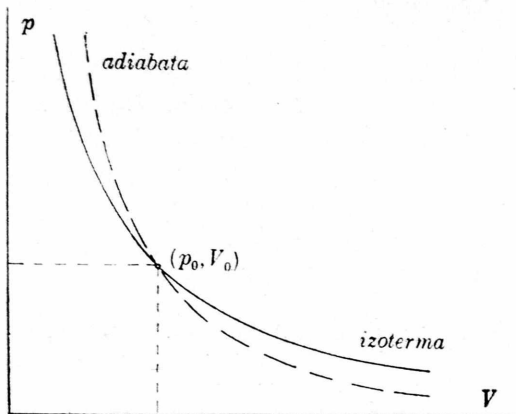


Vzťah Boylov $pV = \text{const}$, platný pre deje izotermické, a vzťah Poissonov $pV^\kappa = \text{const}$, platný pre deje adiabatické, možno graficky znázorniť v systéme $p - V$ (obr. 12.5). Izotermy sú pritom rovnostranné hyperboly, adiabaty majú však strmší priebeh ako izotermy ($\kappa > 1$).

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 štvrtjej 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 $C_v' = 1,35 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$.

Tabuľka 12.1

Atómové teploty medi pri nízkych teplotách

T	14,5	15,6	17,2	20,2	25,4 °K
C_e	0,040	0,051	0,069	0,115	0,234 cal/stupeň
C'_e	0,041	0,051	0,069	0,112	0,222 cal/stupeň

Jednoduchá závislosť rozmerov skoro dokonale pevnej látky od jej vnútornej energie je však len termodynamický dôsledok jej prvej vlastnosti, úmernosti jej vnútornej energie štvrtej mocniny absolútnej teploty. Dôkaz pre podradný význam tejto druhej vlastnosti telesa skoro ideálne pevného však vynecháme.

Teplota, až po ktorú sa pevné látky správajú ako skoro ideálne pevné, je pri rôznych látkach tiež rôzna. Všeobecne možno povedať len toľko, že je tým vyššia, čím je kryštalová štruktúra látok jednoduchšia. V teplotnom intervale, v ktorom majú pevné prvky vlastnosti látky skoro ideálne pevnej, rastie atómové teplo prvku s teplotou urýchlene, úmerne strefou mocninou abs. teploty, pri vyšších teplotách rastie však pomalšie a pri teplotách obyčajných nadobúda skoro pri všetkých prvkoch tú istú hodnotu, asi 6,2 cal/stupeň, ako to zistili Dulong a Petit už r. 1819.

Väčšie odchýlky od pravidla *Dulongovho* a *Petitovho* vykazujú za obyčajnej teploty len Be, B, C, Si a Al, menšie P, S a Ge. Merné teploty tých prvkov, ktoré za obyčajnej teploty splňujú pravidlo Dulongovo a Petitovo, menia sa pri tejto teplote len málo s teplotou, avšak pri veľmi nízkych teplotách merné teploty aj týchto prvkov sa začínajú znižovať, takže potom aj pri týchto prvkoch vznikajú odchýlky od pravidla Dulongovho a Petitovho. Podobne pri vyšších teplotách sú síce aj atómové teploty najľahších prvkov väčšie a bližšie sa k spomenutej už hodnote 6,2 cal/stupeň, zato však atómové teploty ostatných prvkov sú pri týchto teplotách už väčšie, atómové teplo volfrámu pri 1 300 °C je napríklad už 8,3 cal. Nemožno teda pravidlo Dulongovo a Petitovo pokladať ani za hraničné pravidlo, ktoré by bolo splnené pri teplotách dostatočne vysokých. Jeho platnosť je v každom ohľade len približná.

Molekulové teploty zlúčenín sa podľa *pravidla Neumannovho* a *Koppovho* rovnajú súčtu atómových teplot prvkov zlúčeniny skladajúcich. Pritom pri obyčajných teplotách za atómové teploty prvkov s malými atómovými hmotnosťami

treba brať hodnoty nižšie ako namerané, napríklad pre C 1,8, B 2,7, Si 3,8, H 2,4, O 4,0, S 5,4 cal/stupeň.

Hoci teda pri vyšších teplotách závislosť atómového tepla od teploty je vlastne pri každom prvku iná, predsa pri mnohých z nich možno vyjadriť túto závislosť rovnakým vzorcom

$$C_v = j \left(\frac{T}{T^*} \right) \quad (3)$$

kde T^* je tzv. *charakteristická teplota*. Takéto prvky nazývame jednoduchými pevnými látkami.

Pre závislosť atómových tepiel od teploty použitím *Maxwell—Boltzmanovej štatistiky* a *Planckovej kvantovej domnienky* odvodil Einstein vzorec uvedeného tvaru, ktorý i kvantitatívne dobre vystihuje skutočnosť.

Tabuľka 12.2

Atómové tepla prvkov pri 18 °C [cal/stupeň]

Prvok	At. hmotnosť	$C = \alpha c$ [cal/stupeň]	Prvok	At. hmotnosť	$C = \alpha c$ [cal/stupeň]
Be	9,02	3,60	Fe	55,84	6,20
B	10,82	2,32	Ni	58,69	6,22
C	12,00	1,44	Cu	63,57	5,78
Si	28,06	4,77	Zn	65,38	6,02
Al	26,97	5,77	Sn	118,20	6,41

V pevnom skupenstve sú atómy prvkov viazané na svoje rovnovážne polohy. Pri ohrievaní prvku za stáleho objemu priemerné vzájomné vzdialenosti jeho atómov sa nemôžu meniť, avšak ich oscilačné pohyby okolo rovnovážnych polôh sa stávajú intenzívnejšie. A. Einstein vyslovil predpoklad, že atómy prvku kmitajú pri každej teplote harmonicky s frekvenciou, ktorá nezávisí od teploty. Mala byť daná ich hmotou m a direkčnou silou b ich väzby na rovnovážnu polohu a určená vzorcom $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{b}{m}}$. Strednú hodnotu ich energie udáva potom vzorec (10.9.6), ktorý sme odvodili už v čl. 10.9 na str. 391

$$\epsilon = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \quad (4)$$

Podľa Plancka energia oscilujúceho atómu však nemôže byť akákoľvek, môže byť len celistvým násobkom súčinu $h\nu$, kde h je univerzálna tzv. *Planckova kvantová konštanta*, $h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ joule . s, teda $\epsilon_i = ih\nu$. Vo vzorci 4 sumácie nemôžeme preto nahradiť teraz integráciou, ale musíme vykonať sčítanie. Dostávame :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \frac{0 \cdot e^0 + 1 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + 3 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots}{e^0 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots} = \\
 &= \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + 2e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 3e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right)}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \\
 &= h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + 2e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 3e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right) \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = \\
 &= h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + 2e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 3e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots - e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 2e^{-\frac{2h\nu}{kT}} - \dots \right) = \\
 &= h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots \right) = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}
 \end{aligned}$$

Vzorec odvodený podľa Einsteina má platiť pre atóm, ktorý by mohol oscilovať len v priamke. Keďže však atóm v pevnej látke má tri stupne voľnosti, jeho stredná energia bude

$$\varepsilon = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

a energia celého gramatómu

$$U = N \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (5)$$

Označme výraz $\frac{h\nu}{k}$, ktorý má rozmer teploty, T^* a nazvime ho charakteristickou teplotou. Bude potom $h\nu = kT^*$ a

$$U = \frac{3NkT^*}{e^{\frac{T^*}{T}} - 1} = \frac{3RT^*}{e^{\frac{T^*}{T}} - 1} \quad (6)$$

alebo, ak podiel T^*/T označíme x ,

$$U = \frac{3RT^*}{e^x - 1} \quad (7)$$

Pri teplotách vysokých vzhľadom na charakteristickú teplotu je $x \cong 0$, takže $e^x \cong 1 + x$ a $U = 3RT$, teda $C_v = 3R = 5,958$ cal/deg. Pri každej teplote je však

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{-3RT^*e^x \cdot \left(\frac{-T^*}{T^2} \right)}{(e^x - 1)^2} = \frac{3Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (8)$$

Charakteristickú teplotu možno určiť pri každom prvku z priebehu experimentálne určenej závislosti jeho atómového tepla C_v od absolútnej teploty T a z tejto, podľa vzorca $T^* = \frac{h\nu}{k}$, môže sa určiť potom aj frekvencia ν . Takto vypočítané (charakteristické) teploty troch prvkov a frekvencie kmitania ich atómov v pevnom skupenstve sú uvedené v *tabuľke 12.3*.

Tabuľka 12.3

**Charakteristické teploty a frekvencie
kmitania atómov v pevnej látke**

Prvok	T^*	ν
C	1295 °K	$26,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
Cu	225 °K	$4,72 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
Pb	67 °K	$1,405 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

Relatívnu početnosť atómov v molekule, majúcich n kvánt energie, teda energiu $n h\nu$, udáva rovnica (10.5.4) na str. 380,

$$w = e^{\frac{\eta - \varepsilon_n}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{n h\nu}{kT}}}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2 h\nu}{kT}} + \dots} = e^{-\frac{n h\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = e^{-n x} (1 - e^{-x}) \quad (9)$$

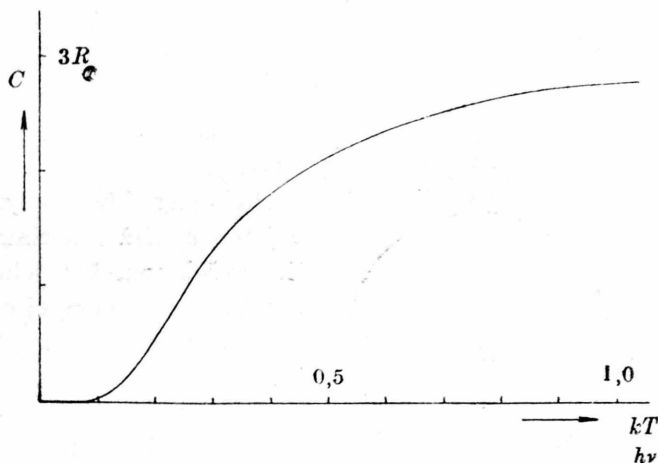
Podľa tohto vzorca vypočítané hodnoty relatívnej početnosti atómov v % s určitým kvantom energie $n h\nu$ udáva *tabuľka 12.4*.

Tabuľka 12.4

**Relatívna početnosť atómov pevného prvku s určitým násobkom
elementárneho kvanta energie**

n	C (diamant) $T^* = 1295 \text{ °K}$			Cu $T^* = 225 \text{ °K}$			Pb $T^* = 67 \text{ °K}$		
	$129,5^\circ$	$386,5^\circ$	1295°	75°	225°	900°	67°	268°	536°
0	99,995	95,00	63,3	95,00	63,3	22,1	63,3	22,1	11,7
1	0,004	4,75	23,3	4,75	23,3	17,2	23,3	17,2	10,35
2	—	0,23	8,6	0,23	8,6	13,4	8,6	13,4	9,12
3	—	0,01	3,1	0,01	3,1	10,45	3,1	10,45	8,04
4	—	—	1,2	—	1,2	8,1	1,2	8,1	7,10

Vzorec (8) vyjadruje dosť dobre závislosť atómového tepla C (a teda aj merného tepla) od absolútnej teploty, ako vidno z grafického znázornenia priebehu tejto funkcie na obr. 12.6. Podľa tohto vzorca v blízkosti absolútnej nuly atómové teplo prvku sa rovná nule. Pri vyšších teplotách stúpa najprv urýchlene, potom spomalene a pri dosiahnutí charakteristickej teploty $T^* = h\nu/k$ líši sa od svojej hraničnej hodnoty $3R = 5,96$ cal/deg už len o 7,9%. Podľa Einsteinovho vzorca (8) Dulongovo a Petitovo pravidlo platí teda pri každom prvku len pri teplotách vyšších, než je ich teplota charakteristická. Príčinou toho, že napriek tomu atómové teplá väčšiny prvkov v okolí obyčajných teplôt splňujú pravidlo Dulongovo a Petitovo, je okolnosť, že ich charakteristické teploty sú hlboko pod 0°C , napríklad charakteristická teplota olova je len 67°K .



Obr. 12.6

Podľa tu podanej teórie atómové teplá prvkov pri dostatočne vysokých teplotách majú byť asi $5,96$ cal/deg, avšak podľa Dulongovho a Petitovho pravidla sú $6,2$ cal/deg. Rozdiel má svoju príčinu v tom, že meraním sa určuje C_p , nie C_v .

Tabuľka 12.5

Merné teplá c kvapalín pri 18°C [cal/g . deg]

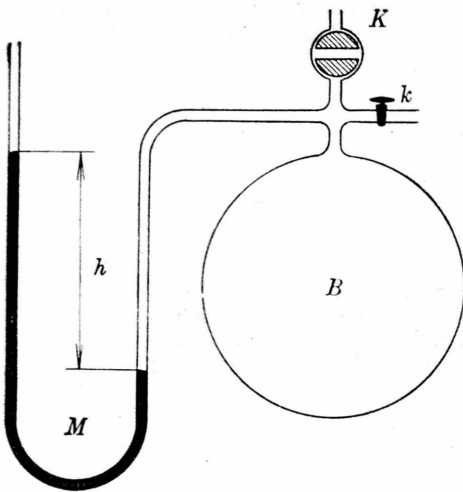
Kvapalina	c	Kvapalina	c
Ortuť	0,033	Petrolej	0,51
Sírouhlík	0,24	Éter	0,56
Benzén	0,41	Alkohol	0,58
Kys. octová	0,50	Voda	0,999

Merné teploty látok pevných sa najlepšie určujú pomocou kalorimetrov zmiešavacích. Na meranie merných teplot kvapalín, ktoré sa s teplotou len málo menia, lepšie sa však hodí kalorimeter elektrický. Príklady merných teplot kvapalín obsahuje *tabuľka 12.5*.

Je zaujímavé, že každá látka v kvapalnom skupenstve má pomerne najväčšie merné teplo, napríklad merné teplo ľadu je 0,50, vody 1,00 a vodnej pary (za stáleho objemu) 0,34 cal/g.

Merné teplo plynu za stáleho tlaku c_p možno ľahko určiť kalorimetricky, napríklad takto: Plyn za stáleho tlaku prúdi najprv v špirálovej trubici, ktorá je ponorená do vody teploty t_1 , a potom v podobnej, do kalorimetra vlozenej trubici, ktorá obsahuje vodu inej teploty t_2 . Zo zmeny tejto druhej teploty a z množstva plynu, ktorý prešiel cez kalorimeter, možno vypočítať c_p .

Určiť merné teplo plynu za stáleho objemu c_v tiež kalorimetricky prakticky však nemožno, lebo tepelná kapacita plynu v nejakej nádobe vzhľadom na tepelnú kapacitu kalorimetra je zanedbateľne malá. Preto sa merné teplo plynov za stáleho objemu c_v určuje nepriamo pomocou vzťahov, ktoré poskytuje termodynamika. Vhodnú metódu navrhli Clément a Désormes r. 1819. Veľká sklenená nádoba B (*obr. 12.7*) je spojená s vodným manometrom M a ok-



Obr. 12.7

rem toho vystrojená dvoma ďalšími rúrkami, z ktorých v jednej je obyčajný kohút k a v druhej kohút K so širokým vítaním. Pred vlastným meraním nádoba B sa naplní plynom pod tlakom $p_1 = b + h$, ktorý je asi o $h = 20$ cm vodného stĺpca väčší ako súčasne panujúci tlak barometrický b . Po dokonalom vyrovnaní teploty plynu a jeho okolia kohút K so širokým vítaním sa na krátky čas otvorí a potom opäť zatvorí. Tým tlak plynu, pôvodne p_1 , klesne na atmosférický tlak b a v dôsledku tejto svojej adiabatickej expanzie plyn sa súčasne ochladí. Po nejakom čase, keď sa teplota plynu opäť vyrovná s jeho okolím, tlak plynu sa nakoniec o niečo zväčší na hodnotu $p_2 = b + h'$.

Nech je v merný objem plynu (napríklad objem 1 g plynu). Pri adiabatickej expanzii plynu, ktorá prebieha po otvorení kohúta so širokým vítaním, tento objem splňuje *Poissonovu rovnicu*

$$p_1 v_1^\gamma = b v_2^\gamma$$

Nakoniec však teplota plynu je rovnaká, ako bola na samom začiatku. Pretože okrem toho po ukončení adiabatickej expanzie objem plynu sa už nemenil, podľa Boylovho zákona je správna aj rovnica

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

Z týchto dvoch rovníc, t. j. z rovníc

$$(b + h) v_1^\gamma = b v_2^\gamma$$

a

$$(b + h) v_1 = (b + h') v_2$$

vyplýva rovnica

$$\frac{b + h}{b} = \left(\frac{b + h}{b + h'} \right)^\gamma$$

podľa ktorej

$$\gamma = \frac{\ln \left(1 + \frac{h}{b} \right)}{\ln \left(1 + \frac{h}{b} \right) - \ln \left(1 + \frac{h'}{b} \right)} = \frac{h}{h - h'}$$

Iným spôsobom možno určiť Poissonovu konštantu plynu napríklad z rýchlosti zvukových vln v ňom, určenej vzorcom (8.5.4), str. 313,

$$v = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$$

Keď merné teplo plynu za konštantného tlaku c_p aj jeho Poissonova konštantna γ sú už známe, možno merné teplo za konštantného objemu počítať pomocou vzorca $c_v = \frac{c_p}{\gamma}$.

Z kinetickej teórie plynov vyplýva (čl. 10.7), že energia grammolekuly jednoatómového plynu pripadajúca na tepelný pohyb je $\frac{3}{2} RT$, grammolekuly dvojatómového plynu $\frac{5}{2} RT$ a grammolekuly plynu s molekulami ešte zložitejšími aspoň $\frac{6}{2} = 3RT$. Za predpokladu, že zväčšovanie vnútornej energie plynu pri jeho ohrievaní v konštantnom objeme spočíva len vo zväčšovaní pohybovej energie jeho molekúl, z týchto hodnôt podľa vzorca $C_v =$

$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ pre molekulové teplá plynov za stáleho objemu dostávame podľa zložitosti ich molekúl $\frac{3}{2}R$, $\frac{5}{2}R$ a $3R$. Podľa Mayerovho vzťahu (12.7.4) je $C_p = C_v + R$. Podľa toho *Poissonove konštanty* jedno-, dvoj- a viacatómových plynov majú byť

$$\kappa_1 = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,67$$

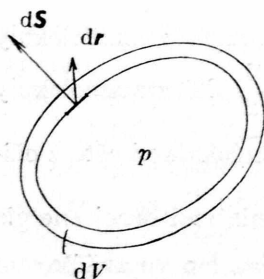
$$\kappa_2 = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = 1,40 \text{ a } \kappa_3 = \frac{3R + R}{3R} = 1,33$$

Do akej miery skutočné plyny vyhovujú týmto vzťahom, vyplýva z *tabuľky 12.6*, v ktorej μ označuje molekulovú hmotnosť.

Tabuľka 12.6

Merné a molekulové teplá plynov

Plyn	μ	c_p	c_v	C_p	C_v	κ	$C_p - C_v = R$
He	4,00	1,25	0,754	5,00	3,01	1,66	1,99
Ar	39,91	0,124	0,075	4,95	2,99	1,66	1,96
H ₂	2,016	3,41	2,42	6,85	1,41	1,81	1,99
N ₂	28,02	0,242	0,172	6,78	4,82	1,41	1,96
O ₂	32,00	0,217	0,155	6,96	4,96	1,40	2,00
Cl ₂	70,91	0,112	0,084	7,98	5,97	1,34	2,01
CO	28,00	0,243	0,172	6,81	4,82	1,41	1,99
CO ₂	44,00	0,218	0,168	9,59	7,39	1,30	2,20
CH ₄	16,03	0,593	0,449	9,51	7,20	1,32	2,31



Obr. 12.8

12.9. Práca pri izotermickej a adiabatickej expanzii plynu. Predstavme si, že nejaká vzduchová bublina, ktorá sa nachodí vo vode a stúpa k jej povrchu, zväčšuje svoj objem. Keď sa povrchový element bubliny dS (*obr. 12.8*) posunie o trať dr , sila pôsobiaca na tento povrchový element, keď p je tlak vzduchu v bubline a n jednotkový vektor kolmý na povrch bubliny a orientovaný na vonkajšiu stranu, vykoná prácu $d^2A' = p dS n \cdot dr = p dr \cdot dS = p d^2V$.