

Poznámky k prednáškam z Termodynamiky z Fyziky 1.

Peter Bokes, leto 2010

1 Termodynamika

Doposiaľ sme si budovali predstavu popisu látky pomocou mechanických stupňov voľnosti, ako boli súradnice hmotného stredu ideálne tuhého telesa alebo pole výchyliek hmotných elementov pružnej tyče. Z našej každodennej skúsenosti, ale aj z mnohých experimentálnych skúmaní vieme, že stav telies nie je daný len ich polohou v priestore. Jedným z dobre známych stupňov voľnosti je aj teplota telesa. Gumová pružina bude mať pri rôznej teplote rôznu dĺžku, rôzny Youngov modul pružnosti a podobne. Naopak, ak bude takáto pružina kmitať, jej teplota sa mierne zvýši, spolu s čím dôjde nielen k zmene frekvencii (pretože sa zmení jej tuhosť), ale aj k zníženiu amplitúdy kmitov, čo predstavuje tlmenie. Vidíme, že zmeny teploty telies vplývajú na dynamiku fyzikálnych procesov, a preto teplota tiež predstavuje stupeň voľnosti, ktorého popisom sa treba zaoberať. Práve toto je cieľom termodynamiky, ako to naznačuje aj jej samotný názov.

1.1 Zavedenie a meranie teploty

Keď sa dotýkame telies, máme subjektívny pocit, že telesá môžu mať rôznu teplotu. S týmto pocitom sa spája skúsenosť, že telesá, ktoré sú dostatočne dlho v kontakte, majú nakoniec obe rovnakú teplotu. Hovoríme, že medzi telesami sa prenieslo teplo tak, že ich teploty sa vyrovnali. Ak prvé z telies je podstatne menšie ako to druhé, potom po vyrovaní sa teplôt bude teplota druhého telesa takmer identická s pôvodnou teplotou a teplota prvého telesa bude identická s touto teplotou nezávisle od jeho pôvodnej teploty. Tento proces nám umožňuje zaviesť meranie teploty telies.

Subjektívny pocit, že dané teleso je teplejšie alebo chladnejšie, možno kvantifikovať zavedením teploty pomocou zmien, ktoré zmeny teploty vyvolávajú na kvantifikovateľných vlastnostiach telies. *Celziova stupnica teploty*, t s označením jednotiek $[t] = ^\circ\text{C}$, je odvodená od teploty vody v momente zmeny jej usporiadania: nulová teplota je priradená teplote, keď voda začína zamrzáť pri štandardnom atmosferickom tlaku, a 100 stupňov Celzia teplote varu pri štandardnom atmosferickom tlaku. Teleso bude mať 0°C alebo 100°C , ak bude dostatočne dlho v kontakte s takto udržiavanou vodou. Teplota medzi týmito dvomi hodnotami je určená pomocou zmeny objemu referenčnej látky - ideálneho plynu.

Bežné plyny pri atmosférickom tlaku a rozsahu teplôt $t = 0 - 100^\circ\text{C}$ dostatočne dobre reprezentujú ideálny plyn. Z meraní vieme, že takéto plyny menia svoj objem, ak je jeho tlak držaný na nemennej hodnote (napr. pri atmosferickom tlaku), pričom táto zmena je nezávislá od druhu plynu. Tento fakt môžeme využiť na zavedenie ostatných hodnôt teploty takou voľbou, že teplotou nazveme veličinu, ktorá sa mení *lineárne s objemom* ideálneho plynu. Potom, ak nameriame objem plynu pri $t = 0^\circ\text{C}$ (V_0) a objem plynu pri $t = 100^\circ\text{C}$ (V_{100}), tak vzhľadom na zavedenú linearitu bude platiť

$$V(t) = V_0(1 + \beta t), \quad \beta = \frac{V_{100} - V_0}{V_{100}} \frac{1}{100^\circ\text{C}}. \quad (1)$$

Ukazuje sa, že hodnota tohto koeficienta sa rovná sa približne

$$\beta = \frac{1}{273.15^\circ\text{C}} = \frac{1}{T_0}, \quad (2)$$

kde sme zaviedli označenie $T_0 = 273.15^\circ\text{C}$. Zaujímavým pozorovaním je fakt, že pri dosiahnutí teploty $t = -T_0 = -273.15^\circ\text{C}$ by musel objem plynu byť takmer nulový na to, aby dokázal vyvinúť nezmenený tlak. Ak uvážime, že tlak, ako sa s tým o chvíľu oboznámime, je prejavom nárazov molekúl plynu na stenu, indikuje to, že pre teploty blížiac sa k -273.15°C molekuly plynu spomaľujú k nulovej rýchlosti. Teplota $t = -273.15^\circ\text{C}$ teda asi zodpovedá stojacim molekulám, a teda najnižšej možnej teplote.

Nakoľko existuje minimálna teplota, lord Kelvin navrhol Kelvinovú stupnicu teploty, ktorá sa líši od Celziovej posunutím nulovej teploty tak, že minimálnej teplote $t = -T_0 = -273.15^\circ\text{C}$ zodpovedá Kelvinova teplota $T = 0\text{K}$. Samotná veľkosť stupňa je rovnaká, t.j. $\Delta T = 1\text{K} = \Delta t = 1^\circ\text{C}$.

Ak vyjadríme vzťah pre objemovú rozťažnosť pomocou Kelvinovej stupnice dostaneme Gay-Lussacov vzťah pre *izobarický dej* v plynach,

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}, \quad (3)$$

ktorý hovorí, že pri konštantnom tlaku je podiel objemu a Kelvinovej teploty vždy taký istý. Samotný pomer ale závisí od zvoleného konštantného tlaku.

Veľmi podobnú závislosť vykazujú plyny, ktorých objem držíme nemenný, a naopak, sledujeme zmenu tlaku pri zmene objemu,

$$p = p_0 \left(1 + \frac{t}{T_0} \right), \quad (4)$$

a teda podobne pomocou Kelvinovej stupnice

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}. \quad (5)$$

Táto rovnica hovorí, že pomer tlaku a teploty ideálneho plynu je pri konštantnom objeme vždy rovnaký, no podobne ako pri izobarickom vzťahu, aj tu hodnota tohto pomeru závisí od objemu uvažovaného plynu.

Vyššie spomínané udržiavanie konštantnosti tlaku pri izobarickom deji alebo konštantnosti objemu (izochorický dej) je jedným z kľúčových postupov termodynamiky. Ak pre (fixovaný) konštantný tlak a vybranú teplotu jednoznačne existuje objem, ktorý daný plyn nadobudne, potom je zrejmé, že ako termodynamický systém má len 2 stupne voľnosti - tlak a teplotu. Ostatné vlastnosti - v tomto prípade jeho objem - sú už určené jednoznačne našou voľbou tlaku a teploty.

Vybrať si môžeme ale aj inú dvojicu stupňov voľnosti, napríklad objem a teplotu, a tlak je potom už určený rovnicou (5). Predstavme si nakoniec, že plyn sa nachádza v stave s teplotou T_0 a objemom V_0 , a teda aj tlakom p_0 . Ak je možné dostať tento plyn do stavu s inými hodnotami týchto veličín T_1, V_1, p_1 , potom to možno realizovať nasledovne: najprv zmeníme objem na konečnú požadovanú hodnotu pri konštantnom tlaku p_0 pričom podľa rovnice (3) dosiahneme istú teplotu T' ,

$$V_0/T_0 = V_1/T', \quad p = p_0. \quad (6)$$

V druhom kroku pri konštantnom objeme (ktorý má už požadovanú hodnotu) zmeníme tlak na p_1 , pričom podľa (5) bude

$$p_0/T' = p_1/T_1, \quad V = V_1. \quad (7)$$

Fakt, že pri nadobudnutí tlaku p_1 bude teplota akurát tá, ktorú sme požadovali, t.j. T_1 , je priamo zviazaný s predpokladom, že stav s hodnotami p_1, T_1 a V_1 môže náš uvažovaný plyn nadobudnúť.

Kombináciou rovníc (6) a (7) dostaneme súvis medzi týmito tromi parametrami,

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \text{const}, \quad (8)$$

ktorý tiež nazývame *stavová rovnica ideálneho plynu*, pretože nám udáva súvis medzi parametrami určujúcimi stav plynu.

Experimenty ukazujú, že hodnota tejto konštanty je priamo úmerná počtu molekúl uvažovaného plynu, N , pričom konštanta úmernosti je univerzálna konštanta

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}, \quad (9)$$

ktorú voláme Boltzmanova konštanta, t.j. stavová rovnica má tvar

$$\frac{pV}{T} = Nk_B. \quad (10)$$

Experimentálne však takáto forma pravej strany stavovej rovnice nebola známa, pretože nebolo známe ako určiť počet molekúl daného množstva plynu. Pôvodná miera množstva bola tzv. látkové množstvo n , s ktorým sa oboznámime v nasledujúcej časti.

1.2 Počet atómov v látke

Vzťah medzi hmotnosťou daného množstva látky a počtom atómov, z ktorých sa daná látka skladá, je jednoduchá úmernosť

$$m = Nm_A, \quad (11)$$

kde m je hmotnosť celej látky, N počet atómov a m_A hmotnosť jedného atómu¹. Hoci m odmerať vieme priamo, N ani m_A ľudia dlho určiť nevedeli. Výrazný pokrok v tomto smere urobil John Dalton (v roku 1803), keď určil pomery hmotností atómov v molekulách plynov na základe chemických reakcií medzi nimi.

Ako referenčná látka sa berie uhlík ^{12}C , pričom za množstvo uhlíku *1 mól* volíme taký počet atómov uhlíka, ktoré váži $m = 12\text{g}$. Pripomeňme, že '12' v označení atómu uhlíka znamená počet nukleónov v jadre, a teda určuje hmotnosť atómu ako približne rovnú 12-násobku hmotnosti protónu alebo atómu vodíka. Z uvedeného vyplýva, že hmotnosť jedného mólu atomárneho vodíka by bola 1 gram, alebo že hmotnosť jedného mólu molekúl vody, t.j. H_2O , by bola 18 gramov, nakoľko najčastejší izotop kyslíka je ^{16}O . Hmotnosť jedného mólu látky sa nazýva aj mólová hmotnosť a označuje sa ako M_m . Počet mólov danej látky, n , sa dá potom priamo určiť pomocou mólovej hmotnosti danej látky, t.j.

$$n = m/M_m, \quad (12)$$

kde m je celková hmotnosť uvažovanej látky.

Zoberme ako príklad Daltonov pokus, keď kombinoval 32g plynného kyslíku s 4g plynného vodíka (H_2), dostal 36g vody. Ak však kombinoval 32g kyslíku s 6g vodíka, získal opäť len 36g vody a ostalo ešte 2g nezreagovaného vodíka. Mohol teda predpokladať, že ak molekula vody sa skladá z 2 atómov vodíka a jedného atómu kyslíka, potom pomer ich mólových, a teda aj atómových hmotností musí byť $32/2 = 16$. Ak by predpokladal, že molekula vody je jeden kyslík a jeden vodík, pomer mólových hmotností by bol $32/4 = 8$. Pomocou realizovaní iných reakcií kyslíka s inými prvkami sa mu podarilo vylúčiť druhú možnosť a našiel mólové hmotnosti mnohých prvkov, ale aj stochiometriu množstva molekúl. Z takýchto úvah pre rôzne reakcie dospel Dalton k predstave o molekulách ako zoskupeniach atómov a k pomerom mólových hmotností takýchto atómov.

¹Predpokladáme látku skladajúcu sa len z jedného druhu atómov, rozšírenie na viacero je priamočiare, ak zavedieme počty rôznych druhov atómov.

Ak sa teraz vrátíme k stavovej rovnici ideálneho plynu, môžeme si ju zapísať vo forme, ako ju poznali chemici predtým, ako sa oboznámili s počtom atómov v jednom móle látky. Zavedením látkového množstva ako miery počtu atómov má stavová rovnica tvar

$$\frac{pV}{T} = Rn, \quad R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \quad (13)$$

kde R sa nazýva mólová plynová konštanta. Predpoklad, že jednému mólu zodpovedá istý presný počet častíc vyslovil ako prvý Avogadro, no trvalo prakticky celé storočie, kým toto číslo dostatočne presne experimentálne ustanovil Jean Perrin (Nobelova cena 1926). Tento počet sa na počesť Avogadra nazýva Avogadrovou konštantou,

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}, \quad (14)$$

a vzhľadom k zavedeným konštantám porovnaním pravých strán stavových rovníc (10) a (13) pre 1 mol nájdeme, že platí $N_A k_B = R$.

1.3 Mikroskopický pôvod tlaku a teploty

V prvej polovici semestra sme sa oboznámili s postupmi, ako popísať pohyb hmotného bodu pomocou Newtonových zákonov. Každá látka predstavuje zoskupenie asi 10^{23} takýchto hmotných bodov, alebo častíc, a je teda asi zrejmé, že priamy výpočet toľkých rovníc nebude ten najúspešnejší prístup ku skúmaniu jej vlastností. Metóda, ktorá je pri takto vysokých počtoch stupňov voľnosti úspešná, je založená na pravdepodobnostnom počte a matematickej štatistike.

Pre krátkosť času sa tu nemôžeme takýmto prístupom zaoberať, namiesto toho pre náš cieľ porozumieť mikroskopickej podstate tlaku v plynoch spravíme o pohybe atómov plynu len nasledovný štatistický predpoklad: počet atómov, ktoré sa pohybujú smerom ku stene nádoby, v ktorej je plyn, je v každom okamihu $1/6$ všetkých atómov plynu a ich priemerná hodnota veľkosti rýchlosti je v . Potom počet atómov, ktoré dopadnú na plochu S steny za jednotku času, bude daný už nám známym výrazom pre tok,

$$Sv \frac{1}{6} \frac{N}{V}, \quad (15)$$

kde N je počet atómov plynu a V objem nádoby, v ktorej sa plyn nachádza.

Pri odraze od steny sa hybnosť každého atómu zmení z mv na $-mv$, takže celková zmena hybnosti atómov za jednotku času bude

$$\frac{dP}{dt} = 2mvSv \frac{1}{6} \frac{N}{V} = \frac{1}{3} mSv^2 \frac{N}{V} \quad (16)$$

Zmena hybnosti ale zodpovedá celkovej sile, ktorou plyn pôsobí na stenu, t.j.

$$\frac{dP}{dt} = F = pS \quad (17)$$

z čoho nájdeme výraz pre tlak, akým pôsobí plyn na stenu nádoby,

$$p = \frac{1}{3} mv^2 \frac{N}{V} = \frac{1}{V} N \frac{2}{3} E_k, \quad (18)$$

kde $E_k = (1/2)mv^2$ je stredná kinetická energia translačného pohybu jednej častice plynu.

Porovnaním so stavovou rovnicou ideálneho plynu vidíme, že medzi strednou kinetickou energiou translačného pohybu častice a teplotou platí vzťah

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (19)$$

ktorý poukazuje na mikroskopický pôvod teploty ako prejavu pohybu atómov alebo molekúl plynu. Dáva tiež jasný zmysel absolútnej nule v teplote ako situácii, keď akýkoľvek pohyb atómov ustal.

Z odvodenia rovnice (18) je zrejmé, že k tlaku prispieva len *translačná časť kinetickej energie* atómov alebo molekúl plynu, nakoľko len translačný pohyb (t.j. pohyb ťažiska častice) spôsobuje odovzdávanie hybnosti stene nádoby. Ak však uvažujeme plyn, ktorého častice sú molekuly, ktoré okrem translačnej kinetickej energie môžu mať aj kinetickú energiu uloženú vo svojom rotačnom pohybe, t.j. $E_{rot} = (1/2)I\omega^2$, potom sa dá ukázať, že za každý rotačný stupeň voľnosti, v ktorom má molekula nenulový moment zotrvačnosti, má molekula príspevok k strednej hodnote jej kinetickej energie v tvare $E = (1/2)k_B T$.

Tak napríklad molekula vodíka, H_2 , má nenulový moment zotrvačnosti okolo dvoch osí, kolmých na os symetrie dvoj-atómovej molekuly, a preto jej celková stredná energia v plyne bude

$$E_k = \underbrace{\frac{3}{2}k_B T}_{\text{pohyb ťažiska}} + \underbrace{2 \times \frac{1}{2}k_B T}_{\text{rotácia okolo 2 kolmých osí}} = \frac{5}{2}k_B T. \quad (20)$$

Molekuly s 3 a viac atómami, ktoré neležia na priamke, majú nenulový moment zotrvačnosti vzhľadom na všetky 3 osi rotácie, a preto ich stredná kinetická energia v plyne bude

$$E_k = \underbrace{\frac{3}{2}k_B T}_{\text{pohyb ťažiska}} + \underbrace{3 \times \frac{1}{2}k_B T}_{\text{rotácia okolo 3 kolmých osí}} = 3k_B T. \quad (21)$$

Dôvodu, prečo dôjde k takémuto rozdeleniu energie aj do rotačných stupňov voľnosti, môžeme porozumieť, ak si predstavíme náhodné zrážky medzi molekulami. Ak sa dve molekuly zrazia, potom na seba pôsobia nielen silou, ktorá spôsobí zmenu smeru ich pohybu a možné prerozdelenie translačných energií, ale aj momentom síl, pomocou ktorých dôjde k rôznemu vzájomnému roztočeniu, a teda k prerozdeleniu celkovej energie do rotačnej energie prvej či druhej molekuly. Dôsledok mnohých náhodných zrážok je, že každý rýchlostný stupeň voľnosti nadobudne strednú energiu $(1/2)k_B T$. V tomto svetle môžeme chápať aj výsledok pre translačnú kinetickú energiu ako tri príspevky od strednej rýchlosti v smere osi x , y a z ,

$$E_k = \frac{3}{2}k_B T = 3 \times \frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2}mv_x^2, \quad (22)$$

pričom uvažujeme, že stredné rýchlosti vo všetkých smeroch sú rovnaké, $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$. Tvrdenie, že stredná hodnota energie jedného rýchlostného stupňa voľnosti má hodnotu $(1/2)k_B T$, sa nazýva ekvipartičný teorém a jeho platnosť sa dá dokázať štatistickým prístupom k popisu mnohých častíc.

1.4 Vnútoraná energia látky (plynu)

V mechanike hmotného bodu sme sa oboznámili so zákonom zachovania energie, ktorý hovoril, že práca vykonaná na hmotnom bode sa rovná nárastu súčtu jeho kinetickej a potenciálnej energie. S podobným tvrdením sme sa stretli v mechanike ideálne tuhého telesa a platí aj pre súbor mnohých ideálne tuhých telies. Preto aj pre plyn, ako súbor molekúl či atómov, môžeme zaviesť podobné tvrdenie, pričom celková energia plynu bude daná súčtom energií jednotlivých molekúl. Ak od celkovej energie odpočítame kinetickú energiu hmotného stredu plynu, ktorá bude vo všetkých našich nasledovných úvahách nulová, dostaneme tzv. *vnútornú energiu* študovaného systému.

V tejto súvislosti dokážeme presne zaviesť *definíciu ideálneho plynu*, ako takého plynu, ktorého celková *vnútorná energia sa skladá len z translačnej a prípadne rotačnej kinetickej energie jeho jednotlivých*

molekúl. V predchádzajúcom sme videli, že teplota T úzko súvisí s kinetickou energiou pripadajúcou na jeden stupeň voľnosti molekuly ideálneho plynu, t.j. napr. $(1/2)k_B T = (1/2)mv_x^2$, a preto vnútorná energia ideálneho plynu je daná vzťahom

$$U = NE_k = \begin{cases} \frac{3}{2}Nk_B T & \text{pre mono-atomárne molekuly} \\ \frac{5}{2}Nk_B T & \text{pre dvoj-atomárne molekuly} \\ 3Nk_B T & \text{pre 3 a viac-atomárne molekuly} \end{cases}, \quad (23)$$

kde N je počet molekúl plynu.

Ideálny plyn teda nemá žiaden príspevok ku energii z dôvodu vzájomného prit'ahovania sa alebo odpudzovania sa molekúl, resp. z dôvodu vnútorných stupňov voľnosti atómov alebo dokonca elektrónov v jednotlivých molekulách. Vzhľadom na to, že stavová rovnica ideálneho plynu spoľahlivo vystihuje správanie sa mnohých plynov v bežných podmienkach, môžeme usudzovať, že vyššie spomenuté príspevky ku vnútornej energii plynov sú často zanedbateľne malé. Samozrejme, akonáhle plyn stačíme natol'ko, že repulzia alebo prit'ahovanie sa jednotlivých molekúl začne byť významné, plyn prestáva byť ideálnym a stavová rovnica takéhoto reálneho plynu sa odlišuje od stavovej rovnice ideálneho plynu.

Vnútorná energia plynu je jednoznačnou funkciou teploty, $U = U(T)$, aj keď jej konkrétny tvar je rôzny a líši sa už aj v závislosti od toho, z koľko-atomárnych molekúl sa plyn skladá. Pretože teplota je stavovým parametrom, bude aj vnútorná energia stavovou veličinou, a teda namiesto kombinácie p a T , ktorá jednoznačne určí stav plynu, môžeme používať aj U a p alebo U a V . Pre reálne plyny bude vnútorná energia funkciou nielen jedného, ale dvoch stavových veličín, napr. $U(T, V)$. Napríklad, plyn, ktorého molekuly sa odpudzujú, bude mať pri menšom objeme väčšiu vnútornú energiu ako pri väčšom objeme, pokiaľ v oboch situáciách máme rovnakú teplotu (a, samozrejme, aj počet molekúl), pretože na to, aby sme dostali molekuly k sebe, v prvom prípade musíme vykonať väčšiu prácu proti ich vzájomnej repulzii.

Podobne možno zovšeobecniť pojem vnútornej energie na ľubovoľnú látku ako stavovú veličinu závisiacu od teploty, geometrických parametrov (napr. objem), a prípadne aj vonkajších elektromagnetických polí. Dôležité je, že ide o stavovú veličinu, a teda jej hodnota nám charakterizuje stav, v ktorom sa látka nachádza.

1.5 Práca, teplo a 1. veta termodynamická

Už v predošlej časti sme spomenuli, že stláčaním plynu môžu externé sily konať prácu. Z mechaniky vieme, že malý prírastok práce, ktorú koná externá sila \vec{F}_{ext} pri posunutí jej pôsobiska o vzdialenosť $d\vec{s}$, definujeme vzťahom

$$dW = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{s} \quad (24)$$

Ak externou silou pôsobíme na posuvnú stenu nádoby s plochou \vec{S} (smer vektora plochy je orientovaný smerom von z nádoby), v ktorej sa nachádza plyn, potom nato, aby sa stena nepohybovala, musí externá sila presne kompenzovať tlak plynu na stenu, t.j.

$$\vec{F}_{ext} = -p\vec{S}, \quad (25)$$

preto pre prácu nájdeme

$$dW = -p\vec{S} \cdot d\vec{s} = -pdV, \quad (26)$$

kde $dV = \vec{S} \cdot d\vec{s}$ je prírastok objemu plynu spôsobený posunutím sa steny o $d\vec{s}$. Integrovaním získame celkovú prácu, čo zodpovedá ploche pod krivkou v pV diagrame.

V prípade, ak je nádoba s plynom tepelne izolovaná od okolia, potom táto práca musí predstavovať prírastok vnútornej energie plynu,

$$dU = dW. \quad (27)$$

Nakoľko vnútorná energia ideálneho plynu závisí len od jeho teploty, môžeme túto rovnicu tiež napísať v tvare

$$\frac{\partial U}{\partial T} dT = -pdV, \quad (28)$$

ktorá hovorí, že konanie práce na plyne ($dV < 0$) vedie k zvýšeniu jeho vnútornej energie, čo sa prejaví zmenou jeho teploty dT , fakt známy z rýchlej vynútenej kompresie plynov. Naopak, ak plyn koná prácu, t.j. $dV > 0$, bude jeho teplota klesať, jav opäť známy z expanzie horúcich plynov.

Príklad: (Adiabatický dej) O koľko sa zmení teplota 1 litru vzduchu pri izbovej teplote a pôvodne atmosferickom tlaku, ak ho expandujeme na 2 litre?

$$\frac{5}{2}k_B N dT = -p(V,T)dV, \quad p(V,T) = Nk_B T/V \quad (29)$$

$$\frac{5}{2}dT = -\frac{T}{V}dV, \quad \left| \times 1/T, \int \right. \quad (30)$$

$$\frac{5}{2}\ln(T) = -\ln(V) + c \quad (31)$$

$$T = cV^{-2/5} \quad (32)$$

$$c = T_0 V_0^{2/5} \quad (33)$$

$$T = T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/5} = 300\text{K}/2^{2/5} = 227\text{K} = -46^\circ\text{C} \quad (34)$$

Akú prácu pri tom vykonáme?

$$W = \Delta U = \frac{5}{2}k_B N \Delta T = \frac{5}{2} \frac{p_0 V_0}{T_0} \Delta T = \frac{5}{2} \frac{10^5 10^{-3}}{300} 46 = 38\text{J} \quad (35)$$

Stavové zmeny prebiehajúce v izolovanej sústave nazývame aj *adiabatickými*. Ako sme našli, pre takéto deje v ideálnom plyne platí

$$V^{2/5} T = \text{const}, \quad (36)$$

ale pomocou $pV = Nk_B T$ nájdeme, že to je ekvivalentné aj

$$pV^{2/5+1} = pV^\kappa = \text{const} \quad \kappa = 2/5 + 1 \quad (37)$$

Zo skúsenosti, ako aj z mnohých dôsledných experimentov, vieme, že plyn (alebo aj látka všeobecne) mení svoju teplotu nielen v dôsledku zmeny svojho objemu, teda ak naň pôsobia vonkajšie sily, ale aj ak príde do kontaktu s iným teplejším telesom. Hovoríme, že plyn prijal *teplo* Q , ktoré navýšilo jeho vnútornú energiu,

$$\Delta U = Q, \quad V = \text{const} \quad (38)$$

Vo všeobecnosti sa môže vnútorná energia látky meniť z oboch dôvodov - aj v dôsledku konania práce, aj v dôsledku prijímania tepla, takže môžeme formulovať 1. zákon termodynamický,

$$dU = -pdV + dQ. \quad (39)$$

Dôležitou súčasťou tohto zápisu je fakt, že kým vnútorná energia je stavovou veličinou, samotná práca ani teplo stavovými veličinami nie sú. Prejavuje sa to tým, že kým zmene z jedného stavu plynu daného napr. p_0 a V_0 do p_1 a V_1 zodpovedá jednoznačne jediná hodnota zmeny vnútornej energie ΔU , naopak, teplo alebo práca, ktorá bola konaná na túto zmenu môže byť rôzna: pre jeden spôsob prechodu môžeme konať viac práce, pre iný spôsob prijímať viac tepla. Jedným z dôležitých dôsledkov je aj to, že pre kruhový dej, t.j. taký proces, keď začíname a končíme v tom istom stave, je celková zmena vnútornej energie nulová, kým celková vykonaná práca môže byť nenulová. Vďaka tomu existujú cyklické kompresné stroje.

1.6 Špecifické tepelné kapacity

Pre kvantifikovanie množstva tepla sa zavádza *špecifická tepelná kapacita* látok pri konštantnom objeme², (t.j. pre prípad, ak dodávame teplo bez toho, aby sme konali prácu na plyne) pomocou vzťahu

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{\Delta U}{\Delta T}, \quad (40)$$

kde m je hmotnosť látky s vnútornou energiou U , t.j. jej zmysel je teplo, ktoré musí prijať jeden kilogram látky nato, aby zvýšila svoju teplotu o 1°C . Z výrazu pre vnútornú energiu plynu ľahko nájdeme, že špecifická tepelná kapacita (pri konštantnom objeme) je

$$c_V = \frac{5N}{2m} k_B = \frac{5R}{2M_m} = 0.71 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1} \quad (41)$$

čo sa potvrdzuje aj experimentálne pre rôzne plyny. Toto nepriamo slúži aj ako experimentálna verifikácia ekvipartičného teóremu.

V reálnych aplikáciach objem látky nie je pri prijímaní tepla konštantný; konštantným ostáva tlak, určený atmosférickým tlakom. Vtedy, ak chceme zvýšiť teplotu plynu o ΔT , bude plyn konať zároveň prácu svojou expanziou tak, aby mal tlak nemenný,

$$mc_V dT = -p_a dV + dQ = -Rn dT + dQ, \quad (42)$$

a teda

$$dQ = (mc_V + Rn) dT = m(c_V + R/M_m) dT. \quad (43)$$

Preto sa zavádza aj špecifická tepelná kapacita pri konštantnom tlaku, ako množstvo tepla, ktoré musí 1kg látky prijať, aby sa jej teplota zvýšila o 1°C ,

$$c_P = c_V + R/M_m. \quad (44)$$

Tento vzťah medzi kapacitami sa nazýva aj Mayerov vzťah. Ak by sme sa vrátili k príkladu o expanzii vzduchu a k adiabatickému deju, ľahko nájdeme, že pre exponent κ v rovnici adiabatického deja platí

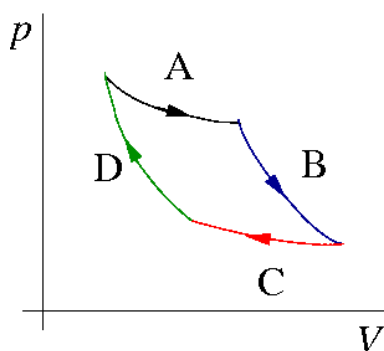
$$\kappa = c_P/c_V. \quad (45)$$

Špecifická tepelná kapacita vody slúžila v minulosti ako miera energetického obsahu s jednotkou

$$c_P = 1 \text{ kalória } \text{g}^{-1} (\text{°C})^{-1} \quad (46)$$

Neskôr Joule a nezávisle Mayer zistili, že práca zodpovedá teplu, pričom mechanický ekvivalent tepla bol nájdený ako $1 \text{ kalória} = 4.2 \text{ J}$.

²Často, napríklad v príkladoch na webstránke KF FEI, sa miesto slova “špecifická” používa aj slovo “merná”.



Obrázok 1: Cyklický dej pozostávajúci zo štyroch kvalitatívne odlišných procesov: A. Expanzia spolu s prijímaním tepla zo zásobníka, B. expanzia tepelne izolovaného systému, C. kompresia spolu s odovzdávaním tepla zásobníku, D. kompresia tepelne izolovaného systému.

1.7 Cyklický dej a účinnosť strojov

Cyklickým rovnovážnym termodynamickým dejom nazývame opakujúcu sa následnosť stavov, cez ktoré plyn (alebo látka vo všeobecnosti) prechádza. V $p - V$ diagrame ho môžeme zobrazit' pomocou uzavretej krivky, ako je to ukázané na Obr. 1

Skutočný cyklický dej je komplikovaný dej, ktorý môže prebiehať natoľko rýchlo, že v niektorých okamžikoch ani tlak ani teplota nebudú v termodynamicky rovnovážnom stave (t.j. v rôznych častiach plynu môže byť iná teplota a pod.). Takýmito procesmi sa zaoberá nerovnovážna termodynamika. My budeme uvažovať, že reálny cyklický dej môžeme dostatočne dobre popísať následnosťou rovnovážnych termodynamických stavov. Ukazuje sa, že prakticky ide o mimoriadne užitočný odhad situácie, ktorá sa v skutočnosti realizuje.

Plyn si bude počas cyklického deja vymieňať teplo s okolím, čo modelujeme pomocou kontaktu plynu s tzv. *rezervoármi*. Tieto predstavujú tak veľké systémy, že ak odovzdajú teplo Q plynu, tak ich teplota ostane nezmenená. Sú teda rezervoármi energie, ktorú odovzdávajú vo forme tepla. Príklad rezervoáru je uhoľná pec v tepelnej elektrárni, ktorá odovzdáva teplo vode, resp. vodnej pare, predstavujúcej plyn v našich úvahách. V prípade benzínových motorov je teplo uschované v chemických väzbách benzínu a uvoľní sa iniciovaním reakcie medzi vzduchom a benzínom elektrickou iskrou. Na druhej strane, v každom cyklickom deji prichádza aj k odovzdávaniu tepla okoliu, čo môže byť realizované chladičom a pod.

V našom modeli cyklického deja použijeme dva rezervoáre: rezervoár s vyššou teplotou T_1 , ktorý odovzdá teplo Q_1 počas jedného cyklu a rezervoár s nižšou teplotou T_2 , ktorý prijme teplo Q_2 počas jedného cyklu (Vid' Obr. 2).

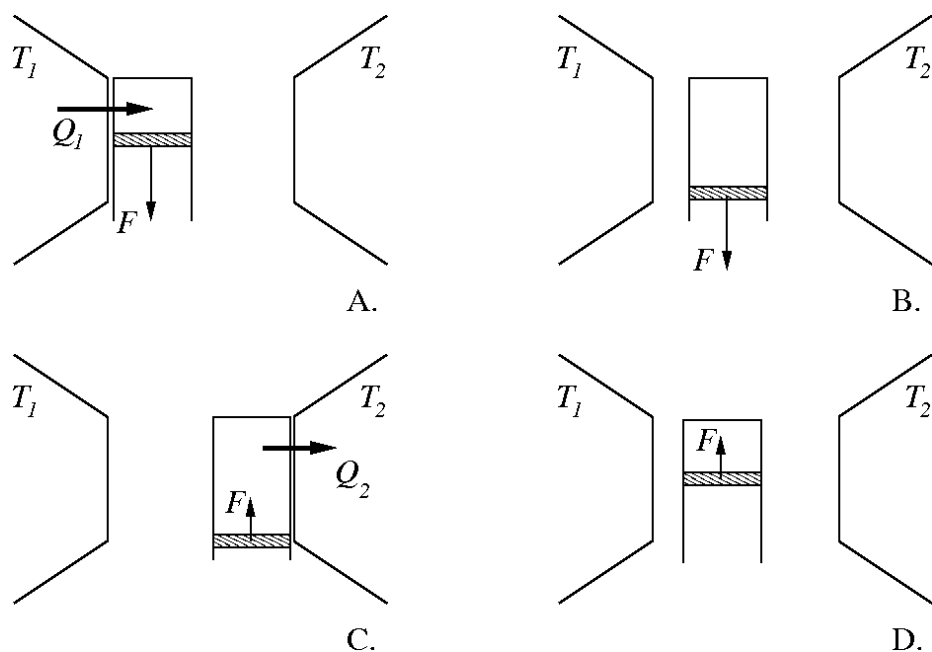
Štyri druhy stavov, ktoré vykazuje typický cyklický proces, sú: A. expanzia spolu s prijímaním tepla Q_1 zo zásobníka s teplotou T_1 , B. expanzia tepelne izolovaného systému, C. kompresia spolu s odovzdávaním tepla Q_2 zásobníku s teplotou T_2 a D. kompresia tepelne izolovaného systému.

Z Obr. 1 vidíme, že za cyklus plyn vykoná nenulovú celkovú prácu

$$-W = -W_A - W_B - W_C - W_D, \quad (47)$$

kde

$$-W_A = \int p dV \quad (48)$$



Obrázok 2: Symbolické zobrazenie fáz cyklického deju pozostávajúceho zo štyroch procesov: A. Expanzia spolu s prijímaním tepla zo zásobníka, B. expanzia tepelne izolovaného systému, C. kompresia spolu s odovzdávaním tepla zásobníku, D. kompresia tepelne izolovaného systému. Animovaný GIF je na <http://www.kf.elf.stuba.sk/~bokes/Carnot.gif>

je plocha pod krivkou zodpovedajúcou expanzii pri prijímaní tepla. Z grafu vidíme, že $W_A > 0, W_B > 0, W_C < 0$ a $W_D < 0$ pričom celkovo $-W > 0$, t.j. plyn vykoná pôsobením silou F kladnú prácu.

Táto práca sa koná na úkor tepla prijatého z teplejšieho zásobníka, preto účinnosťou budeme nazývať pomer

$$\eta = \frac{-W}{Q_1}. \quad (49)$$

Pretože plyn koná cyklický dej a vnútorná energia je stavová veličina, musí platiť, že celková zmena vnútornej energie za jeden cyklus je nulová, $\Delta U = 0$. Na druhej strane, z 1. vety termodynamickej máme

$$\Delta U = W + Q_1 - Q_2, \quad (50)$$

t.j. zmena vnútornej energie je celková práca vykonaná na plyne a celkové prijaté teplo, z čoho máme

$$-W - Q_1 - Q_2, \quad (51)$$

a teda účinnosť je

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (52)$$

Carnot sa ako prvý zaoberal teoretickou analýzou účinnosti termodynamických cyklických strojov, a našiel, že vyššie zavedená účinnosť je zhora ohraničená hodnotou

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (53)$$

kde T_1 a T_2 sú teploty rezervoárov, ktoré dodávajú a odovzdávajú teplo. Vzhľadom na fakt, že nulovú termodynamickú teplotu nemožno dosiahnuť, uvedené je ekvivalentné tvrdeniu, že neexistuje cyklický stroj so 100%-nou účinnosťou, resp. že neexistuje tzv. perpetuum mobile 2. druhu³.

Priamočiaru demonštráciu vzťahu (53) možno spraviť uvažovaním, že procesy A. a C. sú izotermické a procesy B. a D. adiabatcké. Pre teplo prijaté/odovzdané počas izotermických dejov nájdeme

$$Q_1 = -W_1 = \int p dV = RT_1 \ln(V_{1,z}/V_{1,k}) \quad (54)$$

$$Q_2 = W_2 = - \int p dV = -RT_2 \ln(V_{2,z}/V_{2,k}). \quad (55)$$

Zo vzťahov pre adiabatcké deje nájdeme

$$T_2 V_{2,z}^{1+\kappa} = T_1 V_{1,k}^{1+\kappa}, \quad \text{proces B} \quad (56)$$

$$T_2 V_{2,k}^{1+\kappa} = T_1 V_{1,z}^{1+\kappa}, \quad \text{proces D} \quad (57)$$

podľa ktorých platí

$$\ln(V_{2,z}/V_{2,k}) = \ln(V_{1,k}^{1+\kappa}/V_{1,z}^{1+\kappa}) = \frac{1+\kappa}{1+\kappa} \ln(V_{1,k}/V_{1,z}) = - \ln(V_{1,z}/V_{1,k}). \quad (58)$$

Dosadením (58) do (57) a výsledok toho spolu s (56) do (52) dostaneme hľadaný vzťah (53).

Všeobecnosť tohto výsledku vyplýva z predstavy, že každý termodynamický cyklický dej môžeme rozložiť na veľký počet adiabatckých a izotermických dejov, ktoré spolu dajú rovnaký výsledok, ako keby sme mali idealizovaný Carnotov cyklus zložený len zo štyroch dejov v presne zavedenom poradí.

³Perpetuum mobile 1. druhu je stroj konajúci prácu bez dodávania energie. Netreba asi zdôrazňovať, že zákony prírody ako ich poznáme ich existenciu nepripúšťajú.