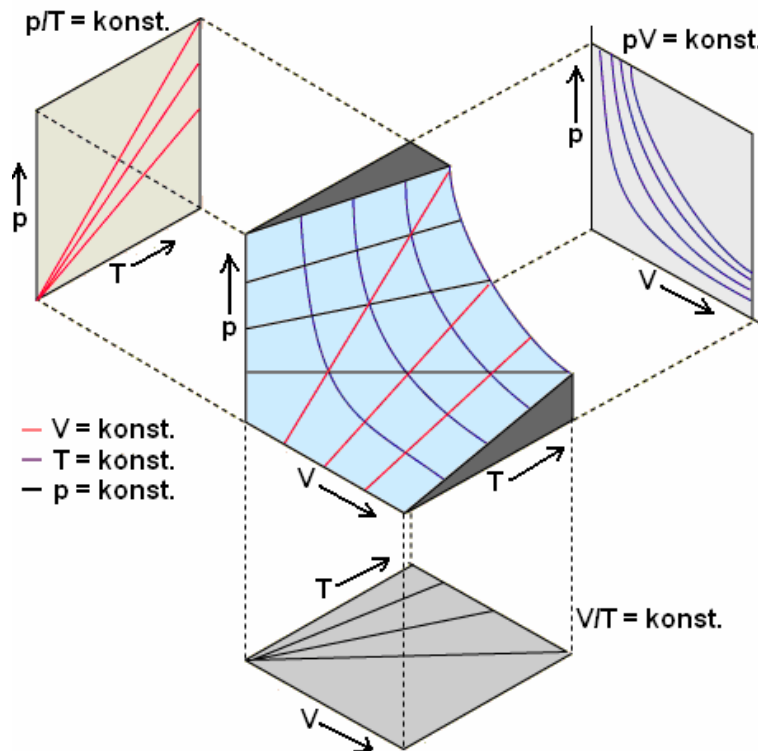


## TEMPERATURA

V tem poglavju se bomo ukvarjali z makroskopskim opisom snovi. Sisteme, s katerimi se bomo ukvarjali imenujemo termodinamični sistemi. Obravnavali bomo ravnovesna ali skoraj ravnovesna stanja teh sistemov in njihovo sklopitev med seboj in z okolico. Termodinamični sistem bomo opisali z majhnim številom merljivih termodinamičnih spremenljivk. Plin, ki je zaprt v jeklenki, bomo opisali s tem, da bomo povedali kolikšni so njegova prostornina, tlak, temperatura in masa. Mase ne bomo obravnavali kot termodinamično spremenljivko, ampak bomo predpostavili, da je konstantna. Termodinamičnih spremenljivk je seveda več. Katere so, je odvisno od sistema, ki ga obravnavamo. Stanje namagnetnega kosa železa opiše tudi njegova magnetizacija. Zato bomo v tem primeru magnetizacijo obravnavali kot termodinamično spremenljivko.

Za vsako snov lahko izmerimo zvezo med termodinamičnimi spremenljivkami. Plinu lahko pri stalni prostornini spreminjamo temperaturo in merimo tlak. Potem prostornino spremenimo in meritev ponovimo... Na ta način smo dobili zvezo med tlakom, prostornino in temperaturo za dano maso plina. Tako zvezo med termodinamičnimi spremenljivkami imenujemo enačba stanja in jo napišemo v obliki  $f(p, V, T) = 0$ . Zvezo med tlakom, prostornino in temperaturo lahko prikažemo na trirazsežnem p-V-T diagramu. Na sliki je narisana p-V-T diagram za idealni plin in trije diagrami v dveh razsežnostih, ki ustrezajo  $V = \text{konst.}$ ,  $T = \text{konst.}$  in  $p = \text{konst.}$  p-V-T diagram za realno snov si bomo ogledali prihodnjič.



Pri obravnavanju termodinamičnega sistema bomo ločili sistem in okolico. Vzemimo posodo z vodo na vroči plošči štedilnika. V tem primeru je sistem (posoda z vodo) dobro sklopljen z okolico (plošča štedilnika). Če damo kos ledu v čašo, odeto v

stiropor, ali v dewarsko posodo, je njegova sklopitev z okolico šibka. Za čase, ki so krajši od časa, v katerem se stali znaten del ledu, bomo rekli, da je led od okolice toplotno izoliran.

Lastnosti sistema, ki je v termodinamičnem ravnovesju z okolico, se ne spreminjajo s časom, če se razmere v okolici ne spreminjajo s časom. Če sistem ni v termodinamičnem ravnovesju z okolico (n. pr. skodelica z vročim čajem na mizi), se bodo njegove lastnosti spreminjale, dokler ne bo doseženo termodinamično ravnovesje. Če sklopimo dva sistema, ki med seboj nista v termodinamičnem ravnovesju, se bodo spreminjale lastnosti obeh sistemov, dokler se ne bo vzpostavilo ravnovesje. Če sklopimo med seboj dva sistema, ki sta v termodinamičnem ravnovesju, se njune lastnosti ne spreminjajo. O ravnovesju termodinamičnih sistemov govori ničti zakon termodinamike.

*Če je sistem A v termodinamičnem ravnovesju s sistemom C in je sistem B v termodinamičnem ravnovesju s sistemom C, je tudi sistem A v termodinamičnem ravnovesju s sistemom B.*

Ničti zakon termodinamike v resnici definira koncept temperature. Temperatura je skalarna merljiva količina, ki je enaka v dveh sistemih, ki sta v termodinamičnem ravnovesju. Temperature sistemov A, B in C so torej enake.

Kot vsako količino v fiziki moramo tudi temperaturo definirati z merilnim postopkom in enoto. Občutek za temperaturo sicer imamo. Če temperaturi dve teles nista ne previsoki, ne prenizki, lahko ugotovimo, kateri predmet ima višjo temperaturo, a ta občutek za merjenje temperature ni uporaben. Naraščanje temperature ponavadi spremlja raztezanje teles in to raztezanje lahko uporabimo za definicijo in merjenje temperature. Raztezanje trdnin je majhno in ga je težko natančno izmeriti. Drugače je z raztezanjem kapljev. Tudi to je majhno, a če se bučka s kapljevino nadaljuje v kapilaro, je premik gladine kapljevine v kapilari znaten. Na tej osnovi delujejo kapljevinski termometri.

S kapljevinskim termometrom, n. pr. živosrebrnim, lahko definiramo Celzijevo temperaturno skalo. Živosrebrni termometer potopimo v mešanico ledu in vode, ki je v ravnovesju pri normalnem zračnem tlaku 1.01325 bar. Temperatura te mešanice je  $0^{\circ}\text{C}$ . Počakamo, da se vzpostavi termodinamično ravnovesje in označimo lego gladine živega srebra v kapilari. Nato potopimo termometer v vodo, ki vre pri normalnem zračnem tlaku, počakamo da se vzpostavi termodinamično ravnovesje in označimo lego gladine živega srebra v kapilari. Področje med oznakama razdelimo na sto delov in vsak del pomeni spremembo temperature za  $1^{\circ}\text{C}$ .

Čeprav sta  $0^{\circ}\text{C}$  in  $100^{\circ}\text{C}$  dobro definirani temperaturi, so vmesne temperature odvisne od kapljevine, ki jo uporabimo v kapljevinskem termometru. Kapljevinski termometer deluje med zmrziščem in vreliščem kapljevine. Živo srebro zmrzne pri  $-39^{\circ}\text{C}$  in zavre pri  $357^{\circ}\text{C}$ .

Celzijeva temperaturna skala se v praksi uporablja v večjem delu sveta. V ZDA uporabljajo Fahrenheitovo temperaturno skalo, ki je s Celzijevo temperaturno skalo povezana na naslednji način:  $T_F = (9T_C/5) + 32$ . Tu je  $T_F$  temperatura v Fahrenheitovi skali,  $T_C$  pa temperatura v Celzijevi skali.

Merilni postopek s kapljevinskim termometrom je sicer praktično uporaben, ni pa najboljši za definicijo temperature, ker je odvisen od snovi. Za definicijo temperature je bolj uporabno raztezanje razredčenih plinov. Meritve so pokazale, da je pri stalnem tlaku

prostornina plina linearna funkcija temperature. Pri stalni prostornini je tudi tlak linearna funkcija temperature. Ne glede na vrsto in začetni tlak plina, se vse dobljene premice sekajo v točki, ki ustreza prostornini (tlaku) nič. Ta točka je v obeh primerih pri temperaturi  $-273^{\circ}\text{C}$ . V resnici prostornina plina nikoli ne bo nič, saj se pri dovolj nizki temperaturi plin utekočini. Tedaj seveda opazimo znatna odstopanja od linearne zveze med prostornino in temperaturo, a te temperature so lahko dokaj nizke.

Merilni postopek z merjenjem prostornine (ali tlaka) razredčenega plina je neodvisen od vrste snovi in se uporablja pri definiciji temperature. Temperaturo, pri kateri postane prostornina (ali tlak) razredčenega plina navidezno enaka nič imenujemo absolutna ničla. To je temperatura, ki se ji lahko poljubno približamo, ne moremo pa je doseči. Formalno to izraža 3. zakon termodinamike ki pravi, da absolutne ničle ne moremo doseči s končnim številom korakov. Ta temperatura predstavlja ničlo absolutne ali Kelvinove temperature skale. Enota za temperaturo, kelvin (K), je definirana s pomočjo trojne točke vode. Trojna točka vode ima po definiciji temperaturo 273.16 K. Taka vrednost je bila izbrana zato, da se K po velikosti ujema s  $^{\circ}\text{C}$ . Tališče ledu pri normalnem tlaku je v absolutni temperaturni skali pri 273.15 K, vrelišče vode pri normalnem tlaku pa pri 373.15 K.

Temperaturo trojne točke vode dobimo tako, da damo v posodo z dvojno steno vodo, izsesamo zrak iz posode in posodo zatalimo. Posodo potopimo v dewarsko posodo, v kateri je mešanica ledu in vode pri temperaturi 273.15 K. Ko se med stenama zataljene posode vzpostavi ravnovesje med vodo, vodno paro in ledom, je tam pa tudi v notranjosti posode temperatura trojne točke vode 273.16 K. Tlak med stenama posode je 0.0061 bar.

Pri trojni točki vode umerjajo plinske termometre. S temi potem natančno izmerijo temperature glavnih točk. Nekaj glavnih točk je zbranih v naslednji tabeli.

Glavna točka	T [K]
Trojna točka vodika	13.8033
Vrelišče vodika	20.28
Trojna točka neona	24.5561
Trojna točka kisika	54.3584
Trojna točka argona	83.8058
Vrelišče kisika	90.188
Trojna točka živega srebra	234.3156
Trojna točka vode	273.16
Tališče galija	302.9146
Zmrzišče indija	429.7485
Zmrzišče cina	505.078
Zmrzišče cinka	692.677
Zmrzišče aluminija	933.473
Zmrzišče srebra	1234.93
Zmrzišče zlata	1337.33
Zmrzišče bakra	1357.77

Vrelišče, tališče, ali zmrzišče je pri normalnem tlaku.

Po mednarodni temperaturni skali z leta 1990 je med 0.65 K in 5.0 K temperatura definirana na osnovi parnega tlaka  $^3\text{He}$  in  $^4\text{He}$ . Med 3 K in trojno točko neona (24.5561

K) je temperatura definirana s helijevim termometrom. Med trojno točko vodika (13.8033 K) in zmrziščem srebra (1234.93 K) je temperatura definirana s platinskim uporovnim termometrom, nad to temperaturo pa na osnovi trojne točke zlata, srebra, ali bakra in spektra izsevane svetlobe črnega telesa.

Enota za temperaturo je torej kelvin. Temperaturo smemo izražati tudi v  $^{\circ}\text{C}$ . Pri računih pa bomo, če bo nastopala temperatura, uporabili Kelvinovo temperaturno skalo. Ko nastopa razlika temperatur, lahko uporabimo tudi Celzijevo temperaturno skalo. Razliko temperatur seveda izrazimo v kelvinih.

Poglejmo si natančneje, kako se telesa raztezajo pri segrevanju. Za trdno snovi je raztezek  $\Delta l$  sorazmeren spremembi temperature  $\Delta T$  in dolžini  $l$ , ča le sprememba temperature ni prevelika

$$\Delta l = l\alpha\Delta T.$$

Tu je  $\alpha$  linearni temperaturni razteznostni koeficient z enoto  $\text{K}^{-1}$ . Nekaj značilnih vrednosti  $\alpha$  podaja naslednja tabela.

snov	Al	medenina	Cu	steklo navadno	steklo Pyrex	jeklo	invar Ni-Fe	beton
$\alpha$ [ $10^{-5} \text{K}^{-1}$ ]	2.4	1.9	1.7	0.9	0.32	1.1	0.09	1.2

Na osnovi temperaturnega raztezanja deluje bimetal. Lahko sta to dve spojeni plošči, ki se ukrivita pri spreminjanju temperature. Lahko je to cev iz enega materiala in v njej palica iz drugega materiala. Na enem koncu sta cev in palica spojeni. V praksi se v termometrih in termostatih pogosto uporablja bimetalni trak zvit v vijačnico. Pri spreminjanju temperature se vijačnica zvija ali razvija, pri tem pa se prosti konec vijačnice suka.

S spreminjanjem temperature se spreminja tudi prostornina teles. Kot primer vzemimo valj s polmerom  $r$  in višino  $h$ . Vsaka linearna dimenzija ( $r$ ,  $l$ ) se spreminja tako, kot smo opisali spreminjanje dolžine palice. Ker so spremembe dimenzij majhne, izračunamo spremembo prostornine z diferenciranjem:

$$\ln V = \ln(2\pi) + 2\ln r + \ln h, \quad dV/V = 2dr/r + dh/h = 3\alpha dT.$$

V našem primeru zapišemo

$$\Delta V/V = 3\alpha\Delta T = \beta\Delta T.$$

Vpeljali smo prostorninski temperaturni razteznostni koeficient  $\beta$ . Za izotropne trdne snovi velja  $\beta = 3\alpha$ , za tekočine pa  $\alpha$  ne moremo definirati. Vrednosti  $\beta$  za nekaj značilnih tekočin so podane v naslednji tabeli. Merjene so vrednosti pri stalnem tlaku.

snov	etilni alkohol	benzen	aceton	glicerin	Hg	terpentin	bencin	zrak pri $0^{\circ}\text{C}$
$\beta$ [ $10^{-4} \text{K}^{-1}$ ]	1.12	1.24	1.5	4.85	1.82	9.0	9.6	36.7

Podobno, kot se s temperaturo spreminja prostornina teles, se spreminja tudi prostornina posod.

Kot zgled si oglejmo kapljevinski termometer. Narejen je iz steklene bučke s prostornino  $V$ , ki se nadaljuje v kapilaro s presekom  $S$ . Prostorninski temperaturni razteznostni koeficient stekla je  $\beta_s$ , kapljevine pa  $\beta_k$ . Ko termometer segrejemo za  $\Delta T$ , se

prostornina kapljevine poveča za  $V\beta_k\Delta T$ , stekla pa za  $V\beta_s\Delta T$ . Razlika,  $V(\beta_k - \beta_s)\Delta T$ , je enaka povečanju prostornine kapljevine v kapilari  $S\Delta h$ . Tu je  $S$  presek kapilare, katerega spreminjanje s temperaturo smemo zanemariti,  $\Delta h$  pa predstavlja dvig gladine kapljevine v kapilari:

$$\Delta h = \frac{V(\beta_k - \beta_s)}{S} \Delta T.$$

Izračunajmo še, kolikšna sila je potrebna, da se bakreni palici s presekom  $1 \text{ cm}^2$ , ki jo segrejemo za  $20 \text{ K}$ , dolžina ne spremeni. Če je palica prosta se podaljša za  $l\alpha\Delta T$ . Da podaljšano palico skrčimo na prvotno dolžino potrebujemo silo  $F = SE(l\alpha\Delta T/l) = SE\alpha\Delta T = 3740 \text{ N}$ . Sile povezane s temperaturnim raztezanjem in krčenjem so lahko velike.

## TOPLOTA, 1. ZAKON TERMODINAMIKE, FAZNI PREHODI

Ko staknemo dve telesi z različnima temperaturama, se temperaturi teles začeta spreminjati. Telesu z višjo temperaturo temperatura pada, telesu z nižjo temperaturo pa raste, dokler se temperaturi teles ne izenačita. Pri tem teče energijski tok s telesa z višjo temperaturo na telo z nižjo temperaturo. Energijo, ki jo pri tem telesi izmenjujeta imenujemo toploto. Mikroskopsko je toplota povezana z gibanjem gradnikov snovi.

Znano količino toplote dobimo z električnim grelcem. Grelec, ki mu dovajamo električno moč  $P$ , prejme v času  $t$  delo  $A = Pt$  in ga pretvori v toploto  $Q = A = Pt$ . Enota za toploto je  $J$ .

Ko nekemu sistemu dovedemo toploto  $Q$  se njegova temperatura v ponavadi poveča. Če dovedena toplota ni prevelika, velja sorazmernost  $Q = C\Delta T$ . Pri tem je  $C$  toplotna kapaciteta sistema z enoto  $J/K$ .

Pri homogeni snovi je toplotna kapaciteta sorazmerna količini snovi, ki jo izrazimo z maso:

$$C = mc.$$

Tu je  $c$  specifična toplota snovi z enoto  $J/kgK$ .

Specifična toplota je odvisna od pogojev, pri katerih jo merimo. Pri trdnih snoveh in kapljevinah ponavadi merimo specifično toploto pri stalnem tlaku,  $c_p$ , pri plinih pa tudi specifično toploto pri stalni prostornini  $c_v$ . Naslednja tabela podaja nekaj značilnih vrednosti  $c_p$  trdnih snovi in kapljev in merjenih okrog sobne temperature. Za nekatere trdne snovi je podana tudi molska specifična toplota, to je toplota, ki je potrebna, da mol snovi segrejemo za  $1 \text{ K}$ . O specifični toploti plinov bomo govorili pozneje.

snov	$c_p$ [J/kgK]	$c_p$ [J/molK]
aluminij	900	24.3
berilij	1830	16.5
baker	387	24.5
germanij	322	23.4
zlato	129	25.4
železo	448	25.0
svinec	128	26.4
srebro	234	25.4
medenina	380	
steklo	840	
led [-5 °C]	2090	
etilni alkohol	2400	
živo srebro	140	
voda	4186	

Če so temperaturne spremembe večje, je treba upoštevati temperaturno odvisnost specifične toplote. Tedaj za manjšo spremembo temperature velja  $\delta Q = mc_p(T)\delta T$ , za večjo pa

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_p(T)dT .$$

Toploto dobimo tudi s sežiganjem goriv. Pri popolnem sežigu je toplota, ki jo dobimo enaka produktu mase goriva in specifične sežigne toplote  $q_s$ . Nekaj primerov specifične sežigne toplote podaja naslednja tabela.

gorivo	$q_s$ [MJ/kg]	$q_s$ [kJ/mol]
vodik	141.6	286
bencin	47.3	-
dieselsko gorivo	44.8	-
etilni alkohol	29.7	1300
butan	48.6	2800
les	15	-
premog	15-27	-

Temperaturo predmeta lahko spremenimo na več načinov. Predmet se segreje, če ga staknemo s toplejšim predmetom, če absorbira elektromagnetno valovanje, s trenjem in neprožnimi deformacijami... Znan je Joulov poskus, s katerim je z mešanjem segrel vodo in določil mehanski ekvivalent toplote. Predmet pri tem prejme delo ali toploto in se segreje. Iz izbranega začetnega stanja v izbrano končno stanje (n. pr. stanje z višjo temperaturo) predmeta lahko pridemo na več načinov. Predmetu lahko dovedemo samo toploto, samo delo, ali pa vsakega nekaj. Pokaže se, da je vsota  $Q+A$  konstantna. Zato smemo domnevati, da obstaja funkcija stanja (v našem primeru funkcija  $m, p, V$  in  $T$ ), ki se v vseh teh primerih enako spremeni. To funkcijo stanja imenujemo notranja energija ( $W_n$ ), njeno spremembo pa zapišemo

$$\Delta W_n = Q + A.$$

V diferencialni obliki je sprememba notranje energije enaka

$$dW_n = dQ + dA.$$

To enačbo imenujemo prvi zakon termodinamike. Z njim posplošimo zakon o ohranitvi energije. V mehaniki smo ugotovili, da se mehanska energija sistema delcev ohranja, če n. pr. sila trenja, upora, ali notranje sile ne opravljajo dela. Če k mehanski energiji dodamo še notranjo energijo, se energija ohranja tudi ko navedene sile opravljajo delo.

Notranja energija je funkcija stanja. Zato je za dano maso čiste snovi odvisna samo od  $p$ ,  $V$  in  $T$ :  $W_n = W_n(p, V, T)$ . Upoštevati pa je treba še enačbo stanja, ki povezuje osnovne termodinamične spremenljivke  $p$ ,  $V$  in  $T$ :  $f(p, V, T) = 0$ . Zato je  $W_n$  odvisna samo od dveh neodvisnih spremenljivk.

V primerih, ko je od nič različno samo delo tlaka ,

$$dA = Fds = pSds = -pdV,$$

drugih mehanskih del pa ni, zapišemo spremembo notranje energije na naslednji način

$$dW_n = dQ - pdV.$$

Znak pri delu tlaka smo izbrali tako, da je pozitivno, ko ga sistem prejme ( $dV < 0$ ) in negativno, ko ga odda ( $dV > 0$ ). Vidimo, da je sprememba notranje energije pri stalni prostornini enaka dovedeni ali odvedeni toploti:

$$(dW_n)_V = (dQ)_V = mc_v dT.$$

V primeru, ko je stalen tlak, ne pa prostornina sistema, je namesto notranje energije primernejša funkcija stanja entalpija  $H$ :

$$H = W_n + pV.$$

Majhna sprememba entalpije je enaka

$$dH = dW_n + d(pV) = dQ + Vdp.$$

Pri stalnem tlaku je sprememba entalpije enaka dovedeni ali odvedeni toploti:

$$(dH)_p = (dQ)_p = mc_p dT.$$

Fazni prehodi so prehodi med različnimi fazami snovi. Lahko so to prehodi med agregatnimi stanji (taljenje, vretje, sublimacija), lahko se pr faznem prehodu trdnine spremeni njena struktura, obstojajo fazni prehodi pri katerih se spremene električne ali magnetne lastnosti snovi, na prehodu iz trdne snovi v kapljevino določenih snovi obstojajo tekočokristalne faze. Do faznih prehodov pride tudi v bioloških membranah. Mi se s faznimi prehodi v splošnem ne bomo ukvarjali. Zanimali nas bodo predvsem prehodi med agregatnimi stanji.

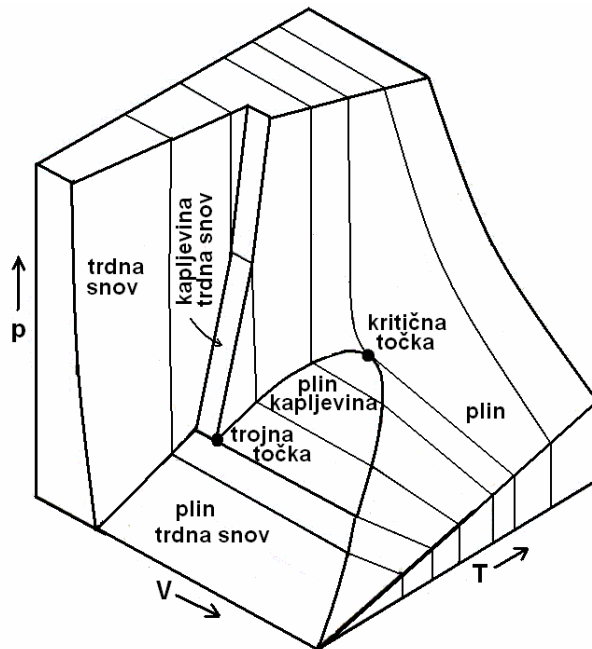
Vzemimo kos ledu pri temperaturi nižji od  $0^\circ\text{C}$  in mu počasi dovajajmo toploto. Kos ledu se greje, dokler ne doseže temperature tališča  $0^\circ\text{C}$ . Potem se tali, temperatura pa se ne spreminja. Da se ves led ogret do tališča stali je potrebna talilna toplota  $Q_t$ ,  $Q_t = mq_t$ . Pri tem je  $m$  masa ledu,  $q_t$  pa specifična talilna toplota. Ko se ves led stali začne temperatura vode zopet naraščati, dokler ne doseže vrelišča pri približno  $100^\circ\text{C}$ . Temperatura vrelišča vode je odvisna od tlaka in je enaka  $100^\circ\text{C}$  pri normalnem zračnem tlaku 1.01325 bar. Pri običajnem zračnem tlaku, ki se s časom spreminja, se tudi temperatura vrelišča vode malo spreminja. Ko voda zavre, se njena temperatura ne spreminja, dokler imamo opraviti z vodo in paro. Ko vsa voda povre, se temperatura pare (če smo jo seveda ujeli v posodo) začne dvigati. Za pretvorbo do vrelišča ogrete vode v paro je potrebna izparilna toplota  $Q_i = mq_i$ . Tu je  $q_i$  specifična izparilna toplota. Če bi podoben poskus naredili s kosom suhega ledu ( $\text{CO}_2$ ), ki je v začetku ohlajen pod temperaturo 195 K, bi pri 195 K prišlo do neposrednega prehoda iz trdne v plinasto fazo,

ki mu pravimo sublimacija. Tudi za ta prehod je potrebna toplota, kjer ji pravimo sublimacijska toplota  $Q_s$ ,  $Q_s = m q_s$ , specifična sublimacijska toplota  $CO_2$  je enaka  $q_s = 571 \text{ kJ/kg}$ . Nekaj značilnih temperatur tališča in vrelišča pri normalnem tlaku ter ustreznih specifičnih talilnih in izparilnih toplot podaja naslednja tabela.

snov	$T_t$ [K]	$q_t$ [kJ/kg]	$T_v$ [K]	$q_i$ [kJ/kg]
helij	3.5	5.23	4.2	20.9
vodik	14	58.6	20.3	452
dušik	63	25.5	77	201
kisik	55	13.8	90	213
Etilni alkohol	159	104	351	854
Živo srebro	234	11.3	630	296
voda	273	333	373	2256
žveplo	392	38.1	718	326
svinec	601	24.7	2013	858
aluminij	933	397	2723	11400
srebro	1235	105	2485	2336
baker	1356	205	2840	4730

Vsi ti fazni prehodi so nezvezni fazni prehodi prvega reda. V okolici faznih prehodov so možna metastabilna stanja, kot na primer podhlajena ali pregreta kapljevina, ki jih dosežemo, ko počasi in brez zunanjih motenj spreminjamo temperaturo. Ko na primer podhlajeno kapljevino, ki smo jo podhladili pod temperaturo faznega prehoda zmotimo, se izloči nekaj trdne snovi, preostala kapljevina in trdna snov pa se ogrejeta na temperaturo faznega prehoda.

Kot smo že omenili, s spreminjanjem temperature ne opazimo vedno vseh treh agregatnih stanj: trdnega, tekočega in plinastega. Da bomo to razumeli, si oglejmo p-V-T diagram za realno snov.





Na diagramu so narisane izoterme. Oglejmo si izotermo na sredini diagrama. Ko pri stalni temperaturi prostornino plina zmanjšujemo tlak narašča, dokler ne postane enak nasičenemu parnemu tlaku pri tej temperaturi. Od tam naprej se tlak ne spreminja. Pri zmanjšanju prostornine se nekaj plina utekočini. Tlak se ne spreminja, dokler se ves plin ne utekočini. Pri nadaljnjem zmanjševanju prostornine kapljevine tlak močno naraste in pri dovolj visokem tlaku pride do prehoda v trdno fazo.

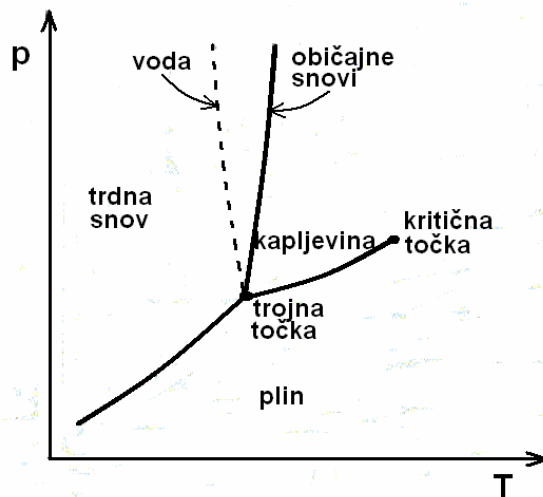
Če začnemo prostornino plina izotermno zmanjševati pri dovolj nizki temperaturi, do prehoda v kapljevinsko fazo sploh ne pride. Tlak narašča, dokler ne postane enak nasičenemu parnemu tlaku. Od tam naprej pride do neposrednega prehoda iz plinske v trdno fazo, tlak pa se ne spreminja, dokler vsa snov ne preide v trdno fazo.

Mejo med omenjenima področjema predstavlja trojna črta, na kateri je tudi trojna točka.

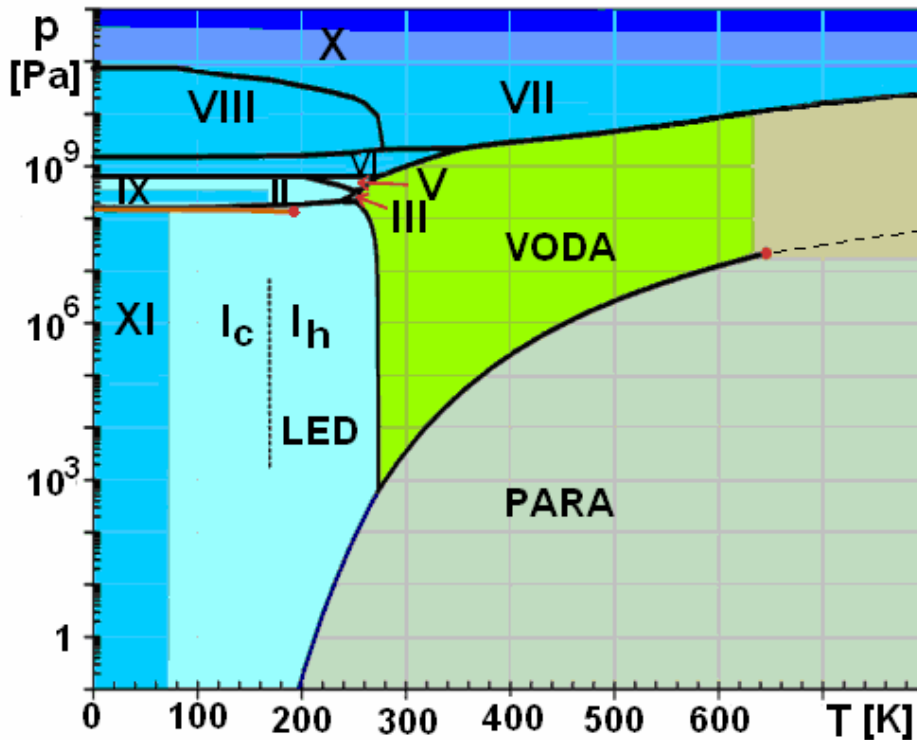
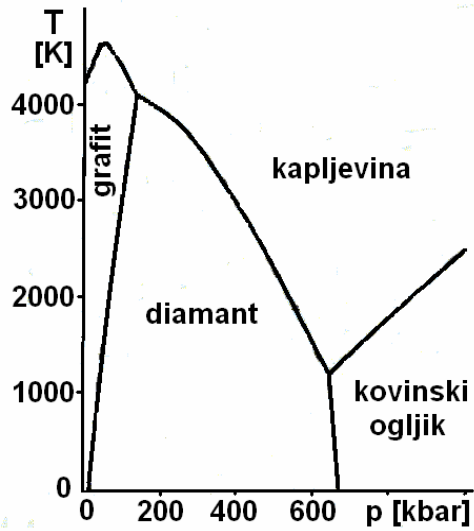
Pri visokih temperaturah prehoda v kapljevinsko fazo ni več. Z zmanjševanjem prostornine se snov gosti in pri dovolj majhni prostornini in visokem tlaku neposredno preide v trdno fazo. Na »spodnji« meji tega področja je kritična izoterma, na kateri leži kritična točka.

Pri  $\text{CO}_2$  je temperatura trojne točke 217 K, tlak pa 5.25 bar. Pri tlaku, ki je nižji od 5.25 bar pride vedno do neposrednega prehoda iz trne v plinasto fazo in nazaj. Kapljevino dobimo pri višjih tlakih. Pri zelo visokih tlakih izgine fazni prehod iz plina v kapljevino. Pri  $\text{CO}_2$  je tlak kritične točke 75 bar, temperatura pa 304 K. Drugače je pri vodi. Tu je tlak trojne točke 0.0062 bar, temperatura pa 273.16K, tlak kritične točke je 220 bar, temperatura pa 647 K.

Namesto da pri stalni temperaturi spreminjamo prostornino snovi, lahko pri stalnem tlaku spreminjamo temperaturo. Pri tem v splošnem pride do faznih prehodov. Temperatura faznega prehoda je odvisna od tlaka. Diagram, ki predstavlja zvezo med temperaturami faznih prehodov in tlakom je pravzaprav projekcija značilnih črt s p-V-T diagrama na p-T ravnino. Ta diagram imenujemo fazni diagram. Značilni fazni diagram prikazuje naslednja slika.



V resnici fazni diagram v splošnem ni tako preprost. Kot zanimivost si oglejmo fazni diagram ogljika in fazni diagram vode pri večjih tlakih.



Ko zapremo nekaj kapljevine v neprodušno zaprto posodo, se vzpostavi ravnovesje med kapljevinsko in plinasto fazo. Tlak plina je odvisen samo od temperature. Kot smo že omenili, ga imenujemo nasičeni parni tlak. Nasičeni parni tlak vode v odvisnosti od temperature podaja navedena tabela:

T [°C]	0	10	20	40	60	80	100	120	140
p [kPa]	0.6	1.2	2.3	7.3	20	47	100	196	357

Kapljevina zavre, ko je tlak nad gladino enak nasičenemu parnemu tlaku. Ko je tlak nad vodno gladino 1 bar, zavre voda pri 100 °C. Ko je tlak nad vodno gladino 0.2 bar zavre voda pri 60 °C.

V zraku je običajno manjši parcialni tlak vodne pare od nasičenega. Tlak vodne pare v zraku imenujemo absolutna vlažnost. Razmerje med parcialnim tlakom vodne pare v zraku in nasičenim tlakom vodne pare pri temperaturi zraka imenujemo relativna vlažnost. Relativno vlažnost ponavadi podajamo v %. Večja od 100 % ne more biti, ker se tedaj nekaj vode kondenzira. Temperaturo, pri kateri se začne iz zraka izločati voda, imenujemo rosišče. Nasičen parni tlak vode pri temperaturi rosišča je enak parcialnemu tlaku vodne pare v zraku. Z merjenjem temperature rosišča lahko izmerimo relativno vlažnost.

## PRENOS TOPLOTE

Kot smo že omenili, prehaja toplota vedno s toplejšega na hladnejše telo. V nadaljevanju si bomo ogledali načine prenosa.

Toplota prehaja med telesi na tri načine: s prevajanjem, konvekcijo in s toplotnim sevanjem. Oglejmo si najprej prevajanje toplote.

Vzemimo homogeno steno s presekom  $S$  in debelino  $d$ , ki ločuje dva prostora z različnima temperaturama  $T_1$  in  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). V stacionarnih razmerah bo iz toplejšega prostora v hladnejšega skozi steno tekel konstanten toplotni tok  $P$ ,

$$P = dQ/dt.$$

Tu je  $dQ$  toplota, ki steče skozi presek stene v času  $dt$ . Gostota toplotnega toka  $j$  enaka  $j = P/S$ .

Enota za toplotni tok je  $W$ , za gostoto toplotnega toka pa  $W/m^2$ .

Znotraj stene se temperatura linearno spreminja od vrednosti  $T_1$  na eni strani do vrednosti  $T_2$  na drugi strani. Toplotni tok  $P$  je sorazmeren temperaturni razliki  $T_1 - T_2$  in preseku stene  $S$ . Če bi temperaturi na straneh stene zamenjali, bi tekel enak toplotni tok v nasprotni smeri in pri  $T_1 = T_2$  toplotnega toka ne bi bilo. Toplotni tok je torej liha funkcija temperaturne razlike in najpreprostejša liha funkcija je kar sorazmernost. Skozi dvakrat večjo steno ( $2S$ ) teče dvakrat večji toplotni tok. Če bi debelino stene  $d$  dvakrat povečali, bi toplotni tok padel za faktor 2. Vse te ugotovitve zapišemo v enačbi

$$P = \lambda S(T_1 - T_2)/d.$$

Poleg temperaturne razlike in geometrijskih podatkov smo zapisali še snovno konstanto  $\lambda$ , ki jo imenujemo toplotna prevodnost. Enota za toplotno prevodnost je  $W/mK$ . Nekaj značilnih vrednosti za toplotno prevodnost snovi v okolici sobne temperature podaja naslednja tabela.

snov	srebro	baker	zlato	aluminij	platina	železo	svinec
$\lambda$ [W/mK]	429	386	317	237	71.6	80.2	35.3
snov	diamant	steklo	beton	stiropor	volna	voda	zrak
$\lambda$ [W/mK]	2300	1	0.8	0.033	0.04	0.6	0.026

Nizko toplotno prevodnost ima tudi nerjaveče jeklo  $\lambda = 14 \text{ W/mK}$ . Snovi z visokimi vrednostmi toplotne prevodnosti se imenujejo toplotni prevodniki, snovi z nizkimi vrednostmi toplotne prevodnosti pa toplotni izolatorji.

Dobri toplotni prevodniki so večinoma tudi dobri električni prevodniki. V kovinah dokaj dobro velja zveza  $\lambda/\sigma T = \text{konst}$ . Tu je  $\sigma$  električna prevodnost,  $T$  pa absolutna temperatura. To pomeni, da k prevajanju toplote v kovinah največ prispevajo prevodniški elektroni. Dobra toplotna prevodnost diamanta je povezana z majhnim številom napak v kristalni strukturi.

Toplotni tok je v stacionarnih razmerah skozi dva poljubno izbrana preseka stene enak:  $P = P'$ . To je poseben primer kontinuitetne enačbe, ki velja, ko ni izvorov in ponorov toplote.

Če pravokotno na steno definiramo os  $x$ , lahko enačbo za toplotni tok zapišemo tudi kot

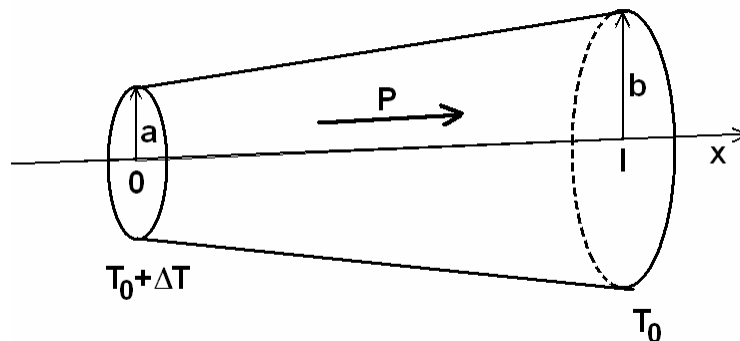
$$P = -\lambda S dT/dx,$$

gostoto toplotnega toka pa kot

$$j = -\lambda dT/dx.$$

Ti dve enačbi bomo ustrezno prilagodili tudi v drugih geometrijah.

Kot zgled si oglejmo prevajanje toplote po toplotno izolirani homogeni palici dolžine  $l$ , ki ima obliko prisekanega stožca s polmeroma osnovnih ploskev  $a$  in  $b$ . Na osnovni ploskvi s polmerom  $a$  naj bo stalno temperatura  $T_0 + \Delta T$ , na osnovni ploskvi s polmerom  $b$  pa naj bo stalno temperatura  $T_0$ .



V stacionarnih razmerah, kot smo jih opisali, velja kontinuitetna enačba

$$P = jS = \text{konst}.$$

Definirajmo os  $x$  vzdolž osi palice z izhodiščem na osnovni ploskvi s polmerom  $a$ .

Polmer palice je kot funkcija  $x$  enak  $r = a + (b-a)(x/l)$ . Toplotni tok je enak

$$P = (-\lambda dT/dx) \pi r^2.$$

Ločimo spremenljivki pa dobimo

$$dT = -\frac{P}{\lambda \pi} \frac{dx}{\left(a + \frac{b-a}{l}x\right)^2}.$$

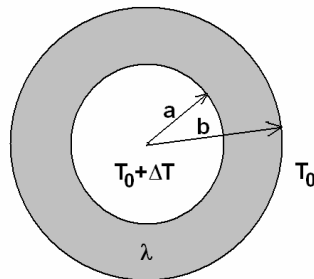
Enačbo integriramo po  $x$  od 0 do  $l$ , po temperaturi pa od  $T_0 + \Delta T$  do  $T_0$ . Pri tem dobimo  $P = \lambda \pi a b \Delta T / l$ . V primeru, ko je  $a=b=r$ , dobimo že znano enačbo  $P = \lambda S \Delta T / l$ , pri čemer je  $S = \pi r^2$ . Temperaturni potek vzdolž osi  $x$  v splošnem ni linearen. Dobimo ga tako, da

gornjo enačbo integriramo po  $x$  od 0 do  $x$ , po temperaturi pa od  $T_0 + \Delta T$  do  $T$  in upoštevamo dobljeno vrednost za  $P$ . Pri tem dobimo

$$T = T_0 + \Delta T \left(1 - \frac{x}{l}\right) \left/ \left(1 + \frac{b-a}{al} x\right)\right.$$

Če je presek palice konstanten ( $a=b$ ), je temperatura linearna funkcija  $x$ .

Po tem konceptualno preprostem a v praksi malo verjetnem zgledu naredimo podoben zgled za primer, ko je v cevi krožnega preseka z dolžino  $l$  kapljevina s temperaturo  $T_0 + \Delta T$ . Cev naj bo izolirana s plastjo izolatorja, ki se dotika cevi in ima notranji polmer  $a$ , zunanji pa  $b$ .



Toplotna prevodnost izolatorja je  $\lambda$ . Zunanja plast izolatorja naj ima v stacionarnih razmerah temperaturo  $T_0$ . Izračunajmo, kolikšen je tedaj toplotni tok  $P$  skozi izolator in, kakšen je potek temperature v izolatorju v odvisnosti od polmera.

Začnemo s kontinuitetno enačbo

$$P = jS = (-\lambda dT/dr)(2\pi r l) = konst.$$

Toplotni tok teče v radialni smeri, zato smo v izrazu za gostoto toplotnega toka zapisali odvod temperature po polmeru  $r$ , za ploskev  $S$  pa smo vzeli plašč valja s polmerom  $r$ . Z ločitvijo spremenljivk  $T$  in  $r$  dobimo

$$dT = -(P/2\pi\lambda l)(dr/r).$$

Toplotni tok  $P$  dobimo z integracijo te enačbe po polmeru od  $a$  do  $b$  in po temperaturi od  $T_0 + \Delta T$  do  $T_0$ . Pri tem dobimo  $P = 2\pi\lambda\Delta T / \ln(b/a)$ . Krajevni potek temperature dobimo, ko zgornjo integracijsko mejo po polmeru zamenjamo z  $r$ , zgornjo integracijsko mejo po temperaturi pa s  $T$ , pri čemer je  $T$  temperatura v izolatorju na mestih, ki so od osi oddaljena za  $r$ . Pri tem dobimo  $T = T_0 + \Delta T \{1 - [\ln(r/a)/\ln(b/a)]\}$ .

V primeru, ko je plast izolatorja tanka ( $b-a \ll a, b$ ), se enačbi poenostavita. Imenujmo  $b-a=d$  in  $r-a = x$  in upoštevajmo, da je pri majhnih  $z$   $\ln(1+z) \approx z$  pa dobimo  $\ln(b/a) \approx d/a$  in  $\ln(r/a) \approx x/a$ . Pri tem dobimo  $P \approx \lambda S \Delta T / d$  in  $T \approx T_0 + \Delta T (1-x/d)$ . Z  $S$  smo označili ploščino plasti izolatorja  $S = 2\pi a l$ . Dobili smo enak rezultat, kot da bi bila plast izolatorja ravna.

Kot zadnji zgled obravnavajmo toplotni tok skozi dve zaporedni homogeni ravni plasti z različnima debelinama in različnima toplotnima prevodnostima, n. pr. skozi steno in nanjo položeno plast kamene volne. Prva plast naj ima debelino  $d_1$  in toplotno prevodnost  $\lambda_1$ . Druga plast naj ima debelino  $d_2$  in toplotno prevodnost  $\lambda_2$ . Ploščina obeh plasti naj bo  $S$ . Na prosti strani prve plasti naj bo temperatura  $T_1$ , na prosti strani druge plasti pa  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ). Pri računanju toplotnega toka skozi dvojno plast najprej izračunamo temperaturo  $T$  na meji dveh plasti. Izračunamo jo tako, da predpostavimo, da je v

stacionarnih razmerah toplotni tok skozi prvo plast enak toplotnemu toku skozi drugo plast:

$$P = \lambda_1 S(T_1 - T)/d_1 = \lambda_2 S(T - T_2)/d_2.$$

Rezultat je

$$T = T_1 \frac{\lambda_1 / d_1}{\lambda_1 / d_1 + \lambda_2 / d_2} + T_2 \frac{\lambda_2 / d_2}{\lambda_1 / d_1 + \lambda_2 / d_2}.$$

Toplotni tok P pa je enak

$$P = \frac{S(T_1 - T_2)}{d_1 / \lambda_1 + d_2 / \lambda_2}.$$

V primeru, ko je zaporednih plasti več, je v imenovalcu izraza za toplotni tok vsota vseh  $d/\lambda$ .

Na osnovi narejenih zgledov lahko sami izračunate toplotni tok skozi dve plasti v cilindrični geometriji, z malo več dela pa tudi toplotni tok skozi eno ali dve plasti v krogelni geometriji.

Iz tabele toplotnih prevodnosti se vidi, da je toplotna prevodnost zraka majhna. Radiator nas pa kljub temu greje. Mehanizem prenosa toplote, ki je v tekočinah ponavadi pomembnejši od prevajanja je konvekcija, prenos toplote z gibanjem snovi.

Ločimo naravno in vsiljeno konvekcijo. Vsiljeno konvekcijo dobimo, ko umetno povzročimo tok tekočine, n. pr. z ventilatorjem v fenu za sušenje las. Tok zraka v fenu teče mimo vroče spirale, kjer se segreje. Zato je zrak, ki izhaja iz fena vroč.

Do naravne konvekcije pride zaradi spremembe gostote tekočine in vzgona. Ob radiatorju se zrak segreje, zato mu gostota pade. Posledica tega je, da ga vzgon potisne navzgor. Na njegovo mesto pride hladen zrak, ki se segreje in ga vzgon potisne navzgor. Razvijejo se torej konveksijski tokovi. Konveksijski tokovi imajo lahko tudi obratno smer. Ob oknu se zrak ohladi. Gostota mu zraste in začne se gibati navzdol. Na njegovo mesto pride topel zrak, ki se ob oknu ohladi ...

Toplotni tok pri naravni konvekciji je približno sorazmeren razliki med temperaturo telesa, ki oddaja ali sprejema toploto in temperaturo okolice in površini telesa. Odvisen je oblike in orientacije telesa.

Toplotni tok zaradi konvekcije zmanjšamo, če preprečimo ali otežimo gibanje tekočine. V tanki plasti zraka med dvema šipama se ne morejo razviti konveksijski tokovi. Podobno delujejo dlaka, obleka, steklena volna, stiropor...

Vsa telesa, katerih temperatura je različna od absolutne ničle sevajo elektromagnetno valovanje. Sevanje je posledica prehodov med energijskimi nivoji gradnikov snovi, ki jih vzbudi gibanje v snovi. Pri nizkih temperaturah sevajo telesa infrardečo svetlobo, pri višjih temperaturah pa pade del sevanja tudi v področje vidne svetlobe. Za podrobnosti se tu ne bomo menili, obravnavali bomo le prenos energije.

Za sevanje črnega telesa velja Stefanov zakon

$$P = S\sigma T^4.$$

P je energijski tok, ki ga seva črno telo, S je površina telesa,  $\sigma$  je Stefanova konstanta enaka  $5.6696 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ , T pa absolutna temperatura telesa. Črno telo je telo, ki absorbira vso elektromagnetno valovanje, ki pade nanj in ga nič ne odbije. Njegova odbojnost a je torej enaka nič, emisivnost e,  $e=1-a$ , pa je enaka 1. V splošnem telesa niso

črna. Nihova odbojnost je večja od nič, emisivnost pa manjša od ena. Telo, katerega površina ima emisivnost  $e$  seva energijski tok

$$P = eS\sigma T^4.$$

Priznati je treba, da ta enačba ni natančna, kajti emisivnost je v splošnem odvisna od valovne dolžine, razpon valovnih dolžin izsevanega elektromagnetnega valovanja pa je širok. V gornji enačbi je torej  $e$  efektivna emisivnost, ki se spreminja s temperaturo, ker se s temperaturo spreminja spekter izsevanega valovanja. Mi se za to težavo ne bomo menili in bomo predpostavili, da se emisivnost s temperaturo ne spreminja.

Če ima predmet temperaturo enako temperaturi okolice, prejema od okolice enak energijski tok, kot ga sam seva v okolico. Če je temperatura predmeta  $T$  višja od temperature okolice  $T_0$ , seva predmet v okolico energijski tok  $P_o = eS\sigma T^4$ , hkrati pa prejema od okolice energijski tok  $P_p = eS\sigma T_0^4$ . Neto energijski tok  $P$ , ki ga predmet seva v okolico in ga lahko razumemo kot toplotni tok s predmeta v okolico je enak

$$P = P_o - P_p = eS\sigma(T^4 - T_0^4).$$

V primeru, ko je temperaturna razlika majhna,  $T - T_0 \ll T, T_0$ , lahko gornjo enačbo aproksimiramo kot  $P \approx 4eS\sigma T_0^3(T - T_0)$ . Če predmetu ne dovajamo energije, se zaradi tega toplotnega toka predmet hladi, dokler njegova temperatura ne doseže temperature okolice.

Kot zgled izračunajmo toplotni tok zaradi sevanja med dvema vzporednima ploščama velikosti  $S$ . Prva plošča ima stalno temperaturo  $T_1$  in emisivnost površine  $e$ . Druga plošča ima stalno temperaturo  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) in enako emisivnost površine kot prva. V stacionarnih razmerah tečeta med ploščama dva energijska tokova  $P_{12}$  in  $P_{21}$ . Toplotni tok med ploščama  $P$  je enak razliki  $P_{12} - P_{21}$ . Energijski tok  $P_{12}$  zapišemo kot odbiti del toka  $P_{21}$  in izsevani tok s prve plošče. Podobno zapišemo energijski tok  $P_{21}$ :

$$P_{12} = aP_{21} + eS\sigma T_1^4$$

$$P_{21} = aP_{12} + eS\sigma T_2^4.$$

Enačbi odštejemo pa dobimo

$$P = -aP + eS\sigma(T_1^4 - T_2^4).$$

Toplotni tok je torej enak

$$P = \frac{e}{2-e} S\sigma(T_1^4 - T_2^4).$$

Toplotni tok pada s padajočo emisivnostjo. Ča je  $e = 0.2$ , teče med ploščama devetkrat manjši toplotni tok kot med črnima ploščama.

Kot zanimivost vzemimo dve vzporedni ravni plošči z enakima temperaturama  $T$  in emisivnostima površin  $e_1$  in  $e_2$ . V tem primeru sta energijska tokova  $P_{12}$  in  $P_{21}$  enaka, toplotni tok med ploščama pa je enak nič. Izračunajmo, kolikšna sta energijska tokova  $P_{12}$  in  $P_{21}$ . Podobno kor prej lahko zapišemo ob prvi meji

$$P_{12} = a_1P_{21} + e_1S\sigma T^4$$

in ob drugi meji

$$P_{21} = a_2P_{12} + e_2S\sigma T^4.$$

Rešitev enačb je  $P_{12} = P_{21} = S\sigma T^4$ . Neodvisno od emisivnosti površin tečeta med njima taka energijska tokova, kot da bi bili črni. Če naredimo v eno ploščo luknjico, bo skozi njo izhajalo sevanje črnega telesa pri temperaturi  $T$ . Podobno je narejen model črnega telesa.

Če želimo da je neko telo v čim boljšem toplotnem stiku z drugim, bomo uporabili za povezavo snovi z dobro toplotno prevodnostjo. Če želimo spojiti dve trdni površini, kot recimo procesor v računalniku in hladilnik, damo vmes tanko plast paste z dobro toplotno prevodnostjo. Hladilnik je narejen tako, da ima čim večjo površino. Ker je odvajanje toplote z naravno konvekcijo kljub temu prešibko, je na hladilnik pritrjen ventilator, ki povzroči zračni tok med rebri hladilnika.

Drugače je če želimo nek predmet čim bolj toplotno izolirati od okolice. V splošnem je treba čim bolj zmanjšati vse tri načine izmenjave toplote. Prevajanje zmanjšamo z uporabo materialov z majhno toplotno prevodnostjo, konvekcijo na ta način, da tekočinam čim bolj otežimo gibanje, sevanje pa tako, da izberemo površine s čim manjšo emisivnostjo, n. pr. neoksidirane kovinske površine. Vse to dosežemo z dewarsko posodo. To je posoda z dvema stenama. Vmes je vakuum. Na ta način dosežemo, da med stenama ni prevajanja in konvekcije. Tudi stene morajo biti take, da je njihova toplotna prevodnost majhna. Pogosto se za to uporablja steklo, pri nižjih temperaturah pa tudi nerjaveče jeklo. V steklenih dewarskih posodah sta steni na notranji strani posrebreni. Na ta način dosežemo, da je emisivnost površin majhna in je zato majhen tudi toplotni tok zaradi sevanja.

## IDEALNI PLIN

Idealni plin je preprost termodinamični sistem. Sestavljajo ga molekule zanemarljivih dimenzij, med katerimi ni sil. Idealni plin je dober približek za razredčene realne pline. V njih so dimenzija molekul dosti manše od razdalj med molekulami pa tudi sile med molekulami so zaradi velikih razdalj med njimi majhne. Idealni plin se da relativno preprosto opisati tudi z mikroskopskega stališča, zato predstavlja povezavo med makroskopsko in mikroskopsko fiziko.

Poskusi z razredčenimi plini so pokazali, da velja za razredčen čist plin nasledna enačba stanja (plinska enačba):

$$pV = (m/M)RT.$$

Tu je  $m$  masa plina,  $M$  masa kilomola plina,  $R$  pa splošna plinska konstanta enaka 8314.5 J/kmolK. V literaturi pogosto vzamejo za  $M$  maso mola plina, za splošno plinsko konstanto pa 8.3145 J/molK. Na osnovi plinske enačbe je definirana temperatura.

Prvi popravek plinske enačbe za realne pline je van der Waalsova plinska enačba:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT.$$

Tu je  $n=m/M$ . Člen  $a(n^2/V^2)$  je posledica sil med molekulami, ki naraščajo s skrajševanjem razdalj med molekulami. Drugi člen  $bn$  predstavlja prostornino molekul. Podatki za nekatere pline so zbrani v naslednji tabeli.



plin	a [ $10^5 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$ ]	b [ $\text{m}^3/\text{kmol}$ ]
He	0.03412	0.02370
Ne	0.2107	0.01709
H <sub>2</sub>	0.2444	0.02661
Ar	1.345	0.03219
O <sub>2</sub>	1.360	0.03803
N <sub>2</sub>	1.390	0.03913
CO	1.485	0.03985
CH <sub>4</sub>	2.253	0.04278
CO <sub>2</sub>	3.592	0.04267
NH <sub>3</sub>	4.170	0.03703
vodna para	5.47	0.03052

Zanimivo je omeniti, da temperatura vrelišča narašča približno linearno z naraščajočo konstanto a. Iz konstante b lahko ocenimo velikost molekul.

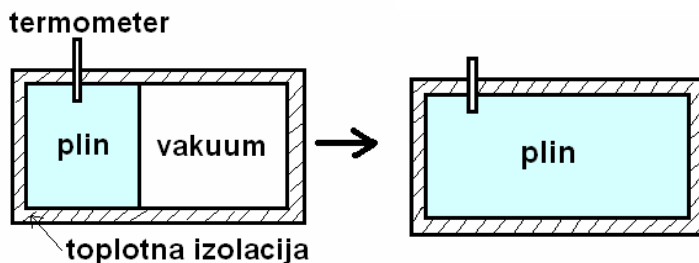
Če imamo opravka z mešanico plinov, je tlak mešanice enak vsoti delnih tlakov posameznih sestavin. Tlak zraka je enak vsoti delnih tlakov dušika, kisika, vodne pare, ogljikovega dioksida... V primeru, da lahko pline obravnavamo kot idealne, velja za vsako sestavino plinski zakon:

$$p_i V = (m_i/M_i)RT.$$

Tlak plina je enak

$$p = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i \frac{m_i}{M_i}.$$

Podatke o notranji energiji plina da Hirnov poskus. Pri tem poskusu je toplotno izolirana posoda razdeljena na dva dela. V enem delu je vakuum, v drugem pa plin s temperaturo T, ki je dovolj redek, da ga lahko obravnavamo kot idealni plin.



Ko steno razbijemo, se plin razširi po celi posodi. Meritev pokaže, da se pri tem temperatura ne spremeni, spremenita pa se seveda p in V. Pri tem procesu se notranja energija plina ne spremeni. Plin pri širjenju v prazen prostor ne opravi dela. Posoda je toplotno izolirana, zato plin z okolico ne izmenjuje toplote. Po prvem zakonu termodinamike je torej sprememba notranje energije enaka nič. Ker je notranja energija plina funkcija dveh osnovnih termodinamičnih spremenljivk:  $Wn = Wn(V, T)$ , ali  $Wn = Wn(p, T)$  in ker se temperatura plina ne spremeni, ne glede na razmerje med začetno in končno prostornino plina to pomeni, da je notranja energija idealnega plina odvisna samo od temperature.

Kako se notranja energija spreminja s temperaturo ugotovimo, ko plinu pri stalni prostornini dovedemo toploto  $Q$ . Tedaj velja

$$(Q)_V = \Delta W_n = mc_v \Delta T.$$

Ker je notranja energija idealnega plina samo funkcija temperature, velja pri vseh spremembah, da je

$$\Delta W_n = mc_v \Delta T.$$

Entalpijo smo vpeljali kot  $H = W_n + pV$ . Sprememba entalpije idealnega plina  $\Delta H$  je enaka

$$\Delta H = \Delta W_n + \Delta(pV) = mc_v \Delta T + (m/M)R\Delta T = m(c_v + R/M)\Delta T.$$

Ugotovili smo že, da velja  $\Delta H = (Q)_p = mc_p \Delta T$ . Zato je pri idealnem plinu

$$c_p = c_v + R/M.$$

Razmerje  $c_p/c_v$  je vedno večje kot 1. Označimo ga s  $\kappa$ ,  $\kappa = c_p/c_v$ . Za zrak je razmerje  $\kappa$  enako 1.4.

Sprememba entalpije je pri vseh spremembah idealnega plina enaka

$$\Delta H = mc_p \Delta T.$$

V makroskopski fiziki ne moremo govoriti o velikost notranje energije in entalpije. Govorimo lahko le o njunih spremembah.

Oglejmo si nekaj sprememb idealnega plina.

Pri izohorni spremembi se prostornina plina ne spremeni. Tlak plina je sorazmeren absolutni temperaturi, oziroma  $p/T = konst$ . Toplota, ki jo plin izmenja z okolico, je enaka spremembi notranje energije.

Tlak plina je konstanten pri izobarni spremembi. Tu velja  $p\Delta V = (m/M)R\Delta T$ , oziroma  $V/T = konst$ . Prejeto delo je enako  $A = -p\Delta V = -(m/M)R\Delta T$ , toplota pa spremembi entalpije.

Spremembo, pri kateri se temperatura ne spremeni imenujemo izotermna sprememba. Pri izotermni spremembi se notranja energija ohranja, zato je  $A + Q = 0$ , oziroma  $A = -Q$ . Produkt  $pV$  je pri taki spremembi konstanten. Vzemimo, da je pri začetni prostornini  $V_0$  tlak plina enak  $p_0$ . Prostornina plina se izotermno spremeni na vrednost  $V$ . Izračunajmo, kolikšno je delo, ki ga pri tem pli prejme ali odda:

$$dA = -pdV = -(p_0 V_0 / V) dV$$

$$A = -p_0 V_0 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = -p_0 V_0 \ln(V/V_0).$$

Če se prostornina plina zmanjša ( $V < V_0$ ) plin prejme delo  $A = p_0 V_0 \ln(V_0/V)$  in odda toploto  $Q = -A$ .

Pri izentropni spremembi snov z okolico ne izmenjuje toplote ( $Q=0$ ). Poleg tega je sprememba obrnljiva. O tem, kaj so obrnljive spremembe, bomo govorili prihodnjič.

Pri plinih so spremembe, ki jih lahko obravnavamo kot izentropne spremembe, dokaj pogoste. Ponavadi so te spremembe tako hitre, da v času spremembe plin ne more izmenjati toplote z okolico. Tu je  $dQ = 0$ , zato je

$$dW_n = mc_v dT = dA = -pdV.$$

Tlak izrazimo iz splošnega zakona. Pri tem dobimo

$$mc_v dT = -(m/M)RT(dV/V).$$

Masa se krajša.  $R/M$  zapišimo kot  $c_p - c_v$ , enačbo delimo s  $c_v$  in  $T$  pa dobimo

$$dT/T = -(\kappa - 1)(dV/V). \quad (*)$$

Enačbo integriramo po temperaturi od začetne vrednosti  $T_0$  do končne vrednosti  $T$  in po prostornini od začetne vrednosti  $V_0$  do končne vrednosti  $V$ . Pri tem dobimo zvezo  $TV^{\kappa-1} = T_0V_0^{\kappa-1}$ .

Dobili smo zvezo med temperaturo in prostornino. Drugi dve zvezi dobimo s pomočjo splošnega plinskega zakona. Logaritmirajmo in diferencirajmo splošni plinski zakon. Pri tem dobimo

$$dp/p + dV/V = dT/T.$$

Izrazimo  $dT/T$  iz te enačbe in z njim nadomestimo  $dT/T$  v enačbi (\*). Dobimo

$$dp/p = -\kappa dV/V$$

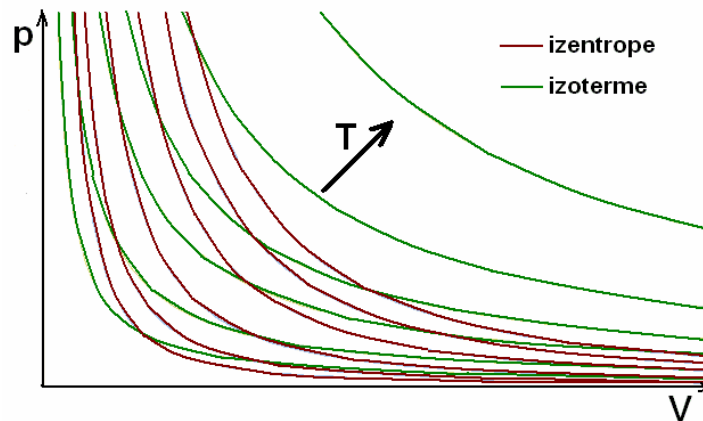
in po integraciji

$$pV^{\kappa} = p_0V_0^{\kappa}.$$

Na podoben način dobimo zvezo

$$T^{\kappa}/p^{\kappa-1} = T_0^{\kappa}/p_0^{\kappa-1}.$$

Na p-V diagramu so izentropne krivulje, ki ponazarjajo zvezo med tlakom in prostornino pri izentropnih spremembah. Izoterme so krivulje, ki ponazarjajo zvezo med tlakom in prostornino pri konstantni temperaturi. Izentropne so bolj strme kot izoterme. Če plin izentropno stisnemo se segreje in mu tlak bolj naraste, kot če ga izotermno stisnemo na enako prostornino.



Dela pri izentropni spremembi ni treba posebej računati, saj je enako spremembi notranje energije

$$A = \Delta W_n = mc_v \Delta T = mc_v(T - T_0) = mc_v T_0 (V_0^{\kappa-1}/V^{\kappa-1} - 1).$$

Specifično toploto  $c_v$  izrazimo iz zvez  $c_p/c_v = \kappa$  in  $c_p - c_v = R/M$ . Dobimo

$$c_v = R/M(\kappa - 1) \text{ in}$$

$$A = p_0 V_0 (V_0^{\kappa-1}/V^{\kappa-1} - 1) / (\kappa - 1).$$

Izračunajmo še izotermno in izentropno stisljivost idealnega plina. Pri izotermnih spremembah velja  $pV = konst$ . Enačbo diferenciramo in logaritmiramo:

$$dp/p + dV/V = 0.$$

Izotermna stisljivost je enaka

$$\chi_T = -(dV/V dp)_T = 1/p.$$

Pri izentropnih spremembah velja

$$dp/p = -\kappa dV/V$$

in iz tega

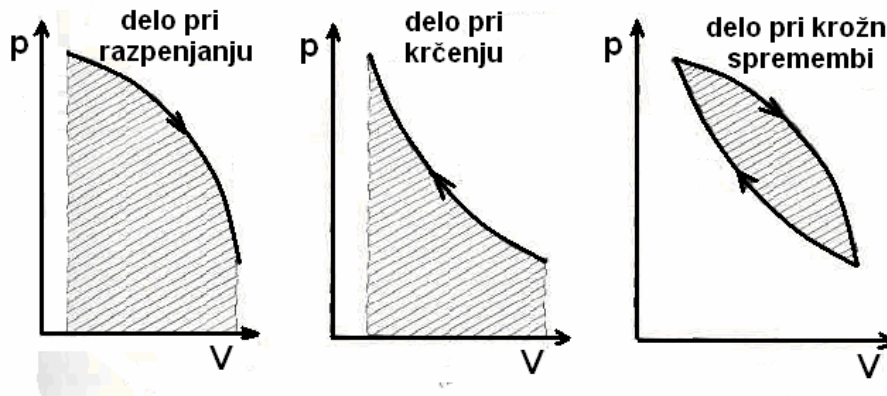
$$\chi_s = -(dV/Vdp)_s = 1/\kappa p.$$

Podobno lahko izračunamo temperaturni razteznostni koeficient plina  $\beta$  pri stalnem tlaku. Enak je  $\beta = 1/T$ .

Na koncu omenimo še krožne spremembe. Te ponazorimo na p-V diagramu kot zaključene krivulje. Po opravljeni spremembi je sistem v enakem stanju, kot je bil v začetku, zato je njegova notranja energija enaka začetni. Delo pri krožni spremembi označimo kot

$$A_k = -\oint p dV.$$

Če potujemo po krivulji na p-V digramu v smeri urinega kazalca, je delo pri potovanju po gornji polovici krivulje večje in negativno, pri potovanju po spodnji polovici krivulje nazaj pa manjše in pozitivno. Skupno delo  $A_k$  je negativno, po velikosti pa je enako ploščini zaključene krivulje na p-V diagramu. Ker je sprememba notranje energije enaka nič, sistem pri tej krožni spremembi prejme toploto in odda enako veliko delo. Take krožne spremembe nastopajo pri toplotnih strojih.



Če napravimo krožno spremembo v obratni smeri, torej v nasprotni smeri urinega kazalca je delo pozitivno. Sistem torej prejme delo in odda enako veliko toploto. Take krožne spremembe nastopajo v hladilnikih in toplotnih črpalkah.

## 2. ZAKON TERMODINAMIKE, ENTROPIJA, TOPLOTNI STROJI IN HLADILNIKI

### Drugi zakon termodinamike

V naravi je vrsta procesov, ki tečejo samo v eni smeri. Toplotni tok vedno teče s toplejšega na hladnejše telo in nikoli v obratni smeri. Ko odpremo ventil med polno posodo s plinom in prazno posodo, teče plin iz polne posode v prazno, dokler se tlaka ne izenačita. Obraten proces, pri katerem bi plin stekel iz dela posode v drug del tako, da bi se prvi del posode izpraznil, ni možen. Ko stremo žličko sladkorja v čaj, se sladkor raztopi. Da bi se pri nespremenjenih pogojih sladkor izločil iz čaja ni mogoče. Pri Joulovem poskusu je utež vrtela mešalo, ki je spremenilo notranjo energijo vode. Pri tem se je voda segrela. Obraten proces, pri katerem bi voda zavrtela mešalo v obratni smeri,

dvignila utež in se pri tem ohladila ni možen. Pri popolnoma neprožnem trku dveh teles telesi trčita in se potem skupaj gibljeta naprej. Pri tem se telesi segrejeta. Obraten proces, pri katerem bi telesi odleteli narazen z enakima hitrostma (po velikosti) in se pri tem ohladili ni možen. Vsi ti obratni procesi niso v nasprotju s prvim zakonom termodinamike, a vendar vemo, da do njih nikoli ne pride

Formalno lahko dejstvo, da nekateri od navedenih procesov niso možni izrazimo z drugim zakonom termodinamike. Tega lahko zapišemo v dveh oblikah.

- Ni možen krožni proces, pri katerem bi sistem prejel toploto in vso toploto pretvoril v delo (Kelvin-Planck). Ni torej možen idealen toplotni stroj, ki bi vso prejeto toploto spremenil v delo.
- Ni možen proces, v katerem toplota preide s telesa z nižjo temperaturo na telo z višjo temperaturo in se pri tem nič v okolici ne spremeni (Clausius). V hladilniku ali toplotni črpalki toplota sicer prehaja v tej smeri, a je za to potrebno delo. Ni torej možen idealen hladilnik.

Pokazati se da, da sta obe obliki drugega zakona termodinamike ekvivalentni.

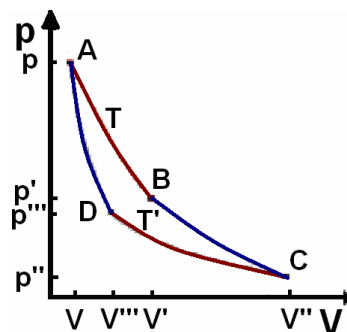
Drugi zakon termodinamike pa lahko zapišemo tudi s pomočjo entropije. Entropija zaprtega sistema se ohranja, ali povečuje, nikoli pa se s časom ne zmanjšuje. Pri prehodu iz enega ravnovesnega stanja sistema v drugo, se entropija sistema in okolice ohrani ali poveča. Preden bomo to razumeli moramo definirati o obrnljive (reverzibilne) in neobrnjljive (ireverzibilne) spremembe.

Sprememba je obrnljiva, če poteka preko ravnovesnih vmesnih stanj, oziroma preko stanj, ki so blizu ravnovesja. Tako spremembo lahko obrnemo in preko enakih vmesnih stanj dosežemo začetno stanje sistema in okolice. Počasno razpenjanje plina je obrnljiv proces. Proces, ki ga lahko predstavimo s krivuljo na p-V diagramu, je obrnljiv.

Neobrnjljive spremembe so povezane s trenjem, uporom, mešanjem, neprožnimi deformacijami, toplotnim tokom, kemijskimi reakcijami, hitrimi spremembami... Če tako spremembo obrnemo, ne poteka preko enakih vmesnih stanj in četudi dosežemo začetno stanje sistema, se pri tem okolica spremeni. Neobrnjljive spremembe ne moremo predstaviti s krivuljo na p-V diagramu. Pri Hirnovem poskusu lahko na p-V diagramu predstavimo začetno in končno stanje, vmesnih stanj pa ne. Sprememba je torej neobrnjljiva. Spremembe, pri katerih se na primer mehanska ali električna energija spreminja v toploto so neobrnjljive.

## Entropija

Oglejmo si Carnotovo krožno spremembo. Sestavljata jo dve izotermni in dve izentropni spremembi. Izentropna sprememba je adiabatna ( $Q=0$ ) in reverzibilna. Vzemimo, da je sistem idealni plin.



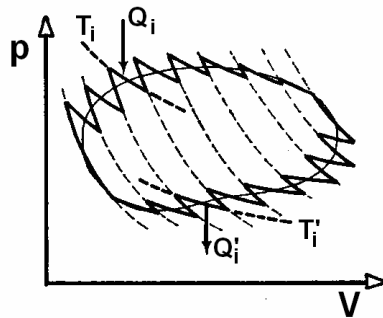
Sprememba A→B je izotermna. Za to spremembo velja  $pV = p'V'$ . Tu sta  $p$  in  $V$  tlak in prostornina plina v točki A,  $p'$  in  $V'$  pa tlak in prostornina plina v točki B. Pri tej spremembi plin prejme toploto  $Q_{AB} = pV \ln(V'/V)$ . Sprememba B→C je izentropna. Za to spremembo velja  $TV^{k-1} = T'V'^{k-1}$ . Tu sta  $T'$  in  $V'$  temperatura in prostornina v točki C. Sprememba C→D je izotermna. Za to spremembo velja  $p''V'' = p'''V'''$ . Tu je  $p''$  tlak v točki C,  $p'''$  in  $V'''$  pa tlak in prostornina v točki D. Pri tej spremembi plin odda toploto  $Q_{CD} = p''V'' \ln(V'''/V'')$ . Sprememba D→A je izentropna, zato velja  $TV^{k-1} = T'V'^{k-1}$ . Z deljenjem enačb pri izentropnih spremembah ugotovimo, da velja  $V'/V = V''/V'''$ . Ker je  $pV/T = p''V''/T' = (m/M)RT$  velja

$$Q_{AB}/T + Q_{CD}/T' = 0,$$

ali drugače

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1)$$

To smo pokazali samo za Carnotovo krožno spremembo z idealnim plinom. Pokaže pa se, da zadnja enačba velja pri Carnotovi krožni spremembi s poljubno snovjo pa tudi pri poljubni krožni spremembi. V slednjem primeru krožno spremembo sestavimo iz množice Carnotovih krožnih sprememb s »kratкими« izotermami in »dolгими« izentropami. Pri krožni spremembi sistem »potuje« po izotermah in po delih izentrop. Pot se tem bolj prilaga krožni spremembi, čim »krajše« so izoterme. Ker je  $\int dQ/T$  po izentropah ali delih izentrop enak nič, po izotermah pa gremo v obeh smereh, velja enačba (1) pri poljubni krožni spremembi.



Na osnovi tega zaključimo, da lahko vpeljemo novo funkcijo stanja, ki ji rečemo entropija in jo označimo z  $S$ . Pri obrnljivi spremembi med dvema stanjema je sprememba entropije  $\Delta S$  enaka

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}.$$

Enota za entropijo je J/K.

Pri obrnljivih spremembah je sprememba entropije sistema in okolice enaka nič. Pri neobrnjljivih spremembah je sprememba entropije sistema in okolice večja ali enaka nič. Če pride v sistemu do neobrnjljive spremembe velja

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}.$$

Ko računamo spremembo entropije pri neobrnjivi spremembi, si moramo zamisliti obrnljivo spremembo, ki vodi iz enakega začetnega v enako končno stanje, kot neobrnljiva sprememba.

Mimogrede omenimo, da poleg te –termodinamične– definicije entropije obstoja tudi statistična definicija, ki povezuje entropijo s številom mikroskopskih stanj sistema, ki predstavljajo enako makroskopsko stanje. O tem podrobneje pri Statistični fiziki.

Izračunajmo spremembo entropije pri taljenju trdne snovi. Vzemimo, da se pri tem stali masa  $m$  trdne snovi s specifično talilno toploto  $q_t$ . Ker je pri taljenju temperatura konstantna in enaka  $T_t$ , je sprememba entropije enaka  $\Delta S = mq_t/T_t$ .

Ko predmet z maso  $m$  in specifično toploto  $c_p$  segrejemo od temperature  $T_1$  do temperature  $T_2$ , je sprememba entropije predmeta enaka

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \ln(T_2 / T_1).$$

Gretje predmeta si lahko predstavljamo kot obrnljiv proces, če ga zaporedoma sklapljamo s toplotnimi rezervoarji z malo višjo temperaturo. Če predmet ogrejemo, se entropija poveča, če ga ohladimo, se entropija zmanjša.

Kot primer neobrnjivega procesa si predstavljajmo dve enaki telesi z maso  $m$  in specifično toploto  $c_p$ , ki imata v začetku temperaturi  $T + \Delta T$  in  $T - \Delta T$ . Telesi sklopimo in čez nekaj časa se temperaturi izenačita. Temperatura obeh teles sta tedaj enaki  $T$ . Pogledjmo, kolikšna je sprememba entropije:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_p \ln\left(\frac{T}{T + \Delta T}\right) + mc_p \ln\left(\frac{T}{T - \Delta T}\right) = mc_p \ln\left(\frac{T^2}{T^2 - (\Delta T)^2}\right) > 0.$$

Entropija se je povečala.

Oglejmo si še entropijo idealnega plina. Zanj velja

$$dQ = dW_n - dA = mc_v dT + pdV.$$

Z upoštevanjem plinskega zakona dobimo

$$dS = dQ/T = mc_v dT/T + (m/M)RdV/V = mc_v [dT/T + (\kappa - 1)dV/V].$$

Pri večji spremembi iz ravnovesnega stanja, ki ga označujejo  $p_1$ ,  $V_1$  in  $T_1$ , v ravnovesno stanje, ki ga označujejo  $p_2$ ,  $V_2$  in  $T_2$  dobimo

$$\Delta S = mc_v \ln\left(\frac{T_2 V_2^{\kappa-1}}{T_1 V_1^{\kappa-1}}\right) = \frac{mR}{M(\kappa-1)} \ln\left(\frac{T_2 V_2^{\kappa-1}}{T_1 V_1^{\kappa-1}}\right)$$

pa tudi

$$\Delta S = \frac{mR}{M(\kappa-1)} \ln\left(\frac{p_2 V_2^\kappa}{p_1 V_1^\kappa}\right) = \frac{mR}{M(\kappa-1)} \ln\left(\frac{T_2^\kappa p_1^{\kappa-1}}{T_1^\kappa p_2^{\kappa-1}}\right).$$

Pri izentropnih spremembah je seveda  $\Delta S = 0$ .

Kot zgled izračunajmo spremembo entropije plina pri Hirnovem poskusu.

Namesto neobrnjive spremembe, pri kateri je  $Q/T = 0$ , lahko vzamemo nadomestno obrnljivo spremembo - izotermno razpenjanje - in izračunamo spremembo entropije, ali pa uporabimo gornje enačbe in dobimo

$$\Delta S = (mR/M) \ln(V_2/V_1).$$

## Toplotni stroji in hladilniki

Toplotni stroj pretvarja toploto v mehansko ali električno delo. Snov v tem stroju opravlja krožne spremembe. V eni krožni spremembi snov od toplotnega rezervoarja z višjo temperaturo prejme toploto, del prejete toplote pretvori v mehansko delo, ostanek pa odda toplotnemu rezervoarju pri nižji temperaturi in se vrne v začetno stanje. V termoelektrarni toplota, ki nastane pri sežigu premoga upari vodo. Para žene turbine in s tem pretvarja toploto v mehansko delo, električni generatorji pa pretvorijo mehansko delo v električno. Ko para opravi delo, se ohladi in kondenzira, vodo pa črpalka potisne nazaj v kotel, kjer se upari... Podobno delujejo tudi jedrske elektrarne. V avtomobilu se toplota, ki nastane pri sežigu goriva pretvori v mehansko delo.

Izkoristek toplotnega stroja  $\eta$  je enak razmerju med oddanim delom  $A$  in prejeto toploto  $Q_p$  v času ene krožne spremembe:

$$\eta = A/Q_p = (Q_p - Q_o)/Q_p = 1 - Q_o/Q_p.$$

Upoštevali smo, da je prejeta toplota enaka vsoti oddane toplote  $Q_o$  in opravljenega dela.

Po drugem zakonu termodinamike izkoristek toplotnega stroja ne more biti enak 1. Vse toplote ne moremo pretvoriti v mehansko ali električno delo. Po drugi strani pa vse mehansko ali električno delo lahko pretvorimo v toploto. V tem smislu je toplota manj vredna energija.

Največji izkoristek ima Carnotov toplotni stroj. Pri njem velja  $Q_p/T = Q_o/T'$ . Stroj prejema toploto pri temperaturi  $T$  in oddaja toploto pri temperaturi  $T'$ . Razmerje  $Q_o/Q_p$  je enako  $T'/T$ . Izkoristek stroja pa je enak

$$\eta = 1 - T'/T.$$

Hladilnik ali toplotna črpalka opravlja krožne spremembe v obratnem smislu, kot toplotni stroj. V realnem hladilniku opravlja krožne spremembe plin (freon), ki se pri sobni temperaturi pri zmernem tlaku utekočini. Kapljevina brizga v cevi v notranjosti hladilnika, kjer zaradi nizkega tlaka izpari. Izparilno toploto vzame od okolice (notranjosti hladilnika). Nato plin črpalka prečrpa v toplotni izmenjevalnik na zadnji strani hladilnika, kjer plin pod zvišanim tlakom odda toploto, se ohladi in utekočini.

Izkoristek hladilnika  $\eta$  lahko definiramo kot razmerju med prejeto toploto  $Q_p$  pri nižji temperaturi  $T'$  in prejetim delom  $A$  v eni krožni spremembi. Ker je oddana toplota  $Q_o$  pri višji temperaturi  $T$  enaka  $Q_p + A$ , velja

$$\eta = Q_p/A = Q_p/(Q_o - Q_p) = 1/(Q_o/Q_p - 1).$$

Tako definiran izkoristek je lahko večji od 1.

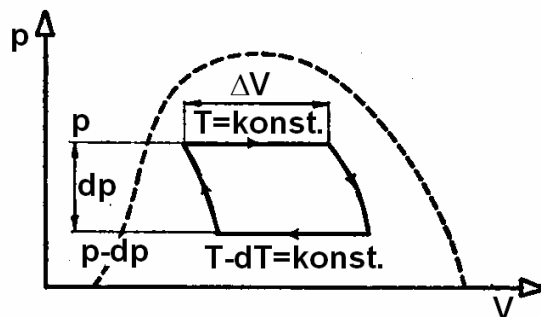
Največji izkoristek ima Carnotov hladilnik. Zanj velja  $Q_o/Q_p = T/T'$ , izkoristek pa je enak

$$\eta = T'/(T - T').$$

## Clausius-Clapeyronova enačba

Omenili so že, da se temperatura vrelišča vode močno spreminja s tlakom. Poglejmo podrobneje, kakšen je vpliv tlaka na temperaturo faznega prehoda. Vzemimo prehod plin-kapljevina in v področju, v katerem imamo opravka z obema fazama, naredimo Carnotovo krožno spremembo.





Izoterma naj imata temperaturi  $T$  in  $T-dT$ , ustrežata pa jima nasičena parna tlaka  $p$  in  $p-dp$ . Sprememba prostornine sistema naj bo  $\Delta V$ . Delo pri krožni spremembi je enako  $dA = \Delta V dp$ , prejeta toplota pri višji temperaturi pa  $Q = mq_i$ . Tu je  $m$  masa kapljevine, ki je pri višji temperaturi prešla iz kapljevinske v plinsko fazo, pri nižji temperaturi pa iz plinske v kapljevinsko fazo. Maso  $m$  lahko povežemo s spremembo prostornine  $\Delta V$ . V resnici je  $\Delta V$  razlika med prostornino plinske faze  $V_p$  in kapljevinske faze  $V_k$  dela snovi z maso  $m$ :

$$\Delta V = V_p - V_k = m/\rho_p - m/\rho_k = m(1/\rho_p - 1/\rho_k).$$

Tu sta  $\rho_p$  in  $\rho_k$  gostoti plinske in kapljevinske faze. Toplota  $Q'$ , ki jo sistem odda pri nižji temperaturi je enaka  $Q - dA$ . Ker se pri Carnotovi krožni spremembi ohranja entropija, velja

$$Q/T = (Q - dA)/(T - dT), \text{ oziroma}$$

$$dT/T = dA/Q.$$

Vstavimo izraza za  $Q$  in  $dA$  ter upoštevamo, kolikšna je sprememba prostornine  $\Delta V$  pa dobimo

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{q_i} \left( \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_k} \right) dp.$$

Clausius-Clapeyronova enačba, ki smo jo dobili, pove, za koliko se spremeni temperatura vrelišča, če se tlak spremeni za  $dp$ .

Podobna zveza velja tudi pri prehodu iz trdne v kapljevinsko fazo:

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{q_t} \left( \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_t} \right) dp.$$

Specifični izparilno toploto smo nadomestili s specifično talilno toploto, gostoto plinske z gostoto kapljevinske faze, gostoto kapljevinske faze pa z gostoto trdne faze. Če v slednjo enačbo vstavimo podatke za vodo ( $q_t = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ ,  $\rho_k = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_t = 900 \text{ kg/m}^3$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ) dobimo  $dT/dp = -0.01 \text{ K/bar}$ . Tališče ledu se z naraščajočim tlakom niža, spremembe pa so majhne.

Približen račun lahko naredimo za prehod iz kapljevine v plin. V Clausius-Clapeyronovi enačbi za ta prehod zanemarimo  $1/\rho_k$ , predpostavimo, da je v prvem približku  $q_i$  neodvisna od temperature in privzamemo, da za plin velja plinski zakon. Pri tem dobimo

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{q_i M} \frac{dp}{p}.$$

Če je pri tlaku  $p_0$  temperatura vrelišča  $T_0$ , integriramo enačbo po tlaku od  $p_0$  do  $p$ , po temperaturi pa  $T_0$  do  $T$  in dobimo

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{q_i M} \ln(p/p_0).$$

Zaradi narejenih predpostavk zveza ni natančna, lahko pa primerjamo izračunane vrednosti za nasičen parni tlak vode  $p$  v odvisnosti od temperature  $T$  z izmerjenimi. Za osnovo vzemimo

$p_0 = 1$  bar in  $T_0 = 373$  K. Izračunajmo vrelišče vode pri tlaku 0.2 bar. Za vodo je  $q_i = 2.26$  MJ/kg,  $M$  pa 18 kg/kmol. S temi podatki dobimo  $T = 332$  K =  $59^\circ\text{C}$ , kar se dobro ujema z izmerjeno vrednostjo.

## KINETIČNA TEORIJA PLINOV

Kot smo že omenili, si idealni plin predstavljamo kot množico molekul, ki se z različnimi hitrostmi gibljejo v različnih smereh in prožno trkajo ob steno posode, v kateri je zaprt plin. Ob vsakem trku deluje molekula na steno s sunkom sile. Ker je ponavadi teh trkov mnogo, jih stena občuti kot stalno silo. Le v primeru, ko je predmet, v katerega trkajo molekule plina, majhen, opazimo fluktuacije sile in kot posledico Brownovo gibanje. Brownovo gibanje najlaže opazimo v kapljevinah, v katerih plavajo delci mikrometerske velikosti, na primer cvetni prah.

Vzemimo, da je v posodi s prostornino  $V$  zaprtih  $N$  molekul plina.  $N$  je veliko število, zato trkov posameznih molekul ob steno ne moremo obravnavati. Namesto tega razdelimo molekule v skupine s približno enako hitrostjo in obravnavamo trk skupin ob steno. Stena posode velikosti  $S$  naj bo pravokotna na os  $x$ . Opazujmo molekule, katerih hitrost v smeri osi  $x$  je med  $v_x$  in  $v_x + dv_x$ . Njihovo število označimo z  $dN(v_x, v_x + dv_x)$ . V časovnem intervalu med časom  $t$  in časom  $t + \Delta t$  trčijo ob steno tiste molekule, ki so na začetku časovnega intervala oddaljene od stene za manj kot  $v_x \Delta t$ . Njihovo število  $dN'$  je enako

$dN' = dN(v_x, v_x + dv_x)(Sv_x \Delta t / V)$ . Pri tem je  $Sv_x \Delta t$  prostornina iz katere v navedenem časovnem intervalu molekule s hitrostjo med  $v_x$  in  $v_x + dv_x$  trčijo ob steno, v oklepaju pa je razmerje med to prostornino in prostornino posode. Domnevamo namreč, da so navedene molekule enakomerno razporejene po posodi. Sprememba gibalne količine teh molekul je enaka  $\Delta G = 2mv_x dN'$ , povprečna sila na steno  $F$  pa je

$$dF = \Delta G / \Delta t = 2mv_x dN' / \Delta t = 2mv_x^2 (S/V) dN(v_x, v_x + dv_x).$$

Prispevek teh molekul k tlaku  $dp$  je enak

$$dp = dF / S = (1/V) 2mv_x^2 dN(v_x, v_x + dv_x).$$

Z integracijo dobimo tlak plina:

$$p = \frac{2m}{V} \int_0^\infty v_x^2 dN(v_x, v_x + dv_x).$$

Integral predstavlja vsoto kvadratov hitrosti  $v_x^2$  vseh vseh molekul, ki se gibljejo v pozitivni smeri osi  $x$ . V tej smeri se giblje samo polovica molekul,  $N/2$ . Druga polovica molekul se giblje v negativni smeri osi  $x$  in v času  $\Delta t$  ne trči ob steno. Vsoto kvadratov

hitrosti zapišemo kot produkt števila molekul ( $N/2$ ) in povprečnega kvadrata hitrosti  $\langle v_x^2 \rangle$  pa dobimo:

$$p = \left( \frac{2m}{V} \right) \frac{N}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{2N}{V} \cdot \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2}.$$

Ker je povprečna kinetična energija molekule enaka

$$\langle W_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle$$

dobimo

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle W_k \rangle.$$

Velja torej

$$pV = \frac{2}{3} N \langle W_k \rangle.$$

Upoštevajmo, da je  $N = (m/M)N_A$ , pri čemer je  $N_A$  Avogadrovo število, enako  $N_A = 6.022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$  in primerjajmo dobljeno enačbo s plinsko enačbo pa dobimo

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT.$$

Boltzmannova konstanta  $k = R/N_A$  je enaka  $k = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . V mikroskopski obliki zapišemo plinski zakon kot

$$p = (N/V)kT = nkT.$$

Z malim  $n$  smo označili število molekul na enoto prostornine.

Iz povprečne kinetične energije lahko izračunamo značilne hitrosti molekul. Molekula, ki ima energijo ravno enako povprečni kinetični energiji, ima hitrost enako

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Pri temperaturi  $27^\circ\text{C}$  (300 K) ima molekula kisika ( $M=32 \text{ kg/kmol}$ ) hitrost 483 m/s. Vodikova molekula s povprečno kinetično energijo pri 300 K ima hitrost 1920 m/s. Hitrosti molekul plina niso majhne, a to ne pomeni, da molekula plina v kratkem času prepotuje celo sobo. Dimenzije molekul plina niso zanemarljive in povprečna pot med dvema trkoma je kratka, a o tem pozneje.

Ko imamo opraviti z mešanico plinov, je tlak enak vsoti delnih tlakov

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i kT.$$

Delni tlak  $i$ -te sestavine je enak  $p_i = n_i kT$ , pri čemer je  $n_i$  število molekul  $i$ -te sestavine na enoto prostornine.

Poglejmo, kolikšna je v kinetični teoriji plinov notranja energija plinov. Enaka je

$$W_n = \sum_{i=1}^N W_{ki} = N \langle W_k \rangle = (m/M)N_A (3/2)kT = (3/2)(m/M)RT.$$

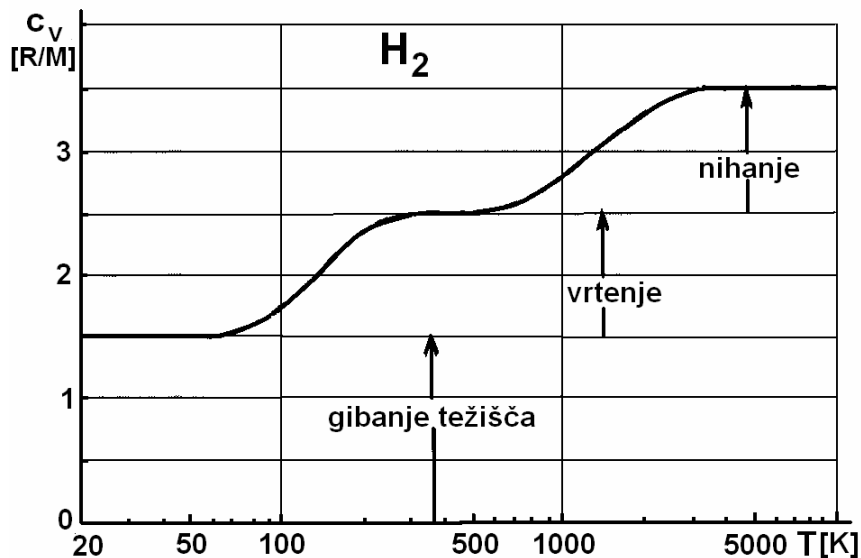
Če upoštevamo še, da je sprememba notranje energije idealnega plina enaka

$$\Delta W_n = m c_v \Delta T$$

vidimo, da je  $c_v = (3/2)R/M$ . To se dobro ujema z eksperimentalnimi rezultati za žlahtne (enoatomne) pline. Za dvoatomne pline je pri sobni temperaturi  $c_v = (5/2)R/M$ , za večatomne pline pa je še večja. Ta razlika je posledica vrtenja molekul. Za dvoatomne pline je povprečna kinetična energija vrtenja  $kT$ .

Povprečno kinetično energijo molekule si lahko razložimo z ekviparticijskim izrekom, ki pravi, da na prostostno stopnjo molekule odpade v povprečju energija  $kT/2$ . Prostostne stopnje molekule so  $mv_x^2/2$ ,  $mv_y^2/2$ ,  $mv_z^2/2$ ,  $J_1\omega_1^2/2$ ,  $J_2\omega_2^2/2$ ,  $J_3\omega_3^2/2$  pa tudi prispevka nihanja  $mv^2/2$  in  $kx^2/2$ . Pri žlahtnih plinih ni vrtenja in nihanja, zato je povprečna kinetična energija molekule  $3/2kT$ . Pri dvoatomnih molekulah imamo opravka z vrtenjem okrog dveh osi, kar prinese v povprečju energijo  $kT$ . Nihanja pri sobni temperaturi ni opaziti. Pri nižanju temperature tudi prispevek vrtenja izgine in pri nizkih temperaturah je povprečna kinetična energija dvoatomne molekule enaka  $3/2kT$ , enako kot pri enoatomnih plinih. To je posledica kvantne narave vrtenja in nihanja. Niso dovoljene vse energije in, če je  $kT$  manj od najmanjše energije nihanja, nihanja ne bomo opazili. Podobno velja za vrtenje.

Na sliki je narisana temperaturni potek specifične toplote  $c_v$  vodika. Pri visokih temperaturah, ko je vzbujeno tudi nihanje, je povprečna kinetična energija molekule  $7/2kT$ . Pri nižjih temperaturah, kjer nihanja ni opaziti, vzbujeno pa je vrtenje okrog dveh osi, je povprečna kinetična energija molekule  $5/2kT$ . Pri nizkih temperaturah, kjer tudi nihanja ni več opaziti, je povprečna kinetična energija dvoatomne molekule  $3/2kT$ .



**Temperaturni potek specifične toplote vodika v enotah R/M**

Z ekviparticijskom izrekom lahko razložimo tudi kilomolsko specifično toploto nekaterih elementov v trdni fazi. V tabeli specifičnih toplot vidimo, da je ta približno enaka  $25 \text{ kJ/kmolK}$ . Atomi v trdni fazi so vezani, a lahko nihajo v treh med seboj pravokotnih smereh. Vsakemu nihanju pripišemo kinetično in prožnostno energijo, torej dve prostostni stopnji. Skupaj je prostostnih stopenj šest, kar ustreza povprečni energiji  $6kT/2 = 3kT$ . Prispevek nihanja atomov k notranji energiji enega kilomola snovi je enaka  $3RT$ , s tem povezana specifična toplota kilomola snovi pa  $3R$  ali  $25 \text{ kJ/kmolK}$ . Povedati pa je treba, da se z nižanjem temperature specifična toplota snovi zmanjšuje in se približuje vrednosti nič pri absolutni ničli. To je posledica kvantne narave nihanj. Razlaga pojava presega okvire Fizike I.

Ekviparticijski izrek lahko uporabimo tudi pri makroskopskih sistemih. Majhno torzijsko nihalo, ki ga sestavljata zrcalo in tanka nit, se zaradi neenakomernih trkov

molekul zraka neurejeno suka okrog mirovne lege. Sukanje lahko opazujemo tako, da usmerimo ozek curek svetlobe na zrcalo in opazujemo odbito svetlobo. Po ekviparticijskem izreku je povprečna prožnostna energija nihala  $\langle D\phi^2/2 \rangle = D\langle \phi^2 \rangle/2$  enaka  $kT/2$ . Meritve so pokazale, da je povprečni kvadrat zasuka nihala  $\langle \phi^2 \rangle$  zares tak, kot ga pričakujemo na osnovi ekviparicijskega izreka  $\langle \phi^2 \rangle = kT/D$ .

Do sedaj smo predpostavljali, da so atomi ali molekule idealnega plina zelo majhni in trkov med njimi nismo upoštevali. V resnici ni tako. Dimenzije atomov in molekul so reda velikosti  $10^{-10}$  m in trki med njimi niso redki.

Ocenimo povprečno pot med dvema trkoma ene molekule. Rekli ji bomo povprečna prosta pot  $\langle l \rangle$ . Mislimo si da se giblje le opazovana molekula, druge pa mirujejo. Ko prepotuje molekula pot s »pokrije« prostor  $\pi(2r)^2s$ . Če v tem prostoru ni nobene molekule, ne bo prišlo do trka. Povprečno prosto pot bomo ocenili tako, da bomo rekli, da molekula, ki prepotuje povprečno prosto pot »pokrije« prostor  $V'$ , ki ji pripada:  $V' = V/N = 1/n = kT/p$ . Velja torej

$$\pi(2r)^2 \langle l \rangle = 1/n = kT/p.$$

Povprečna prosta pot molekule je po tej oceni enaka

$$\langle l \rangle = \frac{kT}{\pi(2r)^2 p}.$$

Če upoštevamo, da se gibljejo tudi druge molekule, dobimo malo krajšo povprečno prosto pot in sicer

$$\langle l \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi(2r)^2 p}.$$

Pri tlaku enega bara in pri  $0^\circ\text{C}$  je povprečna prosta pot molekule s polmerom 0.1 nm enaka  $0.3 \mu\text{m} = 300 \text{ nm}$ . Pri istih pogojih je povprečna razdalja med molekulami enaka 3.4 nm. Povprečna prosta pot molekul s padajočim tlakom narašča. Pri tlaku 1 Pa je enaka nekaj cm.

Na koncu si oglejmo uhajanje plina skozi drobno odprtino z velikostjo  $S$ . Uporabimo preprost model, v katerem v pozitivni smeri koordinatne osi  $x$  leti šestina molekul s hitrostjo  $v$ , v negativni smeri iste koordinatne osi pa prav tako leti šestina molekul s hitrostjo  $v$ . Enako velja za drugi koordinatni osi. Vzemimo, da uidejo skozi odprtino molekule, ki se gibljejo v pozitivni smeri osi  $x$ . Opazujmo izhajanje plina v časovnem intervalu  $\Delta t$ . Na začetku časovnega intervala so molekule, ki v tem času odletijo skozi odprtino, zbrane v prostoru velikosti  $Sv\Delta t$ . Njihovo število  $\Delta N$  je enako  $\Delta N = (1/6)nSv\Delta t$ . Tok molekul izrazimo kot  $\Delta N/\Delta t$ , gostota toka  $j$  pa je enaka toku na enoto ploskve:  $j = \Delta N/S\Delta t = nv/6$ . Pravi račun, ki ga bomo znali narediti pozneje da rezultat, ki je blizu naši oceni:

$$j = \frac{1}{4} n \langle v \rangle.$$

Gostota toka molekul je sorazmerna številu molekul na enoto prostornine in njihovi povprečni hitrosti. Tok molekul z manjšo maso in zato večjo povprečno hitrostjo je večji od toka molekul z večjo maso. Zato uhajanje plina skozi drobne odprtine v membrani včasih uporabljajo pri ločitvi izotopov istega elementa (n. pr.  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  in  $^{18}\text{O}$ ...).

Kot zgled izračunajmo časovni potek tlaka plina v posodi s prostornino  $V$ , ki ima majhno odprtino velikosti  $S$ . V začetku naj bo v posodi tlak  $p_0 + \Delta p$ , zunaj pa naj bo ves čas tlak  $p_0$ . Ob poljubnem času je tok molekul v posodo enak  $S n_0 \langle v \rangle / 4$ , tok molekul iz posode pa je enak  $S n \langle v \rangle / 4$ . Tu je  $n$  število molekul na enoto prostornine v posodi,  $n = p/kT$ ,  $n_0$  pa število molekul na enoto prostornine zunaj posode enako  $p_0/kT$ .  $S$   $p$  smo označili trenutni tlak v posodi. V času  $dt$  je sprememba števila molekul v posodi enaka  $dN = (S n_0 \langle v \rangle / 4 - S n \langle v \rangle / 4) dt = [(n_0 - n) S \langle v \rangle / 4] dt$ .

Enačbo delimo z  $V$ , da dobimo na levi  $dn$  in množimo s  $kT$ , da dobimo enačbo za tlak  $dp = (p_0 - p) dt / \tau$

z rešitvijo

$$p = p_0 + \Delta p e^{-t/\tau}.$$

Tlak v notranjosti posode se eksponentno približuje zunanjemu tlaku, značilni čas  $\tau$  pa je enak  $\tau = 4V/S\langle v \rangle$ .

V primeru, ko je  $V=5 \text{ dm}^3$ ,  $S = 1 \text{ mm}^2$  in  $\langle v \rangle = 500 \text{ m/s}$ , je značilni čas  $\tau$  enak 40 s.

## HIDROSTNA PORAZDELITEV MOLEKUL PLINA

Ko smo govorili o hidrostatskem tlaku, smo izračunali padanje tlaka z višino v izotermni atmosferi. Pokazalo se je, da tlak pada z višino eksponentno:

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}.$$

Z upoštevanjem mikroskopske slike je eksponent enak  $mgz/kT$ , pri čemer je  $m$  masa molekule. Tlak izrazimo s pomočjo plinskega zakona v mikroskopski obliki,  $p=nkT$ , pa dobimo

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}.$$

Število molekul na enoto prostornine z naraščajočo višino eksponentno pada, v eksponentu pa nastopa razmerje potencialne energije  $mgz$  in  $kT$ .

Enačba je povezana s porazdelitvijo molekul po višini. Zaradi velikega števila molekul plin opišemo statistično. Molekule razdelimo v skupine, ki imajo v nekem trenutku približno enako višino, natančneje rečeno višino med  $z$  in  $z+dz$ , pri čemer se  $z$  spreminja. Število molekul v tem intervalu višine, ki ga zapišemo kot  $dN(z, z+dz)$ , je enako produktu celotnega števila molekul  $N_0$ , širine intervala  $dz$  in porazdelitve molekul po višini  $w(z)$ :

$$dN(z, z+dz) = N_0 w(z) dz.$$

Ker je

$$\int dN(z, z+dz) = N_0 \int_0^{\infty} w(z) dz = N_0,$$

velja

$$\int_0^{\infty} w(z) dz = 1.$$

Porazdelitev je normirana.

S pomočjo porazdelitve računamo povprečja. Poglejmo, kako bi izračunali povprečno višino molekule  $\langle z \rangle$ . Ta je definirana na naslednji način:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{N_0} (z_1 + z_2 + \dots + z_{N_0}) = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} z_i.$$

S tem, ko smo razdelili molekule v skupine s skoraj enako višino, lahko računamo tudi drugače:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{N_0} \int z dN(z, z + dz) = \int_0^{\infty} z w(z) dz.$$

Podobno lahko izračunamo tudi povprečni kvadrat višine molekule

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^{\infty} z^2 w(z) dz \text{ itd.}$$

Pogosto govorimo o verjetnosti. Produkt  $w(z)dz$  predstavlja verjetnost  $P(z, z+dz)$ , da je višina molekule med  $z$  in  $z+dz$ , integral

$$\int_{z_1}^{z_2} w(z) dz$$

Pa verjetnost  $P(z_1, z_2)$ , da je višina molekule med  $z_1$  in  $z_2$ . Verjetnost  $P(z_1, z_2)$  je enaka razmerju med številom molekul, katerih višina je v nekem trenutku med  $z_1$  in  $z_2$  ter celotnim številom molekul.

Seveda je o verjetnosti smiselno govoriti le, ko omamo opravka z velikim številom molekul. Tudi širina intervala  $dz$  ni poljubno majhna, saj mora biti število molekul  $N_0 w(z)dz$  na mestih, kjer  $w(z)$  ni zanemarljivo majhna, veliko. Bistveno je, da je širina intervala  $dz$  mnogo manjša od značilne višine, s katero se spreminja  $w(z)$ .

Vrnimo se k porazdelitvi molekul po višini v izotermni atmosferi. Število molekul, katerih višina je v nekem trenutku med  $z$  in  $z+dz$  je v zračnem stolpcu s ploščino  $S$  enaka

$$dN(z, z+dz) = n(z)Sdz.$$

Ker je hkrati

$$dN(z, z+dz) = N_0 w(z) dz,$$

je porazdelitev  $w(z)$  enaka

$$w(z) = A e^{-\frac{mgz}{kT}}.$$

Konstanto  $A$  izberemo tako, da je porazdelitev normirana:

$$\int_0^{\infty} w(z) dz = A \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = A \frac{kT}{mg} = 1.$$

Konstanta  $A$  je enaka  $mg/kT$ .

Kot zgled izračunajmo povprečno višino molekule:

$$\langle z \rangle = \int_0^{\infty} z w(z) dz = \frac{mg}{kT} \int_0^{\infty} z e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \frac{kT}{mg}.$$

Izračunajmo še verjetnost, da je višina molekule med  $z_1$  in  $z_2$ :

$$P(z_1, z_2) = \frac{mg}{kT} \int_{z_1}^{z_2} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = e^{-\frac{mgz_1}{kT}} - e^{-\frac{mgz_2}{kT}}.$$

Če je višina  $z_1$  enaka nič, višina  $z_2$  pa neskončna, je verjetnost seveda ena. Molekula bo prav gotovo v tem intervalu višin.

Podobno porazdelitev po višini, kot jo imajo molekule v izotermni atmosferi, opazimo tudi, ko plavajo v kapljevini mikroskopsko majhni delci, Tu je porazdelitev delcev po višini  $w(z)$  sorazmerna

$$e^{-\frac{(m-\rho V)gz}{kT}}.$$

Člen  $\rho V$  predstavlja maso izpodrinjene kapljevine in je povezan s silo vzgona. Delo, ki ga opravimo, če v kapljevini delec dvignemo za  $h$  je enako  $(m - \rho V)gh$ . Lahko si tudi mislimo, da ko dvignemo delec za višino  $h$ , hkrati spustimo del kapljevine z enako prostornino za višino  $h$ . Z opazovanjem porazdelitve mikroskopsko majhnih delcev po višini je Jean Perrin določil Avogadrovo število.

Če v centrifugi vrtimo epruveto s kapljevino in delci, se delci naberejo na dnu epruvete, čim dlje od osi. V neinercialnem sistemu, ki se vrti skupaj z epruveto, deluje na delce centrifugalna sila in ta jih potiska proti dnu epruvete. Z zelo majhnimi delci in makromolekulami pa ni tako. Opazimo namreč porazdelitev teh delcev po oddaljenosti od osi vrtenja. Največ jih je pri dnu epruvete, njihovo število na enoto prostornine pa se zmanjšuje s približevanjem osi vrtenja.

Delo, ki ga opravimo, če delec z maso  $m$  in prostornino  $V$  od dna epruvete, kjer je polmer vrtenja  $R$ , premaknemo na mesto bližje osi, kjer je pomer vrtenja  $r$  je enako

$$A = -\int_R^r m\omega^2 r dr = \frac{1}{2} m\omega^2 (R^2 - r^2).$$

Zavedati pa se moramo, da se hkrati del kapljevine z maso  $\rho V$  premakne z mesta, kjer je polmer kroženja  $r$  na mesto, kjer je polmer kroženja  $R$ . Delo ki ga zares opravimo je enako

$$A = \frac{1}{2} (m - \rho V)\omega^2 (R^2 - r^2).$$

To delo lahko razumemo kot povečanje energije delca  $\Delta W$ ,  $A = \Delta W$ . Opazovanje porazdelitve delcev po oddaljenosti od osi vrtenja,  $w(r)$  pokaže, da velja

$$w(r) \propto e^{-\frac{\Delta W}{kT}}.$$

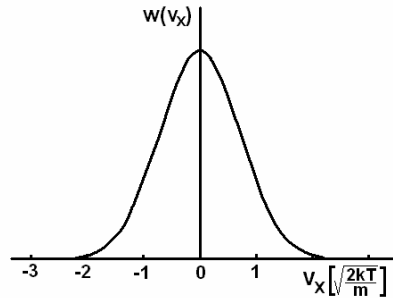
Vsi ti primeri dajo slutiti, da ima faktor  $e^{-\frac{W}{kT}}$  bolj splošen pomen in, da je  $W$  lahko tudi kaka druga energija, na primer kinetična. V resnici smo prišli do Maxwell-

Boltzmannove porazdelitve, pri kateri je značilni faktor ravno  $e^{-\frac{W}{kT}}$ . Z Maxwell-Boltzmannovo porazdelitvijo opišemo klasične delce. Kvantne delce opišemo s Fermi-Diracovo ali Bose-Einsteinovo porazdelitvijo. Obravnava teh dveh porazdelitev presega okvire Fizike I. Omenimo le, da v limiti visokih temperatur in majhne gostote snovi obe kvantni porazdelitvi preideta v klasično Maxwell-Boltzmannovo porazdelitev, ki je zato uporabna za opis razredčenih plinov.

Poglejmo najprej, kakšna je porazdelitev hitrosti molekul v smeri osi  $x$ ,  $w(v_x)$ . Na osnovi povedanega domnevamo, da velja

$$w(v_x) = A e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$





Porazdelitev je soda funkcija  $v_x$ ,  $w(v_x) = w(-v_x)$ , kar se sklada s tem, da je plin izotropna snov in sta zato smeri  $x$  in  $-x$  enakopravni. Z naraščajočo hitrostjo  $w(v_x)$  pada. Konstanto  $A$  določimo iz pogoja, da je porazdelitev normirana

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(v_x) dv_x = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = A \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz = A \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = 1.$$

Povprečna vrednost  $\langle v_x \rangle$  je seveda enaka nič, saj sta smeri  $x$  in  $-x$  enakopravni. Formalno lahko rečemo, da je  $v_x w(v_x)$  liha funkcija  $v_x$  in je zato njen integral v mejah od  $-\infty$  do  $\infty$  enak nič. Povprečna vrednost  $\langle v_x^2 \rangle$  je enaka

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m}.$$

Iz tega sledi, da je povprečna vrednost  $\langle mv_x^2/2 \rangle = kT/2$ , kar se sklada z ekviparticijskim izrekom.

Mimogrede omenimo vrednosti nekaterih določenih integralov, ki jih srečamo v tem poglavju.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = 2 \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = 2 \int_0^{\infty} u^2 e^{-u^2} du = 4 \int_0^{\infty} u^2 e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$$

Število

$$dN(v_x, v_x + dv_x) = N_0 w(v_x) dv_x = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

predstavlja število molekul, katerih hitrost v smeri osi  $x$  je med  $v_x$  in  $v_x + dv_x$ . Te molekule se gibljejo tudi v drugih smereh. Gibanje v drugih smereh ni povezano z gibanjem v smeri osi  $x$ . Podrobneje si oglejmo gibanje molekul v smeri osi  $y$ , ki je pravokotna na os  $x$ . Ker je plin izotropna snov so – če zanemarimo težo - osi  $x$ ,  $y$  in  $z$  enakopravne, zato velja

$$w(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}$$

pa tudi

$$dN(v_y, v_y + dv_y) = N_0 w(v_y) dv_y = N_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y.$$

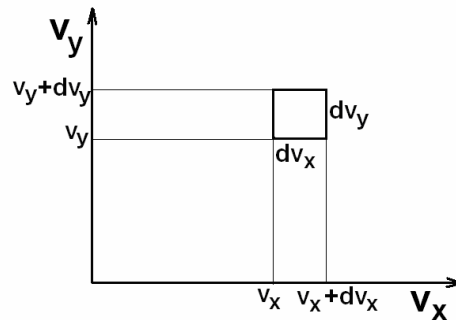
Zadnja enačba podaja število molekul, katerih hitrost v smeri osi  $y$  je med  $v_y$  in  $v_y + dv_y$ . Molekule, katerih hitrost v smeri osi  $x$  je med  $v_x$  in  $v_x + dv_x$ , sestavljajo podmnožico

celotnega števila molekul. Vprašanje je, kakšna je porazdelitev teh molekul po hitrosti v smeri osi y. Ker je gibanje v smeri osi y neodvisno od gibanja v smeri osi x, velja tudi za to podmnožico enaka porazdelitev, kot za celotno množico. Zato je število molekul, katerih hitrost v smeri osi x je med  $v_x$  in  $v_x + dv_x$ , v smeri osi y pa med  $v_y$  in  $v_y + dv_y$ , enako

$$dN(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y) = N_0 w(v_x) w(v_y) dv_x dv_y = N_0 \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_x dv_y =$$

$$= N_0 \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT}} dv_x dv_y.$$

Število izbranih molekul je torej enako produktu celotnega števila molekul  $N_0$ , kvadrata normalizacijske konstante  $(\sqrt{m/2\pi kT})^2$ , eksponentne funkcije pri kateri v eksponentu nastopa vsota kvadratov hitrosti  $v_x^2 + v_y^2$  in ploščine pravokotnika v hitrostni ravnini s stranicama  $dv_x$  in  $dv_y$ .

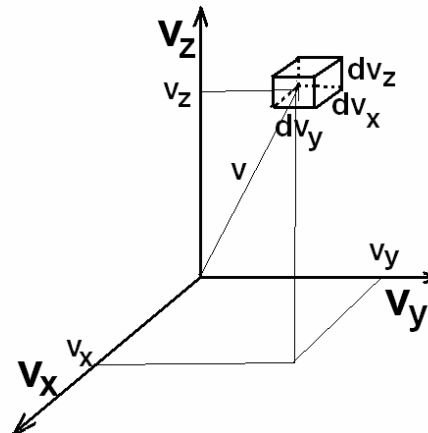


Ugotovitve lahko posplošimo na tri razsežnosti. Število molekul, katerih hitrost v smeri osi x je med  $v_x$  in  $v_x + dv_x$ , v smeri osi y med  $v_y$  in  $v_y + dv_y$ , v smeri osi z pa med  $v_z$  in  $v_z + dv_z$  je enako

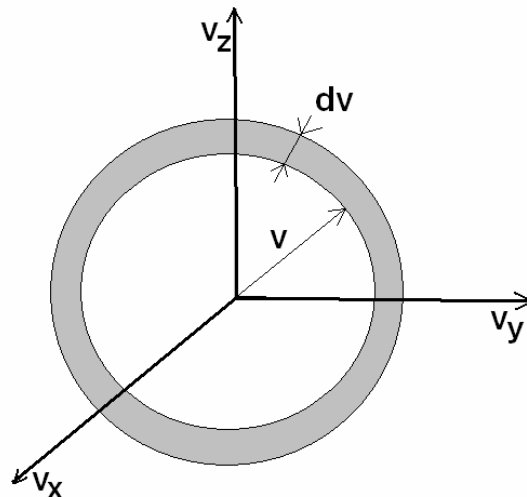
$$dN(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z) = N_0 w(v_x) w(v_y) w(v_z) dv_x dv_y dv_z =$$

$$= N_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

V eksponentu nastopa kvadrat velikosti hitrosti  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Število molekul je sorazmerno prostornini kvadra v hitrostnem prostoru s stranicami  $dv_x$ ,  $dv_y$  in  $dv_z$ .



Molekule z enako velikostjo hitrosti  $v$  leže v hitrostnem prostoru na krogli s polmerom  $v$ , molekule, katerih velikost hitrosti je med  $v$  in  $v+dv$  pa znotraj krogelne lupine s polmeroma  $v$  in  $v+dv$ .



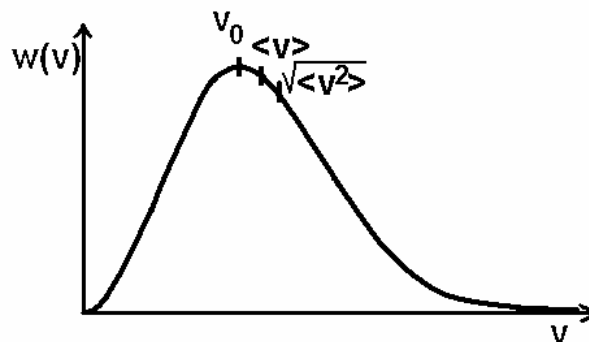
Zanima nas, kakšna je porazdelitev molekul po velikosti hitrosti. Ker je za vse molekule znotraj krogelne lupine faktor  $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$  enak, je treba sešteti samo prostornine kvadrov ( $dv_x dv_y dv_z$ ) znotraj krogelne lupine. Njihova vsota je enaka prostornini krogelne lupine  $4\pi v^2 dv$ . Število molekul z velikostjo hitrosti med  $v$  in  $v+dv$  je torej enako

$$dN(v, v + dv) = N_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Če rezultat izrazimo s pomočjo hitrostne porazdelitve  $w(v)$ ,  $dN(v, v+dv) = N_0 w(v) dv$ , dobimo

$$w(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

To porazdelitev imenujemo Maxwelllova porazdelitev.



Izračunamo lahko najverjetnejšo hitrost  $v_0$ , to je hitrost, pri kateri ima Maxwelllova porazdelitev maksimum, povprečno hitrost molekule  $\langle v \rangle$ ,

$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v w(v) dv$  in povprečen kvadrat hitrosti  $\langle v^2 \rangle$ ,  $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 w(v) dv$ . Rezultati so naslednji:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

Maxwell je izpeljal hitrostno porazdelitev molekul leta 1859. Eno prvih meritev, ki je potrdila Maxwelllova predvidevanja je naredil Zartman leta 1931, bolj izpopolnjeno in natančno meritev pa sta naredila Miller in Kusch lera 1955 (R. C. Miller, P Kusch, Phys. Rev. 99, 1314 (1955)).

Na levi sliki je shematsko predstavljen del naprave, ki sta jo leta 1955 uporabila Miller in Kusch za merjenje hitrostne porazdelitve K in Tl atomov. V smeri osi vrtečega se valja so iz peči leteli atomi. V površje valja so bili vrezani vijačni kanali. Na drugo stran valja so prileteli samo tisti atomi, ki med letom niso trčili ob stene kanala. Njihova hitrost je bila enaka  $v = L\omega/\phi$ . Tu je L dolžina valja,  $\omega$  kotna hitrost,  $\phi$  pa kot med začetkom in koncem valja. Tok atomov, ki jih je prepustil hitrostni selektor sta merila z ionizacijskim detektorjem z volframovo žico.

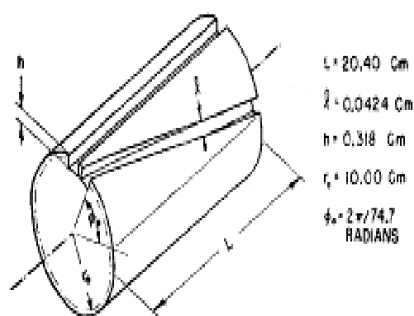


FIG. 1. Schematic diagram of velocity selector.

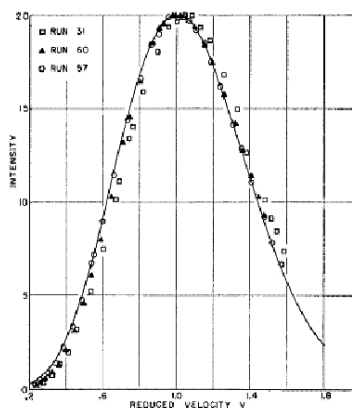


FIG. 4. Typical potassium velocity distributions. The vapor pressures in the ovens are given in Table II. Run 51 was made with thick oven slits and runs 57 and 60 with thin slits.

Rezultate meritev s kalijevimi atomi pri temperaturah 466K, 489K in 544K prikazuje desna slika. Za vsako temperaturo predstavlja abscisna os razmerje med hitrostjo atomov in najverjetnejšo hitrostjo atomov pri tej temperaturi. Polna črta predstavlja rezultat izračuna porazdelitve toka atomov po hitrosti, ki ga izmeri ionizacijski detektor. Porazdelitev je izračunana na osnovi Maxwelllove hitrostne porazdelitve in je sorazmerna

$v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ . Faktor  $v^4$  prineseta širini kanala v smereh, ki sta pravokotni na smer curka in gibanje atomov v vseh treh smereh ter sorazmernost med tokom atomov in njihovo hitrostjo. Ujemanje rezultatov izračuna in meritev je v okviru merske napake dobro.

## GIBANJE MOLEKUL, DIFUZIJA, VISKOZNOST, TOPLOTNA PREVODNOST

V tem poglavju bomo v kinetični teoriji plinov ocenili, kakšno pot v povprečju prepotuje molekula v plinu v času, ki je dolg  $t$  v primerjavi s časom med dvema trkoma. Ogleдали si bomo še tri transportne pojave, ki so povezani z gibanjem molekul in sicer

- difuzijo (prenos snovi)
- viskoznost (prenos gibalne količine) in
- toplotno prevodnost (prenos toplote).

### *Gibanje molekul*

Opazujmo  $N$  letov ( $N \gg 1$ ) ene molekule med dvema trkoma in pogledjmo, kolikšno pot pri tem napravi molekula vzdolž osi  $x$ . V naši oceni predpostavimo, da je dolžina vseh letov enaka  $\langle l \rangle$ , da je hitrost med letom  $\langle v \rangle$  in, da se smer gibanja po vsakem trku naključno spremeni. Vse smeri gibanja molekule naj bodo enakovredne. Naj pri  $i$ -tem letu smer leta z osjo  $x$  oklepa kot  $\phi_i$ . Premik vzdolž osi  $x$  je enak  $\langle l \rangle \cos \phi_i$ . Po  $N$  letih je premik  $x_N$  vzdolž osi  $x$  enak

$$x_N = \sum_{i=1}^N \langle l \rangle \cos \phi_i.$$

Zdaj pa namesto ene opazujmo množico molekul. Vprašajmo se, kolikšen je povprečni premik molekule  $\langle x_N \rangle$  vzdolž osi  $x$ . Enak je

$$\langle x_N \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \langle l \rangle \cos \phi_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle l \rangle \langle \cos \phi_i \rangle.$$

Povprečje vsote smo zapisali kot vsoto povprečnih členov. Ker je plin izotropna snov in so vsi koti enako verjetni, je  $\langle \cos \phi_i \rangle = 0$  in je zato tudi  $\langle x_N \rangle = 0$ . Od nič pa je različen povprečni kvadrat premika  $\langle x_N^2 \rangle$ .

Preden nadaljujemo omenimo, da je v primeru, ko so vse orientacije v ravnini enakovredne

$$\langle \cos \phi \rangle = 0 \text{ in } \langle \cos^2 \phi \rangle = 1/2.$$

V primeru, ko so enakovredne vse orientacije v prostoru, velja

$$\langle \cos \phi \rangle = 0 \text{ in } \langle \cos^2 \phi \rangle = 1/3.$$

Izračunajmo povprečni kvadrat premika molekule. Velja:

$$\langle x_N^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle l \rangle^2 \cos \phi_i \cos \phi_j \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle l \rangle^2 \langle \cos^2 \phi_i \rangle = \frac{1}{3} N \langle l \rangle^2.$$

Tu smo upoštevali, da sta  $\phi_i$  in  $\phi_j$  ( $i \neq j$ ) med seboj neodvisna in je zato  $\langle \cos \phi_i \cos \phi_j \rangle = \langle \cos \phi_i \rangle \langle \cos \phi_j \rangle = 0$ . Od nič so različni samo členi dvojne vsote, pri katerih je  $i=j$ . Pri teh členih je  $\langle \cos^2 \phi_i \rangle = 1/3$ , enakovredne so namreč vse smeri gibanja v prostoru. Nadalje upoštevajmo, da je  $N=t/\tau$ , kjer je  $\tau$  povprečni čas med dvema trkoma,  $\tau = \langle l \rangle / \langle v \rangle$ . Povprečni kvadrat premika molekule je enak:

$$\langle x_N^2 \rangle = \langle x^2(t) \rangle = \frac{\langle l \rangle^2}{3\tau} t = \frac{\langle l \rangle \langle v \rangle}{3} t.$$

Povprečni kvadrat premika molekule vzdolž osi  $x$  je sorazmeren času  $t$ . To zvezo ponavadi zapišemo v obliki

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt.$$

Vpeljali smo konstanto  $D$ , ki jo v primeru, ko govorimo o gibanju »lastnih« molekul plina imenujemo konstanta lastne difuzije. V primeru, ko govorimo o gibanju »tujih« molekul je  $D$  konstanta difuzije. Ta izraz za povprečni kvadrat premika molekule velja tudi v kapljevinah. Enako zvezo lahko uporabimo tudi pri Brownovem gibanju mikroskopskih delcev. Tu velja Einsteinova zveza  $D = \mu kT$ , pri čemer je  $\mu$  gibljivost delcev, definirana kot  $\mu = v/F$ . Če ima delec obliko krogle s polmerom  $a$ , velja v viskozni tekočini Stokesov zakon  $F = 6\pi\eta av$ . Gibljivost delca je enaka  $\mu = 1/6\pi\eta a$ , difuzijska konstanta pa  $D = kT/6\pi\eta a$ .

Povprečni kvadrat premika molekule je enak

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle + \langle y^2(t) \rangle + \langle z^2(t) \rangle = 3\langle x^2(t) \rangle = 6Dt.$$

Ostanimo pri plinih in ocenimo, kolikšno pot v povprečju napravi molekula kisika ali dušika v zraku pri običajnih pogojih v eni sekundi. Konstanta lastne difuzije je približno enaka  $D \approx \langle l \rangle \langle v \rangle / 6 \approx 0.3 \mu\text{m} \cdot 500 \text{ms}^{-1} / 6 \approx 2.5 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Po eni sekundi je povprečen kvadrat premika molekule  $\langle r^2 \rangle \approx 6Dt \approx 15 \cdot 10^{-5} \text{m}^2$ , premik molekule iz začetne lege pa je reda velikosti kvadratnega korena iz povprečnega kvadrata premika, kar je približno 12 mm. V istem času je celotna pot, ki jo opravi molekula približno 500 m. Po eni uri je premik molekule iz začetne lege reda velikosti 1 m.

### Difuzija

Vzemimo, da v posodo, v kateri je plin, spustimo nekaj drugačnega plina. Če počakamo dovolj dolgo, se bo dodani plin enakomerno porazdelil po posodi. Čas  $t$ , ki je potreben za to, že znamo oceniti:

$$6Dt \approx \langle l \rangle \langle v \rangle t \approx d^2.$$

Tu je  $d$  značilna dimenzija posode. Podobno se zgodi, ko kapnemo v kozarec vode kapljico barvila. Čez nekaj časa bo voda v kozarcu enakomerno obarvana. V obeh primerih pride do prenosa snovi z mesta, kjer je koncentracija višja na mesta, kjer je koncentracija nižja. Do izenačitve koncentracije pride zaradi gibanja (difuzije) molekul. Seveda lahko proces pospešimo z mešanjem, to je z makroskopskim prenosom snovi, a s tem se zdaj ne bomo ukvarjali.

Tu bomo obravnavali le mešanice plinov. Vzemimo, da se za eno izmed sestavin število molekul na enoto prostornine  $n$  spreminja vzdolž osi  $x$ ,  $n = n(x)$ . Ocenimo, kolikšen tok molekul te sestavine teče skozi ploskev z velikostjo  $S$ , ki je pravokotna na os  $x$ . Če je število molekul na enoto prostornine  $n$  konstantno, ocenimo tok molekul  $dN/dt$  skozi ploskev velikosti  $S$  v eni ali drugi smeri kot

$$(dN/dt)_x = (dN/dt)_{-x} = Sn \langle v \rangle / 6.$$

V našem primeru se  $n$  spreminja z  $x$ . Zato se tok molekul v smeri osi  $x$  razlikuje od toka molekul v smeri osi  $-x$ . Razlika tokov,

$$dN/dt = Sn_- \langle v \rangle / 6 - Sn_+ \langle v \rangle / 6,$$

je enaka makroskopskemu toku molekul skozi ploskev. Povprečno število molekul na enoto prostornine na mestih, ki so bližje izhodišču kot ploskev, smo označili z  $n_-$ . Na mestih, ki so dlje od izhodišča kot ploskev, smo število molekul na enoto prostornine označili z  $n_+$ . Vprašanje je, kako smiselno izbrati  $n_+$  in  $n_-$ . V plinih je pot, ki jo mora prepotovati molekula, da se »pridruži« novemu okolju približno  $\langle l \rangle$ . Tedaj namreč trči v drugo molekulo, dobi nekaj njenih lastnosti in prenese nanjo nekaj svojih lastnosti. Čas, ko se to zgodi je približno  $\langle l \rangle / \langle v \rangle$ . Molekule, ki so v tem času priletele ploskev v smeri

osi x so priletele iz prostora, ki je od ploskve v tej smeri oddaljen približno za  $\langle l \rangle$ . Zato ocenimo  $n_- = n(x - \langle l \rangle)$ ,  $n_+$  pa iz enakih razlogov kot  $n_+ = n(x + \langle l \rangle)$ . Pri tem dobimo

$$\frac{dN}{dt} = S \frac{\langle v \rangle}{6} (n_- - n_+) = -S \frac{\langle v \rangle \langle l \rangle}{3} \frac{dn}{dx}.$$

Razliko  $n_- - n_+$  smo zapisali kot  $(-dn/dx)2\langle l \rangle$ . Gostota toka molekul  $j$ ,  $j = dN/Sdt$ , je enaka

$$j = -\frac{\langle v \rangle \langle l \rangle}{3} \frac{dn}{dx}.$$

Dobili smo difuzijsko enačbo v eni razsežnosti, ki jo običajno zapišemo v obliki

$$j = -D \frac{dn}{dx}.$$

Konstanta difuzije  $D$ , ki smo jo dobili pri tej oceni,  $D = \langle v \rangle \langle l \rangle / 3$ , se sicer do številskega faktorja ne ujema z konstanto difuzije, ki smo jo ocenili pri obravnavi premika molekul ( $D = \langle v \rangle \langle l \rangle / 6$ ), a moramo se zavedati, da gre v obeh primerih za grobi oceni. V resnici niti ne pričakujemo, da bomo izračunali pravo vrednost. Želimo le določiti red velikosti in ugotoviti, od česa je konstanta difuzije odvisna.

### Viskoznost

Če premikamo dve vzporedni ploskvi eno proti drugi tako, da se razdalja med njima ne spreminja, se v tanki tekočinski plasti med njima vzpostavi linearni profil hitrosti. Silo, ki je potrebna za to premikanje, bomo v primeru plina izračunali tako, da bomo izračunali tok gibalne količine skozi namišljeno ploskev velikosti  $S$ , ki je vzporedna z obema ploskvama. Izberimo os  $z$  pravokotno na ploskve, os  $x$  pa naj kaže v smeri premikanja ene ploskve proti drugi. Tok molekul, ki teče skozi namišljeno ploskev v smeri osi  $z$  pa tudi v smeri osi  $-z$  je v naši oceni enak

$$(dN/dt)_z = (dN/dt)_{-z} = S n \langle v \rangle / 6.$$

Molekule, ki prilete skozi ploskev v smeri osi  $x$  v času  $\langle l \rangle / \langle v \rangle$  imajo »makroskopsko« hitrost v smeri osi  $x$  približno  $v_x(z - \langle l \rangle)$ . Molekule, ki prilete v nasprotni smeri imajo makroskopsko hitrost približno  $v_x(z + \langle l \rangle)$ . Tok gibalne količine skozi namišljeno ploskev je enak

$$\frac{dG}{dt} = S \frac{n \langle v \rangle}{6} (m v_x(z - \langle l \rangle) - m v_x(z + \langle l \rangle)) = -S \frac{m n \langle l \rangle \langle v \rangle}{3} \frac{dv_x}{dz} = -S \eta \frac{dv_x}{dz}.$$

Tu je  $m$  masa molekule. Viskoznost plina je torej po tej oceni enaka

$$\eta = \frac{nm \langle l \rangle \langle v \rangle}{6} = \frac{\rho \langle l \rangle \langle v \rangle}{6}.$$

Produkt  $nm$  je enak gostoti plina  $\rho$ . Produkt  $n \langle l \rangle$  pa je približno enak  $1/\pi d^2$ , pri čemer je  $d$  premer molekule. Zato lahko viskoznost plina ocenimo tudi kot

$$\eta \approx \frac{m \langle v \rangle}{6\pi d^2}.$$

Prišli smo do zanimivega rezultata. Viskoznost plina je šibko odvisna od temperature plina ( $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$ ), ni pa odvisna od tlaka plina. V resnici začne viskoznost plina padati s tlakom šele tedaj, ko postane povprečna prosta pot molekul daljša od debeline plasti plina. Izračunajmo, kolikšna je po gornji oceni viskoznost zraka pri običajnih pogojih. Za maso molekule vemo  $29 \text{ kg} / 6 \cdot 10^{26}$ , za povprečno hitrost  $500 \text{ m/s}$ ,

za premer molekule pa 0.25 nm. S temi podatki dobimo  $\eta \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$ , kar se približno ujema z rezultati meritev  $\eta = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$ .

### **Toplotna prevodnost**

Vzemimo, da se temperatura plina spreminja vzdolž osi x. Notranja energija, ki jo v enoti časa prenesejo skozi ploskev velikosti S molekule, ki se gibljejo vzdolž osi x, je enaka

$$\frac{dW_{n,x}}{dt} = S \frac{n \langle v \rangle}{6} m c_v T(x - \langle l \rangle).$$

Tu je  $Sn \langle v \rangle m / 6$  masni tok molekul, z m pa smo označili maso ene molekule. Notranja energija, ki jo v enoti časa prenesejo skozi ploskev molekule, ki se gibljejo v nasprotni smeri je enaka

$$\frac{dW_{n,-x}}{dt} = S \frac{n \langle v \rangle}{6} m c_v T(x + \langle l \rangle).$$

Toplotni tok P v smeri osi x je enak

$$P = \frac{dW_{n,x}}{dt} - \frac{dW_{n,-x}}{dt} = S \frac{n \langle v \rangle}{6} m c_v (T(x - \langle l \rangle) - T(x + \langle l \rangle)) = -S \frac{mn \langle l \rangle \langle v \rangle c_v}{3} \frac{dT}{dx}.$$

Toplotna prevodnost plinov je po tej oceni enaka

$$\lambda = \frac{nm \langle l \rangle \langle v \rangle c_v}{3} = \frac{\rho \langle l \rangle \langle v \rangle c_v}{3} \approx \frac{m \langle v \rangle c_v}{3\pi d^2}.$$

Zopet smo upoštevali, da je  $n \langle l \rangle \approx 1/\pi d^2$ . Tudi toplotna prevodnost plinov je neodvisna od tlaka, dokler prosta pot molekul ne postane daljša od razdalje med stenama, med katerima teče toplotni tok. Vidimo tudi, da sta toplotna prevodnost in viskoznost plinov po naših ocenah sorazmerni:  $\lambda = c_v \eta$ . V resnici to ni povsem natančno, saj velja za dvoatomne pline v običajnih pogojih enačba  $\lambda = 1.9 c_v \eta$ , a to ni daleč od naše ocene.

Kot že omenjeno, so zgornje ocene premalo natančne, da bi z njimi lahko zanesljivo izračunali toplotno prevodnost, viskoznost, ali konstanto difuzije plinov. Dajo pa te ocene prave rede velikosti in, kar je pomembneje, povedo od česa so odvisne. Povedo na primer, kako nizek tlak mora biti med stenama dewarske posode, da lahko toplotno prevajanje plina med stenama zanemarimo.