútnej nule*) ($0\text{ K} \equiv -273,15\text{ °C}$) ktorú však nie je možné experimentálne dosiahnuť.

Kontrolné otázky

1. Ktoré vlastnosti látok možno použiť na zavedenie Celziovej teplotnej stupnice?
2. Čo si predstavujete pod lineárnou teplotnou závislosťou fyzikálnej veličiny?
3. Na základe čoho sa zavádza termodynamická teplotná stupnica?
4. Aký je teplotný údaj priradený trojitému bodu vody v Celziovej a v termodynamickej teplotnej stupnici?
5. Akú hodnotu priraduje absolútne nulovej teplote Celziova teplotná stupnica?
6. Na čom sa zakladá Medzinárodná Kelvinova teplotná stupnica?

7.3.13 Druhý zákon termodynamiky

Pripomeňme si skutočnosť, že pri izotermickej expanzii plynu sa všetko dodané teplo použije na vykonanie práce. Z opisu Carnotovho deja (článok 7.3.10), ale aj z príkladu o špeciálnom výťahu (článok 7.3.9) vyplýva, že pri periodicky pracujúcich tepelných strojoch na konanie práce nemožno využiť všetko dodané teplo.

Na základe týchto skutočností, ako aj veľkého množstva experimentov vykonaných v XIX. storočí, bol sformulovaný druhý zákon termodynamiky. Jestvujú jeho dve, na prvý pohľad rôzne formulácie.

Planckova formulácia:

Nie je možné zostrojiť periodicky pracujúci tepelný stroj, ktorý by odoberal teplo zo zásobníka a vykonával rovnocennú prácu, pričom žiadne iné zmeny v sústave by nenastali.

Clausiusova formulácia:

Teplo samovoľne prechádza len z teplejšieho telesa na chladnejšie.

Formulácie sú rovnocenné, druhá vyplýva z prvej a naopak. To možno ukázať tak, že sa predpokladá neplatnosť jednej z nich a z tohto predpokladu vyplynie neplatnosť druhej.

Ak by neplatila Planckova formulácia, neplatila by ani Clausiusova, lebo

- a) teplo získané zo studenšieho zásobníka tepla by sa celé využilo na prácu a
- b) získaná práca by sa využila na zvýšenie vnútornej energie teplejšieho zásobníka tepla.

Výsledkom by bol v podstate samovoľný prechod tepla z chladnejšieho zásobníka do teplejšieho, čo je v rozpore s Clausiusovou formuláciou.

Ak by neplatila Clausiusova formulácia, mohlo by určité množstvo tepla Q_3 samovoľne prejsť zo zásobníka s nižšou teplotou do zásobníka s vyššou teplotou. Toto teplo sa potom môže použiť v prvej fáze Carnotovho cyklu (pri izotermickej expanzii) na vykonanie práce, pričom pri izotermickej kompresii sa chladnejšiemu zásobníku vráti teplo Q_4 . Situácia potom vyzerá tak, ako by stroj odobral chladnejšiemu zásobníku teplo $Q_3 - Q_4$ a celé premenil na prácu. Vnútoraná energia teplejšieho zásobníka by sa pritom nezmenila, z vnútornej energie chladnejšieho zásobníka by ubudlo práve toľko, koľko práce stroj vykonal. A to by bolo v rozpore s Planckovou formuláciou.

V súvislosti s druhým zákonom termodynamiky sa spomína **perpetuum mobile 2. druhu**. Išlo by o periodicky pracujúci stroj, ktorý by všetko prijaté teplo premenil na prácu. Tento stroj by nenarúšal zákon zachovania energie, (na jeho porušení sú skryté založené všetky návrhy perpetua mobile 1. druhu), ale nebol by v súlade s ďalším významným prírodným zákonom, ktorým je druhý zákon termodynamiky.

Kontrolné otázky

1. *Čo je obsahom druhého zákona termodynamiky?*
2. *Ako znie Planckova formulácia druhého zákona termodynamiky?*
3. *Ako znie Clausiusova formulácia druhého zákona termodynamiky?*
4. *Čo sa rozumie pod pojmom perpetuum mobile druhého druhu?*
5. *Keby sa podarilo zostrojiť perpetuum mobile druhého druhu - bolo by to v rozpore so zákonom zachovania energie?*

7.3.14 Entropia

Keď plyn zväčšuje svoj objem, ale jeho teplota sa pritom nemení, potom v súlade so stavovou rovnicou (7.1.2.1) klesá jeho tlak. Ak sa nemení teplota plynu, nemení sa ani jeho vnútorná energia, lebo sa nemení stredná kinetická energia molekúl. Plyn s nižším tlakom, hoci s rovnakou vnútornou energiou, je na konanie práce menej užitočný (napríklad bombička na poháňanie motorčeka). Túto zmenu schopnosti plynu konať prácu, nedokáže opísať žiadna z doteraz zavedených termodynamických veličín. Preto sa zavádza ďalšia, s názvom **entropia** (značka S), ako funkcia, ktorá dokáže vystihnúť aj tento aspekt stavu termodynamickej sústavy.

Definíciou sa zavádza elementárna zmena entropie, a to vzťahom

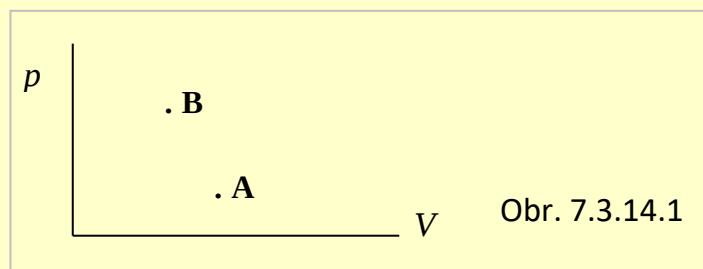
$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (7.3.14.1)$$

v ktorom T je termodynamická teplota sústavy a dQ elementárne množstvo tepla **prijaté** sústavou **vratným procesom**. Podmienka vratnosti deja, pri ktorom sústava prijíma teplo, je pritom podstatná.

Pri prijatí konečného množstva tepla sa zmena entropie sústavy počíta ako integrál

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (7.3.14.2)$$

kde písmená A, B predstavujú termodynamické stavy sústavy, vyznačené napríklad na $p - V$ diagrame.



Zmena stavu sústavy môže byť pritom výsledkom rôznych procesov – izotermického, izobarického, izochorického, alebo aj všeobecnejšieho. V prípade adiabatického deja, keď $dQ = 0$, sa pochopiteľne entropia nemení.

Termodynamická teplota je vždy kladná veličina, takže ak $dQ > 0$, čiže ak sústava teplo prijíma, jej entropia rastie. Pri odovzdávaní tepla okoliu entropia sústavy klesá.

Na základe vzťahu (7.3.14.2) možno určiť len rozdiel entropií medzi ľubovoľnými stavmi sústavy, nie však ich hodnoty v týchto stavoch. Situácia je podobná ako pri potenciálnej energii v gravitačnom poli, takže aj tu treba niektorému z termodynamických stavov priradiť konkrétnu hodnotu entropie. Podľa W.H. Nernsta (1905) entropiu ľubovoľnej termodynamickej sústavy pri absolútne nulovej teplote možno zvoliť za nulovú. Tento predpoklad sa podarilo aj experimentálne potvrdiť meraniami v blízkosti tejto teploty, ktorú však principiálne nemožno dosiahnuť (aj na túto skutočnosť ako prvý upozornil Nernst). Nemožnosť dosiahnutia absolútne nulovej teploty sa označuje aj ako **tretí zákon termodynamiky**, alebo **Nernstova teoréma o teple**.

Pri vratnom kruhovom deji, napríklad pri ideálnom Carnotovom cykle, sa hodnota entropie vráti na pôvodnú hodnotu, čo možno zapísať vzťahom

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (7.3.14.3)$$

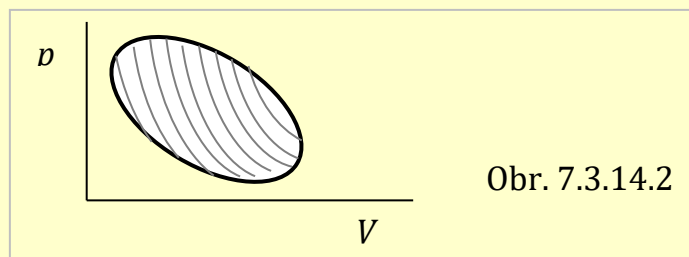
Táto skutočnosť súvisí s tým, že entropia je stavovou funkciou, t.j. závisí iba od stavu sústavy a nie od cesty na diagrame $p - V$, ktorou sa sústava vrátila do východiskového stavu.

Vzťah (7.3.14.3) súvisí so vzťahom (7.3.10.6) vyjadrujúcim účinnosť vratného Carnotovho deja. Podľa uvedeného vzťahu platí

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

odkiaľ úpravami postupne dostaneme

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (7.3.14.4)$$



Výsledok (7.3.14.4) platí pre jeden Carnotov cyklus. Všeobecný kruhový dej možno poskladať z hypotetických elementárnych Carnotových cyklov, ako je znázornené na obrázku.

Zovšeobecnením vzťahu (7.3.14.4) na takýto prípad môžeme napísať výsledok v tvare sumácie cez všetky elementárne Carnotove cykly

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

a v limite ako integrál

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

čo je v zhode so vzťahom (7.3.14.3).

Príklad 7.3.14.1 Vypočítajte zmenu entropie telesa s hmotnosťou m a hmotnostnou tepelnou kapacitou c , pri zohriatí z T_1 na T_2 .

Riešenie: Elementárne množstvo tepla prijaté sústavou pri zvýšení teploty o dT je $dQ = mc dT$. Preto zmenu entropie vypočítame integrálom

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Ak $T_2 > T_1$, potom $\ln(T_2/T_1) > 0$ a teda aj $\Delta S > 0$.

Príklad 7.3.14.2 Vypočítajte zmenu entropie, keď plyn izotermicky pri teplote T_1 zväčší svoj objem z V_1 na $V_2 = 2 V_1$.

Riešenie: Najprv vyjadríme element tepla dQ z rovnice (7.3.5.3):

$dQ = C_V dT + p dV$, ktorá pri izotermickom deji nadobudne tvar $dQ = p dV$. Potom tlak p vyjadríme zo stavovej rovnice $p = aRT/V$ a dosadíme do vzťahu (7.3.14.2) pre zmenu entropie:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T_1} = \int_1^2 \frac{p dV}{T_1} = \frac{1}{T_1} aRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = aR \ln \frac{V_2}{V_1} = aR \ln \frac{2V_1}{V_1} = aR \ln 2.$$

Kontrolné otázky

1. Akým vzťahom je zavedený prírastok entropie?
2. Aké teplo vystupuje v definícii entropie - sústavou prijaté, alebo odovzdané?
3. Pri akom procese entropia sústavy rastie, pri akom klesá?
4. Ako sa matematicky vyjadri skutočnosť, že entropia je stavová veličina?
5. Pri izotermickej kompresii sa entropia zväčší, alebo zmenší?
6. Ako sa zmení entropia pri adiabatickej expanzii?

7.3.15 Entropia pri nevratných dejoch

Účinnosť ideálneho vratne pracujúceho Carnotovho stroja je vyjadrená vzťahom (7.3.10.6). Ak stroj nepracuje vratne, platí vzťah (7.3.10.6a) okomentovaný v poznámke pri týchto vzťahoch. Podľa tohto vzťahu pre účinnosť platí:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (7.3.15.1)$$

Túto nerovnosť možno upravovať podobne ako rovnosť (7.3.14.4):

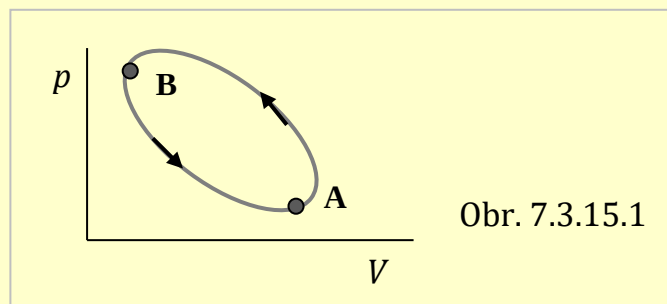
$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

a jej zovšeobecnením napísať vzťah

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0, \quad \text{v limite} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (7.3.15.2)$$

nazývaný **Clausiusova nerovnosť**.

Predpokladajme, že nevratný kruhový dej zobrazený na $p - V$ diagrame začína v bode A a do bodu B sa sústava dostane nevratným procesom. Z bodu B sa do bodu A vráti vo všeobecnosti po inej ceste vratným procesom. Kruhový dej ako celok je potom nevratný.



V súlade s tým môžeme integrál vo vzťahu (7.3.15.2) rozložiť na dve časti:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A \text{ nevr}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B \text{ vr}}^A \frac{dQ}{T} < 0. \quad (7.3.15.3)$$

Podľa definície entropie, druhý integrál predstavuje rozdiel hodnôt entropie sústavy medzi stavmi A a B, t.j.

$$\int_{A \text{ nevr}}^B \frac{dQ}{T} + [S(A) - S(B)] < 0. \quad (7.3.15.4)$$

Ak by v prvej časti deja išlo o adiabatický proces, teda dej v tepelne izolovanej sústave, potom integrál vo vzťahu (7.3.15.4) by sa rovnal nule a teda $S(A) - S(B) < 0$. Z výsledku vyplýva, že pri nevratnom deji v tepelne izolovanej sústave entropia rastie, čo vyjadruje nerovnosť

$$S(A) < S(B). \quad (7.3.15.5)$$

Ak je sústava od okolia úplne izolovaná, neprijíma ani teplo ani prácu, môžu v nej prebiehať iba samovoľné procesy, ktoré nie sú zvonku ovplyvnené. Takéto procesy sú nevratné, nemožno ich chod obrátiť. Napríklad rozpúšťanie cukru vo vode, miešanie rôznych plynov a pod. Ak takéto procesy v izolovanej sústave prebiehajú, entropia sústavy sa zväčšuje. Tento fakt možno doložiť pomocou príkladov.

V príklade (7.3.14.2) bola vypočítaná zmena entropie plynu pri jeho izotermickej expanzii na dvojnásobný objem:

$$\Delta S = aR \ln(V_2/V_1) = aR \ln 2.$$

Entropia plynu vzrástla. Rovnaká zmena v stave plynu nastane po odstránení prepážky rozdeľujúcej nádobu naplnenú plynom na dve rovnaké časti, pričom pred odstránením prepážky všetky molekuly plynu sa nachádzali iba v jednej časti. Po odstránení prepážky molekuly vyplnia aj druhú časť nádoby, ale nezmenia svoju kinetickú

energiu, iba budú narážať na vzdialenejšiu stenu nádoby. Preto sa nezmení teplota, ani vnútorná energia plynu. Ale hustota počtu molekúl a tým aj tlak plynu, poklesnú na polovicu. Zaplnenie druhej polovice nádoby prebieha spontánne, a bez vonkajšieho zásahu sa molekuly už nikdy nezhrmáždia v jednej polovici nádoby. Proces prebehol nevratne. Po odstránení prepážky, po nevratnom procese, plyn má rovnakú vnútornú energiu, ale vyššiu entropiu. Má nižší tlak a preto nie je na konanie práce taký vhodný ako v stlačenom stave.

Ako ďalší príklad nevratného procesu v izolovanej sústave možno uviesť zmiešanie dvoch rovnakých množstiev rovnakej kvapaliny, ale s rôznymi teplotami T_1 a T_2 . Keďže hmotnosti miešaných kvapalín sú rovnaké (m) a majú aj rovnakú hmotnostnú tepelnú kapacitu (c), po zmiešaní sa ich teplota ustáli na priemernej hodnote $T^* = (T_1 + T_2)/2$. Zmiešaním kvapalín sa celková vnútorná energia sústavy nezmení, ale entropia sa zväčší. Zmenu entropie sústavy vypočítame ako súčet zmien jej častí, lebo entropia je extenzitná (aditívna) veličina. Prijaté, či odovzdané teplo vypočítame pomocou vzťahu $dQ = mc dT$, čo dosadíme do vzťahu pre zmenu entropie:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T^*} \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^{T^*} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T^*} \frac{mc dT}{T} + \int_{T_2}^{T^*} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T^*}{T_1} + mc \ln \frac{T^*}{T_2} = \\ &= mc \ln \frac{T^{*2}}{T_1 T_2} = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.\end{aligned}$$

Aj v tomto prípade je zmena entropie kladná, lebo platí

$$\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1.$$

O správnosti tejto nerovnosti sa presvedčíme jej úpravou:

$$T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2 > 4T_1 T_2 \Rightarrow T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 > 0 \Rightarrow (T_1 - T_2)^2 > 0,$$

čo potvrdzuje predpoklad. Preto aj v tomto prípade, pri zmiešaní dvoch kvapalín, keď sa vnútorná energia sústavy ako celku nezmení, zväčší sa jej entropia. Ak sme pred zmiešaním mohli využiť kvapaliny ako zásobníky tepla pri Carnotovom deji, teda na získanie práce, po zmiešaní kvapalín sa táto možnosť stratila. Pritom opäť vyrovňovanie teplôt kvapalín je spontánny proces, stačí kvapaliny k sebe priložiť a tepelnou výmenou časť vnútornej energie teplejšej kvapaliny prejde do chladnejšej kvapaliny. Proces bude prebiehať až do vyrovnania teplôt.

Vzrast entropie termodynamickej sústavy je spojený so zmenšením využiteľnosti jej vnútornej energie na konanie práce. V súvislosti s tým Helmholtz zaviedol ďalšiu termodynamickú stavovú funkciu, dnes známou pod názvom **Helmholtzova voľná energia** (F). Zaviedol ju vzťahom

$$F = U - TS, \quad (7.3.15.6)$$

kde U je vnútorná energia sústavy, T jej termodynamická teplota a S jej entropia. Možno ukázať, že takto zavedená funkcia sa pri izotermickej expanzii plynu znižuje, a jej zmena sa veľkosťou rovná plynom vykonanej práci:

$$dF = dU - TdS - SdT = C_V dT - TdS - SdT .$$

Ak $dT = 0$,

$$dF = -TdS = -T \left(\frac{dQ}{T} \right) = -dQ = -pdV = -dW'. \quad (7.3.15.7)$$

Preto plynom vykonaná práca $dW' = -dF$, t.j. rovná sa úbytku voľnej energie sústavy. Z definičného vzťahu voľnej energie (7.3.15.6) vidno, že zvýšenie entropie pri nezmenenej teplote (pri izotermickom deji) má za následok pokles voľnej energie, t.j. časti vnútornej energie použiteľnej na konanie práce. Keby $T = 0$, alebo $S = 0$, bolo by možné celú vnútornú energiu využiť na konanie práce. Bol by to podobný prípad ako pri Carnotovom deji, ak by chladnejší zásobník tepla mal teplotu $T_2 = 0$. Vtedy by tepelná účinnosť stroja predstavovala 100 %, a nebolo by treba vracať časť tepla chladnejšiemu zásobníku tepla. Takéto prípady, ako bolo už uvedené v časti o entropii, nie sú možné ($\rightarrow$ Nernstova teoréma).

Kontrolné otázky

1. *Kedy je účinnosť Carnotovho stroja vyššia – keď pracuje vratne, alebo nevratne?*
2. *Akým vzťahom sa počíta účinnosť Carnotovho cyklu, keď nie všetky jeho deje sú vratné?*
3. *Ako sa mení entropia izolovaných sústav, keď v nich prebiehajú spontánne procesy?*
4. *Aký význam má Helmholtzova voľná energia?*

DODATKY

D1 Súvislosť medzi Maxwellovou distribučnou funkciou a barometrickým vzorcom

V barometrickom vzorci (7.2.3.1) , ktorý má tvar

$$n = n_o \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right),$$

na ľavej strane vystupuje hustota počtu molekúl, t.j. počet molekúl pripadajúci na jednotku objemu. Veličinu n preto možno napísať ako podiel $n = (\Delta N / \Delta V)$, kde ΔV predstavuje objem, v ktorom sa nachádza ΔN molekúl. Na pravej strane v čitateli exponenta vystupuje potenciálna energia molekuly, ktorá v tomto prípade závisí iba od výškovej súradnice z . Barometrický vzorec prepíšeme do tvaru

$$\frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{\Delta N}{\Delta x \Delta y \Delta z} = n_o \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

a ďalej upravíme

$$\Delta N = n_o \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (a)$$

V Maxwellovej distribučnej funkcii vystupuje namiesto potenciálnej energie kinetická energia. To napovedá, že oba vzťahy sú podobnej povahy, že hlavným kritériom pri obsadzovaní fyzikálnych stavov molekulami je ich energia. Maxwellova distribučná funkcia sa však vzťahuje na iný druh priestoru, nie na priestor polohových súradníc x, y, z , ale na trojrozmerný priestor, v ktorom súradnicovými osami sú súradnice rýchlosti v_x, v_y, v_z . Preto v analógii so vzťahom (a) v prípade rozdelenia molekúl podľa rýchlostí napíšeme:

$$\Delta N_v = K \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \quad (b)$$

kde namiesto n_o teraz figuruje zatiaľ neurčená konštanta K . Súčin $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ má význam malého objemu v abstraktnom priestore, ktorého súradnicové osi predstavujú súradnice vektora rýchlosti molekúl. Ak nás zaujíma distribúcia molekúl podľa veľkosti rýchlosti a nie distribúcia podľa jej zložiek, vtedy je vhodné namiesto súčinu $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ vyjadriť malý objem v abstraktnom priestore rýchlostí výrazom $4\pi v^2 \Delta v$. Tento výraz predstavuje "objem" tenkej guľovej škrupiny v abstraktnom priestore súradníc rýchlosti. Po takejto premene výraz (b) nadobudne tvar

$$\Delta N_v = K 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \Delta v, \quad (c)$$

alebo v limite, keď od Δv prejdeme na dv :

$$dN_v = K 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (d)$$

Výraz (d) sa už veľmi podobá na Maxwellovu distribučnú funkciu. Ak si uvedomíme vzťah (7.2.4.1), podľa ktorého $f(v) = (1/N)(dN/dv)$, môžeme priamo napísať distribučnú funkciu:

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = \frac{K}{N} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = C 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (e)$$

Pri porovnaní výrazu (e) s funkciou (7.2.4.3) zistíme, že výrazy sa líšia už iba konštantami. Zhoda sa dosiahne, keď pre distribučnú funkciu požadujeme, aby sa jej integrál cez všetky rýchlosti rovnal jednotke:

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1. \quad (f)$$

Z tejto podmienky vychádza pre konštantu C hodnota

$$C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}, \quad (g)$$

čím sa dosiahne úplná zhoda s Maxwellovou distribučnou funkciou.

D2 Nové definície jednotiek *mól* a *kelvin*

V roku 2019 bolo sedem základných jednotiek sústavy SI definovaných novým spôsobom, výlučne prostredníctvom presne stanovených hodnôt siedmich fyzikálnych konštánt: frekvencie vyžarovanej atómami cézia, rýchlosti svetla vo vákuu, Planckovej konštanty, elementárneho elektrického náboja, Boltzmannovej konštanty, Avogadrovej konštanty a konštanty svetelnej účinnosti elektromagnetického žiarenia. Z hľadiska termodynamiky sú dôležité nové definície *mólu* – jednotky látkového množstva a *kelvina* – jednotky termodynamickej teploty.

Do mája 2019 sa definícia **mólu**, ako jednotky látkového množstva, opierala o jednotku hmotnosti – kilogram, teraz je definovaný priamo len prostredníctvom počtu jedincov. Podľa doterajšej definície *mól predstavuje taký počet elementárnych entít (atómov, molekúl, iónov, iných častíc alebo špecifikovaných skupín takýchto častíc), ako je atómov v 0,012 kg uhlíka ¹²C*.

Podľa novej definície: *Mól, značka mol, je v SI jednotkou látkového množstva. Jeden mól obsahuje presne $6.02214076 \times 10^{23}$ elementárnych entít. Toto číslo predstavuje pevne stanovenú hodnotu Avogadrovej konštanty N_A , vyjadrenú jednotkou mol^{-1} a nazýva sa Avogadrovo číslo. Látkové množstvo sústavy, značka n , je mierou počtu špecifikovaných elementárnych entít. Elementárnou entitou môže byť atóm, molekula, ión, elektrón, akákoľvek iná častica, alebo špecifikovaná skupina častíc.*

Nová definícia mólu vychádza z jedinej fundamentálnej konštanty, pričom sa zachováva jej doterajšia hodnota. Nevyvoláva zmeny iných jednotiek, ani jednotky atómovej hmotnosti s názvom *dalton*, takže naďalej hmotnosť atómu uhlíka ^{12}C je presne 12 daltonov.

Definícia **kelvinu** bola zmenená podstatne. Podľa doterajšej definície:

kelvin ako jednotka termodynamickkej teploty, je 1/273,16 časť termodynamickkej teploty trojitého bodu vody.

Nová definícia vychádza z presne stanovených hodnôt niekoľkých fundamentálnych konštánt:

kelvin, značka K, je jednotka termodynamickkej teploty v sústave SI. Definovaná je na základe pevne stanovenej hodnoty Boltzmannovej konštanty $k = 1,380649 \times 10^{-23}$, ak je táto vyjadrená jednotkami $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, čo je aj $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, pričom kilogram, meter a sekunda sú definované prostredníctvom konštánt h , c a $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

Treba dodať, že v texte h je Planckova konštanta $h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, c rýchlosť svetla $c = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 \text{ s}^{-1}$ frekvencia žiarenia vysielaného atómami cézia, na základe ktorej je definovaná sekunda.

Jeden kelvin predstavuje takú zmenu termodynamickkej teploty, pri ktorej sa tepelná energia kT zmení o $1,380649 \times 10^{-23} \text{ J}$ (joulov). Novou definíciou sa nezmenila teplota trojitého bodu vody, nie je však pevne stanovenou hodnotou, ale je určená s neurčitosťou $T_{3B} = 273,1600(1)$.

SÚHRN VZŤAHOV

stavová rovnica ideálneho plynu

$$pV = \nu RT, \quad p = nk_B T$$

Boyleov –Mariottov zákon

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p V = \text{konšt.}$$

Gay-Lussacov zákon

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = V/T = \text{konšt.}$$

Charlsov zákon

$$p_1/T_1 = p_2/T_2 = p/T = \text{konšt.}$$

stredná kvadratická rýchlosť molekúl

$$v_s = \frac{1}{N} \sqrt{(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)}$$

$$v_s = \sqrt{3k_B T/m}$$

stredná kinetická energia molekúl

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$$

tlak plynu na steny nádoby

$$p = \frac{2}{3} n \varepsilon$$

vnútorná energia jedného mólu ideálneho jednoatómového plynu

$$U_M = \frac{3}{2} RT$$

tepelná kapacita jedného mólu ideálneho jednoatómového plynu

$$C = \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2} R$$

barometrický vzorec

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right)$$

Maxwellova distribučná funkcia

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

najpravdepodobnejšia rýchlosť molekúl

$$v_n = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

práca plynu

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

práca plynu pri izobarickom deji

$$W' = p(V_2 - V_1)$$

práca plynu pri izotermickom deji

$$W' = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

prvý zákon termodynamiky

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W, \quad \oint dU = 0$$

definícia tepelnej kapacity	$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$
tepelná kapacita pri konštantnom objeme	$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$
tepelná kapacita pri konštantnom tlaku	$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dH}{dT}$
Mayerov vzťah	$C_p = C_V + aR$
entalpia	$H = U + pV$
súvislosti stavových parametrov pri adiabatickom deji	$pV^\kappa = \text{konšt.}, \quad TV^{(\kappa-1)} = \text{konšt.}$
práca pri adiabatickom deji	$W' = \frac{1}{\kappa-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$ $W' = -C_V (T_2 - T_1)$
účinnosť Carnotovho stroja	$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$
zmena entropie	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$
Clausiusova nerovnosť	$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0, \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$
Helmholtzova voľná energia	$F = U - TS$

SLOVNÍK

absolútne nulová teplota, absolútna nula – začiatok termodynamickej teplotnej stupnice, na ktorej predstavuje teplotu 0 K, podľa Celziovej teplotnej stupnice teplotu $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$; teplota, ktorá sa podľa tretieho zákona termodynamiky nedá dosiahnuť

absolútna teplota – staršie pomenovanie termodynamickej teploty, ktoré sa v súčasných medzinárodných normách veličín a jednotiek už nepoužíva

adiabata – krivka v stavovom diagrame, vyjadrujúca vzájomnú závislosť stavových parametrov pri adiabatickom deji

adiabatický dej – (adiabatická zmena stavu) dej, pri ktorom je termodynamická sústava tepelne izolovaná, neprijíma a ani neodovzdáva teplo, ale prácu áno

atómová jednotka hmotnosti (u) – jednotka hmotnosti používaná v atómovej fyzike, rovnajúca sa $1/12$ hmotnosti atómu ^{12}C ; $1\text{ u} \cong 1,66 \times 10^{-27}\text{ kg}$

barometrický vzorec – vzťah vyjadrujúci závislosť hustoty počtu molekúl od nadmorskej výšky za idealizovaných podmienok nemeňiacej sa teploty a tiažového zrýchlenia s rastúcou výškou

Boltzmannova konštanta (k_B) – podiel molárnej plynovej konštanty a Avogadrovej konštanty: $k_B = (R/N_A) \cong 1,38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$

Boylov – Mariottov zákon – zákon, podľa ktorého súčin tlaku a objemu daného množstva plynu sa nemení, pokiaľ sa nemení jeho teplota

Carnotov kruhový dej – hypotetický kruhový dej pozostávajúci zo štyroch vratných dejov – izotermickej expanzie, adiabetickej expanzie, izotermickej kompresie a adiabetickej kompresie; ide o optimálny dej na výpočet účinnosti tepelného stroja

Celziova teplota ($^{\circ}\text{C}$) – teplota vyjadrená podľa Celziovej teplotnej stupnice

Celziova teplotná stupnica – teplotná stupnica, ktorej dva základné body sú teplota topenia ľadu a teplota varu vody, obidva pri normálnom atmosférickom tlaku, ktorým sú priradené Celziove teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, resp. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Clausiusova nerovnosť – vzťah, podľa ktorého súčet (integrál) termodynamickou sústavou prijatých elementárnych množstiev tepla, vydelených príslušnou termodynamickou teplotou, je v rámci kruhového deja vždy záporný, v krajnom prípade, ak ide o výlučne vratné procesy, sa rovná nule

Daltonov zákon o parciálnych tlakoch – zákon, podľa ktorého tlak zmesi plynov v nádobe sa rovná súčtu parciálnych tlakov jednotlivých plynov

druhý zákon termodynamiky – zákon vyjadrujúci všeobecnú tendenciu samovoľného prechodu tepla len z teplejšieho telesa na chladnejšie a nie naopak; s tým súvisí nemožnosť úplného využitia (100%) tepla odobratého tepelnému zásobníku na konanie práce pri kruhovom deji

entropia (S) – veličina charakterizujúca stav termodynamickej sústavy (stavová veličina), ktorej prírastok sa rovná podielu tepla prijatého sústavou vratným procesom a termodynamickej teploty, pri ktorej bolo teplo prijaté: $dS = dQ/T$; entropia sa považuje za mieru neusporiadanosti termodynamickej sústavy – pri zväčšovaní neusporiadanosti entropia rastie; jednotka: joule na kelvin (J/K)

Gay-Lussacov zákon – zákon platný pri ideálnych plynoch, podľa ktorého podiel objemu a termodynamickej teploty daného množstva plynu sa nemení, pokiaľ sa nemení tlak plynu; objem plynu sa vtedy s rastúcou teplotou zväčšuje lineárne

Helmholtzova voľná energia (F) – stavová veličina, definovaná ako rozdiel vnútornej energie sústavy U a súčinu termodynamickej teploty s entropiou: $F = U - TS$

hustota počtu molekúl (n) – počet molekúl pripadajúci na jednotku objemu

Charlsov zákon – zákon platný pri ideálnych plynoch, podľa ktorého podiel tlaku a termodynamickej teploty daného množstva plynu pri stálom objeme sa nemení; tlak plynu sa vtedy s rastúcou teplotou zväčšuje lineárne

izobara – krivka (čiara) v stavovom diagrame, vyjadrujúca vzájomnú závislosť stavových parametrov diagramu pri izobarickom deji

izobarický dej – termodynamický dej, ktorý prebieha pri stálom tlaku

izochora – krivka (čiara) v stavovom diagrame, vyjadrujúca vzájomnú závislosť stavových parametrov diagramu pri izochorickom deji

izochorický dej – dej, pri ktorom sa objem termodynamickej sústavy nemení

izolovaná sústava – termodynamická sústava, ktorá si s okolím nevymieňa energiu, a teda neprijíma, ani neodovzdáva teplo, či prácu

izoterma – krivka (čiara) v stavovom diagrame, vyjadrujúca vzájomnú závislosť stavových parametrov diagramu pri izotermickom deji

izotermický dej – dej, pri ktorom sa teplota termodynamickkej sústavy nemení.

kalória (cal)– historická jednotka množstva tepla, ktoré podľa definície bolo potrebné na zohriatie 1 gramu vody zo 14,5 °C na 15,5 °C; už nie je legálnou jednotkou; vzťah k jednotke joule: $1\text{ cal} = 4,1868\text{ J}$

kalorimetria – disciplína, ktorá sa zaoberá meraním tepla

kinetická teória látok – teória vysvetľujúca makroskopické vlastnosti látok (tlak plynu v nádobe, Brownov pohyb,...) neustálym náhodným pohybom ich atómov a molekúl

kruhový dej – dej, pri ktorom sa termodynamická sústava vráti do východiskového stavu, takže začiatkový a konečný stav sústavy sú totožné; záznam deja v stavovom diagrame má tvar uzavretej krivky

látkové množstvo (n) – veličina, ktorá je mierou množstva látky vyjadreného počtom jej častíc, jedna zo siedmich základných veličín sústavy SI; v medzinárodných normách sa označuje písmenom n ; jednotkou látkového množstva je mól (značka mol, – s krátkym o).

Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlosti – štatistický zákon platný v ustálenom (rovnovážnom) stave plynu, vyjadrený Maxwellovou distribučnou funkciou; umožňuje vypočítať, aké percento molekúl určitého plynu sa pri danej teplote pohybuje rýchlosťami z istého intervalu rýchlostí, aj najpravdepodobnejšiu rýchlosť molekúl

Mayerov vzťah – vzťah vyjadrujúci súvislosť medzi molárnymi tepelnými kapacitami sústavy pri konštantnom objeme a pri konštantnom tlaku

Medzinárodná Kelvinova stupnica – teplotná stupnica zhodná s termodynamickou teplotnou stupnicou, odlišujúca sa len realizáciou, a to pomocou medzinárodne dohodnutých pevných bodov (teplôt topenia veľmi čistých chemických prvkov), určením meradiel a meraním medzi týmito teplotami; dá sa ľahšie realizovať a reprodukovať ako termodynamická teplotná stupnica

mól – názov jednotky látkového množstva v sústave SI; značka mol (s krátkym o)

molárna hmotnosť (M) – hmotnosť jedného mólu chemicky čistej látky; jednotka: kg/mol

molárna plynová konštanta (R) – konštanta vystupujúca v stavovej rovnici ideálneho plynu; $R = 8,3145\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

najpravdepodobnejšia rýchlosť molekúl – rýchlosť zodpovedajúca maximu Maxwellovej distribučnej funkcie; rýchlosťami blízkymi tejto rýchlosti sa pohybuje najvyššie percento molekúl

nevratný dej – termodynamický dej, ktorý nemá charakter →vratného deja

parciálny tlak – tlak v nádobe vyvolaný jednou zo zložiek zmesi plynu, rovnajúci sa tlaku, ktorý by v nádobe spôsobila príslušná zložka, keby v nádobe bola samotná, bez ostatných zložiek

pascal (Pa) – jednotka tlaku v sústave SI, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

práca plynu (W') – veličina zhodná s mechanickou prácou, vyjadrená pomocou zmeny objemu plynu; za kladnú sa považuje vtedy, keď sa objem plynu zväčšuje

prvý zákon termodynamiky – empirický zákon vyjadrujúci zachovanie vnútornej energie termodynamickej sústavy pri nemeniacom sa jej stave; veľkosť vnútornej energie sa môže zmeniť prijatím (odovzdaním) práce, tepla alebo počtu častíc

relatívna atómová hmotnosť – bezrozmerná veličina definovaná ako podiel hmotnosti atómu a jednej dvanástiny hmotnosti atómu ^{12}C ; číselne sa rovná hmotnosti atómu vyjadrenej pomocou jednotky atómovej hmotnosti

stavová rovnica ideálneho plynu – rovnica, ktorá udáva vzťah medzi tlakom, objemom, termodynamickou teplotou a látkovým množstvom ideálneho plynu

stavové veličiny (stavové parametre) – fyzikálne veličiny charakterizujúce stav uvažovanej termodynamickej sústavy, napr. objem, teplota, vnútorná energia

stavové parametre – pozri stavové veličiny

stavový diagram – diagram znázorňujúci vzájomnú závislosť stavových veličín látky; najčastejšie sa používa diagram p - V , ktorého súradnicové osi predstavujú objem V a tlak p ako parametre

stredná kinetická energia molekúl – aritmetický priemer kinetických energií daného súboru molekúl

stredná kvadratická rýchlosť molekúl – druhá odmocnina z aritmetického priemeru kvadrátov rýchlostí daného súboru molekúl

stredná rýchlosť molekúl – aritmetický priemer veľkosti rýchlostí daného súboru

molekúl

stredná voľná dráha molekúl – priemerná vzdialenosť medzi dvomi po sebe nasledujúcimi zrážkami molekuly

tepelná kapacita (C) – veličina definovaná ako podiel sústave dodaného tepla a zmeny teploty sústavy, ktorá tým bola vyvolaná; jednotka: joule na kelvin (J/K)

tepelná výmena – proces prebiehajúci medzi dvomi sústavami s rôznymi teplotami, pri ktorom sa prijíma resp. odovzdáva energia vo forme tepla; energiu si pri nej zrážkami vymieňajú neusporiadane sa pohybujúce častice týchto dvoch sústav

tepelne izolovaná sústava – termodynamická sústava, ktorá od okolia teplo neprijíma, ani ho neodovzdáva; môže však prijímať alebo konať prácu

teplo (Q) – energia, ktorá sa medzi termodynamickými sústavami vymieňa prostredníctvom tepelnej výmeny, teda mikroskopických dejov – zrážok molekúl týchto sústav, nie makroskopickou prácou, t.j. zmenou objemu sústav; je mierou zmeny vnútornej energie termodynamickej sústavy, keď sa pritom nekoná práca; jednotka: joule (J).

teplota – fyzikálna veličina, v termodynamike slúžiaca ako jeden zo stavových parametrov, pôvodne zavedená na základe dohodnutých pevných bodov (teplota topenia, teplota varu) a niektorej vlastnosti látok (teplotnej rozťažnosti, zmene elektrického odporu a pod.); nezávisle od druhu látky bola zavedená termodynamická teplota

termodynamická rovnováha – stav termodynamickej sústavy, pri ktorom už neprebiehajú zmeny jej stavových veličín

termodynamická sústava – súbor objektov (makroskopických, aj mikroskopických) považovaných za jeden celok, ktoré si navzájom, alebo s okolitými objektmi, môžu vymieňať energiu alebo častice

termodynamická teplota – teplota určená na základe termodynamickej teplotnej stupnice; jednotka kelvin (K)

termodynamická teplotná stupnica – teplotná stupnica zavedená pomocou druhého zákona termodynamiky, využívajúca na určenie teploty meranie účinnosti Carnotovho ideálneho stroja, ktorý pracuje medzi určenou teplotou a trojitým bodom vody, ktorému je priradená termodynamická teplota 273,16 K

termodynamika – vedná disciplína, ktorá sa zaoberá všeobecnými zákonitosťami makroskopických sústav, pričom prihliada najmä na vlastnosti a procesy súvisiace so zmenami energie podmienenými tepelnou výmenou; nevšima si atómovú a molekulovú štruktúru sústav

tlak (p) – podiel veľkosti sily pôsobiacej v danom mieste na malú plošku a jej plošného obsahu; v termodynamike dôležitá stavová veličina; jednotka tlaku: pascal (Pa), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

tretí zákon termodynamiky – zákon vyjadrujúci experimentálnu skutočnosť, že nie je možné ochladiť látku (termodynamickú sústavu) na absolútne nulovú teplotu

účinnosť tepelného stroja (η) – bezrozmerná veličina, definovaná ako podiel práce vykonanej periodicky pracujúcim tepelným strojom počas jedného cyklu a tepla dodaného stroju v etape expanzie pracovného plynu

uzavretá sústava – termodynamická sústava, ktorá si s okolím nevymieňa častice

vnútorná energia plynu (U) – pri ideálnom plyne súčet kinetických energií všetkých molekúl uvažovaného množstva plynu; v reálnych sústavách treba do vnútornej energie zahrnúť aj potenciálne energie súvisiace so vzájomným pôsobením molekúl

vratný dej – ideálny termodynamický dej, ktorého chod možno ľubovoľne malou zmenou určitých vonkajších podmienok zmeniť na opačný; na stavovom diagrame sa to prejaví zmenou smeru pohybu bodu znázorňujúceho stav sústavy po tej istej krivke; aj výmena energie či počtu častíc s okolím je vtedy vratná

zákony termodynamiky → pozri prvý, druhý a tretí zákon termodynamiky

ÚLOHY

Kinetická teória plynov

1. Stredná kvadratická rýchlosť molekúl čistého plynu $v_s = 600$ m/s. Akým tlakom p pôsobí tento plyn na steny nádoby s objemom $V = 250$ dm³, ak celková hmotnosť plynu v nádobe $m_p = 0,3$ kg ?

Výsledok: $p = (1/3)(m_p/V) v_s^2 = 1,44 \times 10^5$ Pa .

2. Aký objem V_1 pripadá na jednu molekulu ideálneho plynu pri teplote $t_1 = 0$ °C a bežnom atmosférickom tlaku $p_1 = 1 \times 10^5$ Pa ? Na základe výsledku odhadnite priemernú vzdialenosť d medzi molekulami.

Výsledok: $V_1 = 3,77 \times 10^{-26}$ m³ , $d \cong 3,4 \times 10^{-9}$ m .

3. Tri móly plynu mali pri teplote $t_1 = 50$ °C tlak $p_1 = 2 \times 10^5$ Pa. Pri stálom tlaku sa zmenšil jeho objem na polovicu. Vypočítajte jeho začiatkový objem V_1 , pomer hustoty počtu molekúl n_1/n_2 a príslušný pomer vnútorných energií U_1/U_2 na začiatku a na konci deja.

Výsledok: $V_1 = 4 \times 10^{-2}$ m³, $n_1/n_2 = 1/2$, $U_1/U_2 = 2$.

4. V prvej nádobe s objemom V_1 sa nachádza ideálny plyn, ktorý má tlak p_1 . V druhej nádobe je rovnaký plyn, s parametrami p_2 a V_2 . V oboch nádobách je rovnaká teplota. Aký tlak p sa ustáli v nádobách po ich prepojení?

Výsledok: $p = (p_1 V_1 + p_2 V_2) / (V_1 + V_2)$

Stavová rovnica

5. V električke je približne 100 m³ vzduchu. Keby to bol iba dusík, koľko mólov by ho tam bolo pri teplote $t_1 = 27$ °C a tlaku $p_1 = 10^5$ Pa a aká by bola jeho celková hmotnosť m ? Akou rýchlosťou v_p by molekuly najčastejšie narážali na steny električky? Molárna hmotnosť dusíka $M_{N_2} = 28$ g/mol .

Výsledok: $a = (pV)/RT \cong 4000$ mol, $m \cong 110$ kg , $v_p \cong 420$ m/s .

6. Plyn s molárnou hmotnosťou $M = 28$ g/mol má pri teplote $T_o = 0$ °C a tlaku $p_o = 10^5$ Pa objem $V_o = 50$ dm³. Vypočítajte hmotnosť tohto plynu! (molárna plynová konštanta $R = 8,314$ J·K⁻¹·mol⁻¹)

Výsledok: $m = (p_o V_o M) / (RT_o) = 61,68$ g .

7. Štyri móly ideálneho plynu mali na začiatku deja tlak $p_1 = 2 \times 10^5$ Pa, a objem $V_1 = 50 \text{ dm}^3$. Izobaricky sme zväčšili jeho objem na 1,5 násobok. Vypočítajte teplotu plynu T_1 na začiatku deja a teplotu T_2 na konci deja!

Výsledok: $T_1 = 301 \text{ K}$, $T_2 = 450 \text{ K}$.

8. Tri móly plynu ($a_1 = 3 \text{ mol}$) boli uzavreté v nádobe pri tlaku $p_1 = 3 \times 10^5$ Pa a teplote okolia $t_1 = 27^\circ \text{C}$. Nádobu sme na chvíľu otvorili, aby sa tlak v nádobe vyrovnal s tlakom vzduchu ($p_2 = 10^5$ Pa). Rýchlú expanziu plynu možno považovať za adiabatickú. Koľko mólov plynu (a_2) zostalo v nádobe a akú teplotu t_2 nadobudol plyn ihneď po expanzii? Poissonova konštanta plynu $\kappa = 1,4$.

Výsledok: $V_2 = V_1 3^{1/\kappa}$, $a_2 = a_1 / (3^{1/\kappa}) = 1,37 \text{ mol}$, $t_2 = -54^\circ \text{C}$.

9. Isté množstvo plynu bolo pri konštantnom tlaku zohriate o 1 K , pričom jeho objem vzrástol o $(1/273)$ časť pôvodného objemu. Aká bola pôvodná teplota plynu vyjadrená v Celziovovej a v termodynamicknej teplotnej stupnici?

Výsledok: $T_1 = 273 \text{ K}$, $t_1 = 0^\circ \text{C}$.

10. V tlakovej nádobe sa nachádza dusík, ktorý pri teplote $t_1 = 21^\circ \text{C}$ je pod tlakom $p_1 = 80 \times 10^5$ Pa. Pri akej teplote t_2 by bol v nádobe tlak polovičný, ak predpokladáme, že nádoba s teplotou nemení svoj objem?

Výsledok: $T_2 = T_1(p_2/p_1)$, $t_2 = -126^\circ \text{C}$.

11. Ideálny plyn v tlakovej nádobe s objemom $V_1 = 25$ litrov je pri teplote $t_1 = 21^\circ \text{C}$ po tlakom 40×10^5 Pa. Koľko mólov plynu treba z nádoby vypustiť, aby pri teplote $t_2 = 60^\circ \text{C}$ zostal v nádobe pôvodný tlak?

Výsledok: $\Delta a = (p_1 V_1 / R)[(1/T_1) - (1/T_2)] = 4,8 \text{ mol}$

12. V prvej nádobe s objemom V_1 sa nachádza ideálny plyn, ktorého tlak je p_1 a teplota T_1 . V druhej nádobe je rovnaký ideálny plyn s parametrami p_2 , V_2 , T_2 . Aký bude tlak p a teplota T po prepojení nádob a ustálení stavu?

Výsledok: $p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}$, $T = \frac{a_1 T_1 + a_2 T_2}{a_1 + a_2}$, $a_1 = \frac{p_1 V_1}{R T_1}$

13. Stav ideálneho plynu sa mení tak, že objem rastie lineárne s tlakom: $V = kp$. Ako v takomto prípade závisia tlak a objem od teploty plynu?

Výsledok: $p = k_1 \sqrt{T}$, $V = k_2 \sqrt{T}$

14. Ponorka plávajúca v hĺbke 30 m pod hladinou, kde tlak vody $p_1 = 3 \times 10^5$ Pa, sa dostane na povrch iba ak z nádrží vytlačí minimálne 20 m^3 vody. Voda a vzduch v nádrži majú teplotu okolitej vody $t_1 = 5^\circ \text{C}$. Na vytlačenie vody sa používa stlačený vzduch, ktorý má v ponorke teplotu 20°C a tlak 150×10^5 Pa. Aký objem vzduchu V_1 je potrebný na vytlačenie uvedeného objemu vody z nádrže?

Výsledok: $V_1 = (p_2 V_2 T_1) / (p_1 T_2 - p_2 T_2) \approx 0,43 \text{ m}^3$.

Termodynamika

15. Štyri móly plynu izotermicky zmenili svoje stavové parametre zo začiatočných hodnôt $p_1 = 6 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ na $p_2 = p_1/3$. Vypočítajte začiatočný objem V_1 , objem V_2 po expanzii, prácu W' ktorú plyn vykonal a koľko tepla Q bolo potrebné plynu dodať.

Výsledok: $V_1 = 0,0166 \text{ m}^3$, $V_2 = 3V_1 = 0,0499 \text{ m}^3$, $W' = Q = aRT_1 \cdot \ln 3 = 10\,961 \text{ J}$.

16. Tri móly plynu s teplotou $T_1 = 300 \text{ K}$ a objemom $V_1 = 20 \text{ dm}^3$, adiabaticky stlačíme na $1/5$ pôvodného objemu. Vypočítajte začiatočný tlak plynu p_1 , akú prácu W museli pritom vykonať vonkajšie sily, aká bola pritom zmena vnútornej energie plynu ΔU a aká bola teplota plynu T_2 na konci deja ($\kappa = 1,4$).

Výsledok:

$$p_1 = (3RT_1)/V_1 = 3,74 \times 10^5 \text{ Pa}, W = 16904 \text{ J}, \Delta U = W, T_2 \cong T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1}.$$

17. Plyn s hmotnosťou $m = 10,6 \text{ g}$ mal na začiatku deja tlak $p_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ a teplotu $T_1 = 290 \text{ K}$. Izotermicky bol stlačený na $p_2 = 3p_1$, pričom vonkajšie sily vykonali prácu $W = 10^3 \text{ J}$. Aký objem V_1 mal plyn na začiatku a aká je jeho molárna hmotnosť M ? (Molárna plynová konštanta $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Výsledok: $V_1 = W/(p_1 \ln 3) = 4,55 \text{ dm}^3$, $M = (mRT_1)/(p_1 V_1) = 28 \text{ g/mol}$.

18. Vzduch, ktorý mal na začiatku stavové parametre $T_1 = 310 \text{ K}$, $p_1 = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$, adiabaticky zväčšil svoj pôvodný objem $V_1 = 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ na $V_2 = 4 V_1$. Vypočítajte tlak p_2 a teplotu T_2 na konci deja, ako aj príslušnú zmenu vnútornej energie ΔU ! Poissonova konštanta plynu $\kappa = 1,4$.

Výsledok: $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1} = 178 \text{ K}$, $p_2 = 4,3 \times 10^4 \text{ Pa}$,
 $\Delta U = (p_2 V_2 - p_1 V_1)/(\kappa - 1) = -1280 \text{ J}$.

19. Tri móly plynu mali na začiatku deja teplotu $T_1 = 350 \text{ K}$ a objem $V_1 = 5 \text{ dm}^3$. Adiabaticky bol stlačený na $1/2$ pôvodného objemu. Akú prácu W' vykonal plyn pri tomto stlačení? Akú teplotu T_2 mal plyn po stlačení? Poissonova konštanta plynu $\kappa = 1,4$.

Výsledok: $W' = (p_1 V_1 - p_2 V_2)/(\kappa - 1) = -6973 \text{ J}$, $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1} = 462 \text{ K}$.

20. Tri móly plynu, ktorý mal teplotu $T_1 = 350 \text{ K}$ a tlak $p_1 = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, sme nechali izotermicky expandovať, až kým jeho tlak klesol na $p_2 = p_1/2$. Akú prácu W' plyn pritom vykonal a koľko tepla Q_1 sme mu dodali? O koľko kelvinov (ΔT) by po prijatí takéhoto množstva tepla stúpila teplota jedného litra vody?

Výsledok: $W' = aRT_1 \ln 2 = 6051 \text{ J}$, $Q_1 = W'$, $\Delta T = 1,44 \text{ K}$.

21. Plynu s hmotnosťou m_1 , začiatočným tlakom p_1 a objemom V_1 sme dodali teplo Q_1 . Tlak plynu sa pritom nezmenil, ale objem sa zdvojnásobil. Molárna hmotnosť plynu je M . Vypočítajte začiatočnú teplotu plynu T_1 , prácu plynu W' , zmenu vnútornej energie ΔU , a tepelnú kapacitu pri konštantnom objeme C_V .

$$\text{Výsledok: } T_1 = \frac{Mp_1V_1}{m_1R}, \quad W' = p_1V_1, \quad \Delta U = Q_1 - p_1V_1, \quad C_V = \frac{Q_1 - p_1V_1}{T_1}.$$

22. Dva móly ideálneho plynu mali na začiatku teplotu $t_1 = 27^\circ\text{C}$ a tlak $p_1 = 2 \times 10^5$ Pa. Pri konštantnom tlaku sa objem plynu zväčšil na dvojnásobok. Koľko tepla Q_1 bolo treba plynu dodať? Aká bola konečná teplota plynu t_2 ? Tepelná kapacita plynu pri konštantnom objeme $C_V = (3/2)aR$.

$$\text{Výsledok: } Q_1 = C_V \Delta T + p \Delta V = 12\,483 \text{ Js}, \quad t_2 = 327^\circ\text{C}.$$

23. Kompresor pri každom zdvihu piesta nasaje $V_0 = 3 \text{ dm}^3$ vzduchu s teplotou $t_0 = -5^\circ\text{C}$ a vtlačí ho do nádoby s objemom $V_1 = 1,6 \text{ m}^3$. V nádobe sa udržiava stála teplota $t_2 = 25^\circ\text{C}$. Koľko zdvihov piesta (n) je potrebných, aby tlak vzduchu v nádobe vzrástol z atmosférického tlaku $p_0 = 10^5$ Pa na päťnásobok?

$$\text{Výsledok: } n = 4(T_0V_1)/(T_1V_0) = 1919.$$

24. Koľko kilogramov kyslíka O_2 sa nachádza v tlakovej nádobe s objemom $V_1 = 15 \text{ dm}^3$, keď po naplnení pri $t_1 = 20^\circ\text{C}$ tlak dosiahol hodnotu $p_1 = 150 \times 10^5$ Pa? Molárna hmotnosť kyslíka $M = 32 \text{ g/mol}$.

$$\text{Výsledok: } m = (Mp_1V_1)/RT_1 = 2,95 \text{ kg}.$$

25. Tlaková nádoba s objemom $V_1 = 20 \text{ dm}^3$ je naplnená kyslíkom (chápeme ho ako ideálny plyn), ktorý má tlak $p_1 = 1 \times 10^7$ Pa a teplotu $t_1 = 20^\circ\text{C}$. Koľko tepla Q_1 treba plynu dodať, aby sa zohrial na 40°C ? Ako sa pritom zmení jeho vnútorná energia U ? Molárna tepelná kapacita kyslíka pri konštantnom objeme $C_V = (5/2)R$.

$$\text{Výsledok: } Q_1 = \Delta U = \frac{5p_1V_1\Delta T}{2T_1} = 34,1 \text{ kWs}.$$

26. Ako sa zmenila entropia troch mólov dvojatómového plynu, ktorý izobaricky zväčšil svoj objem na dvojnásobný, a to z počiatočných hodnôt $p_1 = 2 \times 10^5$ Pa, $T_1 = 300 \text{ K}$? Tepelná kapacita dvojatómového plynu $C_V = (5/2)aR$.

$$\text{Výsledok: } S_2 - S_1 = (5/2)aR \ln 2 = 43,2 \text{ J/K} > 0$$

27. Ako sa zmenila entropia 5 mólov jednoatómového ideálneho plynu, ktorému pri konštantnom objeme poklesol tlak na polovicu? Začiatočná teplota $T_1 = 300 \text{ K}$, tepelná kapacita pri konštantnom objeme $C_V = (3/2)aR$.

$$\text{Výsledok: } S_2 - S_1 = (3/2)aR \ln(0,5) = -43,2 \text{ J/K} < 0.$$

Zoznam použitej literatúry v zošitkoch

Učebnice

- Ilkovič D.: Vektorový počet, JČMF + Přírodovědecké nakladatelství, Praha 1950
Garaj J.: Základy vektorového počtu, SVTL, 1957
Ilkovič D.: Fyzika I, II, 4. vydanie, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1968
Horák Z, Krupka F.: Fyzika, SNTL Praha, ALFA Bratislava, 1976
Veis Š., Martišovits V., Maďar J.: Mechanika a molekulová fyzika,
ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1978
Štrba A.: Optika, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1979
Čičmanec P.: Elektrina a magnetizmus, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1980
Hajko V., Daniel-Szabó J.: Základy fyziky, VEDA, Bratislava 1980
Krempaský J.: Fyzika, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1982
Čulík F., Noga M.: Úvod do statist. fyziky a termodynamiky, ALFA, Bratislava 1982
Kvasnica J.: Teorie elektromagnetického pole, Academia, Praha 1985
- Friš S. E., Timoreva A.V.: Kurs obščej fiziki I, II, III, GITTL, Moskva 1951
The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley Publ. Comp. London 1964
Javorskij B. M., Detlaf A. A.: Príručka fyziky, SVTL, Bratislava 1965
Beiser A.: Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha 1975
Saveljev I.V.: Kurs obščej fiziki I, II, Nauka, Moskva 1977, 1988
Dobrinski -Krakau -Vogel: Physik fuer Ingenieure, Teubner Verl., Stuttgart 1993
Halliday D., Resnick R.: Fundamentals of Physics, John Wiley, New York 1986

Zbierky príkladov

- Sacharov D. I., Kosminkov I.S.: Sbornik zadač po fizike, Učpedgiz, Moskva 1952
Hajko V. a kol.: Fyzika v príkladoch, 4. vydanie, ALFA, Bratislava 1971
Lindner H.: Riešené úlohy z fyziky, ALFA, Bratislava 1973
Saveljev I. V.: Sbornik voprosov i zadač po obščej fizike, Nauka, Moskva 1982
Krempaský a kol.: Fyzika - Príklady a úlohy, STU, Bratislava 1989, 2000

Iné zdroje

- Garaj a kol.: Fyzikálna terminológia, SPN Bratislava, 1987
Tilich J. a kol.: Slovník školské fyziky, SPN Praha, 1988
Mechlová E., Košťál K.: Výkladový slovník fyziky, Prometheus Praha 1999
Norma STN ISO 31 – Veličiny a jednotky, SÚTN Bratislava, 1997

Ivan Červeň: Fyzika po kapitolách, časť 7.
Tepelný pohyb, termodynamika

Vydala Slovenská technická univerzita v Bratislave
vo vydavateľstve STU SPEKTRUM v roku 2020

ISBN 123456789