

# 11 Základy termiky a termodynamika

## 11.1 Tepelný pohyb v látkach

Pohyb častíc v látke sa dá popísať tromi experimentálne overenými poznatkami:

- Látky ktoréhokoľvek skupenstva sa skladajú z častíc.
- Častice sa v látkach neustále neusporiadane pohybujú.
- Častice na seba navzájom pôsobia silami. Tieto sily sú pri malých vzdialenostiach odpudivé, pri väčších vzdialenostiach príťažlivé.

Medzi častice zaraďujeme atómy, molekuly alebo ióny. Rozmery častíc sú rádovo  $10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ . V  $1 \text{ m}^3$  vzduchu je napr. za normálneho tlaku asi  $30 \times 10^{15}$  molekúl. Objemy týchto častíc i ich vzájomné vzdialenosti sú rôzne. V atmosfére pri povrchu Zeme je vo vzduchu 99 % priestoru bez molekúl a len 1 % zaujímajú molekuly plynu, z ktorých je vzduch zložený.

Častice môžu vykonávať posuvný pohyb (napr. v plyne), otáčavý (napr. viacatómové molekuly plynu) a kmitavý pohyb (napr. v pevných látkach alebo kvapalinách). Pri telesách, ktoré sú v pokoji, neprevláda v danom okamihu žiadny smer, v ktorom by sa pohybovala väčšina častíc. Neustály a neusporiadaný pohyb častíc v látkach sa nazýva **tepelný pohyb**. Dôkazy o tepelnom pohybe môžeme pozorovať ako difúziu (difúzia je samovoľné prenikanie častíc jednej látky medzi častice druhej látky rovnakého skupenstva), tlak plynu alebo **Brownov<sup>1</sup> pohyb** (Častice vykonávajú trhavý, úplne nepravidelný pohyb,

---

<sup>1</sup>ROBERT BROWN (1773 – 1858) bol škótsky botanik. Priekopníckym používaním mikroskopu prispel k viacerým objavom v oblasti biológie. Medzi jeho najznámejšie prínosy

ktorý je spôsobený pôsobením ostatných častíc, molekúl, ktoré zo všetkých strán narážajú do seba. Smer pohybu častíc sa veľmi rýchlo mení (rádovo  $10^{12}$  krát za sekundu)). Tlak plynu je vyvolaný nárazmi molekúl dopadajúcich na steny nádoby s plynom. Pri vyššej teplote sa molekuly pohybujú rýchlejšie a preto tlak plynu rastie s teplotou.

Častice sú zložité objekty mikrosвета a nedá sa preto medzi nimi merať veľkosť síl. Preto si musíme situáciu vhodne zjednodušiť. Zameriame sa len na vzájomné pôsobenie medzi dvoma atómami, ktorých kladne nabitú jadrá sú obklopené záporne nabitými elektrónmi. Pri vzájomnom približovaní oboch atómov pôsobia medzi sebou elektrónové obaly a kladne nabitú jadrá oboch atómov. Z teoretických úvah vyplýva, že výsledkom vzájomného pôsobenia je vznik príťažlivej a odpudivej elektrickej sily. Pri veľkom približovaní začne prevládať sila brániaca ďalšiemu približovaniu, naopak pri vzdľavovaní registrujeme príťažlivú silu. Existuje určitý rovnovážny stav, kedy sa tieto sily vykompenzujú.

### Základné veličiny popisujúce častice

Jedným z prvých poznatkov o stavbe látky bolo zistenie **relatívnej atómovej hmotnosti**  $A_r$ . Vedci vedeli, že napr. atóm kyslíku je približne 16-krát a atóm uhlíku zhruba 12-krát ťažší ako atóm vodíka. Relatívnu atómovú hmotnosť definujeme vzťahom

$$A_r = \frac{m_A}{m_u}, \quad (11.1)$$

kde  $m_A$  je hmotnosť atómu a  $m_u$  je **atómová hmotnostná konštanta**. Táto konštanta je rovná 1/12 atómovej hmotnosti nuklidu uhlíka  $^{12}_6C$  ( $m_u = 1,660 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , tab. 1.4). Pri molekulách zavádzame **relatívnu molekulovú hmotnosť** vzťahom:  $M_r = m_M/m_u$ , kde  $m_M$  je hmotnosť molekuly. Relatívna molekulová hmotnosť molekuly je rovná súčtu relatívnych atómových hmotností všetkých atómov, ktoré tvoria molekulu.

Zo vzťahu pre relatívnu atómovú hmotnosť vyplýva, že relatívna atómová hmotnosť nuklidu uhlíka  $^{12}_6C$  je rovná 12. Preto hmotnosť tohoto atómu je  $12 m_u$ . Využime tento poznatok na to, aby sme vypočítali počet atómov nuk-

---

patrí objav cytoplazmatického prúdenia a bunkového jadra. Bol prvý, kto spozoroval chaotický pohyb častíc a vydal prvotné práce o opeľovaní, oplodňovaní.

lidu  $^{12}_6C$ , ktoré tvoria vzorku s hmotnosťou  $0,012\text{ kg}$ :

$$N = \frac{0,012\text{ kg}}{12 m_u} = 6,022045 \times 10^{23} = N_A . \quad (11.2)$$

Teda vo vzorke nuklidu uhlíka  $^{12}_6C$  s hmotnosťou  $0,012\text{ kg}$  je približne  $6,022045 \times 10^{23}$  atómov. **Sústava, ktorá obsahuje práve toľko častíc (napr. atómov, molekúl), koľko je atómov vo vzorke nuklidu uhlíka  $^{12}_6C$  s hmotnosťou  $0,012\text{ kg}$ , má látkové množstvo  $1\text{ mol}$ .** Takto definovaná fyzikálna konštanta sa volá **Avogadrova<sup>2</sup> konštanta** a jej hodnota je  $N_A = 6,022045 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ . Pomocou Avogadrovej konštanty a Boltzmannovej<sup>3</sup> konštanty ( $k = 1,38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$ ) si môžeme vyjadriť aj **plynovú konštantu** ako

$$R = N_A k = 8,31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (11.3)$$

Ak je v danom telese z rovnakej látky  $N$  častíc, potom **látkové množstvo**  $n$  daného telesa určíme zo vzťahu

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (11.4)$$

Veličiny, ktoré sa vzťahujú na látkové množstvo  $1\text{ mol}$ , nazývame molárne veličiny. Medzi najčastejšie používané patrí molárna hmotnosť a molárny objem. **Molárnu hmotnosť** definujeme vzťahom

$$M_m = \frac{m}{n} , \quad (11.5)$$

kde  $m$  je hmotnosť látky a  $n$  zodpovedajúce látkové množstvo. Jednotkou molárnej hmotnosti je ( $\text{kg/mol}$ ).

## 11.2 Teplota a jej meranie

Teplota je fyzikálna veličina, ktorá je prístupná našim zmyslom. Teplota látok vytvára v ľudskom organizme subjektívne pocity, ktoré sú závislé od tepelnej vodivosti látok, a taktiež od stavu detektora, ktorým býva najčastejšie

<sup>2</sup>LORENZO AVOGADRO (1776 – 1856) bol taliansky fyzik a chemik. Študoval okrem iného správanie plynov, pár a mernú tepelnú kapacitu plynov, kvapalín a pevných telies.

<sup>3</sup>LUDWIG BOLTZMANN (1844 – 1906) bol rakúsky fyzik, zakladateľ štatistickej fyziky. Sformuloval Boltzmannovo rozdelenie, ktoré umožňuje spočítať rozdelenie molekúl plynu, ktoré sa stalo dôležitou súčasťou termodynamických výpočtov. Ako prvý použil štatistickú metódu pre opis tepelného žiarenia. Roku 1884 odvodil tzv. Stefanov-Boltzmannov zákon opisujúci časť tepelného spektra telies.

pokožka na rukách. Ako sme spomenuli v predchádzajúcej kapitole, molekuly látok sa nachádzajú v neustálom pohybe. Rýchlostiam molekúl zodpovedajú určité kinetické energie, ktorých priemerná hodnota v rovnovážnom stave je veličina konštantná. Táto priemerná hodnota neusporiadaného pohybu molekúl potom určuje aj teplotu látky.

Pomocou rovnovážneho stavu sústavy (veličiny charakterizujúce sústavu sú konštantné) definujeme fyzikálnu veličinu **teplota** a jej meranie. Uvažujme dve sústavy, ktoré sú v určitom rovnovážnom stave. Ak tieto dve sústavy spojíme a izolujeme od okolia, budú medzi sebou interagovať. Môžu nastať dva prípady. Buď sa ich rovnovážny stav nezmení, potom im priradíme rovnakú teplotu, alebo sa pôvodné rovnovážne stavy zmenia, teda mali na začiatku rôznu teplotu. Obe sústavy však po určitej dobe samovoľne prejdú do nového spoločného rovnovážneho stavu, ktorý je charakterizovaný rovnakou teplotou. Pod definíciu teploty rozumieme teda nasledujúce tvrdenie: Látkam, ktoré sú pri vzájomnom styku v rovnovážnom stave, priradujeme rovnakú teplotu. Teplota sa udáva pomocou teplotnej stupnice. Aby teplotná stupnica bola jednoznačne definovaná, je potrebné určiť dva údaje - základný bod stupnice a jednotku teplotného rozdielu. Vo fyzike sa používajú viaceré teplotné stupnice. Prvou je absolútna Kelvinova stupnica, druhou je Celsiova<sup>4</sup> stupnica a treťou Fahrenheitova<sup>5</sup> stupnica.

Jednotkou teplotného rozdielu v absolútnej teplotnej stupnici je teplotný stupeň nazývaný **kelvin** ( $K$ ). Jeden kelvin je definovaný ako 273,16 diel teplotného rozdielu medzi absolútnou nulou a teplotou trojného bodu vody. Základným bodom tejto stupnice je trojný bod vody (Rovnovážny stav sústavy ľad+vody+nasýtená para,  $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ .), ktorému zodpovedá teplota 273,16  $K$ . Absolútna teplota sa v literatúre zvykne označovať  $T$ . Pri teplote  $0\text{ }K$  nadobúda kinetická energia častíc sústavy najnižšiu možnú hodnotu, ale nie je nulová. V blízkosti teploty  $0\text{ }K$  sa značne menia vlastnosti látok, napr. elektrická vodivosť. Najnižšie teploty, ktoré sa podarilo dosiahnuť sú menšie ako  $1\text{ }\mu\text{K}$ .

---

<sup>4</sup>ANDRES CELSIUS (1701–1744) bol švédsky astronóm a fyzik, autor Celsiovej stupnice. Študoval polárnu žiaru. Ako prvý si všimol súvislosť medzi polárnou žiarou a poruchami magnetického poľa Zeme. Ako prvý tiež začal s meraniami relatívnych jasností hviezd.

<sup>5</sup>DANIEL GABRIEL FAHRENHEIT (1686–1736), holandský fyzik. V roku 1714 zostrojil svoj prvý ortuťový teplomer. Vyrábala rôzne teplomery, pričom používal niekoľko stupníc, z ktorých posledná je založená na troch základných stavoch: roztápajúci sa ľad so salmiakom, čistý topiaci sa ľad a teplota ľudského tela, pričom neskoršie bola pomenovaná jeho menom.

V dennej praxi používame na meranie teploty **Celsiovu teplotnú stupnicu**, ktorá má dve základné teploty. Jej prvým základným bodom je bod topenia ľadu pri normálnom tlaku  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , ktorému dohodou priradíme teplotu  $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ . Podobne rovnovážnemu stavu vody a pary za normálneho tlaku priradíme druhú teplotu  $100^\circ\text{C}$ . Medzi týmito teplotami je stupnica rozdelená na 100 rovnakých dielikov. Jednotkou teplotného rozdielu je teplotný stupeň nazývaný **celsius** ( $^\circ\text{C}$ ) a je rovnako veľký, ako teplotný rozdiel zodpovedajúci jednému kelvinu. V súčasnej fyzike sa Celsiova teplota  $T$  v  $^\circ\text{C}$  definuje pomocou termodynamickkej teploty  $T$  definičným vzťahom

$$T (^\circ\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15 .$$

### 11.3 Teplotná rozťažnosť látok

Teplotná rozťažnosť sa prejavuje pri látkových telesách všetkých troch skupenstiev a je spôsobená tým, že parametre tepelného pohybu častíc látky závisia od teploty.

Častice tuhej látky kmitajú okolo rovnovážnych polôh v kryštalickej mriežke. Pri zväčšení teploty látky, zväčšuje sa energie kmitavého pohybu a súčasne narastá aj amplitúda kmitavého pohybu. Tým narastá i stredná vzdialenosť častíc. Zmena strednej vzdialenosti častíc so zmenou teploty je príčinou teplotnej rozťažnosti. Pri zmene teploty pevného telesa sa menia jeho rozmery. Tento jav nazývame **teplotná dĺžková rozťažnosť**. Uvažujme tyč, ktorá má dĺžku  $l_0$  pri teplote  $T_0$ . Ak tyč zohrejeme o teplotu  $\Delta T$ , je dĺžka sa zmení  $\Delta l$  čo sa dá vyjadriť vzťahom  $\Delta l = \alpha l_0 \Delta T$ . Veličina  $\alpha (\text{K}^{-1})$ , ktorá je konštantou úmernosti, sa nazýva **teplotný súčiniteľ dĺžkovej rozťažnosti**. Jej hodnota je rádovo  $10^{-5}$ . Ak označíme prírastok dĺžky  $\Delta l = l - l_0$ , kde  $l$  je dĺžka tyče pri teplote  $T$  potom môžeme vyjadriť dĺžku tyče  $l$  pri teplote  $T$  v tvare

$$l = l_0 (1 + \alpha (T - T_0)) . \quad (11.6)$$

Tento vzťah platí pre také teplotné rozdiely  $\Delta T$ , pri ktorých je možné predpokladať, že v intervale teplôt  $\Delta T$ , je zmena dĺžky telesa lineárna. Ukazuje sa, že pre väčšie teplotné rozdiely dĺžkovú rozťažnosť lepšie vyjadruje kvadratická závislosť.

Ak sa zvýši teplota telesa z tuhej látky pri stálom tlaku, zväčší sa jeho objem. Pokusy ukazujú, že vo vhodnom teplotnom intervale je zväčšenie objemu

$\Delta V = V - V_0$  priamoúmerné zväčšeniu teploty  $\Delta T = T - T_0$  a objemu telesa  $V_0$  pri teplote  $T_0$ , platí teda  $\Delta V = \beta V \Delta T$ . Po úprave dostaneme

$$V = V_0 (1 + \beta (T - T_0)) , \quad (11.7)$$

kde koeficient  $\beta$  sa nazýva **teplotný súčiniteľ objemovej rozťažnosti**. V prípade izotropného telesa sa dá tento koeficient zapísať ako:  $\beta = 3\alpha$ .

Keďže so zmenou teploty dochádza k zmene objemu telies, musí sa meniť i ich hustota, nakoľko hmotnosť nepohybujúcich sa telies  $m$  je konštantná. Nech  $\rho_0 = m/V_0$  je hustota telesa pri teplote  $T_0$  a  $\beta$  je jeho teplotný súčiniteľ objemovej rozťažnosti. Jednoduchými úpravami a zanedbaním členov vyšších rádov zmeny teploty  $\Delta T$  môžeme vzťah pre hustotu telesa  $\rho$  pri teplote  $T$  zapísať ako

$$\rho = \rho_0 (1 - \beta \Delta T) . \quad (11.8)$$

Väčšina látok má teplotný koeficient objemovej rozťažnosti kladný, takže s narastajúcou teplotou ich hustota klesá. Ale sú aj výnimky, napr. voda - anomália vody.

## 11.4 Teplo, tepelná kapacita

Teplo je forma prenosu energie. Podľa molekulárno-kinetickej teórie zodpovedá teplo celkovej kinetickej energii neusporiadaného pohybu molekúl. Podľa tejto teórie dochádza k premene mechanickej práce na teplo tak, že sa mení energia usporiadaného mechanického pohybu (napr. pohyb pri trení dvoch telies) na energiu neusporiadaného pohybu atómov alebo molekúl telies. Taktiež pri styku dvoch telies s rozdielnou teplotou sa kinetická energia molekúl teplejšieho telesa odovzdáva molekulám s nižšou kinetickou energiou chladnejšieho telesa, čo vnímame ako **prenos tepla**. Pri prenose tepla sa určuje množstvo tepelnej energie, ktoré je dodané, alebo odobraté určitému telesu. Toto množstvo tepelnej energie sa zvykne označovať  $Q$ . Uveďme si niekoľko príkladov. Predpokladajme, že máme nádobu, ktorú naplníme teplou vodou. Po čase zistíme, že nádoba aj naliata voda majú rovnakú teplotu a budú v tzv. rovnovážnom stave. Vložíme do tejto sústavy nejaké teleso. Znova po určitom čase sa ich teploty vyrovnajú. Ak teraz nádobu s vodou a telesom postavíme na elektrickú platničku, bude sa sústava zohrievať ako celok. Vo všetkých prípadoch telesá odovzdali/prijali určité množstvo tepelnej energie. Z experimentálnych meraní vyplýva, že toto množstvo energie závisí od typu telesa,

od jeho hmotnosti a od rozdielu teplôt. Na základe experimentálnych meraní môžeme množstvo tepla, či už odovzdaného alebo prijatého, pri zmene teploty o hodnotu  $\Delta T$  vyjadriť v tvare

$$\Delta Q = c m \Delta T, \quad (11.9)$$

kde  $c$  je **merná tepelná kapacita látky**,  $m$  je hmotnosť telesa a  $\Delta T$  je teplotný rozdiel. Jednotkou tepla je jeden *joule*. Staršou technickou jednotkou pre množstvo tepla je kilokalória (*kcal*), ktorá predstavuje množstvo tepla potrebného na ohriatie  $1 \text{ kg}$  čistej vody z  $14,5^\circ\text{C}$  na  $15,5^\circ\text{C}$ . Jedna *kcal* predstavuje asi  $4,18 \text{ kJ}$ .

Tabuľka 11.1: Merná tepelná kapacita vybraných látok

Látka	$c (J.kg^{-1}.K^{-1})$	Látka	$c (J.kg^{-1}.K^{-1})$
voda	4 186	ľad	2 100
glycelor	2 400	betón	880
petrolej	2100	ocel	460
etán	2 400	meď	380
ortuť	140	olovo	130

Množstvo tepla potrebného na zvýšenie teploty látky teda závisí od hmotnosti látky, chemického zloženia, vnútornej štruktúry (stavby), ako to v roku 1760 zistil Joseph Black pri pokusoch s vodou a ortuťou. Množstvo tepla, ktoré musíme telesu dodať/odobrať, aby sme zvýšili/znížili jeho teplotu o jeden kelvin (jeden stupeň celzia), nazývame **tepelnou kapacitou** telesa  $C$ . Definujeme ju vzťahom

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (11.10)$$

Jednotkou tepelnej kapacity je ( $J/K$ ). V bežnej praxi sa častejšie používa merná tepelná kapacita (11.9) definovaná ako

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}, \quad (11.11)$$

kde  $m$  je hmotnosť telesa. **Merná tepelná kapacita udáva množstvo tepla, ktoré je potrebné na ohriatie jedného kilogramu látky o jeden teplotný stupeň.** Jednotkou mernej tepelnej kapacity je ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ).

Ako už bolo povedané, merná tepelná kapacita je veličina charakteristická pre danú látku. Merná tepelná kapacita pevných a kvapalných látok je funkciou teploty. Pri plynoch je situácia zložitejšia. Merná tepelná kapacita závisí nielen

od teploty, ale tiež od tlaku a hlavne podmienok, počas ktorých plyn prijíma teplo. Podľa toho rozlišujeme **mernú tepelnú kapacitu za stáleho tlaku**  $c_p$  a **mernú tepelnú kapacitu za stáleho objemu**  $c_V$ .

Vzťah (11.9) je správny iba v tom prípade, ak  $c$  ostáva konštantné v teplotnom intervale  $\Delta T$ . Z presných meraní sa však ukázalo, že merná tepelná kapacita všetkých látok mierne závisí od teploty. Ak je nutné pri výpočtoch uvažovať teplotnú závislosť mernej tepelnej kapacity látok, vzťah (11.9) prejde na tvar

$$\Delta Q = m \int c(T) dT . \quad (11.12)$$

## 11.5 Kalorimetrická rovnica

Kalorimetria je veda, ktorá sa zaoberá meraním tepla pri chemických reakciách, alebo fyzikálnych zmenách látok. Tieto merania sa uskutočňujú v zariadení, ktoré sa nazýva **kalorimeter**. Kalorimeter je vlastne tepelne izolovaná nádoba, v ktorej je možné uskutočňovať tepelnú výmenu medzi telesami pri súčasnom meraní ich teplôt. Tepelné vlastnosti kalorimetra sa charakterizujú tepelnou kapacitou kalorimetra  $C_k$ .

Majme dve telesá s hmotnosťami  $m_1$ ,  $m_2$ , s mernými tepelnými kapacitami  $c_1$ ,  $c_2$  a s teplotami  $T_1$ ,  $T_2$ , pričom pre teploty platí, že  $T_1 > T_2$ . Ak tieto telesá privedieme do vzájomného kontaktu a predpokladáme, že daná sústava je tepelne izolovaná od okolia, nastane tepelná výmena medzi danými telesami. Teplo bude prechádzať z teplejšieho telesa na chladnejšie, pričom po určitej dobe sa ustáli ich teplota na rovnakej teplote  $T$ , pre ktorú platí  $T_1 > T > T_2$ .

Ak predpokladáme, že merné tepelné kapacity telies sú v uvažovanom teplotnom rozsahu konštantné, môžeme množstvo tepla (11.9), ktoré odovzdá teplejšie teleso chladnejšiemu vyjadriť v tvare:  $\Delta Q_1 = c_1 m_1 (T_1 - T)$ . Na druhej strane, chladnejšie teleso od teplejšieho prijme teplo, ktoré môžeme vyjadriť v tvare:  $\Delta Q_2 = c_2 m_2 (T - T_2)$ . Keďže telesá sú tepelne izolované od okolia, množstvo odovzdaného tepla telesom s hmotnosťou  $m_1$  sa rovná množstvu prijatého tepla telesom s hmotnosťou  $m_2$ , tzn.

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= \Delta Q_2 , \\ c_1 m_1 (T_1 - T) &= c_2 m_2 (T - T_2) . \end{aligned} \quad (11.13)$$

Rovnica sa nazýva **kalorimetrická rovnica**. Ak dochádza k skupenským



zmenám látok, je potrebné ešte zahrnúť do kalorimetrickej rovnice i toto množstvo tepla.

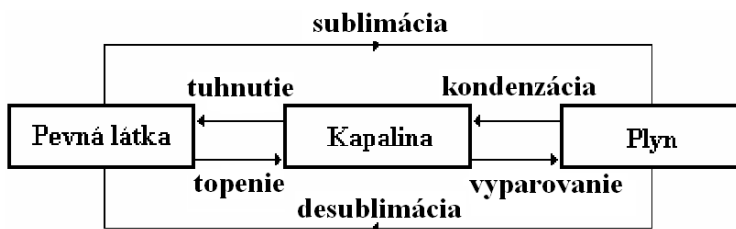
Ak budeme predpokladať, že aj nádoba, kde prebieha tepelná výmena, prijíma nejaké teplo, treba ho zahrnúť do kalorimetrickej rovnice. Výsledná rovnica bude mať potom tvar

$$c_1 m_1 (T_1 - T) = c_2 m_2 (T - T_2) + C (T - T_2), \quad (11.14)$$

kde veličina  $C (T - T_2)$  predstavuje teplo, ktoré prijal kalorimeter s príslušenstvom.

## 11.6 Zmeny skupenstva látky

Pevná látka, kvapalina a plyn sú termodynamické sústavy, ktoré sa skladajú z veľkého počtu častíc. Ak má sústava v rovnovážnom stave vo všetkých častiach rovnaké fyzikálne a chemické vlastnosti (napr. rovnakú hustotu, štruktúru, chemické zloženie), nazýva sa **fáza**. Pod fázami rozumieme jednotlivé skupenstvá látky (pevná ortuť, kvapalná ortuť, ortuťové pary). Jednotlivé fázy sú spravidla od seba oddelené ostrým rozhraním, no sú stavy i s väčším počtom fáz. Sústavami s väčším počtom fáz sú napríklad: voda + ľad + vodná para, pevný jód + jódové pary, kvapalná ortuť + ortuťové pary atď.



Obrázok 11.1: Typy premien fáz.

Prechod látky z jednej fázy do druhej nazývame **fázová zmena**. Fázová zmena je napríklad topenie kovu, vyparovanie kvapaliny, ale tiež premena grafitu na diamant a pod. Ďalej sa budeme zaoberať len fázovými zmenami, ktoré sa nazývajú **zmeny skupenstva**. Tieto zmeny patria medzi **fázové zmeny prvého druhu**, ktoré sú charakterizované tým, že pri nich dochádza k pohlcovaniu alebo uvoľňovaniu tepla, a tým, že sa objem pri zmene jednej fázy na druhú mení skokom. Medzi zmeny skupenstva patrí topenie, tuhnutie, vy-

parovanie, kondenzácia, sublimácia a desublimácia. Všetky tieto zmeny sú uvedené v diagrame na obrázku. 11.1.

Ak zahrievame teleso z kryštalickej látky, zvyšuje sa jeho teplota a po dosiahnutí **teploty topenia**  $T_t$  (teplota topenia závisí od vonkajšieho tlaku) sa mení na kvapalinu. Dodané teplo potrebné pre zmenu pevného telesa o hmotnosti  $m$  zahriateho na teplotu topenia na kvapalinu tej istej teploty sa volá **skupenské teplo topenia**  $L_t$ . Pretože skupenské teplo topenia závisí od hmotnosti telesa, zavádzame veličinu **merné skupenské teplo topenia**  $l_t$ , definované vzťahom

$$l_t = \frac{L_t}{m}. \quad (11.15)$$

Jednotkou merného skupenského tepla topenia je  $1 J/kg$ . Merné skupenské teplo topenia je tepelnou konštantou látok a má pre rôzne látky rôznu hodnotu, napr. pre ľad je  $l_t = 334 kJ/kg$ .

Pri každej teplote existujú v kvapalinách aj tuhých látkach molekuly s takou kinetickou energiou, že sú schopné prekonať príťažlivú silu od susedných častíc a uvoľniť sa z látky. Pri kvapalinách tomuto javu hovoríme **vyparovanie** a pri tuhých látkach **sublimácia**. Vyparovanie je teda dej, pri ktorom sa kvapalina mení na svoju paru. Tento dej prebieha pri každej teplote. S narastajúcou teplotou pri zachovaní ostatných parametrov rýchlosť vyparovania vzrastá, lebo v látke je stále viac molekúl s dostatočnou energiou na opustenie látky.

Pri vyparovaní sa z kvapaliny uvoľňujú molekuly s vyššou kinetickou energiou. To spôsobuje, že celková kinetická energia neusporiadaného pohybu molekúl kvapaliny klesá, čo sa makroskopicky prejavuje poklesom teploty kvapaliny. Pri vyparovaní sa teda kvapalina ochladzuje. Ak ju chceme udržiavať stále na rovnakej teplote, musíme jej dodávať teplo z vonkajšieho prostredia. Toto teplo sa pri vyparovaní kvapaliny z hladiny nazýva **skupenské teplo vyparovania** a pri vare kvapaliny **skupenské teplo varu**. Je ho možné určiť pomocou analogického vzťahu k vzťahu (11.15) v tvare

$$L = m l_v \quad (11.16)$$

kde  $m$  predstavuje hmotnosť vyparenej kvapaliny a  $l_v$  predstavuje merné skupenské teplo vyparovania alebo varu kvapaliny. Merné skupenské teplo vyparovania (varu) predstavuje **množstvo tepla, ktoré musíme dodať jednému kilogramu kvapaliny s teplotou  $T$ , aby sa premenila na paru s tou istou teplotou**. Merné skupenské teplo vyparovania závisí od druhu

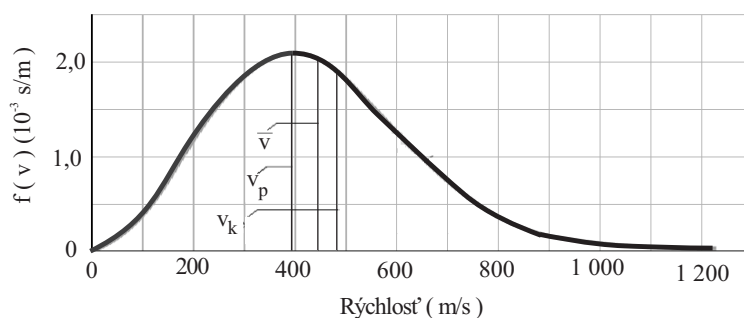
látky a teploty a s klesajúcou teplotou klesá. Ak sa para premieňa na kvapalinu, hovoríme o **kondenzácii**.

## 11.7 Ideálny plyn a stavová rovnica

Plynné skupenstvo má zo všetkých skupenstiev relatívne najjednoduchšiu štruktúru. Skladá sa z atómov a molekúl, ktorých charakteristické parametre sme popísali na začiatku kapitoly v časti: Tepelný pohyb v látkach. Pri odvodzovaní zákonov platných pre plyn je však výhodné nahradiť skutočný plyn zjednodušeným modelom, ktorý nazývame **ideálny plyn**. Ideálny plyn má nasledujúce vlastnosti: rozmery molekúl (častíc) zanedbávame, molekuly nepôsobia na seba príťažlivými silami, vzájomé zrážky sú dokonale pružné, doba zrážky je zanedbateľná a pohyb molekúl je dokonale neusporiadaný.

Ako sme už spomínali, kinetická energia častíc plynu je väčšia ako potenciálna energia vyplývajúca zo vzájomných príťažlivých síl, a preto sa častice plynu pohybujú voľne v priestore, ktorý vyplňajú, od zrážky k zrážke. Častice plynu takto narážajú napr. aj na steny nádoby, v ktorej sú uzavreté, čo registrujeme ako tlak. Ďalej bude ukázané ako tlak súvisí s kinetickou energiou (rýchlosť) častíc plynu.

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M_m}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{M_m v^2}{2RT}\right). \quad (11.17)$$



Obrázok 11.2: Priebeh Maxwellovej funkcie pre molekuly vzduchu pri izbovej teplote.

Pretože nemôžeme zistiť skutočnú rýchlosť každej jednej molekuly plynu, musíme pracovať len so štatistickými údajmi o rýchlostiach molekúl plynu. An-

glický fyzik James Clark Maxwell definoval funkčnú závislosť, ktorá vyjadruje rozdelenie rýchlosti molekúl v ideálnom plyne (obr. 11.2). Funkcia popisujúca dané rozdelenie sa volá Maxwelllova funkcia a má tvar:

Na základe tejto funkcie a ďalších výpočtov sa dá vypočítať najpravdepodobnejšia rýchlosť  $v_p$ , stredná rýchlosť  $\bar{v} = \int v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}}$  a stredná kvadratická rýchlosť molekúl

$$v_k^2 = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \quad v_k = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (11.18)$$

Rýchlosť  $v_k$  je teda taká rýchlosť, že keby sa ňou pohybovali všetky častice plynu, tak by sme nič nespozorovali na jeho celkovej kinetickej energii. Napr. pri teplote 273,15 K majú molekuly plynu vzduchu rýchlosť  $v_k = 485 \text{ m/s}$ .

Vzájomné zrážky molekúl a zrážky molekúl so stenami nádoby spôsobujú, že sa ich rýchlosť neustále mení čo do veľkosti i do smeru. Preto sa v každom okamihu mení i kinetická energia posuvného pohybu týchto častíc. Zrážky molekúl ideálneho plynu sú ale pružné, preto pri konštantnej teplote je **celková kinetická energia** plynu konštantná. Celkovú kinetickú energiu môžeme zapísať teda ako

$$\varepsilon = \sum_i^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \frac{1}{2} m v_k^2 = N \frac{3}{2} k T, \quad (11.19)$$

kde  $m$  a  $v_i$  sú hmotnosť a rýchlosť  $i$ -tej častice a  $N$  je celkový počet častíc. Pri úprave sme použili vyjadrenie pre strednú kvadratickú rýchlosť (11.18).

Zo získaného vzťahu pre celkovú kinetickú energiu molekúl je vidieť, že táto energia závisí od počtu častíc a hlavne od teploty. **Molekuly ideálneho plynu majú v dôsledku neusporiadaného posuvného pohybu celkovú kinetickú energiu, ktorá je priamoúmerná termodynamickej teplote plynu.** (Z tohoto vzťahu tiež vyplýva, že ak teplota dvoch rôznych ideálnych plynov je rovnaká, potom molekuly týchto plynov majú rovnakú kinetickú energiu. To však ale znamená, že molekuly s menšou hmotnosťou sa pohybujú väčšou rýchlosťou ako molekuly s väčšou hmotnosťou.)

Základným predpokladom kinetickej teórie plynov je dokonalá neusporiadanosť molekulového pohybu, v našom prípade posuvného a rotačného. Ani jeden typ z daných pohybov nemá prednosť pred druhým. Ak teda zoberieme časticu ako jednoatómovú molekulu s 3 stupňami voľnosti, potom jej priemerná kinetická energia je:  $\frac{3}{2} k T$ , čo je vlastne  $\varepsilon/N$  (11.19). Teda na každý stupeň voľnosti pripadá energia:  $\frac{1}{2} k T$ . Tento záver je vyjadrený v zákone

rovnomerného rozdelenia energie známeho pod názvom **ekvipartičná teoréma**. V matematickom vyjadrení - pre sústavu s  $i$  stupňami voľnosti bude platiť

$$\varepsilon_i = \frac{i}{2} k T . \quad (11.20)$$

Pri tepelných výpočtoch, hlavne pre plyny používame tepelnú kapacitu vzhľadom na 1 *mol* látky, ktorú voláme **molárna tepelná kapacita pri konštantnom objeme**  $C_V$ . Platí pre ňu vzťah :

$$C_V = \frac{i}{2} R , \quad (11.21)$$

kde  $i = 3, 5, 6$  je počet stupňov voľnosti molekuly plynu. Jednotkou molárnej tepelnej kapacity je ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ).

Neustály pohyb molekúl plynu uzavretého v nádobe vyvoláva neustále zrážky týchto molekúl so stenami nádoby. Súčasné nárazy molekúl plynu na zvolenú plochu s obsahom  $S$  sa prejavujú ako tlaková sila  $F$  plynu na túto plochu. Tieto nárazy spôsobujú **tlak plynu** o hodnote  $p = F/S$ . Z experimentov a skúseností vieme, že ak nemáme vonkajšie podmienky, tlak plynu je konštantný (priemerný počet dopadov na plochu sa nemení). No ak zahrievame plyn v nádobe, potom pomocou merania zistíme, že sa tlak plynu s rastúcou teplotou zväčšuje. Z toho usudzujeme, že s rastúcou teplotou plynu pôsobia molekuly plynu na stenu nádoby väčšou tlakovou silou. Pretože stredná kvadratická rýchlosť (11.18) molekúl ideálneho plynu je závislá od teploty, dá sa očakávať, že tlak plynu bude súvisieť nejakou s touto rýchlosťou. Ako prvý s touto myšlienkou prišiel v roku 1740 Daniel Bernoulli, v roku 1851 James Prescott Joule a v roku 1857 Rudolf Clausius<sup>6</sup>. Závislosť môžeme písať v tvare

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{2} m v_k^2 , \quad (11.22)$$

kde  $N$  je počet molekúl plynu,  $V$  objem plynu,  $m$  hmotnosť molekuly a  $v_k$  je stredná kvadratická rýchlosť. Tento vzťah sa nazýva **základná rovnica pre tlak ideálneho plynu**. Je jedným z najdôležitejších výsledkov kinetickej teórie plynov. Dáva do súvislosti veličiny, ktoré sa vzťahujú na molekuly

---

<sup>6</sup>RUDOLF EMANUEL CLAUDIUS (1822 – 1888), nemecký fyzik, jeden zo zakladateľov termodynamiky. V práci z roku 1850 ako prvý vyslovil druhú vetu termodynamickú. Pracoval na kinetickej teórii tepla, vypočítal rýchlosť molekúl plynu a tlak plynu na steny nádoby. Je spoluautorom rovnice vyjadrujúcej závislosť tlaku pár kvapalín od teploty (Clausiova-Clapeyronova rovnica).

(hmotnosť a rýchlosť molekúl) s veličinou, ktorá charakterizuje plyn ako celok a dá sa bezprostredne merať pri pokusoch (tlak a teplota plynu). Ak dosadíme do predošlého vzťahu vyjadrenie za strednú kvadratickú rýchlosť (11.18), tak po malej úprave dostaneme rovnicu

$$pV = NkT. \quad (11.23)$$

Rovnica (11.23) sa nazýva **stavová rovnica ideálneho plynu** a dáva do súvisu tzv. stavové veličiny plynu, čo sú tlak  $p$ , objem  $V$  a termodynamická teplota  $T$ . Vyplýva z nej, že pri rovnakom tlaku, objeme a teplote obsahujú rôzne plyny rovnaký počet častíc. Stavová rovnica ideálneho plynu platí presne len pre ideálny plyn, tzn. pre plyn bez vnútorného trenia a dokonale stlačiteľný.

Rovnicu (11.23) môžeme vyjadriť i v inom tvare. V chémii sa často nepracuje s počtom častíc, ale s počtom mólov. Ak použijeme vzťahy (11.3) a (11.4), potom stavová rovnica bude mať tvar

$$pV = nRT. \quad (11.24)$$

## 11.8 Termodynamické veličiny a zákony

### Práca plynu

Plyn s dostatočne veľkým tlakom uzavretý vo valci s pohyblivým piestom  $P$  môže rozpínaním konať prácu (obr. 11.3). Pri stlačení (zmenšení objemu) plyn zase prijíma prácu. Ak je v nádobe tlak plynu  $p$ , potom na piest pôsobí tlaková sila:  $F = pS$  ( $S$  je plocha piesta). Pri malom posunutí piesta  $\Delta s$  sa tlak plynu zreteľne nezmení a vykonaná práca sa dá zapísať ako

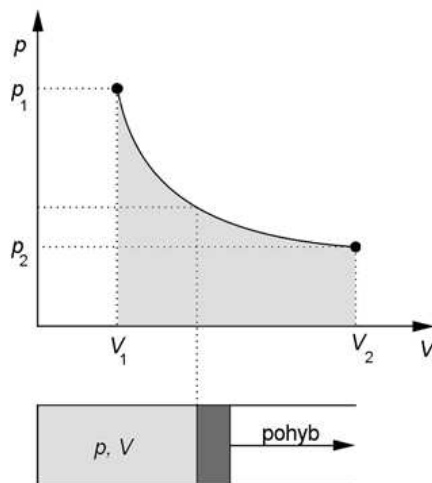
$$\Delta W = F \Delta s = pS \Delta s = p \Delta V, \quad (11.25)$$

pričom  $\Delta V = S \Delta s$  je zmena objemu. Pokiaľ zabezpečíme, že sa počas deja nebude meniť tlak plynu (kap. 11.9 Izobarický dej), tak potom vzťah (11.25) predstavuje prácu, ktorú vykoná plyn pri zväčšení svojho objemu z  $V_1$  na  $V_2$ , teda  $\Delta V = V_2 - V_1$ . Ak sa počas daného deja znižuje objem, práca je potom záporná, čo znamená, že plyn prijíma prácu.

Ak sa počas deja mení tlak plynu (napr. 11.9 Izotermický dej) potom elementárna práca, ktorú musíme vykonať, je daná vzťahom:  $dW = p(V) dV$ .

Výsledná práca, ktorú vykoná plyn pri zväčšení objemu sa počíta pomocou integrálneho vzťahu

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV . \quad (11.26)$$



Obrázok 11.3: Zmena tlaku pri zmene objemu, práca plynu pri posúvaní piestu.

## Vnútoraná energia

Pri štúdiu mechaniky ste sa zoznámili s kinetickou a potenciálnou energiou telesa (kapitola 4.2.3 Energia). Každé látkové teleso má však tiež energiu, ktorá súvisí s jeho vnútornou časticovou štruktúrou. Túto energiu voláme **vnútoraná energia** telesa (v termodynamike je teleso považované za termodynamickú sústavu, preto je to tiež vnútoraná energia termodynamickej sústavy).

Už vieme, že častice látky (atómy, molekuly, ióny) konajú neustály a neusporiadaný pohyb (posuvný, otáčavý, kmitavý). Teda celková kinetická energia všetkých neusporiadane sa pohybujúcich častíc látky je jednou zložkou vnútornej energie sústavy (telesa). Ďalšia zložka vnútornej energie sústavy je celková potenciálna energia všetkých častíc, ktorá závisí od vzájomných polôh častíc a síl pôsobiacich medzi nimi. Tieto dve uvedené zložky vnútornej energie sú rozhodujúce pri vyšetrowaní dejov, ktoré budeme ďalej študovať. Pre úplnosť je treba ešte uviesť ďalšie zložky vnútornej energie telies, i keď ich nebudeme v ďalšom výklade brať do úvahy, pretože sa pri študovaných dejoch nebudú meniť. Medzi ne patrí: energia chemická, ktorá má príčinu vo vzájom-

ných chemických väzbách; elektrická energia, ktorú majú elektricky nabité častice, ak sa sústava nachádza v elektrickom poli a ďalšie.

**Vnútorňú energiu  $U$  sústavy (telesa) budeme teda definovať ako súčet celkovej kinetickej energie neusporiadane sa pohybujúcich častíc sústavy a celkovej potenciálnej energie vzájomnej polohy jej častíc.** Vnútorňá energia patrí medzi stavové veličiny a jej jednotkou je jeden joule.

Vnútorňá energia systému nie je všeobecne konštantnou veličinou. Deje, pri ktorých sa mení vnútorňá energia sústavy, možno rozdeliť do dvoch skupín:

- deje, pri ktorých sa mení vnútorňá energia konaním práce,
- deje, pri ktorých nastáva zmena vnútornej energie tepelnou výmenou.

Pri konaní práce sa mení kinetická alebo potenciálna energia telesa na jeho vnútorňú energiu alebo naopak, napr. pri trení dvoch telies, pri stlačení plynu v tepelne izolovanej nádobe, pri ohýbaní drôtu, pri nepružnom náraze telies na podložku a pod. Ak dej prebieha v izolovanej sústave, zostáva súčet kinetickej a potenciálnej, teda vnútornej energie telies konštantný.

Celková kinetická energia častíc systému závisí len od teploty (11.19). Teda so zmenou teploty sa mení potom aj vnútorňá energia systému:  $\Delta U = \Delta \varepsilon$ . Ak spojíme rovnicu (11.19) s vyjadrením molárnej tepelnej kapacity  $C_V$  (tri stupne voľnosti, (11.21)) a vzťahmi (11.3)-(11.4), môžeme potom zmenu vnútornej energie pre  $n$  mólov, resp. pre  $m$  kilogramov plynu písať ako

$$\Delta U = n C_V \Delta T = \frac{m}{M_m} C_V \Delta T . \quad (11.27)$$

V technickej praxi sú dôležité také deje, pri ktorých sústava prijíma alebo odovzdáva energiu oboma spôsobmi, t. j. tepelnou výmenou i konaním práce. Napríklad plyn vo valci stláčame piestom a súčasne zahrievame stykom s teplejším telesom. Vzťah medzi veličinami  $W$ ,  $\Delta U$  a  $Q$  vyjadruje I. termodynamický zákon.

## I. a II. termodynamický zákon

Ako už vieme, vnútorňá energia sa môže meniť buď konaním práce alebo dodaním tepla. Najčastejšie sa však mení oboma spôsobmi naraz. Túto skutočnosť popisuje **I. termodynamický zákon: Vnútorňá energia  $U$  systému narastie, ak mu dodá okolie teplo  $Q$  a klesne, keď systém vykoná**



nejakú prácu  $W$ . Zákon môžeme vyjadriť vzťahom

$$\Delta U = Q - W . \quad (11.28)$$

Ak sústave dodáme teplo a vykonáme na nej nejakú prácu (zmenšíme jej objem), jej vnútorná energia narastie. Ak sústava odovzdáva teplo alebo koná prácu (expanduje), jej vnútorná energia klesá. Teda ak sústava koná prácu, prácu považujeme za kladnú a naopak, keď koná vonkajšia sila prácu na sústave, bude práca so záporným znamienkom.

I. termodynamický zákon možno tiež formulovať aj inak: **nie je možné zostrojiť také zariadenie, tzv. perpetum mobile prvého druhu, ktoré by vykonávalo prácu bez zmeny svojej energie alebo energie okolia.** Doslova názov perpetum mobile znamená niečo, čo sa stále (samo od seba) pohybuje, pričom v prípade termodynamiky ešte koná užitočnú prácu.

Podobné znenie má i **II. termodynamický zákon**, ktorý hovorí: **Nie je možné zostrojiť periodicky pracujúci tepelný stroj, ktorý by len prijímal teplo od určitého telesa (ohrievača) a vykonával rovnako veľkú prácu.** Teda nemožno zostrojiť perpetuum mobile druhého druhu (termodynamické; prvého druhu je mechanické).

## 11.9 Tepelné deje v ideálnom plyne

Pri tepelných dejoch - stavových zmenách plynu alebo pary (predpokladáme, že sa množstvo plynu nemení) sa môžu meniť tri stavové veličiny:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ . Počas daného deja sa tiež privádza alebo odvádza teplo  $Q$ , prípadne plyn koná prácu  $W$ , teda mení sa aj vnútorná energia  $U$ . Najjednoduchšie sú také zmeny, kedy sa menia len dve zo stavových veličín a tretia zostáva konštantná, prípadne nenastáva tepelná výmena s okolím. Takto získame nasledujúce najdôležitejšie zmeny stavu:

- izotermická - konštantná je teplota,
- izochorická - konštantný je objem,
- izobarická - konštantný je tlak,
- adiabatická - nenastáva tepelná výmena s okolím.

V praxi sa skutočné procesy od týchto ideálnych stavov líšia. Vždy sa však vyberá ten proces, ktorý najlepšie zodpovedá skutočnosti.

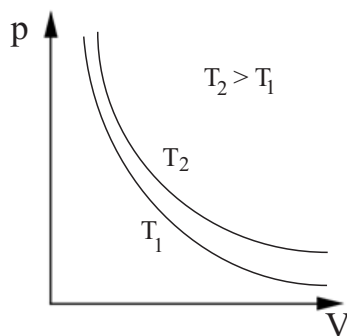
## Izotermický dej

Izotermický dej je taký, pri ktorom sa zachováva teplota ( $T = \text{konšt.}$ ). Súvislosť tlaku plynu a jeho objemu objavil Róbert Boyle a uverejnil ho roku 1660 a nezávisle od neho i Edme Mariotte v roku 1679. Hoci je prvenstvo Boyla jasné, napriek tomu sa zákon pôvodne nazýval len Mariottov, pretože jeho formulácia bola ďaleko jasnejšia. Formulácia **Boylovho-Mariottovho zákona znie: súčin tlaku a objemu určitého množstva plynu je pri stálej teplote konštantný**. Matematicky

$$pV = p_0V_0 = \text{konšt.}, \quad (11.29)$$

kde  $p_0$  a  $V_0$  sú začiatkové hodnoty tlaku a objemu.

Grafické znázornenie zmien parametrov deja zobrazujeme v  $pV$  diagrame (obr. 11.4), pričom krivka zodpovedajúca danému deju sa volá **izoterma**. Klasickým prípadom izotermického deja je pomalé stláčanie uzavretej striekačky.



Obrázok 11.4: Izotermický dej.

Keďže sa nemení teplota plynu, nemení sa ani stredná kinetická energia jeho molekúl. Preto pri izotermickom deji je vnútorná energia ideálneho plynu konštantná, takže  $\Delta U = 0 J$ . Z I. termodynamického zákona vyplýva, že teplo  $Q$  prijaté ideálnym plynom pri izotermickom deji sa rovná práci  $W$ , ktorú pri tomto deji vykoná:  $Q = W$ . Práca (11.26), ktorú koná plyn pri svojom rozpínaní sa dá vypočítať ako

$$W = \int p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT}{V} dV = NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = NkT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad (11.30)$$

kde tlak plynu sme vyjadrili ako:  $p = (NkT)/V$  zo stavovej rovnice (11.23).

## Izochorický dej

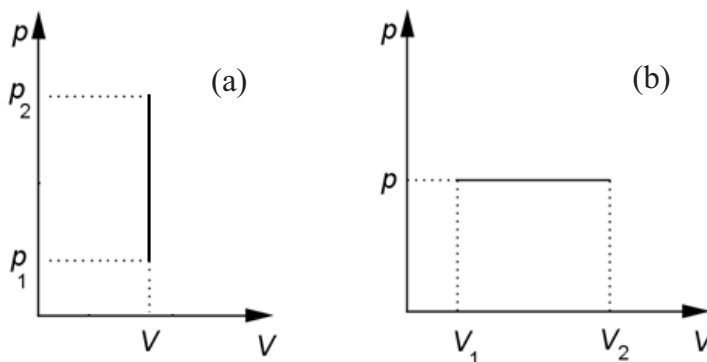
Ak pri zmene tlaku alebo teploty plynu v nádobe zaistíme konštantný objem, potom ide o **izochorický dej** ( $V = \text{konšt.}$ ). Tento dej popisuje

**Charlesov zákon**

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{konšt.}, \quad (11.31)$$

kde  $p_0$  a  $T_0$  sú začiatočné hodnoty tlaku a teploty.

Pri izochorickom deji s ideálnym plynom stálej hmotnosti je tlak plynu priamoúmerný jeho termodynamickej teplote. Grafické znázornenie závislosti tlaku plynu od objemu pri izochorickom deji sa nazýva **izochora** (obr. 11.5(a)). Ako príklad tohto deja sa dá uviesť nebezpečenstvo zahrievania plynovej fľaše počas požiaru.



Obrázok 11.5: (a) Izochorický dej. (b) Izobarický dej.

Keďže pri tomto deji sa nemení objem plynu, práca vykonaná plynom je nulová:  $W = 0 J$ . Po energetickej stránke na základe I. termodynamického zákona (11.28) platí

$$dQ = \frac{m}{M} C_V dT + dW = \frac{m}{M} C_V dT = dU$$

a integráciou podľa teploty od  $T_1$  po  $T_2$  dostaneme

$$Q = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1). \quad (11.32)$$

Zo získaných výsledkov je jasné, že pri izochorickom deji sa práca nekoná a dodaným teplom sa zvýši len vnútorná energia plynu.

## Izobarický dej

Ak pri zmene objemu alebo teploty plynu v nádobe zaistíme konštantný tlak, potom ide o **izobarický dej** ( $p = \text{konšt.}$ ). Potom môžeme stavovú rovnicu upraviť do tvaru **Gayovho-Lussacovho zákona**

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{konšt.}, \quad (11.33)$$

kde  $T_0$  a  $V_0$  sú začiatkové hodnoty teploty a objemu.

Pri izobarickom deji s ideálnym plynom stálej hmotnosti je objem plynu priamoúmerný jeho termodynamickkej teplote. Grafické znázornenie závislosti objemu plynu od jeho termodynamickkej teploty pri izobarickom deji sa nazýva **izobara** (obr. 11.5(b)).

Práca, ktorú vykoná plyn, zodpovedá obsahu obdĺžnika pod izobarou:

$$W = p \Delta V = p (V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R \Delta T. \quad (11.34)$$

Pri skúmaní tohoto javu z hľadiska energetických pomerov vyjdeme zase z I. termodynamického zákona (11.28). Platí

$$dQ = \frac{m}{M} C_V dT + p dV = \frac{m}{M} (C_V + R) dT = \frac{m}{M} C_P dT, \quad (11.35)$$

pričom sme využili **Mayerovu rovnicu**:  $C_P = C_V + R$ .

Integráciou predošlej rovnice dostaneme pre dodané teplo vzťah

$$Q = \frac{m}{M} C_P (T_2 - T_1), \quad (11.36)$$

kde  $C_P$  je **tepelná kapacita plynu pri konštantnom tlaku**.

## Adiabatický dej

Adiabatický dej je taký, pri ktorom je plyn tepelne izolovaný, a preto žiadnu tepelnú energiu zvonku ani neprijíma, ani neodovzdáva. Z I. termodynamického zákona teda platí

$$\Delta U = W. \quad (11.37)$$

Pri adiabatickej kompresii, keď sa plyn stláča (plyn prácu prijíma), sa aj zohrieva (vnútorná energia rastie). Ak plyn koná prácu, zväčší svoj objem (adiabatická expanzia) a súčasne sa aj ochladí. Plyn koná prácu na úkor svojej vnútornej energie. Pri adiabatickej kompresii tlak plynu rastie rýchlejšie ako

pri izotermickej zmene. Krivka, po ktorej sa mení tlak plynu, je znázornená na obrázku 11.6 a nazýva sa **adiabata**. Adiabata rastie (klesá) rýchlejšie než izoterma.

Pre adiabatický dej s ideálnym plynom stálej hmotnosti platí **Poissonov<sup>7</sup> zákon**

$$pV^\kappa = p_0V_0^\kappa = \text{konšt.}, \quad (11.38)$$

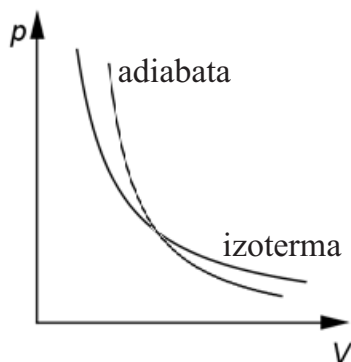
kde

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V}$$

je **Poissonova konštanta**, ktorá je vždy väčšia ako 1 ( $C_p > C_V$ ). Pre stanovenie hodnoty Poissonovej konštanty sa používa metóda založená na rýchlosti zvukových vln v danom plyne, pričom podľa Pierra Simona Laplace platí

$$v = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}},$$

kde  $\rho$  je hustota plynu.



Obrázok 11.6: Adiabatický dej.

V technickej praxi sa dosahuje adiabatická kompresia alebo expanzia tak, že tieto deje prebehnú tak rýchlo, že plyn neprijme ani neodovzdá teplo. Ochladenie plynu pri adiabetickej expanzii sa využíva na získavanie nízkych teplôt. Príkladom adiabetickej expanzie je rýchle zväčšenie objemu oxidu uhličitého po otvorení sífónovej bombičky - teleso bombičky sa značne ochladí. Zvýšenie

<sup>7</sup>SIMÉNON DENIS POISSON (1781 – 1840) bol francúzsky fyzik a matematik. Bol členom Francúzskej akadémie vied (1812) a tiež Petrohradskej akadémie vied (1826). Je považovaný za jedného zo zakladateľov matematickej fyziky. Aplikoval matematickú teóriu potenciálov na riešenie otázok elektrostatiky a magnetizmu.

teploty pri adiabatickej kompresii spôsobí napr. zapálenie pohonných látok vo valcových vznetrových motoroch.

## Reálny plyn

Do akej miery zodpovedá chovanie sa reálneho plynu zákonom, ktoré sme uviedli v predchádzajúcich odsekoch? Daniel Bernoulli a neskoršie Michail Vasiljevič Lomonosov upozornili, že pri väčších tlakoch neplatí stavová rovnica. Experimentálne overenie stavovej rovnice pri reálnych plynoch ukazuje, že rovnica popisuje dostatočne presne tepelné deje v plynách pri primeraných hodnotách tlaku a vysokých teplotách. S rastúcim tlakom a poklesom teploty sa pozorujú veľké odchýlky od stavovej rovnice.

Prečo sa vlastnosti reálnych plynov odlišujú od vlastností ideálnych plynov? Je to spôsobené tým, že ideálny plyn je definovaný ako sústava molekúl, ktoré na seba navzájom nepôsobia a ich rozmery môžeme zanedbať. Molekuly reálnych plynov na seba však pôsobia súčasne príťažlivými a odpudivými silami s určitou hodnotou.

Holandský fyzik J. Waals<sup>8</sup> v roku 1873 odviedil stavovú rovnicu pre reálny plyn za predpokladu, že molekuly majú vlastný objem a pôsobia na seba navzájom príťažlivými silami. **Stavová rovnica reálneho plynu** pre plyn s látkovým množstvom 1 mol má tvar

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R_m T, \quad (11.39)$$

kde  $a$  a  $b$  sú experimentálne určené konštanty závislé od druhu plynu. Konštantu  $b$  koriguje vlastný objem molekúl v jednom móli plynu a člen  $a/V_m^2$  kohézný tlak plynu. **Van der Waalsova stavová rovnica** platí pre reálne plyn presnejšie ako stavová rovnica ideálneho plynu a dá sa použiť i pri vysokých tlakoch.

---

<sup>8</sup>JOHANNES DIDERIK van der WAALS (1837 – 1923) bol holandský fyzik, nositeľ Nobelovej ceny (r. 1910) za prácu na stavovej rovnici plynov a kvapalín.