

9 Štruktúra a vlastnosti plynov

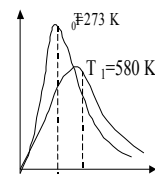
9.1 ideálny plyn

- pri odvodzovaní zákonov platných pre plyn sa namiesto reálneho plynu zavádza zjednodušený model, ktorý nazývame **ideálny plyn**
- o molekulách ideálneho plynu vyslovujeme tri predpoklady:
 - o rozmery molekúl ideálneho plynu sú zanedbateľne malé v porovnaní so strednou vzdialenosťou molekúl
 - o molekuly ideálneho plynu nepôsobia na seba navzájom prítlačivými silami
 - o vzájomné zrážky molekúl ideálneho plynu a zrážky týchto molekúl so stenou nádoby sú dokonale pružné
- v každom okamihu sa prevažná časť molekúl ideálneho plynu pohybuje voľne rovnomerným priamočiarym pohybom
- keďže molekuly ideálneho plynu nepôsobia na seba navzájom silami, je potenciálna energia sústavy molekúl ideálneho plynu nulová. Vnútna energia ideálneho plynu sa rovná súčtu kinetických energií jeho molekúl pohybujúcich sa neusporiadaným posuvným pohybom
- pri **normálnych podmienkach** ($t_n=0\text{ }^\circ\text{C}$, $p_n=1,013\ 25 \cdot 10^5\ \text{Pa}$) možno väčšinu plynov s dostatočným stupňom presnosti považovať za ideálny plyn

9.2 stavové veličiny

9.2.1 rozdelenie molekúl plynu podľa rýchlosti

- všetky molekuly plynu, ktorý je v rovnovážnom stave, nemajú v istom okamihu rovnakú rýchlosť. To je spôsobené tým, že vzájomnými zrážkami molekúl sa ustavične mení veľkosť a smer ich rýchlosti
- veľkosť rýchlosti molekúl plynu možno merať napr. Lammertovým pokusom. Takto experimentálne môžeme určiť rozdelenie molekúl podľa rýchlosti, teda aj **najpravdepodobnejšiu rýchlosť pohybu molekúl** (rýchlosť, ktorou sa pohybuje najviac molekúl)
- rozdelenie rýchlosti molekúl daného plynu pri zvolenej teplote môžeme znázorniť použitím **histogramu**. Na vodorovnú os sa nanáša zvolený interval rýchlosti Δv , na zvislú k nim prislúchajúce relatívne početnosti molekúl $\frac{\Delta N}{N}$. Ak sú intervaly rýchlosti veľmi malé, dostaneme spojitú



krivku, ktorá sa volá **graf rozdelenia molekúl podľa rýchlosti**. Pri vyššej teplote je relatívna početnosť molekúl s veľkými rýchlosťami väčšia.

9.2.2 stredná kvadratická rýchlosť

- okamžitá rýchlosť molekuly pohybujúcej sa neusporiadaným posuvným pohybom je náhodná veličina, ktorá pre poznanie vlastností plynu nemá význam, a preto sa zavádza štatistická veličina **stredná kvadratická rýchlosť**, ktorá je zvolená tak, aby celková kinetická energia sústavy molekúl sa nezmenila
- predpokladáme, že plyn uzavretý v nádobe obsahuje N molekúl rovnakej hmotnosti m_0 . Z tohto počtu má v dôsledku neusporiadaného posuvného pohybu ΔN_1 molekúl veľkosť rýchlosti v hraniciach $v_1, v_1+\Delta v$; ΔN_2 molekúl veľkosť rýchlosti v hraniciach $v_2, v_2+\Delta v$; až ΔN_i molekúl veľkosť rýchlosti v hraniciach $v_i, v_i+\Delta v$. Celková kinetická energia molekúl konajúcich neusporiadaný posuvný pohyb je:

$$\circ E_K = \frac{1}{2} m_0 (\Delta N_1 v_1^2 + \Delta N_2 v_2^2 + \dots + \Delta N_i v_i^2)$$

- podľa definície strednej kvadratickej rýchlosti vyplýva:
 - $N \frac{1}{2} m_0 v_k^2 = \frac{1}{2} m_0 (\Delta N_1 v_1^2 + \Delta N_2 v_2^2 + \dots + \Delta N_i v_i^2) \Rightarrow$
 - $v_k^2 = \frac{\Delta N_1 v_1^2 + \Delta N_2 v_2^2 + \dots + \Delta N_i v_i^2}{N}$, pričom $N = \Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_i$
 - druhá mocnina strednej kvadratickej rýchlosti sa rovná súčtu druhých mocnín rýchlostí všetkých molekúl delených počtom molekúl

9.2.3 teplota plynu z hľadiska molekulovej fyziky

- so zvyšujúcou sa teplotou sa zväčšuje rýchlosť molekúl; stredná kvadratická rýchlosť molekúl ideálneho plynu závisí od termodynamickkej teploty vzťahom:
 - $v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$, kde m_0 je hmotnosť molekuly a $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ je **Boltzmannova konštanta**
- pre strednú kvadratickú rýchlosť zároveň platí:
 - $v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3kTN_A}{M_m}} = \sqrt{\frac{3R_m T}{M_m}}$, kde R_m je **molová plynová konštanta**
- pre strednú kinetickú energiu, ktorú má molekula ideálneho plynu v dôsledku svojho neusporiadaného posuvného pohybu, platí:
 - $E_0 = \frac{1}{2} m_0 v_k^2 = \frac{3}{2} kT$
 - molekuly ideálneho plynu majú v dôsledku neusporiadaného posuvného pohybu strednú kinetickú energiu, ktorá je priamo úmerná termodynamickkej teplote plynu
 - keď teplota dvoch ideálnych plynov je rovnaká, potom molekuly týchto plynov majú rovnakú strednú kinetickú energiu vyplývajúcu z ich neusporiadaného posuvného pohybu
 - platí:
 - $\frac{1}{2} m_{01} v_{k1}^2 = \frac{1}{2} m_{02} v_{k2}^2$
 - stredné kvadratické rýchlosti molekúl dvoch rozličných plynov pri tej istej teplote sú rozličné; molekuly s menšou hmotnosťou sa pohybujú rýchlejšie ako molekuly s väčšou rýchlosťou

9.2.4 tlak plynu z hľadiska molekulovej fyziky

- súčasné nárazy molekúl plynu na rovinnú stenu s obsahom S sa prejavujú ako tlaková sila F plynu na stenu. Vzťah $p = \frac{F}{S}$ vyjadruje potom tlak vo zvolenom okamihu.
- molekuly, ktoré dopadajú na stenu, pohybujú sa neusporiadane, preto sa ich počet aj rýchlosti ustavične menia. To spôsobuje, že tlak plynu nie je konštantný, ale kolíše okolo strednej hodnoty p_s . Tento jav sa volá **fluktuácia tlaku**. Pri veľkom počte molekúl sú odchýlky premenného skutočného tlaku p od jeho strednej hodnoty p_s veľmi malé.
- pri výpočte predpokladáme, že nádoba s objemom V má tvar kocky a obsahuje N rovnakých molekúl s hmotnosťou m_0 . **Hustotu molekúl** plynu v nádobe definujeme vzťahom $N_V = \frac{N}{V}$.
- molekuly plynu sa pohybujú neusporiadane všetkými smermi rýchlosťami rozličnej veľkosti. Keďže smery rýchlostí molekúl sú náhodné, uvažujeme, že tretina molekúl sa pohybuje v smere osi x , druhá tretina v smere osi y a tretia v smere osi z ; ďalej predpokladáme, že všetky molekuly majú rovnakú veľkosť rýchlosti v
- na pravej stene nádoby zvolíme si plochu s obsahom S ; za čas τ dopadnú na túto plochu všetky molekuly, ktoré ležia v priestore s objemom $v\tau S$ a pohybujú sa v kladnom smere osi x . V priestore

s objemom $v\tau S$ je $N_v v\tau S$ molekúl; z tohto počtu sa však v kladnom smere osi x pohybuje iba šestina molekúl. Počet molekúl, ktoré za čas τ narazia na plochu s obsahom S , je teda $N' = \frac{1}{6} N_v v\tau S$.

Každá molekula, ktorá sa od plochy s obsahom S odráža, mení svoju hybnosť na rovnako veľkú hybnosť, ale opačného smeru. Celková zmena hybnosti všetkých molekúl, ktoré sa za čas τ odrazia od plochy s obsahom S , je $\Delta\vec{p} = N'(-2\vec{p}_1)$. Veľkosť tejto zmeny hybnosti je:

$$\circ \quad |\Delta\vec{p}| = |N'(-2\vec{p}_1)| = N' \cdot 2m_0 v = \frac{1}{6} N_v v\tau S \cdot 2m_0 v$$

- pri veľkom počte dopadajúcich molekúl sa javia nárazy na plochu s obsahom S tak, ako by na túto plochu pôsobila za čas τ stála stredná sila s veľkosťou:

$$\circ \quad F_s = \frac{|\Delta\vec{p}|}{\tau} = \frac{1}{6} N_v v \cdot 2m_0 v \Rightarrow p_s = \frac{F_s}{S} = \frac{1}{3} N_v m_0 v^2$$

- pri veľkom počte molekúl je skutočná hodnota tlaku p takmer stála a je totožná so strednou hodnotou p_s :

$$\circ \quad p = \frac{1}{3} N m_0 v^2$$

- pre hľadaný tlak platí:

$$\circ \quad p = \frac{1}{3} \frac{\Delta N_1}{V} m_0 v_1^2 + \dots + \frac{1}{3} \frac{\Delta N_i}{V} m_0 v_i^2 = \frac{1}{3} \frac{m_0}{V} (\Delta N_1 v_1^2 + \dots + \Delta N_i v_i^2) = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 v_k^2$$

- táto rovnica sa nazýva **základná rovnica pre tlak ideálneho plynu**; môžeme ju zapísať aj:

$$\bullet \quad pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 v_k^2}{2} = \frac{2}{3} E_k$$

- pre **hustotu plynu** podľa základnej rovnice pre tlak ideálneho plynu platí:

$$\circ \quad p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 v_k^2 = \frac{1}{3} \frac{m}{V} v_k^2 = \frac{1}{3} \rho v_k^2 \Rightarrow v_k = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

9.3 stavová rovnica ideálneho plynu

- plyn, ktorý je v rovnovážnom stave, možno charakterizovať stavovými veličinami **termodynamická teplota T , tlak p , objem V a počet molekúl N**

- po dosadení strednej kvadratickej rýchlosti do základnej rovnice pre tlak plynu dostaneme:

$$\circ \quad p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 v_k^2 = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 \frac{3kT}{m_0} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = NkT$$

- pre počet molekúl platí:

$$\circ \quad n = \frac{n}{N_A} = \frac{m}{M_m} \Rightarrow N = \frac{m}{M_m} N_A$$

- po dosadení za N do stavovej rovnice dostaneme:

$$\circ \quad pV = \frac{m}{M_m} N_A kT = nR_m T, \text{ pričom } R_m = kN_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ je } \textbf{molová plynová}$$

konštanta a je rovnaká pre všetky ideálne plyny

- pre **hustotu** plynu podľa stavovej rovnice platí:

$$\circ \quad \rho = \frac{pM_m}{RT}$$

- pre ideálny plyn s konštantnou hmotnosťou platí:

$$\circ \quad \frac{pV}{T} = \text{konšt.}$$

9.4 Van der Waalova stavová rovnica

- platí pre skutočné plyny presnejšie ako stavová rovnica pre ideálny plyn a možno ju použiť aj pri vysokých tlakoch

- o $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R_m T$, kde a a b sú konštanty závislé od druhu plynu

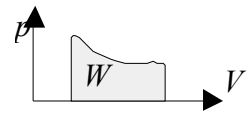
9.5 Daltonov zákon

- v zmesi plynov, ktoré na seba chemicky nepôsobia, sa každý plyn správa tak, akoby sám vyplňoval celý priestor, takže jeho tlak na steny nádoby sa prítomnosťou ostatných zložiek zmesi nezmení. Výsledný tlak plynnej zmesi sa rovná súčtu parciálnych (čiastkových) tlakov zložiek tvoriacich plynú zmes:

- o $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$

9.6 tepelné deje s ideálnym plynom

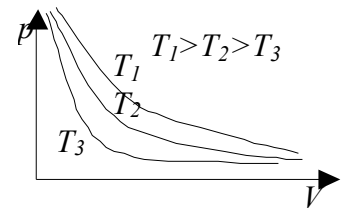
- prácu plynu možno znázorniť v p, V diagrame, ktorý vyjadruje tlak plynu ako funkciu jeho objemu. Tento diagram sa volá **pracovný diagram**. Práca vykonaná plynom pri zväčšení jeho objemu je znázornená obsahom plochy, ktorá leží pod príslušným úsekom krivky.



9.6.1 izotermický dej

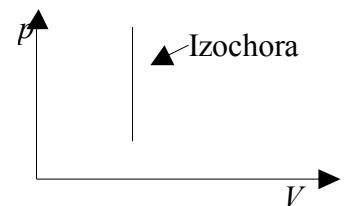
- dej, pri ktorom je teplota plynu stála (pri izotermickom deji s plynom so stálou hmotnosťou m sa mení objem V a tlak p plynu)
- **Boyle-Mariottov zákon:** pri izotermickom deji s ideálnym plynom so stálou hmotnosťou je súčin tlaku a objemu plynu stály
 - o $pV = \text{konšt.}$
- graf vyjadrujúci tlak plynu so stálou hmotnosťou ako funkciu jeho objemu pri izotermickom deji sa volá **izoterma**
- pri izotermickom deji je vnútorná energia ideálneho plynu konštantná ($\Delta U = 0 \text{ J}$), takže teplo prijaté ideálnym plynom pri izotermickom deji sa rovná práci, ktorú plyn pri tomto deji vykoná
 - o $Q_T = W'$
- práca vykonaná pri izotermickom deji:

- o $W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_0 V_0}{V} dV = p_0 V_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_0 V_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$



9.6.2 izochorický dej

- dej, pri ktorom je objem plynu stály
- **Charlov zákon:** pri izochorickom deji s ideálnym plynom stálej hmotnosti je tlak plynu priamo úmerný jeho termodynamickému teplote
 - o $\frac{p}{T} = \text{konšt.}$
- graf, ktorý vyjadruje tlak plynu so stálou hmotnosťou ako funkciu jeho objemu pri izochorickom deji, volá sa **izochora**
- zvýšením teploty plynu so stálou hmotnosťou m o hodnotu ΔT za stáleho objemu V prijme plyn teplo:
 - o $Q_V = c_V m \Delta T$, kde c_V je **merná tepelná kapacita plynu pri stálom objeme**



- objem plynu pri izochorickom deji je stály, a preto plyn prácu nekoná; teplo prijaté ideálnym plynom pri izochorickom deji sa rovná zmene jeho vnútornej energie
 - o $Q_V = \Delta U$

9.6.3 izobarický dej

- dej, pri ktorom je tlak plynu stály
- **Gay-Lussacov zákon:** pri izobarickom deji s ideálnym plynom stálej hmotnosti je objem plynu priamo úmerný jeho termodynamickkej teplote

- o $\frac{V}{T} = \text{konš.}$

- graf, ktorý vyjadruje tlak plynu so stálou hmotnosťou ako funkciu jeho objemu pri izobarickom deji, volá sa **izobara**
- keď zvýšime teplotu ideálneho plynu so stálou hmotnosťou pri stálom tlaku o rovnakú hodnotu ΔT ako pri izochorickom deji s plynom rovnakej hmotnosti, prijme plyn teplo:

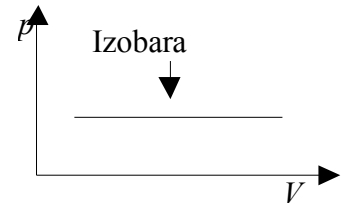
- o $Q_p = c_p m \Delta T$ kde c_p je **merná tepelná kapacita plynu pri stálom tlaku**

- teplo prijaté ideálnym plynom pri izobarickom deji sa rovná súčtu zmeny jeho vnútornej energie a práce, ktorú plyn vykoná:

- o $Q_p = \Delta U + W'$

- keďže pre to isté plynné teleso je teplo Q_p väčšie ako teplo Q_V , o prácu W' vykonanú plynom pri izobarickom deji, je aj merná tepelná kapacita plynu pri stálom tlaku väčšia ako merná tepelná kapacita plynu pri stálom objeme
- práca vykonaná pri izobarickom deji:

- o $W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$



9.6.4 adiabatický dej

- pri adiabatickom deji neprebíha tepelná výmena medzi plynom a okolím, takže podľa prvého termodynamického zákona platí:

- o $\Delta U = W$

- pri adiabatickom stlačení plynu v nádobe sa pôsobením vonkajšej sily koná práca; teplota plynu a jeho vnútorná energia sa zväčšujú. Pri adiabatickom rozpínaní prácu koná plyn; pritom sa teplota plynu a jeho vnútorná energia znižujú
- pre adiabatický dej s ideálnym plynom platí **Poissonov zákon**:

- o $pV^\chi = \text{konšt.}$, kde χ je **Poissonova konštanta**, pričom platí: $\chi = \frac{c_p}{c_v}$

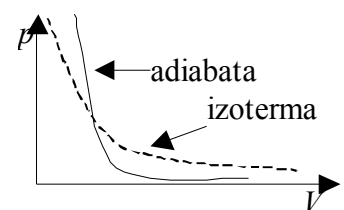
- o Poissonova konštanta je vždy väčšia ako 1; závisí od druhu plynu (pre plyn s jednoatómovými molekulami $\chi = \frac{5}{3}$, s dvojitómovými

- molekulami $\chi = \frac{7}{5}$)

- graf, ktorý vyjadruje tlak plynu so stálou hmotnosťou ako funkciu jeho objemu pri adiabatickom deji, volá sa **adiabata**. Adiabata klesá vždy strmšie ako izoterma toho istého plynu s rovnakou hmotnosťou.

- práca vykonaná pri adiabatickom deji:

- o $W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} p_0 \frac{V_0^\chi}{V^\chi} dV = p_0 V_0^\chi \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\chi} = p_0 V_0^\chi \left(\frac{V_2^{1-\chi}}{1-\chi} - \frac{V_1^{1-\chi}}{1-\chi} \right) = \frac{p_0 V_0^\chi}{1-\chi} (V_2^{1-\chi} - V_1^{1-\chi})$

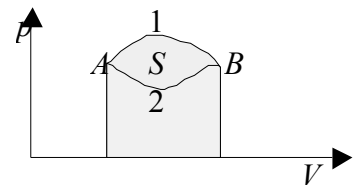


9.6.5 plyn pri nizkom a vysokom tlaku

- keď z nádoby pri stálej teplote odčerpáme plyn, znižuje sa hustota molekúl N_v v nádobe a znižuje sa tlak. Pri znižovaní tlaku plynu v uzavretej nádobe sa zväčšuje **stredná voľná dráha molekúl λ** , a to tak, že stredná voľná dráha molekúl je nepriamo úmerná tlaku. Súčasne sa znižuje **stredná zrážková frekvencia molekúl z** .
- pri stláčaní plynu za stálej teploty sa zvyšuje tlak plynu, zväčšuje sa hustota molekúl N_v a znižuje sa ich stredná voľná dráha. Pri vysokom tlaku nemožno už zanedbať prítlačivé sily, ktorými navzájom na seba pôsobia blízke molekuly, ani vlastný objem molekúl.

9.7 kruhový dej s ideálnym plynom

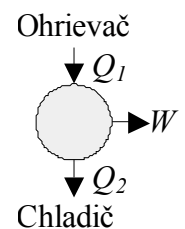
- dej, pri ktorom je konečný stav sústavy totožný so začiatočným stavom, nazýva **kruhový (cyklický) dej**
- práca, ktorú vykoná pracovná látka (plyn alebo para) pri zväčšovaní objemu zo stavu A do stavu B, je znázornená obsahom plochy, ktorá leží v pracovnom diagrame pod krivkou A1B. Pri spätnom prechode plynu zo stavu B do stavu A po krivke B2A sa objem pracovnej látky pôsobením vonkajšej sily znižuje a okolité telesá konajú pritom prácu, ktorá je znázornená obsahom plochy ležiacej pod krivkou B2A. Rozdiel obsahov oboch plôch sa rovná obsahu plochy ohraničenej krivkou A1B2A, teda obsah plochy vnútri krivky, znázorňujúci v p, V diagrame kruhový dej, znázorňuje celkovú prácu vykonanú pracovnou látkou počas jedného cyklu.
- keďže pri kruhovom deji je začiatočný stav látky totožný s konečným stavom, celková zmena vnútornej energie pracovnej látky je po ukončení jedného cyklu nulová. Teleso, od ktorého pracovná látka prijme počas jedného cyklu teplo Q_1 nazýva sa **ohrievač**; teleso, ktorému látka odovzdá teplo Q_2 , nazýva sa **chladič**.
- celková **práca W'** , ktorú vykoná pracovná látka počas jedného cyklu kruhového deja, rovná sa celkovému teplu $Q = Q_1 - Q_2$, ktoré prijme počas tohto cyklu od okolia
- **účinnosť kruhového deja η** :



$$\circ \quad \eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \text{ účinnosť je vždy menšia ako } 1$$

9.7.1 druhý termodynamický zákon

- **druhý termodynamický zákon**: nemožno zostrojiť periodicky pracujúci tepelný stroj, ktorý teplo od istého telesa (ohrievača) iba prijímal a vykonával rovnako veľkú prácu (**perpetuum mobile druhého druhu**)
- každý cyklicky pracujúci tepelný stroj pracuje podľa schémy podľa obrázku. Pri tepelnej výmene teleso s vyššou teplotou nemôže samovoľne prijímať teplo od telesa s nižšou teplotou (teda nemôžeme zostrojiť perpetuum mobile druhého druhu)



9.7.2 tepelné motory

- tepelné motory sú stroje, ktoré premieňajú časť vnútornej energie paliva uvoľneného horením na mechanickú energiu. Rozdeľujeme ich na **parné motory** (parný stroj, parná turbína) a **spaľovacie motory** (plynová turbína, zážihový motor, vznetrový motor, prúdový a raketový motor). V parných motoroch je pracovnou látkou vodná para, ktorá sa získava v parnom kotli mimo motora. V spaľovacích motoroch je pracovnou látkou plyn vznikajúci vnútri motora.
- **účinnosť tepelného motora**:

$$\circ \quad \eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- pri parných strojoch je T_1 teplota pary vstupujúcej do motora; pri spaľovacích motoroch je to teplota plynov vzniknutých spaľovaním paliva. Teplota T_2 je teplota vychádzajúcej pary alebo výfukových plynov
- účinnosť tepelného motora je tým väčšia, čím vyššia je teplota ohrievača a čím nižšia je teplota chladiča
- η_{max} určuje hornú hranicu účinnosti; skutočná účinnosť tepelného motora je vždy oveľa menšia ako horná hranice účinnosti