

+ $p(dV)_r$. Pomocou prvého z týchto vzťahov pre tepelnú kapacitu zvoleného množstva látky za stáleho objemu ako funkciu jej stavu dostávame výraz

$$C_r = \frac{(dQ)_r}{dT} = \frac{(dU)_r}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_r \quad (2)$$

lebo vnútorná energia určitého množstva látky jej teplotou a objemom je úplne určená.

Aby sme mohli odvodiť podobný vzorec pre tepelnú kapacitu za stáleho tlaku C_p , musíme najprv zaviesť do svojich úvah ďalšiu termodynamickú funkciu tiež len stavu látky. Touto funkciou je tzv. *entalpia*, definovaná vzorcom

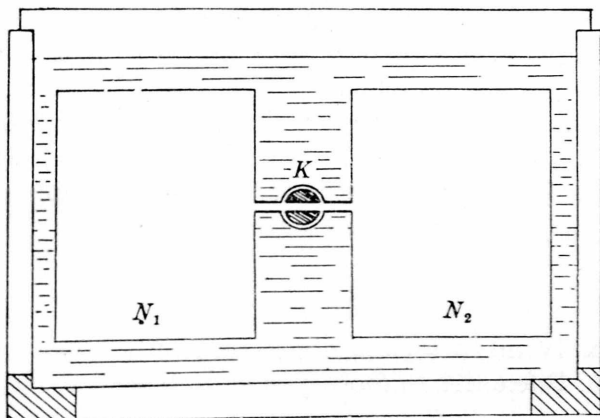
$$H = U + pV \quad (3)$$

v ktorom U je vnútorná energia, p tlak a V objem daného množstva látky alebo sústavy látok.

Diferencovaním rovnice (3) za stáleho tlaku dostávame $(dH)_p = (dU)_p + p(dV)_p = (dQ)_p - p(dV)_p + p(dV)_p = (dQ)_p$. Preto

$$C_p = \frac{(dQ)_p}{dT} = \frac{(dH)_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

lebo stav látky a teda aj jej entalpia v jej niektorom skupenstve je tlakom a teplotou tiež úplne určená.



Obr. 12.4

12.7. Niekoľko vzťahov platných pre ideálny plyn. Vnútorná energia každej látky, keďže je jej stavovou funkciou, závisí vo všeobecnosti od jej teploty aj od jej objemu. Že vnútorná energia plynu závisí od jeho teploty, vyplýva už zo vzorca (12.6.2), ktorý vyjadruje jeho tepelnú kapacitu za stáleho objemu.

Či vnútorná energia plynu závisí aj od jeho objemu, to skúšal Gay-Lussac pomocou tohto pokusu: Dve nádoby N_1 a N_2 (obr. 12.4) boli spojené pomocou trubice s kohútom K . V jednej z nich bol stlačený plyn, druhá bola vyčerpaná a obidve boli ponorené do kalorimetra s vodou. Po otvorení kohúta polovica plynu prešla do pôvodne prázdnej nádoby, čím sa objem plynu zväčšil na hodnotu dvojnásobnú. Pretože sa pri tejto expanzii teplota vody v kalorimetri pozorovateľne nezmenila a plyn proti vonkajším silám nijakú prácu nekonal, pre zmenu vnútornej energie plynu pri zväčšení jeho objemu za stálej teploty podľa rovnice (12.5.4) vychádza:

$$\Delta U = \Delta A + \Delta Q = -\Delta A' + \Delta Q = 0$$

Podľa tohto výsledku vnútorná energia plynu je od jeho objemu, aspoň prakticky, nezávislá. Pri neskorších presnejších meraniach, čiastočne aj inakšie upravených, sa však zistilo, že pri väčšine plynov pri takejto expanzii nastáva veľmi malé ochladenie, pri vodíku malé ohriatie. V skutočnosti teda vnútorná energia plynov v malej miere závisí aj od ich objemu, a preto aj od ich tlaku. Je to podobné chovanie ako v prípade Boylovho zákona, od ktorého skutočné plyny javia tiež malé odchýlky. Aby sme nemuseli k týmto odchýlkám prizeráť, opierame sa pri niektorých termodynamických úvahách a výpočtoch o predstavu abstraktného ideálneho plynu, ktorému prisudzujeme tieto vlastnosti:

1. *súčin tlaku a objemu ideálneho plynu závisí len od jeho teploty,*
2. *vnútorná energia ideálneho plynu závisí tiež len od jeho teploty.*

Skutočné plyny majú síce vlastnosti od vlastností ideálneho plynu odlišné, avšak odchýlky sú obyčajne malé a tým menšie, čím je teplota plynu vyššia a jeho tlak nižší. Výsledky získané použitím predstavy ideálneho plynu sú preto, najmä v technickej praxi, skoro vždy upotrebitelné.

V dôsledku svojej prvej vlastnosti ideálny plyn spĺňa dokonale stavovú rovnicu

$$pV = nRT \quad (1)$$

v ktorej T je Kelvinova teplota ním stanovená a ostatné symboly majú obvyklý význam. Diferenciál vnútornej energie akejkoľvek látky je:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + C_v dT$$

Pretože vnútorná energia ideálneho plynu od jeho objemu nezávisí, pri ideálnom plyne je $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ a

$$dU = C_v dT \quad (2)$$

Ohrievajme 1 grammolekulu ideálneho plynu za stáleho tlaku. Teplo pritom prijímané je $(dQ)_p = (dU)_p + dA' = C_v dT + p dV$, lebo podľa vzorca (2) pri ideálnom plyne sa dU vždy rovná $C_v dT$. Zo stavovej rovnice vyplýva:

$$p dV + V dp = R dT \quad (3)$$

Pri konštantnom tlaku je teda $p dV = R dT$, takže

$$(dQ)_p = C_v dT + R dT = (C_v + R) dT$$

alebo

$$C_p = \frac{(dQ)_p}{dT} = C_v + R \quad (4)$$

Vzorec (4) je tzv. *Mayerov vzťah*.

Dej, pri ktorom je látka tepelne izolovaná od svojho okolia, nazýva sa *adiabatickým*. Pri adiabatickom deji plyn teda teplo od svojho okolia ani neprijíma, ani teplo nevydáva, takže pri takomto deji je $dQ = 0$. Podľa rovnice $dQ = C_v dT + p dV$ pri adiabatických zmenách stavu ideálneho plynu je preto

$$C_v dT + p dV = 0$$

Vyjadrením diferenciálu teploty dT podľa rovnice (3) dostávame z tohto vzťahu rovnicu

$$C_v(p dV + V dp) \frac{1}{R} + p dV = 0$$

a po úprave rovnicu

$$(C_v + R) \frac{dV}{V} + C_v \frac{dp}{p} = 0$$

Za účelom jej zjednodušenia zavedme podiel $\kappa = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v}$, ktorý sa nazýva *Poissonovou konštantou*. Dostávame potom už prehľadnú rovnicu

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

z ktorej integráciou vyplýva:

$$\kappa \ln V + \ln p = \ln k$$

alebo

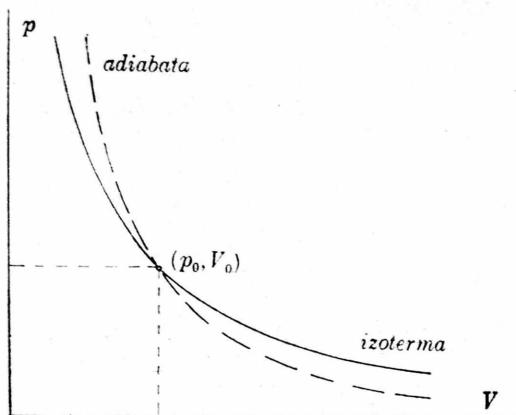
$$pV^\kappa = \text{const} = p_0 V_0^\kappa \quad (5)$$

Rovnica (5) nazýva sa *rovnica Poissonovou*. Udáva závislosť tlaku plynu od jeho objemu pri adiabatických zmenách jeho stavu.

Vzťah Boylov $pV = \text{const}$, platný pre deje izotermické, a vzťah Poissonov $pV^\kappa = \text{const}$, platný pre deje adiabatické, možno graficky znázorniť v systéme $p - V$ (obr. 12.5). Izotermy sú pritom rovnostranné hyperboly, adiabaty majú však strmší priebeh ako izotermy ($\kappa > 1$).

Z rovnice $C_v dT + p dV = 0$ tiež vyplýva, že pri adiabetickej expanzii teplota plynu klesá a pri kompresii stúpa.

12.8. Merné teplá pevných, kvapalných a plyných látok. Látky plyné nadobúdajú obdobné vlastnosti so stúpajúcou teplotou a klesajúcim tlakom. Látky pevné sa stávajú sebe podobnými pri nízkej teplote a vysokom tlaku.



Obr. 12.5

V takom stave ich objem a vnútorná energia sú málo závislé od teploty. Zavádzame preto aj pojem ideálnej pevnej látky, ktorej objem i vnútorná energia sú od teploty nezávislé. Ideálna pevná látka nejaví teda teplotnú rozťažnosť ani rozpínanosť a jej tepelná kapacita sa rovná tiež nule. Do stavu ideálnej pevnej látky privedieme skutočnú látku značným ochladením. Potrebné ochladenie je pri rozličných látkach rozličné; pomerne menšie je pri prvkoch i za obvyčajnej teploty pevných a s ma-

lou atómovou tiažou, napríklad B, C, Si. Merné teplo napríklad diamantu sa až asi do 60°K prakticky rovná nule.

Pri teplotách, pri ktorých pevné látky nejavia už vlastnosti ideálnej pevnej látky, javia predsa ešte obdobné chovanie. V tomto stave voláme ich *látkami skoro ideálne pevnými*. V skoro ideálnom stave

1. vnútorná energia látok pri stálom objeme je úmerná štvrtej mocnine ich absolútnej teploty,

$$U = aT^4 \quad (1)$$

takže

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 4aT^3 \quad (2)$$

2. ich objem sa zväčšuje prakticky úmerne so vzrastom ich vnútornej energie.

Tabuľka 12.1 obsahuje atómové teplá medi pri rozličných teplotách, pozorované C_v a počítané podľa vzorca $C_v' = 1,35 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$.