

© Ivan Červen

V roku 2005 vydala Fakulta elektrotechniky a informatiky STU  
v Bratislavе

## 5

### 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 - entrópia - slúžiaca na charakterizáciu samovoľne prebiehajúcich procesov. Po opise strojov využívajúcich teplo na prácu je opísaná aj opačná činnosť - ako pracujú chladničky a tepelné čerpadlá, pomocou ktorých možno vykurovať priestory oveľa lacnejšie než priamou spotrebou elektrickej energie v elektrických pieckach.

#### Potrebné vedomosti

Ovládanie základných pojmov z náuky o teple zo strednej školy, ako teplota, teplo, stavová rovnica plynov, teplotná roztažnosť, tepelná kapacita, kalorimetrická rovnica. Veličiny zavedené v dynamike hmotného bodu - impulz, hybnosť, práca, energia, 1. pohybová rovnica, zákon zachovania energie. Z matematickej analýzy treba poznať základy diferenciálneho a integrálneho počtu funkcie jednej a viacerých premenných, a pojem úplného diferenciálu.

## 5.1 Základné pojmy a vzťahy

Významným pojmom v termodynamike je **termodynamická sústava**. Myslí sa tým ľubovoľné teleso alebo sústava telies (rôzneho skupenstva), o ktorých stav sa zaujímame. Najčastejšie ide o ideálny plyn, ale môže to byť aj kryštál, innožina elektrických dipólov, či iný objekt. Termodynamická sústava môže byť **izolovaná** (s okolím si nevymieňa energiu), **uzavretá** (s okolím si nevymieňa častice) a **tepelne izolovaná** (s okolím si nevymieňa teplo). Vždy však ide o objekty pozostávajúce z extrémne veľkého počtu častic (molekúl, atómov).

### Kľúčové slová

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

### 5.1.1 Základné veličiny

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

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

$$N_A = 6,022\,136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (5.1.1.1)$$

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

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

$$1 \text{ u} = 1,660\,540 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \quad (5.1.1.2)$$

Hmotnosť atómu, ktorého jadro sa skladá napr. zo 14 protónov a 15 neutrónov, by mala byť blízka hodnote  $m_A = 29 \text{ u}$ . Pri vzniku atómových jadier sa však časť hmotnosti nukleónov (t.j. protónov a neutrónov) zužitkuje na väzbovú energiu, takže hmotnosť atómu sa nerovná násobku jednotky  $u$  počtom nukleónov v jadre atómu, ale je to menšie číslo. Hmotnosť atómu vyjadrená pomocou atómovej hmotnosti jednotky nie je vo všeobecnosti celé číslo. Hmotnosť atómu vodika je veľmi blízka hodnote 1 u, atómu hélia k 4 u, hmotnosť molekuly dusíka je približne 28 u, kyslíka 32 u. Hmotnosť atómu uhlíka  $^{12}\text{C}$  je však presne 12 u.

Na vyjadrenie hmotnosti atómov chemického prvku sa používa aj bezrozumná veličina - **relativná atómová hmotnosť**. Nevyjadruje hmotnosť konkrétneho (jedného) atómu, ale zohľadňuje okolnosť, že chemický prvek je v prírode zastúpený niekoľkými nuklidmi (líšiacimi sa navzájom počtom neutrónov v jadre, počet protónov majú rovnaký). Relativná atómová hmotnosť je pomer priemernej hmotnosti atómu

prvku s prirodzeným nuklidickým zložením k hmotnosti jednej dvanáštine atómu  $^{12}\text{C}$ , čiže k atómovej jednotke hmotnosti.

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

$$\begin{aligned} M(^{12}\text{C}) &= N_A m_C = \\ &= 6,022\,136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,660\,540 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \\ &= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 12 \text{ g/mol} \end{aligned} \quad (5.1.1.3)$$

Jeden mól atómov uhlíka  $^{12}\text{C}$  má teda **presne** 12 gramov. Na označenie hmotnosti jedného mólku látky sa používa názov **molárna hmotnosť**.

Molárne hmotnosti iných látok možno vypočítať pomocou vzťahu, ktorý je analógom vzťahu (5.1.1.3). 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. Pritom sa pohybujú rôznymi rýchlosťami, ktoré sa s rastúcou teplotou všeobecne zvyšujú. Preto napríklad v plyne každá molekula má inú kinetickú energiu. **Súčet kinetických energií všetkých molekúl predstavuje vnútornú energiu ideálneho plynu**. Predpokladáme, že v ideálnom plyne 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 úvahách sa budeme zaoberať len ideálnym plynom.

### Kontrolné otázky

1. Kedy je termodynamická sústava izolovaná, kedy uzavretá?
2. Čo rozumieme pod tepelne izolovanou termodynamickou sústavou?
3. Čo rozumieme pod hustotou počtu častic?
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 jednotku hmotnosti!
10. Definujte relativnú atómovú hmotnosť!
11. Ako je definovaná vnútorná energia ideálneho plynu?

### 5.1.2 Stavová rovnica ideálneho plynu

Stavová rovnica je vzťahom medzi veľičinami (parametrami) opisujúcimi stav plynu. Stav plynu uzavretého v nádobe opisujeme týmito *stavovými parametrami - objemom*  $V$ , ktorého jednotkou v SI sústave je  $\text{m}^3$ , *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, čo je významná veľičina najmä v kinetickej teórii plynov. Aby nedošlo k nedorozumeniu, v tomto texte sa pre látkové množstvo používa značka  $a$ .

**Stavová rovnica**, teda vzťah medzi uvedenými stavovými parametrami má nasledujúci tvar

$$pV = aRT \quad (5.1.2.1)$$

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

$$T = t + 273,15. \quad (5.1.2.2)$$

Stavová rovnica, ako aj hodnota molárnej plynovej konštanty, sú výsledkom experimentov s ideálnymi plynmi. Pred odvodením stavovej rovnice boli známe jednoduchšie vzťahy pre prípady, keď niektorý zo stavových parametrov sa pri experimente nemení. Vtedy stavová rovnica nadobúda zjednodušený tvar. V nasledujúcich riadkoch sú opísané takéto zmeny, pričom vo všetkých prípadoch predpokladáme, že sa nemení látkové množstvo plynu v nádobe, takže veľičina  $a$  je konštántná.

Pri **izotermickej zmene**, keď sa nemení teplota plynu ( $T_1 = T_2$  t.j.  $dT = 0$ ) zo stavovej rovnice (5.1.2.1) vyplývajú vzťahy :

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

a ich porovnaním získame:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = pV \quad (5.1.2.3)$$

čo je **Boyleov - 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 (**Charlov zákon**)

$$p_1 / T_1 = p_2 / T_2 = p / T = \text{konšt.} \quad (5.1.2.4)$$

t.j.

$$p = k_1 T,$$

čo možno prečítať tak, že pri konštantnom objeme tlak rastie s teplotou lineárne.

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

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 = V / T = \text{konšt.} \quad (5.1.2.5)$$

t.j.

$$V = k_2 T,$$

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

Vzťahy (5.1.2.4) a (5.1.2.5) sú známe už zo začiatku XIX. storočia.

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

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

Využitím uvedených vzťahov dostaneme :

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

čiže

$$p = nk_B T \quad (5.1.2.6)$$

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

**Príklad 5.1.2.1** Tlak v pneumatike pri teplote  $10^\circ\text{C}$  je  $0,2 \text{ MPa}$ . Pri akej teplote by bol tlak dvojnásobný? Predpokladáme, že objem pneumatiky sa zvyšovaním tlaku nemení.

**Riešenie** Pri izochorickom deji platí Charlov zákon (5.1.2.4). Podľa zadania začiatovo 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 5.1.2.2** Dva móly 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? Koľko molekúl plynu pripadá na 1 liter objemu nádoby?

**Riešenie** Podľa stavovej rovnice platí  $pV = \alpha RT$ , do ktorej dosadíme  $V = 0,02 \text{ m}^3$ ,  $\alpha = 2 \text{ mol}$ ,  $T = (273,15 + 15) \text{ K}$ ,  $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ . Jedinou neznámou v stavovej rovnici je potom tlak, pre ktorý výpočtom získame približnú hodnotu  $p = 239568 \text{ Pa}$ . Atmosférický tlak je približne  $p_b = 10^5 \text{ Pa}$ , preto tlak v nádobe je takmer 2,4-krát väčší. V nádobe sú 2 móly plynu, takže spolu je v nej  $N = 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$  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 (5.1.2.1).

### Kontrolné otázky

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

## 5.2 Kinetická teória plynov

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

### Kľúčové slová

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

### 5.2.1 Tlak plynu na steny nádoby

V tomto paragafe 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 stotožnéme 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  $v$ , pri dokonale pružnom náraze na stenu nádoby (ktorá je na osi  $y$  kolmá), zmení svoju rýchlosť z  $v_1$  na  $v_2 = -v_1$ , a tým svoju hybnosť (v tejto kapitole bude hybnosť označovaná písmenom  $H$ , nie písmenom  $p$ , ktorým sa označuje tlak):

$$\Delta H = m v_2 - m v_1 = -2 m v_1 .$$

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

$$\Delta H_1 = 2 m v_1 .$$

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

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

Za časový interval  $\tau$  jedna molekula odovzdá stene hybnosť ktorej veľkosť sa rovná:

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

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

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

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

$$(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots) = \frac{N}{3} v_s^2 , \quad \text{v ktorom } v_s = \frac{1}{N} \sqrt{(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2)} \quad (5.2.1.1)$$

je *stredná kvadratická rýchlosť molekúl*. Potom

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

kde

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

je *stredná kinetická energia molekúl*.

$$(5.2.1.2)$$

Ak poznáme hybnosť odovzdanú molekulami stene v časovom intervale  $\tau$ , 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  $\tau$ :

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

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

$$P = \frac{F}{b^2} = \frac{2N}{3b^3}\epsilon = \frac{2}{3}n\epsilon , \quad (5.2.1.3)$$

kde  $n = N/b^3$  je počet molekúl padajúcich na jednotkový objem. Tlak plynu na stenu nádoby je podľa posledného vzorca priamoúmerný hustote počtu molekúl  $n$  a ich strednej kinetickej energie  $\epsilon$ .

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

Z vzorca (5.2.1.3), vyjadrujúceho tlak plynu na steny nádoby, možno dedukovať významný zákon objavený Daltonom (1766 - 1844). Vo vzoreci vystupuje počet molekúl padajúcich na jednotku objemu (hustota počtu molekúl). Ak by sme myslili rozdeliť molekuly plynu na dve rovnaké časti (napr. čierne a biele molekuly), potom na základe vzorca 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  $p_1 \approx 10^5 \text{ Pa}$  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 rovnicu napíšeme v tvare

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

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

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

### Kontrolné otázky

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

### 5.2.2 Vnútorná energia plynu

Z hľadiska využívania tepelnej energie v praxi je dôležité poznať, kolko energie obsahuje napríklad ohriaty plyn. V paragrade 5.2.1 bola zavedená stredná kvadratická rýchlosť molekúl  $v_s$  (vzorec 5.2.1.1) a pomocou nej stredná kinetická energia molekúl  $\epsilon = (1/2)m v_s^2$  (vzorec 5.2.1.2). 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

$$U = \frac{1}{2} m (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) = \frac{1}{2} m N v_s^2 = N \epsilon \quad (5.2.2.1)$$

Stredná kinetická energia molekúl, a tým aj vnútorná energia plynu závisí od teploty. V predchádzajúcom paragrade 5.2.1, pri odvodzovaní vzťahu vyjadrujúceho tlak plynu na stenu nádoby, nevystupovala teplota. Teplotu do úvah zahrnieme, ak tlak na stenu nádoby vyjadrimo na jednej strane pomocou vzorca (5.2.1.3) a na druhej strane pomocou stavovej rovnice (5.1.2.6):

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

Spojením rovníc dostaneme významný vzťah

$$\epsilon = \frac{3}{2} k_B T , \quad (5.2.2.2)$$

podľa ktorého **stredná kinetická energia molekúl ideálneho plynu je úmerná termodynamickej teplote**. Zo vzorca 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 nuly pri normálnom atmosférickom tlaku už žiadna látka nie je v plynnom stave a navýše, ako ukazuje kvantová mechanika, aj pri tejto teplote atómy kmitajú okolo rovnovážnych poloh s istou minimálnou energiou.

Podľa vzorca (5.2.2.2) vnútorná energia plynu pozostávajúceho z  $N$  molekúl má hodnotu

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

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

$$U_M = N_A \epsilon = (3/2) N_A k_B T = (3/2) N_A (R/N_A) T = (3/2) R T , \\ \text{čiže}$$

$$U_M = \frac{3}{2} RT \quad (5.2.2.3)$$

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

Deriváciou vzorca (5.2.2.3) podľa teploty získame informáciu, kolko energie treba dodať jednému mólou ideálneho plynu, aby sa jeho teplota zvýšila o jeden kelvin. Ide vlastne o novú fyzikálnu veličinu, ktorá bude dôslednejšie zavedená v paragráfe 5.3.5, s názvom tepelná kapacita  $C$ :

$$C = \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2} R \quad (5.2.2.4)$$

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

**Príklad 5.2.2.1** Na základe výsledku (5.2.2.3) vypočítajte vnútornú energiu jedného mólou ideálneho plynu pri teplote  $0^\circ\text{C}$  (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 menej než 1 Wh.

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

Vzorec (5.2.2.2) možno využiť na výpočet závislosti strednej kvadratickej rýchlosťi molekúl od teploty:

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

odkiaľ

$$v_s = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (5.2.2.5)$$

V menovateli vzorca 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 vzorec platí fakticky iba pre ideálny plyn.

**Príklad 5.2.2.2** Aká je teplota molekúl dusíka z pohľadu kozmickej lode, ktorá vniká do atmosféry rýchlosťou  $7 \text{ km/s}$ ?

**Riešenie** Na výpočet použijeme vzorec (5.2.2.5), vyjadrimo z neho teplotu. Ostatné veličiny majú známe hodnoty, ktoré dosadíme:

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

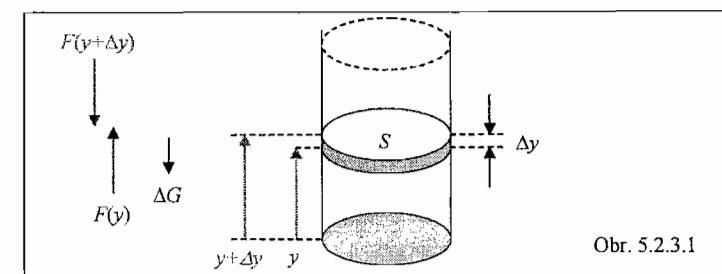
### Kontrolné otázky

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

### 5.2.3 Plyn v gravitačnom poli

V paragráfe 5.2.1 sa nebrala do úvahy skutočnosť, že na molekuly pôsobí gravitačné pole. V gravitačnom poli popri svojom náhodnom tepelnom pohybe molekuly majú tendenciu aj "padá nadol". Ak je nádoba dostatočne vysoká (vzdušný stĺpec), prejaví sa to výšou hustotou počtu molekúl pri dne nádoby. Je dobre známe, že pri morskej hladine je v kubickom metri viac molekúl, ako vo veľkej výške, kde je vzduch ředší. 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 5.1.2.6), takže pomocou tohto postupu možno vypočítať aj závislosť tlaku od nadmorskej výšky.

Vo vzdialosti  $y$  od dna valcovitého vzdušného stĺpca (resp. v nadmorskej výške  $y$ ) zvolíme tenkú vrstvu vzduchu s hrúbkou  $\Delta y$  a prierezom  $S$ . Tenká vrstva má



Obr. 5.2.3.1

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, príčom každá z nich má hmotnosť  $m$ . Preto hmotnosť  $\Delta M$  molekúl v tenkej vrstve plynu je  $\Delta M = m \Delta N = mnS \Delta y$ , a ich tiaž  $\Delta G = mgmS \Delta y$ , 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 pôsobí tlaková sila  $F(y) = p(y)S$  smerom nahor, a na hornnej ploche sila  $F(y+\Delta y) = p(y+\Delta y)S$ , ktorá pôsobiacou nadol spolu s tiažovou silou. Sily pôsobiace nadol sú kompenzované silou pôsobiacou nahor:

$$mgmS \Delta y + p(y+\Delta y)S = p(y)S$$

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 vyjadrieme prostredníctvom stavovej rovnice (5.1.2.6), kde tlak  $p$  súvisí s hustotou počtu molekúl prostredníctvom výšky

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

takže

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

Odtiaľto získame rovnicu

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

a jej integráciou

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

Po odstránení logaritmu dostaneme výsledný vzťah :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right). \quad (5.2.3.1)$$

Vzťah (5.2.3.1) je známy pod názvom *barometrický vzorec* (barometrická formula). Zo vzorca vyplýva, že pri konštantnej teplote v homogénnom gravitačnom poli (t.j. keď sa  $g$  nemení s výškou), veličina  $n$  s rastúcou výškou exponenciálne klesá.

Namiesto hustoty počtu molekúl možno do vzorca (5.2.3.1) dosadiť tlak, pričom sa opäť využije stavová rovnica (5.1.2.6):

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{p_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right) \Rightarrow p = p_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right) \quad (5.2.3.2)$$

**Príklad 5.2.3.1** 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

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

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

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

### 5.2.4 Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi

V paragrade 5.2.1 bola zavedená stredná kinetická energia a stredná kvadratická rýchlosť molekúl. Uvedené veličiny boli zavedené bez toho, aby bolo známe rozdelenie molekúl podľa rýchlosťi, t.j. kolko 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 pripadajúci 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. Takoto rýchlosťou sa nemusí pohybovať žiadna z nich. Zmysel 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  $\Delta v$  pripadne  $\Delta N$  molekúl, potom podiel  $(\Delta N / \Delta v)$  predstavuje počet molekúl pripadajúci na jednotkový interval rýchlosťi. V limite, pri zužovaní intervalu  $\Delta v$  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  $f(v)$

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}. \quad (5.2.4.1)$$

Úpravou a integráciou tohto vzťahu dostaneme výsledok

$$\int_0^\infty f(v) dv = \frac{1}{N} \int_0^N dN = 1 \quad (5.2.4.2)$$

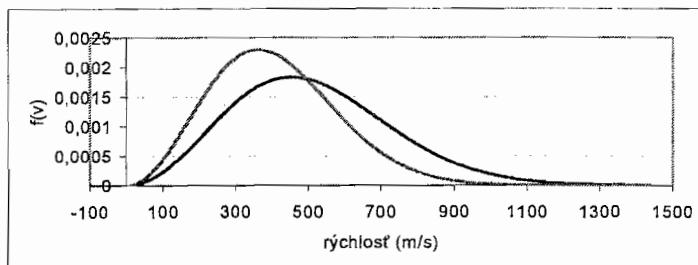
z ktorého vyplýva, že funkcia  $f(v)$  má naozaj význam pravdepodobnosti. To preto, lebo jej integrál cez všetky možné hodnoty rýchlosťi, ktoré molekula principiálne môže dosiahnuť, sa rovná jednej.

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

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (5.2.4.3)$$

V distribučnej funkcií vystupujú tieto veličiny :

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



Obr. 5.2.4.1

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 (5.2.4.3) celkovým počtom molekúl súboru, dostaneme závislosť počtu molekúl pripadajúcich na jednotkový interval od veľkosti rýchlosťi:

$$\Delta N = N f(v) \quad (5.2.4.4)$$

Presné a korektné odvodenie Maxwellovej distribučnej funkcie je zložité, jednoduchší spôsob odvodenia vychádza z barometrického vzorca (5.2.3.1) a nájdete ho v dodatku D1 na konci zošítka.

Z Maxwellovej distribučnej funkcie (5.2.4.3) 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 možno získať nájdením extrému funkcie. V tomto prípade budeme derivovať funkciu  $f(v)$  podľa rýchlosťi. Pritom si budeme všímať iba členy, v ktorých vystupuje rýchlosť, ostatné z derivácie (ako konštanty) vynecháme:

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

Po vykonaní naznačenej derivácie dostaneme:

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

odkiaľ pre *najpravdepodobnejšiu rýchlosť molekúl*  $v_n$  získavame vzťah

$$v_n = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (5.2.4.5)$$

Najpravdepodobnejšia rýchlosť molekuly je menšia ako stredná kvadratická rýchlosť (5.2.2.5), čo je podmienené skutočnosťou, že Maxwellova distribučná funkcia nie je vzhľadom na svoje maximum symetrická, ale viac roztiahnutá k vyšším rýchlosťiam.

**Príklad 5.2.4.1** Pomocou Maxwellovej distribučnej funkcie vypočítajte pomer pravdepodobností  $p_1/p_2$ , s ktorými sa molekuly dusíka pohybujú v jednotkovom intervale rýchlosťi okolo rýchlosťi zvuku ( $v_z = 340$  m/s), pri teplotách  $t_1 = 0$  °C resp.  $t_2 = 100$  °C. Molárna hmotnosť dusíka  $M = 28$  g/mol, Avogadrova konštantá  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>, Boltzmannova konštantá  $k_B = 1,34 \cdot 10^{-23}$  J/K.

**Riešenie** Dosadíme číselné hodnoty zo zadania do distribučnej funkcie (5.2.4.3), resp. do podielu dvoch funkcií, zodpovedajúcich uvedeným teplotám. Hmotnosť molekuly dusíka vypočítame pomocou vzorca  $m_N = M/N_A$ . Teplotu treba dosadiť v termodynamickej teplotnej stupnici. 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 5.2.4.1 si kvalitatívne overte výsledok.

### Kontrolné otázky

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

## 5.3 Termodynamika

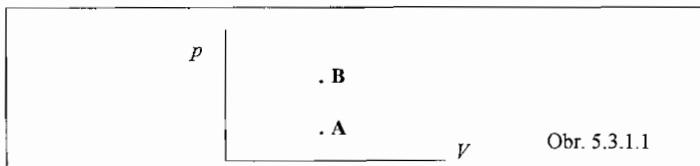
Termodynamika sa zaoberá rôznymi druhmi procesov, ktoré prebiehajú v sústavách pozostávajúcich z veľkého množstva častíc. Môže to byť plyn uzavretý v nádobe, množina atómov tvoriacich kryštál, alebo aj množina elementárnych magnetických momentov v magnetickej látke. V termodynamike sa zaužíval názov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

### 5.3.1 Diagram p - V

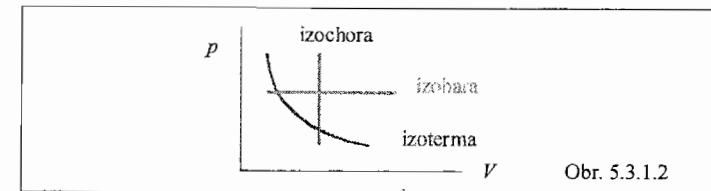
Termodynamické procesy sa opisujú rovnicami, ale možno ich znázorniť aj graficky, pomocou diagramu p-V. Je to dvojrozmerný graf, ktorého súradnicové osi predstavujú objem  $V$  a tlak  $p$ . Stavové parametre ideálneho plynu sú navzájom viazané stavovou rovnicou  $pV = aRT$ . Obyčajne opisujeme procesy, pri ktorých sa látkové množstvo plynu nemení, takže menciť sa môžu iba ostatné tri parametre - *teplota, tlak a objem*, z ktorých potom už len dva sú nezávislé. Stav plynu v diagrame p-V sa vyznačuje bodom na ploche diagramu (obr. 5.3.1.1). Poloha bodu na diagrame závisí aj od teploty, lebo ak napríklad zvýšime teplotu plynu pri nezmenenom objemc, zvýší sa jeho tlak, v súlade so stavovou rovnicou. Preto bod A na obrázku reprezentuje stav plynu s nižšou teplotou so srovnániom 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, 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. 5.3.1.2). Na obrázku sú zachytené aj izobara a izochora.



Obr. 5.3.1.2

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 (5.1.2.5).

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:

$$V = \text{konšt.}$$

Pre izobaru platí

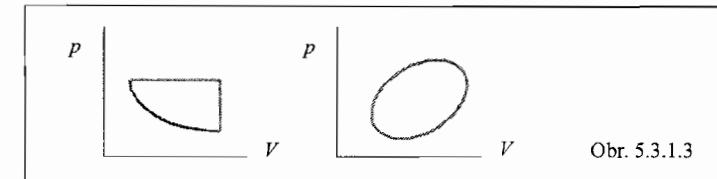
$$p = \text{konšt.}$$

V prípade izotermy ide o hyperbolu, ktorej rovinka má tvar

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

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

Bod charakterizujúci stav plynu sa pri termodynamickom deju posúva po príslušnej čiare na diagrame p-V. Posúvať sa môže obojsmerne. Napríklad pri izobarickom deju, 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 vyšla.



Obr. 5.3.1.3

V ľavej časti obrázku 5.3.1.3 je zobrazený kruhový dej, ktorý pozostáva z izobarického, izochorického a izotermického deja. V pravej časti je naznačený všeobecný kruhový dej, pri ktorom žiadna jeho časť nespĺňa podmienky jedného z troch uvedených špeciálnych dejov.

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

### Kontrolné otázky

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

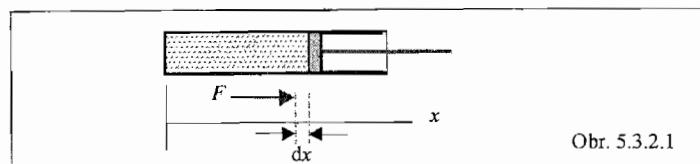
### 5.3.2 Práca plynu

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

Práca ako fyzikálna veličina je definovaná krivkovým integráлом

$$W = \int_1^2 \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r},$$

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



Obr. 5.3.2.1

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

$$dW' = F dx = pS dx = p dV \quad (5.3.2.1)$$

Výraz  $S dx = dV$  má význam elementárnej zmeny objemu plynu (v tomto prípade elementárneho zväčšenia objemu). Celkovú prácu plynu počítame všeobecným vzorcom

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (5.3.2.2)$$

Z výrazu pre prácu plynu vyplýva, že plyn koná prácu iba vtedy, ak sa mení jeho objem. Pritom nemusí ísiť iba o zmenu objemu naznačenú na obrázku, t.j. pohyb piestu, ale plyn môže zväčšovať objem na všetky strany naraz.. Práca vykonaná plynom - podľa vzorca (5.3.2.1) - je kladná, ak zmena objemu je kladná, t.j. ak plyn zväčšuje svoj objem.

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

$$dW = -p dV. \quad (5.3.2.3)$$

Ak plyn vo valci stláčame, pohybujeme sa piestom proti molekulám, podobne ako pri stolnom tenise rakctou proti loptičke. Úderom do loptičky je 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 vzorca (5.2.2.2), rastie aj teplota plynu. Naopak, ak sa piest z valca vysúva von, molekuly pri náraze na piest strácajú časť kinetickej energie, zmenšuje sa ich rýchlosť, tým stredná kvadratická rýchlosť, plyn sa ochladzuje a znižuje sa jeho vnútorná energia.

**Pri zmeni objemu plyn prácu koná, alebo ju prijíma, čo je vždy spojené so zmenou vnútornej energie plynu.**

Uvedieme vzorce, vyjadrujúce prácu plynu pri niektorých špeciálnych stavových zmenách.

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

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

$$W' = \int_1^2 p dV = p \int_1^2 dV = p (V_2 - V_1) \quad (5.3.2.4)$$

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

$$W' = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 \frac{aRT}{V} \, dV = aRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.3.2.5)$$

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

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

Preti namiesto súčinu  $aRT$  môže vo vzorci (5.3.2.5) vystupovať nie iba  $p_1 V_1$ , ale rovnačo aj  $p_2 V_2$ .

**Príklad 5.3.2.1** Ideálny plyn s objemom  $10 \text{ dm}^3$  izobaricky zväčšil svoj objem na dvojnásobný pri normálnom atmosférickom tlaku  $p = 101,3 \text{ kPa}$ . Akú prácu vykonal?

**Riešenie** Prácu vypočítame podľa vzorca (5.3.2.4), pričom do vzorca dosadíme veličiny v jednotkách SI, aby práca vyšla v jednotkách joule. Za atmosférický tlak dosadíme  $101,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ , objem vyjadrite v  $\text{m}^3$ :

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

**Príklad 5.3.2.1** Pôvodný objem 20 litrov ideálneho plynu bol pri teplote  $120^\circ\text{C}$  izotermicky zmenšený na polovicu. Išlo o 2 móly plynu. Vypočítajte, akú prácu plyn vykonal!

**Riešenie** Prácu vypočítame podľa vzorca (5.3.2.5), do ktorého dosadíme za počet mólov  $a = 2$ , za teplotu  $T = (120 + 273,15) \text{ K}$ , za podiel objemov  $(V_2/V_1) = 1/2$  a za molárnu plynovú konštantu  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ :

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

**Poznámka** - práca vykonaná plynom vyšla so záporným znamienkom, čo znamená, že plyn prácu prijal. Kladná je v tomto prípade práca vonkajších sil  $W$ .

### Kontrolné otázky

1. Akým vzorcom vyjadrujeme prácu pri izobarickom dejí?
2. Koná plyn prácu pri izochorickom dejí?
3. Čo to znamená, ak je práca vykonaná plynom záporná?
4. Môže plyn vykonať zápornú prácu pri izobarickom dejí?
5. Objem plynu sa zväčší na dvojnásobok - izotermicky a izobaricky. Kedy plyn vykonal väčšiu prácu?

### 5.3.3 Teplo, tepelná výmena

V paragrade 5.3.2 sme si mohli uvedomiť, že pri izotermickom dejí plyn koná prácu, ale nemení sa jeho teplota. Ak plyn zväčší 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, pričom 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 vztahy. Preto treba dohodnúť *spôsob jeho merania a zaviesť jeho jednotku*.

Teplo možno zaviesť 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 ohriatie  $1 \text{ cm}^3$  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 priamoúmerné.

V sústave SI jednotkou tepla je **joule** (J), teda jednotka, ktorá slúži aj na meranie práce a energie. Tým sa dosiahlo, že jednotky rovnocenných fyzikálnych veličín - práce a tepla - sú rovnaké. Medzi historickou jednotkou **kalória** a jednotkou **joule** platí vzťah

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

preto na ohriatie  $1 \text{ cm}^3$  vody o  $1 \text{ K}$  sa spotrebuje  $4,1868 \text{ Ws}$ . Vzťah medzi kalóriou a jednotkou mechanickej práce experimentálne určil J. P. Joule v roku 1843.

Meraním tepla sa zaobrá disciplína nazývaná **kalorimetria**. Má uplatnenie v tepelnom hospodárstve, kde treba merať napríklad kolko tepla bolo dodaného 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 paragrade 5.3.2.

Pri **izochorickom dejí** plyn prácu neprijíma, ani nekoná. Zo stavovej rovnice vyplýva, že meniť sa môžu teplota a tlak podľa vztahu  $(p_1/p_2) = (T_1/T_2)$ . Ak chceme zvýšiť tlak plynu, musíme zvýšiť jeho teplotu, čiže zvýšiť jeho vnútornú energiu. Keďže pri izochorickom dejí plyn neprijíma, ani nekoná prácu, zvýšenie jeho

vnútorej energie sa musí realizovať dodaním tepla. Celé množstvo tepla  $\Delta Q$  dodané plynu, sa využije na zvýšenie vnútorej energie  $\Delta U$ . Preto môžeme napísat vzťah

$$\Delta Q = \Delta U \quad (5.3.3.1)$$

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  $\Delta Q$ , takže platí rovnica

$$\Delta Q = \Delta W' \quad (5.3.3.2)$$

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. Oba procesy sa zabezpečujú dodávaním tepla. Časť dodaného tepla sa využije na konanie práce, zvyšok na zvýšenie vnútorej energie:

$$\Delta Q = \Delta W' + \Delta U. \quad (5.3.3.3)$$

Pri všetkých troch spomenutých špeciálnych dejoch - izochorickom, izotermickom a izobarickom - sa dodané teplo využilo na zvýšenie vnútorej energie, na vykonanie práce, alebo na obe procesy. Uvedené tri procesy sú špeciálne, ale vzťah (5.3.3.3) platí aj pri ľubovoľnom inom reálnom deji.

**Príklad 5.3.3.1** Koľko joulov treba na zohriatie troch litrov vody o  $80^{\circ}\text{C}$ ? Výsledok vyjadrite aj v kilowatthodinách!

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

### Kontrolné otázky

1. Čo rozumieme pod tepelnou výmenou a ako prebieha?
2. Ktoré stavové parametre plynu sa môžu meniť, keď mu dodávame teplo?
3. Ako sa zavádzá 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?

### 5.3.4 Prvý zákon termodynamiky

Prvý zákon termodynamiky je vyjadrením zákona zachovania energie v termodynamických sústavách. V predchádzajúcich paragrafoch 5.3.2 a 5.3.3 boli opísané dva spôsoby, ako možno meniť vnútornú energiu termodynamickej sústavy. Treba však poznamenať, že jestveje aj tretí spôsob - zmena počtu častíc sústavy. Napríklad zmenšením počtu molekúl sa zmenší celková kinetická energia molekúl sústavy, a tým sa zmenší aj vnútorná energia. Tento spôsob zmeny vnútorej energie však z dôvodov vylúčime, úvahy sa budú týkať iba sústav, ktoré si s okolím nevymieňajú čästice, t.j. **uzavretej sústav**.

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

- A) Ak je termodynamická sústava izolovaná, s okolím si nevymieňa teplo a nekoná prácu, potom podľa prvého zákona termodynamiky sa vnútorná energia sústavy nemení.
- B) Ak si sústava s okolím vymieňa teplo a prijíma aj prácu od okolia, potom prírastok vnútorej energie  $\Delta U$  sa rovná súčtu dodanej práce  $\Delta W$  a dodaného tepla  $\Delta Q$ :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (5.3.4.1)$$

resp. v diferenciálnom tvare

$$dU = dQ + dW \quad (5.3.4.2)$$

- C) Po kruhovom termodynamickom deji (pozri § 5.3.1) 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 zmene niektorého zo stavových parametrov ( $dP$ ,  $dV$ , alebo  $dT$ ) dochádza aj ku zmenám vnútorej energie. Tieto zmeny sa postupne sčítavajú a po návrate do východiskového stavu ich súčet sa musí rovnať nule. To možno vyjadriť integrálom

$$\oint dU = 0 \quad (5.3.4.3)$$

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

Prvý zákon termodynamiky platí v ľubovoľnej termodynamickej sústave. Vzťahuje sa aj na sústavy, ktorých súčasťou je elektromagnetické pole. V takom prípade si však vyžaduje doplnenie o elektromagnetickú energiu. Vyjadruje skutočnosť, že celková energia sa zachováva, nehovorí však nič o tom, aké sú pravidlá (zákonitosti) pri prípadných zmenách foriem energie. Z tohto pohľadu je významná otázka, či všetko teplo dodané sústave sa môže využiť na vykonanie práce. O tomto probléme hovorí až druhý zákon termodynamiky, ktorý je opísaný v paragrade 5.3.11.

## Kontrolné otázky

1. Čo hovorí prvý zákon termodynamiky?
2. Čomu sa rovná súčet elementárnych zmien vnútornej energie pri kruhovom deji?
3. Akými spôsobmi možno meniť vnútornú energiu termodynamickej sústavy?
4. Čo sa deje s vnútornou energiou ideálneho plynu, keď izotermicky zväčšuje svoj objem?

## 5.3.5 Tepelné kapacity

Pri vykurovaní priestorov, pri varení čaju, alebo pri rozrápaní železnej rudy treba príslušným telesám dodávať teplo. Zohrievané telesá sa môžu lísiť skupenstvom, druhom látky, veľkosťou, ale z ekonomickeho hľadiska je potrebné poznáť, koľko 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  $\Delta Q$  meraného v jouloch a prírastku teploty telesa  $\Delta T$  vyjadreného v teplotných stupňoch, takže tepelná kapacita  $C = (\Delta Q / \Delta T)$ . Prírastok teploty vyjadrený v stupňoch Celzia, alebo v kelvinoch je súčasťou rovnaký, ale ak sa uvádzá rozmer tepelnej kapacity, tak v súlade s pravidlami sústavy SI uvádzajú zásadne značka K. V presnej definícii tepelnej kapacity ide o limitu podielu :

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} . \quad (5.3.5.1)$$

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

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

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

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

a

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

Ak sústava (napr. plyn v nádobe) pri zohrievaní zväčšuje svoj objem, koná prácu. Časť dodávaného tepla sa spotrebuje na konanie práce, a tak na zohriatie sústavy o jeden stupeň treba dodať viac tepla, ako keby si 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

$$C_p > C_V .$$

Tomuto kvalitatívному vzťahu v prípade ideálneho plynu zodpovedá presný kvantitatívny vzťah. Podľa prvého zákona termodynamiky (5.3.4.1) pre prírastok  $\Delta U$  vnútornej energie platí

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

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

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

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 vzťahy

$$\Delta Q_V = \Delta U = C_V \Delta T \quad (dQ_V = dU = C_V dT) \quad (5.3.5.2)$$

To využijeme na úpravu vyjadrenia prvého zákona termodynamiky (5.3.4.1) :

$$dQ = C_V dT + p dV . \quad (5.3.5.3)$$

Tento vzťah možno interpretovať tak, že pri dodávaní tepla sústave (plynu) sa zvyšuje teplota sústavy a zväčšuje jej objem. Naopak, ak sa teplo zo sústavy odoberá, sústava sa ochladzuje a zmenšuje sa jej objem. Zo vzorca (5.3.5.3) 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 zvyšovanie teploty a teda vnútornej energie.

Tepelná kapacita pri konštantnom tlaku je definovaná vzťahom

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\Delta T} (C_V \Delta T + p \Delta V) \right] = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (5.3.5.4)$$

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

$$\frac{d}{dT}(pV) = \frac{d}{dT}(aRT) \Rightarrow p \frac{dV}{dT} = aR . \quad (5.3.5.4a)$$

To dosadíme do rovnice (5.3.5.4) a tak získame **Mayerov vzťah**, pomenovaný podľa nemeckého vedca J.R. Mayera (1814 – 1878):

$$C_p = C_V + aR .$$

Pripomeňme, že veličina  $a$  predstavuje látkové množstvo, takže keď ňou vydelíme vzťah (5.3.5.5), dostaneme vzťah pre molárne tepelné kapacity  $c_M$  (zapisujú sa malými písmenami)

$$c_{Mp} = c_{MV} + R \quad (5.3.5.6)$$

Tento vzťah kvantitatívne vyjadruje úvahy zo začiatku paragrafu, že na zohriatie jedného mólu ideálneho plynu o  $1\text{ K}$  pri konštantnom tlaku, treba dodať viac tepla - je to práve o hodnotu rovnajúcu sa molárnej plynovej konštante  $R$ .

Podiel tepelných kapacít

$$(C_p / C_V) = \kappa \quad (5.3.5.7)$$

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

Zo vzťahu (5.3.5.2) vyplýva, že tepelná kapacita pri konštantnom objeme sa rovná derivácii vnútornej energie podľa teploty:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (5.3.5.8)$$

Vychádzajúc zo vzorca (5.3.5.4) možno zasa usúdiť, že tepelnú kapacitu pri konštantnom tlaku získame deriváciou (podľa teploty) stavovej funkcie  $H = U + pV$ , nazývanej *entalpia*:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_V + aR \quad (5.3.5.9)$$

ako vyplýva z rovnice (5.3.5.4a).

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 5.3.5.1** Na zohriatie 2 mólov dusíka o  $30\text{ K}$  pri konštantnom objeme je potrebné teplo  $\Delta Q_V$ , pri konštantnom tlaku  $\Delta Q_p$ . Vypočítajte pomer týchto tepiel!

**Riešenie** Podľa vzorca (5.3.5.2) platí vzťah  $\Delta Q_V = C_V \Delta T$ , a podľa vzorca (5.3.5.4)  $\Delta Q_p = C_p \Delta T$ , resp. po dosadení vzorca (5.3.5.5)  $\Delta Q_p = (C_V + aR)\Delta T$ . Za tepelnú kapacitu  $C_V$  dosadíme údaj podľa vzorca (5.2.2.4), v prípade dvoch mólov však dvojnásobok tohto údaja, t.j.  $C_V = 2 \cdot (3/2)R$ . Spojením uvedených rovníc, pre podiel tepelných kapacít 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 hmotnosnou 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?

### 5.3.6 Adiabatický dej

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

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

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

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

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

$$dQ = dU + p dV \Rightarrow p dV = - dU \Rightarrow p dV = - C_V dT, \quad (5.3.6.1)$$

pričom sme využili vzťah (5.3.5.2):  $dU = C_V dT$ . To znamená, že práca vykonaná plynom sa rovná úbytku vnútornej energie, ktorý sa prejaví poklesom teploty plynu. Ak plyn svoj objem adiabaticky zväčšuje, jeho teplota klesá a naopak. Preto rýchle stlačenie vzdachu v hustilke viedie k jeho zohriatiu. Zo stavovej rovnice vyjadrimo tlak  $p = (aRT)/V$  a dosadíme do posledného variantu vzťahu (5.3.6.1)

$$\frac{aRT}{V} dV = - C_V dT \Rightarrow \frac{aR}{C_V} \frac{dV}{V} = - \frac{dT}{T} \quad (5.3.6.2)$$

Namiesto súčinu  $aR$  dosadíme z Mayerovho vzťahu (5.3.5.5)  $aR = C_p - C_V$ , a upravíme zlomok

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

kde  $\kappa$  je Poissonova konštanta, zavedená vzťahom (5.3.5.7). Po dosadení tejto úpravy do rovnice (5.3.6.2) sa jej tvar zjednoduší :

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

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

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

alebo :

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

(5.3.6.3)

Vzorec (5.3.6.3) vyjadruje súvislosť objemu a termodynamickej teploty, ale jednoduchými úpravami s použitím stavovej rovnice môžno získať aj vzťahy medzi tlakom  $p$  a teplotou  $T$ , ako aj najpoužívanejší vzťah medzi tlakom  $p$  a objemom  $V$ . Tento posledný získame, ak do vzťahu (5.3.6.3), namiesto teploty dosadíme zo stavovej rovnice výraz  $T = (pV)/(aR)$ :

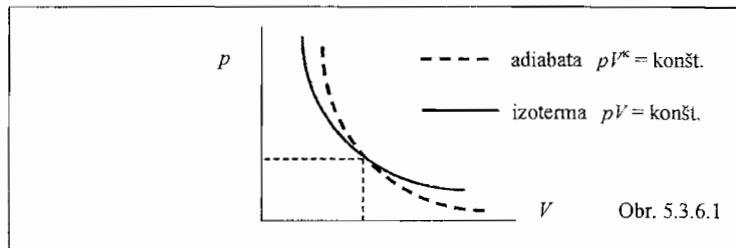
$$\frac{pV}{aR} V^{(\kappa - 1)} = K_1 \Rightarrow pV^\kappa = K_1 aR = K_2,$$

čo zapíšeme v tvare

$$pV^\kappa = \text{konšt.}$$

(5.3.6.4)

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  $\kappa > 1$ , vidíme na prvý pohľad, že závislosť je strmšia ako v prípade izotermického deja. Na obrázku sú na p-V diagrame zachytené obidva priebehy - izotermu i adiabatu.



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

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

**Príklad 5.3.6.1** Vypočítajte, kol'kokrát 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 - adiabata a izoterna - je v p-V diagrame strmšia?
3. Ako je zavedená konštantă  $\kappa$  vystupujúca vo vzťahu  $pV^\kappa$ ?
4. Ak pri adiabatickom deji platí  $pV^\kappa = \text{konšt.}$ , platí aj stavová rovnica?

### 5.3.7 Práca pri adiabatickom deji

Prácu vypočítame pomocou definičného vzťahu, do ktorého dosadíme závislosť tlaku od objemu (5.3.6.4), podľa ktorého platí:

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

takže

$$W' = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 p_1 V_1^\kappa \frac{dV}{V^\kappa} = p_1 V_1^\kappa \left[ \frac{V^{-\kappa+1}}{-\kappa+1} \right]_1^2 = p_1 V_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} [V_2^{-\kappa+1} - V_1^{-\kappa+1}] = \frac{1}{\kappa-1} [p_1 V_1 - p_2 V_2] \quad (5.3.7.1)$$

Prácu pri adiabatickom deji možno vyjadriť aj využitím vzťahu (5.3.6.1), teda vzťahu  $p \, dV = -C_V \, dT$ :

$$W' = \int_1^2 p \, dV = - \int_1^2 C_V \, dT = -C_V (T_2 - T_1) \quad (5.3.7.2)$$

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

**Príklad 5.3.7.1** Tri mólky ideálneho plynu, ktorého Pissonova 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 vzorca (5.3.7.1), 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 vzorca pre prácu:

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

Súčin  $p_1 V_1$  získame zo stavovej rovnice  $p_1 V_1 = 3RT_1 = 3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 300 \text{ K} = 7482,6 \text{ J}$ . Po dosadení do prechádzajúcej rovnice dostaneme výsledok  $W' = 4529,6 \text{ J}$ .

**Poznámka** Keď sme vypočítali prácu  $W'$ , a poznáme začiatočnú teplotu  $T_1$ , mohli by sme pomocou vzorca (5.3.7.2) vypočítať tepelnú kapacitu uvedených troch môľov plynu. Na to treba poznať aj teplotu  $T_2$ , ktorú však možno vypočítať zo stavovej rovnice. Ak získame veličinu  $C_V$ , môžeme pomocou vzťahu (5.3.5.5) vypočítať aj veličinu  $C_p$ .

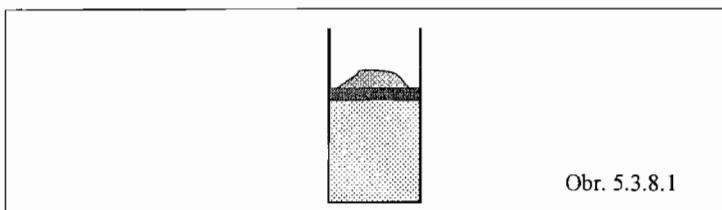
#### Kontrolné otázky

1. Kedy vykoná plyn väčšiu prácu - pri izotermickej, alebo pri adiabatickej expanzii na dvojnásobný objem?
2. Ak plyn pri adiabatickom dejí vykoná prácu - ochladí sa, alebo ohreje?
3. Ak pri adiabatickom dejí vzrástie vnútorná energia plynu, môže objem plynu zostať nezmeneň?

#### 5.3.8 Vratný a nevratný dej

V paragafe 5.3.1 o diagrame p-V boli graficky vyjadrené stavové zmeny plynu. Bod vyznačujúci stav plynu sa pri termodynamickom dejí posúva po diagrame. Môže sa posúvať rôznymi rýchlosťami, pričom pri teoretických úvahách majú veľký význam dej, pri ktorých sa bod posúva extrémne pomaly. Vtedy nepatrnu 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 záťaž v podobe kôpky piesku.



Obr. 5.3.8.1

Vo valci je rovnováha medzi záťažou (tiaž piesku plus tiaž piesta) a tlakovou silou  $F$  vyvolanou plynom, ktorá sa rovná súčinu tlaku plynu  $p$  a plošného obsahu piesta  $S$ . Po odobratí zrnka piesku sa záťaž o trocha zmenší, maličko sa poruší rovnováha, ktorá sa však hned znova vytvorí nepatrnným posunutím piesta nahor, teda zváčšením objemu plynu a tým zmenšením jeho tlaku. Tak sa zmenší tlaková sila, ktorá opäť vytvorí rovnováhu, teraz so zmenšenou záťažou. Pri posunutí piesta nahor, plyn vykonal elementárnu prácu. Keď zrnko vrátimo nazad, sústava sa vráti do pôvodného rovnovážneho stavu, pričom tiažová sila záťaže vykoná rovnakú prácu, ako predtým plyn - vráti plynu prácu, ktorú predtým vykonal. Celková bilancia práce plynu je takto nulová, čo je z hľadiska charakterizácie vratného procesu podstatné. Po návrate do pôvodného stavu aj vnútorná energia sústavy nadobudne pôvodnú hodnotu.

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

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

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

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

V oboch 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 zmenšíl na polovicu, t.j.  $p_2 = p_1/2$ . Pri náhlej zmene, po vyrovnaní teploty s okolím, sa tlak rovnako ustáli na hodnote  $p_2 = p_1/2$ .

A) Pri postupnom zmenšovaní záťaže ide o izotermický dej, takže prácu vypočítame pomocou vzťahu (5.3.2.5) :

$$W' = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 \frac{p_1 V_1}{V} \, dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln 2 = p_2 V_2 \ln 2 = 0.693 p_1 V_1 \quad (5.3.8.1)$$

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

$$W'' = p_2 (V_2 - V_1) = p_2 [V_2 - (V_2/2)] = p_2 V_2 (1/2) = 0.5 p_2 V_2 = 0.5 p_1 V_1 \quad (5.3.8.2)$$

Medzi prácami plynu vyjadrenými vzorcami (5.3.8.1) a (5.3.8.2) je teda rozdiel. Pri vratnom dejí plyn vykonal 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

$$W = 0,693 p_1 V_1 \quad (5.3.8.3)$$

Pri náhlom zväčšení záťaže, záťaž vykoná prácu

$$W = - \int_2^1 p dV = - p_1 \int_2^1 dV = - p_1 (V_1 - V_2) = - p_1 (V_1 - 2V_1) = p_1 V_1 \quad (5.3.8.4)$$

Doterajšie úvahy možno takto zhrnúť: Keď plyn pomaly izotermicky expanduje a vráti sa do pôvodného stavu, bilancia práce je nulová - kol'ko práce plyn pri expanzii vykoná, toľko sa mu pri kompresii vráti. Keď však plyn expanduje po náhlom zmenšení záťaže a kompresia nastáva po náhlom zväčšení záťaže, plyn pri expanzii vykoná menej práce (5.3.8.2), ako pri kompresii vykonajú vonkajšie sily, t.j. záťaž (5.3.8.4). 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.

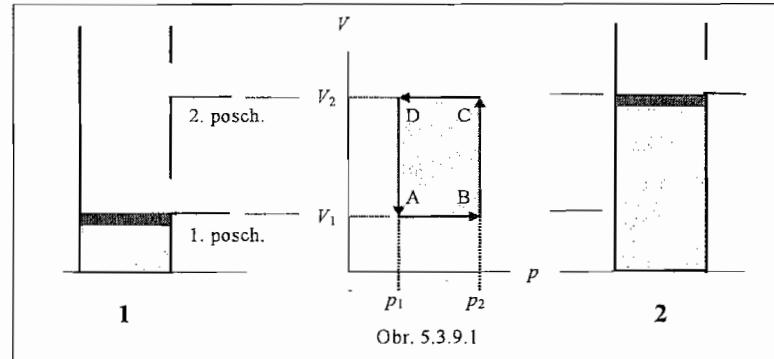
**Poznámka** Úvahy o práci pri vratnom dejí sa netýkajú kruhového dejia, ale iba dejia, ktorý v diagrame p-V prebieha tam i nazad po rovnakej kŕivke. Pri kruhovom dejí, hoci vratnom, bilancia práce nie je nulová, ako sa presvedčíme v prípade Carnotovho kruhového dejia v paragafe 5.3.10.

#### Kontrolné otázky

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

#### 5.3.9 Využitie tepla na konanie práce

Éra parných strojov, ktorá sa naplno rozvinula v XIX. storočí, jednoznačne preukázala možnosť a výhody využitia tepla na pohon mechanizmov, teda na konanie práce. Popri úsilií konštruovať stále dokonalejšie parné stroje, nezaostávali ani snahy o teoretické zdôvodnenie možnosti využitia tepla na konanie práce. Išlo aj o otázku, aká časť tepla dodaného stroju sa zúžitkuje na prácu, čiže aká je účinnosť tepelného stroja. Tento problém úspešne vyriešil už začiatkom XIX. storočia francúz Sadi Carnot. Jeho úvahy budú podrobne rozvedené v nasledujúcim paragafe. 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 plynú (vzduchu) nachádzajúceho sa vo valci pod ním.



Obr. 5.3.9.1

Ak je plošný obsah valca  $S$ , a vo vzduchovej šachte pod výťahom tlak  $p$ , na výťah pôsobí zospodu sila  $F = pS$ . Aby sa výťah nehýbal, musí byť táto sila v rovnováhe s tiažou kabíny výťahu. V p-V diagrame je tento stav plynu vyznačený bodom A.

Potom do výťahu začneme postupne 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-V diagrame sa to prejaví posúvaním bodu vyjadrujúceho stav plynu (nazívame ho "stavový bod") od bodu A smerom k bodu B - od začiatočného tlaku  $p_1$  po tlak  $p_2$ , pri ktorom ukončíme nakladanie. Išlo vlastne o izochorický dej. Potom chceme dopraviť záťaž na vyššie poschodie. To znamená zvyšovať objem plynu, pričom jeho tlak má zostať rovnaký, lebo pri dvihaní kompenzuje stále rovnakú záťaž. Tento proces sa prejaví posúvaním "stavového bodu" z bodu B do bodu C, teda od objemu  $V_1$  po objem  $V_2$ . V tomto prípade ide o izobarický dej, pri ktorom *zasa treba plynu dodávať teplo*. Po dosiahnutí bodu C v stavovom diagrame začíname záťaže kabína nezačala stúpať, treba tlak plynu pod kabínou zmenšovať, čiže plyn ochladzovať. To znamená, že pri tomto izochorickom 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 prázdznej kabíny. Opäť treba plynmu *teplo odoberať*, čo možno vyjadriť aj tak, že plyn teplo vracia.

Po týchto kvalitatívnych úvahách možno urobiť bilanciu spotreby tepla a vykonanej práce.

Užitočná práca, ktorú plyn vykonal, sa dá vyjadriť zmenou potenciálnej energie záťaže. Ak hmotnosť záťaže je  $m$  a výškové súradnice podlaží  $y_1$  resp.  $y_2$ , potom zmena potenciálnej energie a teda vykonaná práca je

$$W' = mg(y_2 - y_1) \quad (5.3.9.1)$$

Túto prácu súčasne možno vyjadriť vzorcom (5.3.2.4) pre prácu plynu pri izobarickom dejí:

$$W' = p_2(V_2 - V_1) \quad (5.3.9.2)$$

Na posunutie výťahu z prvého poschodia na druhé bolo podľa vzorca (5.3.3.3) potrebné dodáť teplo

$$Q_{BC} = W' + \Delta U = p_2(V_2 - V_1) + C_V(T_C - T_B), \quad (5.3.9.3)$$

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 využijeme stavovú rovnicu, kvantitatívnu bilanciu tepla potrebného v prvých dvoch etapách cyklu možno vyjadriť takto:

$$Q_{AB} = C_V(T_B - T_A) = C_V(p_2 - p_1)V_1/(aR) \quad (5.3.9.4)$$

$$Q_{BC} = p_2(V_2 - V_1) + C_Vp_2(V_2 - V_1)/(aR) \quad (5.3.9.5)$$

Užitočná práca, predstavujúca dvihanie kabíny, je však vyjadrená vzorcom (5.3.9.2), preto účinnosť takého zariadenia vyjadrimo ako podiel

$$\eta = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{Q_{AB} + Q_{BC}} = \frac{p_2(V_2 - V_1)}{p_2(V_2 - V_1) + \frac{C_V}{aR}(p_2V_2 - p_1V_1)} < 1 \quad (5.3.9.6)$$

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 odvádzajú 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 zúžitkovať, 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 výrazy sú naozaj záporné)

$$Q_{CD} = C_V(T_D - T_C) = C_V(p_1 - p_2)V_2/(aR) \quad (5.3.9.7)$$

$$Q_{DA} = p_1(V_1 - V_2) + C_Vp_1(V_1 - V_2)/(aR) \quad (5.3.9.8)$$

Sčítaním rovnic (5.3.9.4), (5.3.9.5), (5.3.9.7) a (5.3.9.8) dostaneme výsledok :

$$Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1) \quad (5.3.9.9)$$

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

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

$$W'_{BC} + W'_{DA} = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1) \quad (5.3.9.10)$$

Z porovnania vzorcov (5.3.9.9) a (5.3.9.10) vyplýva, že dodané teplo sa pesne 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 dej, ktorý tvorí obsah nasledujúceho paragrafu.

### Kontrolné otázky

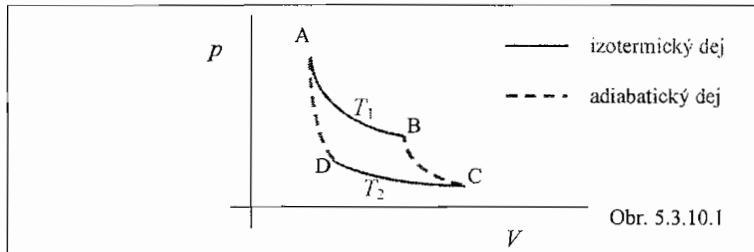
1. Aký je mechanizmus využitia tepla na konanie práce?
2. Aká časť tepla sa mení na prácu pri izotermickej expanzii plynu?
3. Môže sa všetko dodané teplo využiť na konanie práce pri izobarickom dejí?
4. Viete si predstaviť stroj cyklicky pracujúci pri konštantnej teplote?
5. Pri akom termodynamickom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

### 5.3.10 Carnotov kruhový dej

S. Carnot (1796 - 1832) opísal idealizovaný vratný kruhový dej, pomocou ktorého možno presne a pomerne jednoducho vypočítať účinnosť využitia tepla na konanie práce. Pozostáva z dvoch izotermických a dvoch adiabatických dejov. Na obrázku 5.3.10.1 je dej znázornený na p-V diagrame a prebieha z východiskového bodu A, cez body B, C a D nazad do bodu A. Deje sú zoradené v poradí:

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

Pri adiabatickom dejí plyn teplo neprijíma, takže prácu koná na úkor vlastnej vnútornej energie. Práca, ktorú plyn vykoná pri adiabatickej expanzii, sa pesne rovná práci prijatej pri adiabatickej kompresii (práca medzi dvomi rovnakými teplotami - pozri vzorec (5.3.7.2)), takže dva adiabatické dejí jedného cyklu neprispievajú k výslednej práci. Pri izotermickej expanzii sa práca vykonaná plynom rovná prijatému teplu, pri izotermickej kompresii sa zasa okoliu odvzdáva teplo rovnajúce sa zvonku prijatej práci, ktorá je však menšia ako práca pri expanzii. Preto pri Carnotovom dejí možno dobre zhodnotiť príjem a výdaj tepla, plynom vykonanú prácu a tým účinnosť premeny tepla na prácu. Takáto jednoduchá bilancia v prípade opísanom v prechádzajúcim paragrafe nebola možná, lebo napr. pri izobarickej expanzii prijaté teplo sa využilo jednak na konanie práce, jednak na zohrievanie plynu, teda na zvyšovanie jeho vnútornej energie.



Z východiskového bodu A sa plyn izotermickou expanziou pri teplote  $T_1$  dostane do bodu B. Pritom koná prácu, a na jej vykonanie spotrebuje teplo prijaté zo zásobníka s teplotou  $T_1$ . Nasleduje adiabatická expanzia po bod C, pričom teplota plynu poklesne na teplotu  $T_2 < T_1$ . Nasledujú dva deje, ktorými sa plyn dostane nazad do východiskového stavu. Z bodu C po bod D ide o izotermickú kompresiu pri teplote  $T_2$ , ktorú musia zabezpečiť vonkajšie sily, takže práca vykonaná plynom je záporná a plyn odovzdáva okoliu teplo. Poloha bodu D na p-V diagrame musí byť taká, aby sa z neho plyn dostal nazad do bodu A adiabatickou kompresiou. Aj adiabatickú kompresiu musia zabezpečiť vonkajšie sily, ktoré konaním práce zvýšia vnútornú energiu na pôvodnú (východiskovú) hodnotu, a zvýšia tak aj teplotu plynu na pôvodnú hodnotu  $T_1$ .

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené stavové parametre plynu v bodoch A, B, C, D, vzťahy medzi parametrami pri jednotlivých dejoch Carnotovho cyklu, plynom vykonaná práca, dodané (plynom prijaté) teplo a zmeny vnútornej energie. (Na zlepšenie čitateľnosti tabuľky sú namiesto čiarok pri práci plynou použité hviezdičky  $W \rightarrow W^*$ )

Stav	Dej	Stavové parametre	Stavová rovnica	Práca plynu	Prijaté teplo	Zmena vnútornej energie
A	I	$p_1 V_1 T_1$				
	II	$p_2 V_2 T_1$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	$W_1^* = aRT_1 \ln(V_2/V_1)$	$Q_I = W_1^*$	$\Delta U_I = 0$
B	III	$p_3 V_3 T_2$	$p_2 V_2^* = p_3 V_3^*$	$W_{II}^* = -aC_v(T_2 - T_1)$	$Q_{II} = 0$	$\Delta U_{II} = W_{II}^*$
	IV	$p_4 V_4 T_2$	$p_3 V_3 = p_4 V_4$	$W_{III}^* = aRT_2 \ln(V_4/V_3)$	$Q_{III} = W_{III}^*$	$\Delta U_{III} = 0$
A		$p_1 V_1 T_1$				

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

$$W^* = W_1^* + W_{II}^* + W_{III}^* + W_{IV}^* = W_1^* + W_{III}^* = aRT_1 \ln(V_2/V_1) + aRT_2 \ln(V_4/V_3) \quad (5.3.10.1)$$

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

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

$$Q = \sum_{i=1}^4 Q_i = Q_I + Q_{III} = W_1^* + W_{III}^* = W^* \quad (5.3.10.2)$$

V tabuľke si možno overiť, že súčet zmien vnútornej energie sa rovná nule.

Na základe uvedených výsledkov by sme mohli konštatovať, že vykonaná práca sa rovná prijatému teplu, čo je v súlade so zákonom zachovania energie. (Treba si pritom uvedomiť, že teplo  $Q_{III}$  je záporné, lebo bolo plynu odoberané, podobne ako práca  $W_{III}^*$  je záporná, lebo prácu museli konáť vonkajšie sily, nie tlaková sila plynu.) Podľa toho by sa účinnosť Carnotovho dejha rovnala 1. Skutočnosť je však taká, že 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 dejha na izotermickú expanziu pri teplote  $T_1$ . Časť tepla dodaného pri izotermickej expanzii sa odovzdáva zásobníku tepla s nižšou teplotou - znehodnocuje sa.

Účinnosť  $\eta$  využitia tepla na konanie práce pri Carnotovom dejji preto počítame ako podiel celkovej práce  $W^*$  vykonanej plynom a tepla dodaného pri izotermickej expanzii:

$$\eta = \frac{W_1^* + W_{III}^*}{Q_I} = \frac{Q_I + Q_{III}}{Q_I} = \frac{W_1^* + W_{III}^*}{W_I} \quad (5.3.10.2)$$

Účinnosť je menšia ako 1, lebo  $W_{III}^* < 0$ .

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

$$\eta = \frac{aRT_1 \ln(V_2/V_1) + aRT_2 \ln(V_4/V_3)}{aRT_1 \ln(V_2/V_1)} < 1. \quad (5.3.10.3)$$

Výraz v čitateli tohto vzorca vypočítame podrobnejšie. Vynásobením ľavých a pravých strán rovníc 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 5.3.10.1, na ktorom poloha bodov A, B, C, D zodpovedá tomuto vzťahu. Po jeho dosadení do vzorca pre účinnosť (5.3.10.3) dostaneme zjednodušený vzorec

$$\eta = \frac{aRT_1 \ln(V_2/V_1) - aRT_2 \ln(V_2/V_1)}{aRT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (5.3.10.4)$$

ktorý je správny v prípade ideálneho vratne pracujúceho Carnotovho stroja.

Vzorec (5.3.10.2) pre účinnosť, vyjadrený pomocou prijatého tepla upravíme tak, aby sa zhodovali indexy pri teplách s indexami pri príslušných teplotách:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_{\text{III}}}{Q_1} \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (5.3.10.5)$$

čím vyjadrieme skutočnosť, že teplo  $Q_1$  bolo prijaté pri teplote  $T_1$  a teplo  $Q_{\text{III}} \equiv Q_2$  pri teplote  $T_2$ . Účinnosť ideálneho Carnotovho stroja vyjadrená vzorcami (5.3.10.4) a (5.3.10.5) je rovnaká, preto platí významná rovnosť

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.3.10.6)$$

**Poznámka** Ak by deje Carnotovho cyklu neprebiehali vratne, a navyše so stratami tepla, účinnosť vyjadrená vzorcom (5.3.10.5) by poskytvala nižšie hodnoty, ako účinnosť vyjadrená vzorcom (5.3.10.4), platným iba v prípade vratných procesov. Preto vzorec (5.3.10.6) vo všeobecnosti by mal mať tvar

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.3.10.6 \text{ a})$$

**Príklad 5.3.10.1** Na základe vzorcov pre Carnotov kruhový dej vypočítajte teoreticky najvyššiu možnú účinnosť turbín v jadrovej elektrárni, v ktorej vyššia teplota pary  $T_1 = 290^\circ\text{C}$  (teplota pary vpúštanej do turbín) a nižšia teplota  $T_2 = 120^\circ\text{C}$  (teplota pary vychádzajúcej z turbín).

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

**Príklad 5.3.10.2** Aká by mala byť vyššia teplota  $T_1$ , aby účinnosť Carnotovho stroja bola 50 %, ak nižšia teplota  $T_2 = 120^\circ\text{C}$ .

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

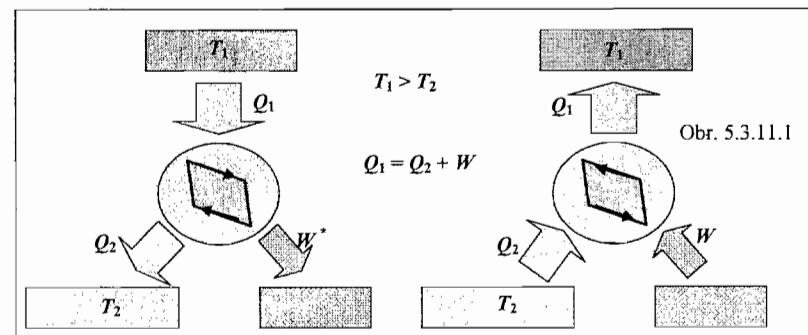
### Kontrolné otázky

1. Z akých dejov sa skladá Carnotov cyklus?
2. Pri ktorých dejoch počas Carnotovho cyklu plyn koná prácu?
3. Pri ktorom z dejov plyn koná kladnú prácu? Na úkor čoho?
4. Pri ktorých dejoch počas Carnotovho cyklu sa nemeni vnútorná energia plynu?
5. Možno pri Carnotovom kruhovom dejí zmeniť poriadie 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 plynom?
11. Závisí práca vykonaná plynom pri Carnotovom cykle od druhu plynu?
12. Aké teploty treba dosadiť do vzorca pre účinnosť - termodynamické, či Celziove?

### 5.3.11 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 tepiel sa využije na konanie práce. Energetická bilancia jedného Carnotovho cyklu je znázornená na ľavej strane obr. 5.3.11.1. 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. Taktôľ pracujú chladiacie stroje.

Ak by všetky časti obráteného Carnotovho cyklu pribiehali vratne, bolo by možné vyrátať kolko práce treba zvonku dodať, aby sme ochladili obsah chladničky. Na vytvorenie kvantitatívnej predstavy je vhodné uviesť konkrétny príklad. Ak by Carnotov ideálny stroj pracoval mezi 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

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

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

Na základe takéhoto princípu sa ochladzujú potraviny v chladničkách, ale možno ho využiť aj na vykurovanie. Napríklad teplo sa odoberá z rieky (voda rieky sa

pritom ochladzuje) a spolu s pridanou prácou sa odovzdá do budovy, v ktorej je vyšia teplota ako v rieke. Ako bolo vidno na uvedenom príklade, podstatnú časť dodaného tepla tvorí teplo odobraté rieke, iba menšiu časť dodaná práca (napr. prostredníctvom elektromotora, ktorý poháňa sústavu). Preto je takéto vykurovanie na spotrebu elektrickej energie menej náročné ako priame vykurovanie elektrickými pieckami.

**Príklad 5.3.11.1** Aký mechanický výkon treba dodávať do vykurovacej sústavy pracujcej na princípe obráteného Carnotovho cyklu, ak má do objektu dodávať 5 kW teplného príkonu a ak teplo očerpáva z vody s teplotou  $4^{\circ}\text{C}$  a vo vykurovanom objekte má byť  $22^{\circ}\text{C}$ ?

**Riešenie** Výjdeme z rovnice (5.3.10.6) pre účinnosť Carnotoho dejca

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

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 tepléný 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** Príkonom 350 W by sme v ideálnom prípade, keď zariadenie pracuje bez strát, mohli dodávať do vyhrievaného priestoru 5 kW. Realita nie je až taká optimistická, lebo vyhrievacie telo v miestnosti musí mať vyšiu teplotu ako miestnosť, takže rozdiel teplôt  $T_1 - T_2$  musí byť reálne vyšší a tým vyšší aj mechanický príkon. Nevyhnutný rozdiel teplôt závisí aj od koeficienta prestupu tepla z vyhrievacieho telesa do miestnosti. K zníženiu efektívnosti zariadenia navyše prispievajú straty rôzneho druhu. Napríek 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 teplejšiemu zásobníku menej tepla ako sa odoberie chladnejšiemu zásobníku ?
3. Môže byť pri obrátenom Carnotovom cykle zvonku dodaná práca menšia ako teplo odobraté chladnejšiemu zásobníku ?

#### 5.3.12 Termodynamická teplotná stupnica

Meranie teploty sa bežne opiera o teplotnú závislosť niektoré 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 ortuťová (využíva teplotnú rozťažnosť ortuti), liehová (teplotná rozťažnosť liehu), plynová (rozprávavosť plynu) a iné. Preto bolo už od dávna snahou definovať teplotnú stupnicu nezávisle od konkrétnej látky. Túto možnosť poskytuje Carnotov kruhový dej. Využíva sa pritom vzťah vyjadrujúci účinnosť dejja, v ktorom vystupujú dve teploty, a to teploty zásobníkov tepla, medzi ktorými sa cyklus odohráva :

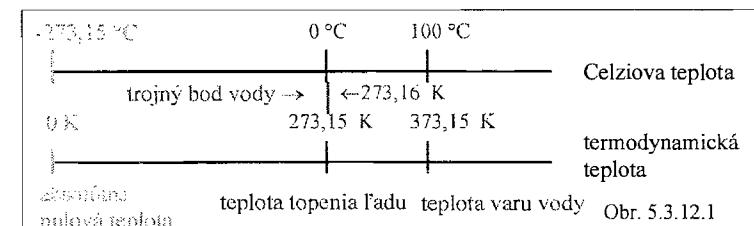
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}, \quad (5.3.12.1)$$

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

$$T_2 = T_1 - \eta T_1 = T_1 (1 - \eta) \quad (5.3.12.2)$$

Ak sa zabezpečí dostatočne presné meranie účinnosti Carnotovho cyklu, t.j. v podstate dodaného tepla  $Q_1$  a odobratého tepla  $Q_2$ , a definuje sa jedna z teplôt medzi ktorými stroj pracuje, druhú teplotu možno vypočítať zo vzťahu (5.3.12.2). 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 kPa). V Celziovej stupnici týmto bodom boli definične priradené hodnoty  $0^{\circ}\text{C}$  resp.  $100^{\circ}\text{C}$ . Ostatné teplotné údaje (Celziove teploty) sa získavaliby lineárnom interpoláciou medzi týmito teplotami, resp. lineárnom extrapoláciou mimo tohto intervalu. Išlo vlastne o meranie polohy ortuťového (prípadne iného) stílpca medzi polohami odpovedajúcimi dvom za základ zvoleným teplotám. Základný problém pri takomto meraní teploty je v tom, že rôzne látky sa nerozťahujú rovnako. To znamená, že ak ponoríme ortuťový a liehový teplomer do jednej nádoby s ohriatou vodou, a stílpec v ortuťovom teplomeri sa ustáli presne v strede intervalu medzi základom zvolenými teplotami, stílpec liehového teplomeru sa ustáli kúsok mimo stredu svojho základného intervalu. Inými slovami - lieh sa vzhľadom na ortuťovú stupnicu nerozťahuje lineárne, čo platí ovšem i naopak. Aj tento nedostatok rieši termodynamická teplotná stupnica.



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 skúpenstvá vody - tuhé, kvapalné a plynné súčasne. V Celziovej stupnici trojnemu budu zodpovedá teplota  $0,01^{\circ}\text{C}$ . V termodynamickej teplotnej stupnici, v ktorej sa teplota vyjadruje v kelvinoch (značka K) mohla byť trojnemu bodu vody priradená v podstate ľubovoľná hodnota, bola však priradená teplota  $273,16\text{ K}$ , čím sa dosiahlo, že začiatok stupnice leží pri  $-273,15^{\circ}\text{C}$ , a súčasne jeden kelvin zodpovedá rovnakému teplotnému rozdielu ako jeden Celziov stupeň. To súčasne znamená, že teplota topenia ľadu pri normálnom tlaku je  $273,15\text{ K}$ . Teplota vyjadrená pomocou termodynamickej teplotnej stupnice sa nazýva *termodynamická teplota*. V minulosti sa pre termodynamickú teplotu používal názov *absolútна 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 tabelované. (Napr. [www.nist.gov](http://www.nist.gov))

Termodynamická teplotná stupnica nezávisí od druhu plynu, ktorý sa používa v Carnotovom stroji. Má iba kladné hodnoty a začína pri *absolútnej nulovej teplote* ( $0\text{ K} \equiv -273,15^{\circ}\text{C}$ ) ktorú však experimentálne nie je možné 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 trojnemu bodu vody v Celziovej a v termodynamickej teplotnej stupnici?
5. Akú hodnotu priráduje absolútnej nulovej teplote Celziova teplotná stupnica?
6. Na čom sa zakladá Medzinárodná Kelvinova teplotná stupnica?

#### 5.3.13 Druhý zákon termodynamiky

Pripomeňme si skutočnosť, že pri izotermickej expanzii plynu sa všetko dodané teplo použije na vykonanie práce. Z opisu Carnotovho dejha (paragraf 5.3.10), ale aj z príkladu o špeciálnom výfahu (paragraf 5.3.9) 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:*

**Teplo samovoľne prechádza len z teplejšieho telesa na chladnejšie.**

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

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

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

Výsledkom by bol prechod tepla z chladnejšieho zásobníka do teplejšieho, čo je v rozpore s Clausiovou 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 nczinčnila, z vnútornej energie chladnejšieho zásobníka by ubudlo práve toľko, koľko práce stroj vykonal. A to by bolo v rozpore s Planckovou formuláciou.**

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

## Kontrolné otázky

1. Čo je obsahom druhého zákona termodynamiky?
2. Ako znie Planckova formulácia druhého zákona termodynamiky?
3. Ako znie Clausiova 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?

### 5.3.14 Entrópia

Ked' plyn zväčšuje svoj objem, ale jeho teplota sa pritom nemení, potom v súlade so stavovou rovnicou (5.1.2.1) klesá jeho tlak. Ak sa nemení teplota plynu, nemení sa ani jeho vnútorná energia, lebo sa nemení stredná kinetická energia molekúl. Plyn s nižším tlakom, hoci s rovnakou vnútornou energiou, je na konanie práce menej užitočný (napríklad bombička na poháňanie motorčeka). Túto zmenu schopnosti plynu konáť prácu, nedokáže popísť žiadna z doteraz zavedených termodynamických veličín. Preto sa zavádzá ďalšia, s názvom *entrópia* (značka  $S$ ), ako funkcia, ktorá dokáže vystihnuť aj tento aspekt stavu termodynamickej sústavy.

Definíciou sa zavádza elementárna zmena entrópie, a to vzťahom

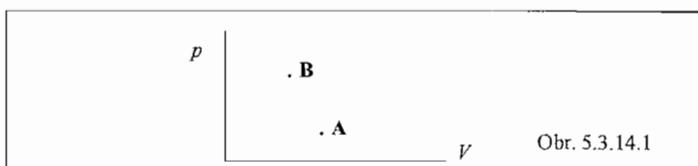
$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (5.3.14.1)$$

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

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5.3.14.2)$$

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



Obr. 5.3.14.1

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 okoliu entrópia sústavy klesá.

Na základe vzťahu (5.3.14.2) možno určiť len rozdiel entrópií medzi ľubovoľnými 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 ľubovoľnej termodynamickej sústavy pri absolútnej nule možno zvoliť za nulovú. Tento predpoklad sa podarilo aj experimentálne potvrdiť meraniami v blízkosti absolútnej nulovej teploty, ktorú však principiálne nemožno dosiahnuť (aj na túto skutočnosť ako prvý upozornil Nernst). Nemožnosť dosiahnutia absolútnej nulovej teploty sa označuje aj ako *tretí zákon termodynamiky*, alebo *Nernstova teórema o teple*.

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

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (5.3.14.3)$$

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

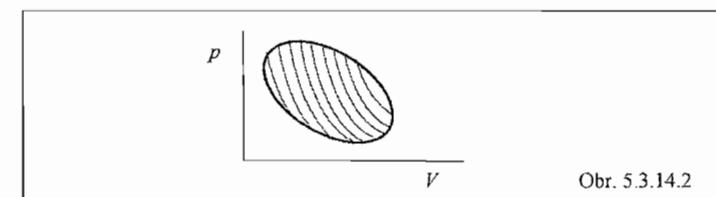
Vzťah (5.3.14.3) súvisí so vzťahom (5.3.10.6) vyjadrujúcim účinnosť vratného Carnotovho dejia. Podľa uvedeného vzťahu platí

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

odkiaľ úpravami postupne dostaneme

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5.3.14.4)$$

Výsledok (5.3.14.4) platí pre jeden Carnotov cyklus. Všeobecný kruhový dej možno posklaďať z hypotetických elementárnych Carnotových cyklov, ako je znázornené na obrázku.



Obr. 5.3.14.2

Zovšeobecnením vzťahu (5.3.14.4) na takýto prípad môžeme napísť výsledok v tvare sumácie cez všetky elementárne Carnotove cykly

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

a v limite ako integrál

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

čo je v zhode so vzorcom (5.3.14.3).

**Priklad 5.3.14.1** Vypočítajte zmenu entropie telesa s hmotnosťou  $m$  a hmotnosťou tepelnou kapacitou  $c$ , pri zohľati 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 5.3.14.2** Vypočítajte zmenu entropie, keď plyn izotericky, pri teplote  $T_1$ , zväčší svoj objem z  $V_1$  na  $V_2 = 2V_1$ .

**Riešenie** Najprv vyjadríme element tepla  $dQ$  zo rovnice (5.3.5.3):  $dQ = C_V dT + pdV$ , ktorá pri izotermickom dejí nadobudne tvar  $dQ = pdV$ . Potom tlak  $p$  vyjadríme zo stavovej rovnice  $p = aRT/V$  a dosadíme do vzorca (5.3.14.2) pre zmenu entropie:

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

### Kontrolné otázky

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

### 5.3.15 Entrópia pri nevratných dejoch

Účinnosť ideálneho vratne pracujúceho Carnotovho stroja je vyjadrená vzťahom (5.3.10.6). Ak stroj nepracuje vratne, platí vzťah (5.3.10.6a) okomentovaný v poznámke pri týchto vzťahoch. Podľa tohto vzťahu pre účinnosť platí:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.3.15.1)$$

Túto nerovnosť možno upravovať podobne ako rovnosť (5.3.14.4):

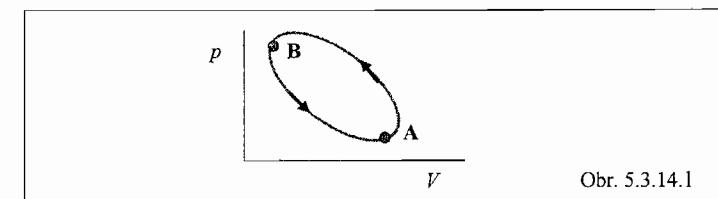
$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

a zovšeobecnením napísaf vzťah

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \text{ , resp. v limite } \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (5.3.15.2)$$

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. 5.3.14.1

Integrál vo vzoreci (5.3.15.2) môžeme rozložiť na dve časti :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A \text{ nevratne}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B \text{ vratne}}^A \frac{dQ}{T} < 0 \quad (5.3.15.3)$$

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

$$\int_{A \text{ nevratne}}^B \frac{dQ}{T} + [S(A) - S(B)] < 0 \quad (5.3.15.4)$$

Ak by v prvej časti deja išlo o adiabatický proces, teda dej v tepelne izolovanej sústave, potom integrál vo vzťahu (5.3.15.4) by sa rovnal nule a teda  $S(A) - S(B) < 0$ . Z výsledku vyplýva, že pri nevratnom dejí v tepelne izolovanej sústave entrópia rastie, čo vyjadruje nerovnosť

$$S(A) < S(B). \quad (5.3.15.5)$$

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

V príklade (5.3.14.2) bola vypočítaná zmena entrópie plynu pri jeho izotermickej expanzii na dvojnásobný objem :

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

Entrópia plynu vzrástla. Rovnaká zmena v stave plynu nastane po odstránení prepážky rozdeľujúcej nádobu naplnenú plynom na dve rovnaké časti, pričom pred odstránením prepážky všetky molekuly plynu sa nachádzali iba v jednej časti. Po odstránení prepážky molekuly vyplnia aj druhú časť nádoby, ale nezmenia svoju kinetickú energiu, iba budú narábať 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 spontánnne, a bez vonkajšieho zásahu sa molekuly už nikdy nezhromaždia v jednej polovici nádoby. Proces prebehol nevratne. Po ostránení 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 sťačenom stave.

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

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

Aj v tomto prípade je zmena entrópie kladná, lebo platí

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

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 potvrzuje predpoklad. Preto aj v tomto prípade, pri zmiešaní dvoch kvapalín, keď sa vnútorná energia sústavy ako celku nezmení, zväčší sa jej entrópia. Ak sme pred zmiešaním mohli využiť kvapaliny ako zásobníky tepla pri Carnotovom dejí, 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 vnútornej energie teplejšej kvapaliny prejde do chladnejšej kvapaliny. Proces bude prebiehať až do vyrovnania teplôt.

Vzrasť entrópie termodynamickej sústavy je spojený so zmenšením využiteľnosti jej vnútornej energie na konanie práce. V súvislosti s tým Helmholtz zavedol ďalšiu termodynamickú stavovú funkciu s názvom *Helmholtzova voľná energia* ( $F$ ). Zavedol ju vzťahom

$$F = U - TS \quad (5.3.15.6)$$

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

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = C_v dT - TdS - SdT \\ \text{Ak } dT = 0, \quad dF &= - TdS = - T(dQ/T) = - dQ = - pdV = - dW' \end{aligned} \quad (5.3.15.7)$$

Preto plynom vykonaná práca  $dW' = - dF$ , t.j. rovná sa úbytku voľnej energie sústavy. Z definičného vzťahu voľnej energie (5.3.15.6) vidno, že zvýšenie entrópie pri nezmenenej teplote (pri izotermickom dejí) má za následok pokles voľnej energie, t.j. časti vnútornej energie použitej na konanie práce. Keby  $T = 0$ , alebo  $S = 0$ , bolo by možné celú vnútornú energiu využiť na konanie práce. Bol by to podobný prípad ako pri Carnotovom dejí, 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 ( $\rightarrow$  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 dejí sú vratné?
3. Ako sa mení entrópia izolovaných sústav, keď v nich prebiehajú spontánne procesy?
4. Aký význam má Helmholtzova voľná energia?

## Súhrn vzorcov

stavová rovnica ideálneho plynu	$pV = nRT$ $p = nk_B T$
Boylev - Mariottov zákon	$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p V$
Gay-Lussacov zákon	$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 = V / T = \text{konšt.}$
Charlov zákon	$p_1 / T_1 = p_2 / T_2 = p / T = \text{konšt.}$
stredná kvadratická rýchlosť molekúl	$v_s = \sqrt{\frac{1}{N} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2)}, v_s = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$
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 mola ideálneho jednoatómového plynu	$C = \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2} R$
barometrický vzorec	$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgy}{k_B T}\right)$
Maxwellova distribučná funkcia	$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$
najpravdepodobnejšia rýchlosť molekúl	$v_n = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$
práca plynu	$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV$
práca plynu pri izobarickom deji	$W' = p(V_2 - V_1)$
práca plynu pri izotermickom deji	$W' = aRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

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	$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$
zmena entropie	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$
Clausiusova nerovnosť	$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{resp. v limite} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$
Helmholtzova voľná energia	$F = U - TS$

## Slovník

**absolútна nulová teplota** – začiatok termodynamickej teplotnej stupnice, na ktorej predstavuje teplotu 0 K, podľa Celziovej teplotnej stupnice teplotu - 273,15 °C; teplota, ktorá sa podľa tretieho zákona termodynamiky nedá experimentálne 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 dejí

**adiabatický dej** – (adiabatická zmena stavu) dej, pri ktorom je termodynamická sústava tepelne izolovaná

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

**barometrický vzorec** – vzorec vyjadrujúci závislosť hustoty počtu molekúl od nadmorskej výšky za idealizovaných podmienok konštantnej teploty a konštantného tiažového zrýchlenia

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

**Boylor - 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 (°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 normálном atmosférickom tlaku, ktorým sú priradené Celziove teploty 0 °C, resp. 100 °C

**Clausiova nerovnosť** – vzťah, podľa ktorého súčet (integrál) termodynamickou sústavou prijatých elementárnych množieb tepla, vydelených príslušnou termodynamickou 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

**entrópia ( $S$ )** – veličina charakterizujúca stav termodynamickej sústavy (stavová veličina), ktorcej prírastok sa rovná podielu tepla prijatého sústavou vratným procesom a termodynamickej teploty, pri ktorej bolo teplo prijaté  $dS = dQ/T$ ; jednotkou entrópie je  $\text{J/K}$

**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; udáva sa v  $\text{m}^{-3}$

**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 dejí

**izobarický dej** – dej, ktorý prebieha pri stálom tlaku

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

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

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

**izotermia** – krivka (čiara) v stavovom diagrame, vyjadrujúca vzájomnú závislosť stavových parametrov diagramu pri izotermickom dejí

**izotermický dej** – dej, pri ktorom sa teplota termodynamickej sústave nemení

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

**kalorimetria** – disciplína, ktorá sa zaobrá meraním tepla

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

**kruhový dej** – dej, pri ktorom sa termodynamická sústava vráti do východiskového stavu; začiatočný a konečný stav sústavy sú totožné

**látkové množstvo** (*n*) – veličina, ktorá je mierou množstva látky vyjadreného počtom jej častíc; jedna zo siedmich základných veličín sústavy SI; v medzinárodných normách sa označuje písmenom *n*; jednotkou látkového množstva je 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 kapacitmi 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 čistých chemických prvkov), určením meradiel a meraním 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 mólu chemicky čistej látky; jednotka: kg/mol

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

**najpravdepodobnejšia rýchlosť molekúl** – rýchlosť zodpovedajúca maximu Maxwellevej distribučnej funkcie; rýchlosťami 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 spôsobila príslušná zložka, keby v nádobe bola samotná, bez ostatných zložiek

**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 priatím (odovzdaním) práce, alebo tepla

**relatívna atómová hmotnosť** – bezrozmerná veličina definovaná ako podiel hmotnosti atómu a jednej dvanásťtiny hmotnosti atómu  $^{12}\text{C}$ ; číselne sa rovná hmotnosti atómu vyjadrcnej 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 vzájomnú závislosť stavových veličín látky; najčastejšie sa používa diagram p-V, ktorého súradnicovými osami sú objem *V* a tlak *p*

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

**stredná kvadratická rýchlosť molekúl** – druhá odmocnina z aritmetického priemeru kvadrátu rýchlosťí daného súboru molekúl

**stredná rýchlosť molekúl** – aritmetický priemer veľkosti rýchlosťí daného súboru molekúl

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

**tepelná kapacita** (*C*) – veličina definovaná ako podiel sústave dodaného tepla a zmeny teploty, ktorá bola tým v sústave vyvolaná; jednotka tepelnej kapacity: J/K

**tepelná výmena** – proces, pri ktorom termodynamická sústava prijíma (odovzdáva) energiu vo forme tepla od inej termodynamickej sústavy; pritom 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 konáť prácu

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

**teplota** – fyzikálna veličina, v termodynamike slúžiaca ako jeden zo stavových parametrov, pôvodne zavedená na základe dohodnutých pevných bodov (teplota topenia, teplota varu) a niektoréj vlastnosti látok (teplotnej roztažnosti, 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 vymieňať 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 trojným bodom vody, ktorému je priradená termodynamická teplota 273,15 K

**termodynamika** – vedná disciplína, ktorá sa zaobráva všeobecnými zákonitosťami makroskopických sústav, pričom prihliada najmä na vlastnosti a procesy súvisiace so zmenami energie podmienenými tepelnou výmenou; nevšíma 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),  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

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

**účinnosť tepelného stroja ( $\eta$ )** – 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 častice

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

**vratný dej** – dej, ktorého chod možno lubovoľne 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

## Dodatak

### D1 Súvislosť medzi Maxwellovou distribučnou funkciou a barometrickým vzorcem

V barometrickom vzoreci (5.2.3.1), 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 pripadajúci na jednotku objemu. Veličinu  $n$  preto možno napísť ako podiel  $n = (\Delta N / \Delta V)$ , kde  $\Delta V$  predstavuje objem, v ktorom sa nachádza  $\Delta N$  molekúl. Na pravej strane v čitateli exponenta vystupuje potenciálna energia molekuly, ktorá v tomto prípade závisí iba od výškovej súradnice  $z$ . Barometrický vzorec prepíšeme do tvaru

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

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 súradníck  $x, y, z$ , 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 rýchlosť napišeme :

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

kde namiesto  $n_0$  teraz figuruje zatiaľ neurčená konštanta  $K$ . Súčin  $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$  má význam malého objemu v abstraktnom priestore, ktorého súradnicové osi predstavujú súradnice vektora 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

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

alebo v limite, keď od  $\Delta v$  prejdeme na  $dv$ :

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

Výraz (d) sa už veľmi podobá na Maxwellovu distribučnú funkciu. Ak si uvedomíme vzorec (5.2.4.1), 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 (5.2.4.3) 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

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

čím sa dosiahne úplná zhoda s Maxwellovou distribučnou funkciou.

## Úlohy

### Kinetická teória plynov

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

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

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

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

3. Tri móly plynu malí pri teplote  $t_1 = 50$  °C tlak  $p_1 = 2 \cdot 10^5$  Pa. Prí konštantnom tlaku sa zmenší jeho objem na polovicu. Vypočítajte jeho začiatok objem  $V_1$ , pomer hustoty počtu molekúl  $n_1/n_2$  a príslušný pomer vnútorných energií  $U_1/U_2$  na začiatku a na konci deja.

Výsledok:  $V_1 = 4 \cdot 10^{-2}$  m<sup>3</sup>,  $n_1/n_2 = 1/2$ ,  $U_1/U_2 = 2$ .

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 nádobách 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<sup>3</sup> vzduchu. Keby to bol iba dusík, kolko mólov by ho tam bolo pri teplote  $t_1 = 27$  °C a tlaku  $p_1 = 10^5$  Pa a aká by bola jeho hmotnosť  $m$ ? Akou rýchlosťou  $v_p$  by molekuly najčastejšie narážali na steny električky? Molárna hmotnosť dusíka  $M_{N2} = 28$  g/mol.

Výsledok:  $n = (p_1 V_1 R T_1) \approx 4000$  mol,  $m \approx 110$  kg,  $v_p \approx 420$  m/s

6. Plyn s molárной hmotnosťou  $M = 28$  g/mol má pri teplote  $T_0 = 0$  °C a tlaku  $p_0 = 10^5$  Pa objem  $V_0 = 50$  dm<sup>3</sup>. Vypočítajte hmotnosť tohto plynu! (molárna plynová konšanta  $R = 8,314$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

Výsledok:  $m = (p_0 V_0 M) / (R T_0) = 61,68$  g.

7. Štyri móly ideálneho plynu malí na začiatku deja tlak  $p_1 = 2 \cdot 10^5$  Pa, a objem  $V_1 = 50$  dm<sup>3</sup>. Izobaricky sme zváčšili jeho objem na 1,5 násobok. Vypočítajte teplotu plynu  $T_1$  na začiatku deja a teplotu  $T_2$  na konci deja!

Výsledok:  $T_1 = 301$  K,  $T_2 = 450$  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 vyrovnal s tlakom vzduchu ( $p_2 = 10^5$  Pa). Rýchlu expanziu plynu možno považovať za adiabatickú. Koľko mолов plynu ( $a_2$ ) zostalo v nádobe a akú teplotu  $t_2$  nadobudol plyn ihneď po expanzii? Poissonova konšanta plynu  $\kappa = 1,4$ .

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

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 tlakovej 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 tlakovej nádobe s objemom  $V_1 = 25$  litrov je pri teplote  $t_1 = 21^\circ\text{C}$  po tlakom  $40 \cdot 10^5$  Pa. Koľko mолов 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:  $p = k_1 \sqrt{T}$ ,  $V = k_2 \sqrt{T}$ .

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

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

## 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 stlačime na  $1/5$  pôvodného objemu. Vypočítajte začiatocný tlak plynu  $p_1$ , akú prácu  $W$  museli pritom vykonať vonkajšie sily, aká bola pritom zmena vnútorej energie plynu  $\Delta U$  a aká bola teplota plynu  $T_2$  na konci deja! ( $\kappa = 1,4$ )

Výsledok:  $p_1 = (3RT_1)/V_1 = 3,74 \cdot 10^5$  Pa,  $W = 16904\text{ J}$ ,  $\Delta U = W$ ,  $T_2 \equiv T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1} = 1,9$ .

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 konšanta  $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Výsledok:  $V_1 = W/(p_1 \ln 3) = 4,55\text{ dm}^3$ ,  $M = (mRT_1)/(p_1 V_1) = 26\text{ g/mol}$ .

18. Vzduch, ktorý mal na začiatku stavové parametre  $T_1 = 310\text{ K}$ ,  $p_1 = 3 \cdot 10^5$  Pa, adiabaticky zväčšíl svoj pôvodný objem  $V_1 = 4 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$  na  $V_2 = 4 V_1$ . Vypočítajte tlak  $p_2$  a teplotu  $T_2$  na konci deja, ako aj príslušnú zmenu vnútorej energie  $\Delta U$ ! Poissonova konšanta 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,  
 $\Delta U = (p_2 V_2 - p_1 V_1)/(\kappa-1) = -1280\text{ J}$ .

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 konšanta 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 ( $\Delta T$ ) by po prijatí takého množstva tepla stúpla teplota litra vody?

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

21. Plyn 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 plynu  $W'$ , zmenu vnútorej energie  $\Delta U$ , 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 mali 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 zväčšíl 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:  $Q_1 = C_V \cdot \Delta T + p \Delta V = 12483 \text{ W} \cdot \text{s}$ ,  $t_2 = 327^\circ\text{C}$ .

23. Kompresor pri každom zdvihu piesta nasaje  $V_o = 3 \text{ dm}^3$  vzduchu s teplotou  $t_o = -5^\circ\text{C}$  a vziačí 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:  $n = 4 (T_2 V_1) / (T_1 V_o) = 1919$ .

24. Koľko kilogramov kyslíka  $\text{O}_2$  sa nachádza v tlakovnej 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 kyslíka  $M = 32 \text{ g/mol}$ .

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 dvojatómového plynu, keď je známc, 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:  $c_V = C_V/M = 742 \text{ J}/(\text{kg K})$ ,  $c_p = C_p/M = 1039 \text{ J}/(\text{kg K})$ .

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

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

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

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

## Obsah

TEXTY	strana
5.1 Základné pojmy a vzťahy	
5.1.1 Základné veličiny	2
5.1.2 Stavová rovnica ideálneho plynu	4
5.2 Kinetická teória plynov	6
5.2.1 Tlak plynu na steny nádoby	6
5.2.2 Vnútorná energia plynu	9
5.2.3 Plyn v gravitačnom poli	11
5.2.4 Maxwellovo rozdelenie molekúl	13
5.3 Termodynamika	16
5.3.1 Diagram p-V	16
5.3.2 Práca plynu	18
5.3.3 Teplo, tepelná výmena	21
5.3.4 Prvý zákon termodynamiky	23
5.3.5 Tepelné kapacity	24
5.3.6 Adiabatický dej	27
5.3.7 Práca pri adiabatickom dejí	29
5.3.8 Vratný a nevratný dej	30
5.3.9 Využitie tepla na konanie práce	32
5.3.10 Carnotov kruhový dej	35
5.3.11 Obrátený Carnotov dej, tepelné čerpadlá	39
5.3.12 Termodynamická teplotná stupnica	41
5.3.13 Druhý zákon termodynamiky	43
5.3.14 Entrópia	44
5.3.15 Entrópia pri nevratných dejoch	47
SÚHRN VZORCOV	50
SLOVNÍK	52
DODATOK	57
ÚLOHY	59

## Súbor zošitkov základného kurzu fyziky

Vektory  
Kinematika  
Dynamika hmotného bodu  
Dynamika sústavy hmotných bodov a telesa  
Gravitačné pole, hydromechanika  
Kmitanie a vlnenie  
Kinetická teória plynov, termodynamika  
Elektrostatika  
Ustálený elektrický prúd  
Magnetické pole  
Elektromagnetické pole  
Optika  
Kvantové javy