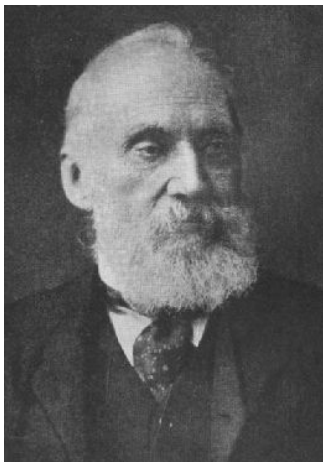


Kinetična teorija plinov

Obravnavamo razredčen plin enoatomnih molekul. Ker je plin razredčen, je povprečna razdalja med molekulami zadosti velika, da lahko zanemarimo interakcijske energije med molekulami plina. Plin v katerem lahko zanemarimo interakcijske energije med molekulami plina ter volumen molekul glede na volumen posode v kateri je zaprt plin, imenujemo idealni plin.

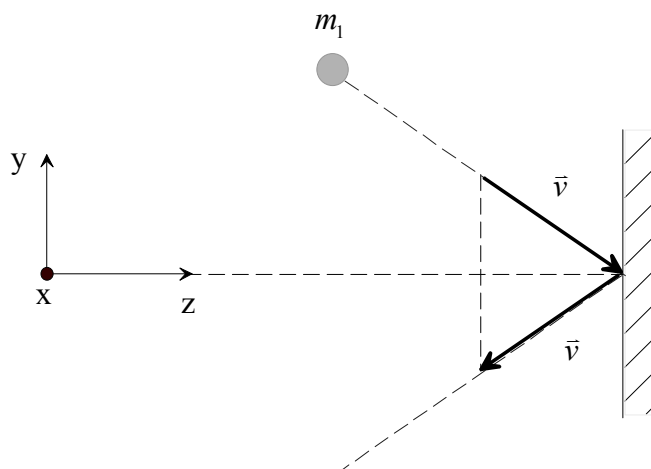
V nadaljevanju izpeljemo izraz za odvisnost tlaka (p) idealnega plina v odvisnosti od temperature (T) in volumna (V). Predpostavimo, da je tlak na steno posode posledica trkov molekul plina ob steno posode. Steno posode obravnavamo kot popolnoma ravno in gladko. Kartezični koordinatni sistem orientiramo tako, da kaže z-os v smeri pravokotno na vertikalno steno posode.



William Thomson lord Kelvin
(1824 – 1907)

Ob prožnem trku molekule s steno posode se spremeni samo z-komponenta vektorja hitrosti

$$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z) \quad . \quad (1)$$



Skupni sunek sile stene na molekulo, ki se odbija od stene je torej:

$$\int F_S dt = -m_1 v_z - m_1 v_z = -2m_1 v_z \quad (2)$$

kjer je $-m_1 v_z$ z-komponenta gibalne količine molekule po trku in $m_1 v_z$ z-komponenta gibalne količine molekule pred trkom s steno posode. Masa m_1 je masa ene molekule. V skladu s III. Newtonovim zakonom o akciji in reakciji na osnovi enačbe (2) sledi, da je sunek sile molekule plina na steno posode $\int F_1 dt$ nasprotno enak, torej:

$$\int F_1 dt = -\int F_S dt = 2m_1 v_z \quad (3)$$

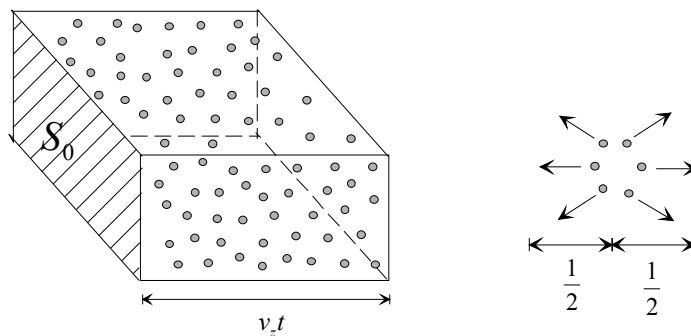
V času t trči na del stene s površino S_0 v povprečju

$$N_0 = \frac{1}{2} n S_0 v_z t \quad (4)$$

molekul, kjer je

$$n = \frac{N}{V} \quad (5)$$

številka gostota molekul, N celotno število molekul v plinu in V volumen posode. V izrazu (4) smo upoštevali, da je številka gostota molekul v povprečju enaka po celi posodi. S faktorjem $\frac{1}{2}$ smo upoštevali, da ima v danem volumnu $V_0 = S_0 v_z t$ le polovica molekul usmerjeno hitrost proti steni.



Skupni sunek sile N_0 molekul na del stene s površine S_0 v času t je tako:

$$N_0 \int_0^t F_1 dt = N_0 2m_1 v_z. \quad (6)$$

Ustrezen tlak na steno posode pa je:

$$p = \frac{N_0 \int_0^t F_1 dt}{S_0 t} = \frac{N_0 2 m_1 v_z}{S_0 t} \quad (7)$$

Če vstavimo izraz (4) v enačbo (5) dobimo:

$$p = n m_1 v_z^2 \quad (8)$$

Seveda z-komponenta hitrosti (v_z) ni enaka za vse molekule. Zato moramo v zgornji enačbi v_z^2 nadomestiti z njeno povprečno vrednostjo za vse molekule v posodi, ki jo označimo kot $\langle v_z^2 \rangle$.

$$\boxed{p = n m_1 \langle v_z^2 \rangle}, \quad (9)$$

kjer je tudi p le povprečna vrednost tlaka na steno posode. V nadaljevanju ocenimo vrednost $\langle v_z^2 \rangle$.

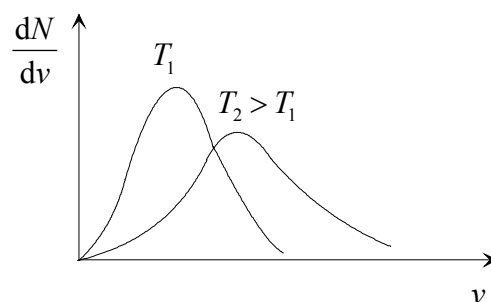
Porazdelitev molekul po velikosti hitrosti

$$v = \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

je leta 1931 eksperimentalno določil I. F. Zartman (glejte J. Strnad: Fizika, 1. del).

Zartmanova eksperimentalno določena porazdelitev molekul po velikosti hitrosti se lahko teoretično zelo dobro popiše z Maxwell-Boltzmanovo porazdelitveno funkcijo:

$$T_2 > T_1$$



$$\rho(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dV} = A v^2 \exp\left(-\frac{W_t}{kT}\right), \quad (11)$$

kjer je $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K Boltzmanova konstanta, A normalizacijska konstanta in

$$W_t = \frac{1}{2} m_1 v^2 = \frac{1}{2} m_1 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (12)$$

translacijska kinetična energija ene molekule plina. Temperaturo T merimo vedno le v stopinjah Kelvina.



Ludwig Boltzmann
(1844- 1906)

Normalizacijsko konstanto A določimo iz pogoja

$$\int_0^{\infty} \rho(v) dv = \int_0^{\infty} A v^2 \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2kT}\right) dv = 1. \quad (13)$$

Enačba (13) upošteva, da ima izbrana molekula vedno neko hitrost v v intervalu med 0 in ∞ . Faktor v^2 v Maxwell–Boltzmanovi porazdelitvi (enačba (11)) v bistvu izhaja iz integracije verjetnostne gostote $\rho(v) \propto \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2kT}\right)$ po celem prostoru velikosti hitrosti, kjer vzamemo za element volumna prostora kar prostornino tanke krogelne lupine z volumnom $dV_v = 4\pi v^2 dv$. Pri integraciji v enačbi (13) uvedemo novo spremenljivko $x^2 = \frac{m_1 v^2}{2kT}$ in dobimo:

$$\int_0^{\infty} A \left(\frac{2kT}{m_1}\right)^{\frac{3}{2}} x^2 e^{-x^2} dx = 1. \quad (14)$$

Ob upoštevanju

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4}$$

iz enačbe (14) sledi:

$$A = \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}}, \quad (15)$$

torej:

$$\rho(v) = \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} v^2 \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2kT} \right). \quad (16)$$

Izračunajmo povprečni kvadrat velikosti hitrosti (v^2). (glejte še Bronštejn-Semendjajev: Matematični priročnik):

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = \frac{3kT}{m_1}. \quad (17)$$

Ob upoštevanju enačbe (10) sledi iz enačbe (17):

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{3kT}{m_1}. \quad (18)$$

Če zanemarimo gravitacijsko potencialno energijo, velja $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, oziroma:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}, \quad (19a)$$

$$\langle v_y^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}, \quad (19b)$$

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m_1}. \quad (19c)$$

Če vstavimo enačbo (19c) v enačbo (9) dobimo:

$$p = nkT, \quad (20)$$

oziroma:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (21)$$

kjer je

$$R = N_A k = 8314 \text{ J/kmol K} \quad (22)$$

splošna plinska konstanta

$$M = N_A m_1 \quad (23)$$

masa kilomola in

$$N_A = 6 \cdot 10^{26} / \text{kmol} \quad (24)$$

Avogadrovo število.

Enačbo (21) imenujemo plinska enačba za idealni plin, ki povezuje termodinamske spremenljivke p , V in T . Iz enačbe (21) sledi, da je:

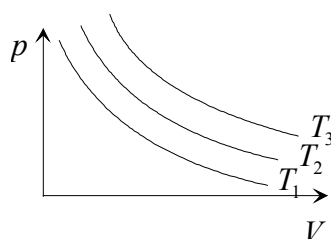
$$\text{pri } T = \text{konst.} \Rightarrow p \propto \frac{1}{V}, \quad (25)$$

$$\text{pri } V = \text{konst.} \Rightarrow p \propto T, \quad (26)$$

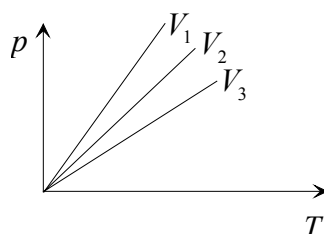
$$\text{pri } p = \text{konst.} \Rightarrow V \propto T. \quad (27)$$

V tridimenzionalnem koordinatnem sistemu (p , V , T) lahko torej narišemo družine krivulj, ki nastanejo kot preseki ploskev stanj z ravninami $T = \text{konst.}$ (izoterme), $p = \text{konst.}$ (izobare) in $V = \text{konst.}$ (izohore):

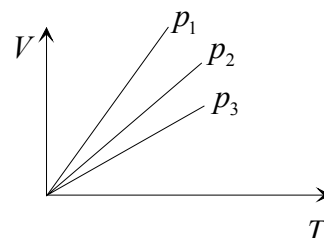
izoterme:



izohore:



izobare:



Notranja energija idealnega plina enoatomnih molekul (W_n) se sestoji iz skupne translacijske kinetične energije vseh molekul v plinu in je enaka produktu števila vseh molekul (N) in povprečne translacijske kinetične energije ene molekule z maso m_1 (glejte enačbo (12)):

$$W_n = N \langle W_t \rangle = N \left\langle \frac{1}{2} m_1 v^2 \right\rangle = N \left(\frac{1}{2} m_1 \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m_1 \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m_1 \langle v_z^2 \rangle \right). \quad (28)$$

Ob upoštevanju enačb (19a) – (19c):

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m_1 \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m_1 \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (29)$$

iz enačbe (28) sledi:

$$\boxed{W_n = N \frac{3}{2} kT}. \quad (30)$$

Na osnovi enačbe (30) sklepamo, da je notranja energija enoatomnega idealnega plina enolična funkcija absolutne temperature, ki jo merimo v stopinjah Kelvina. Enačbo (30) lahko zapišemo v obliki

$$W_n = m \left(\frac{3}{2} \frac{R}{M} \right) T, \quad (31)$$

kjer smo upoštevali, da je masa celotnega plina $m = N m_1$.

Sprememba notranje energije (ΔW_n) vsake snovi je v splošnem enaka vsoti dovedene (odvedene) toplote (Q) in dovedenega (opravljenega) dela (A):

$$\boxed{\Delta W_n = A + Q}. \quad (32)$$

To je prvi zakon termodinamike. Če upoštevamo samo delo tlaka (p) je le to enako:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (33)$$

kjer predznak minus pred integralom poskrbi, da je delo pozitivno, če ga sistem prejema (pri stiskanju) in negativno, če ga sistem oddaja (pri razpenjanju). Pri stiskanju sistema je namreč $V_2 - V_1 < 0$, pri razpenjanju sistema pa je $V_2 - V_1 > 0$. V termodinamiki se postavimo vedno na stališče sistema. Če sistemu delo dovajamo, je delo pozitivno. Če pa sistem opravlja delo (n.pr. pri razpenjanju plina) pa je delo negativno. Prav tako je toplota Q pozitivna, če jo sistemu dovajamo in negativna, če sistem oddaja toploto. Toplota Q in delo A nista enolični funkciji stanja, torej nista funkciji p , V , in T . Zato v diferencialni obliki energijskega zakona, to je **1. zakona termodinamike**:

$$dW_n = dQ + dA, \quad (34)$$

dQ in dA nista prava diferenciala, pač pa samo dovedena (odvedena) toplota oziroma dovedeno (odvedeno) delo. Če upoštevamo samo delo v obliki enačbe (33) iz enačbe (34) za izohorno spremembo ($V = \text{konst.}$) sledi

$$(dQ)_V = dW_n, \quad (35)$$

ker je $dA = -p dV = 0$. Pri dani konstantni prostornini lahko dovedeno (odvedeno) toploto v linearnem približku izrazimo kot funkcijo spremembe temperature (dT) v obliki:

$$(dQ)_V = dW_n = m c_V dT, \quad (36)$$

kjer je m masa, c_V pa specifična toplota pri konstantni prostornini.

Kot je razvidno iz enačbe (31) velja relacija (36) za idealni enoatomni plin vedno, torej tudi za primere, ko prostornina ni konstantna:

$$dW_n = m c_V dT, \quad (37a)$$

kjer je

$$c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}. \quad (37b)$$

Če je med termodinamsko spremembo pritisk p konstanten, dovedena (odvedena) toplota ni enaka spremembi notranje energije W_n . Da lahko tudi v primeru $p = \text{konst.}$ dovedeno (odvedeno) toploto zapišemo kot spremembo termodinamske funkcije definiramo entalpijo (H), ki je enolična funkcija stanja v obliki:

$$H = W_n + pV. \quad (38)$$

Velja:

$$dH = dW_n + p dV + V dp = dQ - p dV + p dV + V dp = dQ + V dp. \quad (39)$$

V primeru, ko je $p = \text{konst.}$ iz zgornje enačbe sledi:

$$(dQ)_p = dH. \quad (40)$$

V linearnem približku lahko $(dQ)_p$ izrazimo v obliki:

$$(dQ)_p = dH = c_p m dT, \quad (41)$$

kjer je c_p specifična toplota pri konstantnem pritisku.

Za idealni plin lahko izpeljemo zvezo med c_p in c_V kot sledi. Obravnavamo izobarno spremembo idealnega plina iz stanja p, V, T v stanje p_1, V_1, T_1 . Velja:

$$(Q)_p = c_p m (T_1 - T), \quad (42)$$

$$(A)_p = -p(V_1 - V), \quad (43)$$

$$\Delta W_n = c_v m(T_1 - T). \quad (44)$$

Ob upoštevanju enačb (42) – (44) zapišemo 1. zakon termodinamike za zgornji primer izobarne spremembe idealnega plina:

$$\Delta W_n = (Q)_p + (A)_p, \quad (45)$$

oziroma

$$c_v m(T_1 - T) = c_p m(T_1 - T) - p(V_1 - V). \quad (46)$$

Ob upoštevanju plinske enačbe:

$$pV_1 = \frac{m}{M}RT_1, \quad pV = \frac{m}{M}RT,$$

prepišemo enačbo (46) v obliko:

$$c_v m(T_1 - T) = c_p m(T_1 - T) - m \frac{R}{M}(T_1 - T),$$

oziroma:

$$c_v = c_p - \frac{R}{M}. \quad (47a)$$

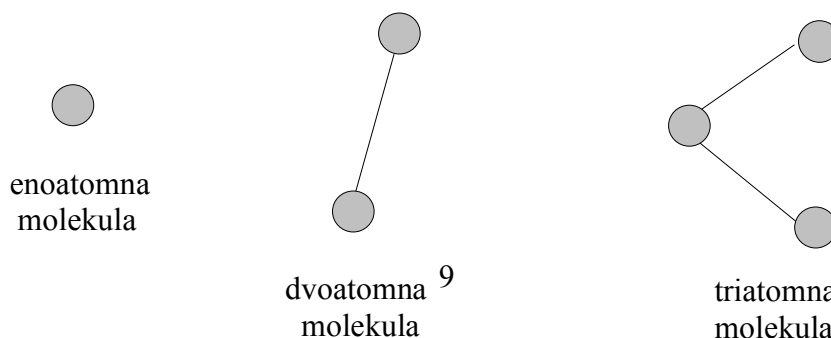
ali:

$$\boxed{c_p = c_v + \frac{R}{M}}. \quad (47b)$$

Iz enačb (37b) in (47b) izračunamo končno še specifično toploto enoatomnega idealnega plina pri konstantnem pritisku:

$$c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{M}. \quad (48)$$

Dosedanji računi so bili omejeni na enoatomni idealni plin. Kako pa je z vrednostima c_p in c_v , če so molekule idealnega plina dvoatomne ali triatomne si pogledjmo v nadaljevanju.



Najprej se spomnimo, da smo pri kinetični energiji enoatomne molekule upoštevali le translacijsko kinetično energijo $W_t = \frac{1}{2} m v^2$ (enačba (12)), rotacijsko kinetično energijo pa nismo upoštevali. Omenjeni postopek naknadno opravičimo v okviru klasične fizike s predpostavko, da so vztrajnostni momenti enoatomne molekule okoli vseh glavnih osi ($J_i = \int r_i^2 dm$) zanemarljivi zaradi majhnih dimenzij molekule. V nasprotju z enoatomno molekulo, pa so vztrajnostni momenti z dvoatomne molekule zanemarljivi samo za eno glavno os, tako da je rotacijska kinetična energija dvoatomne molekule približno enaka:

$${}^2W_r = \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \quad . \quad (49)$$

Če pa je molekula plina triatomna pa moramo upoštevati celo vse tri prispevke k rotacijski kinetični energiji:

$${}^3W_r = \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2, \quad (50)$$

kjer so J_1 , J_2 in J_3 vztrajnostni momenti okrog treh glavnih osi in $\vec{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$.

Celotna kinetična energija je tako za dvoatomne molekule plina:

$${}^2W_k = W_t + {}^2W_r = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2, \quad (51)$$

za triatomne molekule pa:

$${}^3W_k = W_t + {}^3W_r = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2, \quad (52)$$

Enako kot v primeru enoatomnih molekul tudi sedaj energije povprečimo.

$$\langle {}^2W_k \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle, \quad (53)$$

$$\langle {}^3W_k \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2 \right\rangle. \quad (54)$$

V primeru enoatomnih molekul smo ugotovili, da velja

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (29)$$

Zato v nadaljevanju predpostavimo, da za dvoatomne molekule velja:

$$\left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (55)$$

in za triatomne molekule:

$$\left\langle \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J_3 \omega_3^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (56)$$

Iz enačb (53), (54), (29), (55) in (56) tako sledi:

$$\langle {}^2 W_k \rangle = \frac{5}{2} kT \quad (57)$$

$$\langle {}^3 W_k \rangle = \frac{6}{2} kT \quad (58)$$

Ob upoštevanju

$$W_n = N \langle W_k \rangle, \quad (59)$$

kjer je N število molekul plina iz enačb (57) in (58) sledi:

$$\text{dvoatomne molekule } W_n = N \langle {}^2 W_k \rangle = N \frac{5}{2} kT, \quad (60)$$

$$\text{triatomne molekule } W_n = N \langle {}^3 W_k \rangle = N \frac{6}{2} kT, \quad (61)$$

oziroma:

$$\text{dvoatomne molekule } W_n = m \left(\frac{5}{2} \frac{R}{M} \right) T, \quad (62)$$

$$\text{triatomne molekule } W_n = m \left(\frac{6}{2} \frac{R}{M} \right) T. \quad (63)$$

Ob upoštevanju definicije specifične toplote pri konstantnem volumni (enačba (36)) pa lahko zapišemo:

$$\text{dvoatomni plin } W_n = m c_v T, \quad c_v = \frac{5}{2} \frac{R}{M}, \quad (64)$$

$$\text{triatomni plin } W_n = m c_v T, \quad c_v = \frac{6}{2} \frac{R}{M}. \quad (65)$$

Že prej smo za enoatomni plin izpeljali (enačba (37)):

$$W_n = m c_v dT, \quad c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}. \quad (66)$$

Ob upoštevanju relacije (47b) lahko tako na osnovi enačb (64) – (66) napravimo naslednjo tabelo:

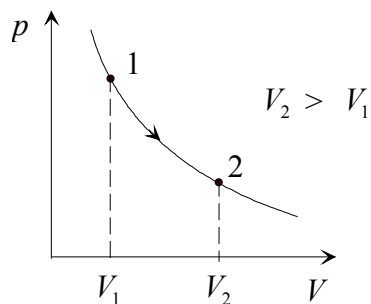
| vrsta plina | c_v | c_p | $\kappa = c_p / c_v$ |
|-------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| enoatomni | $\frac{3}{2} \frac{R}{M}$ | $\frac{5}{2} \frac{R}{M}$ | $\frac{5}{3} \approx 1.66$ |
| dvoatomni | $\frac{5}{2} \frac{R}{M}$ | $\frac{7}{2} \frac{R}{M}$ | $\frac{7}{5} = 1.4$ |
| triatomni | $\frac{6}{2} \frac{R}{M}$ | $\frac{8}{2} \frac{R}{M}$ | $\frac{4}{3} \approx 1.33$ |

Za primerjavo pogledjmo še izmerjene vrednosti razmerja $\kappa = c_p / c_v$ za nekatere razredčene pline pri temperaturi 291 K.

| plin | $\kappa = c_p / c_v$ |
|-------------------------------------|----------------------|
| helij (He) | 1.66 |
| neon (Ne) | 1.64 |
| vodik (H ₂) | 1.41 |
| dušik (N ₂) | 1.40 |
| kisik (O ₂) | 1.40 |
| ogljikov dioksid (CO ₂) | 1.30 |
| vodna para (H ₂ O) | 1.30 |
| žveplov dioksid (SO ₂) | 1.29 |

Primer: računanje dela pri izotermnem razpenjanju (stiskanju) idealnega plina

Izotermno razpenjanje plina:



Iz plinske enačbe za idealni plin

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

za izotermno spremembo idealnega plina sledi:

$$pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{konst.} \quad (67)$$

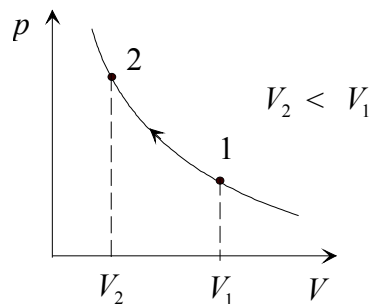
Zato velja:

$$\begin{aligned} \text{delo } A_T &= - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{V} \, dV = - p_1 V_1 \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= - p_1 V_1 [\ln V_2 - \ln V_1] = - p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0, \end{aligned} \quad (68)$$

ker $V_2 > V_1$.

Vidimo, da je pri izotermnem razpenjanju idealnega plina delo negativno. Pri izotermnem razpenjanju plina sistem opravlja (oddaja) delo.

Izotermno stiskanje plina:



Ob upoštevanju enačb (67) in (68) velja:

$$A_T = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} > 0, \text{ ker } V_2 < V_1. \quad (69)$$

Na osnovi gornje enačbe zaključimo, da pri izotermnem stiskanju plina sistem prejema delo.

Kako pa je z dovedeno (odvedeno) toploto (Q) pri izotermnem razpenjanju (stiskanju) idealnega plina? Ker je za idealni plin sprememba notranje energije (ΔW_n) enolična funkcija temperature (glejte enačbe (64) – (66)):

$$\Delta W_n = c_v m \Delta T, \quad (70)$$

spremembe temperature ΔT pa enaka nič (ker je $T = \text{konst.}$), iz enačbe (70) za izotermne spremembe sledi

$$\Delta W_n = A_T + Q_T = 0, \quad (71)$$

oziroma

$$Q_T = -A_T. \quad (72)$$

Za izotermno spremembo stanja idealnega plina torej velja:

- izotermno razpenjanje idealnega plina $A_T < 0, Q_T > 0$
- izotermno stiskanje idealnega plina $A_T > 0, Q_T < 0$

Torej, če idealni plin izotermno razpenjamo, moramo toploto dovajati. Če pa idealni plin izotermno stiskamo, moramo toploto odvajati. V prvem primeru (razpenjanje) sistem opravlja delo, v drugem primeru (stiskanje) pa sistem (t.j. idealni plin) prejema delo. Če hočemo uresničiti izotermno razpenjanje ali stiskanje idealnega (t.j. zadosti razredčenega) plina mora potekati sprememba zelo počasi, da ima sistem čas za izmenjavo toplote (Q) z okolico, t.j. s toplotnim rezervoarjem s katerim je v stiku. Čas poteka izotermne spremembe skrajšamo, če je toplotni stik sistema z okolico (rezervoarjem) zelo dober (slaba toplotna izolacija sistema, oziroma velika toplotna prevodnost stene, ki ločuje sistem od toplotnega rezervoarja).

Če je sistem idealnega plina zelo dobro izoliran in/ali če sprememba stanja idealnega plina poteče zelo hitro, plin ne more izmenjati toplote z okolico in je zato $Q \approx 0$. Spremembam stanja idealnega plina, kjer se toplota Q ne izmenjuje z okolico (rezervoarjem) skozi steno, ki ločuje sistem od rezervoarja pravimo **adiabatne spremembe**, ker toplota **ne gre skozi** (adiabatos) steno. Za adiabatsne spremembe ($Q = 0$) sledi iz prvega zakona termodinamike $\Delta W_n = A + Q$, da je delo pri adiabatsni spremembi enako spremembi notranje energije:

$$A_Q = \Delta W_n. \quad (72)$$

Ker za idealni plin vedno velja $\Delta W_n = c_v m \Delta T$, iz zgornje enačbe (72) sledi, da je delo pri adiabatsni spremembi

$$A_Q = \Delta W_n = c_v m \Delta T. \quad (73)$$

Ker je delo $dA = -pdV$, iz enačbe (73) za infinitesimalne adiabatsne spremembe sledi:

$$-pdV = c_v m dT. \quad (74)$$

V zgornjo enačbo vstavimo $p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$ in dobimo:

$$-\frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = c_v m dT. \quad (75)$$

Enačbo (75) preuredimo:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{M} \frac{1}{c_v} \frac{dV}{V}. \quad (76)$$

in $\frac{R}{M}$ nadomestimo z $(c_p - c_v)$ (glejte še enačbo (47b)):

$$\frac{dT}{T} = - \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{dV}{V},$$

oziroma

$$\frac{dT}{T} = - (\kappa - 1) \frac{dV}{V}, \quad (77)$$

kjer je $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$. Enačbo (77) integriramo:

$$\int_T^{T_1} \frac{dT}{T} = - (\kappa - 1) \int_V^{V_1} \frac{dV}{V}$$

in dobimo:

$$\ln \frac{T_1}{T} = - (\kappa - 1) \ln \frac{V_1}{V},$$

od koder sledi:

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{V}{V_1} \right)^{\kappa - 1},$$

oziroma:

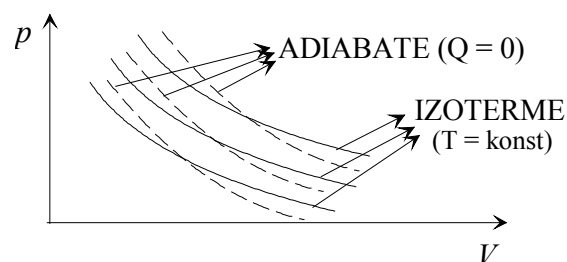
$$\boxed{T_1 V_1^{\kappa - 1} = T V^{\kappa - 1}}. \quad (78)$$

Z uporabo plinske enačbe $pV = \frac{m}{M} RT$ lahko enačbo (78) predelamo v

$$\boxed{p_1 V_1^\kappa = p V^\kappa} \quad (79)$$

ali

$$\boxed{\frac{T_1^\kappa}{p_1^{\kappa - 1}} = \frac{T^\kappa}{p^{\kappa - 1}}}. \quad (80)$$



Izotermna stisljivost idealnega plina:

$$pV = \text{konst.} \Rightarrow p dV + V dp = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{stisljivost } \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = \frac{1}{p} \quad (81)$$

Adiabatna stisljivost idealnega plina:

$$pV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow p \kappa V^{\kappa-1} dV + V^\kappa dp = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{stisljivost } \chi_Q = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_Q = \frac{1}{\kappa p} \quad (82)$$

Sklep: $\chi_Q < \chi_T$

Trdne snovi

Do sedaj je bila naša razprava omejena le na razredčeni (idealni) plin. Poskušajmo naše dosedanje rezultate aplicirati še na opis trdnih snovi. Mrežne točke (vozlišča) v kristalni mreži trdne snovi definirajo samo povprečno lego posameznih atomov, ki sestavljajo kristal trdne snovi.

Tako kot v plinu, tudi v kristalu atomi ne mirujejo, ampak se termično gibljejo okrog svoje ravnovesne lege. amplituda odmika je večja pri večjih absolutnih temperaturah T . Pri majhnih odkimih atoma od njegove ravnovesne lege, lahko potencialno energijo atoma v kristalni mreži aproksimiramo s parabolo (glejte še str. ...):

$$W_p = \frac{1}{2} K (\Delta r)^2, \quad (83)$$

kjer je $\Delta r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$ odkim atoma iz ravnovesne lege. Celotna energija atoma v kristalni mreži (W_1) se sestoji iz njegove translacijske kinetične energije $W_t = \frac{1}{2} m v^2$ in potencialne energije W_p :

$$W_1 = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} K x^2 + \frac{1}{2} K y^2 + \frac{1}{2} K z^2, \quad (84)$$

kjer je m_1 masa enega atoma. Notranja energija celotnega kristala pa je enaka:

$$W_n = N \langle W_1 \rangle, \quad (85)$$

kjer je N število atomov v kristalni mreži, $\langle W_1 \rangle$ pa je povprečna energija enega atoma:

$$\langle W_1 \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} Kx^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} Ky^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} Kz^2 \right\rangle. \quad (86)$$

Če predpostavimo, da je vsak izmed šestih členov na desni strani enačaja v enačbi (86) velik $\frac{1}{2}kT$ (glejte enačbo (29)) od tod sledi:

$$\langle W_1 \rangle = \frac{6}{2} kT, \quad (87)$$

oziroma

$$W_n = N \langle W_1 \rangle = N \frac{6}{2} kT = m \left(3 \frac{R}{M} \right) T, \quad (88)$$

kjer je masa kristala $m = Nm_1$. Ob upoštevanju definicije specifične toplote pri konstantnem volumnu (glejte enačbo (36)) iz enačbe (88) sledi izraz za specifično toploto kristala pri konstantnem volumnu:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dW_n}{dT} \right)_v = 3 \frac{R}{M}. \quad (89)$$

Eksperimenti v resnici kažejo, da je pri dovolj visokih temperaturah specifična toplota c_v nekateri trdnih snovi približno $3 \frac{R}{M}$:

| snov | izmerjena c_v pri T=273K | M | $3 \frac{R}{M}$ |
|----------|----------------------------|--------|-----------------|
| svinec | 130 J/kg K | 207 kg | 120 J/kg K |
| srebro | 230 J/kg K | 108 kg | 230 J/kg K |
| baker | 380 J/kg K | 64 kg | 390 J/kg K |
| železo | 450 J/kg K | 55 kg | 450 J/kg K |
| aluminij | 880 J/kg K | 27 kg | 920 J/kg K |

(J.Strnad, Fizika, 1.del)