

## 8 Ideálny plyn, kinetická teória plynov

### 8.1 Ideálny plyn, stavová rovnica

Skôr, ako sa budeme podrobnejšie zaoberať ideálnym plynom, urobme niekoľko úvodných poznámok o molekulárnom pohybe všeobecne ako o istom špeciálnom druhu pohybu, ktorým sa vyznačujú všetky látkové formy hmoty. Z každodennej skúsenosti vieme, že sa objekty okolo nás vyznačujú vlastnosťou, ktorú by sme mohli označiť ako ich tepelný stav. Tento stav kvantitatívne hodnotíme fyzikálnou veličinou zvanou teplota. Ak sa mení teplota, hovoríme, že sa zmenil tepelný stav látky. Tento makroskopicky pozorovaný stav látky súvisí so špeciálnym druhom pohybu stavebných častíc látky (atómy, molekuly), ktorý budeme ďalej označovať pojmom molekulárny alebo **tepelný pohyb**. Vo všeobecnosti je tento pohyb rôzny v rôznych skupenstvách látky. V tuhých látkach sú stavebné častice umiestnené v pevných bodoch odpovedajúcich rovnovážnym polohám a molekulárny pohyb tu predstavuje ich kmitanie vo všetkých možných smeroch okolo tejto rovnovážnej polohy. V plynnom skupenstve takéto rovnovážne polohy neexistujú a atómy resp. molekuly sa pohybujú rôznymi rýchlosťami vo všetkých možných smeroch rovnomerne priamočiara, kým zrážkou s inou časticou alebo so stenou nádoby nezmenia svoj smer rýchlosti. Molekulárny pohyb v kvapalných látkach je akýsi prechod medzi vyššie popísanými druhmi pohybov, častica istú dobu kmitá okolo svojej okamžitej rovnovážnej polohy, pričom sa zároveň chaoticky mení i táto rovnovážna poloha a častica akoby sa okrem kmitania ešte i preplietala medzi ostatnými molekulami.

Napriek tomu, že molekulárny pohyb nebol bezprostredne pozorovaný, o pravdivosti takéhoto modelu svedčí predovšetkým zhoda teoretických záverov s experimentom a praktickou skúsenosťou. Ako bezprostredne pozorovateľný prejav molekulárneho pohybu sa zvykne uvádzať tzv. **Brownov pohyb**. Ak vložíme do kvapaliny drobné čiastočky vhodnej látky, budú tieto pri pozorovaní mikroskopom vykonávať chaotický neusporiadaný pohyb, ktorého intenzita bude rásť s teplotou. Súčasný výklad tohto javu je založený na predstave molekulárneho pohybu. Existuje totiž nenulová pravdepodobnosť, že častice kvapaliny vykonávajúce chaotický pohyb a narážajúce na danú čiastočku z rôznych smerov budú svoj účinok na časticu navzájom kompenzovať, alebo naopak, v inom okamihu prevládne pôsobenie z istého smeru a dôjde k posunu čiastočky.

Ako to bolo naznačené, pri Brownovom pohybe intenzita molekulárneho pohybu je tým väčšia, čím je vyššia teplota látky. Molekulárny pohyb sa preto nazýva aj tepelný pohyb.

Základnou charakteristikou tepelného pohybu je predovšetkým to, že sa ho zú-

častňuje veľký počet častíc a že ide o úplne neusporiadaný chaotický pohyb. Preto okrem zákonov, ktoré platia pre individuálnu časticu, možno formulovať aj kolektívne zákonitosti majúce štatistický charakter.

Charakter molekulárneho pohybu v plynnom skupenstve je relatívne najjednoduchší, preto sa v ďalšom budeme zaoberať predovšetkým týmto skupenstvom, pričom pri formulácii modelových predstáv si zavedieme pojem tzv. ideálneho plynu. Vo všeobecnosti plyny predstavujú látky vyznačujúce sa veľkou stlačiteľnosťou a rozpínavosťou. Vypĺňujú celý priestor nádoby a netvoria voľný povrch ako kvapalina. Stav plynu charakterizujeme **stavovými veličinami**: hmotnosťou plynu  $m$ , objemom  $V$ , tlakom  $p$  a teplotou  $T$ . Prvé dve sú nám už známe, preto niekoľko poznámok k druhým dvom.

Tlak definujeme ako podiel sily  $F$ , pôsobiacej kolmo na plochu  $S$ , a tejto plochy:

$$p = \frac{F}{S}, \quad \left[ 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] = [1\text{Pa}]$$

Okrem uvedenej jednotky SI sa používa aj jednotka  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

**Teplotou** kvantitatívne hodnotíme tepelný stav telies, t.j. tú ich vlastnosť, ktorá v nás pri dotyku s nimi vyvoláva subjektívne tepelné pocity. Z rôznych teplotných stupníc najprv uvidíme Celziovu teplotnú stupnicu, ktorej jednotkou je  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Je definovaná tak, že nulový bod na tejto stupnici odpovedá bodu, pri ktorom je v rovnováhe ľad a voda pri tlaku  $101,324 \text{ kPa}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  predstavuje teplotu rovnováhy vody a jej nasýtených pár pri tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Túto teplotu budeme v ďalšom označovať symbolom  $t$ . Pre fyzikálne úvahy je najvhodnejšia tzv. termodynamická teplotná stupnica, v ktorej sa teplota vyjadruje v Kelvinoch, pričom  $0 \text{ K}$  zodpovedá najnižšej dosiahnuteľnej teplote  $-273,16 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pre vyjadrenie teploty v tejto stupnici budeme používať symbol  $T$ . Pre vyššie uvedené teplotné stupnice platí:

$$T = T_0 + t = 273,16\text{K} + t.$$

Veľkosť jednotky termodynamickej teploty  $1 \text{ K}$  (Kelvin) je rovnaká ako veľkosť jednotky v Celziovej teplotnej stupnici.

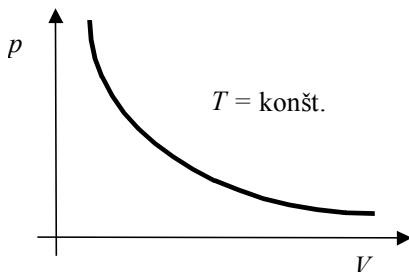
S teplotou sa menia vlastnosti plynu. V prípade, že sa nemení celková hmotnosť plynu, súvis medzi ostatnými tromi stavovými veličinami  $p, V, T$  vyjadruje rovnica, ktorú nazývame **stavová rovnica**.

K tejto rovnici môžeme dospieť na základe empiricky objavených zákonov popisujúcich súvis medzi dvojicou stavových veličín a konštantnou treťou stavovou veličinou.

### 8.1.1 Empirické zákony ideálneho plynu

**Izotermická stavová zmena**  $T = \text{konšt.}$

Zmenu stavu plynu pri konštantnej teplote nazývame izotermickou zmenou a závislosť  $p(V)$  pre  $m = \text{konšt.}$  a  $T = \text{konšt.}$  (rovnostranná hyperbola) nazývame izotermou (Obr. 8.1):



Obr. 8.1

$$pV = \text{konšt.}$$

Túto závislosť nazývame **Boyle-Mariottov zákon**. Skutočné plyny spĺňajú tento zákon len pri malých tlakoch a nie príliš nízkych teplotách.

**Izochorická a izobarická stavová zmena** Izochorickú ( $V = \text{konšt.}$ ) a izobarickú ( $p = \text{konšt.}$ ) stavovú zmenu ideálneho plynu popisujú Gay-Lussacove zákony:

$$p = p_0 (1 + \gamma_v t) \quad \text{pre } V = \text{konšt.}$$

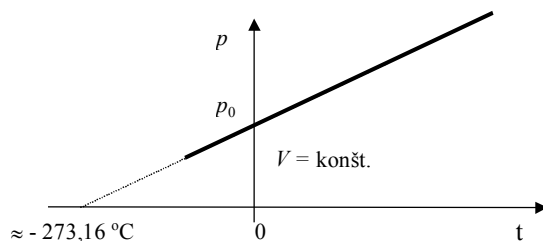
$$V = V_0 (1 + \gamma_p t) \quad \text{pre } p = \text{konšt.},$$

kde  $p_0$ ,  $V_0$  sú hodnoty tlaku a objemu pri  $t = 0$  °C,  $\gamma_v$  je koeficient teplotnej rozpínavosti  $\gamma_p$  koeficient teplotnej rozťažnosti plynu. Pre všetky plyny približne platí:

$$\gamma_p = \gamma_v = \gamma = \frac{1}{273,16} \text{K}^{-1}.$$

Grafickými obrazmi posledných závislostí ( $p(t)$  - izobara,  $V(t)$  - izochora (Obr.8.2)) potom budú priamky pretínajúce teplotnú os pri  $-273,16$  °C-273,16 C.

Pomocou termodynamickej teplotnej stupnice môžeme tieto vzťahy napísať v



Obr. 8.2

nasledujúcom tvare:

$$T = T_0 + t, \quad T_0 = \frac{1}{\gamma}$$

a teda

$$p = p_0 (1 + \gamma t) = p_0 \left( 1 + \frac{1}{T_0} (T - T_0) \right) = p_0 \left( 1 + \frac{T}{T_0} - 1 \right) = p_0 \frac{T}{T_0},$$

alebo

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{konšt.} \quad \text{.pre } V = \text{konšt.}$$

Podobne by sme dostali i pre objem:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{konšt.} \quad \text{.pre } p = \text{konšt.}$$

Plyn, ktorý presne spĺňa uvedené zákony, nazývame **ideálnym plynom**.

Ku stavovej rovnici ideálneho plynu môžeme dospieť napríklad nasledovným spôsobom. Chceme previesť konštantné množstvo (hmotnosti  $m$ ) plynu zo stavu  $(p_1, V_1, T_1)$  do stavu  $(p_2, V_2, T_2)$ . Urobme to v dvoch krokoch, napríklad tak, že plyn najskôr zohrejeme pri konštantnom tlaku  $p_1$  z teploty  $T_1$  na  $T_2$ . Zrejme sa pri tom zmení objem z  $V_1$  na  $V$ . Potom, v druhom kroku, izotermicky zmeníme tlak z  $p_1$  na  $p_2$  a objem  $V$  na  $V_2$ . Vyjadrime tento postup matematicky:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V}{T_2} \Rightarrow V = \frac{V_1}{T_1} T_2, \quad p = p_1 = \text{konšt.}$$

$$p_1 V = p_2 V_2, \quad T = T_2 = \text{konšt.}$$

a teda

$$p_1 \frac{V_1}{T_1} T_2 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{konšt.},$$

alebo

$$\frac{pV}{T} = \text{konšt.}$$

Posledná rovnica predstavuje stavovú rovnicu ideálneho plynu. Konštanta na pravej strane závisí od množstva plynu a od jednotiek, v ktorých meriame veličiny  $p$ ,  $V$ ,  $T$ .

Podľa Avogadrovho zákona majú rovnaké množstvá plynov pri rovnakom tlaku a teplote rovnaký objem. Konkrétne pri  $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$  a teplote  $t_0 = 0^\circ\text{C}$  (t.j.  $T_0 = 273,16 \text{ K}$ ) má plyn, ktorý obsahuje  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  častíc, objem  $V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ . Toto množstvo plynu sa nazýva 1 mól. Pre jeden mól teda platí:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = R = 8,314 \text{ JK}^{-1},$$

kde  $R$  je tzv. molárna plynová konštanta.

Stavovú rovnicu pre jeden mól môžeme napísať v tvare:

$$pV = RT.$$

$n$  mólov plynu bude mať  $n$ -krát väčší objem a stavová rovnica nadobudne tvar:

$$pV = nRT.$$

Ak označíme symbolom  $M$  hmotnosť jedného mólu, symbolom  $N_A$  Avogadrovu konštantu, udávajúcu počet častíc (molekúl) v jednom móle, symbolom  $m$  hmotnosť plynu a symbolom  $N$  počet všetkých molekúl plynu, môžeme počet mólov vyjadriť nasledovne:

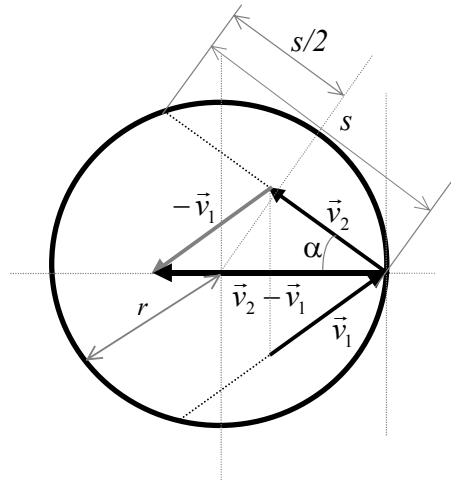
$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}.$$

## 8.2 Kinetický výklad tlaku a teploty plynu

### 8.2.1 Stredná kinetická energia molekulárneho pohybu

V rámci tzv. molekulárno-kinetickej teórie si plyn predstavujeme ako súbor molekúl, ktoré sa nachádzajú v neustálom neusporiadanom pohybe, pričom k ich vzájomnej interakcii dochádza predovšetkým pri vzájomných zrážkach a tieto molekuly prostredníctvom zrážok interagujú so stenami nádoby, v ktorej je plyn

uzavretý. Ideálnemu plynu odpovedá najjednoduchší model, pri ktorom predpokladáme, že zrážky molekúl sú jedinou vzájomnou interakciou medzi sebou navzájom, ako i so stenami nádoby. Zároveň predpokladáme, že ide o zrážky pružné, t.j. pri zrážke sa zachováva kinetická energia molekúl. V rámci takéhoto modelu si predstavme, že máme plyn uzavretý v guľovej nádobe s polomerom  $r$  (Obr. 8.3) a odvodíme niekoľko užitočných vzťahov najskôr pre jednu molekulu pohybujúcu sa v tejto nádobe rýchlosťou  $v$ . Pre veľkosť impulzu  $I$ , ktorý udelí molekule stena nádoby pri zrážke, postupne dostaneme:



Obr. 8.3

$$|\vec{I}| = I = |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| = m |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$$

$$\cos \alpha = \frac{|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|}{2v} = \frac{|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|}{2v} \Rightarrow |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| = 2v \cos \alpha,$$

kde  $|\vec{v}_1| = |\vec{v}_2| = v$  a

$$I = 2mv \cos \alpha.$$

Nech medzi zrážkami na stenu nádoby prejde molekula dráhu  $s$ . Tento pohyb je rovnomerný priamočiary a medzi dvoma nárazmi na stenu nech uplynie doba

$\tau$ . Potom platí:

$$s = v\tau, \quad \cos\alpha = \frac{s}{2r} = \frac{v\tau}{2r}.$$

Pre impulz teraz platí:

$$I = 2mv \frac{v\tau}{2r} = \frac{mv^2\tau}{r}.$$

Časovú strednú hodnotu sily, ktorou pôsobí táto molekula na stenu nádoby, môžeme postupne vyjadriť nasledovne:

$$F = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} F(t) dt = \frac{I}{\tau}$$

a teda

$$F = \frac{I}{\tau} = \frac{\frac{mv^2\tau}{r}}{\tau} = \frac{mv^2}{r}$$

Problém teraz rozšírme na celý súbor molekúl (plyn). Nech plyn obsahuje  $N$  molekúl a  $i$ -tá molekula nech má rýchlosť  $v_i$ . Pre celkovú silu, ktorou pôsobí plyn na stenu nádoby teraz môžeme písať:

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{r}.$$

Pre tlak plynu na stenu nádoby dostaneme:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{r}}{4\pi r^2} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3} \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N mv_i^2 = \frac{1}{V} \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N mv_i^2$$

a teda:

$$pV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N mv_i^2$$

Veličina daná vzťahom:

$$v_s^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

predstavuje strednú hodnotu štvorcov rýchlostí molekúl, takže  $v_s$  nazývame **strednou kvadratickou rýchlosťou** molekúl.

Veličinu:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

nazveme **strednou kinetickou energiou molekulárneho pohybu**, ako je to zrejmé zo spôsobu jej zavedenia.

Pomocou týchto veličín môžeme vzťah pre tlak napísať nasledovným spôsobom:

$$pV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N m v_i^2 = \frac{1}{3} m N v_s^2 = \frac{2}{3} N \varepsilon,$$

pre tlak plynu:

$$p = \frac{1}{3} m N_0 v_s^2,$$

alebo

$$p = \frac{2}{3} N_0 \varepsilon,$$

kde  $N_0 = \frac{N}{V}$  je počet molekúl v jednotkovom objeme.

Súvis tlaku a strednej hodnoty kinetickej energie molekúl predstavuje jeden zo základných vzťahov molekulárno-kinetickej teórie plynov (**základná rovnica kinetickej teórie**). Vyjadruje súvis medzi tlakom plynu, t.j. makroskopicky merateľnou veličinou, a veličinami  $\varepsilon$  a  $N_0$ , ktoré sú mikroskopické veličiny.

Ak ďalej použijeme stavovú rovnicu ideálneho plynu, postupne dostávame pre strednú kinetickú energiu molekúl plynu:

$$pV = \frac{N}{N_a} RT = \frac{2}{3} N \varepsilon \Rightarrow \varepsilon = \frac{3}{2} \frac{R}{N_a} T = \frac{3}{2} kT,$$

kde

$$k = \frac{R}{N_a} = \frac{8,314 \text{ JK}^{-1}}{6,025 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

je tzv. Boltzmannova konštanta.

Stredná kinetická energia molekúl plynu teda závisí len od teploty a je priamo úmerná absolútnej teplote plynu. Strednú kinetickú energiu možno považovať za mieru intenzity molekulárneho pohybu a z vyššie uvedeného vyplýva, že so zvyšovaním teploty rastie i intenzita molekulárneho pohybu. Pojem teploty tak nadobúda celkom konkrétny fyzikálny význam. Vzťah medzi strednou kinetickou energiou a teplotou je opäť spojením makroskopicky merateľnej veličiny, ktorou je teplota, a veličiny charakterizujúcej mikrofyzikálny pohľad.



### 8.3 Vnútná energia plynov, princíp rovnomerného rozdelenia energie

V rámci modelu ideálneho plynu z predchádzajúcej časti si takýto plyn predstavujeme ako zložený z molekúl správajúcich sa ako pružné guľôčky, ktoré interagujú prostredníctvom pružných zrážok, pričom zanedbávame ich vzájomnú potenciálnu energiu. Jednoatómové plyny (napr. Ar, Ne, He, atď.) vyhovujú veľmi dobre takejto predstave za normálnych podmienok. U reálnych plynov je však potrebné uvažovať tiež vzájomnú interakciu medzi molekulami, reprezentovanú potenciálnou energiou. Zároveň tieto molekuly môžu byť viacatómové a potom je potrebné brať do úvahy nielen kinetickú energiu translačného pohybu molekuly, ale tiež kinetickú energiu spojenú s rotáciou molekuly ako celku, či kinetickú a potenciálnu energiu atómov vo vnútri molekuly samotnej.

Vo všeobecnosti nazývame **vnútornou energiou** plynu súčet kinetickej a potenciálnej energie všetkých molekúl plynu.

V prípade ideálneho plynu je potom vnútorná energia daná súčtom len kinetických energií všetkých molekúl:

$$U = N\varepsilon = N\frac{3}{2}kT = N\frac{3}{2}\frac{R}{N_a}T = \frac{N}{N_a}\frac{3}{2}RT = nU_0,$$

kde symbolom  $n$  je označený počet mólov plynu a  $U_0 = \frac{3}{2}RT$  je **vnútorná energia jedného mólu plynu**.

Vnútná energia plynu je závislá iba od teploty. Experimentálne možno ukázať, že uvedený vzťah pre vnútornú energiu vyhovuje len pre jednoatómové plyny. V prípade viacatómových plynov k zhode s experimentom nemožno dôjsť bez rešpektovania príspevkov od rotácie molekúl, či pohybu vo vnútri molekuly samotnej. Základné charakteristiky molekulárneho pohybu, akými sú predovšetkým jeho chaotičnosť a neusporiadanosť, umožňujú vysloviť tzv. princíp rovnomerného rozdelenia energie.

#### **Počet stupňov voľnosti mechanickej sústavy.**

Pod počtom stupňov voľnosti rozumieme počet nezávislých súradníc, ktorých zmeny charakterizujú možné druhy mechanickeho pohybu sústavy. Napríklad hmotný bod pri pohybe po priamke má jeden stupeň voľnosti, hmotný bod pohybujúci sa v rovine má dva stupne voľnosti a v 3-rozmernom priestore tri stupne voľnosti. O rotácii hmotného bodu nemá zmysel hovoriť. Hmotný bod teda môže mať maximálne tri stupne voľnosti.  $N$  hmotných bodov pohybujúcich sa v priestore bude mať  $3N$  stupňov voľnosti. Dokonale tuhé teleso, upevnené v troch bodoch neležiacych na priamke, sa nemôže pohybovať a teda bude

mať nulový počet stupňov voľnosti. Tuhé teleso upevnené v dvoch bodoch sa môže otáčať okolo osi určenej týmito bodmi. V tomto prípade má teleso jeden stupeň voľnosti. Ak je teleso upevnené v jednom bode, môže sa otáčať okolo troch navzájom kolmých osí prechádzajúcich bodom upevnenia a má teda tri stupne voľnosti. Pohyb voľného telesa môžeme rozložiť na rotačný a translačný (postupný) pohyb. Ak sčítame tri translačné a tri rotačné stupne voľnosti, dôjdeme k záveru, že dokonale tuhé teleso má maximálne 6 stupňov voľnosti. Ak pripustíme deformáciu telesa, môže mať reálne teleso ľubovoľný počet stupňov voľnosti.

Za predpokladu, že molekula je dokonale tuhá a jednoatómovú molekulu považujeme za hmotný bod, dôjdeme k nasledovným záverom. Jednoatómová molekula bude mať tri translačné stupne voľnosti, dvojatómová molekula bude mať tri translačné a dva rotačné stupne voľnosti odpovedajúce otáčaniu okolo dvoch osí kolmých na spojnicu atómov. Pri otáčaní okolo osi totožnej so spojnicou atómov sa poloha atómov nemení a preto uvažujeme len dva rotačné stupne voľnosti. Dokonale tuhá molekula, ktorá má viac ako dva atómy, bude mať 6 stupňov voľnosti rovnako ako dokonale tuhé teleso. Prirodzene, keby sme neuvažovali tuhú molekulu, pribudli by ďalšie stupne voľnosti od vzájomného pohybu atómov v molekule. Ako už bolo vyššie uvedené, základným predpokladom molekulárno-kinetickej teórie plynov je predpoklad úplnej neusporiadanosti pohybu molekúl. Táto neusporiadanosť sa netýka len postupného pohybu, ale i pohybu rotačného alebo kmitavého. Ani jeden druh pohybu nemá prednosť pred druhým. Zdá sa byť preto rozumný predpoklad, že na každý stupeň voľnosti pripadá rovnaká energia  $\varepsilon_0$ . Tomuto princípu hovoríme **princíp rovnomerného rozdelenia energie** alebo tzv. **ekvipartičný princíp**. K veľkosti energie pripadajúcej na jeden stupeň voľnosti môžeme dospieť nasledovnou jednoduchou úvahou. Molekula v jednoatómovom plyne má tri stupne voľnosti a pre jej strednú kinetickú energiu sme odvodili vzťah:

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT.$$

Na jeden stupeň voľnosti potom pripadá energia:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}kT.$$

Ak má molekula  $i$  stupňov voľnosti, potom na molekulu pripadá stredná energia daná vzťahom:

$$\varepsilon = i\varepsilon_0 = \frac{i}{2}kT.$$

Vnútornú energiu plynu môžeme teraz vyjadriť vzťahom:

$$U = N\varepsilon = N \frac{i}{2} \frac{R}{N_a} T = n \frac{i}{2} RT = nU_0,$$

kde

$$U_0 = \frac{i}{2} RT$$

je vnútorná energia jedného mólu plynu.