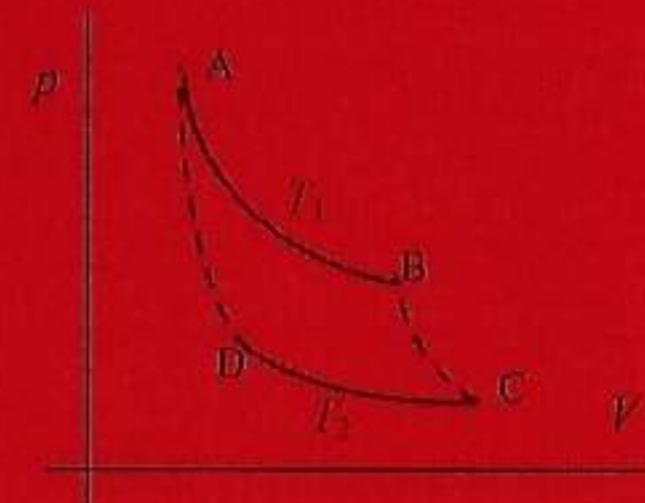


Súbor zošitkov základného kurzu fyziky

- 1 Vektory
- 2 Kinematika
- 3 Dynamika hmotného bodu
- 4 Dynamika sústavy hmotných bodov a telesa
- 5 Gravitačné pole, hydromechanika
- 6 Kmitanie a vlnenie
- 7 Tepelný pohyb, termodynamika
- 8 Elektrostatické pole
- 9 Elektrický prúd
- 10 Magnetické pole
- 11 Elektromagnetické pole
- 12 Optika
- 13 Kvantové javy

7



Ivan Červeň

FYZIKA PO KAPITOLÁCH

Tepelný pohyb, termodynamika

ISBN 978-80-227-2669-6

STU
SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA

Ivan Červeň

FYZIKA PO KAPITOLÁCH

Tepelný pohyb, termodynamika

Slovenská technická univerzita v Bratislave

2007

Publikácia vychádza v rámci rozvojového projektu

„Budovanie dištančného a elektronického vzdelávania
na FEI STU“

7

TEPELNÝ POHYB, TERMODYNAMIKA

Predmetom tejto kapitoly je opis mikroskopického pohybu molekúl (atómov), najmä v plynoch, a jeho súvislosti s makroskopickými vlastnosťami plynov, prípadne sústav pozostávajúcich z veľkého počtu molekúl. Prvou časťou sa zaobrá **Kinetická teória plynov**, druhou **Termodynamika**. Pomocou pohybu molekúl je v kapitole vysvetlený tlak plynu na steny nádoby v ktorej je uzavorený, a zavedená vnútorná energia plynu, ako súčet kinetických energií jeho molekúl. Ďalej je opísané rozdelenie molekúl podľa ich energií - najprv potenciálnej potom aj podľa kinetickej, čo je už rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi - Maxwellovo rozdelenie. V časti o termodynamike sú uvedené tri termodynamické zákony týkajúce sa vnútornej energie plynov, všeobecnejšie termodynamických sústav. Opísaná je ekvivalencia práce a tepla z hľadiska možných zmien vnútornej energie termodynamických sústav, 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 samovoľne prebiehajúcich procesov. Po opise strojov využívajúcich teplo na prácu je opísaná aj opačná činnosť - ako pracajú chladničky a tepelné čerpadlá, pomocou ktorých možno vykurovať priestory ešte lacnejšie než priamou spotrebou elektrickej energie v elektrických piečkach.

Potrebné vedomosti

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

© Doc. RNDr. Ivan Červeň, CSc.

Recenzenti: Prof. RNDr. Ing. Daniel Klúvanec, CSc.
Prof. RNDr. Stanislav Ondrejka, DrSc.

ISBN 978-80-227-2669-6

7.1 Základné pojmy a vzťahy

Významným pojmom v termodynamike je **termodynamická sústava**. Myslí sa tým ľahovoľné telo alebo sústava čiel (rôzneho skupenstva), o ktorých stav sa zaujíname. 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 časťice) a **teplne izolovaná** (s okolím si nevymieňa teplo). Vždy však ide o objekty pozostávajúce z extrémne veľkého počtu časťíc (molekúl, atómov).

KPúčové slová

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

7.1.1 Základné veličiny

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

Historicky dôležitou jednotkou vyjadrujúcou počet časťíc je **mól**. V SI je to jednotka jednej zo siedmich základných veličín, nazývanej **látkové množstvo** a je vyjadrená **Avogadrovoj konštantou**:

$$N_A = 6,022\,136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (7.1.1)$$

To znamená, že jeden mól predstavuje látkové množstvo, ktoré obsahuje počet časťíc (molekúl, atómov, elektrónov a ď.) vyjadrený Avogadrovoj konštantou.

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

$$1 \text{ u} = 1,660\,540 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \quad (7.1.2)$$

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 sa však časť hmotnosti bunklónov (t.j. protónov a neutrónov) zužitkuje na väzbovú energiu, tukže hmotnosť atómu sa nerovná celočíselnému násobku jednotky u počtom bunklónov v jadre atómu, ale je to menšie číslo. Hmotnosť atómu vyjadrená pomocou atómovej jednotky hmotnosti nie je vo všeobecnosti 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**. Nevyjadruje hmotnosť konkrétneho (jedného) atómu, ale zohľadňuje okolnosť, že chemický prvek je v prírode zastúpený

niekoľkými nuklidmi (tisiečimi sa navzájom počtom neutrónov v jadre, počet protónov majú rovnaký). Relatívna atómová hmotnosť je pomer priemernej hmotnosti atómu, prvého s prirodzeným nuklidovým zložením k hmotnosti jednej dvanásťtiny atómu ^{12}C , čiže k atómovej jednotke hmotnosti.

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

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

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:

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

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

V ďalších úvaliach sa budeme zaoberať len ideálnym plnom.

Kontrolné otázky

1. Kedy je termodynamická sústava izolovaná, kedy uzavretá?
2. Čo rozumieme pod teplne izolovanou termodynamickou sústavou?
3. Čo rozumieme pod hustotou počtu časťíc?
4. Čo je to látkové množstvo?
5. Aká je jednotka 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 týmto **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 mol (mol).

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

Stavová rovnica, teda vzťah medzi uvedenými stavovými parametrami má tvar

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

kde R je **molárna plynová konštantá**, ktorá má hodnotu $R = 8,314 \text{ J/mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Treba pripomenúť, že teplota T v stavovej rovnici predstavuje termodynamickú teplotu (v minulosti sa používal názov absolútnej teploty), ktorej stupnica má milový hodnotu pri $-273,15^\circ\text{C}$, teda pri teplote s názvom **absolútne nulová teplota** (nevzhodne absolútnej nuli). 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 nemeni. 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 konštantá.

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:

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

a ich porovnaním získame:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = pV, \quad (7.1.2.3)$$

čo je **Boylor - 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 (**Charsov zákon**)

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

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**)

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

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 uvádzá aj v inom tvare. Pri nasledujúcej úprave stavovej rovnice budú využité tie isté vzťahy:

Celkový počet molekúl plynu $N = aN_A$ sa získá súčinom počtu molov a s Avogadrovoj konštantou N_A , lebo Avogadrova konštantá vyjadruje počet molekúl v jednom móle látky.

Ked celkový počet molekúl N vydelené 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 konštantá** ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$).

Využitím uvedených vzťahov doslaneme:

$$pV = aRT \rightarrow p = \frac{1}{V} aN_A \frac{R}{N_A} T \rightarrow p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T \rightarrow p = nk_B T$$

čiže

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

čo je **iný tvar stavovej rovnice**. Konštantou úmernosťi v tejto rovnici už nie je molárna plynová konštantá, ale Boltzmannova konštantá.

Príklad 7.1.2.1 Tlak v pneumatike pri teplote 10°C je $0,2 \text{ MPa}$. Priakej teplote by bol tlak dvojnásobný? Predpokladáme, že objem pneumatiky sa zvyšovaním tlaku nemení.

Riešenie: Pri izochorickej deji platí Charsov zákon (7.1.2.4). Podľa zadania začiatocné hodnoty sú $p_1 = 0,2 \text{ MPa}$, $p_2 = 0,4 \text{ MPa}$, $T_1 \approx 283 \text{ K}$. Preto $T_2 = (p_2/p_1) T_1 = 2 \cdot 283 \text{ K} = 566 \text{ K}$, resp. Celziova teplota $t_2 = 293^\circ\text{C}$.

Príklad 7.1.2.2 Dva moly ideálneho plynu sú v nádobe s objemom $V = 20 \text{ dm}^3$, pričom jeho teplota $t = 15^\circ\text{C}$. Aký je tlak plynu? Aký je tento tlak v porovnaní s atmosférickým tlakom? Kolko molekúl plynu pripadá na 1 liter objemu nádoby?

Riešenie: Podľa stavovej rovnice platí $pV = nRT$, do ktorej dosadíme $V = 0,02 \text{ m}^3$, $n = 2 \text{ mol}$, $T = (273,15 + 15) \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Jedinou neznámou v stavovej rovnici je potom tlak, pre ktorý výpočtom získame hodnotu $p = 239600 \text{ Pa}$. Atmosférický tlak je približne $p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, preto tlak v nádobe je takmer 2,4-krát väčší. V nádobe sú 2 moly plynu, takže spolu je v nej $N = 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molekúl}$, čo po prepočítaní na jeden liter vychádza $n = N / V = 6,022 \cdot 10^{22} \text{ dm}^{-3}$. Tento výsledok by sme získali aj z prvej formulácie stavovej rovnice (7.1.2.1).

Kontrolné otázky

1. Ktoré stavové veličiny vystupujú v stavovej rovnici?
2. Uvedte jednotku tlaku používanú v SI.
3. Aký fyzikálny rozmer má molárna plynová konštantu?
4. Ako je zavedená Boltzmannova konštantu?
5. Ako získame Gay-Lussacov zákon zo stavovej rovnice?
6. Ako získame Boyleov-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 nezmenejnej teplote zvýšime počet molekúl na dvojnásobný?

7.2 Kinetická teória plynov

Kinetická teória plynov, alebo látok všeobecne, vysvetluje ich vlastnosti na základe molekulovej štruktúry. Pomocou pohybu molekúl a ich nárazov na steny nádoby vysvetluje 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 rýchlosťi, teda aké percento molekúl sa pohybuje rýchlosťami z istého intervalu rýchlosťí. V zjednodušenej podobe vysvetluje aj veľkosť tepelných kapacít ideálnych plynov.

Kľúčové slová

stredná kvadratická rýchlosť molekúl, stredná kinetická energia molekúl, barometrický vzorec, Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi, 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, ktorá má stranu s dĺžkou b . Výpočet bude zjednodušený predpokladom, že súbor molekúl možno rozdeliť na tri rovnaké časti - tretina molekúl sa pohybuje medzi hornou a dolnou stenou (smer stôčne s osou z), tretina medzi prednou a zadnou (os x) a tretina medzi pravou a ľavou (os y). Tento zjednodušujúci predpoklad možno podporiť skutočnosťou, že rýchlosť každej molekuly má tri zložky v smerech súradnicových osí.

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

$$\Delta H = m v'_y - m v_y = -2 m v_y .$$

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

$$\Delta H_1 = 2 m v_y .$$

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

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

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

$$\Delta H_{1\tau} = \varepsilon \cdot 2mv_1 = \frac{\tau v_1}{2b} \cdot 2mv_1 = \frac{2\tau}{b} \cdot \frac{1}{2}mv_1^2 .$$

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

$$\Delta H_{N\tau} = \frac{2\tau}{b} \left(\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}mv_3^2 + \dots \right) = \frac{2\tau}{b} \frac{1}{2}m(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots) .$$

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

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

je *stredná kvadratická rýchlosť molekúl*. Potom

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

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

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

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 :

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

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

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

kde $n = N/b^3$ je počet molekúl padajúcich 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 rýchlosťí 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 padajúcich na jednotku objemu (hustota počtu molekúl). Ak by sme myslene rozdelili molekuly plynu na dve rovnaké časti (napr. čierne a biele molekuly), potom na základe vzťahu (7.2.1.3) môžeme usudzovať, že biele molekuly vytvárajú iba polovicu tlaku, druhú polovicu čierne molekuly. Ak by v nádobe zostali iba čierne 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 tlaku $p_1 = 10^5 \text{ Pa}$ pri teplote $t_1 = 18^\circ\text{C}$? Molárna hmotnosť dusíka $M_N = 28 \text{ g/mol}$, kyslíka $M_O = 32 \text{ g/mol}$, molárna plynová konštantă $R = 8,314 \text{ J/(K mol)}$. Molekúl dusíka je vo vzduchu 80 %, zvyšok predstavuje prakticky iba kyslík.

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

$$p_1 = p_N + p_O = \frac{a_N + a_O}{V} RT_1 , \quad \text{odkiaľ vyplýva: } a_N + a_O = \frac{p_1 V}{RT_1} = 1488 \text{ mol} . \quad \text{Pre}$$

pomer látkových množstiev dusíka a kyslíka podľa údaja v zadanej úlohe platí $\frac{a_N}{a_O} = 4$.

Tak získame údaje $a_N = 1190,4 \text{ mol}$, $a_O = 297,6 \text{ mol}$. Využitím molárnych hmotností dusíka $m_N = 33,3 \text{ kg}$ a kyslíka $m_O = 9,5 \text{ kg}$ je to spolu $42,8 \text{ kg}$, čo predstavuje $\approx 1,18 \text{ kg/m}^3$ vzduchu.

Kontrolné otázky

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

7.2.2 Vnútorná energia plynu

Z praktického hľadiska je zaujímavé poznať, koľko energie je uskladnenej v pohybe molekúl ohriateho plymu. 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 $\varepsilon = (1/2)m v_s^2$ (vzťah 7.2.1.2). Vnútornú energiu ideálneho plynu chápeme ako súčet kinetických energií všetkých molekúl. To znamená, že vnútorná energia U plynu pozostávajúceho z N molekúl sa vyjadruje vzťahom

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

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

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

Spojením rovníc dostaneme významný vzťah

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

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 absolútnej nulovej teploty pri normálnom atmosférickom 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

$$U = Nc = (3/2)Nk_B T.$$

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

$$U_M = N_A c = (3/2)N_A k_B T = (3/2)N_A (R/N_A) T = (3/2)RT,$$

čiže

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

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 teplote 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°C (pri normálnom atmosférickom tlaku je to približne $22,4 \text{ dm}^3$ plynu).

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

Poznámka Bolo by zaujímavé tieto energiu využívať, napríklad energiu nachádzajúcu sa vo vzduchu, ktorý by slinko neustále zohrievalo. O možnostiach 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 rýchlosťi molekúl od teploty:

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

odkiaľ

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

V menoviteľi tohto vzťahu vystupuje hmotnosť molekuly m , z čoho vyplýva, že čím sú molekuly plynu ľahšie, 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), vyjadrite z neho teplotu. Ostatné veličiny majú známe hodnoty, ktoré dosadime:

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

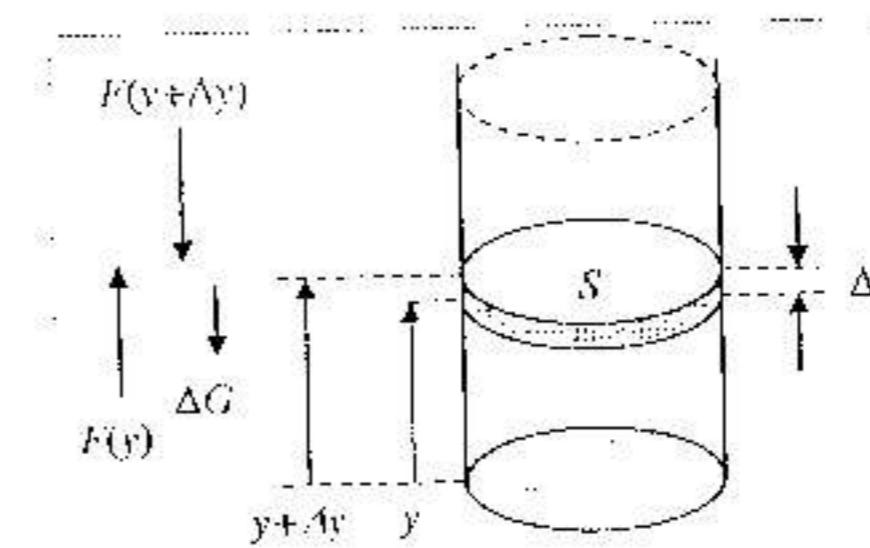
Kontrolné otázky

1. Čo rozumieme pod vnútornou energiou ideálneho plynu?
2. S akou mocninou teplote rastie vnútorná energia ideálneho plynu?
3. Od čoho závisí stredná kvadratická rýchlosť molekúl?
4. Či sú 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 stípec), prejaví sa to vyššou hustotou počtu molekúl pri dne nádoby. Je dobré 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



Obr. 7.2.3.1

závislosť tlaku od nadmorskej výšky. Vo vzdialosti y od dna valcovitého vzdušného stĺpea (resp. v nadmorskej výške y) zvolíme tenkú vrstvu vzduchu s hrúbkou Δy a priezemom 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 $\Delta G = mg nS \Delta y$, kde g je tiažové zrýchlenie. Vzduchová vrstvička ako celok pod účinkom tiaže nepadá nadol, lebo jej tiaž je kompenzovaná tlakovými silami. Na jej spodnej ploche pôsobi 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 vyjadrim 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 rovnico

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

a jej integráciou

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} \int_0^y dy \Rightarrow \ln \frac{n}{n_0} = -\frac{mg}{k_B T} y.$$

Po odstránení logaritmu dostaneme výsledný vzťah:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right). \quad (7.2.3.1)$$

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), hodnota n s rastúcou výškou exponenciálne klesá.

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

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{p_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right) \Rightarrow p = p_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right). \quad (7.2.3.2)$$

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 iba z molekúl dusíka! Predpokladajte, že $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Riešenie: Pre pomer tlakov dostaneme

$$p/p_0 = \exp[-(mgy/k_B T)] = \exp[-(28 \cdot 1,66 \cdot 10^{27} \cdot 9,8 \cdot 5000 / 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273)] = 0,546.$$

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

- Od akých veličín závisí tlak vzduchu vo väčšej nadmorskej výške?
- Bolo by možné pokles tlaku s výškou kompenzovať zmenu teploty vzduchu?
- Posúdte ako vplyvá na zmenu tlaku vzduchu s výškou pokles tiažového zrýchlenia.
- S narastajúcou nadmorskou výškou klesá teplota vzduchu. Ako sa to prejaví na zmeni tlaku v porovnaní s prípadom konštantnej teploty?

7.2.4 Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi

V článku 7.2.1 bola zavedená stredná kinetická energia a stredná kvadratická rýchlosť molekúl. Uvedené hodnoty boli zavedené bez toho, aby bolo známe rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi, t.j. koľko molekúl sa pohybuje konkrétnou rýchlosťou. Poznanie rozdelenia molekúl podľa rýchlosťi nie je iba vecou uspokojenia našej zvedavosti, ale má praktické uplatnenie pri kvantitatívnom hodnotení niektorých procesov, napríklad rýchlosťi kondenzácie párov.

Rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi opísal J. C. Maxwell v roku 1859. Jeho distribučná (= rozdelovacia) funkcia vyjadruje, ako závisí počet molekúl pripadajúcich na jednotkový interval rýchlosťi od veľkosti rýchlosťi. Pojem počtu molekúl pripadajúcich na jednotkový interval rýchlosťi si priblížime. Ani vo veľkom súbore molekúl nemožno uviesť, kolko molekúl sa pohybuje konkrétnou rýchlosťou, napr. 512 m/s. Takouto rýchlosťou sa nemusí pohybovať žiadna z nich. Zinysel má však údaj o počte molekúl, ktoré sa pohybujú rýchlosťami spadajúcimi do istého intervalu rýchlosťi, napríklad od 500 m/s po 600 m/s. Maxwellova distribučná funkcia vychádza z údaja o počte molekúl, pripadajúcich na jednotkový interval rýchlosťi, 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 rýchlosťi Δv pripadne ΔN molekúl, potom podiel $(\Delta N / \Delta v)$ predstavuje počet molekúl pripadajúcich na jednotkový interval rýchlosťi. V limite, pri zoširovaní 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 rýchlosťi 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

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

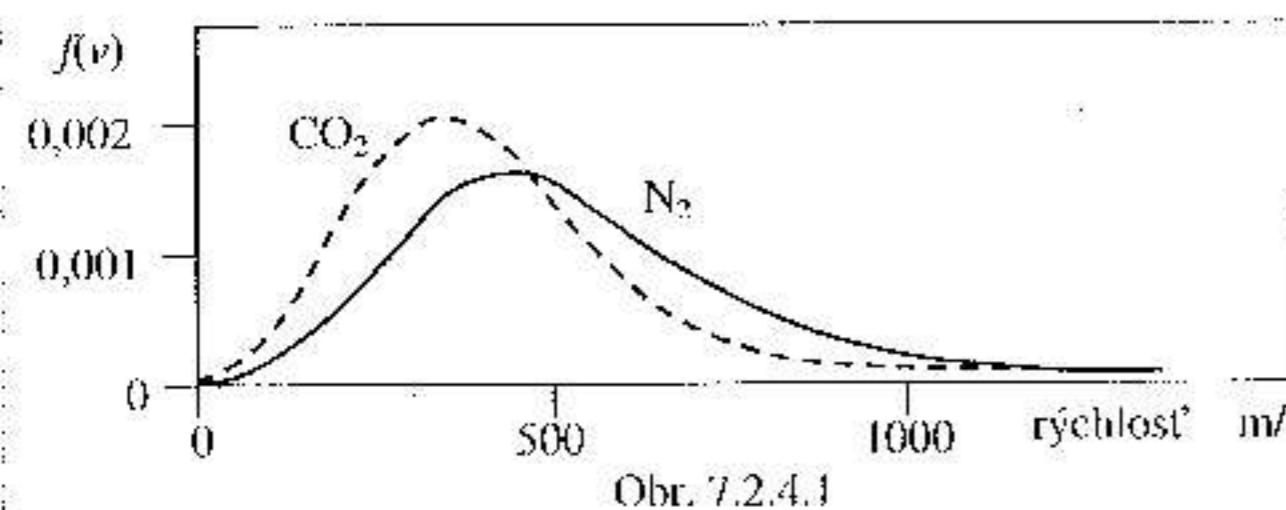
z ktorého vyplýva, že funkcia $f(v)$ má naozaj význam pravdepodobnosti. To preto, lebo jej integrál cez všetky možné hodnoty rýchlosťi, ktoré molekula principiálne môže dosiahnuť, sa rovná jednej.

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

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (7.2.4.3)$$

V distribučnej funkcií vystupujú tieto veličiny:

- m - hmotnosť jednej molekuly príslušného plynu
- k_B - Boltzmannova konštantă
- T - termodynamická teplota
- v - rýchlosť molekuly.



Obr. 7.2.4.1

Na obrázku sú znázornené Maxwellove distribučné funkcie molekúl dusíka N_2 (nižšia krivka siahajúca k vyšším rýchlosťiam) a oxidu uhličitého CO_2 , pri teplote 350 K. Obrázok ukazuje, že ľahšie 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 súborn, dostaneme závislosť počtu molekúl padajúcich na jednotkový interval od veľkosti rýchlosťi:

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

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 zošitka.

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 rýchlosťi maximum, pričom poloha tohto maxima závisí od teploty. Polohu maxima nájdeme deriváciou funkcie $f(v)$ podľa rýchlosťi. Pritom si budeme všimnať 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:

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

odkiaľ pre najpravdepodobnejšiu rýchlosť molekúl v_m získame vzťah

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

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 roztiahnutá k vyšším rýchlosťam.

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 rýchlosťi okolo rýchlosťi zvuku ($v_s = 340$ m/s), pri teplotach $t_1 = 0$ °C resp. $t_2 = 100$ °C. Molárna hmotnosť dusíka $M = 28$ g/mol, Avogadrova konštantă $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, Boltzmannova konštantă $k_B = 1,34 \cdot 10^{-23}$ 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 rýchlosťi zvuku temer s dvojnásobne vyššou pravdepodobnosťou, ako pri $t_2 = 100$ °C. Na distribučnej funkcií z obrázku 7.2.4.1 si kvalitatívne overte výsledok.

Kontrolné otázky

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

7.3 Termodynamika

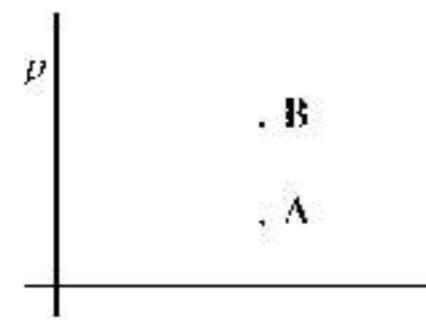
Termodynamika sa zaoberá rôznymi druhmi procesov, ktoré prebiehajú v sústavách pozostávajúcich z veľkého množstva častíc. Môže to byť plyn uzavretý v nádobe, množina atómov tvoriacich kryštál, alebo aj množina elementárnych magnetických momentov v magnetickej látke. V termodynamike sa zaužíval názov *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 zachowania energie, rozšíreného aj na teplo. Druhý zákon poukazuje na obmedzené možnosti využitia tepla na komanie práce, pričom sa zavádzajú nové veličiny s názvom entrópia.

Klúčové slová

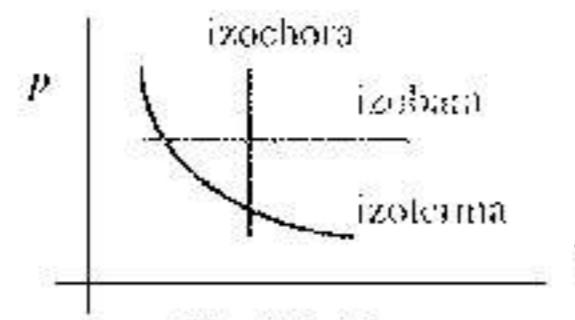
stavový diagram, stavová zmena, izoterma, adiabata, izobara, izochora, práca plynu, teplo, tepelná výmena, zákony termodynamiky, tepelná kapacita, adiabatický dej, vratný dej, Carnotov dej, účinnosť tepelného stroja, termodynamická teplota, entrópia, voľná Helmholtzova energia

7.3.1 Diagram p - V

Termodynamické procesy sa opisujú rovnicami, ale možno ich znázorniť aj graficky, 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 mení sa inôž iba ostatné tri parametre *teplota, tlak a objem*, z ktorých potom už len dva sú nezávislé. Stav plynu v diagrame p-V sa vyznačuje bodom (stavovým bodom) na ploche diagramu (obr. 7.3.1.1). Počas procesu sa vystavuje na diagrame p-V rôzne čiary, ktoré predstavujú iné súradnice, napríklad tlak p a teplota T (obr. 7.3.1.2).



Obr. 7.3.1.1



Obr. 7.3.1.2

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 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 deju. 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 i izoterma sú čiary, ktoré sa dajú vyjadriť rovnicami. Pre izochoru platí rovnica:

$$V = \text{konst.}$$

Pre izobaru platí

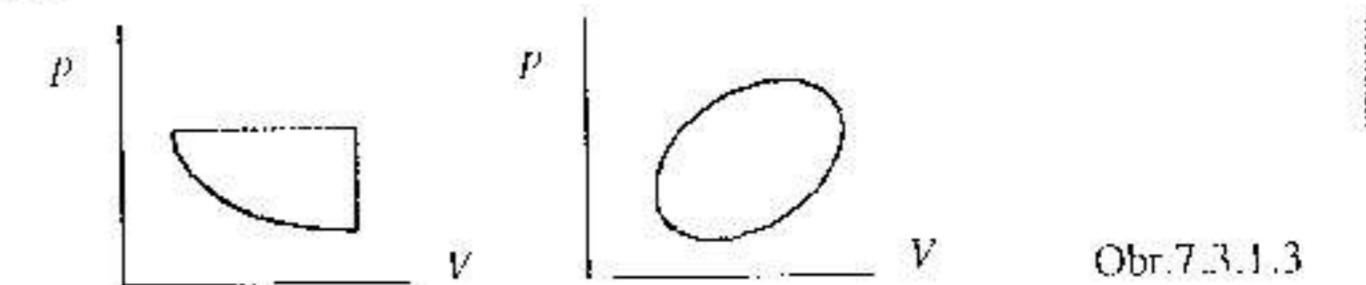
$$p = \text{konst.}$$

V prípade izotermy ide o hyperbolu, ktorú 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 dejí posúva po príslušnej čiare na diagrame p-V. Posúvať sa môže obojsmerne. Napríklad pri izobarickom dejí, 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. Na diagrame postupnosť bodov 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 vysla.



Obr. 7.3.1.3

V ľavej časti obrázku 7.3.1.3 je zobrazený kruhový dej, ktorý pozostáva z izobarického, izochorickeho a izotermického deju. 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 dejey - 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 rovnici má izotermu v diagrame $p-V$?

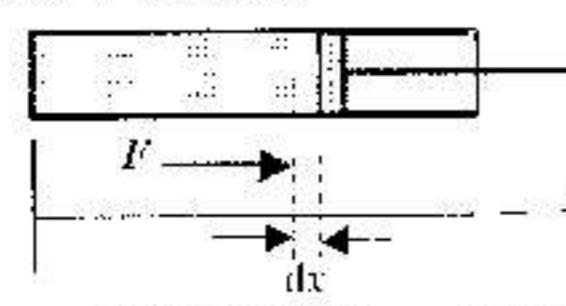
7.3.2 Práca plynu

V mechanike bola práca zavedená ako veličina (a súčasne chápala 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 vnútornnej energie termodynamickej sústavy. Pod termodynamickou sústavou budeme pre jednoduchosť rozumiť ideálny plyn.

Práca ako fyzikálna veličina je definovaná krvkovým integrárom

$$W = \int_{1}^{2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r},$$

pričom ide o integráciu sily pozdĺž krvky od východiskového bodu "1" po koncový bod "2" na krvke. V zjednodušenej verzii, keď predpokladáme že pôsobiaca sila \mathbf{F} a elementárne posunutie $d\mathbf{r}$ sú súhlasne rovnobežné, elementárnu prácu vyjadrimo vztahom $dW = F dx$. Takto upravený vztah aplikujeme na špeciálny prípad posúvania piestu vo valci naplnenom plynom, pričom nech p je tlak plynu,



Obr. 7.3.2.1

Na piest s plošným obsahom S pôsobí zo strany plym sila, ktorá má veľkosť $F = pS$. Pri elementárnom posunu piestu 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 zvýšenia objemu). Celkovú prácu plynu počítame pomocou všeobecného vztahu

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

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 piestu, ale plyn môže zvýšovať objem na všetky strany naraz, ako pri nafukovaní balóna. Práca vykonaná plynom - podľa vztahu (7.3.2.1) - je kladná, ak zmena objemu je kladná, t.j. ak plyn zväčšuje svoj objem.

Popri práci plynni často treba uvažovať o práci vonkajších sôl, ktoré sú potrebné pri stláčaní plynu. Túto prácu označujeme značkou W - teda bez čiarky. Pre elementárnu prácu vonkajších sôl preto platí vztah

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

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 piestu proti molekulám pridávame im kinetickú energiu, takže stredná kinetická energia molekúl pritom rastie a s ňou aj vnútorná energia plynu. Ako vyplýva zo vztahu (7.2.2.2), rastie aj teplota plynu. Naopak, ak sa piest z valca vysúva von, molekuly pri náraze na piest strácejú časť kinetickej energie, zmenšuje 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 vztahy vyjadrujúce prácu plynu pri niektorých špeciálnych stavových zmenách.

Pri izochorickej zmeni, keď sa nemeni objem plynu, plyn prácu nekoná.

Pri izobarickej zmeni, keď sa nemeni tlak plynu, prácu možno vypočítať jednoducho, lebo tlak možno využiť pred integrál (hranice integrálu V_1 a V_2 sú vyznačené iba číslami 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 zmeni, keď sa nemeni teplota plynu, zachováva sa podľa Boylovho-Mariottovho zákona súčin objemu a tlaku $pV = aRT = \text{konst}$. Do integrálu namiesto tlaku dosadíme výraz $p = (aRT)/V$:

$$W' = \int_{1}^{2} p dV = \int_{1}^{2} \frac{aRT}{V} dV = aRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.3.2.5)$$

Náhrada súčinu aRT súčinom $p_1 V_1$ vyplýva zo stavovej rovnice, podľa ktorej na začiatku a na konci izotermického deju platilo

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

Preto namiesto súčinu aRT môže vo vztahu (7.3.2.5) vystupovať nie iba $p_1 V_1$, ale rovnako aj $p_2 V_2$.

Priklad 7.3.2.1 Ideálny plyn s objemom 10 dm^3 izobaricky zväčší 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), príčom veličiny dosadíme v jednotkach SI, aby práca vyšla v jednotkach joule. Za atmosférický tlak dosadíme $101,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, objem vyjadrite v m^3 :

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

Priklad 7.3.2.2 Pôvodný objem 20 litrov ideálneho plynu bol pri teplote 120°C izotermicky zmenšený na polovicu. Išlo o 2 moly plynu. Vypočítajte, akú prácu plyn vykonal!

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

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

Poznámka - prácu vykonanú plynom vyšla so záporným znamienkom, čo znamená, že plyn prácu prijal. Kladná je v tomto prípade práca vonkajších súl 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 zväčší na dvojnásobok izotermicky a izobaricky. Kedy plyn vykonal 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 konáť na úkor vnútornej energie. Teplota sa však nemení, preto sa nemení ani vnútorná energia. To znamená, že jeho vnútornú energiu spotrebovanú na prácu, treba nahradíť 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 (termodynamickej sústavy). Pri tepelnej výmene termodynamická sústava prijíma, alebo odovzdáva teplo, príčom teplo prechádza z teplejšieho telesa na chladnejšie. Teplo prijaté termodynamickou sústavou budeme označovať písmenom Q, teplo 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 $14,5^\circ\text{C}$ na $15,5^\circ\text{C}$ a dostala názov kalória (cal). Dodané teplo sa potom určovalo zo zvýšenia teploty a bolo mu príamoúmerné.

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 $4,1868 \text{ J}$. Vzťah medzi kalóriou a jednotkou mechanickej práce experimentálne určil J. P. Joule v roku 1843.

Meraním tepla sa zaobráva disciplína nazývaná *kalorimetria*. Má uplatnenie v tepelnom hospodárstve, kde treba merať napríklad koľko tepla bolo dodané do obytnej budovy, alebo na výrobu jednej megawatt hodiny 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 napísť 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 $\Delta W'$ nahradíť 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 zväčší, 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 oba 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 kilowattodinách!

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: $Q = C_1 \cdot V \cdot \Delta T = 4,187 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 3000 \text{ cm}^3 \cdot 80 \text{ K} \geq 10^6 \text{ J} = 10^3 \text{ kW} \cdot \text{s} = (1000/3600) \text{ kWh} \approx 0,28 \text{ kWh}$.

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 zavádzajú 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 existuje aj tretí spôsob - zmena počtu častic 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 vyhličime, úvahy sa budú týkať iba sústav, ktoré si s okolím nevyužívajú 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 nevyužíva teplo a nekoná prácu, potom podľa prvého zákona termodynamiky sa vnútorná energia sústavy nemeni.
- 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 nezmiení.

Počas kruhového deja už pri elementárnej zmeni 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 rovnati nule. To možno vyjadriť integrálom

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

kde integrál s krúžkom znamená integráciu pri kruhovom deji - po uzavretej kružke v $p\text{-V}$ 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 zmenach form 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.

Kontrolné otázky

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

7.3.5 Tepelné kapacity

Pri vykurovaní priestorov, pri varení čaju, alebo pri rozťpaní železnej rudy treba príslušným telesám dodávať teplo. Zohrievané telesá sa môžu lísiť skupenstvom, druhom látky, veľkosťou, ale z ekonomickej hľadiska je potrebné poznáť, kolko tepla potrebujeme na zohriatie telesa o jeden teplotný stupeň. Veličina ktorá slúži 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 sice rovnaký, ale ak sa uvádzajú 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 prepočítať tepelnú kapacitu na jednotku objemu, hmotnosti, alebo látkového množstva. Tak sa zavádzajú veličiny

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

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

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

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 svoj objem zachovala. Preto sa rozlišujú tepelné kapacity *pri konštantnom objeme* C_V a *pri konštantnom tlaku* C_p . Keďže pri konštantnom objeme plyn (a ani iné telesá) nekonajú prácu, platí nerovnosť

$$C_p > C_V.$$

Toľto kvalitatívnemu vzťahu v prípade ideálneho plynu 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 sústavou dodaná práca. Vzťah napísame v upravenom tvare, príom 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 (t.j. teploty), jednak na konanie práce. Ak sa objem termodynamickej sústavy nemení, teda $\Delta V = 0$, 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

$$\Delta Q_V = \Delta U = C_V \Delta T \quad (dQ_V = dU = C_V dT), \quad (7.3.5.2)$$

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 zvýšuje teplota sústavy a zväčšuje jej objem. Naopak, ak sa teplo zo sústavy odoberá, sústava sa ochladzuje a zmenšuje sa jej objem. Zo vzťahu (7.3.5.3) možno priamo výčítať, 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 zvýšovanie 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:

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

To 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 ho vydeleníme vzťah (7.3.5.5), dostaneme vzťah pre molárne tepelné kapacity c_M (zapisujú sa malými písmenami)

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

Tento vzťah kvantitatívne vyjadruje úvahy zo začiatku článku, že na zohriatie jedného molu ideálneho plynu o 1 K pri konštantnom tlaku, treba dodať viac tepla – je 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 konštantá*. 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 vnútorej 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 2 mólov dusíka o 30 K pri konštantnom objeme je potrebné 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 rovnic, 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 hmotnosťou 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 tepelné izolovaná, ale koná, alebo príjima prácu (tým sa mení jej vnútorná energia). Pri dejoch, ktoré prebiehajú pomerne rýchlo, si sústava obyčajne nestraha s okolím vymieňať teplo, pokiaľ ju iným smerom nezohrievame, alebo neochladzujeme. Napríklad

pri rýchлом stlačení hustilky dodáme prácu, vzdorie v nej sa zohreje, ale nestihne ihneď s okolím vyrównať svoju teplotu. V takomto prípade možno sústavu považovať prakticky za tepelné izolovanú. Dej, pri ktorom je sústava od okolia dokonale tepelné izolovaná, t.j. s okolím si vôbec nevymieňa teplo, nazývanie *adiabatický dej*.

Treba ihneď v úvode poznamenať, že aj pri adiabatickom deji platí stavová rovnica, takže stavové parametre začiatocného aj konečného stavu plynu (sústavy) je musia vypočítať. Platia teda rovnice

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

kde index 1 sa vzťahuje na začiatocný stav a index 2 na konečný stav plynu pri adiabatickom deji. Prírodzene sa pritom vynára otázka, či jestvujú podobné vzťahy medzi hodnotami stavových parametrov začiatocného 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 sú 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 vnútorej energie, ktorý sa prejaví poklesom teploty plynu. Ak plyn svoj objem adiabaticky zväčší, jeho teplota klesá a naopak. Preto rýchle stlačenie vzduchu v hustilke vede k jeho zohriatiu, expanzia médiá 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

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

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

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

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

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

alebo:

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

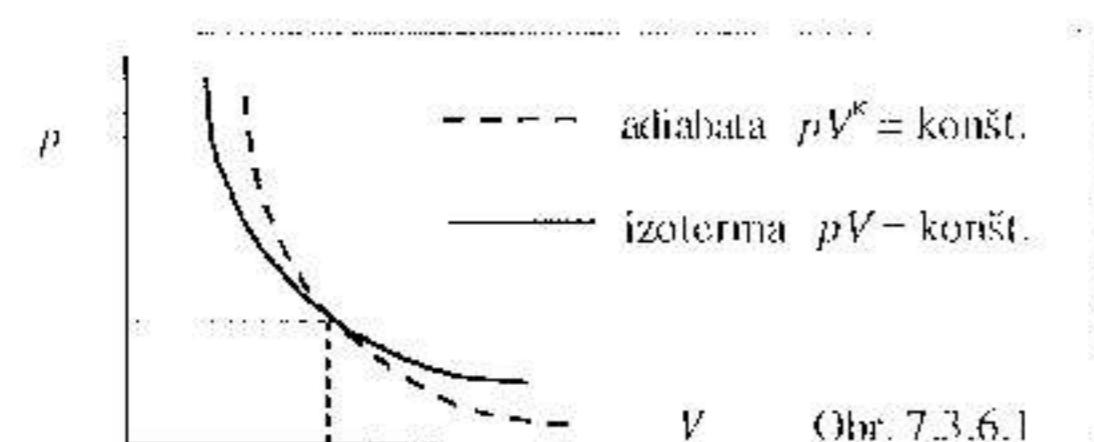
Vzťah (7.3.6.3) vyjadruje súvislosť objemu a termodynamickej teploty, ale jednoduchými úpravami s použitím stavovej rovnice možno získať aj vzťahy medzi tlakom p a teplotou T , ako aj najčastejšie používaný vzťah medzi tlakom p a objemom V . Tento posledný získame, ak do vzťahu (7.3.6.3), namiesto teploty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

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

čo zapíšeme v tvare

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

Posledný vzťah má výhodu v tom, že ho možno priamo zobraziť v p - V diagrame. Keď vzťah upravíme a vyjadríme tlak ako funkciu objemu $p = (K/V)^\kappa$, pričom si uvedomíme že $\kappa > 1$, viďme na prvý pohľad, že závislosť je strmšia ako v prípade izotermického deja. Na obrázku sú na p - V diagrame zachytené obidva priebehy - izotermu a adiabatu.



Obr. 7.3.6.1

Na porovnanie sú v 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	$2p_1$	T_1
adiabatický	$2,64 p_1$	$1,32 T_1$

Priklad 7.3.6.1 Vypočítajte kolkokrát 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 $(p_2/p_1) = (V_1/V_2)^\kappa = (0,5)^{1,4} \approx 0,38$

Kontrolné otázky

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

7.3.7 Práca pri adiabatickom deji

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

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = pV^\kappa,$$

takže

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

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.

Priklad 7.3.7.1 Tri móly ideálneho plynu, ktorého Poissonova konštantă $\kappa = 1,4$, 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:

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

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

Poznámka Keď sme vypočítali prácu W' , a poznáme začiatkovú teplotu T_1 , môžli by sme pomocou vzťahu (7.3.7.2) vypočítať tepelnú kapacitu uvedených troch mólov plynu. Na to treba poznáť 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. Kedy plyn vykoná väčšiu prácu - pri izotermickej, alebo pri adiabatickej expanzii na dvojnásobný objem?
2. Ak plyn pri adiabatickom dejí vykoná kladnú prácu - ochladí sa, alebo ohreje?
3. Ak pri adiabatickom dejí vzrástie vnútorná energia plynu, môže objem plynu zostať nezmienený?

7.3.8 Vratný a nevratný dej

V článku 7.3.1 o diagrame p-V boli graficky vyjadrené stavové zmeny plynu. Bod vyznačujúci stav plynu sa pri termodynamickom dejí posúva po diagrame. Môžete sa posúvať rôznymi rýchlosťami, pričom pri teoretických úvahách majú veľký význam deje, pri ktorých sa bod posúva extrémne pomaly. Vtedy nepatrno zmenou vonkajších podmienok, v ktorých sa plyn nachádza, možno pohyb bodu zastaviť, alebo zmeniť na opačný. Takéto dej sa nazývajú **vratné**.

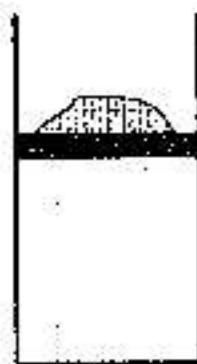
Vratnosť dejia má významný dopad na veľkosť práce vykonanej plynom. Možno to osvetliť pomocou experimentu s plynom, ktorý je vo valci uzavretý piestom, na ktorom je zátaž v podobe kôpky piesku.

Vo valci je rovnováha medzi zátažou (tiaž piesku plus tiaž pesta) a tlakovou silou F vyvolanou plynom, ktorá sa rovná súčinu tlaku plynu p a plošného obsahu pesta S . Po odobratí zrúka piesku sa zátaž o trochu zmenší, len malo sa poruší rovnováha, ktorá sa však ihneď znova vytvorí nepatrým posunutím pesta nahor, teda zväčšením objemu plynu a tým zmenšením jeho tlaku. Tak sa zmenší tlaková sila, ktorá opäť vytvorí rovnováhu, teraz so zmenšenou zátažou.

Pri posunutí pesta nahor, plyn vykonal elementárnu prácu. Keď zrúko vrátime nazad, sústava sa vráti do pôvodného rovnovážneho stavu, pričom tiažová sila zátaže vykoná rovnakú prácu, ako predtým plyn - vráti plynu prácu, ktorú predtým vykonal. **Celková bilancia práce plynu je faktó 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 vyčíta na vytvorenie rovnováhy, t.j. dej prebieha veľmi pomaly, možno v ktoromkoľvek okamihu proces obrátiť a plyn vrátiť do pôvodného stavu (s plnou zátažou) - s nulovou bilanciou práce.

Zátaž piestu možno zmeniť aj skokom - napríklad ubrať naraz za lopatku piesku. Po náhlom odobratí väčšieho množstva piesku začna plyn náhle zväčšovať svoj objem, pričom jeho expanziu nemožno v ľubovoľnej polohi pesta zastaviť, či zmeniť na opačný dej - na kompresiu. Navyše plyn dvíha iba zvyšok zátaže a zjavne vykoná menšiu prácu, ako keby sa piest dostal do rovnakej výšky postupným odoberaním po zrúkach piesku. Keď prihodíme celú odobratú lopatku piesku nazad, tiež 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.



Obr. 7.3.8.1

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

- A) postupným zmenšovaním zátaže,
- B) náhlym odobratím zátaže.

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

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

$$W_A' = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 \frac{p_1 V_1}{V} \, dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln 2 = p_2 V_2 \ln 2 = 0.693 p_1 V_1 . \quad (7.3.8.1)$$

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

$$W_B' = p_2 (V_2 - V_1) = p_2 [V_2 - (V_1/2)] = p_2 V_2 (1/2) = 0.5 p_2 V_2 = 0.5 p_1 V_1 . \quad (7.3.8.2)$$

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

Pri vratnom dejí plyn vykoná viac práce ako pri nevratnom.

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

$$W' = p_2 V_2 \ln(1/2) = -0.693 p_2 V_2 = -0.693 p_1 V_1 ,$$

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

$$W_A = 0.693 p_1 V_1 . \quad (7.3.8.3)$$

Pri náhlom zväčšení zátaže, zátaž vykoná prácu

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

Doterajšie úvahy možno zhŕniť takto. Keď plyn pomaly izotermicky expanduje a vráti sa do pôvodného stavu, bilanca práce je nulová - koľko práce plyn pri expanzii

vykoná, toľko sa mu pri komprezii vráti. Keď však plyn expanduje po náhlom zmenení záťaže a komprezia nastáva po náhlom zvýšení záťaže, plyn pri expanzii vykoná menej práce (7.3.8.2), ako pri komprezii vykonajú vonkajšie sily, t.j. záťaž (7.3.8.4).

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

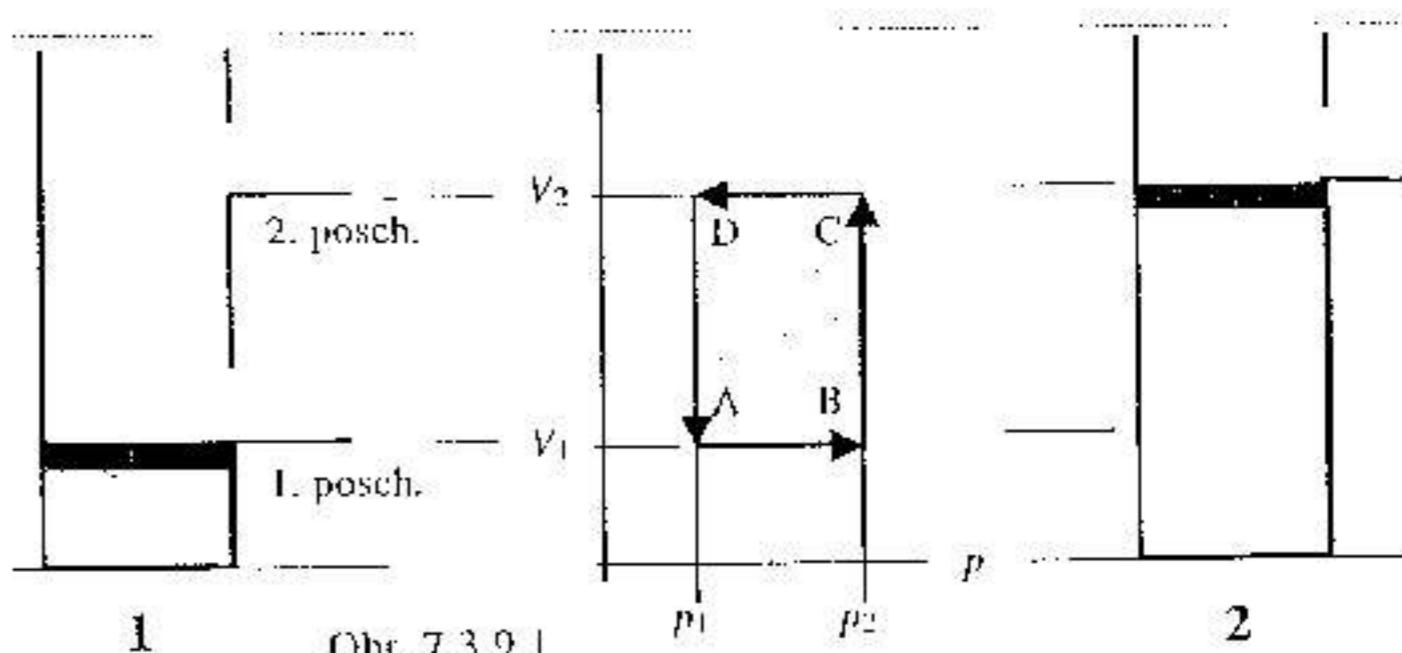
Poznámka Úvahy o práci pri vratnom dejí sa netýkajú kruhového dejia, ale iba dejia, ktorý v diagrame $p\text{-}V$ prebieha tam i nazad po rovnakej krvke. Pri kruhovom dejí, hoci vratnom, bilancia práce nie je nulová, ako sa presvedčíme v prípade Carnotovho kruhového dejia v článku 7.3.10.

Kontrolné otázky

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

7.3.9 Využitie tepla na konanie práce

Úra parných strojov, ktorá sa naplno rozbudila v XIX. storočí, jednoznačne preukázala možnosť a výhody využitia tepla na pohon mechanizmov, teda na konanie práce. Popri úsilia 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 nž 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 nechýbal, musí byť táto sila v rovnováhe s tiažou kabín výťahu. V $p\text{-}V$ diagrame je tento stav plynu vyznačený bodom A. Potom do výťahu začнемe postupne priklaďať záťaž. Aby kabína neklesala, treba pod ňou zvyšovať tlak, čo sa pri konštantnom objeme dosiahne zvyšovaním teploty. *Plynu pod kabínou treba dodávať teplo*. V $p\text{-}V$ diagrame sa to prejaví posúvaním bodu vyjadrujúceho stav plynu (nazívame ho "stavový bod") od bodu A smerom k bodu B od začiatokného 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 plynmu dodávať teplo*. Po dosiahnutí bodu C v stavovom diagrame začíname záťaž vyklaďať. Aby pri zmenšovaní záťaže kabína nezačala stúpať, treba tlak plynu pod kabínou zmenšovať, čiže plyn ochladzovať. To znamená, že pri tomtoto izobarickom dejí *odoberáme plynmu 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 kabiny. Opäť treba plynmu *teplo odoberať*, čo možno vyjadriť aj tak, že plyn teplo vracia.

Po týchto kvalitatívnych úvahach možno urobiť bilanciu spotreby tepla a vykonanej práce. Užitočná práca, ktorú plyn vykonal, sa dá 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 vzdialom (7.3.2.4) pre prácu plynmu pri izobarickom dejí:

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

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 bol 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 vynžijeme stavovú rovnici, 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 kabiny, je však vyjadrená vzťahom (7.3.9.2), preto účinnosť takého zariadenia vyjadrimo ako podiel

$$\eta = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{Q_{AB} + Q_{BC}} = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{p_2(V_2 - V_1) + \frac{C_V}{aR}(p_2V_2 - p_1V_1)} < 1. \quad (7.3.9.6)$$

Časť tepla sa sice pri zmenšovaní tlaku a objemu plynu vráti, ale už ho nemožno celé využiť pri opakovani 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 takého stroja je vždy menšia ako 1**.

Ak by sa podarilo všetko vrátené teplo znova zúžitkováť, účinnosť takého stroja by sa rovnala 1, o čom sa možno presvedčiť, ak urobíme úplnú bilanciu dodaného tepla a práce plynu. Pri treťom a štvrtom dejí cyklu sa vráti teplo, ktoré vyjadrené ako teplo prijaté musí byť záporné: (všimnime si, že oba výrazu sú nazaj 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 rovnic (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 výkonal pri jednom cykle.

Plyn koná prácu iba vtedy, keď sa mení jeho objem, teda pri druhom a štvrtom dejí. 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 takého 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 dejí, ktorý tvorí obsah nasledujúceho článku.

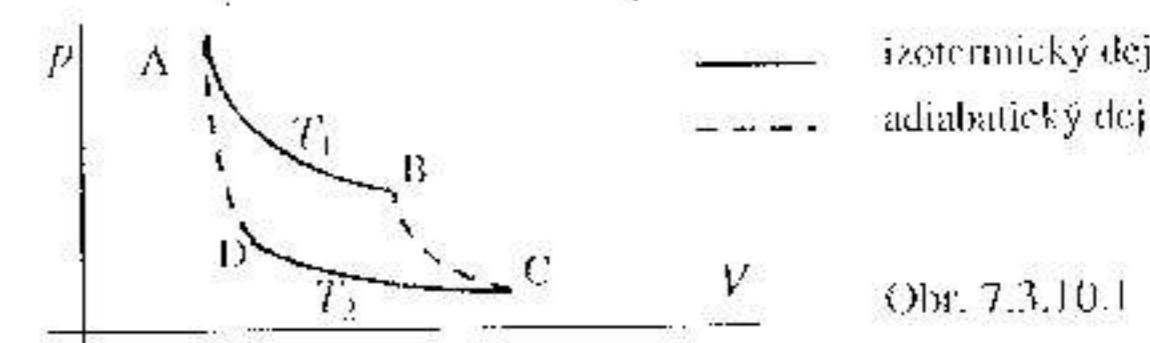
Kontrolné otázky

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 dejí?
4. Je možné skonštruovať tepelný stroj cyklicky pracujúci pri konštantnej teplote?
5. Pri akom termodynamickom dejí (nie cyklickom) sa najvyššie percento tepla využíva na konanie práce?

7.3.10 Carnotov kruhový dej

S. Carnot (1796 - 1832) opísal idealizovaný vrátaný 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 znázormený 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 teplote z T_1 na T_2 ($B \rightarrow C$),
- - - izotermická kompresia pri teplote T_2 ($C \rightarrow D$) a
- - - adiabatická kompresia z teplote T_2 na T_1 ($D \rightarrow A$).



Obr. 7.3.10.1

Adiabatické dejí neprispievajú k výslednej práci jedného cyklu, lebo práca vykonaná pri adiabatickej expanzii, sa presne rovná práci prijatej pri adiabatickej komprezii (práca medzi dvomi rovnakými teplotami - pozri vzťah (7.3.7.2)). Pri **izotermickej expanzii** sa práca vykonaná plynom rovná prijatému teplu, pri izotermickej komprezii sa zasa okolo odvzdáva teplo rovnajúce sa zvonku prijatej práci, ktorá je však menšia ako práca pri expanzii. Tieto údaje umožnia zhodnotiť príjem a výdaj tepla pri Carnotovom kruhovom dejí, plynom vykonaní prácu a tým účinnosť premeny tepla na prácu.

V nasledujúcej 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. (Na zlepšenie čitateľnosti tabuľky sú namiesto čiarok pri práci plynu použité hviezdičky $W \rightarrow W^*$)

Stav	Dej	Stavové parametre	Stavová rovnica	Práca plynu	Prijaté teplo	Zmena vnútornej energie
A		p_1, V_1, T_1				
	I		$p_1 V_1 = p_2 V_2$	$W_1^* = aRT_1 \ln(V_2/V_1)$	$Q_1 = W_1^*$	$\Delta U_1 = 0$
B		p_2, V_2, T_1				
	II		$p_2 V_2^* = p_3 V_3^*$	$W_{II}^* = -aC_v(T_2 - T_1)$	$Q_{II} = 0$	$\Delta U_{II} = W_{II}^*$
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		$p_4 V_4^* = p_1 V_1^*$	$W_{IV}^* = -aC_v(T_1 - T_2)$	$Q_{IV} = 0$	$\Delta U_{IV} = W_{IV}^*$
A		p_1, V_1, T_1				

Úhranná práca plynu pri jednom cykle sa rovná súčtu prác pri jednotlivých dejoch:

$$W^* = W_1^* + W_{II}^* + W_{III}^* + W_{IV}^* = W_1^* + W_{III}^* = aRT_1 \ln(V_2/V_1) + aRT_2 \ln(V_4/V_3), \quad (7.3.10.1)$$

Iebo $W_{II}^* + W_{IV}^* = 0$, ako si možno overiť v tabuľke.

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

$$Q = \sum_{i=1}^4 Q_i = Q_1 + Q_{III} = W_1^* + W_{III}^* + W_1^*, \quad (7.3.10.2)$$

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 komprezii 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:

$$\eta = \frac{W_1^* + W_{III}^*}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_{III}}{Q_1} = \frac{W_1^* + W_{III}^*}{W_1^*}. \quad (7.3.10.2)$$

Účinnosť je polom menšia ako 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 rovnice vo štvrtom stĺpci tabuľky získame rovnici:

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

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

$$\eta = \frac{aRT_1 \ln(V_2/V_1) + aRT_2 \ln(V_4/V_3)}{aRT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 + T_2}{T_1}, \quad (7.3.10.4)$$

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 teplach s indexmi pri príslušných teplotách:

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

čím vyjadrujeme skutočnosť, že teplo Q_1 bolo prijaté pri teplote T_1 a teplo $Q_{III} = Q_2$ 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 deje Carnotovho cyklu neprichádzali vrane, 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

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

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

$$\text{Riešenie: } \eta = \frac{(2/3 + 290) - (273 + 120)}{273} = \frac{170}{563} \approx 0,3 \text{ (30 %)}$$

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

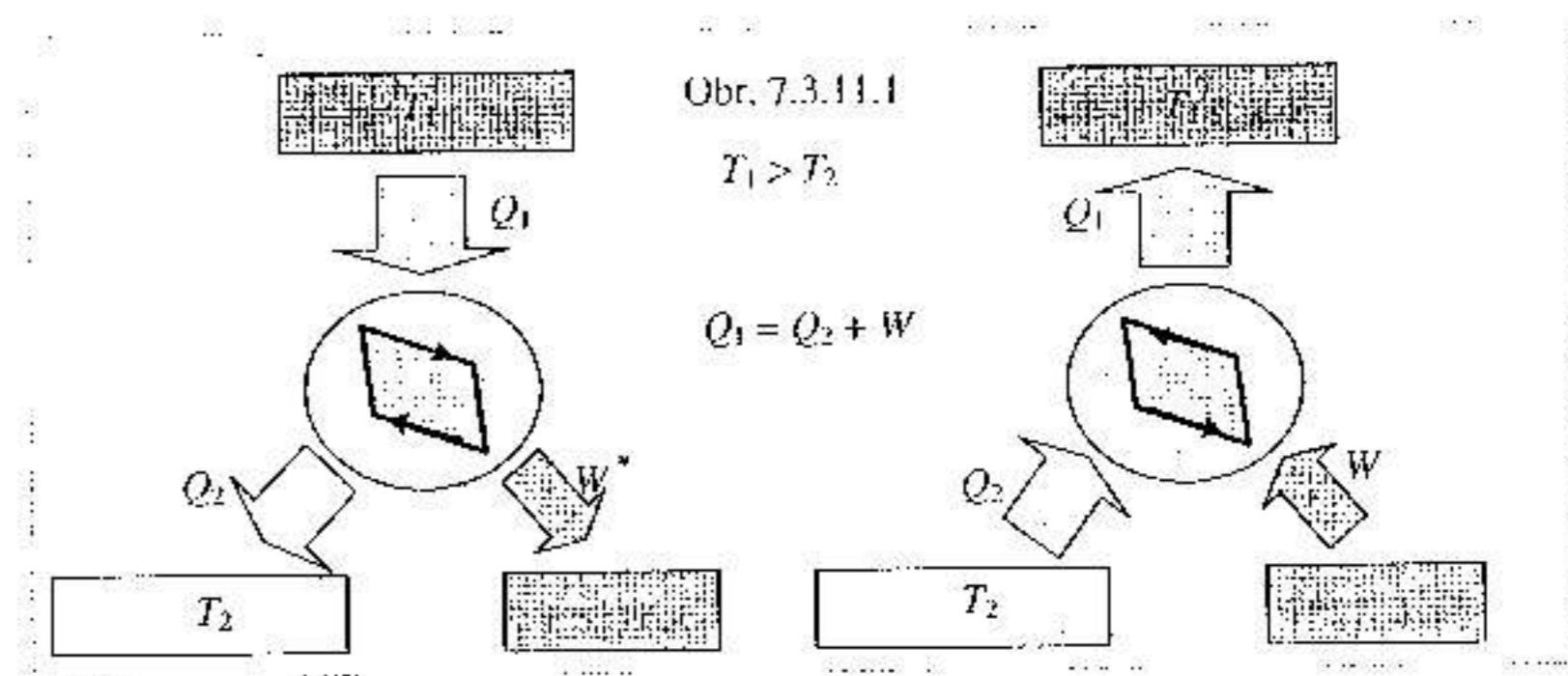
$$\text{Riešenie: } 0,5 = \frac{T_1 - (273 + 120)}{T_1} \Rightarrow T_1 = 786 \text{ K} = 513^\circ\text{C}$$

Kontrolné otázky

1. Z ktorých 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 dejí zmeniť poradie jednotlivých dejov?
6. Platí pri Carnotovom dejí zákon zachovania energie, keď koná prácu?
7. Môže sa účinnosť Carnotovho dejia rovnať jednotke?
8. Viete odhadnúť reálne hodnoty teplôt pary vstupujúcej a vystupujúcej v turbínach elektrárni? Aká by bola maximálna účinnosť?
9. Platí pri Carnotovom kruhovom dejí stavová rovnica plynov?
10. Ako sa zmení vnútorná energia troch mólov plynu po desiatich Carnotových cykloch s týmto plénom?
11. Závisí prácu vykonanú plénom pri Carnotovom cykle od druhu plynu?
12. Aké teploty treba dosadiť do vzťahu pre účinnosť - termodynamické, či Celziove?

7.3.11 Obrátený Carnotov dej, tepelné čerpadlá

Pri Carnotovom dejí sa získava mechanická práca z tepla dodaného zo zásobníka s vyššou teplotou T_1 . Časť dodaného tepla sa vracia zásobníku s nižšou teplotou T_2 , pričom rozdiel tepliel sa využíva 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 chladiacie stroje.

Ak by všetky časti obráteného Carnotovho cyklu prebiehali vratne, bolo by možné vypočítať, koľko práce treba zvonku dodať, aby sme ochladili obsah chladničky. Na vytvorenie kvantitatívnej predstavy je vhodné uviesť konkrétny príklad. Ak by Carnotov ideálny stroj pracoval medzi teplotami $T_1 = (60 + 273) \text{ K}$ a $T_2 = (10 + 273) \text{ K}$ a pri izotermickej expanzii jedného mólu ($a = 1 \text{ mol}$) by plyn zdvojnásobil svoj objem, potom pri tejto expanzii by vykonal prácu W_1 a prijal teplo Q_1 :

$$Q_1 = W_1 = aRT_1 \ln(V_2/V_1) = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K}) \cdot 333 \text{ K} \cdot 0,693 = 1919 \text{ J}$$

Pri izotermickej komprezii pri teplote T_2 vráti teplo

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

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 teplejšímu zásobníku odovzdá teplo $Q_1 = 1919 \text{ J}$.

Na základe takého 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 elektromotoru, 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 Carnotova deju

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

Kedže $Q_1 + Q_2 = W^*$, možno predchádzajúcu rovnici prepísať:

$$\frac{W^*}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ odkiaľ } W^* = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ a príkon } \frac{dW^*}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Ak tepelný príkon $dQ_1/dt = 5 \text{ kW}$, potom pri zadaných teplotách T_1 a T_2 dostaneme výsledok: $P = 5 \cdot 10^3 \cdot (22 + 273 - 4 - 273)/(22 + 273) = 350 \text{ W}$.

Poznámka Pri konom 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 telo 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 koeficientu prechodu tepla z vyhrievacieho telesa do miestnosti. K zníženiu efektívnosti zariadenia navyše prispievajú straty rôzneho druhu. Napríklad tomu aj v reálnej situácii na vyhrievanie pomocou obráteného Carnotovho cyklu sa spotrebujе 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 teplejšemu 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 niektoréj fyzikálnej veličiny. S rastúcou teplotou sa látky rozťahujú (jedna viac, iná menej), plyny sa rozpínajú (v nemeniacom 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 ortušová (využíva teplotnú rozťažnosť ortuši), liehová (teplotná rozťažnosť liehu), plynová (rozprávanosť plymu) a iné. Preto bolo už od dávna snahou definovať teplotnú stupnicu nezávisle od konkrétnej látky. Táto

možnosť poskytuje Carnotov kruhový dej. Využíva sa pritom vzťah vyjadrujúci účinnosť deju, v ktorom vystupujú dve teploty, a to teploty zásobníkov tepla, medzi ktorými sa cyklus odohráva:

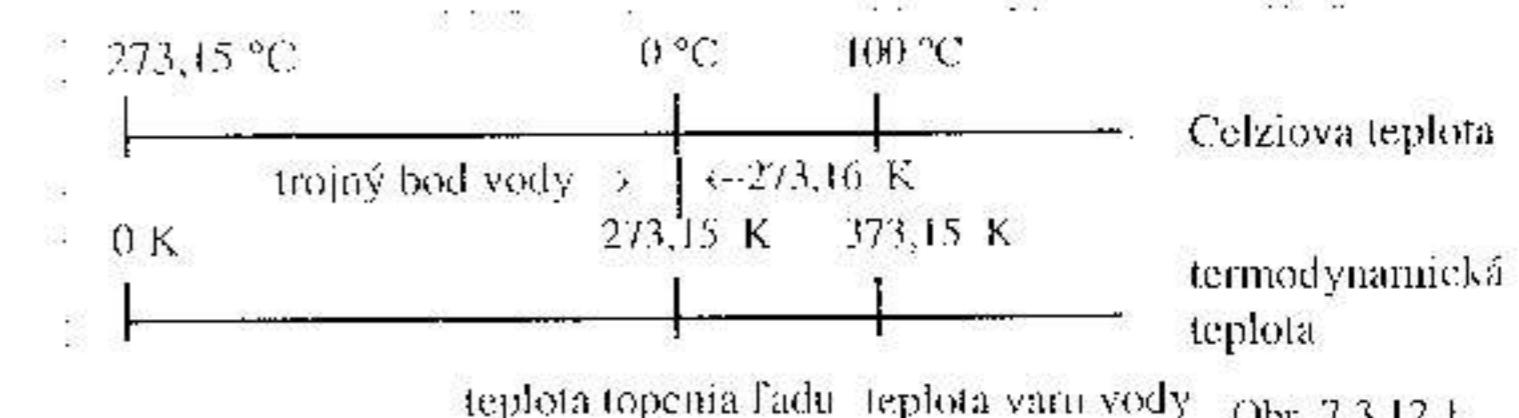
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}, \quad (7.3.12.1)$$

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

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

Ak sa zabezpečí dosťažne 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 zavádzajú **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. $101,3 \text{ kPa}$). V Celziovej stupnici týmto bodom boli definované hodnoty 0°C resp. 100°C . Ostatné teplotné údaje (**Celziove teploty**) sa získavaliblou lineárnu interpoláciu medzi týmito teplotami, resp. lineárnu extrapoláciu mimo tohto intervalu. Išlo vlastne o meranie polohy ortušového (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 ortušový a liehový teplomer do jednej nádoby s obriatou vodou, a stĺpec v ortušovom teplomeru sa ustáli presne v strede intervalu medzi teplotami zvolenými za základ, stĺpec liehového teplomeru sa ustáli kúsok mimo stredu svojho základného intervalu. Inými slovami - tiež sa vzhľadom na ortušovú stupnicu nerozťahuje lineárne, čo však platí i naopak. Aj tento nedostatok rieši termodynamická teplotná stupnica.



Obr. 7.3.12.1

Pri zavádzaní **termodynamickej teplotnej stupnice** sa používa iba jedna východisková teplota. Je to teplota trojného bodu vody, ktorá nezávisí od atmosférického tlaku, nadmorskej výšky, či polohy na Zemi alebo v Slnčnej sústave. Pri tejto teplote sa nachádzajú v termodynamickej rovnováhe všetky tri skupenstvá vody - īuhé, kvapalné a plynné súčasne. V Celziovej stupnici trojnemu bodu zodpovedá teplota $0,01^{\circ}\text{C}$. V termodynamickej teplotnej stupnici, v ktorej sa teplota vyjadruje v kelvinoch (značka K) môžla byť trojnemu bodu vody priradená v podstate īubovoľná hodnota, bola však priradená teplota $273,16 \text{ K}$, čím sa dosiahlo, že začiatok stupnice leží pri $-273,16 \text{ K}$, 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 K. Teplota vyjadrená pomocou termodynamickej teplotnej stupnice sa nazýva *termodynamická teplota*. V minulosti sa pre termodynamickú teplotu používal názov *absolútne nulová 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 laboratóriach na svete dokážu ciachoť termodynamickú teplotnú stupnicu. Východiskom z tejto situácie je *Medzinárodná Kelvinova 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 reprodukovať v štandardných metrologických laboratóriach. Termodynamické teploty topenia vybraných prvkov boli určené v špičkových laboratóriach 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 mule) (0 K = -273,15 °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 lineárnu teplotnou závislosťou fyzikálnej veličiny?
3. Na základe čoho sa zavádzá termodynamická teplotná stupnica?
4. Aký je teplotný údaj priradený trojmému bodu vody v Celziovej a v termodynamickej teplotnej stupnici?
5. Akú hodnotu priráduje 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 deju (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 zstrojiť periodicky pracujúci tepelný stroj, ktorý by odoberal teplo zo zásobníka a vykonával rovnocennú prácu, pričom žiadne iné zmeny v sústave by nenastali.

Clausiusova formulácia:

Teplota 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 vyplýnie 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. Vnútorná 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 nenařúšal 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 zní Planckova formulácia druhého zákona termodynamiky?
3. Ako zní Clausiusova formulácia druhého zákona termodynamiky?
4. Čo sa rozumie pod pojmom *perpetuum mobile* druhého druhu?
5. Keby sa podarilo zstrojiť *perpetuum mobile* druhého druhu - bolo by to v rozpore so zákonom zachovania energie?

7.3.14 Entrópia

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 poliaňanie motorčeka). Túto zmenu schopnosti plynu konáť prácu, nedokáže popísť žiadna z doteraz zavedených termodynamických veličín. Preto sa zavádzajú ďalšia, s názvom *entrópia* (značka S), ako funkcia, ktorá dokáže vystihnuť aj tento aspekt stavu termodynamickej sústavy.

Definíciu sa zavádzajú elementárna zmena entrópie, a to vzťahom

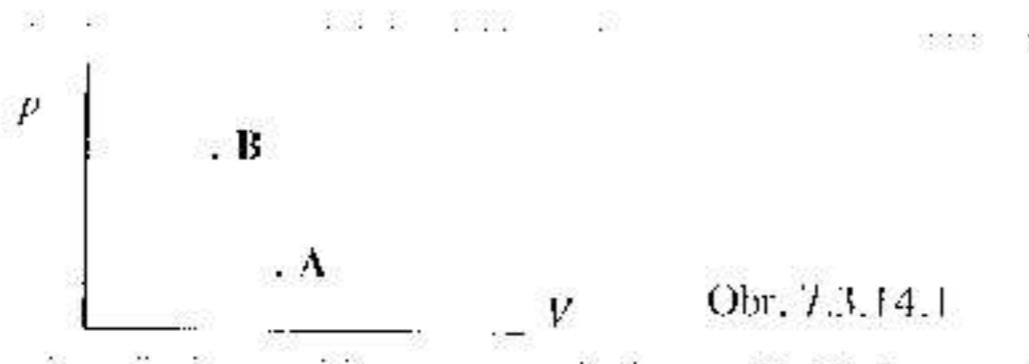
$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (7.3.14.1)$$

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 entrópie 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.



Obr. 7.3.14.1

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

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

Na základe vzťahu (7.3.14.2) možno určiť len rozdiel entrópií medzi libovoľnými stavmi sústavy, nie však ich hodnoty. Situácia je podobná ako pri potenciálnej energii v gravitačnom poli, takže aj tu treba niektorému z termodynamických stavov priradiť konkrétnu hodnotu entrópie. Podľa W.H. Nernsta (1905) entrópiu libovoľnej termodynamickej sústavy pri absolutnej nule možno zvoliť za nulovú. Tento predpoklad sa podarilo aj experimentálne potvrdiť meraniami v blízkosti absolútne nulovej teplote, ktorú však principiálne nemožno dosiahnuť (aj na

túto skutočnosť ako prvý upozornil Nernst). Nemožnosť dosiahnutia absolútne nulovej teplote sa označuje aj ako *tretí zákon termodynamiky*, alebo *Nernstova teórema o teple*.

Pri vratnom kruhovom deji, napríklad pri ideálnej Carnotovom cykle, sa hodnota entrópie vráti na pôvodnú hodnotu, čo možno zapísť vzťahom

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

Táto skutočnosť súvisí s tým, že entrópia 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.

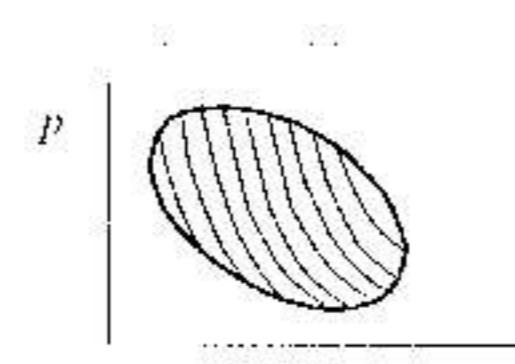
Vzťah (7.3.14.3) súvisí so vzťahom (7.3.10.6) vyjadrujúcim účinnosť vratného Carnotovho deja. Podľa uvedeného vzťahu platí

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

odkiaľ úpravami postupne dostaneme

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

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



Obr. 7.3.14.2

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

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

a v limite ako integrál

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

čo je v zhode so vzťahom (7.3.14.3).

Priklad 7.3.14.1 Vypočítajte zmenu entropie telesa s hmotnosťou m a hmotnosťou tepelnou kapacitou c , pri zohľadnení 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 $\Delta S > 0$.

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

Riešenie: Najprv vyjadríme element tepla dQ z rovnice (7.3.5.3): $dQ = C_V dT + pdV$, ktorá pri izotermickom dejí nadobudne tvar $dQ = pdV$. Potom tlak p vyjadríme zo stavovej rovnice $p = aRT/V$ a dosadíme do vzťahu (7.3.14.2) pre zmenu entropie:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T_1} aRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = aR \ln \frac{V_2}{V_1} = aR \ln \frac{2V_1}{V_1} = aR \ln 2.$$

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 vyjadrí skutočnosť, že entropia je stavová veličina?
5. Pri izotermickej kompresii sa entropia zvýši, alebo zmeneší?
6. Ako sa zmení entropiu pri adiabatickej expanzii?

7.3.15 Entrópia 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 poznámkach 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):

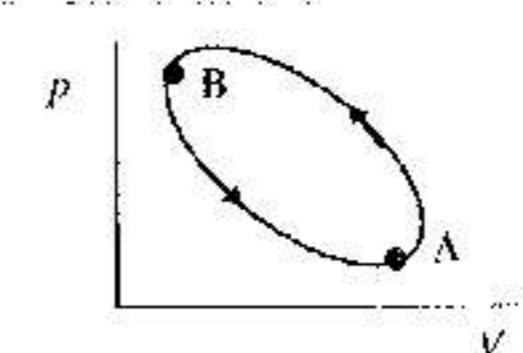
$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1 + Q_2}{T_1} < 0$$

a zovšeobecnením napísť vzťah

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

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.



Obr. 7.3.14.1

Integrál vo vzťahu (7.3.15.2) môžeme rozložiť na dve časti:

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

V súlade s definíciou entropie, druhý integrál predstavuje rozdiel hodnôt entropie sústavy medzi stavmi A a B, t.j.

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

Ak by v prvej časti dejala 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 dejí 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, nemôžu 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 entrópie 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 vyplňia aj druhú časť nádoby, ale nezmenia svoju kinetickú energiu, iba budú narúšať 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 nezhromaždia v jednej polovici nádoby. Proces prebehne nevratne. Po odstránení prepážky, po nevratnom procese, plyn má rovnakú vnútornú energiu, ale vyššiu entrópiu. 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 tepelnú kapacitu (c), po zmiešaní sa ich teploty ustália na priemernej hodnote $T^* = (T_1 + T_2)/2$. Zmiešaním kvapalín sa celková vnútorná energia sústavy nezmení, ale entropia sa zväčší. Zmenu entrópie sústavy vypočítame ako súčet zmien jej častí, lebo entropia je extenzívna (adiútivna) veličina. Prijaté, že odovzdané teplo vypočítame pomocou vzťahu $dQ = mc dT$, čo dosadíme do vzťahu pre zmenu entrópie:

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

Aj v tomto prípade je zmena entrópie 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 vyrovnanie teplôt kvapalín je spontánny proces, stačí kvapaliny k sebe priložiť a tepelnou výmenou časť vnútorej energie teplejšej kvapaliny prejde do chladnejšej kvapaliny. Proces bude prebiehať až do vyrovnania teplôt.

Vzrást entrópie termodynamickej sústavy je spojený so zmenšením využiteľnosti jej vnútorej energie na konanie práce. V súvislosti s tým Helmholtz zavedol ďalšiu termodynamickú stavovú funkciu s 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 zmenšuje, a jej zmena sa vefkosťou rovná plynom vykonanej práci:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = C_v dT - TdS - SdT, \\ \text{Ak } dT = 0, \quad dF &= - TdS = - T(dQ/T) = - dQ = - pdV = - dW'. \end{aligned} \quad (7.3.15.7)$$

Preto plynom vykonaná práca $dW' = - dF$, t.j. rovná je úbytku voľnej energie sústavy. Z definíčného vzťahu voľnej energie (7.3.15.6) viďno, že zvýšenie entrópie pri nezmenenej teplote (pri izoterickom deji) má za následok pokles voľnej energie, t.j. časťi vnútorej energie použitej na konanie práce. Keby $T = 0$, alebo $S = 0$, bol 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 entrópii, nie sú možné (→ Nernstova teórema).

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 izolovanych sústav, keď v nich prebiehajú spontánne procesy?
4. Aký význam má Helmholtzova voľná energia?

DODATOK

DI Súvislosť medzi Maxwellovou distribučnou funkciou a barometrickým vzorcem

V barometrickom vzoreci (7.2.3.1), ktorý má tvar

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

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

$$\frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{\Delta N}{\Delta x \Delta y \Delta z} = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

a ďalej upravíme

$$\Delta N = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (a)$$

V Maxwellovej distribučnej funkcií vystupuje namiesto potenciálnej energie kinetická. 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 súradnic x, y, z , ale na trojrozmerný priestor, v ktorom súradnicovými osami sú súradnice rýchlosť v_x, v_y, v_z . Preto v analógii so vzťahom (a) v prípade rozdelenia molekúl podľa rýchlosťí napíšeme:

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

kde namiesto n_0 teraz figuruje zatial neurčená konštantá K . Súčin $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ má význam malého objemu v abstraktnom priestore, ktorého súradnicové osi predstavujú súradnice vektora rýchlosť molekúl. Ak nás zaujíma distribúcia molekúl podľa veľkosti rýchlosť 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 rýchlosť výrazom $4\pi v^2 \Delta v$. Tento výraz predstavuje "objem" tenkej guľovej škrupiny v abstraktnom priestore súradnic rýchlosť. Po takejto premene výraz (b) nadobudne tvar

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

alebo v limite, keď' od Δv prejdeme na dv:

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

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 napísat 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 rýchlosť rovnal jednotke:

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

Z tejto podmienky vychádza pre konštantu C hodnota

$$C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2}, \quad (g)$$

čím sa dosiahne úplná zhoda s Maxwellovou distribučnou funkciou.

SÚHRN VZŤAHOV

stavová rovnica ideálneho plynu

$$pV = nRT$$

$$p = nk_B T$$

Boyleov-Mariottov zákon

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

Gay-Lussacov zákon

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

Charsov zákon

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

stredná kvadratická rýchlosť molekúl

$$v_s = \sqrt{\frac{1}{N} (\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} + \dots + \overline{v_N^2})}, v_s = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

stredná kinetická energia molekúl

$$\bar{e} = \frac{3}{2} k_B T$$

tlak plynu na steny nádoby

$$p = \frac{2}{3} n \bar{e}$$

vnútorná energia jedného molu ideálneho jednoatómového plynu

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

tepelná kapacita jedného molu ideálneho jednoatómového plynu

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

barometrický vzorec

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

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

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

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

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

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

$$pV^\kappa = \text{konšt.}, \quad T V^{(\kappa-1)} = \text{konšt.}$$

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

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

zmena entropie

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Clausiusova nerovnosť

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0, \quad \text{resp. v limite} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

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 $-273,15^{\circ}\text{C}$; 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 dej.

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

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

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

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

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

Carnotov kruhový dej – hypotetický kruhový dej, pozostávajúci zo štyroch vratných dejov – izotermickej expanzie, adiabatickej expanzie, izotermickej kompresie a adiabatickej kompresie, optimálny 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°C , resp. 100°C .

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

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

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

entrópia (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: $dS = dQ/T$; entrópia sa považuje za mieru neusporiadanosť termodynamickej sústavy – pri zväčšovaní neusporiadanosť, entrópia rastie; jednotka: joule na kelvin (J/K).

Gay-Lussacov zákon – zákon platný pri ideálnych plynoch, podľa ktorého podiel objemu a termodynamickej teploty plynu sa nemení, pokiaľ sa nemení tlak plynu.

Helmholtzova voľná energia (F) – stavová veličina, definovaná ako rozdiel vnútornej energie sústavy U a súčinu termodynamickej teploty s entrópiou.

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

Charlsov zákon – zákon platný pri ideálnych plynoch, podľa ktorého podiel tlaku a termodynamickej teploty plynu pri stálom objeme je konštantný.

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

izobarický dej – termodynamický dej, ktorý prebieha pri stálom tlaku.

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

izochorický dej – dej, pri ktorom sa objem termodynamickej sústave nemení.

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

izoterna – krivka (čiara) v stavovom diagrame, vyjadrujúca vzájomnú závislosť stavových parametrov diagramu pri izotermickom dej.

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

kalória (cal) – historická jednotka množstva tepla, ktorá podľa definície bola potrebná na zohriatie 1 gramu vody zo $14,5^{\circ}\text{C}$ na $15,5^{\circ}\text{C}$; už nie je legálou jednotkou; $1\text{ cal} = 4,1868\text{ J}$.

kalorimetria – disciplína, ktorá sa zaobrá meraním tepla.

kinetická teória látok – teória vysvetlujúca 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; začiatok a konečný stav sústavy sú totožné.

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

Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi – štatistický zákon platný v ustálenom (rovnovážnom) stave plynu, vyjadrený Maxwellovou distribučnou funkciou; tá umožňuje vypočítať, aké percento molekúl daného plynu sa pohybuje rýchlosťami z istého intervalu rýchlosťí, ako aj najpravdepodobnejšiu rýchlosť.

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 iba realizáciou, a to pomocou medzinárodne dohodnutých pevných bodov (teplôt topenia veľmi čislých chemických prvkov), určením ineradiel a ineraní medzi týmito teplotami; dá sa ľahšie realizovať a reprodukovať ako termodynamická teplotná stupnica.

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

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

molárna plynová konšanta (R) – konšanta 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; rýchlosťmi blízkymi tejto rýchlosťi sa pohybuje najvyššie percento molekúl.

nevratný dej – dej, ktorý nie je vratný.

parciálny tlak – tlak v nádobe vyvolaný jednou zo zložiek zmesi plynu, rovnajúci sa tlaku, ktorý by v nádobe spôsobiťa príslušnú zložku, keby v nádobe bola samotná, bez ostatných zložiek.

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

práca plynu (W) – veličina zhodná s mechanickou prácou, vyjadrená pomocou zmeny objemu plynu; kladná je vtedy, keď sa pri práci objem plynu zväčšuje,

prvý zákon termodynamiky – empirický zákon vyjadrujúci zachovanie vnútornej energie termodynamickej sústavy; veľkosť vnútornej energie sa môže zmeniť prijatím (odovzdaním) práce, alebo tepla.

relatívna atómová hmotnosť – bezrozmerná veličina definovaná ako podiel hmotnosti atómu a jednej dvanásťtiny hmotnosti atómu ^{12}C ; čielse sú rovná hmotnosti atómu vyjadrenej pomocou jednotky atómovej hmotnosti.

stavová rovnica ideálneho plynu – rovnica, ktorá udáva vzťah medzi tlakom, objemom a termodynamickou teplotou 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 vzájomnosť závislosti stavových veličín látky; najčastejšie sa používa diagram p-V, ktorého súradnicové osi predstavujú objem V a tlak p ako premenné parametre.

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

stredná kvadratická rýchlosť molekúl – druhá odmocnina z aritmetického priemera kvadrátu rýchlosťí daného súboru molekúl.

stredná rýchlosť molekúl – aritmetický priemer veľkosti rýchlosťí 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 vyučkaná; jednotka: joule na kelvin (J/K).

tepelná výmena – proces, pri ktorom termodynamická sústava prijíma (odovzdáva) energiu vo forme tepla od inej termodynamickej sústavy; pri tom si neusporiadane sa pohybujúce častice dvoch sústav, s rôznou teplotou, vymieňajú energiu.

tepelné izolovaná sústava – termodynamická sústava, ktorá od okolia teplo neprijíma, ani ho neodovzdáva; môže však konať prácu.

teplo (Q) – energia, ktorá sa medzi termodynamickými sústavami vymieňa prostredníctvom mikroskopických dejov – zrážok molekúl týchto sústav, nie makroskopickou pracou, t.j. zmenou objemu sústav; je mierou zmeny vnútornej energie termodynamickej sústavy, keď sa pri tom 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 niektoréj vlastnosti látok (teplotnej rozložnosti, zmene elektrického odporu a pod.); nezávisle od druhu látky bola zavedená termodynamická teplota.

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

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

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 určovanou teplotou a trojím bodom vody, ktorému je priradená termodynamická teplota 273,15 K.

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

tlak (p) – podiel sily pôsobiacej v danom mieste na malú plošku a jej plošného obsahu; v termodynamike dôležitá stavová veličina; jednotka tlaku: pascal (Pa),
1 Pa = 1 N/m².

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 v etape expanzie pracovného plynu.

uzavretá sústava – termodynamická sústava, ktorá si s okolím nevymieňa časťice.

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

vratný dej – dej, ktorého chod možno ľahkovalne malou zmenou určitých vonkajších podmienok zmeniť na opačný; na stavovom diagrame sa to prejaví zmenou smeru pohybu bodu znázorňujúceho stav sústavy.

zákony termodynamiky → pozri prvý, druhý a tretí zákon termodynamiky

ÚLOHY

Kinetická teória plynov

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

Výsledok: $p = (1/3)(m_p V) v_c^3 = 1,44 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

2. Aký objem V_1 pripadá na jednu molekulu ideálneho plynu pri teplote $T_1 = 0^\circ\text{C}$ a bežnom atmosférickom tlaku $p_1 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$? Na základe výsledku odhadnite priemernú vzdialosť d medzi molekulami.

Výsledok: $V_1 = 3,77 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$, $d \approx 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

3. Tri móly plynu mali pri teplote $T_1 = 50^\circ\text{C}$ tlak $p_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Pri konštantnom tlaku sa zmenil 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 deje.

Výsledok: $V_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, $n_1/n_2 = 1/2$, $U_1/U_2 = 2$.

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 obidvoch nádobách je rovnaká teplota. Aký tlak p sa ustáli v nádobach po ich prepojení?

Výsledok: $p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}$.

Stavová rovnica

5. V električke je približne 100 m^3 vzduchu. Keby to bol iba dusík, koľko mólov by ho tam bolo pri teplote $T_1 = 27^\circ\text{C}$ a tlaku $p_1 = 10^5 \text{ Pa}$ a aká by bola jeho hmotnosť m ? Akou rýchlosťou v_p by molekuly najčastejšie narážali na steny električky?

Molárna hmotnosť dusíka $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$,

Výsledok: $a = (pV)/RF \approx 4000 \text{ mol}$, $m \approx 110 \text{ kg}$, $v_p \approx 420 \text{ m/s}$.

6. Plyn s molárnoou hmotnosťou $M = 28 \text{ g/mol}$ má pri teplote $T_0 = 0^\circ\text{C}$ a tlaku $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ objem $V_0 = 50 \text{ dm}^3$. Vypočítajte hmotnosť tohto plynu! (molárna plynová konštanta $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Výsledok: $m = (p_0 V_0 M)/(RT_0) = 61,68 \text{ g}$.

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

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

8. Tri moly plynu ($a_1 = 3$ mol) boli uzavreté v nádobe pri tlaku $p_1 = 3 \cdot 10^5$ Pa a teplote okolia $t_1 = 27^\circ\text{C}$. Nádobu sme na chvíľu otvorili, aby sa tlak v nádobe vyrovnať s tlakom vzduchu ($p_2 = 10^5$ Pa). Rýchlosť expanzie plynu možno považovať za adiabatickú. Koľko moly plynu (a_2) zostało v nádobe a akú teplotu t_2 nadobudol plyn ihneď po expanzii? Poissonova konštantá plynu $\kappa = 1,4$.
Výsledok: $V_2 = V_1 3^{1/\kappa}$, $a_2 = a_1 / (3^{1/\kappa}) = 1,37$ mol, $t_2 = 34^\circ\text{C}$.

9. Isté množstvo plynu bolo pri konštantnom tlaku zohriate o $+1\text{ K}$, pričom jeho objem vzrástol o $(1/273)$ časť pôvodného objemu. Aká bola pôvodná teplota plynu vyjadrená v Celziovej a v termodynamickej teplotnej stupnici?
Výsledok: $T_1 = 273\text{ K}$, $t_1 = 0^\circ\text{C}$.

10. V tlakovnej nádobe sa nachádza dusík, ktorý pri teplote $t_1 = 21^\circ\text{C}$ je pod tlakom $p_1 = 80 \cdot 10^5$ 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 tlakovnej nádobe s objemom $V_1 = 25$ litrov je pri teplote $t_1 = 21^\circ\text{C}$ po tlakom $40 \cdot 10^5$ Pa. Koľko moly plynu treba z nádoby vypustiť, aby pri teplote $t_2 = 60^\circ\text{C}$ zostal v nádobe pôvodný tlak?
Výsledok: $\Delta a = \frac{p_1 V_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 4,8$ 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: $p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}$, $T = \frac{a_1 T_1 + a_2 T_2}{a_1 + a_2}$, kde $a_1 = \frac{p_1 V_1}{RT_1}$.

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: $p = k_1/T$, $V = k_2/T$.

14. Ponorka plávajúca v hĺbke 30 m pod hladinou, kde tlak vody $p_1 = 3 \cdot 10^5$ 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 $150 \cdot 10^5$ Pa. Aký objem stlačeného vzduchu V_1 je potrebný na vytlačenie uvedeného objemu vody z nádrže?
Výsledok: $V_1 = (\rho_2 V_2 T_1) / (p_1 T_1 - p_2 T_2) = 0,43\text{ m}^3$.

Termodynamika

15. Štyri moly plynu izotermicky zmenili svoje stavové parametre zo začiatocných hodnôt $p_1 = 6 \cdot 10^5$ Pa, $T_1 = 300\text{ K}$ na $p_2 = p_1/3$. Vypočítajte začiatocný objem V_1 , objem V_2 po expanzii, prácu W' ktorú plyn vykonal a koľko tepla Q bolo potrebné plynu dodat.
Výsledok: $V_1 = 0,0166\text{ m}^3$, $V_2 = 3V_1 = 0,0499\text{ m}^3$, $W' = aRT_1 \ln 3 = 10\ 961\text{ J}$.

16. Tri moly plynu s teplotou $T_1 = 300\text{ K}$ a objemom $V_1 = 20\text{ dm}^3$, adiabaticky stlačíme na $1/5$ pôvodného objemu. Vypočítajte začiatocný 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: $p_1 = (3RT_1)/V_1 = 3,7 \cdot 10^5$ Pa, $W = 16904\text{ J}$, $\Delta U = W$, $T_2 \approx T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1}$.

17. Plyn s hmotnosťou $m = 10,6$ g mal na začiatku deja tlak $p_1 = 2 \cdot 10^5$ 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 konštantá $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
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 $T_1 = 310\text{ K}$, $p_1 = 3 \cdot 10^5$ Pa, adiabaticky zväčšil svoj pôvodný objem $V_1 = 4 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$ na $V_2 = 4V_1$. Vypočítajte tlak p_2 a teplotu T_2 na konci deja, ako aj príslušnú zmene vnútornej energie ΔU ? Poissonova konštantá plynu $\kappa = 1,4$.
Výsledok: $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1} = 178\text{ K}$, $p_2 = 4,3 \cdot 10^5$ Pa,
 $\Delta U = (p_2 V_2 - p_1 V_1)/(\kappa-1) = -4280\text{ J}$.

19. Tri moly 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 konštantá plynu $\kappa = 1,4$.
Výsledok: $W' = (p_1 V_1 - p_2 V_2)/(\kappa-1) = -6973\text{ W} \cdot \text{s}$, $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1} = 462\text{ K}$.

20. Tri moly plynu, ktorý mal teplotu $T_1 = 350\text{ K}$ a tlak $p_1 = 5 \cdot 10^5$ 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 stúpla 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 , začiatocným tlakom p_1 a objemom V_1 sme dodali teplo Q_1 . Tlak plynu sa pritom nemenil, ale objem sa zdvojnásobil. Molárna hmotnosť plynu je M . Vypočítajte začiatocnú teplotu plynu T_1 , prácu plynmu W' , zmene vnútornej energie ΔU , a tepelnú kapacitu pri konštantnom objeme C_V .

Výsledok: $T_1 = \frac{Mp_1 V_1}{m_1 R}$, $W' = p_1 V_1$, $\Delta U = Q_1 - p_1 V_1$, $C_V = \frac{Q_1 - p_1 V_1}{T_1}$.

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

Výsledok: $Q_1 = C_V \Delta T + p \Delta V = 12483 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$, $t_2 = 327^\circ\text{C}$.

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

Výsledok: $n = 4 (T_0 V_1) / (T_1 V_0) = 1919$.

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 $p_1 = 150 \cdot 10^5 \text{ Pa}$? Molárna hmotnosť kyslíku $M = 32 \text{ g/mol}$.

Výsledok: $m = (M p_1 V_1) / R T_1 = 2,95 \text{ kg}$.

25. Vypočítajte hmotnostné tepelné kapacity pri konštantnom objeme c_V a pri konštantnom tlaku c_p dusíka ako ideálneho dvojatónového plynu, keď je známe, že jeho vnútorná energia sa vyjadruje vzťahom $U = (5/2)aRT$ (kde a je látkové množstvo, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) a molárna hmotnosť má hodnotu $M = 28 \text{ g/mol}$!

Výsledok: $c_V = C_V/M = 742 \text{ J/(kg K)}$, $c_p = C_p/M = 1039 \text{ J/(kg K)}$.

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

Výsledok: $Q_1 = \frac{5}{2} \frac{p_1 V_1 \Delta T}{T_1} = 34,1 \text{ kW s}$.

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

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

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

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

Zoznam použitej literatúry

Učebnice

Ilkovič D.: Vektorový počet, JČML + Přírodovedecké 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 E.: Fyzika, SNTL Praha, ALFA Bratislava, 1976

Veis Š., Martišovič V., Maďar J.: Mechanika a molekulová fyzika,

ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1978

Štrba A.: Optika, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1979

Čižmanec P.: Elektrostatica a magnetizmus, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1980

Hajko V., Daniel-Szabó J.: Základy fyziky, VEDA, Bratislava 1980

Kremplský J.: Fyzika, ALFA Bratislava, SNTL Praha, 1982

Culík E., Noga M.: Úvod do štatistické fyziky a termodynamiky, ALFA, Bratislava 1982

Kvasnička J.: Teorie elektromagnetického pole, Academia, Praha 1985

Priš S. B., Timoreva A. V.: Kurs obšej fiziki I, II, III, GITTL, Moskva 1951

The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley Publ. Comp. London 1964

Javorskij B. M., Detlef A. A.: Príručka fyziky, SVTL, Bratislava 1965

Beiser A.: Úvod do moderné fyziky, Academia, Praha 1975

Saveljev I. V.: Kurs obšej 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

Zberky príkladov

Sacharov D. I., Kosminkov I.S.: Sborník zadan po fyzike, 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.: Sborník voprosov i zadan po obšej fyzike, Nauka, Moskva 1982

Kremplský 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 školskej fyziky, SPN Praha, 1988

Mechlová E., Košťál K.: Výkladový slovník fyziky, Prometheus Praha 1999

Norma STN ISO 31 – Veličiny a jednotky, SUTN Bratislava, 1997

OBSAH

TEXTY

7.1	Základné pojmy a vzťahy	2
7.1.1	Základné veličiny	4
7.1.2	Stavová rovnica ideálneho plynu	

7.2	Kinetická teória plynov	6
7.2.1	Tlak plynu na steny nádoby	7
7.2.2	Vnútorná energia plynu	9
7.2.3	Plyn v gravitačnom poli	11
7.2.4	Maxwellovo rozdelenie molekúl	13

7.3	Termodynamika	16
7.3.1	Diagram p-V	18
7.3.2	Práca plynu	20
7.3.3	Teplo, tepelná výmena	22
7.3.4	Prvý zákon termodynamiky	24
7.3.5	Tepelné kapacity	26
7.3.6	Adiabatický dej	29
7.3.7	Práca pri adiabatickom dejí	30
7.3.8	Vratný a nevratný dej	32
7.3.9	Využitie tepla na konanie práce	35
7.3.10	Carnotov kruhový dej	39
7.3.11	Obrátený Carnotov dej, tepelné čerpadlá	40
7.3.12	Termodynamická teplotná stupnica	42
7.3.13	Druhý zákon termodynamiky	44
7.3.14	Entrópia	46
7.3.15	Entrópia pri nevratných dejoch	

	DODATOK	50
--	---------	----

	SÚHRN VZŤAHOV	52
--	---------------	----

	SLOVNÍK	54
--	---------	----

	ÚLOHY	59
--	-------	----

Ivan Červeň

FYZIKA PO KAPITOLÁCH, časť 7.
TEPELNÝ POHYB, TERMODYNAMIKA

Vydala Slovenská technická univerzita v Bratislave
vo Vydavateľstve STU, Bratislava, Vazovova 5.

Text neprešiel jazykovou úpravou vydavateľstva

Rozsah 67 strán, 15 obrázkov, 2 tabuľky, 4,487 AII, 4,613 VII,
1. vydanie, náklad 1200 výtlačkov,
tlač Vydavateľstvo STU v Bratislave.

ISBN 978-80-227-2669-6