

Předmluva

Skriptum je určeno především studentům 1. a 2. ročníku Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze. Nicméně je sestaveno tak, že i studentům jiných fakult tato sbírka může posloužit při procvičování látky z uvedených fyzikálních partií.

Sbírka sice navazuje na skriptum Z.Maršák: Termodynamika a statistická fyzika, ale pro usnadnění studia, ulehčení orientace v používané symbolice a i z dalších důvodů došli autoři k závěru, že bude vhodné uvést před každou kapitolou stručný přehled používaných vztahů, definice, základní věty a jiná důležitá upozornění. Právě toto umožní, jak autoři doufají, že skriptum může být vhodnou sbírkou i pro studenty jiných fakult či škol.

Každá kapitola je uvedena několika řešenými příklady, ve kterých je ukázána metodika řešení zadaných příkladů.

Závěrem autoři děkují paní E.Ryparové za nevšední péči, kterou věnovala přepisu textu do této podoby.

Děkujeme všem, kteří nás upozornili na chyby a nepřesné formulace v textu. V dotisku těchto skript jsme se snažili je odstranit.

V Praze dne 1.7.1997.

Doc.RNDr. Zlatěk Maršák, CSc
RNDr. Eva Havránková

Kapitola 1

1.1 Kalorimetrie

A. Definice, základní vztahy, poznámky

D1.1-1 Tepelná kapacita K je takové množství tepla, které si soustava vymění se svým okolím, aby se její teplota změnila o jeden stupeň:

$$K = \frac{dQ}{d\Theta} \quad , \quad (1.1-1)$$

kde $d\Theta$ je rozdíl teplot před a po výměně tepla dQ .

Jednotkou tepelné kapacity je J.K^{-1} .

D1.1-2 Měrná tepelná kapacita c je tepelná kapacita vztažená na jednotkovou hmotnost soustavy:

$$c = \frac{K}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{d\Theta} \quad , \quad (1.1-2)$$

kde m je celková hmotnost soustavy.

Jednotkou měrné tepelné kapacity je $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

D1.1-3 Molekulové(molární) teplo C je tepelná kapacita vztažená na jednotkové látkové množství soustavy:

$$C = \frac{K}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{d\Theta} \quad , \quad (1.1-3)$$

kde n je celkové látkové množství soustavy (počet molů soustavy).

Jednotkou molekulového tepla je $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Úmluva: Teplo soustavě dodávané budeme pokládat za kladné ($dQ > 0$), teplo předávané soustavou do okolí za záporné ($dQ < 0$). Množství vyměňovaného tepla mezi soustavou a okolím závisí na ději, jakým se výměna děje. Nejjednodušší případy jsou, když se výměna tepla děje při konstantním objemu V (děj izochorický; $dV = 0$) a při konstantním tlaku p (děj izobarický; $dp = 0$). Tato tepla pak označujeme indexy V nebo p podle toho, je-li při ději konstantní objem V nebo tlak p , tj. c_V , c_p , C_V , C_p . Totéž platí i pro tepelné kapacity.

D1.1-4 Měrné skupenské teplo l je množství tepla, které si soustava vymění se svým okolím, aby jednotka hmotnosti soustavy přešla z jednoho skupenství do druhého:

$$l = \frac{dQ}{m} \quad , \quad (1.1-4)$$

kde m je celková hmotnost soustavy.

Jednotkou měrného skupenského tepla je J.kg^{-1} .

Měrné skupenské teplo závisí nejen na tom, o jakou skupenskou změnu látky jde (tání, vypařování a pod.), ale i na teplotě, při které ke změně dochází. Při řešení příkladů však budeme předpokládat (pokud neuvedeme jinak), že měrné skupenské teplo tání l_t je rovno měrnému skupenskému teplu tuhnutí a měrné skupenské teplo výparné l_v je rovno měrnému skupenskému teplu kondenzace.

B. Příklady

P1.1-1 V kalorimetru smícháme led o hmotnosti m_1 a teplotě $\vartheta_1 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ a vodu o hmotnosti m_2 a teplotě ϑ_2 . Vypočítejte teplotu směsi ϑ , je-li měrné skupenské teplo tání ledu l_t a měrná tepelná kapacita vody c . Proved'te diskusi řešení.

Řešení: Teplo Q_1 potřebné k roztání ledu a případnému ohřátí vzniklé vody na výslednou teplotu ϑ se získá ochlazením vody o původní teplotě ϑ_2 . K roztání ledu o hmotnosti m_1 je potřeba teplo $Q_t = l_t m_1$, na případné ohřátí vzniklé vody z teploty $\vartheta_1 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ na výslednou teplotu ϑ soustava spotřebuje teplo $Q'_1 = c m_1 (\vartheta - \vartheta_1)$. Zde předpokládáme, že táním ledu o hmotnosti m_1 vznikne voda o stejné hmotnosti, což znamená, že se žádná voda nevypaří.

Led přijme od teplejší vody teplo

$$Q_1 = Q_t + Q'_1 = l_t m_1 + c m_1 (\vartheta - \vartheta_1) \quad .$$

Voda o původní teplotě ϑ_2 a hmotnosti m_2 ztrácí ochlazením na teplotu ϑ množství tepla

$$Q_2 = c m_2 (\vartheta_2 - \vartheta) \quad .$$

Předpokládáme-li, že nedochází k žádným ztrátám (hmotnostním ani tepelným), pak

$$Q_1 = Q_2$$

a kalorimetrická rovnice zní

$$l_t m_1 + c m_1 (\vartheta - \vartheta_1) = c m_2 (\vartheta_2 - \vartheta) \quad .$$

Podle zadání je $\vartheta_1 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ a pro výslednou teplotu ϑ tak dostaneme vztah:

$$\vartheta = \frac{c m_2 \vartheta_2 - l_t m_1}{c (m_1 + m_2)} \quad .$$

Je-li $c m_2 \vartheta_2 \geq l_t m_1$, pak výsledná teplota $\vartheta \geq 0$ a všechen led roztaje. Je-li $c m_2 \vartheta_2 < l_t m_1$, je výsledná teplota $\vartheta = \vartheta_1 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ a všechen led neroztaje.

P1.1-2 Abychom zjistili tepelnou kapacitu K směšovacího kalorimetru, naplnili jsme ho jedním litrem vody o teplotě $\vartheta_1 = 18\text{ }^\circ\text{C}$. Přidáním dalšího litru vody o teplotě $\vartheta_2 = 22\text{ }^\circ\text{C}$ se teplota vody v kalorimetru ustálila na hodnotě $\vartheta = 19,5\text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítejte tepelnou kapacitu K kalorimetru. Měrná tepelná kapacita vody $c \doteq 4,2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Řešení: Při mísení teplejší voda předá studenější vodě teplo

$$Q_2 = c m_2 (\vartheta_2 - \vartheta) \quad ,$$

kde m_2 je hmotnost jednoho litru teplejší vody. K tomu, aby se studenější voda a kalorimetr zahřály na teplotu ϑ , je zapotřebí teplo

$$Q_1 = c m_1 (\vartheta - \vartheta_1) + K (\vartheta - \vartheta_1) \quad ,$$

kde m_1 je hmotnost jednoho litru studenější vody a K je tepelná kapacita prázdného kalorimetru. Předpokládáme-li, že kalorimetr je neustále v tepelné rovnováze s vodou uvnitř a že nedochází k žádným tepelným ztrátám, je

$$Q_1 = Q_2$$

a kalorimetrická rovnice zní

$$c m_2 (\vartheta_2 - \vartheta) = c m_1 (\vartheta - \vartheta_1) + K (\vartheta - \vartheta_1) \quad ,$$

odkud

$$K = \frac{c [m_2 (\vartheta_2 - \vartheta) - m_1 (\vartheta - \vartheta_1)]}{\vartheta - \vartheta_1} \quad .$$

Objem jednoho litru $V = 10^{-3} \text{m}^3$, $m_1 \doteq m_2 \doteq 1 \text{kg}$ a

$$K = \frac{4,2 \cdot 10^3}{1,5} \text{J.K}^{-1} = 2,8 \cdot 10^3 \text{J.K}^{-1} \quad .$$

P1.1-3 V kalorimetru smícháme 10 g ledu teploty $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a 40 g vody teploty $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítejte teplotu směsi po vyrovnání teplot, je-li skupenské teplo tání ledu při $0 \text{ }^\circ\text{C}$ rovno $333,7 \text{ J.g}^{-1}$ a měrná tepelná kapacita vody $4,18 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$[\vartheta = 24,1 \text{ }^\circ\text{C}]$$

P1.1-4 V kalorimetru o tepelné kapacitě 63 J.K^{-1} je olej o hmotnosti 250 g a teplotě $12 \text{ }^\circ\text{C}$. Do oleje ponoříme měděné závaží o hmotnosti 500 g a teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Výsledná teplota po dosažení tepelné rovnováhy je $33 \text{ }^\circ\text{C}$. Určete měrnou tepelnou kapacitu c použitého oleje.

$$[c \doteq 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}]$$

P1.1-5 Kus ledu o hmotnosti 0,4 kg a teplotě $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ se vhodí do roztaveného olova o hmotnosti 1 kg a teploty $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Výpočtem rozhodněte, zda část ledu po ustavení rovnovážného stavu zůstane ve skupenství pevném. Zanedbejte ztráty tepla a vypařování do okolí. Proveďte diskusi řešení.

Teplota tání olova je $328 \text{ }^\circ\text{C}$, měrná tepelná kapacita ledu $2090 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, měrná tepelná kapacita vody $4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, měrná tepelná kapacita olova ve skupenství pevném $129 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, měrná tepelná kapacita tekutého olova $167 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, měrné skupenské teplo tání ledu $33,4 \cdot 10^4 \text{ J.kg}^{-1}$, měrné skupenské teplo tání olova $2,3 \cdot 10^4 \text{ J.kg}^{-1}$.

[Část ledu neroztaje. Další možné případy jsou: ke skupenské změně ledu ve vodu nedojde, veškerý led roztaje a navíc ještě může konečná teplota soustavy být vyšší než bod tání ledu, případně může dojít ke skupenské změně vody v páru i dalšímu ohřátí vzniklé páry.]

P1.1-6 Za určitých podmínek lze vodu podchladiť až na teplotu $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaké množství ledu m vznikne z hmotnosti 1 kg této vody, jestliže ponořením kousku ledu způsobíme ztuhnutí kapaliny. Měrnou tepelnou kapacitu podchlazené vody pokládejte za nezávislou na teplotě a rovnu měrné tepelné kapacitě vody.

$$[m = 0,1\text{ kg}]$$

P1.1-7 Teploměr při ponoření do $6,7\text{ g}$ vody zvýší svoji teplotu o $14,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, takže ukazuje teplotu $32,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaká byla teplota vody ϑ před měřením, je-li tepelná kapacita teploměru $1,93\text{ J.K}^{-1}$?

$$[\vartheta = 33,4\text{ }^{\circ}\text{C}]$$

P1.1-8 Olověná střela dopadne na pancéřovou stěnu rychlostí 400 m.s^{-1} a ve stěně se zastaví. Určete, zda se střela po nárazu roztaví zcela či jen zčásti. Předpokládejte, že při nárazu přejde 25% tepla do okolí (včetně desky) a střela se zahřívá stejnoměrně. Počáteční teplota střely je $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Potřebné údaje o teplotě tání olova a jeho měrné tepelné kapacitě najdete v příkladu P1.1-5.

[Střela se roztaví jen zčásti.]

P1.1-9 Mosazné závaží o hmotnosti 100 g bylo zahřáto v plameni a pak vloženo do směšovacího kalorimetru, jehož tepelná kapacita je $62,8\text{ J.K}^{-1}$. V kalorimetru je 250 g vody o teplotě $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vložením závaží vzroste teplota vody na $44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaká je teplota plamene ϑ ? Měrná tepelná kapacita mosazi je $385\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$[\vartheta = 795,6\text{ }^{\circ}\text{C}]$$

P1.1-10 Předmět z hliníku o teplotě $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a hmotnosti $0,8\text{ kg}$ byl vložen do vody $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplé a hmotnosti $1,5\text{ kg}$. Jaká je výsledná teplota soustavy ϑ po ustanovení rovnovážného stavu ? Měrná tepelná kapacita hliníku je $896\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$[\vartheta = 39\text{ }^{\circ}\text{C}]$$

P1.1-11 Dvě kapaliny zahříváme ve stejných nádobách tímž elektrickým proudem. V obou nádobách jsou stejné topné spirály. V první nádobě se kapalina ohřeje z teploty ϑ_0 na teplotu ϑ_1 , hmotnost kapaliny je m_1 , měrná tepelná kapacita c_1 , tepelná kapacita nádoby K_1 . Vypočtěte měrnou tepelnou kapacitu c_2 kapaliny ve druhé nádobě, jestliže se za týž čas ohřeje z původní teploty ϑ'_0 na teplotu ϑ'_1 , tepelná kapacita druhé nádoby je K_2 a hmotnost kapaliny m_2 .

$$[c_2 = \{(c_1 m_1 + K_1)(\vartheta_1 - \vartheta_0) / (\vartheta'_1 - \vartheta'_0) - K_2\} / m_2]$$

1.2 Teplotní roztažnost a rozpínavost látek

A. Definice, základní vztahy, poznámky

D1.2-1 Změny rozměrů (délky, plochy, objemu) soustavy v závislosti na měnící se teplotě soustavy nazýváme teplotní roztažností. Jde-li o změny tlaku v závislosti na měnící se teplotě, pak mluvíme o rozpínavosti. U pevných látek můžeme pozorovat teplotní délkovou, plošnou i objemovou roztažnost, u tekutin jen teplotní objemovou roztažnost.

D1.2-2 Teplotní součinitel délkové roztažnosti α je prodloužení délky l způsobené vzrůstem teploty o jeden stupeň teploty a vztažené na původní délku l_0 při teplotě ϑ_0 :

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta \vartheta}, \text{ kde } \Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_0 \quad . \quad (1.2-1)$$

Celková délka l při teplotě ϑ je

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta \vartheta) \quad . \quad (1.2-2)$$

Předpokládáme, že v intervalu teplot $\Delta \vartheta$ je závislost délky na teplotě lineární. Nemůžeme-li předpokládat lineární závislost prodloužení na teplotě, použijeme vztah,

$$l = l_0 + \frac{dl}{d\vartheta} \Delta \vartheta + \frac{1}{2!} \frac{d^2 l}{d\vartheta^2} (\Delta \vartheta)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 l}{d\vartheta^3} (\Delta \vartheta)^3 + \dots, \quad (1.2-3)$$

kde $\Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_0$ a ϑ_0 je původní teplota.

D1.2-3 Tzv. skutečný (pravý) koeficient délkové roztažnosti je vyjádřen diferenciálním vztahem

$$\alpha_t = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{d\vartheta} = \lim_{\Delta \vartheta \rightarrow 0} \left(\frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta \vartheta} \right) \quad . \quad (1.2-4)$$

Tento vztah platí jen v těsném okolí teploty ϑ .

D1.2-4 Pro plošnou a objemovou roztažnost pevných látek platí vztahy

$$P = P_0(1 + \delta \Delta \vartheta) \quad , \quad (1.2-5)$$

$$V = V_0(1 + \beta \Delta \vartheta) \quad , \quad (1.2-6)$$

kde $\delta = 2\alpha$ je teplotní součinitel plošné roztažnosti a $\beta = 3\alpha$ je teplotní součinitel objemové roztažnosti.

D1.2-5 Rozpínavost se uplatňuje zejména u plynů a je popsána závislostí

$$p = p_0(1 + \gamma_V \Delta \vartheta) \quad , \quad (1.2-7)$$

kde p a p_0 je tlak při teplotě ϑ resp. původní teplotě ϑ_0 , $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$ a γ_V je teplotní součinitel rozpínivosti. Index V značí, že chceme-li sledovat pouze tlakové změny v soustavě, pak objem soustavy V musíme udržovat konstantní.

Obdobně pro objemové změny tekutin v závislosti na změnách teploty se používá vztah

$$V = V_0(1 + \gamma_p \Delta\vartheta) \quad , \quad (1.2-8)$$

kde zase udržujeme konstantní tlak p , a tedy γ_p je teplotní součinitel objemové roztažnosti při konstantním tlaku p .

B. Příklady

P1.2-1 Dokažte, že v případě nelineární závislosti prodloužení délky l na teplotě ϑ je závislost skutečného koeficientu délkové roztažnosti α_t na teplotě vázaná vztahem

$$\alpha_t = a_1 + 2a_2 \vartheta \quad .$$

Řešení: Délku l při teplotě ϑ můžeme vyjádřit vztahem (1.2-3)

$$l = l_0 + \frac{dl}{d\vartheta} \Delta\vartheta + \frac{1}{2} \frac{d^2l}{d\vartheta^2} (\Delta\vartheta)^2 + \dots ,$$

kde $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$. Je-li $\vartheta_0 = 0$ °C, pak

$$l = l_0(1 + a_1\vartheta + a_2\vartheta^2 + \dots) \quad ,$$

$$a_1 = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{d\vartheta} \quad , \quad a_2 = \frac{1}{2l_0} \frac{d^2l}{d\vartheta^2}, \dots, \quad \text{atd} \quad .$$

Použijeme-li definici (D1.2-3), pak derivací výše uvedeného vztahu pro délku l podle ϑ dostaneme

$$\alpha_t = a_1 + 2a_2\vartheta + \dots \quad ,$$

což jsme měli dokázat.

P1.2-2 Dokažte, že pro plošnou a objemovou roztažnost pevných látek platí vztahy:

$$P = P_0(1 + \delta \Delta\vartheta) \quad , \quad \delta = 2\alpha \quad ,$$

$$V = V_0(1 + \beta \delta \Delta\vartheta) \quad , \quad \beta = 3\alpha \quad .$$

Řešení: Označme a_0, b_0, c_0 původní rozměry soustavy (pro jednoduchost vezmeme kvádr) při teplotě ϑ_0 . Při teplotě ϑ pak budou (za předpokladu lineární závislosti na teplotě a izotropnosti materiálu)

$$a = a_0(1 + \alpha \Delta\vartheta) \quad ,$$

$$b = b_0(1 + \alpha \Delta\vartheta) \quad ,$$

$$c = c_0(1 + \alpha \Delta\vartheta) \quad .$$

Plochu stěny při teplotě ϑ můžeme vyjádřit

$$P = a b = a_0 b_0 (1 + \alpha \Delta\vartheta)^2 = a_0 b_0 (1 + 2\alpha \Delta\vartheta + \alpha^2 (\Delta\vartheta)^2) \quad .$$

Označíme-li součin $a_0 b_0 = P_0$ (velikost plochy při teplotě ϑ_0) a omezíme-li se pouze na lineární členy, pak

$$P = P_0 (1 + 2\alpha \Delta\vartheta) \quad .$$

Obdobně pro objemové změny dostaneme

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha \Delta\vartheta)^3$$

a za stejných předpokladů můžeme psát

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 + 3\alpha \Delta\vartheta) \quad .$$

Položíme-li $V_0 = a_0 b_0 c_0$, je pak požadovaný vztah dokázán.

P1.2-3 Vyjádřete závislost hustoty ρ na změně teploty ϑ .

Řešení: Nechť při teplotě ϑ_0 je objem soustavy V_0 a hustota ρ_0 a při teplotě ϑ je objem V a hustota ρ . Předpokládáme-li, že hmotnost M soustavy je konstantní, pak

$$M = V \rho = V_0 \rho_0 \quad ,$$

odkud

$$\rho = \frac{V_0 \rho_0}{V} \quad .$$

Dosadíme-li za objem $V = V_0(1 + \beta \Delta\vartheta)$, pak

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta \Delta\vartheta} \quad .$$

P1.2-4 Dokažte, že pro ideální plyn platí

$$\gamma_V = \gamma_p = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1} \quad .$$

Řešení: Mějme soustavu, která má na počátku teplotu ϑ_0 , objem V_0 a tlak p_0 . Zahřátím na teplotu ϑ se objem změní ($p_0 = konst$) na

$$V = V_0(1 + \gamma_{p_0} \Delta\vartheta) \quad ,$$

kde $\Delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$. Jestliže vezmeme tentýž objem V_0 a budeme sledovat změny tlaku p v závislosti na teplotě ϑ , pak při téže teplotě jako v prvním případě bude ($V_0 = konst$)

$$p = p_0(1 + \gamma_{V_0} \Delta\vartheta) \quad .$$

Vynásobíme-li první rovnici tlakem p_0 a druhou objemem V_0 , dostaneme

$$p_0 V = p_0 V_0 (1 + \gamma_{p_0} \Delta\vartheta) \quad ,$$

$$p V_0 = p_0 V_0 (1 + \gamma_{V_0} \Delta\vartheta) \quad .$$

Součiny $p_0 V$ a $p V_0$ charakterizují stejný stav soustavy při teplotě ϑ . Proto podle Boylova zákona "součin tlaku a objemu soustavy (ideálního plynu) je za téže teploty konstantní", dostaneme

$$\gamma_{p_0} = \gamma_{V_0} \quad .$$

Počáteční tlak p_0 a objem V_0 mohl však být libovolný, a proto

$$\gamma_V = \gamma_p \quad .$$

Nyní zbývá dokázat tvrzení:

$$\gamma = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1} \quad .$$

Použijeme-li zákon Gay-Lussacův "poměr objemů plynu (ideálního) za daného tlaku je roven poměru příslušných absolutních teplot", dostaneme

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\Theta}{\Theta_0} = \frac{273,15 + \vartheta}{273,15 + \vartheta_0} \quad .$$

Volme $\vartheta_0 = 0^\circ\text{C}$, pak

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \frac{\vartheta}{273,15}$$

a

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} \vartheta\right) \quad .$$

Porovnáním tohoto vztahu s obecným vztahem pro teplotní objemovou roztažnost tekutin dostáváme, že

$$\gamma_p = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1} \quad .$$

P1.2-5 Nakreslete průběh závislosti objemu V vody na teplotě ϑ v intervalu teplot 0°C až 20°C a určete tomu odpovídající průběh závislosti hustoty na teplotě. Výpočtem stanovte extrémy funkcí. Použijte vztah

$$V = V_0 (1 + A_1 \vartheta + A_2 \vartheta^2 + A_3 \vartheta^3) \quad ,$$

kde $A_1 = -0,06427 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $A_2 = 8,5053 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$, $A_3 = -6,79 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-3}$.

[Funkce V má minimum v bodě $\vartheta_m = 3,95^\circ\text{C}$. V tomtéž bodě má funkce ρ svoje maximum.]

P1.2-6 Nádoba z hliníku má při 20 °C objem $V = 1$ l. Jaká bude změna objemu ΔV nádoby při zvýšení teploty na 80 °C, je-li teplotní součinitel délkové roztažnosti hliníku $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$?

$$[\Delta V = 4,1 \text{ cm}^3]$$

P1.2-7 Objem baňky rtuťového teploměru při 0 °C je V_0 a průřez kapiláry S_0 . Jestliže rtuť při 0 °C právě vyplní baňku, jaká je délka rtuťového sloupce v kapiláře při teplotě ϑ ? Pro křemenné sklo je koeficient délkové roztažnosti $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, pro rtuť je koeficient objemové roztažnosti $\beta_{Hg} = 0,182 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

$$[h = 2 \cdot 10^{-4} \vartheta V_0/S_0]$$

P1.2-8 Princip bimetalového regulátoru teploty. Železná tyč a zinková tyč mají při teplotě 0 °C stejnou délku. Zvýšíme-li jejich teplotu o 100 °C, je rozdíl jejich délek 1 cm. Jaká je délka tyčí l_0 při 0 °C ? Koeficient délkové roztažnosti železa $\alpha_{Fe} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, koeficient délkové roztažnosti zinku $\alpha_{Zn} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

$$[l_0 = 5,9 \text{ m}]$$

P1.2-9 Teploměr ponořený do směsi tajícího ledu a vody ukazuje teplotu $\vartheta_0 = -0,3$ °C, v parách vařící se vody při tlaku $1,013 \cdot 10^5$ Pa ukazuje teplotu $\vartheta_v = 101,4$ °C. Jakou teplotu ϑ ukazuje tento teploměr při teplotě 66,9 °C ?

$$[\vartheta = 67,7 \text{ °C}]$$

P1.2-10 Teploměr ponořený do směsi tajícího ledu a vody ukazuje teplotu ϑ_0 , v parách vařící se vody při tlaku p_0 teplotu ϑ_v . Vypočítejte teplotu t_x danou libovolným údajem stupnice ϑ_n v tomto intervalu za předpokladu, že stupnice teploměru je dělená rovnoměrně (má stejné dílky) a teplota vroucí vody při tlaku p_0 je t_v .

$$[t_x = t_v(\vartheta_n - \vartheta_0)/(\vartheta_v - \vartheta_0)]$$

P1.2-11 Tlak vodíkového teploměru se při zahřívání od $\vartheta_0 = 0$ °C do ϑ_1 mění od tlaku p_0 do p_1 . Vypočítejte teplotu plynu ϑ_1 , je-li teplotní součinitel objemové roztažnosti nádoby β_n a teplotní součinitel objemové roztažnosti vodíku β_H .

$$[\vartheta_1 = (p_1 - p_0)/(p_0\beta_H - p_1\beta_n)]$$

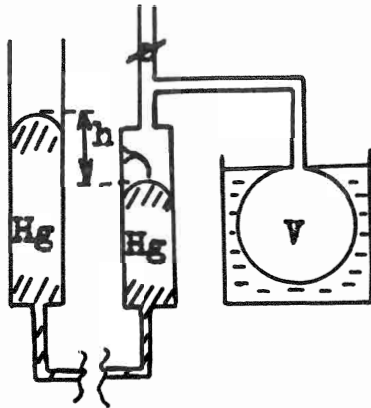
P1.2-12 Měření teploty v termostatu provádíme železným drátem, jehož odpor při 18 °C je 15 Ω . Odpor drátu ve vyhřátém termostatu je 18,25 Ω . Vypočítejte teplotu ter-

mostatu ϑ , je-li teplotní součinitel elektrického odporu železa $6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

$$[\vartheta = 54,1 \text{ } ^\circ\text{C}]$$

P1.2-13 Vyjádřete teplotu ϑ určenou plynovým teploměrem pomocí výšky rtuťového

sloupce h (rozdíl výšek hladin rtuti v otevřeném manometru, který je připojen k baňce s plynem viz obr. O1.2-1) víte-li, že při teplotě $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ jsou hladiny rtuti ve stejné výšce a při teplotě $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ je rozdíl výšky hladin h_{100} . Je-li barometrický tlak b , vyjádřete vztah pro teplotní součinitel rozpínavosti γ_V .



$$[\vartheta = 100h/h_{100} \quad , \quad \gamma_V = h/(\vartheta b)]$$

Obr. O1.2-1

Schema plynového teploměru

P1.2-14 Bolometr je přístroj na měření množství pohlcené energie záření. Přístroj je založen na tom, že začerněný pásek absorbuje veškerou energii záření, která na něj dopadá a tato energie záření se mění na teplo. Změna teploty pásku pak má za následek změnu elektrického odporu pásku, což je veličina velmi dobře měřitelná. S jakou přesností můžeme měřit teplotu bolometru o odporu $108 \text{ } \Omega$, jsme-li schopni stanovit odpor bolometru s přesností na $10^{-3} \text{ } \Omega$ a je-li teplotní součinitel elektrického odporu platinového pásku $0,0039 \text{ K}^{-1}$.

$$[\Delta\vartheta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}]$$

P1.2-15 Několik kyvadlových hodin má tyč kyvadla ze stejného materiálu ale různé délky. Jdou-li všechny hodiny správně při jisté teplotě ϑ_1 , bude při jiné teplotě ϑ_2 relativní změna chodu hodin táž u všech hodin. Dokažte to.

P1.2-16 Kolo lokomotivy má při teplotě $\vartheta_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ průměr 1 m a teplotní součinitel délkové roztažnosti materiálu je $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Jak se změní počet obrátek kola když se teplota změní z $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ na $-25 \text{ } ^\circ\text{C}$, jede-li lokomotiva rychlostí $100 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.

$$[n_{\vartheta_2} - n_{\vartheta_1} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}]$$

1.3 Šíření tepla

A. Definice, základní vztahy, poznámky

Teplu se může šířit z místa teplejšího na místo studenější

- vedením (kondukcí) - v pevných látkách, v kapalinách a v plynech,
- prouděním (konvekcí) - v kapalinách a v plynech,
- vyzařováním (radiací) - není nutná přítomnost látkového prostředí a nezáleží na tom, zda teplota prostředí je vyšší nebo nižší než teplota zdroje.

D1.3-1 Jestliže při šíření tepla v nějakém prostředí zůstává teplota v libovolném místě tohoto prostředí konstantní v čase, jedná se o ustálené (stacionární) šíření. Dochází-li v jednotlivých místech prostředí ke změně teploty s časem, mluvíme o neustáleném (nestacionárním) šíření.

D1.3-2 Tepelně rovnovážný stav (tepelná rovnováha) je stav, kdy ve studované oblasti teplota není funkcí času ani prostorových souřadnic.

Při jednosměrném ustáleném vedení tepla (v homogenním prostředí, které je dokonale tepelně izolované od okolí), platí, že množství tepla Q prošlého libovolným (kolmým) průřezem S za stejný čas t a při stejném spádu teploty $(\vartheta_1 - \vartheta_2)/l$ (l je délka prostředí mezi místy o teplotách $\vartheta_1, \vartheta_2; \vartheta_1 > \vartheta_2$) je stále stejné a rovné

$$Q = \lambda S \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{l} t \quad . \quad (1.3-1)$$

D1.3-3 Koeficient úměrnosti λ v rovnici (1.3-1) se nazývá součinitel tepelné vodivosti (měrná tepelná vodivost).

Jednotkou měrné tepelné vodivosti je $\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

V případě, že spád teploty není lineární funkcí délky l (prostředí není tepelně izolované od okolí), a jedná-li se o jednosměrné ustálené vedení tepla platí, že množství tepla Q , které projde průřezem S za stejný čas t , je v daném místě vždy stejné. Jde-li např. o ustálené vedení ve směru osy x , je

$$Q = -\lambda S \frac{d\vartheta}{dx} t \quad . \quad (1.3-2)$$

D1.3-4 Tepelný tok je množství tepla, které projde průřezem S za jednotku času.

Jednotkou tepelného toku je $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$.

D1.3-5 Hustota tepelného toku je množství tepla, které projde za jednotku času jednotkou plochy S .

Jednotkou hustoty tepelného toku je $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Zavedeme-li výraz

$$-\frac{d\vartheta}{dx} \vec{i} = -\text{grad } \vartheta \quad , \quad (1.3-3)$$

kde \vec{i} je jednotkový vektor ve směru spádu teploty, pak hustotu tepelného toku $\vec{\varphi}$ můžeme vyjádřit vztahem

$$\vec{\varphi} = -\lambda \text{ grad } \vartheta \quad . \quad (1.3-4)$$

Pro případ neustáleného (nestacionárního) vedení tepla (pro jednoduchost uvažujeme opět jednosměrné vedení), jsou-li v daném místě zdroje tepla charakterizované měrným tepelným výkonem P , je

$$\frac{\lambda}{c \varrho} \Delta \vartheta - \frac{\partial \vartheta(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{P}{c \varrho} = 0 \quad , \quad (1.3-5)$$

kde c je měrná tepelná kapacita daného prostředí, ϱ jeho hustota v místě $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$ a v čase t . Protože Laplaceův operátor Δ je definován nejen v jednorozměrném ale i v třírozměrném prostoru, je toto obecná rovnice vedení tepla v homogenním izotropním prostředí.

D1.3-6 Měrný tepelný výkon P je množství tepla vyprodukovaného zdrojem tepla v jednotce objemu za jednotku času.

Jednotkou měrného tepelného výkonu je $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

D1.3-7 Výraz $a = \lambda / c \varrho$ se nazývá součinitel teplotní vodivosti. (Pozor! Neplést se součinitelem **tepelné** vodivosti.)

Jednotkou součinitele teplotní vodivosti je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

D1.3-8 Přestup tepla je případ šíření tepla mezi dvěma různými prostředími navzájem sousedícími; teplo tedy prochází jedním rozhraním.

D1.3-9 Jedná-li se o přechod tepla mezi dvěma prostředími vzájemně oddělenými vrstvou jiného prostředí, pak mluvíme o prostupu tepla.

D1.3-10 Součinitel přestupu tepla α (měrná tepelná přestupnost) je

$$\alpha = \frac{\varphi}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \quad , \quad (1.3-6)$$

kde φ je hustota tepelného toku jdoucího rozhraním a teploty ϑ_1 a ϑ_2 jsou teploty na jednotlivých stranách rozhraní.

Jednotkou součinitele přestupu tepla je $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

D1.3-11 Tepelný odpor R vrstvy tloušťky d o měrné tepelné vodivosti λ , prochází-li tepelný tok plochou S , je

$$R = \frac{1}{\lambda} \frac{d}{S} \quad . \quad (1.3-7)$$

Jednotkou tepelného odporu je $\text{J}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$.

D1.3-12 Měrný tepelný odpor ρ je dán vztahem

$$\rho = \frac{1}{\lambda} \quad . \quad (1.3-8)$$

Jednotkou měrného tepelného odporu je $\text{J}^{-1} \cdot \text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$.

B. Příklady

P1.3-1 Jeden konec ocelové tyče délky $l = 20$ cm, příčného průřezu $S = 3$ cm² je zahřát na stálou teplotu $\vartheta_1 = 300$ °C, druhý konec je ponořen do ledu 0 °C teplého. Vypočítejte množství ledu, které roztaje za čas $t = 10$ min, je-li součinitel tepelné vodivosti ocele $\lambda = 80$ J.s⁻¹.K⁻¹.m⁻¹, měrné skupenské teplo tání ledu při 0 °C $l_t = 333,7$ J.g⁻¹ a předpokládáte-li, že šíření se děje vedením v tyči beze ztrát do okolí.

Řešení: Jedná se o ustálené vedení tepla tyčí (jednosměrný případ) dokonale tepelně izolované od okolí. Množství tepla, které za čas $t = 10$ min se převede (beze ztrát) z konce tyče o stálé teplotě $\vartheta_1 = 300$ °C na druhý konec vetknutý v ledu o stálé teplotě $\vartheta_2 = 0$ °C, je

$$Q_1 = \lambda S \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{l} t \quad .$$

Toto teplo se spotřebuje na tavení ledu o měrném skupenském teple tání $l_t = 333,7 \cdot 10^3$ J.kg⁻¹. Platí tedy

$$m_x l_t = \lambda S \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{l} t \quad ,$$

kde m_x je množství roztátého ledu. Odtud

$$m_x = \frac{1}{l_t} \lambda S \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{l} t = \frac{80 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \cdot 300 \cdot 600}{333,7 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-2}} \text{ kg} \quad ,$$

$$m_x = 65 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 65 \text{ g} \quad .$$

P1.3-2 Měděný hrnec je zahříván na vařiči. Voda v něm se vaří (za normálního tlaku) tak, že za každou minutu vzniknou 2 g páry. Tloušťka dna konvice je $d = 2$ mm, plocha dna $S = 300$ cm². Vypočítejte teplotu vnějšího povrchu dna konvice ϑ_1 za předpokladu, že celé dno je ohříváno rovnoměrně.

Součinitel tepelné vodivosti mědi $\lambda = 400$ J.s⁻¹.K⁻¹.m⁻¹, měrné skupenské teplo vypařování vody $l_v = 2,25 \cdot 10^3$ J.g⁻¹.

Řešení: Příklad budeme řešit pro případ ustáleného jednosměrného vedení tepla a nebudeme tedy uvažovat ztráty tepla do okolí. Množství tepla Q_1 přeneseného z jedné strany nádoby o teplotě ϑ_1 na druhou stranu nádoby o teplotě varu vody $\vartheta_2 = 100$ °C,

při tloušťce dna $d = 2 \cdot 10^{-3}$ m a ploše $S = 300 \cdot 10^{-4}$ m², je-li součinitel tepelné vodivosti dna $\lambda = 400$ J.s⁻¹.K⁻¹.m⁻¹, za dobu $t = 60$ s je

$$Q_1 = \lambda S \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{d} t \quad .$$

Za tuto dobu vznikne množství páry o hmotnosti $m = 2$ g. Je-li měrné skupenské teplo vypařování vody $l_v = 2,25 \cdot 10^3$ J.g⁻¹, pak (za předpokladu, že nedochází k tepelným ztrátám)

$$Q_2 = m l_v = Q_1 \quad ,$$

odkud plyne

$$\vartheta_1 = \frac{m l_v d}{\lambda S t} + \vartheta_2 \quad ,$$

$$\vartheta_1 = \left(\frac{2 \cdot 2,25 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{400 \cdot 300 \cdot 10^{-4} \cdot 60} + 100 \right) \text{ } ^\circ\text{C} \quad ,$$

$$\vartheta_1 = 100,01 \text{ } ^\circ\text{C} \quad .$$

P1.3-3 Řešte předešlý příklad za předpokladu, že vnitřní plocha dna je pokryta vrstvou usazeniny tloušťky $b = 1$ mm o měrné tepelné vodivosti $\lambda_2 = 1,25$ J.s⁻¹.K⁻¹.m⁻¹ .

Řešení: Myšlenkový postup řešení tohoto případu se liší od minulého tím, že teplo se musí šířit i vrstvou usazeniny o tloušťce $b = 1 \cdot 10^{-3}$ m a příčném průřezu S stejném jako je plocha dna. Teplota varu vody $\vartheta_2 = 100$ °C je tedy dosahována až na vnitřní straně této vrstvy. Množství tepla, které projde každým příčným průřezem S za dobu t je stejné a tedy na rozhraní dna a vrstvy usazenin je $Q_2 = S \varphi_1 t = Q_1 = S \varphi_2 t$, kde Q_1 je množství tepla prošlého vnější plochou dna nádoby. Protože φ_1, φ_2 jsou hustoty tepelného toku jdoucího dnem a vrstvou usazenin a protože příčný průřez usazenin i dna nádoby je stejný, je i hustota tepelného toku jdoucího oběma vrstvami táž, tedy $\varphi_1 = \varphi_2$. Přenesené teplo pak způsobí var vody uvnitř hrnce, a proto teplota $\vartheta_2 = 100$ °C bude až na rozhraní vrstvy usazeniny a vody. Bude tedy platit

$$Q_1 = S \varphi_1 t = S \varphi_2 t = Q_2 = m l_v \quad .$$

Protože

$$\varphi_1 = \lambda_1 \frac{\vartheta_1 - \vartheta'_1}{d} = \varphi_2 = \lambda_2 \frac{\vartheta'_1 - \vartheta_2}{b} \quad ,$$

teplotu na rozhraní měděného dna a vrstvy usazenin ϑ'_1 vypočteme ze vztahu

$$\lambda_2 S \frac{\vartheta'_1 - \vartheta_2}{b} t = m l_v \quad ,$$

odkud

$$\vartheta'_1 = \frac{m l_v b}{\lambda_2 S t} + \vartheta_2 \quad ,$$

$$\vartheta'_1 = \left(\frac{2 \cdot 2,25 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{1,25 \cdot 300 \cdot 10^{-4} \cdot 60} + 100 \right) ^\circ\text{C} \quad ,$$

$$\vartheta'_1 = 102,00^\circ\text{C} \quad .$$

Teplotu ϑ_1 na vnější straně dna hrnce stanovíme z rovnosti

$$\varphi_1 = \lambda_1 \frac{\vartheta_1 - \vartheta'_1}{d} = \varphi_2 = \lambda_2 \frac{\vartheta'_1 - \vartheta_2}{b} \quad ,$$

odkud

$$\vartheta_1 = \frac{\lambda_2}{b} \frac{d}{\lambda_1} (\vartheta'_1 - \vartheta_2) + \vartheta'_1$$

a po dosazení

$$\vartheta_1 = \left(\frac{1,25 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^2} + 102 \right) ^\circ\text{C} \quad ,$$

$$\vartheta_1 = (0,0125 + 102)^\circ\text{C} \quad ,$$

$$\vartheta_1 = 102,01^\circ\text{C} \quad .$$

P1.3-4 Vypočtete závislost teploty ϑ na vzdálenosti ve směru osy x velmi dlouhé tenké tyče, která má poloměr r a součinitel tepelné vodivosti λ . Tyč je na jednom konci udržována na teplotě $\vartheta_1 > 0^\circ\text{C}$, je umístěna ve vzduchu, jehož teplota je stálá a rovna 0°C a součinitel přestupu tepla z tyče do vzduchu je α . Tyč pokládejte za nekonečně dlouhou.

Řešení: Jedná se o ustálené vedení tepla tyčí, kdy tyč není tepelně izolovaná od okolí a dochází tedy k tepelným ztrátám. Za čas t projde příčným průřezem S tyče v místě o souřadnici x teplo

$$Q_1 = -\lambda S \frac{d\vartheta}{dx} t \quad ,$$

kde $S = \pi r^2$. Kdyby nedocházelo ke ztrátám, pak by každým průřezem S drátu prošlo totéž množství tepla.

Přestup tepla z tyče do vzduchu můžeme charakterizovat hustotou tepelného toku

$$\varphi = \alpha(\vartheta - \vartheta_0) \quad ,$$

kde ϑ_0 je teplota vzduchu a ϑ je teplota v daném místě přestupu. Na délce dx přestoupí přes povrch tyče o ploše dP do vzduchu za čas t množství tepla

$$dQ_2 = \varphi dP t = \varphi 2\pi r dx t \quad .$$

Na jednotkové délce tyče dochází tedy ke ztrátě tepla

$$\frac{dQ_2}{dx} = \varphi 2\pi r t = \alpha(\vartheta - \vartheta_0) 2\pi r t \quad .$$

Tento úbytek tepla je roven úbytku tepla Q_1 připadajícího na jednotku délky (tj. tomu, co nedojde od jednoho příčného průřezu ke druhému, který je vzdálený o jednotku délky). Předpokládáme-li, že k žádným jiným ztrátám nedochází, pak platí

$$-\frac{dQ_1}{dx} = \lambda \pi r^2 t \frac{d^2\vartheta}{dx^2} = \frac{dQ_2}{dx} = \alpha (\vartheta - \vartheta_0) 2\pi r t \quad .$$

Protože $\vartheta_0 = 0^\circ\text{C}$, dostaneme po úpravě

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} - \frac{2\alpha}{\lambda r} \vartheta = 0 \quad .$$

To je lineární diferenciální homogenní rovnice 2.řádu s konstantními koeficienty, která má řešení

$$\vartheta = C_1 \exp(\beta x) + C_2 \exp(-\beta x) \quad ,$$

kde

$$\beta = \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda r}}$$

a C_1, C_2 jsou konstanty, které se určí z okrajových podmínek. Protože pro $x = 0$ je $\vartheta = \vartheta_1$ a pro $x \rightarrow \infty$ je $\vartheta = 0$, je $C_1 + C_2 = \vartheta_1$ a $C_1 = 0$.

Závislost teploty ϑ tyče na vzdálenosti je tedy dána funkcí

$$\vartheta = \vartheta_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda r}} x\right) \quad .$$

P1.3-5 Destička tloušťky d_1 , výšky l a šířky h a jiná destička tloušťky d_2 , výšky l a šířky h jsou položeny na sebe. Vypočítejte koeficient tepelné vodivosti homogenní destičky tloušťky $d = d_1 + d_2$, která by vedla teplo tak, jako dané dvě destičky. Uveďte předpoklady, za kterých příklad řešíte a vypočtete výsledný tepelný odpor R soustavy destiček, jestliže součinitel tepelné vodivosti první destičky je λ_1 a druhé λ_2 . Řešte pro případ vedení tepla

- kolmo na rozhraní obou destiček,
- podél rozhraní obou destiček.

$$[\text{ a) } \lambda = d / \left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} \right) , \frac{d_1+d_2}{\lambda S} = \frac{d_1}{\lambda_1 S} + \frac{d_2}{\lambda_2 S} ,$$

tj. $R = R_1 + R_2$, kde S je příčný průřez.

$$\text{ b) } \lambda = \frac{\lambda_1 d_1 + \lambda_2 d_2}{d} ; \frac{\lambda(d_1+d_2)h}{l} = \frac{\lambda_1 d_1 h}{l} + \frac{\lambda_2 d_2 h}{l}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \text{ kde } d_1 h, d_2 h,$$

resp. $(d_1 + d_2) h$ jsou příčné průřezy.]

P1.3-6 Rovinná deska o tloušťce d se skládá z n desek tloušťky d_i o součiniteli tepelné vodivosti λ_i ($i = 1, 2 \dots n$). Vypočítejte množství tepla Q prošlého deskami za čas t při ustáleném vedení tepla, je-li soustava od okolí tepelně izolována. Dotyková plocha desek je stejná a rovna S a okrajové teploty na vstupní a výstupní stěně

soustavy jsou konstantní a rovny ϑ_0 a ϑ_n .

$$[Q = (\vartheta_0 - \vartheta_n) / \left(\sum_i \frac{d_i}{\lambda_i S}\right) t]$$

P1.3-7 Tři desky týchž rozměrů jsou položeny na sebe. Krajní desky jsou z téhož materiálu o součiniteli tepelné vodivosti λ_1 , uprostřed je deska o součiniteli tepelné vodivosti λ_2 . Vnější stěny jsou udržovány na teplotách ϑ_0 a ϑ_3 . Určete teplotu ϑ_1 na rozhraní mezi první a druhou deskou. Uveďte předpoklady.

$$[\text{Je-li } \vartheta_0 > \vartheta_3, \vartheta = (\lambda_2(\vartheta_0 + \vartheta_3) + \lambda_1\vartheta_0) / (\lambda_1 + 2\lambda_2)]$$

P1.3-8 Vypočítejte množství tepla, které projde za ustáleného tepelného toku za čas t pláštěm dutého válce o součiniteli tepelné vodivosti λ , je-li rozdíl teplot vnitřní a vnější stěny $\Delta\vartheta = \vartheta_1 - \vartheta_2$, vnitřní poloměr válce je r_1 , vnější poloměr je r_2 a výška je l .

$$[\text{Pro } \vartheta_1 > \vartheta_2 \text{ je } Q = \lambda 2\pi l(\vartheta_1 - \vartheta_2) t / \ln \frac{r_2}{r_1}]$$

P1.3-9 Ve vzduchu o teplotě ϑ_0 je železný drát o průměru d , který je zahřátý na teplotu $\vartheta_1 > \vartheta_0$. Za jakou dobu τ bude teplota drátu rovna teplotě ϑ_2 ($\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_0$), je-li součinitel přestupu tepla drát - vzduch α , měrná tepelná kapacita drátu c , hustota drátu ρ a předpokládáme-li, že teplota v každém místě daného průřezu je stejná (ale mění se s časem) a zanedbáváme-li ztráty tepla vyzařováním.

$$[\tau = (\rho cd / 4\alpha) \ln \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_2 - \vartheta_0}]$$

P1.3-10 Kolik tepla Q projde za 1 hodinu plochou 1 m^2 , zdi o síle $d = 45 \text{ cm}$ z místnosti o teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ do venkovního mrazu $-15 \text{ }^\circ\text{C}$, je-li součinitel přestupu tepla místnost - zeď $\alpha_1 = 29,3 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, zeď-venkovní vzduch $\alpha_2 = 83,72 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a součinitel tepelné vodivosti zdiva $\lambda = 3,13 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$?

$$[Q = 184,8 \text{ kJ}]$$

P1.3-11 Kolik kilogramů uhlí M se spálí za den v ústředním topení, udržujeme-li v místnosti teplotu $\vartheta_1 = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ a venku je mráz $\vartheta_2 = -22 \text{ }^\circ\text{C}$.

Plocha stěn a střechy $S = 10^4 \text{ m}^2$, tloušťka stěn $d = 60 \text{ cm}$, součinitel tepelné vodivosti stěny je $\lambda = 8,36 \cdot 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, součinitel přestupu tepla na rozhraní zeď-vzduch (po obou stranách zdi je stejný) je $\alpha = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ a spalné teplo uhlí $P = 31,4 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

$$[M = 1,21 \cdot 10^3 \text{ kg}]$$

P1.3-12 Najděte rozložení teploty ϑ v závislosti na poloměru R v prostoru mezi dvěma soustřednými koulemi o poloměru R_1 a R_2 , který je homogenně vyplněn látkou schopnou vést teplo, za podmínky, že teplota koulí je stálá a rovna ϑ_1 resp. ϑ_2 .

$$[\vartheta = \frac{(\vartheta_2 - \vartheta_1)R_1R_2}{(R_1 - R_2)R} + \frac{\vartheta_1R_1 - \vartheta_2R_2}{R_1 - R_2}]$$

P1.3-13 Dva rozměrově shodné hranoly z různých kovů s koeficienty tepelné vodivosti λ_1, λ_2 přiloženy na sebe tvoří krychli o hraně $2a$. Tuto krychli vložíme mezi ohřivač o teplotě ϑ_1 a chladič o teplotě ϑ_2 nejprve tak, že tepelný tok oběma kovy protéká v sérii, po druhé tak, že protéká jimi paralelně. Odvoďte v obou případech výraz pro hustotu tepelného toku φ . Uvažujte, že mezi ohřivačem a chladičem se udržuje konstantní rozdíl teplot $\vartheta_1 - \vartheta_2$.

$$[\varphi = \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{a} \quad ,$$

$$\varphi = (\lambda_1 + \lambda_2) \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{4a}]$$

P1.3-14 Odvoďte pravidlo pro sčítání tepelných odporů při sériovém a paralelním uspořádání dvou odporů o hodnotách R_1, R_2

$$[\text{Sériové uspořádání: } R = R_1 + R_2,$$

$$\text{paralelní uspořádání: } \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}]$$

P1.3-15 Dlouhou válcovou tyčí o poloměru r protéká ve směru osy elektrický proud I , jehož napětí na délce l je U . Vypočítejte součinitel tepelné vodivosti λ materiálu tyče, vzniká-li mezi body na ose a na povrchu tyče teplotní rozdíl $\vartheta_0 - \vartheta$. Předpokládejte pouze radiální šíření tepla.

$$[\lambda = \frac{U I}{4\pi l(\vartheta_0 - \vartheta)}]$$

Kapitola 2

2.1 První princip termodynamiky

A. Definice, základní vztahy, poznámky

D2.1-1 První princip termodynamiky (budeme používat zkrácené označování 1.PT) formuloval James Prescott Joule (r.1843): Každá uzavřená soustava, která je od svého okolí adiabaticky izolovaná a nevyměňuje si s ním práci, má konstantní hodnotu úhrné energie, ať v soustavě probíhají libovolné mechanické a termické děje.

D2.1-2 Uzavřená soustava je taková soustava, která si se svým okolím nevyměňuje hmotné částice. Hmotnost takové soustavy je pak konstantní. (Pozor! Neplatí však, že má-li soustava konstantní hmotnost, je uzavřená.)

D2.1-3 Adiabatická izolace soustavy je taková izolace, při které změna stavu soustavy může být vyvolána jenom změnou vnějších parametrů, jako je objem a pod. Při těchto změnách si soustava nevyměňuje teplo se svým okolím.

D2.1-4 Jako důsledek D2.1-1 je tvrzení, že množství dodaného tepla Q soustavě se změní na vzrůst vnitřní energie soustavy U a na práci W , kterou soustava vykoná na vnějším okolí.

$$Q = \Delta U + W \quad , \quad (2.1-1)$$

respektive v diferenciálním tvaru

$$dQ = dU + dW \quad . \quad (2.1-2)$$

Poznámka: Výraz dU je vždy úplným diferenciálem vnitřní energie U , ale dQ a dW jsou pouze elementární změny tepla Q a práce W , které obecně nejsou úplnými diferenciály žádné stavové funkce. Proto se někdy tyto změny označují symboly δQ , δW , resp. dQ , dW .

D2.1-5 Chemická soustava (systém) je soustava, která je v rovnovážném stavu jednoznačně popsána teplotou soustavy Θ , objemem soustavy V a tlakem p .

Elementární práce homogenní chemické soustavy se dá vyjádřit vztahem

$$dW = p dV \quad , \quad (2.1-3)$$

kde p je tlak uvnitř soustavy a dV je infinitezimální změna objemu soustavy. Práce termicky homogenní chemické soustavy při změně objemu soustavy z V_1 na V_2 je tedy

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad . \quad (2.1-4)$$

Při expanzi soustavy je $V_2 > V_1$, při kompresi $V_2 < V_1$.

Úmluva: Jestliže soustava koná práci W na okolí, pak taková práce $W > 0$, konají-li práci vnější síly, je $W < 0$. (Srovnejte s případem izobarické expanze a komprese plynu.)

D2.1-6 Projde-li soustava takovou posloupností stavů, že konečný stav je roven stavu počátečnímu, mluvíme o kruhovém ději. Budeme uvažovat takové kruhové děje, které se mohou cyklicky opakovat.

D2.1-7 Ideálním plynem nazýváme každou homogenní chemickou soustavu, pro kterou platí

a) mezi proměnnými stavová rovnice

$$pV = nR\Theta \quad , \quad (2.1-5)$$

kde n je látkové množství soustavy, $R = 8,31441 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ je plynová konstanta a Θ absolutní teplota (jednotkou je 1 K),

b) vnitřní energie U soustavy je funkcí jenom teploty Θ ,

c) měrná tepelná kapacita c resp. molekulové teplo C je konstanta nezávislá na teplotě.

Uvažujme děje v ideálním plynu. Aby vzrostla teplota o $d\Theta$ při izochorickém ději ($V = \text{konst.}$), musíme soustavě dodat teplo

$$dQ = n C_V d\Theta \quad .$$

Podle 1.PT viz. (2.1-2) a (2.1-3) platí pro tento děj

$$dQ = dU = n C_V d\Theta \quad . \quad (2.1-6)$$

Při ději izochorickém se veškeré dodané teplo soustavě spotřebuje na vzrůst vnitřní energie soustavy. Integrací rovnice (2.1-6) dostaneme závislost vnitřní energie ideálního plynu na teplotě

$$U = n C_V \Theta + U_0 \quad , \quad (2.1-7)$$

kde U_0 je hodnota vnitřní energie soustavy obsahující látkové množství n molů ideálního plynu při teplotě $\Theta = 0 \text{ K}$.

Vzroste-li teplota soustavy při ději izobarickém ($p = \text{konst}$) o stejný přírůstek $d\Theta$ jako při ději izochorickém, pak i vnitřní energie soustavy se změní o stejný přírůstek $dU = n C_V d\Theta$ jako v předešlém případě. K tomu však musíme soustavě dodat teplo

$$dQ = n C_p d\Theta \quad ,$$

což můžeme vyjádřit také podle 1.PT

$$dQ = dU + p dV = n C_V d\Theta + p dV \quad ,$$

čili

$$n C_p d\Theta = n C_V d\Theta + p dV \quad .$$

Protože pro izobarický děj je

$$p dV = n R d\Theta \quad , \quad (2.1-8)$$

je

$$C_p - C_V = R \quad ; \quad (2.1-9)$$

to je tak zvaný Mayerův vztah.

Práci soustavy při izobarické změně objemu soustavy z V_1 na V_2 můžeme spočítat buď podle vztahu

$$W = p \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (2.1-10)$$

nebo za použití vztahu (2.1-8)

$$W = n R \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} d\Theta \quad . \quad (2.1-11)$$

Při ději izotermickém se teplota soustavy nemění, a proto i vnitřní energie u soustavy zůstává konstantní ($dU = 0$).

Práce W soustavy při izotermickém ději při teplotě Θ_0 je rovna

$$W = n R \Theta_0 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad . \quad (2.1-12)$$

Ze stavové rovnice dostáváme pro izotermický děj

$$pV = konst \quad . \quad (2.1-13)$$

Při adiabatickém ději nedochází k výměně tepla s okolím ($dQ = 0$), takže

$$dW = -dU \quad ;$$

soustava při adiabatickém ději koná práci na úkor své vnitřní energie.

Práci soustavy při ději adiabatickém můžeme také vyjádřit vztahem

$$W = \frac{1}{1 - \kappa} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad ,$$

kde p_1, V_1 jsou hodnoty tlaku a objemu na počátku a p_2, V_2 na konci děje, κ je Poissonova konstanta.

D2.1-8 Poměr molekulových tepel C_p, C_V resp. měrných tepelných kapacit c_p, c_V

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} = \kappa \quad .$$

Pro molekulová tepla a měrné tepelné kapacity platí (viz. např. (2.1-9))

$$C_p > C_V \text{ resp. } c_p > c_V, \text{ takže } \kappa > 1 \quad ,$$

κ je Poissonova konstanta.

Mezi proměnnými určujícími stav soustavy, teplotou Θ , objemem V a tlakem p , platí při adiabatickém ději vztahy:

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = \text{konst.} \quad , \quad (2.1-14)$$

$$\Theta_1 V_1^{\kappa-1} = \Theta_2 V_2^{\kappa-1} = \text{Konst.} \quad , \quad (2.1-15)$$

$$\Theta_1^\kappa p_1^{1-\kappa} = \Theta_2^\kappa p_2^{1-\kappa} = \text{const.} \quad . \quad (2.1-16)$$

D2.1-9 Děj polytropický je doprovázen výměnou tepla mezi soustavou a okolím (neplatí $p V^\kappa = \text{konst.}$), ale proces není ani izotermický ($p V = \text{konst.}$). Pro polytropický děj platí

$$p V^n = \text{konst.} \quad ; 1 < n < \kappa \quad , \quad (2.1-17)$$

kde n je stupeň polytropy. Vztahy pro práci při polytropickém ději jsou pak analogické jako pro děj adiabatický, kde však místo Poissonovy konstanty κ vystupuje stupeň polytropy n .

Pro homogenní chemickou soustavu, která není ideálním plynem, je vnitřní energie U funkcí nejen teploty Θ ale i objemu V .

Pak

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta dV \quad . \quad (2.1-18)$$

Jestliže

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta dV = 0 \quad ,$$

jako je tomu při všech izochorických dějích, ale i v případě ideálního plynu, kdy $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta = 0$, je

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta \quad .$$

Pak také platí (viz rovnice (2.1-6))

$$dU = dQ = n C_V d\Theta \quad ,$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V = n C_V = K_V \quad . \quad (2.1-19)$$

Veličina K_V se nazývá tepelná kapacita soustavy při konstantním objemu. První princip termodynamiky popisující děje v homogenním chemickém systému můžeme pak v diferenciálním tvaru napsat

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] dV, \quad (2.1-20)$$

$$dQ = n C_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] dV, \quad (2.1-21)$$

respektive

$$dQ = K_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] dV.$$

B. Příklady

P2.1-1 Čerpací válec pístové vývěvy má objem $V_1 = 2 \text{ dm}^3$, recipient vývěvy má objem $V_0 = 3 \text{ dm}^3$. Vypočítejte, jaký bude tlak p_4 a hustota vzduchu ρ_4 pod recipientem po čtvrtém zdvihu, jestliže čerpání bude probíhat tak pomalu, že teplotu čerpaného vzduchu můžeme považovat za konstantní. Po kolika zdvizích pístu klesne tlak vzduchu v recipientu na desetinu původního tlaku p_0 ? Schéma aparatury je na obrázku O2.1-1.

Řešení: Po prvním (i každém dalším) zdvihu pístu objem vzduchu v recipientu vzroste z původní hodnoty V_0 na hodnotu $V_0 + V_1$. Tlak pod recipientem klesne z hodnoty p_0 na p_1 . Protože tyto změny pokládáme za izotermické, je

$$p_0 V_0 = p_1 (V_0 + V_1) .$$

Po druhém zdvihu bude analogicky

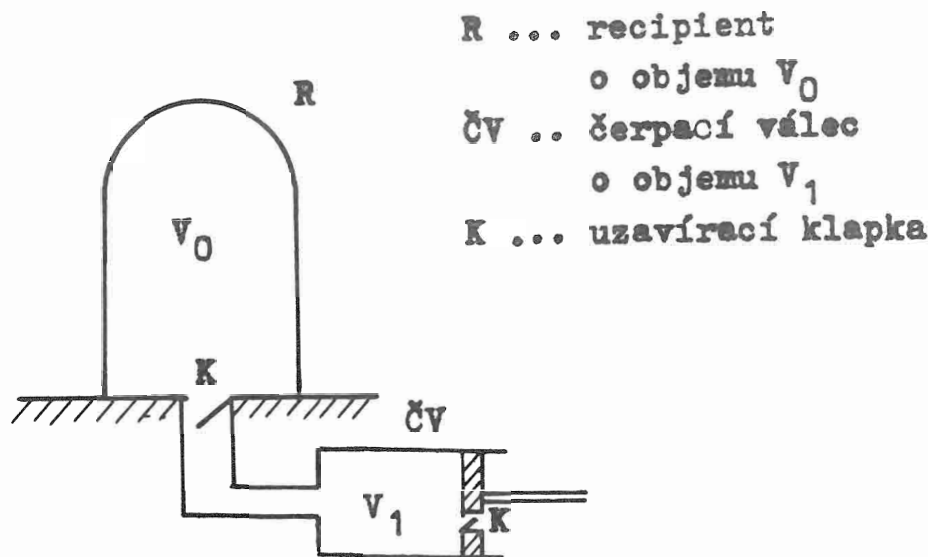
$$p_1 V_0 = p_2 (V_0 + V_1) ,$$

takže po n -tém zdvihu

$$p_{n-1} V_0 = p_n (V_0 + V_1) .$$

Vynásobením těchto rovnic mezi sebou a úpravou dostaneme pro tlak p_n na konci n -tého zdvihu vztah

$$p_n = p_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1}\right)^n, \quad (2.1-22)$$



Obr.O2.1-1
 Schema pístové vývěvy

a tedy pro tlak po čtvrtém zdvihu pístu bude

$$p_4 = p_0 \left(\frac{3}{5} \right)^4 = 0,13 p_0 \quad .$$

Jestliže počáteční hustota vzduchu byla ρ_0 , pak každým zdvihem, v důsledku toho, že čerpaný vzduch zvětší objem z původního objemu V_0 na objem $(V_0 + V_1)$, se hustota vzduchu pod recipientem zmenší. Hmotnost vzduchu m před a po zdvihu pístu však zůstane stejná, takže po prvním zdvihu bude

$$m = \rho_0 V_0 = \rho_1 (V_0 + V_1) \quad ,$$

a po n -zdvizích pístu

$$\rho_{n-1} V_0 = \rho_n (V_0 + V_1) \quad .$$

Stejnou úpravou této soustavy rovnic jako nahoře dostaneme pro hustotu ρ_n vzduchu pod recipientem po n zdvizích pístu

$$\rho_n = \rho_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^n \quad ,$$

takže po čtvrtém zdvihu

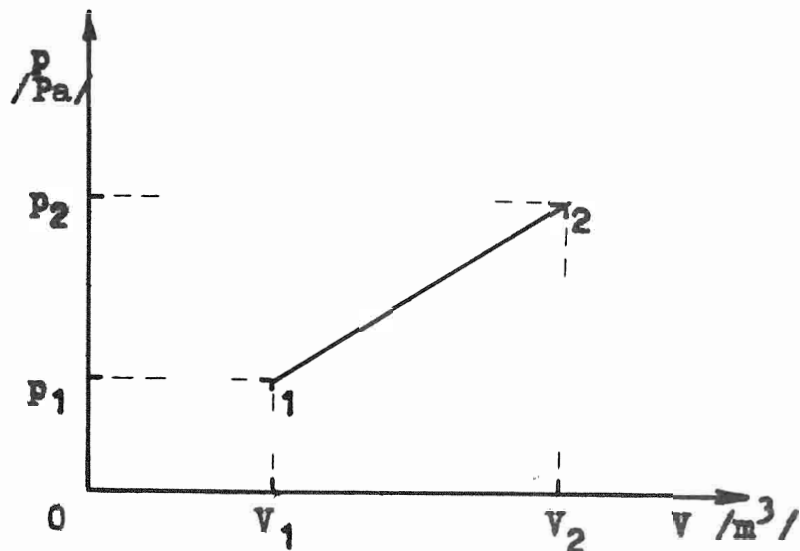
$$\rho_4 = 0,13 \rho_0 \quad .$$

Nechť po k zdvizích pístu klesne tlak z původní hodnoty p_0 na n -tinu. Potom

$$p_k = \frac{p_0}{n}$$

a použitím vztahu (2.1-22)

$$\frac{p_k}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^k = \frac{1}{n} \quad .$$



Obr. O2.1-2

Zlogaritmováním této rovnice dostaneme pro $n = 10$

$$k = \frac{\ln \frac{1}{10}}{\ln \frac{V}{V_0+V_1}} = \frac{\ln \frac{1}{10}}{\ln \frac{1}{3}} = 4,5 \quad .$$

Po pátém zdvihu již bude pod recipientem tlak vzduchu menší než 1/10 původního tlaku.

P2.1-2 Proces v n molech ideálního plynu probíhá ze stavu 1 do stavu 2 podle diagramu na obr. O2.1-2. Jak závisí objem V a tlak p na teplotě Θ při přechodu ze stavu 1 do stavu 2? Jak závisí měrná tepelná kapacita (resp. molekulové teplo) při tomto ději na c_V (resp. C_V)?

Řešení: Závislost tlaku p na objemu V je vyjádřena závislostí

$$p = kV \quad , \quad k = \frac{p_2 - p_1}{V_2 - V_1} = \frac{dp}{dV} > 0 \quad .$$

Protože jde o ideální plyn, platí současně stavová rovnice

$$pV = nR\Theta \quad ,$$

takže

$$kV^2 = nR\Theta \quad \text{a} \quad V = \left(\frac{nR\Theta}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.1-23)$$

Pro tlak p dostaneme

$$p^2 = k^2 V^2 = knR\Theta \quad \text{a} \quad p = (knR\Theta)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.1-24)$$

Vztah mezi molekulovým teplem C při daném ději a molekulovým teplem při konstantním objemu C_V dostaneme použitím 1.PT ve tvaru (2.1-21)

$$dQ = n C_V d\Theta + p dV \quad ,$$

neboť pro ideální plyn je vnitřní energie U jenom funkcí teploty Θ a tedy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta} = 0 \quad .$$

Diferenciální množství tepla dQ , které si soustava při tomto ději vyměňuje se svým okolím, je možno vyjádřit výrazem (pozor, nejde ani o izochorický ani o izobarický děj)

$$dQ = n C d\Theta \quad ,$$

a tedy

$$n C d\Theta = n C_V d\Theta + p dV \quad . \quad (2.1-25)$$

Abychom mohli tuto diferenciální rovnici vyřešit integrací, vyjádříme tlak p a změnu objemu dV jako funkci teploty Θ (viz vztahy (2.1-23) a (2.1-24)). Pro diferenciál objemu dV dostaneme

$$dV = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{n R}{k \Theta}} d\Theta \quad .$$

Výraz

$$p dV = \frac{1}{2} n R d\Theta$$

dosadíme do (2.1-25), takže dostaneme

$$n C d\Theta = n C_V d\Theta + \frac{1}{2} n R d\Theta \quad ,$$

odkud integrací přes teplotu Θ plyne

$$C = C_V + \frac{R}{2} \quad . \quad (2.1-26)$$

Měrná tepelná kapacita c souvisí s molekulovým teplem C vztahem

$$m c d\Theta = n C d\Theta \quad ,$$

$$C = \frac{m}{n} c = M_m c \quad ,$$

kde m je celková hmotnost soustavy a n je počet molů v soustavě. Podíl $m/n = M_m$ je molární hmotnost, takže výraz (2.1-26) přepsaný pro měrnou tepelnou kapacitu c při zadaném ději zní

$$M_m c = M_m c_V + \frac{R}{2} \quad ,$$

$$c = c_V + \frac{R}{2M_m} \quad .$$

P2.1-3 Hmotnost 200 g dusíku (pokládejte ho za ideální plyn) zahřejeme při konstantním tlaku z teploty $\vartheta_1 = 20^\circ\text{C}$ na teplotu $\vartheta_2 = 100^\circ\text{C}$. Jaké množství tepla se při tom musí dusíku dodat? Jaký je přírůstek vnitřní energie plynu? Jakou práci vykoná plyn? (Uvažujte hodnotu pro měrnou tepelnou kapacitu dusíku při ději izochorickém $c_V = 0,74 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.)

Řešení: Jde o izobarický děj. Množství tepla dQ soustavě dodané, aby vzrůst teploty soustavy byl $d\vartheta$, je

$$dQ = m c_p d\vartheta = n C_p d\vartheta \quad .$$

Celkové teplo dostaneme integrací tohoto vztahu přes teplotu v mezích $(\vartheta_1, \vartheta_2)$:

$$Q = m c_p (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad ,$$

kde využíváme toho, že měrná tepelná kapacita c je pro ideální plyn veličina nezávislá na teplotě a předpokládáme, že i hmotnost soustavy je konstantní.

Protože známe hodnotu c_V a nikoli c_p , použijeme Mayerova vztahu (2.1-9), kam na místo molekulových tepel a C_p, C_V dosadíme měrné tepelné kapacity c_p, c_V ($C_p = M_m c_p, C_V = M_m c_V$, molární hmotnost dusíku N_2 je $M_m = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$C_p - C_V = M_m c_p - M_m c_V = R \quad ,$$

$$c_p = \frac{R}{M_m} + c_V = \left(\frac{8,3}{28} + 0,74 \right) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1,04 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad .$$

Pro rozdíl teplot $(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 80^\circ\text{C}$ je dodané teplo

$$Q = m c_p (\vartheta_2 - \vartheta_1) = 200 \cdot 1,04 \cdot 80 \text{ J} = 16640 \text{ J} \quad .$$

Přírůstek vnitřní energie je vyjádřen diferenciálem

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta dV \quad ,$$

který podle (2.1-19) můžeme pro ideální plyn, kdy $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta = 0$, psát ve tvaru

$$dU = n C_V d\Theta = m c_V d\Theta \quad .$$

Integrací přes proměnnou teplotu Θ a dosazením hodnot dostáváme

$$\Delta U = m c_V (\Theta_2 - \Theta_1) = 200 \cdot 0,74 \cdot 80 \text{ J} = 11840 \text{ J} \quad .$$

Práci W vykonanou plynem již snadno určíme z 1.PT :

$$W = Q - \Delta U = 4800 \text{ J} \quad .$$

Tato práce je kladná - soustava práci koná.

P2.1-4 Na počátku jistého polytropického děje je objem kyslíku (předpokládejte, že se chová jako ideální plyn) $V_1 = 2,3$ l a tlak $p_1 = 10^5$ Pa. Na konci děje je objem kyslíku $V_2 = 4,1$ l a tlak poloviční než na počátku. Je-li počáteční teplota kyslíku 26 °C, určete

- stupeň polytropy,
- práci vykonanou při expanzi plynu,
- závislost molekulového tepla při tomto ději na C_V , víte-li, že molekulové teplo kyslíku je $C_V = 20,99$ J.mol⁻¹.K⁻¹,
- množství tepla, které si vymění kyslík se svým okolím.

Řešení: a) Vztah mezi objemem V soustavy, tlakem p a stupněm polytropy n je

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n = \text{konst} \quad ,$$

odkud zlogaritmováním a úpravou dostáváme

$$n = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\ln V_2 - \ln V_1} = \frac{\ln \frac{p_1}{p_2}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

a po dosazení

$$n = \frac{\ln \frac{10^5}{2}}{\ln \frac{4,1}{2,3}} = 1,2 \quad .$$

Stupeň polytropy je $n = 1,2$.

b) Práci určíme ze vztahu (2.1-4), kam za tlak p dosadíme výraz

$$p = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^n \quad ,$$

takže dostaneme

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1^n}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) = \frac{p_1 V_1}{1-n} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right) \quad .$$

Po dosazení hodnot vychází

$$W = \frac{10^5 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3}}{1-1,2} \left(\left(\frac{2,3 \cdot 10^{-3}}{4,1 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,2-1} - 1 \right) \text{ J} = 125,6 \text{ J} \quad .$$

Plyn vykoná práci 125,6 J.

c) Z 1.PT dostáváme pro změnu tepla vztah

$$dQ = N C_V d\Theta + p dV \quad ,$$

kde N je látkové množství. Současně však platí

$$dQ = N C d\Theta \quad ,$$

kde C je molekulové teplo při tomto polytropickém ději . Je tedy

$$N C d\Theta = N C_V d\Theta + p dV \quad ,$$

po úpravě pak

$$N(C - C_V) d\Theta = p dV \quad .$$

Integrací této rovnice dostaneme (integrovanou pravou stranu rovnice jsme vypočetali v bodě b) tohoto úkolu)

$$N(C - C_V)(\Theta_2 - \Theta_1) = \frac{p_1 V_1}{1 - n} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} - 1 \right) \quad ,$$

kde Θ_2 je konečná teplota, kterou stanovíme použitím vztahu (2.1-15) a D2.1-10:

$$\Theta_2 = \Theta_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} = 299,15 \left(\frac{2,3}{4,1} \right)^{1,2-1} \text{ K} = 266,5 \text{ K} \quad .$$

Také na pravé straně předcházející rovnice můžeme podíl objemů $(V_1/V_2)^{n-1}$ nahradit podílem teplot Θ_2/Θ_1 , takže dostaneme

$$N(C - C_V) = \frac{p_1 V_1}{(1 - n) \Theta_1} = \frac{N R}{(1 - n)} \quad ,$$

neboť jsme mohli použít stavové rovnice ideálního plynu. Úpravou plyne pro molekulové teplo výraz

$$C = \frac{R}{1 - n} + C_V \quad ,$$

respektive zavedením Mayerova vztahu a Poissonovy konstanty $\kappa = C_p/C_V$

$$C = \frac{C_V(\kappa - n)}{1 - n} \quad .$$

d) Teplo, které si soustava vymění se svým okolím při tomto ději můžeme vypočítat integrací výrazu

$$dQ = N C d\Theta \quad ,$$

kam dosadíme za molekulové teplo C získaný vztah v úkolu c) tohoto příkladu, takže

$$Q = N C_V \frac{\kappa - n}{1 - n} \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} d\Theta \quad ,$$

odkud

$$Q = N C_V \frac{\kappa - n}{1 - n} (\Theta_2 - \Theta_1) \quad .$$

Počet molů N určíme ze stavové rovnice pro počáteční stav, odkud

$$N = \frac{p_1 V_1}{R \Theta_1} = \frac{10^5 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 299,15} \text{ mol} = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad .$$

Po dosazení za C_V a za Poissonovu konstantu kyslíku O_2 ($\kappa \doteq 1,4$) obdržíme

$$Q = 9,3 \cdot 10^{-2} \cdot 20,99 \cdot \frac{1,4 - 1,2}{1 - 1,2} \cdot (266,5 - 299,15) \text{ J} = 63,73 \text{ J} \quad .$$

Soustavě musíme dodat teplo $Q = 63,73 \text{ J}$.

P2.1-5 Soustava se skládá ze směsi dvou ideálních plynů, které na sebe nepůsobí. Udejte závislost tlaku p na objemu V soustavy při adiabatickém ději, znáte-li molární tepelné kapacity a látková množství jednotlivých složek v soustavě.

Řešení: Máme určit závislost tlaku jako funkci objemu $p = p(V)$ při adiabatickém ději. Protože se jedná o směs ideálních plynů, bude kromě jiného platit Daltonův zákon, který říká, že každá složka v soustavě se chová tak, jako by zaujímal celý objem V soustavy. Stavová rovnice pro jednotlivé složky bude tedy znít:

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= n_1 R \Theta_1 \quad , \\ p_2 V_2 &= n_2 R \Theta_2 \quad , \quad V_1 = V_2 = V \quad . \end{aligned}$$

Protože je soustava v tepelné rovnováze, je navíc $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$, takže

$$p_1 = \frac{n_1 R \Theta}{V} \quad , \quad p_2 = \frac{n_2 R \Theta}{V} \quad .$$

Úhrnný tlak p v soustavě je (opět podle Daltonova zákona) součtem parciálních tlaků p_1, p_2 :

$$p = p_1 + p_2 \quad .$$

Protože jde o adiabatický děj, je z 1.PT změna vnitřní energie soustavy rovna

$$dU = -p dV \quad ,$$

kde dU je změna vnitřní energie, pro kterou platí

$$\begin{aligned} dU &= dU_1 + dU_2 \quad ; \\ dU_1 &= n_1 C_{1V} d\Theta \quad , \\ dU_2 &= n_2 C_{2V} d\Theta \quad , \end{aligned}$$

takže

$$(n_1 C_{1V} + n_2 C_{2V}) d\Theta = -(p_1 + p_2) dV \quad ,$$

a po dosazení za tlaky p_1 a p_2

$$(n_1 C_{1V} + n_2 C_{2V}) d\Theta = -(n_1 + n_2) \frac{R\Theta}{V} dV \quad .$$

Tuto diferenciální rovnici v proměnných Θ a V řešíme separací proměnných; dostaneme

$$k \frac{d\Theta}{\Theta} + \frac{dV}{V} = 0 \quad , \quad (2.1-27)$$

kde konstanta k

$$k = \frac{n_1 C_{1V} + n_2 C_{2V}}{(n_1 + n_2) R} \quad .$$

Integrací rovnice (2.1-27) dostaneme

$$\Theta^k V = A \quad , \quad \text{resp.} \quad \Theta V^{\frac{1}{k}} = B \quad , \quad (2.1-28)$$

což je rovnice adiabaty v proměnných Θ a V , A a B jsou konstanty. Abychom převedli rovnici (2.1-28) do proměnných p, V , dosadíme do této rovnice za Θ ze stavové rovnice ideálního plynu výraz

$$\Theta = \frac{pV}{nR} \quad ;$$

po úpravě dostaneme

$$pV^{\frac{k+1}{k}} = \text{konst} \quad .$$

To je již rovnice adiabaty v požadovaných proměnných p a V . Vidíme, že exponent $(k+1)/k$ je roven Poissonově konstantě κ (viz (2.1-14)), takže za použití Mayerova vztahu $R = C_{1p} - C_{1V} = C_{2p} - C_{2V}$, jednoduchou úpravou vyjde

$$\kappa = \frac{k+1}{k} = \frac{n_1 C_{1p} + n_2 C_{2p}}{n_1 C_{1V} + n_2 C_{2V}} \quad .$$

P2.1-6 Jaké množství tepla je třeba pro ohřátí objemu 1m^3 vzduchu z teploty $\vartheta_1 = 0^\circ\text{C}$ na teplotu $\vartheta_2 = 1^\circ\text{C}$ při stálém objemu a při počátečním tlaku 10^5Pa ? Uvažujte, že hustota vzduchu při 0°C je $\rho_0 = 1,29 \cdot 10^{-3}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a měrná tepelná kapacita vzduchu při stálém tlaku $c_p = 1,01\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Řešení: Množství tepla, které soustava potřebuje k izochorickému ohřátí o $\Delta\vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1$, dostaneme integrací diferenciálního tvaru 1.PT (rovnice (2.1-21) pro $dV = 0$)

$$dQ = dU = n C_V d\vartheta \quad ,$$

takže

$$Q = n C_V (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad .$$

Látkové množství - počet molů n - určíme na základě znalosti celkového objemu V a molárního objemu V_m (objem jednoho molu ideálního plynu za normálních podmínek); $V_m \doteq 22,4 \cdot 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{1}{22,4 \cdot 10^{-3}} \text{mol} \quad .$$

Protože v zadání příkladu je udána hodnota pro C_p a v našem výrazu pro množství vyměňovaného tepla Q mezi soustavou a okolím je veličina C_V (jedná se o izochorický děj), použijeme vztahu zavádějícího Poissonovu konstantu κ (viz D2.1-9), odkud

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

pro dvouatomové molekuly je $\kappa \doteq 1,4$. Zadána je však měrná tepelná kapacita c_p nikoli molární teplo C_p . Platí ovšem obecný vztah mezi molárním teplem C a měrnou tepelnou kapacitou $C = M_m c$ tedy také $C_p = M_m c_p$; molární hmotnost vzduchu (uvažujeme složení 75% N_2 , 25% O_2) je $M_m = 29 \cdot 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Celkem lze tedy psát

$$Q = V \frac{M_m c_p}{V_m \kappa} (\vartheta_2 - \vartheta_1) = 1 \cdot \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 1,01 \cdot 10^3}{22,4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,4} \cdot 1\text{J} = 934\text{J} \quad .$$

P2.1-7 Určete podmínky pro homogenní chemický systém, za nichž adiabata splývá s izotermou.

Řešení: Protože vnitřní energie homogenního chemického systému je obecně funkcí teploty Θ a objemu V , tak 1.PT, popisující děje v takové soustavě, zní (viz (2.1-21))

$$dQ = n C_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} + p \right] dV \quad .$$

Při adiabatickém ději, při němž nedochází k výměně tepla mezi soustavou a okolím je $dQ = 0$, takže

$$n C_V d\Theta = - \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} + p \right] dV \quad .$$

Při izotermickém ději je pak teplota Θ soustavy konstantní ($d\Theta = 0$), odkud dostáváme podmínku

$$0 = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} + p \right] dV \quad .$$

Změna dV nemůže být rovna nule, jde totiž o děj izotermický (nemění se teplota soustavy) a kdyby také $dV = 0$, pak by se neměnil ani tlak p a soustava by byla v rovnovážném stavu. Je tedy

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} = 0 \quad .$$

Pro ideální plyn, kdy vnitřní energie $U = U(\Theta)$, a tedy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} = 0 \quad ,$$

pak vychází

$$p = 0 \quad .$$

P2.1-8 Dokažte, že pro rozdíl tepelných kapacit C_p a C_V platí pro 1 mol homogenního chemického systému vztah

$$C_p - C_V = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p \quad .$$

Řešení: pro homogenní chemický systém platí rovnice (2.1-21) a tedy pro soustavu obsahující látkové množství 1 mol je

$$dQ = C_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} + p \right] dV \quad . \quad (2.1-29)$$

Zavedme do tohoto vztahu molární tepelnou kapacitu C_p . Podle definice D1.1-3 je

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial \Theta} \right)_p \quad .$$

Musíme tedy vyjádřit přírůstek tepla dQ v proměnných Θ, p ; zatím výraz (2.1-29) uvádí přírůstek dQ jako funkci proměnných Θ, V . K novým proměnným můžeme přejít tak, že diferenciál dV vyjádříme v těchto nových proměnných, takže

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p d\Theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta dp \quad .$$

Dosazením tohoto vztahu do (2.1-29), dostáváme

$$dQ = C_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p d\Theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta dp \right]$$

a jednoduchou úpravou

$$dQ = \left[C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p \right] d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta dp \quad . \quad (2.1-30)$$

Tento výraz nám uvádí dQ jako diferenciální formu (obecně se nemusí jednat o úplný diferenciál) v proměnných Θ, p , což bylo naším úkolem.

Koeficienty u proměnných pak představují

$$C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial \Theta} \right)_p \quad , \quad (2.1-31)$$

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta = \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_\Theta \quad . \quad (2.1-32)$$

Pravá strana rovnice (2.1-31) je podle definice (D1.1-1) tepelná kapacita K_p , pro látkové množství 1mol pak C_p . Odtud dostáváme pro rozdíl $C_p - C_V$ vztah

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p \quad . \quad (2.1-33)$$

Z podmínky úplného diferenciálu entropie (viz (2.3-8)) pak vyplývá, že

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \quad ,$$

takže získáváme konečný vztah

$$C_p - C_V = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p \quad . \quad (2.1-34)$$

P2.1-9 Jak se změní teplota Θ ideálního plynu o hmotnosti m , který se rozpíná podle vztahu

$$V = \frac{a}{\sqrt{p}} \quad , \quad a > 0 \quad .$$

Rozhodněte, zda se plyn při expanzi ochladí nebo ohřeje. Čemu se rovná měrná tepelná kapacita c resp. molekulové teplo C , při tomto ději? Vyjádřete tyto veličiny v závislosti na měrné tepelné kapacitě c_V resp. C_V .

$$[\Theta = a p^{1/2}/(n R) = a^2/(n R V). \text{ Při expanzi je objem } \bar{V}_2 > \bar{V}_1, \text{ tlak } p_2 < p_1 \text{ a tedy } \Theta_2 < \Theta_1, C = C_V - R; c = c_V - R/M_m]$$

P2.1-10 Komprese plynu z tlaku 10^5 Pa na tlak $6,5 \cdot 10^5$ Pa probíhá polytropickým dějem se stupněm polytropie $n = 1,2$. Vypočtěte konečnou teplotu soustavy \mathcal{S}_2 , konečný objem soustavy V_2 a práci W , je-li počáteční objem plynu 15 m^3 a počáteční teplota $17 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$[\mathcal{S}_2 \doteq 124 \text{ }^\circ\text{C}, V_2 = 3,2 \text{ m}^3, W = -2,7 \cdot 10^6 \text{ J}]$$

P2.1-11 Bomba o objemu 20 l je naplněna stlačeným vzduchem (ideální plyn). Při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ukazuje manometr tlak $120 \cdot 10^5$ Pa. Jaký objem vody V je možné vytěsnit vzduchem z této bomby z komory ponorky, je-li ponorka 30 m pod hladinou a teplota vody je $5 \text{ }^\circ\text{C}$?

$$[V = 577 \text{ l}]$$

P2.1-12 Určete hmotnost kyslíku (ideálního plynu) m uzavřeného v bombě o objemu 10 l , jestliže při teplotě $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ ukazuje manometr tlak $87,5 \cdot 10^5$ Pa.

$$[m = 1296 \text{ g}]$$

P2.1-13 Vypočtěte hodnotu plynové konstanty R z těchto údajů: $1,32 \text{ g}$ oxidu dusičitého (NO_2) zaujímá při teplotě $14,6 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $10,45 \cdot 10^4$ Pa objem $0,6855 \text{ l}$. Uvažujte, že jde o ideální plyn.

$$[R = 8,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

P2.1-14 Jaká je změna vnitřní energie dusíku (uvažujte, že se dusík chová jako ideální plyn), který má při normálním tlaku objem 10 l , jestliže se rozpne na objem 12 l
a) izobaricky, b) adiabaticky ?

$$[\text{a) } \Delta U = 506,5 \text{ J} \quad \text{b) } \Delta U = -178 \text{ J}]$$

P2.1-15 Vyjádřete množství tepla dQ , které si soustava vymění se svým okolím při přechodu od jedné adiabaty ke druhé, jde-li o ideální plyn.

$$[dQ = (C_V/R) pV d(\ln pV^\kappa)]$$

P2.1-16 Dva balóny jsou spojeny trubkou s kohoutem. V prvním balónu je plyn při tlaku $p_1 = 10^5$ Pa, tlak plynu ve druhém balónu je velmi malý $p_2 \doteq 0$. Objem prvního balónu je $V_1 = 2$ l, objem druhého balónu $V_2 = 7$ l. Jaký bude výsledný tlak v balónech, jestliže je otočením kohoutu spojíme? Teplotu považujte při tomto ději za konstantní. Řešte tutéž úlohu, je-li ve druhém balónu tlak $p_2 = 0,5 \cdot 10^5$ Pa.

$$[a) p = \frac{p_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,22 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad ,$$

$$b) p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,61 \cdot 10^5 \text{ Pa}]$$

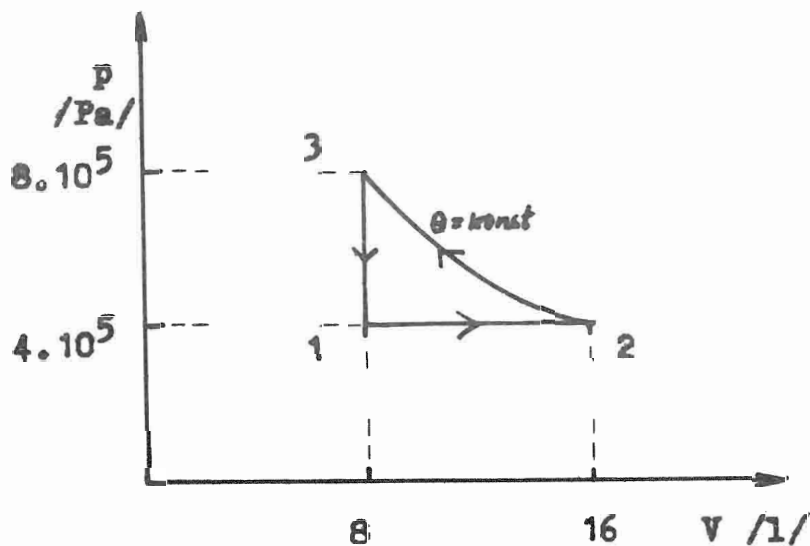
P2.1-17 Dva moly ideálního plynu, pro který je $C_V = 12,47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, probíhají cyklus tak, že postupně projde soustava stavy 1,2,3 a zpět se vrátí do stavu 1 (viz obr. O2.1-3)). Vypočtete v každé části cyklu :

- práci W , kterou plyn vykoná,
- teplo Q plynu dodané,
- změnu vnitřní energie U .

$$[Q_{12} = 8008 \text{ J}, \Delta U_{12} = 4808 \text{ J}, W_{12} = 3200 \text{ J};$$

$$Q_{23} = W_{23} = -4436 \text{ J}, \Delta U_{23} = 0;$$

$$Q_{31} = \Delta U_{31} = -4808 \text{ J}, W_{31} = 0]$$



obr. O2.1-3

P2.1-18 Odvoďte rovnici adiabaty ideálního plynu a napište ji v proměnných $p, V; \Theta, V;$
a Θ, p .

[(2.1-14),(2.1-15),(2.1-16)]

P2.1-19 Vypočítejte práci ideálního plynu při adiabatické změně z objemu V_1 na objem V_2 . Výpočet proveďte dvojím způsobem:

a) $W = - \int_{U_1}^{U_2} dU$ b) $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$.

$$[W = 1/(1 - \kappa) (p_2 V_2 - p_1 V_1)]$$

2.2 Druhý princip termodynamiky a jeho aplikace

A. Definice, základní vztahy, poznámky

D2.2-1 Kruhový děj (cyklem) rozumíme takovou posloupnost stavů soustavy (pracovní látky), že konečný stav je shodný se stavem počátečním.

Kruhové děje znázorňujeme zpravidla v $p - V$ diagramu. Rovnovážný stav soustavy se zobrazí bodem v $p - V$ diagramu, kvazistatický (a tedy také vratný) děj se zobrazí spojitou křivkou v tomto diagramu.

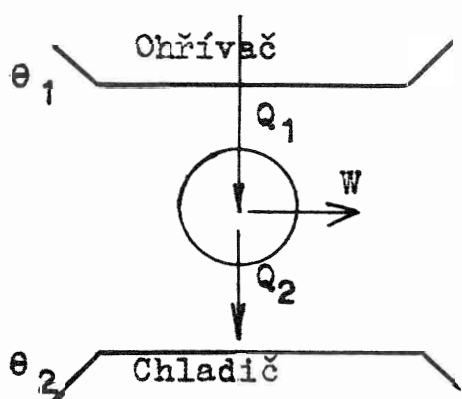
Budeme se zabývat kruhovými ději, které se mohou opakovat.

D2.2-2 Zařízení, které umožňuje, aby pracovní látka vykonávala kruhový děj, se nazývá tepelný resp. chladicí stroj.

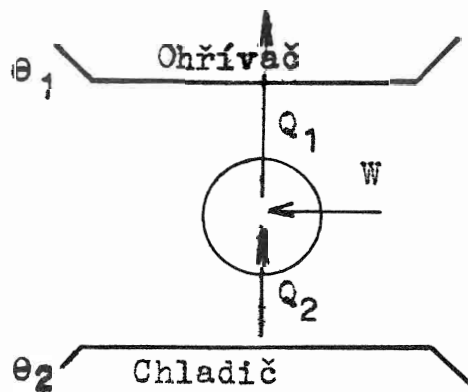
D2.2-3 Strojem rozumíme zařízení, kterým se přeměňuje nějaký druh energie na mechanickou práci. Takové stroje nazýváme také motory. Mluvíme pak např. o spalovacím motoru. Ve spalovacím motoru se vykonává práce na účet vnitřní energie spalovací směsi.

D2.2-4 Jestliže tepelný nebo chladicí stroj pracuje mezi dvěma tepelnými lázněmi různé teploty (ohříváčem a chladičem), budeme mluvit o Carnotově tepelném nebo chladicím stroji.

Tepelný a chladicí Carnotův stroj jsou nakresleny na obrázcích O2.2-1 a O2.2-2. Skládají se z ohříváče, z chladiče a ze zařízení (např. válce s pístem), ve kterém se nachází pracovní látka a jehož prostřednictvím buď soustava koná práci W ($W > 0$) nebo je práce W vnějšími silami na soustavu konána ($W < 0$).



O2.2-1
Carnotův tepelný stroj



O2.2-2
Carnotův chladicí stroj

Druhý princip termodynamiky (2.PT) byl formulován na základě rozboru kruhových dějů prováděných s pracovní látkou tepelných strojů. Týká se omezení, která jsou kladena na cyklickou přeměnu tepla v práci nebo na přechod tepla z tělesa studenějšího na těleso teplejší. Bývá uváděn v mnoha formulacích, o kterých se dokazuje, že jsou navzájem ekvivalentní. Některé z nich zde uvedeme.

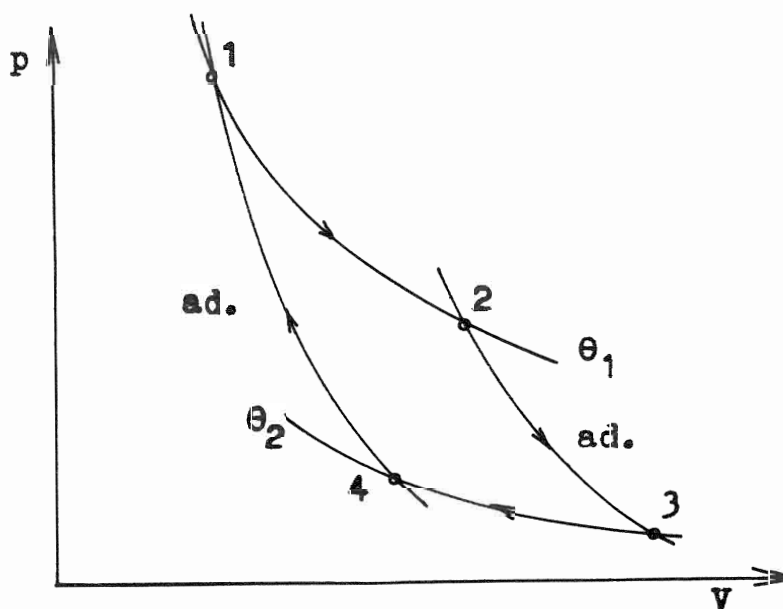
D2.2-5 Thomsonova formulace 2.PT: Nemůže existovat žádný periodický kruhový děj, při kterém by soustava jen odebírala teplo z nějaké tepelné lázně a beze zbytku ho měnila v práci.

D2.2-6 Clausiova formulace 2.PT: Teplo nemůže samovolně přecházet ze studenějšího tělesa na těleso teplejší.

D2.2-7 Nelze sestavit perpetuum mobile 2. druhu, tj. cyklicky pracující stroj, který nedělá nic jiného, než přenáší teplo z tělesa studenějšího na těleso teplejší.

D2.2-8 Nejznámější a nejvýznamnější kruhový děj, během kterého se získá kladná práce, je Carnotův kruhový děj (Carnotův cykl). Soustava (pracovní látka) přijme od teplejší lázně teplo Q_1 ($Q_1 > 0$), jistou část tohoto tepla, teplo Q_2 , odevzdá chladnější lázni ($Q_2 < 0$) a rozdíl obou tepel $Q_1 + Q_2$ změní v práci W .

Carnotův kruhový děj s ideálním plynem jako pracovní látkou je znázorněn v $p - V$ diagramu na obrázku O2.2-3.



O2.2-3

Carnotův kruhový děj s ideálním plynem

1. Na úseku $1 \rightarrow 2$ získá soustava z tepelné lázně o teplotě Θ_1 (ohřívače) teplo Q_1 . Jedná se o izotermickou expanzi při teplotě Θ_1 .

2. Na úseku $2 \rightarrow 3$ se soustava adiabatickou expanzí ochladí na teplotu Θ_2 .
3. Úsek $3 \rightarrow 4$ je izotermická komprese při teplotě Θ_2 , při které soustava odevzdá tepelné lázni o teplotě Θ_2 (chladiči) teplo Q_2 .
4. Úsek $4 \rightarrow 1$ je adiabatická komprese, při které se soustava vrátí do původního stavu.

D2.2-9 Účinnost (tepelná účinnost) η kruhového děje (nejen Carnotova), který končí ziskem práce, je definována jako podíl práce W vykonané soustavou během jednoho cyklu a tepla Q_1 dodaného soustavě během tohoto cyklu;

$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{dodané teplo}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (2.2-1)$$

D2.2-10 Účinnost Carnotova děje znázorněného na obrázku O2.2-3, jehož pracovní látkou je ideální plyn, je

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad (2.2-2)$$

kde Θ_2 je absolutní teplota chladiče a Θ_1 je absolutní teplota ohříváče, $\Theta_2 < \Theta_1$.

Účinnost Carnotova kruhového děje závisí jen na podílu absolutních teplot chladiče a ohříváče a je vždy menší než jedna. Rovnála by se jedné, kdybychom jako chladič použili lázeň s absolutní teplotou rovnou nule. Taková teplota je ovšem nedosažitelná.

D2.2-11 Změna teploty chladiče má na účinnost Carnotova kruhového děje větší vliv než změna teploty ohříváče, poněvadž platí, že

$$\left| \frac{\partial \eta}{\partial \Theta_2} \right| > \left| \frac{\partial \eta}{\partial \Theta_1} \right| \quad (2.2-3)$$

Význam Carnotova cyklu je vidět z následujících vět, jejichž platnost plyne z druhého principu termodynamiky.

D2.2-12 Účinnost všech vratných Carnotových cyklů pracujících se stejně teplými lázněmi je vždy stejná, tedy nezávisí na pracovní látce.

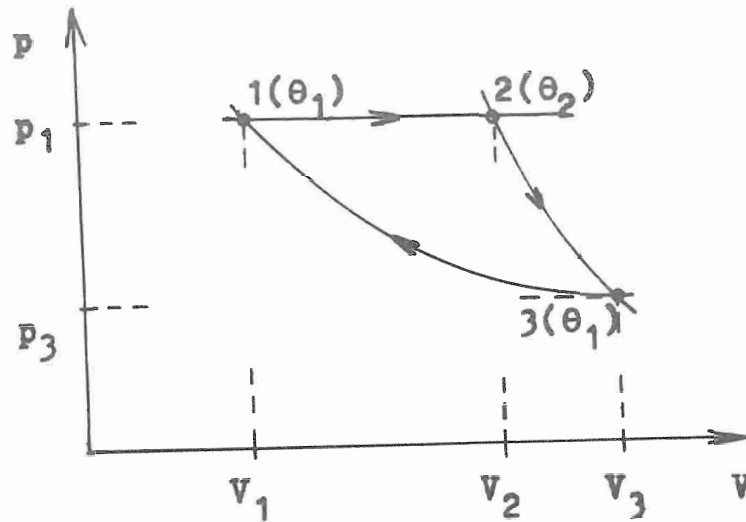
D2.2-13 Účinnost nevratného Carnotova cyklu je vždy menší než účinnost vratného Carnotova cyklu pracujícího se stejně teplými lázněmi.

D2.2-14 Účinnost obecného cyklu pracujícího mezi různými tepelnými lázněmi je menší než účinnost vratného Carnotova cyklu pracujícího mezi lázněmi s největší a nejmenší teplotou obecného cyklu.

B. Příklady

P2.2-1 Tepelný stroj, jehož pracovní látkou je 1 mol ideálního plynu, pracuje v cyklu tří za sebou následujících vratných dějů:

- plyn se izobaricky zahřeje z původního objemu V_1 a teploty Θ_1 na teplotu Θ_2 ,
 - plyn se adiabaticky rozepne, až jeho teplota poklesne na počáteční teplotu Θ_1 ,
 - plyn se izotermicky stlačí na počáteční objem V_1 .
- Jaká je účinnost tohoto cyklu ?



O2.2-4

p-V diagram cyklu z příkladu P2.2-1

Řešení: Účinnost η cyklu, jehož $p-V$ diagram je nakreslený na obrázku O2.2-4, je podle D2.2-9 rovna podílu vykonané práce W a dodaného tepla Q_1 během jednoho cyklu. Děje $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$ pokládáme za kvazistatické. Práce W vykonaná soustavou během cyklu se rovná součtu prací W_{12} , W_{23} , W_{31} , kde např. W_{12} je práce vykonaná soustavou při přechodu ze stavu 1 do stavu 2. Platí tedy

$$\begin{aligned}W_{12} &= p_1 (V_2 - V_1) = R (\Theta_2 - \Theta_1) \quad , \\W_{23} &= C_V (\Theta_2 - \Theta_1) \quad , \\W_{31} &= R \Theta_1 \ln (V_1/V_3) = R \Theta_1 \ln (\Theta_1/\Theta_2)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad , \\W &= C_p (\Theta_2 - \Theta_1) + R \Theta_1 \ln (\Theta_1/\Theta_2)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad .\end{aligned}$$

V těchto vzorcích je R univerzální plynová konstanta, C_V , C_p jsou molární tepla při konstantním objemu a konstantním tlaku a $\kappa = C_p/C_V$ je Poissonova konstanta. Při úpravě výrazů jsme použili Mayerův vztah $C_p - C_V = R$, stavovou rovnici

pro ideální plyn ($p_1 V_1 = R \Theta_1$, $p_1 V_2 = R \Theta_2$) a rovnicí adiabaty ideálního plynu ($\Theta_2 V_2^{\kappa-1} = \Theta_1 V_3^{\kappa-1}$).

Poznámka: Práce W je v $p - V$ diagramu na obrázku O2.2-4 znázorněna plochou ohraničenou křivkami $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$.

Soustavě je dodáváno teplo jen při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 (označme si ho Q_{12}). Přechod $2 \rightarrow 3$ je adiabatický ($Q_{23} = 0$) a při izotermickém přechodu $3 \rightarrow 1$ soustava teplo tepelné lázni o teplotě Θ_1 odevzdává. Teplo Q_1 soustavě během cyklu dodané se tedy rovná

$$Q_1 = Q_{12} = C_p (\Theta_2 - \Theta_1) \quad .$$

Pro účinnost cyklu nakresleného na obrázku O2.2-4 pak po úpravě dostaneme

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2 - \Theta_1} \ln \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad .$$

P2.2-2 Jeden mol kyslíku, jehož počáteční teplota je $\Theta_1 = 100^\circ\text{C}$, vykoná Carnotův cykl: expanduje izotermicky při teplotě Θ_1 na dvojnásobek objemu ($1 \rightarrow 2$), načez adiabaticky expanduje na trojnásobek počátečního objemu ($2 \rightarrow 3$), pak je izotermicky stlačen při teplotě Θ_2 na takový objem ($3 \rightarrow 4$), že se následující adiabatickou kompresí dostane do počátečního stavu ($4 \rightarrow 1$).

Vypočítejte práci vykonanou plynem v každé části cyklu, celkovou práci vykonanou plynem při proběhnutí celého cyklu a účinnost cyklu.

$$[W_{12} = 2,15 \text{ kJ}$$

$$W_{23} = 1,16 \text{ kJ}$$

$$W_{34} = -1,83 \text{ kJ} \quad \eta = 15\%$$

$$W_{41} = -1,16 \text{ kJ} \quad W = 0,32 \text{ kJ}]$$

P2.2-3 Nakreslete $\Theta - S$ diagram pro Carnotův cykl a pomocí tohoto diagramu vypočítejte účinnost Carnotova cyklu.

$$[\eta = 1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2}, \Theta_1 < \Theta_2]$$

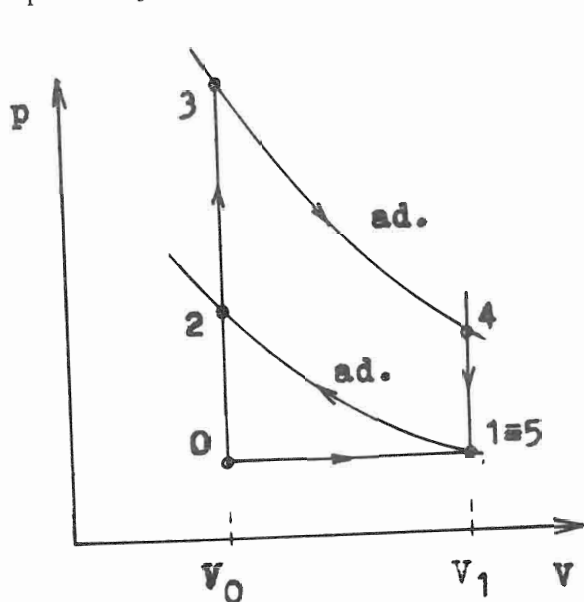
P2.2-4 Výbušný motor pracuje podle Ottova cyklu, jehož diagram je na obrázku O2.2- 5.

Děj $0 \rightarrow 1$ je sání hořlavé směsi, $1 \rightarrow 2$ je stlačení hořlavé směsi, $2 \rightarrow 3$ je výbuch, $3 \rightarrow 4$ je pracovní takt, $4 \rightarrow 5$ je pokles tlaku při otevření výfukového ventilu, $5 \rightarrow 0$ je výfuk plynů, které vykonaly práci. Za předpokladu, že děje $1 \rightarrow 2$ a $3 \rightarrow 4$ mohou být považovány za adiabatické a že děje $2 \rightarrow 3$ a $4 \rightarrow 5$ mohou být pokládány za izochorické, vypočítejte účinnost cyklu, je-li známo, že $V_1/V_0 = 4$ a C_p/C_V pro hořlavou směs a pro produkty hoření je 1,3. Podíl objemů V_1 a V_0 se nazývá kompresní poměr.

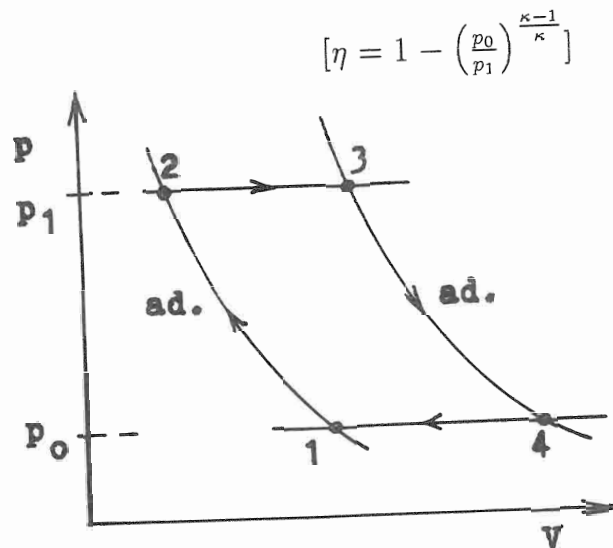
$$[\eta = 1 - \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\kappa-1},$$

$$\eta = 0,34 \text{ tj. } 34\%]$$

P2.2-5 Vypočítejte účinnost pulsujícího proudového motoru pracujícího v tomto režimu: Vzduch proudí do difuzoru, kde se adiabaticky stlačuje z původního tlaku p_0 na tlak p_1 (viz obr. O2.2-6). Pak je vstříknuto palivo a směs se izobaricky zahřeje z teploty Θ_1 na teplotu Θ_2 . Dále dochází k výfuku - adiabatickému rozpínání. Tento cykl se nazývá Jouleův. (Ve skutečnosti je cykl neuzavřený, ale lze si jej představit uzavřený izobarickým přechodem $4 \rightarrow 1$.) Vzduch, který je pracovní látkou v tomto cyklu, pokládejte za ideální plyn.



O2.2-5
Ottův cykl



O2.2-6
Jouleův cykl

$$[\eta = 1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}]$$

P2.2-6 Vypočítejte účinnost kruhového děje s ideálním plynem skládajícího se ze dvou izoterm a ze dvou izobar.

$$[\eta = (\Theta_2 - \Theta_1) / \left(\Theta_2 + \frac{C_p}{R} \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\ln(p_2/p_1)}\right), \Theta_1 < \Theta_2, p_1 < p_2]$$

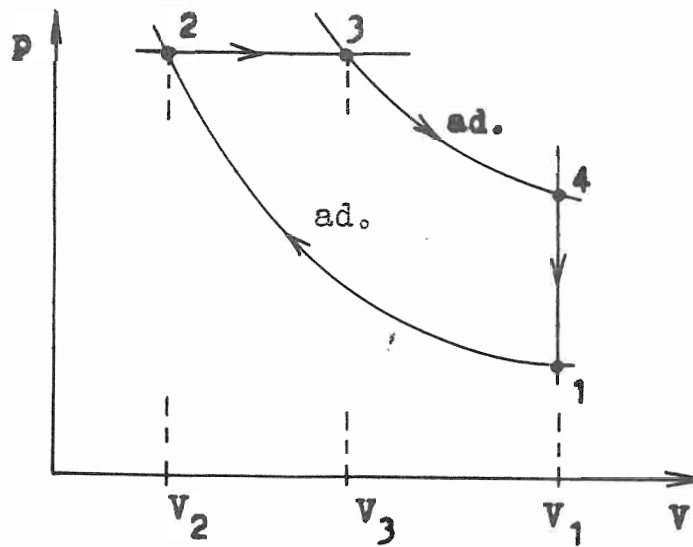
P2.2-7 Vypočítejte účinnost kruhového děje s ideálním plynem, který se skládá z následujících dějů (viz obr. O2.2-7): děj $1 \rightarrow 2$ je adiabatická komprese, děj $2 \rightarrow 3$ je izobarická expanze, děj $3 \rightarrow 4$ je adiabatická expanze, děj $4 \rightarrow 1$ je izochorické ochlazení, které přivede plyn do původního stavu. Tento děj se nazývá Dieselův.

$$[\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{\varrho^{\kappa} - 1}{\varepsilon^{\kappa-1}(\varrho-1)},$$

kde κ je Poissonova konstanta, $\varrho = V_3/V_2$ (předexpanzní poměr), $\varepsilon = V_1/V_2$ (kompresní poměr)]

P2.2-8 Vypočítejte účinnost cyklu s ideálním plynem, který se skládá z jedné izochory, jedné izobary a jedné izotermy (viz příklad P2.1-17).

$$[\eta = \frac{R\Theta_2 \ln(\Theta_2/\Theta_1) + R(\Theta_2 - \Theta_1)}{(R + C_V)(\Theta_2 - \Theta_1)}, \Theta_1 < \Theta_2]$$

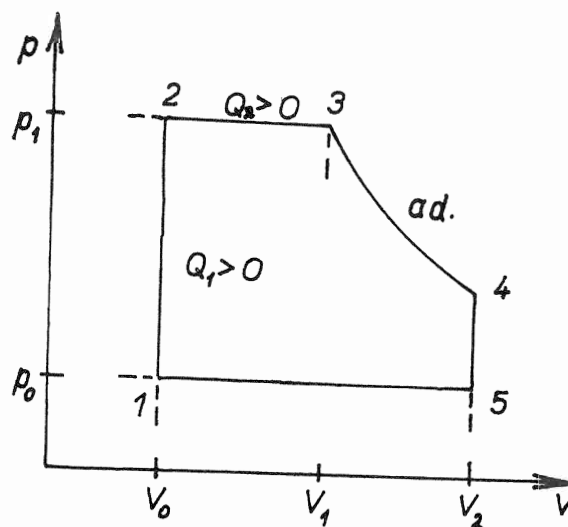


O2.2-7

Dieselův cykl

P2.2-9 Vypočítejte práci W parního stroje pracujícího s ideálním plynem v cyklu o těchto fázích: děj $1 \rightarrow 2$ je izochorický, děj $2 \rightarrow 3$ je izobarická expanze, děj $3 \rightarrow 4$ je adiabatická expanze, děj $4 \rightarrow 5$ je izochorický, děj $5 \rightarrow 1$ je izobarická komprese (viz obr. O2.2-8).

$$[W = p_1(V_1 - V_0) + p_0(V_0 - V_2) + \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} (1 - (V_1/V_2)^{\kappa - 1})]$$



O2.2-8

Cykl parního stroje

2.3 Entropie

A. Definice, základní vztahy, poznámky

D2.3-1 Pro Carnotův cykl platí

$$\frac{Q_1}{\Theta_1} + \frac{Q_2}{\Theta_2} \leq 0 \quad , \quad (2.3-1)$$

kde Q_i ($i = 1, 2$) je teplo, které soustava přijala od lázně teploty Θ_i .

Pozor na znaménko tepla Q_i ; $Q_i > 0$, přijme-li soustava teplo od lázně teploty Θ_i a $Q_i < 0$, odevzdá-li soustava teplo lázni o teplotě Θ_i .

Je-li uvedený Carnotův cykl vratný, platí ve vzorci (2.3-1) znaménko rovnosti, je-li nevratný, platí znaménko nerovnosti.

D2.3-2 Mějme kruhový děj, při kterém soustava přijde do styku s n tepelnými lázněmi o různých teplotách $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n$. Teplo, které soustava přijme od lázně teploty Θ_i , označíme Q_i ($i = 1, 2, \dots, n$). (O znaménku tepla Q_i platí stejná úmluva jako v D2.3- 1.) Pro uvažovaný kruhový děj platí

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{\Theta_i} \leq 0 \quad (2.3-2)$$

a můžeme ho považovat za součet n Carnotových cyklů. Ve vzorci (2.3-2) platí znaménko rovnosti, jsou-li všechny Carnotovy cykly vratné, znaménko nerovnosti, je-li alespoň jeden z nich nevratný.

D2.3-3 Na obecný kruhový děj (viz obr. O2.3-1) se můžeme dívat jako na "součet" elementárních Carnotových cyklů, při nichž se s lázněmi teploty Θ vyměňují pouze elementární množství tepla dQ . Pro takový děj platí Clausiova rovnice

$$\oint \frac{dQ}{\Theta} \leq 0 \quad , \quad (2.3-3)$$

kde \oint označuje integraci podél celého uzavřeného cyklu. Znaménko rovnosti platí, je-li celý obecný cyklus vratný, znaménko nerovnosti, je-li některá část obecného cyklu nevratná.

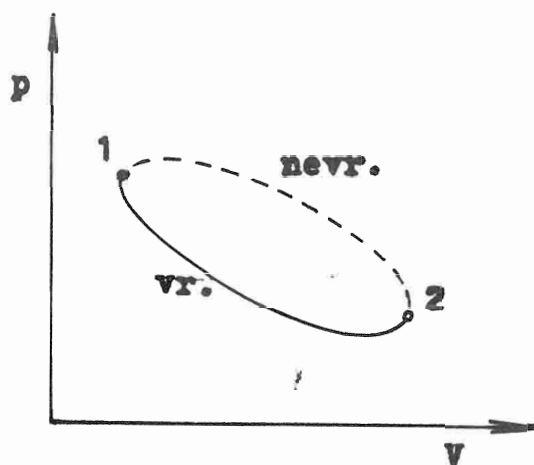
Poznámka: Nevratná cesta chemického systému ze stavu 1 do stavu 2 se nedá v $p - V$ diagramu vlastně nakreslit, poněvadž nevratné děje nejsou kvazistatické.

D2.3-4 Platnost Clausiovy rovnice $\oint dQ/\Theta = 0$ pro obecný vratný kruhový děj nám umožňuje definovat stavovou funkci, označme si ji písmenem S , vztahem

$$dS = \frac{dQ}{\Theta} \quad (2.3-4)$$

resp

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{\Theta} \quad , \quad (2.3-5)$$



O2.3-1

Obecný kruhový děj

kde symbolem \int_1^2 rozumíme integraci podél vrátne cesty ze stavu 1 do stavu 2 soustavy, S_1, S_2 jsou hodnoty funkce S ve stavu 1 a ve stavu 2. Rozdíl $S_2 - S_1$ na této cestě ze stavu 1 do stavu 2 nezávisí, integrace může být provedena po libovolné vratné cestě spojující stavy 1 a 2.

Poznámka: Stavová se funkce S nazývá proto, že její hodnota závisí pouze na stavu soustavy a nikoliv na způsobu, jakým se soustava do tohoto stavu dostala.

D2.3-5 Stavová funkce S se nazývá entropie.

Do vztahu (2.3-4) dosadíme za přírůstek tepla dQ z prvního principu termodynamiky (D2.1-4) výraz $dU + p dV$, kde dU je přírůstek vnitřní energie a $p dV$ je elementární práce, kterou soustava vykonala (uvažujeme chemický systém, proměnné p, V, Θ). Uvědomíme-li si, že vnitřní energie U může být funkcí např. objemu a teploty, dostaneme pro přírůstek entropie dS vztah

$$dS = \frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta + \frac{1}{\Theta} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta \right] dV \quad . \quad (2.3-6)$$

Poněvadž entropie $S(\Theta, V)$ je stavová funkce, je dS totální diferenciál v proměnných Θ, V a musí tedy platit

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[\frac{1}{\Theta} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta \right] \right] \quad , \quad (2.3-7)$$

odkud po provedené derivaci a za předpokladu, že také vnitřní energie U je stavová funkce, dostaneme velmi důležitý a velmi používaný vztah

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\Theta} = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V . \quad (2.3-8)$$

Vztah (2.3-8) bývá někdy pokládán za matematickou formulaci 2.PT pro chemický systém.

D2.3-6 Pro entropii S pro n molů ideálního plynu o objemu V a teplotě Θ platí

$$S = n C_V \ln \Theta + n R \ln V + S_o(n) , \quad (2.3-9)$$

kde C_V je molární teplo při konstantním objemu, R je univerzální plynová konstanta a $S_o(n)$ je integrační konstanta závislá na látkovém množství.

D2.3-7 Pro konstantu $S_o(n)$ platí

$$S_o(n) = -n R \ln n + K n , \quad (2.3-10)$$

kde K je konstanta, která už na látkovém množství nezávisí.

B.Příklady

P2.3-1 Vypočítejte změnu entropie při ochlazení 2 g vzduchu ze 40 °C na 0 °C

- při konstantním objemu,
- při konstantním tlaku.

Je dána měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku $c_p = 1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a Poissonova konstanta $\kappa = 1,4$.

Řešení: a) Změna entropie $\Delta S = S_2 - S_1$, kde symbolem 1 je označen počáteční stav vzduchu (teplota $\Theta_1 = (217 + 40) \text{ K}$, tlak p_1 , objem V_1) a symbolem 2 stav, do kterého se vzduch dostane ze stavu 1 dějem při konstantním objemu ($\Theta_2 = 273 \text{ K}$, p_2, V_1).

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{m c_V d\Theta}{\Theta} = m c_V \ln(\Theta_2/\Theta_1) = \\ &= m \frac{c_p}{\kappa} \ln(\Theta_2/\Theta_1) \\ S_2 - S_1 &= 2 \cdot \frac{1}{1,4} \cdot \ln(273/313) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -0,196 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} . \end{aligned}$$

b) Změna entropie $\Delta S = S_3 - S_1$, kde symbolem 1 je označen stejný počáteční stav jako v případě a) a symbolem 3 stav, do kterého se vzduch dostane ze stavu 1

dějem při konstantním tlaku (teplota $\Theta_2 = 273 \text{ K}$, tlak p_1 , objem V_3).

$$S_3 - S_1 = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{m c_p d\Theta}{\Theta} = m c_p \ln(\Theta_2/\Theta_1)$$

$$S_3 - S_1 = 2 \cdot 1 \cdot \ln(273/313) \text{ J.K}^{-1} = -0,275 \text{ J.K}^{-1} \quad .$$

P2.3-2 Vypočtete změnu entropie při adiabatické expanzi do vakua n molů ideálního plynu z objemu V_1 na objem V_2 .

(Nahradte nevratný děj dějem vratným tak, aby počáteční stav a konečný stav v obou případech stejný.)

Řešení: Změnu entropie mezi konečným a počátečním stavem vypočítáme jako $\int_1^2 dQ$ po libovolné vratné cestě, která spojuje stav 1 a stav 2. Při adiabatické expanzi ideálního plynu do vakua se teplota mezi počátečním a konečným stavem nezmění (výsledek Guy - Lussacova pokusu). Můžeme tedy za vratnou cestu, podél které entropii počítáme, zvolit izotermu. Platí tedy postupně

$$dS = \frac{dQ}{\Theta} = \frac{dU + p dV}{\Theta} \quad .$$

Změna vnitřní energie ideálního plynu je podle výsledku Guy-Lussacova pokusu rovna nule, vnitřní energie ideálního plynu může záviset pouze na teplotě. Po zvolení izotermě $\Theta = \Theta_0$ je tedy $dU = 0$ a $dS = p dV/\Theta_0 = n R \Theta_0 dV/V$, když jsme teplotu p dosadili ze stavové rovnice pro ideální plyn ($pV = n R \Theta$, $\Theta = \Theta_0$). Konečně teplotu dostáváme pro změnu entropie výsledný vztah

$$S_2 - S_1 = n R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n R \ln(V_2/V_1) \quad .$$

P2.3-3 Máme látkové množství n ideálního plynu o objemu V_0 a o teplotě Θ_1 a stejné množství téhož plynu, které má teplotu Θ_2 a objem rovněž V_0 . Tyto dva objemy tvoří dohromady adiabaticky izolovanou soustavu. Vypočítejte změnu entropie smísení obou plynů do objemu $2 V_0$.

Řešení: Změna entropie $\Delta S = S_{kon} - S_{poč}$.

$$\begin{aligned} S_{poč} &= S_{1poč} + S_{2poč} = \\ &= n C_V \ln \Theta_1 + n R \ln V_0 + S_{01}(n) + n C_V \ln \Theta_2 + n R \ln V_0 + S_{02}(n) \end{aligned}$$

kde $S_{01}(n)$ a $S_{02}(n)$ jsou integrační konstanty prvního a druhého látkového množství ideálního plynu, které jsou závislé na počtu molů n .

$$S_{kon} = 2n C_V \ln \Theta_0 + 2n R \ln 2V_0 + S_0(2n) \quad ,$$

kde $\Theta_0 = (\Theta_1 + \Theta_2)/2$ je výsledná teplota směsi a $S_0(2n)$ je integrační konstanta závislá na počtu molů.

Pro $S_{kon} - S_{poč}$ po úpravě dostaneme

$$\begin{aligned} S_{kon} - S_{poč} &= n C_V \ln \frac{\Theta_0^2}{\Theta_1 \Theta_2} + S_0(2n) - S_{01}(n) - S_{02}(n) + n R \ln 4 = \\ &= n C_V \ln \frac{\Theta_0^2}{\Theta_1 \Theta_2} + K \quad , \end{aligned}$$

kde K je konstanta závislá na počtu molů. Její hodnotu určíme z úvahy, že při $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_0$ musí být $S_{kon} - S_{poč} = 0$ (při smísení nedochází k makroskopické změně stavu soustavy). Pro konstantu K a tedy platí, že $K = 0$.

Dosadíme-li tedy za teplotu Θ_0 do vzorce pro rozdíl konečné a počáteční entropie dostaneme

$$S_{kon} - S_{poč} = n C_V \ln \frac{(\Theta_1 + \Theta_2)^2}{4 \Theta_1 \Theta_2} \quad .$$

Pro $\Theta_1 \neq \Theta_2$ je $(\Theta_1 + \Theta_2)^2 / (4 \Theta_1 \Theta_2)$ vždy větší než jedna, poněvadž $(\Theta_1 - \Theta_2)^2 > 0$. Proto $S_{kon} > S_{poč}$; entropie po smísení vzrostla a uvažovaný děj je nevratný. (Děj v adiabaticky izolované soustavě entropie vzrostla.)

P2.3-4 Stanovte změnu entropie ΔS pro 5 g vodíku, který při teplotě 20 °C se izotermicky rozeplnul z objemu 10 l na objem 25 l.

$$[\Delta S \doteq 19 \text{ J.K}^{-1}]$$

P2.3-5 Vypočítejte, jak se změní entropie po smíchání $m_1 = 10$ g vody teploty $\vartheta_1 = 10$ °C a $m_2 = 20$ g vody teploty $\vartheta_2 = 15$ °C. (Předpokládejte děj izobarický vratný.)

$$[\Delta S = m_1 c \ln \frac{\Theta}{\Theta_1} + m_2 c \ln \frac{\Theta}{\Theta_2}, \Theta \text{ je absolutní teplota vody po smíchání, } c \text{ je měrná tepelná kapacita vody; } \Delta S = 0,963 \text{ J.K}^{-1}]$$

P2.3-6 Dokažte, že celková změna entropie ideálního plynu v Carnotově cyklu je rovna nule.

P2.3-7 Jeden mol ideálního plynu se izobaricky ohřeje ze 100 K na 300 K. Jak se změní entropie soustavy? ($C_V = 12,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.)

$$[\Delta S = 22,9 \text{ J.K}^{-1}]$$

P2.3-8 Dvě stejná látková množství n téhož ideálního plynu se stejnými teplotami Θ_1, Θ_2 , různými tlaky p_1, p_2 a různými objemy V_1, V_2 smísíme na objem $V_1 + V_2$ předpokladu, že nedochází k výměně tepla s okolím, vypočítejte změnu entropie soustavy.

$$[\Delta S = n R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4 p_1 p_2}, \Delta S \text{ v J.K}^{-1}]$$

P2.3-9 Vyjádřete změnu entropie při izobarickém ději pomocí počátečního a konečného objemu ideálního plynu.

$$[\Delta S = n C_p \ln \frac{V_2}{V_1}]$$

P2.3-10 Izobaricky byla smíchána voda o hmotnosti m a teplotě Θ_1 se stejným množstvím vody o teplotě Θ_2 . Za předpokladu, že nedošlo k výměně tepla s okolím, určete celkovou změnu entropie ΔS a přesvědčte se, že $\Delta S > 0$. Měrnou tepelnou kapacitu vody při stálém tlaku označte c_p .

$$[\Delta S = m c_p \ln \frac{(\Theta_1 + \Theta_2)^2}{4 \Theta_1 \Theta_2}, \Delta S > 0]$$

P2.3-11 Do kalorimetru obsahujícího $m_1 = 250$ g vody teploty $\vartheta_1 = 23^\circ\text{C}$ vhodíme $m_2 = 27$ g ledu teploty $\vartheta_2 = 0^\circ\text{C}$. Vypočítejte změnu entropie.

$$[\Delta S = c m_1 \ln \frac{\Theta}{\Theta_1} + \frac{l_t m_2}{\Theta_2} + c m_2 \ln \frac{\Theta}{\Theta_2}, c \text{ je měrná tepelná kapacita vody, } \Theta \text{ je výsledná teplota vody, } l_t \text{ je skupenské teplo tání ledu; } \Delta S \doteq 2 \text{ J.K}^{-1}]$$

P2.3-12 Za základní proměnné veličiny určující stav soustavy lze vzít teplotu a entropii. Znázorněte graficky Carnotův cykl v $\Theta - S$ diagramu a pomocí tohoto grafu vypočítejte účinnost Carnotova cyklu s ideálním plynem.

$$[\eta = 1 - \frac{\Theta_1}{\Theta_2}, \Theta_1 < \Theta_2]$$

P2.3-13 Udejte rovnici izochory a izobary n molů ideálního plynu v $\Theta - S$ diagramu.

$$[\Theta = \Theta_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{n C_V}\right), \Theta = \Theta_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{n C_p}\right)]$$

P2.3-14 Ve dvou nádobách stejného objemu jsou dva různé ideální plyny, které spolu nereagují. Hmotnost plynu v první nádobě je m_1 , jeho molekulová hmotnost μ_1 , hmotnost plynu v druhé nádobě je m_2 a jeho molekulová hmotnost μ_2 . Za předpokladu, že nedošlo k výměně tepla s okolím, vypočítejte celkovou změnu entropie této soustavy při smíchání. Teploty plynů v obou nádobách jsou stejné, $\Theta_1 = \Theta_2$.

$$[\Delta S = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right) R \ln 2, \Delta S > 0]$$

P2.3-15 Dvě stejná množství téhož ideálního plynu se stejnými tlaky $p_1 = p_2$, různými teplotami Θ_1, Θ_2 a různými objemy V_1, V_2 smísíme na objem $V_1 + V_2$. Za předpokladu, že nedochází k výměně tepla s okolím, vypočítejte změnu entropie.

$$[\Delta S = n C_p \ln \frac{(\Theta_1 + \Theta_2)^2}{4 \Theta_1 \Theta_2}, \Delta S > 0]$$

P2.3-16 Určete vnitřní energii jednoho molu ideálního plynu jako funkci jeho entropie S a objemu V .

$$[U = \frac{C_V}{V^{\kappa-1}} \exp[(S - S_0)/C_V] + U_0]$$

Kapitola 3

3.1 Molekulová fyzika. Soustavy obsahující částice

A. Definice, základní vztahy, poznámky

Základní představy o stavbě látek vycházejí z těchto závěrů:

D3.1-1 Zákon stálých poměrů váhových: prvky se slučují ve sloučeninu v takových množstvích, že jejich poměr vah (a tedy i hmotností) je vždy konstantní.

D3.1-2 Zákon množných poměrů váhových: slučují-li se dva prvky v několik různých sloučenin, jsou váhová množství jednoho prvku k váhovému množství druhého prvku v poměru malých celých čísel.

D3.1-3 Zákon objemových poměrů (Gay-Lussacův): slučují-li se dva nebo více plynů bez zbytku, jsou jejich objemy za stejné teploty v poměru malých celých čísel.

Robert Brown (1827) zjistil,

- že všechny makroskopické látky jsou tvořeny částicemi (atomy, molekulami, ionty, radikály a pod.),
- tyto částice jsou v neustálém pohybu,
- makroskopické vlastnosti soustav jsou způsobovány vzájemným působením (interakcí) těchto částic.

D3.1-4 Avogadrův zákon: za téže teploty a tlaku obsahuje dané množství jakéhokoliv plynu (předpokládáme ideální plyny) vždy stejný počet molekul.

Počet částic (atomů, molekul) v látkovém množství jeden mol je Avogadrova konstanta N_A ,

$$N_A = (6,02217 \pm 0,00009) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad . \quad (3.1-1)$$

Poznámka: Avogadrova konstanta N_A vyjadřuje počet atomů (molekul) obsažených ve 12 gramech čistého uhlíku $^{12}_6\text{C}$. Pro číselnou hodnotu Avogadrovy konstanty se někdy používá název Avogadrovo číslo.

Dá se tedy vyslovit definice jednotky látkového množství (1 mol):

D3.1-5 Soustava, která obsahuje právě tolik částic (atomů, molekul, atd.), kolik je atomů (molekul) ve 12 g uhlíku $^{12}_6\text{C}$ (tj. právě N_A částic), má látkové množství 1 mol.

D3.1-6 Normální molární objem, tj. objem jednoho molu plynu za normálních podmínek (za teploty 0°C a tlaku $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), je

$$V_m = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad . \quad (3.1-2)$$

D3.1-7 Látkové množství n (počet molů) soustavy, která obsahuje celkový počet částic N , je

$$n = \frac{N}{N_A} \quad . \quad (3.1-3)$$

Jednotkou látkového množství je mol.

D3.1-8 Molární (molová, molekulová) hmotnost M_m homogenního tělesa je hmotnost jednoho molu tohoto tělesa. Rovná se podílu hmotnosti m tělesa a jeho látkového množství n (počtu molů):

$$M_m = \frac{m}{n} \quad . \quad (3.1-4)$$

Jednotkou molární hmotnosti je $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

D3.1-9 Hmotností částice rozumíme zpravidla její klidovou hmotnost udávanou pomocí tzv. "atomové hmotnostní jednotky";

atomová hmotnostní jednotka = $1\text{u} = 1,660565 \cdot 10^{-27} \text{kg}$.

Atomová hmotnostní konstanta m_u je hmotnost rovná 1u , a je to $1/12$ klidové hmotnosti atomu uhlíku ${}^{12}_6\text{C}$.

Hmotnost vodíku ${}^1_1\text{H}$	$m({}^1_1\text{H}) = (1,67343 \pm 0,00008) \cdot 10^{-27} \text{kg} = 1,0\text{u}$
Hmotnost elektronu	$m_e = (9,1095 \pm 0,00004) \cdot 10^{-31} \text{kg} \doteq 5,5 \cdot 10^{-4}\text{u}$
Hmotnost protonu	$m_p = (1,67268 \pm 0,00008) \cdot 10^{-27} \text{kg} \doteq 1,0\text{u}$
Hmotnost neutronu	$m_n = (1,67495 \pm 0,00080) \cdot 10^{-27} \text{kg} \doteq 1,0\text{u}$

D3.1-10 Poměrná (relativní) atomová hmotnost (poměrná hmotnost atomu) A_r je poměr klidové hmotnosti m_a atomu a atomové hmotnostní konstanty m_u ,

$$A_r = \frac{m_a}{m_u} \quad . \quad (3.1-5)$$

Poměrná (relativní) molekulová hmotnost (poměrná hmotnost molekuly) M_r je rovna podílu klidové hmotnosti m_m molekuly a hmotnostní konstanty m_u ,

$$M_r = \frac{m_m}{m_u} \quad . \quad (3.1-6)$$

Je rovna součtu relativních atomových hmotností všech atomů, které tvoří molekulu. Protože je možno za celkovou hmotnost m tělesa obsahující N molekul dosadit rovnost $m = N m_m$ (viz (3.1-4)) a za látkové množství n podíl N/N_A (viz (3.1-3)), můžeme molární hmotnost M_m postupně vyjádřit takto:

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{N m_m}{\frac{N}{N_A}} = N_A m_m \quad ;$$

užitím vztahu (3.1-6), odkud $m_m = M_r m_u$, dále dostáváme

$$M_m = N_A M_r m_u \quad .$$

Podle D3.1-9 je

$$m_u = \frac{m_C}{12} ,$$

kde m_C je klidová hmotnost atomu $^{12}_6\text{C}$. Molární hmotnost M_m je tedy

$$\begin{aligned} M_m &= N_A M_r \frac{m_C}{12} = M_r \frac{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{12} , \\ M_m &= M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} . \end{aligned}$$

Dospěli jsme k závěru: molární hmotnost nějaké látky je číselně rovna tolika gramům této látky, kolik činí poměrná hmotnost molekuly.

Je-li soustava tvořena směsí atomů (molekul) různých prvků o známém zastoupení ve směsi, pak výsledná molekulová hmotnost soustavy je rovna součtu molekulových hmotností prvků tvořících soustavu s ohledem na jejich procentuální zastoupení ve směsi.

Ideální plyn, z hlediska kinetické teorie, je soustava identických atomů či molekul. V termodynamické rovnováze se tyto atomy neuspořádaně pohybují v celém objemu soustavy, náhodně se vzájemně srážejí a narážejí na stěny nádoby. Makroskopicky měřitelné veličiny (jako tlak a pod.) se pak vysvětlují jako důsledek či projev pohybu částic tvořících soustavu. Srážky částic popisujeme jako ráz dokonale pružných koulí. Počet srážek za jednotku času (přesněji střední hodnota počtu srážek) jedné molekuly či atomu o průměru d , jestliže se molekuly pohybují střední rychlostí $\langle v \rangle$, je

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_0 , \quad (3.1-7)$$

kde n_0 je početní hustota molekul. Průměr d nemusí být roven geometrickému rozměru molekuly, ale může představovat i vzdálenost dosahu sil vzájemného působení mezi dvěma sousedními molekulami.

D3.1-11 Veličině d říkáme účinný průměr.

D3.1-12 Účinný průřez σ molekuly je

$$\sigma = \pi r^2 , \quad (3.1-8)$$

kde r je vzdálenost dosahu sil vzájemného působení mezi dvěma sousedními částicemi. Počet srážek vyjádřený vztahem (3.1-7) pak přechází na tvar

$$Z_1 = 4\sqrt{2} \sigma \langle v \rangle n_0 . \quad (3.1-9)$$

Počet všech srážek Z uskutečněných v jednotce objemu za jednotku času je

$$Z = \frac{1}{2} n_0 Z_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d^2 n_0^2 \langle v \rangle , \quad \text{resp.} \quad Z = \sqrt{8} \sigma n_0^2 \langle v \rangle . \quad (3.1-10)$$

Mezi dvěma po sobě následujícími srážkami se molekuly ideálního plynu pohybují jako volná tělesa bez vzájemného silového působení, tedy pohybem přímočarým rovnoměrným.

D3.1-13 Délce dráhy Λ , kterou urazí částice plynu mezi dvěma po sobě následujícími srážkami, říkáme volná dráha. Střední hodnotu volné dráhy $\langle \Lambda \rangle$ molekul pohybujících se střední hodnotou rychlosti $\langle v \rangle$ určíme jako podíl střední dráhy za jednotku času a středního počtu srážek za tento čas:

$$\langle \Lambda \rangle = \frac{\langle \text{dráha/čas} \rangle}{Z_1} = \frac{\langle v \rangle}{Z_1} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} \quad (3.1-11)$$

Tlak p plynu v soustavě o hustotě ρ je

$$p = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle, \quad (3.1-12)$$

kde $\langle v^2 \rangle$ je střední hodnota kvadrátu rychlostí molekul. Dosadíme-li za hustotu $\rho = m/V$, kde m je hmotnost soustavy a V její objem a uvědomíme-li si, že pro ideální plyn platí stavová rovnice $pV = n R \Theta$ (n je počet molů), pak z upravené rovnice (3.1-12)

$$pV = \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle = n R \Theta \quad (3.1-13)$$

dostáváme pro absolutní (termodynamickou) teplotu Θ výraz

$$\Theta = \frac{1}{3} \frac{M_m}{R} \langle v^2 \rangle, \quad (3.1-14)$$

kde jsme použili definičního vztahu (3.1-4) pro molární hmotnost.

Závěr: U ideálního plynu střední hodnota kvadrátu rychlosti molekul a tedy i střední hodnota kinetické energie těchto molekul jednoznačně určují absolutní teplotu Θ soustavy.

D3.1-14 Ekvipartiční teorém: na každý stupeň volnosti molekuly, který se podílí na výměně energie mezi dvěma molekulami při srážce, připadá střední hodnota kinetické energie $\langle \varepsilon_K \rangle$

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{1}{2} k \Theta, \quad (3.1-15)$$

kde $k = R/N_A$ je Boltzmanova konstanta a Θ je absolutní (termodynamická) teplota plynu.

D3.1-15 Vnitřní energie U soustavy je dána součtem kinetické energie všech částic a potenciální energie vzájemného působení částic tvořících soustavu.

Soustava N jednoatomových molekul ideálního plynu, u nichž se uplatňuje pouze translační pohyb a kdy každá molekula má jen tři stupně volnosti, má vnitřní energii

$$U = E_K = N \langle \varepsilon_K \rangle = \frac{3}{2} N k \Theta = \frac{3}{2} n R \Theta \quad (3.1-16)$$

Molární teplo při konstantním objemu C_V takové soustavy ($n = 1$) je

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V = \frac{3}{2} R \doteq 12,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.1-17)$$

U dvou a víceatomových molekul se uplatňuje kromě translačního ještě rotační, respektive i vibrační pohyb. Proto např. dvouatomová molekula, která má navíc dva rotační stupně volnosti, má střední hodnotu kinetické energie

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \langle \varepsilon_T \rangle + \langle \varepsilon_R \rangle = \frac{3}{2} k \Theta + \frac{2}{2} k \Theta = \frac{5}{2} k \Theta \quad (3.1-18)$$

Vnitřní energie soustavy obsahující látkové množství jeden mol dvouatomových molekul je tedy

$$U = \frac{5}{2} N_A k \Theta = \frac{5}{2} R \Theta \quad (3.1-19)$$

a molární tepla jsou

$$C_V = \frac{5}{2} R, \quad \text{resp.} \quad C_p = \frac{7}{2} R \quad (3.1-20)$$

Obecně můžeme tedy říci, že molekula s j stupni volnosti má molární teplo při konstantním objemu

$$C_V = \frac{j}{2} R \quad (3.1-21)$$

Někdy se u těchto molekul také uplatňují vibrační stupně volnosti. Soustava dvou atomů, které tvoří takovou molekulu, je vázána meziatomovými silami a má možnost kmitat ve dvou módech (souhlasné a nesouhlasné kmity), má tedy dva stupně volnosti připadající na vibrace. Souhlasné kmity atomů přispívají k translačnímu pohybu molekuly. Proto v tomto případě je střední hodnota kinetické energie dvouatomové molekuly

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \langle \varepsilon_T \rangle + \langle \varepsilon_R \rangle + \langle \varepsilon_v \rangle = \frac{3}{2} k \Theta + \frac{2}{2} k \Theta + \frac{2}{2} k \Theta = \frac{7}{2} k \Theta \quad (3.1-22)$$

a vnitřní energie U jednoho molu takových dvouatomových molekul je pak

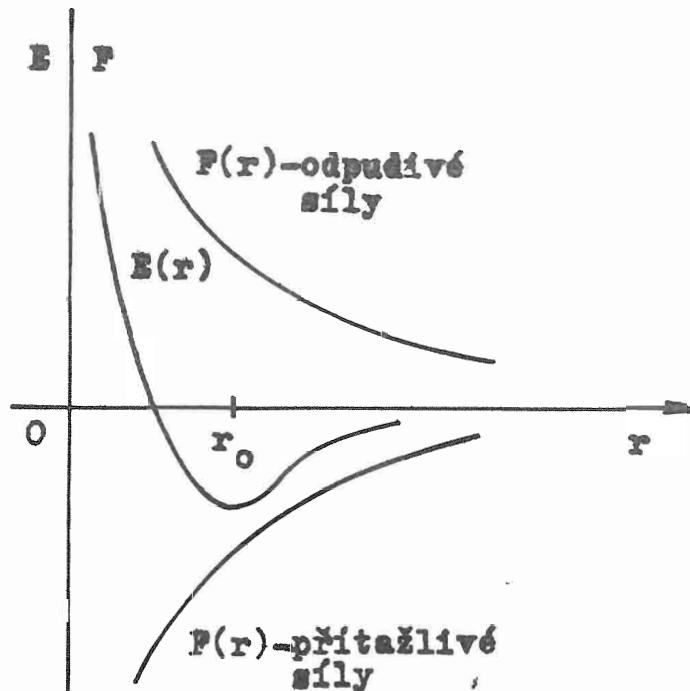
$$U = \frac{7}{2} R \Theta \quad (3.1-23)$$

molární tepla tedy jsou

$$C_V = \frac{7}{2} R, \quad \text{resp.} \quad C_p = \frac{9}{2} R \quad (3.1-24)$$

U víceatomových molekul experiment ukazuje, že s klesající teplotou klesá hodnota C_V i C_p , například u vodíku H_2 při teplotách kolem 70 K klesá C_p až na hodnotu $\frac{5}{2} R$, což je hodnota odpovídající molekulám, u kterých se uplatňují pouze tři translační stupně volnosti. Rotační či vibrační stupně volnosti se uplatňují až při vyšších (pokojových) teplotách.

U pevných látek a částečně i u kapalin nejsou částice volně pohyblivé jako v plynu. Stavební částice těchto látek (molekuly, atomy, ionty) podléhají silovému působení



Obr.O3.1-1

Závislost potenciální energie $E(r)$, resp. síly vzájemného působení $F(r)$, dvou částic na vzdálenosti r

okolních částic. Částice jsou rozmístěny v těchto látkách tak, aby potenciální energie částic byla minimální. (Protože se částice pohybují kolem rovnovážných poloh, mají však i kinetickou energii.) Závislost potenciální energie na vzdálenosti pro více jak dvě tělesa je komplikovaná. Pro dvě částice je tato závislost znázorněna na obrázku O3.1-1.

Ve vzdálenosti r_0 středu jedné částice od středu druhé částice se přitažlivé a odpudivé síly ruší. V tomto bodě je minimum potenciální energie $E(r)$. To je také místo nejpravděpodobnějšího výskytu částice, kolem kterého částice kmitají (resp. rotují). Na vibrační energii připadá průměrná hodnota energie $k \Theta$, ale taková molekula má jak kinetickou, tak i potenciální energii, takže úhrnná vnitřní energie krystalu o látkovém množství jeden mol je

$$U = 3 N_A k \Theta = 3 R \Theta$$

a molární teplo při konstantním objemu

$$C_V = 3 R = 24,9 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad . \quad (3.1-25)$$

To je také obsahem Dulongova a Petitova zákona, který říká, že molární tepelná kapacita při konstantním objemu většiny prvků pevných látek za normálních podmínek je stejná a rovná hodnotě $3 R$.

Počet molekul dN z celkového počtu N molekul v jednotce objemu, které mají velikost rychlosti v ležící v intervalu $(v, v + dv)$, je

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k \Theta}\right) v^2 dv \quad , \quad (3.1-26)$$

kde m je hmotnost jedné molekuly, Θ je absolutní teplota soustavy, k je Boltzmannova konstanta.

D3.1-16 Maxwellova rozdělovací funkce velikosti rychlosti molekul

$$f(v) = \frac{dN}{dv} = N 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k \Theta}\right) v^2 \quad ; \quad (3.1-27)$$

jedná se o počet částic v jednotkovém objemu majících danou velikost v rychlosti v jednotkovém intervalu dv .

D3.1-17 Pravděpodobnost $w(v)$ nalezení molekuly s jistou rychlostí o velikosti v ležící v intervalu $(v, v + dv)$, je

$$w(v) = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k \Theta}\right) v^2 dv \quad . \quad (3.1-28)$$

D3.1-18 Hustota pravděpodobnosti $\varrho(v)$, což je pravděpodobnost nalezení molekuly s rychlostí o velikosti v v intervalu $dv = 1$, je

$$\varrho(v) = \frac{dN}{N dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k \Theta}\right) v^2 \quad . \quad (3.1-29)$$

Hustota pravděpodobnosti $\varrho(v)$ souvisí s Maxwellovou rozdělovací funkcí $f(v)$ vztahem

$$\varrho(v) = \frac{f(v)}{N} \quad .$$

Jestliže budeme rychlost molekul reprezentovat vektorem \mathbf{v} o složkách (v_x, v_y, v_z) , pak hustota pravděpodobnosti $\varrho(\mathbf{v})$, tj. pravděpodobnost nalezení molekuly s rychlostí o složkách v_x, v_y, v_z v jednotkovém intervalu $dv_x = dv_y = dv_z = 1$, je

$$\varrho(\mathbf{v}) = \varrho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}{2k \Theta}\right) \quad ,$$

kde $\mathbf{v}_0 \equiv (v_{x0}, v_{y0}, v_{z0})$ je rychlost soustavy jako celku. Je-li soustava v klidu, pak $\mathbf{v}_0 = \vec{0}$ a

$$\varrho(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m \mathbf{v}^2}{2k \Theta}\right) \quad ,$$

tj.

$$\varrho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k \Theta} \right) . \quad (3.1-30)$$

Pro výpočet střední hodnoty nějaké veličiny $L(\mathbf{v}) \equiv L(v_x, v_y, v_z)$, která je funkcí vektoru rychlosti \mathbf{v} o složkách (v_x, v_y, v_z) platí, že střední hodnota $\langle L(\mathbf{v}) \rangle$ této veličiny je rovna výrazu

$$\langle L(\mathbf{v}) \rangle = \langle L(v_x, v_y, v_z) \rangle = \frac{\int_{(\mathbf{v})} L(\mathbf{v}) \varrho(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}{\int_{(\mathbf{v})} \varrho(\mathbf{v}) d\mathbf{v}} , \quad (3.1-31)$$

kde symbol $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$. Jestliže integrujeme přes všechny hodnoty složek vektoru \mathbf{v} , kterých \mathbf{v} může nabývat, pak normalizační podmínka je

$$\int_{(\mathbf{v})} \varrho(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1 \quad (3.1-32)$$

a

$$\langle L(\mathbf{v}) \rangle = \int_{(\mathbf{v})} L(\mathbf{v}) \varrho(\mathbf{v}) d\mathbf{v} , \quad (3.1-33)$$

tj.

$$\langle L(v_x, v_y, v_z) \rangle = \int_{(v_x, v_y, v_z)} L(v_x, v_y, v_z) \varrho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z . \quad (3.1-34)$$

Za $\varrho(\mathbf{v}) = \varrho(v_x, v_y, v_z)$ dosazujeme (pro $\mathbf{v}_0 = \vec{0}$) vztah (3.1-30).

Obdobně pro vyjádření ve velikosti rychlosti v (nikoli ve složkách této veličiny) platí

$$\langle L(v) \rangle = \int_{(v)} L(v) \varrho(v) dv , \quad (3.1-35)$$

kam za hustotu pravděpodobnosti $\varrho(v)$ dosazujeme výraz (3.1-29).

B. Příklady

P3.1-1 Prvky A a B tvoří sloučeniny typu AB a AB₂. Určete tyto sloučeniny, víte-li, že látkové množství jednoho kilogramu první sloučeniny je 35,71 molu a látkové množství jednoho kilogramu druhé sloučeniny je 22,73 molu.

Řešení: Látkové množství n souvisí s hmotností m vztahem (3.1-4), odkud dosazením plyne pro sloučeninu typu AB

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{1 \text{ kg}}{35,71 \text{ mol}} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ,$$

pro sloučeninu typu AB₂

$$M_m = \frac{1 \text{ kg}}{22,73 \text{ mol}} = 44 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad .$$

Označíme-li relativní atomové hmotnosti jednotlivých prvků tvořících sloučeniny A_{r,A}, respektive A_{r,B}, pak musí platit rovnice

$$\begin{aligned} A_{r,A} + A_{r,B} &= 28 \\ A_{r,A} + 2A_{r,B} &= 44 \quad , \end{aligned}$$

odkud dostaneme A_{r,B} = 16 g·mol⁻¹, což odpovídá kyslíku, A_{r,A} = 12 g·mol⁻¹, což odpovídá uhlíku. Proto sloučenina AB je CO (oxid uhelnatý) a sloučenina AB₂ je CO₂ (oxid uhličitý).

P3.1-2 Abychom si udělali představu o počtu molekul v soustavě za velmi nízkých tlaků, vypočteme, kolik molekul plynu (předpokládejme ideální plyn) připadá na jednotku objemu při 20 °C, je-li nádoba vyčerpána téměř na hranici možností dnešní vakuové techniky, tj. na tlak 10⁻⁹ Pa.

Řešení: Protože předpokládáme, že se jedná o ideální plyn, je vztah mezi tlakem p v soustavě, teplotou soustavy Θ a látkovým množstvím n dán stavovou rovnicí

$$pV = n R \Theta \quad .$$

Pro objem $V = 1 \text{ m}^3$, tlak $p = 10^{-9} \text{ Pa}$ a teplotu 20 °C, tedy $\Theta = 293 \text{ K}$, je

$$n = \frac{pV}{R\Theta} = \frac{10^{-9} \cdot 1}{8,314 \cdot 293} \text{ mol} = 4,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \quad .$$

Jestliže víme (viz (3.1-1)), že v 1 molu je $N_A \doteq 6,02 \cdot 10^{23}$ molekul, pak v látkovém množství $4,1 \cdot 10^{-13}$ molu je počet molekul

$$x = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,1 \cdot 10^{-13} = 2,4 \cdot 10^{11} \quad .$$

P3.1-3 Určete molární hmotnost M_m (hmotnost jednoho molu) suchého vzduchu, víte-li, že jeho složení v blízkosti Země (v troposféře) je dáno následující tabulkou. (viz [3] str. 188):

Plyn		Obsah (objemová %)
dusík	N_2	78,084
kyslík	O_2	20,9476
argon	Ar	0,934
oxid uhličitý	CO_2	0,0314
další součásti		0,003

Další plynné součásti vzduchu jsou např. neon (Ne), helium (He), methan (CH_4), krypton (Kr), oxid dusný (N_2O), vodík (H_2), xenon (Xe), oxid siřičitý (SO_2), ozon (O_3), oxid dusičitý (NO_2). Obsah každé této součásti ve vzduchu je menší než 0,002 %.

Řešení: Molární hmotnost směsi látek, které tvoří soustavu o známém složení, dostaneme jako součet molárních hmotností jednotlivých komponent (složek) v daném poměru. Např. 1 mol vzduchu obsahuje 78,084 % (objemových) dusíku N_2 . Molární hmotnost dusíku N_2 je $28,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dusík N_2 tedy do molární hmotnosti vzduchu přispívá hodnotou $78,084 \cdot 28,01/100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Obdobně počítáme i pro ostatní složky, takže

$$M_{m\text{vzduch}} = \frac{1}{100} (78,084 \cdot 28,01 + 20,9476 \cdot 32,00 + 0,934 \cdot 39,95 + 0,0314 \cdot 44,01) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 28,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} .$$

P3.1-4 Určete molární teplo při konstantním tlaku C_p a Poissonovu konstantu κ pro případ, že se soustava řídí stavovou rovnicí ideálního plynu a je tvořena
a) jednoatomovými molekulami
b) dvoutomovými molekulami.

Řešení: a) Máme určit C_p . Pro danou soustavu máme však již určeno molární teplo C_V vztahem (3.1-17). Protože jde o ideální plyn, pak z Mayerova vztahu dostáváme

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \doteq 20,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} .$$

Poissonova konstanta κ se rovná

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,66 .$$

b) Pro případ, že soustava obsahuje N dvoutomových molekul, jejichž látkové množství je n , je vnitřní energie soustavy

$$U = \frac{5}{2} n R \Theta ,$$

respektive

$$U = \frac{7}{2} n R \Theta \quad ,$$

to podle toho, zda se neuplatňují či uplatňují vibrace atomů v molekule. Pro je notlivé případy pak postupně dostáváme

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad ; \quad C_p = \frac{7}{2} R \quad ; \quad \kappa = \frac{7}{5} = 1,4 \quad ,$$

respektive

$$C_V = \frac{7}{2} R \quad ; \quad C_p = \frac{9}{2} R \quad ; \quad \kappa = \frac{9}{7} = 1,3 \quad .$$

I když hodnoty Poissonovy konstanty κ takto stanovené u řady prvků odpovídá skutečně naměřeným hodnotám, experiment potvrzuje závislost C_V, C_p na teplotě, což se u ideálního plynu nepředpokládá. Ukazuje se, že s klesající teplotou se hodnoty C_p např. pro vodík (H_2) blíží k $\frac{5}{2} R$.

P3.1-5 Účinný průměr molekuly argonu $d = 4 \cdot 10^{-10}$ m. Vypočítejte měrnou tepelnou kapacitu c_V argonu, hustotu ρ plynu, početní hustotu částic n_0 plynu v soustavě a střední volnou dráhu $\langle \Lambda \rangle$ částic za normálních podmínek. Molární hmotnost argonu je $M_m = 39,9$ g.mol $^{-1}$.

Řešení: Měrná tepelná kapacita $c_V = (1/M_m) C_V$. Víme, že $C_V = (R/2) j$, kde j je počet stupňů volnosti dané částice (viz (3.1-21)). V daném případě se jedná o jednoatomovou molekulu, a proto $j = 3$, takže

$$C_V = \frac{3}{2} R \Rightarrow c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M_m} = \frac{3 \cdot 8,314}{2 \cdot 39,9 \cdot 10^{-3}} \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 3,13 \cdot 10^2 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Měrná tepelná kapacita argonu $c_V = 3,13 \cdot 10^2 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Hustotu ρ určíme z podmínky, že za normálních podmínek zaujímá 1 mol objemu $V_m = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a tedy

$$\rho = \frac{M_m}{V_m} = \frac{39,9 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{-3}} \text{ kg.m}^{-3} = 1,78 \text{ kg.m}^{-3} \quad .$$

Hustota argonu za normálních podmínek je $\rho = 1,78 \text{ kg.m}^{-3}$.

Početní hustotu n_0 molekul argonu zjistíme na základě toho, že v objemu V_m $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ částic, takže

$$n_0 = \frac{N_A}{V_m} = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad .$$

Početní hustota molekul $n_0 = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

Střední volnou dráhu $\langle \Lambda \rangle$, pro kterou platí vztah (3.1-11), pak již snadno spočítáme:

$$\langle \Lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (4 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2,69 \cdot 10^{25}} \text{ m} = 5,23 \cdot 10^{-8} \text{ m} \quad .$$

Střední volná dráha $\langle \Lambda \rangle = 5,23 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

P3.1-6 Vypočítejte střední hodnotu vektoru rychlosti \mathbf{v} v jednom směru daného směru, jestliže soustava je v klidu a částice se řídí Maxwellovým zákonem rozdělení rychlosti.

Řešení: Daný směr volíme podél osy x v kladném směru hodnot x . Složky vektoru \mathbf{v} ve směru y a ve směru z mohou být libovolné, tj. vektor \mathbf{v} je určen $\mathbf{v} \equiv (v_x, v_y, v_z)$ a hodnoty složek jsou v intervalech

$$v_x \in (0, \infty), v_y \in (-\infty, +\infty), v_z \in (-\infty, +\infty) \quad .$$

Podle (3.1-33) (předpokládáme platnost normovací podmínky (3.1-32))

$$\langle L(\mathbf{v}) \rangle = \int_{(\mathbf{v})} L(\mathbf{v}) \varrho(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad .$$

Po dosazení vztahu (3.1-30) za hustotu pravděpodobnosti $\varrho(\mathbf{v})$ a v_{x+} (symbol $+$ označuje to, že bereme pouze kladné hodnoty složky rychlosti \mathbf{v}) za veličinu $L(\mathbf{v})$ dostaneme:

$$\langle v_{x+} \rangle = \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} v_x \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k\Theta} \right) dv_x dv_y dv_z \quad .$$

Pravou stranu rovnice možno rozepsat ve tvaru

$$\langle v_{x+} \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v_x \exp \left(-\frac{m v_x^2}{2k\Theta} \right) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{m v_y^2}{2k\Theta} \right) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{m v_z^2}{2k\Theta} \right) dv_z \quad .$$

Na pravé straně máme jeden integrál typu

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$$

a dva integrály typu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} \quad ,$$

takže integrací dostáváme

$$\langle v_{x+} \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k \Theta} \right)^{3/2} \frac{k \Theta}{m} \left(\left(\frac{2\pi k \Theta}{m} \right)^{1/2} \right)^2 = \left(\frac{k \Theta}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad .$$

P3.1-7 Vypočítejte, jak velký objem V zaujme 1 g helia při tlaku 150 Pa a teplotě 27 °C.

$$[V \doteq 4157 \text{ l}]$$

P3.1-8 Uzavřená nádoba s dusíkem o teplotě $\vartheta_1 = 20^\circ\text{C}$ se pohybuje přímočaře konstantní rychlostí 50 m.s⁻¹. Jaká bude teplota ϑ_2 plynu v nádobě, jestliže se nádoba prudce zastaví? Teplo předané stěnám nádoby neuvažujte.

$$[\vartheta_2 = 21,7^\circ\text{C}]$$

P3.1-9 Ideální plyn izochoricky mění teplotu. Určete teplotní závislost střední volné dráhy $\langle \Lambda \rangle$ molekul plynu a středního počtu srážek Z_1 jedné molekuly s ostatními molekulami.

$$[\langle \Lambda \rangle \text{ není funkcí } \Theta, Z_1 = f(\Theta^{1/2})]$$

P3.1-10 Molekula oxidu uhličitého CO_2 je lineární symetrická molekula s atomem uhlíku ve středu a atomy kyslíku po obou stranách atomu uhlíku. Může být představovaná třemi body na přímce, které jsou spojeny elasticou vazbou. Molekula může kmitat podélně dvěma způsoby:

- a) krajní atomy kyslíku kmitají proti sobě,
- b) krajní atomy kyslíku kmitají souhlasně.

Určete poměr kmitočtů ν a úhlových frekvencí ω v obou případech.

$$[\nu_a : \nu_b = 0,52, \omega = 2\pi\nu]$$

P3.1-11 Odvoďte rozdělovací funkci pro kinetickou energii molekul ideálního plynu a určete, v okolí jaké kinetické energie se při teplotě 17°C pohybuje nejvíce molekul. (Jde o výpočet nejpravděpodobnější hodnoty kinetické energie ε_p molekul za udaných podmínek.)

$$[\varepsilon_p = 2 \cdot 10^{-21} \text{ J}]$$

P3.1-12 Vypočítejte hustotu ρ vodíku za normálních podmínek.

$$[\rho = 0,09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

P3.1-13 Vypočítejte střední hodnotu velikosti rychlosti $\langle v \rangle$, jestliže pro soustavu částic platí Maxwellův rozdělovací zákon rychlostí. Předpokládejte, že se soustava jako celek nepohybuje.

$$[\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k\Theta}{\pi m}}]$$

P3.1-14 Vypočítejte střední hodnotu kvadrátu rychlosti $\langle v^2 \rangle$, jestliže pro soustavu částic můžete použít Maxwellova rozdělovacího zákona rychlostí a soustava se jako celek nepohybuje.

$$[\langle v^2 \rangle = \frac{3k\Theta}{m}]$$

P3.1-15 Vypočítejte nejpravděpodobnější hodnotu velikosti rychlosti v_p pro soustavu částic popsanou Maxwellovým rozdělovacím zákonem rychlostí a soustava se jako celek nepohybuje.

$$[v_p = \sqrt{\frac{2k\Theta}{m}}]$$

P3.1-16 Jaká je pravděpodobnost $w(v_p)$ toho, že některá molekula plynu má rychlost přesně rovnou nejpravděpodobnější rychlosti v_p ?

$$[w(v_p) = 0]$$

P3.1-17 Vypočítejte střední hodnotu $\langle v_x \rangle$ vektoru \mathbf{v} rychlosti částic soustavy v určitém směru (v obou smyslech), jestliže platí pro částice Maxwellův rozdělovací zákon rychlostí a soustava se jako celek nepohybuje.

$$[\langle v_x \rangle = 0]$$

P3.1-18 Vypočítejte střední hodnotu vektoru rychlosti \mathbf{v} a střední hodnotu kinetické energie $\langle \varepsilon_k \rangle$ molekuly, jestliže se soustava pohybuje rychlostí \mathbf{v}_0 .

$$[\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}_0, \\ \langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} k \Theta + \frac{m v_0^2}{2}]$$

P3.1-19 Najděte výtokovou rychlost řídkého plynu z otvoru stěny nádoby o objemu V , ve které je plyn uzavřen, jestliže plocha otvoru je S , plyn je popsán rozdělovací funkcí Maxwellovou, početní hustota molekul plynu je N a hmotnost molekuly m . Předpokládejte, že se jedná o výtok do vakua.

Poznámka: Výtokovou rychlostí zde rozumíme počet částic, které vyproudí daným otvorem za jednotku času.

$$[v = S N \sqrt{\frac{k \Theta}{2 \pi m}} = S \sqrt{\frac{N p}{2 \pi m}}, \text{ kde } p \text{ je tlak uvnitř soustavy}]$$

P3.1-20 Mějme komůrku, ve které je uzavřen plyn při vysoké teplotě. Přes malé okénko ve stěně komůrky jsou pozorovány pomocí spektrometru spektrální linie molekul plynu. Pozorované spektrální čáry jsou v důsledku Dopplerova efektu rozšířeny. Ukažte, že vztah mezi intenzitou spektrální čáry $I(\lambda)$ a vlnovou délkou λ má tvar:

$$I(\lambda) \sim \exp\left(-\frac{m c^2 (\lambda - \lambda_0)^2}{2 \lambda_0^2 k \Theta}\right),$$

kde Θ je teplota uvnitř komůrky, c je rychlost světla v daném prostředí, m je hmotnost molekuly, λ_0 je vlnová délka čáry vysílané molekulou v klidu a k je Boltzmannova konstanta.

P3.1-21 Určete pravděpodobnost $w(z, v)$, že najdete molekulu plynu o hmotnosti m ve výšce z z intervalu $(z, z + dz)$ s danou rychlostí v z intervalu $(v, v + dv)$, jestliže se plyn nalézá v gravitačním poli Země. Proveďte diskusi pro molekulu vzduchu v zemské atmosféře.

$$[w(z, v) = w(z) \cdot w(v), \\ w(z, v) \sim \exp\left(-\frac{m g z}{k \Theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k \Theta}\right) \cdot v^2]$$

P3.1-22 Pohybuje-li se hmotná částice ve viskózní kapalině, působí na ni odporující síla úměrná její rychlosti a působící proti směru její rychlosti, tj. $\vec{F}_{odp} = -\nu \vec{v}$, kde ν je kladná konstanta. Na částičku narážejí molekuly viskozni kapaliny, ve které se nachází a způsobují Brownův pohyb. Ukažte, že střední hodnota kvadrátu radiusvektoru (polohového vektoru) \vec{R} částičky za čas t je rovna $\langle R^2 \rangle = (6 k \Theta / \nu) t$, kde k je Boltzmannova konstanta a Θ absolutní teplota kapaliny. Jestliže částičku můžeme považovat za kouli poloměru r , platí pro koeficient ν Stokesův vzorec $\nu = 6 \pi r \eta$, kde η je viskozita prostředí.

3.2 Reálný plyn. Fázové přechody

A. Definice, základní vztahy, poznámky:

U ideálního plynu předpokládáme, že molekuly se pohybují volně bez vzájemného působení. Molekula ideálního plynu má jen kinetickou energii a vnitřní energie ideálního plynu je pak funkcí jen teploty soustavy Θ . U reálného plynu jsou vzdálenosti sousedních částic v soustavě již takové, že dochází ke vzájemnému působení mezi molekulami. Taková molekula se pohybuje v silovém poli jiné molekuly a má tedy nejen kinetickou, ale i potenciální energii a vnitřní energie soustavy U je pak funkcí nejen teploty Θ , ale také objemu soustavy V , tj. $U = U(\Theta, V)$.

Reálný plyn je tedy homogenní chemický systém. Stavová rovnice, která přibližně popisuje děje v reálném plynu o látkovém množství jeden mol je stavová rovnice van der Waalsova

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R\Theta \quad , \quad (3.2-1)$$

kde V_m je objem 1 molu (molární objem) a konstanty a, b jsou materiálové konstanty charakterizující jednotlivé plyny. Konstanta a souvisí s kohézními silami mezi molekulami, které mají charakter přitažlivých sil, veličina b souvisí s vlastním objemem molekul plynu a uplatňuje se v odpuzivých silách mezi molekulami plynu. Hodnota konstanty je čtyřnásobek vlastního objemu molekul.

D3.2-1 Plynu, který se řídí stavovou rovnicí van der Waalsovou, se říká van der Waalsův plyn.

Obsahuje-li soustava látkové množství n , pak $V_m = V/n$ a stavovou rovnicí van der Waalsovou můžeme psát ve tvaru

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = n R\Theta \quad , \quad (3.2-2)$$

kde V je objem daného množství plynu.

D3.2-2 Výrazu $a/(V_m^2)$ v rovnici (3.2-1) říkáme kohézní tlak.

Ukazuje se, že kohézní tlak závisí nepřímo na teplotě Θ . Vezmeme-li v prvním přiblížení závislost kohézního tlaku na teplotě Θ jako nepřímo úměrnou, pak rovnice (3.2-1) dostane tvar

$$\left(p + \frac{a}{\Theta V_m^2}\right)(V_m - b) = R\Theta \quad , \quad (3.2-3)$$

což je stavová rovnice Bertheletova.

V roce 1948 navrhl Redlich a Kwong stavovou rovnicí

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{\theta} V_m (V_m + b)}\right)(V_m - b) = R\Theta \quad , \quad (3.2-4)$$

kteřá údajně nejlépe vystihuje skutečnou závislost mezi stavovými veličinami reálného plynu.

Stavová rovnice van der Waalsova (3.2-2) je rovnice třetího stupně vzhledem k objemu a tedy pro pevně zvolenou teplotu Θ a tlak p má obecně tři kořeny. V jisté oblasti teplot $\Theta > \Theta_K$ má rovnice jeden kořen V_m reálný a dva kořeny komplexní, pro $\Theta < \Theta_K$ má tři různé reálné kořeny V_m a pro jistou hodnotu $\Theta = \Theta_K$ má jeden trojný kořen pro V_m .

D3.2-3 Stav soustavy mající teplotu $\Theta = \Theta_K$, které odpovídá tlak $p = p_K$ a objem $V_m = V_K$, se nazývá kritický bod; veličinám Θ_K , p_K a V_K říkáme kritická teplota, kritický tlak a kritický objem.

Pro kritické veličiny platí vztahy:

$$\Theta_K = \frac{8a}{27Rb} \quad , \quad p_K = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad V_K = 3b \quad . \quad (3.2-5)$$

D3.2-4 Ideálně stejnorodý systém, jehož libovolný podsystem má všude stejné hodnoty stavových proměnných, nazýváme (ideálně) homogenní systém. Celý systém však nemusí být vždy ideálně homogenní ve všech vlastnostech. Je-li všude stejná teplota, mluvíme o teplotně homogenním systému; systém může být také homogenní jen co do hustoty a pod.

D3.2-5 Heterogenní systém je takový systém, ve kterém v různých místech dochází ke skokové změně stavových proměnných (stačí jen u některých).

D3.2-6 Homogenní podsystem soustavy se stejnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi nazýváme fází. Ideální homogenní systém sám o sobě je jednofázový systém, tak jako každý homogenní podsystem heterogenní soustavy tvoří také jedinou fázi.

D3.2-7 Chemicky stejnorodá látka, kterou lze z dané soustavy vytěsnit a která pak může samostatně existovat nezávisle na ostatních látkách v soustavě, se nazývá složka neboli komponenta.

D3.2-8 Gibbsovo fázové pravidlo je vztah mezi počtem fází f soustavy, počtem složek s a počtem stupňů volnosti v dané soustavy: Je-li stav soustavy určen dvěma stavovými veličinami (např. teplotou Θ a objemem V), je

$$f + v = s + 2 \quad .$$

D3.2-9 Fázové přechody prvního druhu (zkráceně je budeme označovat FP1) jsou takové změny jedné fáze ve druhou, při kterých se měrný objem v a měrná entropie s (entropie, přepočtená na jednotku hmotnosti soustavy) mění skokem. Mezi FP1 patří skupenské změny látky.

Budeme se zabývat především jednofázovými a jednosložkovými soustavami. Protože pro změnu měrné entropie ds platí (předpokládáme kvazistatické děje) vztah

$$ds = \frac{dq}{\Theta} \equiv \frac{dl}{\Theta} \implies dq \equiv dl = \Theta ds \quad , \quad (3.2-6)$$

kde $dq \equiv dl$ je měrné teplo vyměňované mezi soustavou a okolím, vidíme, že FP1 jsou doprovázeny nenulovou výměnou tepla mezi soustavou a okolím. Teplota Θ je vždy $\Theta > 0$. Proto, klesá-li entropie soustavy, pak soustavě teplo q musíme odebrat, roste-li entropie soustavy, musíme soustavě teplo dodávat.

D3.2-10 Vyměňované teplo $q \equiv l$ mezi soustavou a okolím nazýváme latentním (fázovým) teplem, u skupenských přechodů pak skupenským teplem. (Pro konkrétní skupenské změny se definují měrná tepla dané skupenské změny, viz. D3.2-12 a D3.2-16.)

Vztah mezi velikostí vyměňovaného latentního tepla l , změnou měrného objemu $v^{(1)}$ před fázovou změnou a $v^{(2)}$ po fázové změně soustavy, absolutní teplotou Θ a změnou tlaku dp připadající na jednotkovou změnu teploty $d\Theta$ je

$$\frac{l}{(v^{(2)} - v^{(1)}) \Theta} = \frac{dp}{d\Theta} \quad ; \quad (3.2-7)$$

to je tzv. Clausiova a Clapeyronova rovnice.

D3.2-11 Fázové přechody druhého druhu (FP2) jsou takové fázové změny, během kterých se měrný objem v a měrná entropie soustavy s mění spojitě. (Příkladem FP2 je přechod železa ze stavu feromagnetického do stavu paramagnetického.)

Při FP2 nedochází k výměně latentního tepla mezi soustavou a jejím okolím. Mezi objemem v , tlakem p a teplotou Θ platí při FP2 tzv. Ehrenfestovy rovnice

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p}{-\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\Theta} \quad , \quad (3.2-8)$$

a

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{\Delta c_p}{\Theta \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p} \quad , \quad (3.2-9)$$

kde symbol Δ představuje rozdíl dané veličiny před fázovou změnou a po fázové změně a c_p je měrná tepelná kapacita při stálém tlaku.

D3.2-12 Změna kapalného skupenství ve skupenství plynné (skupenská změna kapalina \rightarrow pára je zde fázovou změnou) se nazývá vypařování. Opačný proces (přeměna páry v kapalinu) je kondenzace.

D3.2-13 Množství tepla dodaného 1 kg kapaliny, aby se změnila v nasycenou páru o téže teplotě, se nazývá měrné teplo výparné. Obdobně je možno mluvit o měrném teple kondenzace.

D3.2-14 Množina rovnovážných stavů přechodu kapalina \rightarrow nasycená pára se nazývá křivka nasycených par.

D3.2-15 Vypařování, které se děje za podmínky, že vnější tlak nad soustavou je právě roven tlaku nasycených par nad soustavou, se nazývá bod varu. (Bod varu je jedním ze stavů na křivce nasycených par.)

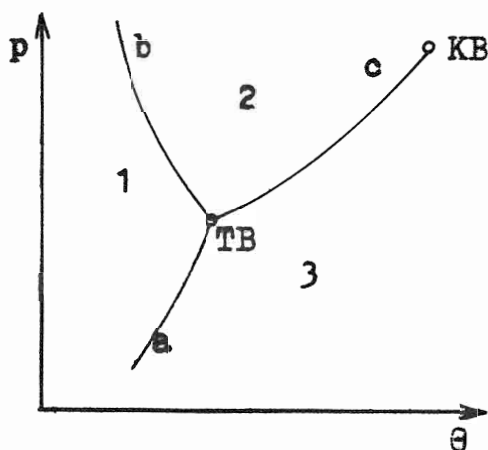
D3.2-16 Tání je fázový přechod (skupenská změna), při které látka pevného skupenství přechází do skupenství kapalného. Opačný přechod, tj. z kapalného do pevného skupenství se nazývá tuhnutí.

D3.2-17 Množství tepla, které si pevná látka o hmotnosti 1 kg vymění se svým okolím, aby přešla za téže teploty do skupenství kapalného, se nazývá měrným teplem tání. Při opačné skupenské změně mluvíme o měrném teple tuhnutí.

Budeme předpokládat, že měrné teplo výparné je až na znamení rovno měrnému teple kondenzace a velikost měrného tepla tání je rovna velikosti měrného tepla tuhnutí.

D3.2-18 Skupenská změna, při které pevná látka přechází do skupenství plynného, se nazývá sublimace. Měrné teplo příslušné této skupenské změně se nazývá měrné teplo sublimační.

D3.2-19 Diagram zobrazující křivku rovnovážných stavů přechodu z jednoho skupenství do jiného, se nazývá rovnovážný nebo také fázový diagram.



obr.O3.2-1 Rovnovážený diagram

Rovnovážený diagram jednosložkového systému v proměnných (Θ, p) má obecně tři větve (viz obrázek O3.2-1). V oblasti 1 se nachází látka ve skupenství (ve fázi) pevném, v oblasti 2 jde o kapalinu a v oblasti 3 je látka ve skupenství plynném. Křivka a je křivkou sublimační, b je křivkou tání a c křivkou nasycených par. Všechny tři křivky se protínají v tzv. trojném bodě TB, křivka nasycených par končí v tzv. kritickém bodě KB.

Poznámka: Často se měrná tepla skupenských změn označují indexy podle oblasti počáteční fáze a konečné fáze. Tak např. měrné teplo výparné se označuje l_{23} , měrné teplo tání l_{12} , sublimace l_{13} a pod.

D3.2-20 Roztok je soustava obsahující nejméně dvě složky: rozpouštědlo a rozpuštěnou látku.

B.Příklady

P3.2-1 Vypočítejte změnu vnitřní energie a entropie van der Waalsova plynu. Předpokládejte, že soustava obsahuje látkové množství n molů plynu.

Řešení: Vnitřní energie U reálného plynu je funkcí teploty Θ a objemu V soustavy

$$U = U(\Theta, V) \quad .$$

Diferenciální přírůstek vnitřní energie U je možno tedy napsat jako diferenciální formu v proměnných Θ, V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta dV \quad .$$

První člen na pravé straně rovnice však představuje tepelnou kapacitu soustavy K_V (viz (2.1-19)), druhý člen vyjádříme podle vztahu (2.3-8)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V - p \quad ,$$

což plyne jako důsledek vlastnosti úplného diferenciálu entropie.

Dostáváme

$$dU = K_V d\Theta + \left(\Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V - p \right) dV \quad .$$

Tento vztah platí pro libovolný homogenní chemický systém. Protože se jedná o plyn řídicí se stavovou rovnicí van der Waalsovou, můžeme za tlak p a jeho parciální derivaci podle teploty Θ dosadit

$$p = \frac{n R \Theta}{V - n b} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V = \frac{n R}{V - n b} \quad ,$$

takže dostáváme

$$dU = K_V d\Theta + \left[\left(\frac{n^2 a}{V^2} - \frac{n R \Theta}{V - n b} \right) + \Theta \frac{n R}{V - n b} \right] dV \quad ,$$

po úpravě pak

$$dU = K_V d\Theta + \frac{n^2 a}{V^2} dV \quad . \quad (3.2-10)$$

Vnitřní energii dostaneme integrací (3.2-10)

$$U = \int K_V d\Theta - \frac{n^2 a}{V} \quad .$$

Pro reálný plyn řídící se stavovou rovnicí (3.2-1) je tepelná kapacita K_V obecně funkcí teploty Θ . Pro případ, že bychom mohli K_V brát jako konstantu (např. v malém rozmezí teploty Θ), bychom dostali

$$U = K_V \Theta - \frac{n^2 a}{V} + U_0 \quad .$$

Změnu entropie dS vypočteme použitím definičního vztahu (2.3-6) $dS = dQ / \Theta$, vyjádřením přírůstku tepla $dQ = dU + p dV$, následným dosazením za diferenciál dU výrazu (3.2-10) a vypočtením tlaku p z rovnice (3.2-1). Po úpravě dostaneme

$$dS = K_V \frac{d\Theta}{\Theta} + n R \frac{dV}{V - n b} \quad . \quad (3.2-11)$$

P3.2-2 Určete podmínky, za jakých platí pro plyn popsáný van der Waalsovou stavovou rovnicí Mayerův vztah

$$C_p - C_V = R \quad .$$

Řešení: Pro homogenní chemický systém platí pro rozdíl tepelných kapacit vztah (2.1 - 34)(viz příklad P2.1-8)

$$C_p - C_V = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p \quad .$$

Je-li tímto systémem plyn popsáný van der Waalsovou stavovou rovnicí, pak vyjádřením partiálních derivací

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V$$

a použitím rovnice (3.2-1), bychom mohli výraz pro $C_p - C_V$ dále upravit. Protože z rovnice (3.2-1) plyne

$$p = \frac{R \Theta}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad ,$$

je

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V = \frac{R}{V_m - b} \quad .$$

Parciální derivaci $(\partial V / \partial \Theta)_p$ však není tak snadné vypočítat, protože vyjádření funkce $V = V(\Theta, p)$ vede na kubickou rovnici. Proto vypočteme nejprve převrácenou

hodnotu této parciální derivace, tj. $(\partial\Theta / \partial V)_p$. Tak budeme řešit problém, čemu se rovná

$$C_p - C_V = \frac{\Theta R}{V_m - b} \left(\frac{\partial\Theta}{\partial V} \right)^{-1} \quad (3.2-12)$$

Z rovnice (3.2-1) nyní vyjádříme závislost $\Theta = \Theta(p, V)$ ve tvaru

$$\Theta = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) \quad ;$$

pak

$$\left(\frac{\partial\Theta}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) - \frac{2a(V_m - b)}{V_m^3} \right] \quad ,$$

odkud

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = \frac{R(V_m - b) V_m^3}{R \Theta V_m^3 - 2a(V_m - b)^2} \quad .$$

Dosadíme-li tento výraz do (3.2-12) a upravíme, dostaneme

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - 2a(V_m - b)^2 / (\Theta R V_m^3)} \quad (3.2-13)$$

Řešíme problém, za jakých podmínek se pravá strana rovnice (3.2-13) rovná univerzální plynové konstantě R . Je to v tom případě, když $a = 0$.

P3.2-3 Určete rovnici vratné adiabaty pro látkové množství 1 mol plynu, který se řídí stavovou rovnicí van der Waalsovou a pro který můžete předpokládat, že má v dané oblasti teplot konstantní tepelnou kapacitu.

Řešení: Pro látkové množství 1 mol je podle (3.2-11) diferenciál entropie roven

$$dS = C_V \frac{d\Theta}{\Theta} + R \frac{dV}{V - b} \quad .$$

Integrací (C_V považujeme za konstantní) a úpravou dostaneme

$$S = C_V \ln\Theta + R \ln(V - b) + S_0 \quad , \quad (3.2-14)$$

kde S_0 je integrační konstanta. Kvasistatický adiabatický děj je izentropický, takže

$$C_V \ln\Theta + R \ln(V - b) = k_1 \quad ,$$

kde k_1 je konstanta, což můžeme dále upravit

$$\ln [\Theta^{C_V} (V - b)^R] = k_1 \quad .$$

Odlogaritmováním a odmocněním pak přejdeme k výrazu

$$\Theta (V - b)^{\frac{R}{C_V}} = k_2 \quad . \quad (3.2-15)$$

Poznámka: Pro adiabatou ideálního plynu jsme odvodili vztah (2.1-15)

$$\Theta V^{\kappa-1} = konst \quad ,$$

kde $\kappa = C_p / C_V$ a molární tepelné kapacity C_p, C_V jsou vázány Mayerovým vztahem

$$C_p - C_V = R \quad .$$

Pro reálný plyn Mayerův vztah obecně neplatí. Pouze za podmínky, že v rovnici (3.2 - 1) je $a = 0$ (viz příklad P3.2-2) platí i pro van der Waalsův plyn $C_p - C_V = R$. Potom rovnici (3.2-15) můžeme psát ve tvaru

$$\Theta(V - b)^{\kappa-1} = k_2 \quad . \quad (3.2-16)$$

P3.2-4 Zcela uzavřenou nádobku, jejíž objem je $V_1 = 15 \text{ cm}^3$, máme naplnit při teplotě $\vartheta_1 = 18^\circ\text{C}$ jistým objemem vody V_0 tak, aby při zvýšení teploty v nádobě na kritickou teplotu vody byl v nádobě právě kritický tlak p_K . Vzduch je při plnění nádoby zcela vyčerpán. Určete objem V_0 . Kritická teplota vody je $\vartheta_K = 374^\circ\text{C}$, kritický tlak $p_K = 22,11 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, hustota vody při 18°C je $\varrho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Předpokládejte, že voda se jak v kapalném tak i plynném skupenství řídí stavovou rovnicí van der Waalsovou.

Řešení: Látkové množství n vody zaujímá při teplotě $\vartheta_1 = 18^\circ\text{C}$ hledaný objem V_0 , pro který platí

$$V_0 = n V_{m,18} \quad , \quad (3.2-17)$$

kde $V_{m,18}$ je objem jednoho molu při dané teplotě $\vartheta_1 = 18^\circ\text{C}$. Objem $V_{m,18}$ určíme pomocí molární hmotnosti M_m vody a její hustoty ϱ při téže teplotě

$$V_{m,18} = \frac{M_m}{\varrho} \quad .$$

Pak tedy

$$V_0 = n \frac{M_m}{\varrho} \quad . \quad (3.2-18)$$

Látkové množství n , které v kritickém bodě zaujímá objem V_1 , je

$$n = \frac{V_1}{V_K} \quad , \quad (3.2-19)$$

kde V_K je kritický objem vody, pro který platí podle jednoho ze vztahů (3.2-5) $V_K = 3b$. Konstantu b můžeme určit ze známých hodnot pro kritický tlak a kritickou teplotu opět použitím vztahů (3.2-5). Podíl

$$\frac{p_K}{\Theta_K} = \frac{R}{8b} \quad ,$$

takže

$$V_K = \frac{3 R \Theta_K}{8 p_K} \quad , \quad (3.2-20)$$

což dosazeno do rovnice (3.2-19) a posléze do (3.2-18) dává výraz pro hledaný objem V_0 ;

$$V_0 = \frac{8 p_K V_1 M_m}{3 R \Theta_K \rho} = \frac{8 \cdot 22,11 \cdot 10^6 \cdot 15 \cdot 18}{3 \cdot 8,314 \cdot 647 \cdot 1} \text{ cm}^3 = 2,96 \text{ cm}^3 \quad .$$

P3.2-5 Určete práci potřebnou k izotermické změně objemu z hodnoty V_1 na hodnotu V_2 van der Waalsova plynu.

Řešení: Práce W homogenní chemické soustavy při změně objemu z hodnoty V_1 na hodnotu V_2 je

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad . \quad (3.2-21)$$

Tlak p je možno vyjádřit ze stavové rovnice (3.2-2)

$$p = \frac{n R \Theta}{V - n b} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad .$$

Pro izotermický děj je $\Theta = \Theta_0 = konst$ a tedy po dosazení do (3.2-21) dostáváme

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{n R \Theta_0}{V - n b} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV$$

a dále pak

$$W = n R \Theta_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V - n b} - n^2 a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \quad . \quad (3.2-22)$$

Zavedeme-li substituci $V - n b = x$, pak $dV = dx$, $x_1 = V_1 - n b$, $x_2 = V_2 - n b$ a rovnice (3.2-22) má řešení

$$\begin{aligned} W &= n R \Theta_0 \left[\ln x \right]_{x_1}^{x_2} + n^2 a \left[\frac{1}{V} \right]_{V_1}^{V_2} = \\ &= n R \Theta_0 \ln \frac{V_2 - n b}{V_1 - n b} + n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad . \quad (3.2-23) \end{aligned}$$

To je hledaný výraz pro práci této soustavy. Půjde-li o expanzi, kdy $V_2 > V_1$, bude první sčítanec na pravé straně kladný (předpokládáme $V \gg n b$), ale druhý sčítanec bude záporný. Výsledná práce pak závisí na hodnotě rozdílu obou sčítanců.

P3.2-6 Vypočítejte měrné teplo l_{23} varu vody při teplotě $\Theta = 373$ K. Měrný objem vody při 100 °C je $v_2 = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, měrný objem nasycené páry je $v_3 = 1674 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Řešení: Jedná se o skupenskou změnu, a to vypařování při bodu varu. Vztah, který udává do souvislosti měrné teplo l_{23} s teplotou Θ a změnou měrného objemu v je Clausiova a Clapeyronova rovnice (3.2-7). Konkrétní tvar rovnice pro náš problém je

$$\frac{l_{23}}{(v_3 - v_2) \Theta} = \frac{dp}{d\Theta} \quad , \quad (3.2-24)$$

ze které vypočítáme měrné teplo varu vody

$$l_{23} \equiv l_v = (v_3 - v_2) \Theta \frac{dp}{d\Theta} \quad . \quad (3.2-25)$$

Na pravé straně (3.2-25) je dosud neurčený člen $dp/d\Theta$, který představuje přírůstek tlaku při změně o jeden stupeň teploty. Hodnotu přírůstku určíme z tabulky, představující hodnoty tlaku p nasycených par vody při dané teplotě ϑ . Budeme brát, že

$$\begin{aligned} \text{při teplotě } \vartheta = 90 \text{ }^\circ\text{C} & \quad \text{je } p = 0,7 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad , \\ \text{při teplotě } \vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C} & \quad \text{je } p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad , \\ \text{při teplotě } \vartheta = 110 \text{ }^\circ\text{C} & \quad \text{je } p = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Pa} \quad . \end{aligned}$$

Odtud dostáváme, že průměrný přírůstek tlaku na 1 K v tomto oboru je

$$\frac{dp}{d\Theta} = 36,66 \cdot 10^2 \text{ Pa.K}^{-1} \quad .$$

Po dosazení hodnot do rovnice (3.2-25) dostáváme

$$l_v = (1674 - 1) \cdot 10^{-6} \cdot 373 \cdot 36,66 \cdot 10^2 \text{ J.kg}^{-1} \quad ,$$

takže

$$l_v = 22,9 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1} \quad .$$

P3.2-7 Určete změnu teploty tání ledu v závislosti na změně tlaku v okolí $0 \text{ }^\circ\text{C}$, víte-li, že měrný objem vody v kapalném skupenství (v kapalně fázi) je $v_2 = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ledu je $v_1 = 1,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a měrné skupenské teplo tání ledu je $l_{12} = 333,69 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Řešení: Změnu $d\Theta_{12} / dp$ určíme z Clausiovy a Clapeyronovy rovnice, odkud dostáváme

$$\frac{d\Theta_{12}}{dp} = \frac{\Theta_{12} (v_2 - v_1)}{l_{12}} = \frac{273,15 \cdot (1 - 1,09) \cdot 10^{-3}}{333,69 \cdot 10^3} \text{ K.kPa}^{-1} = -7,3 \cdot 10^{-8} \text{ K.kPa}^{-1} \quad .$$

Hodnota vyšla záporná, což znamená, že s rostoucím tlakem bod tání ledu klesá.

P3.2-8 Změna entropie 1 molu (tedy molární změna) ledu při roztání, které probíhá za normálních podmínek, je $\Delta S_m = 22,2 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. O kolik se změní teplota tání ledu, jestliže vnější tlak $p = 10^5 \text{ Pa}$ se zdvojnásobí? Hustota vody ve skupenství kapalném při teplotě $0 \text{ }^\circ\text{C}$ je $\varrho_2 = 999,84 \text{ kg.m}^{-3}$, hustota ledu při téže teplotě je $\varrho_1 = 917 \text{ kg.m}^{-3}$.

Řešení: Změnu teploty tání v závislosti na změně tlaku určíme z Clausiovy a Clapeyrovovy rovnice (3.2-7), odkud plyne

$$d\Theta = \frac{\Theta_0 (v_2 - v_1) dp}{l_{12}} ,$$

kde teplota $\Theta_0 = 273,15$ K je teplota tání ledu, $l_{12} \equiv l_t$ je měrné teplo tání. Budeme-li v uvedené oblasti změn uvažovat, že závislost teploty $\Theta = \Theta(p)$ je lineární, můžeme psát

$$\Delta\Theta = \frac{\Theta_0 (v_2 - v_1) \Delta p}{l_t} . \quad (3.2-26)$$

Měrné teplo l_t určíme pomocí známé hodnoty změny entropie. Z definice přírůstku entropie (2.3-6)

$$dS = \frac{dQ}{\Theta}$$

plyne integrací

$$\Delta S = \frac{l_t}{\Theta_0} . \quad (3.2-27)$$

Rovnici (3.2-26) můžeme napsat

$$\Delta\Theta = \frac{(v_2 - v_1) \Delta p}{\Delta S} . \quad (3.2-28)$$

Ve vztahu (3.2-27) je na pravé straně měrná veličina, a proto i změna entropie ΔS je změnou měrné entropie, tj. entropie vztažené na jednotku hmotnosti. Je-li v soustavě obsaženo látkové množství n o celkové hmotnosti m pak platí

$$m \Delta S = n \Delta S_m ,$$

kde ΔS_m je naopak změna molární entropie, takže

$$\Delta S = \frac{n}{m} \Delta S_m . \quad (3.2-29)$$

Podle definice D3.1-8 a vztahu (3.1-4) je podíl $n/m = M_m^{-1}$, a tedy vztah (3.2-29) přepíšeme na tvar

$$\Delta S = M_m^{-1} \Delta S_m .$$

Molární hmotnost vody je $M_m = 18 \text{ g.mol}^{-1}$. Rovnice (3.2-28) pak má tvar

$$\Delta\Theta = \frac{M_m (v_2 - v_1) \Delta p}{\Delta S_m} .$$

Ze známých hustot ρ určíme příslušné měrné objemy:

$$v_1 = \frac{1}{\rho_1} = \frac{1}{917} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} ,$$

$$v_2 = \frac{1}{\rho_2} = \frac{1}{999,84} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} .$$

Pro změnu teploty tak po dosazení dostáváme výraz

$$\Delta\Theta = \frac{18 \cdot 10^3 \cdot (1,00 \cdot 10^{-3} - 1,09 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^5}{22,2} \text{ K} = -7,3 \cdot 10^{-3} \text{ K} .$$

To je ve shodě se známým jevem, že s rostoucím tlakem teplota tání ledu klesá i s výsledkem příkladu (P3.2-7) .

P3.2-9 Ukažte, že pro van der Waalsův plyn je molární teplo C_V nezávislé na objemu. Zobecněte výsledek.

[$(\partial K_V(\Theta, V) / (\partial V))_{\Theta} = 0$ platí pro každý chemický systém, pro který tlak je lineární funkcí teploty Θ .]

P3.2-10 Odvoďte výraz pro rozdíl molárních tepel $C_p - C_V$ a vypočítejte jeho hodnotu pro oxid uhličitý. Předpokládejte, že se plyn řídí rovnicí van der Waalsovou. Výsledek porovnejte s tabulkovými hodnotami.

P3.2-11 Dusík, jehož hmotnost je 28 g, je na počátku v normálních podmínkách. Pak ho izotermicky stlačíme na 1/10 původního objemu. Vypočítejte práci W při tomto stlačení, předpokládáte-li, že se dusík řídí stavovou rovnicí van der Waalsovou.

$$[W = -5,12 \text{ kJ}]$$

P3.2-12 Vypočítejte změnu teploty van der Waalsova plynu při jeho adiabatické expanzi do vakua. (Jedná se o Gay-Lussacův pokus provedený s plynem řídícím se stavovou rovnicí van der Waalsovou.) Molekulové teplo C_V považujte za nezávislé na teplotě.

$$[\Theta_2 - \Theta_1 = \frac{n^2 a}{K_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)]$$

P3.2-13 Vypočítejte změnu teploty van der Waalsova plynu při jeho vratné adiabatické expanzi z objemu V_1 na objem V_2 . Molekulové teplo považujte za nezávislé na teplotě.

$$[\Theta_2 - \Theta_1 = \Theta_1 \left\{ \left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b} \right)^{\frac{R}{C_V}} - 1 \right\}]$$

P3.2-14 Při Jouleově a Thomsonově pokusu se plyn adiabaticky rozeplul z objemu V_1 na objem V_2 . Těmto objemům přísluší tlaky p_1, p_2 . Vypočítejte, jak se při tom změnila teplota plynu, řídí-li se plyn stavovou rovnicí van der Waalsovou, ve které je

- a) $a = 0$ b) $b = 0$ c) $a \neq 0, b \neq 0$

$$[\text{Pro } n=1 \text{ a) } \Theta_2 - \Theta_1 = -b(p_2 - p_1)/(C_V + R)]$$

$$\text{b) } \Theta_2 - \Theta_1 = \frac{2a}{(C_V + R)} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

c) pro malé tlaky

$$\Theta_2 - \Theta_1 = \frac{1}{(C_V + R)} \left(b - \frac{2a}{R\theta} \right) (p_2 - p_1)]$$

P3.2-15 Určete podmínky, při kterých pro chemický systém adiabata splývá s izotermou.

$$[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta = 0]$$

P3.2-16 Vysvětlete výhody použití tlakového hrnce při vaření.

P3.2-17 Použitím Clausiovy a Clapeyronovy rovnice zdůvodněte fakt, že s rostoucím tlakem bod tání ledu klesá.

P3.2-18 Použitím Clausiovy a Clapeyronovy rovnice vysvětlete, proč v horách (ve vyšší nadmořské výšce) dosáhnete bodu varu vody dříve než v nížinách.

P3.2-19 Vypočítejte, při jakém tlaku p vře voda za teploty 99°C , znáte-li skupenské teplo varu vody $l_v = 2255,51 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ a hustoty kapalně a plynně fáze vody za této teploty $\rho_{\text{pára}} = 0,5977 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho_{\text{kapalina}} = 958,35 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tlak nasycených par při teplotě 100°C je $p_{100} = 101,3 \text{ kPa}$.

$$[p = 97,67 \text{ kPa}]$$

P3.2-20 Je známo, že táním se objem ledu zmenšuje. Vypočítejte, o kolik procent je větší objem ledu než objem roztáté vody, jestliže zvýšení tlaku o 10^5 Pa vyvolá u ledu pokles teplot tání o $0,0075 \text{ K}$.

$$[9,2 \text{ \%}]$$

P3.2-21 Nasycená vodní pára se vratným adiabatickým dějem rozpíná z teploty Θ_1 na teplotu Θ_2 a při tom její část zkapalní. Vypočítejte, v jakém poměru je hmotnost zkondenzované vody m k celkové hmotnosti M směsi voda + nasycená vodní pára, znáte-li měrná skupenská tepla vypařování l_1, l_2 , odpovídající teplotám Θ_1, Θ_2 , a měrnou tepelnou kapacitu c vody.

$$\left[\frac{m}{M} = 1 - \frac{l_1 \Theta_2}{l_2 \Theta_1} - c \frac{\Theta_2}{l_2} \ln \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \right]$$

P3.2-22 Z Clausiovy a Clapeyronovy rovnice odvoďte vztah pro závislost tlaku p nasycené páry nějaké kapaliny na teplotě Θ . Předpokládejte, že měrný objem páry je mnohem větší než měrný objem vypařené kapaliny a měrné teplo výparné l_{23} při malých změnách v okolí teploty Θ_0 za tlaku p_0 je konstantní. Uvažujte jednotkovou hmotnost soustavy.

$$[p = B \exp(-l_{23}/n R \Theta), \text{ kde } B = p_0 \exp(l_{23}/n R \Theta_0)]$$

Literatura

- [1] MARŠÁK Zl.: Termodynamika a statistická fyzika, ČVUT, Praha 1991
- [2] SVOBODA E., BAKULE R.: Molekulová fyzika, Academia, Praha 1992
- [3] BROŽ Jar., ROSKOVEC Vl.,VALOUCH Mil.: Fyzikální a matematické tabulky, SNTL, Praha 1980
- [4] Fyzika pro II. ročník gymnázií, SPN, Praha 1985
- [5] GINZBURG V.L., LEVIN L.M. a kol.: Sběrka příkladů z fyziky II., ČSAV, Praha 1953
- [6] SACHAROV D.I., KOSMINKOV I.S.: Sběrka úloh z fyziky, ČSAV, Praha 1953
- [7] FRIŠ S.E., TIMOREVA A.V.: Kurs fyziky I., ČSAV, Praha 1953
- [8] ROLLER D.E., BLUM R.: Physics I, Holden Day, San Francisco 1981
- [9] TIPLER P.A.: Physics I., Worth Publishers, Inc., N.York 1982
- [10] KVASNICA J.: Termodynamika, SNTL-SVTL, Praha 1965
- [11] BROŽ Jar., ROTTER M.: Příklady z molekulové fyziky a termiky, SPN, Praha 1980