

Vnitřní energie ideálního plynu podle kinetické teorie

Kinetická teorie plynu, která v první polovině 19. století dokázala úspěšně spojit klasickou fenomenologickou termodynamiku s mechanikou, považuje plyn za soustavu velkého počtu nepatrných hmotných částic – molekul, které jsou v neustálém pohybu (tzv. neuspořádaný pohyb), a pomocí mechanických vlastností těchto částic (jejich hmotnosti, rychlosti, hybnosti, mechanické energie) vysvětluje termodynamické veličiny plynu (tlak a teplotu plynu, jeho vnitřní energii, a také pojem tepelné energie).

Nejjednodušší je aplikace kinetické teorie na ideální plyn, jehož chování jsme popsali v minulé otázce. Zopakujme si jeho základní vlastnost – že molekuly tohoto plynu na sebe vzájemně nepůsobí žádnými silami (případně je možno dodat – kromě nepatrných okamžiků vzájemných pružných srážek molekul).

Důsledkem nulových sil mezi molekulami ideálního plynu je potom také nulová potenciální energie každé molekuly (neboť tato energie je stanovena prací působící síly, jak je známo z mechaniky).

Z toho dále plyne, že celková mechanická energie (každé) molekuly je tedy tvořena pouze její energií kinetickou, a že vnitřní energie plynu jako součet všech energií všech jeho molekul je pak dána celkovou kinetickou energií těchto molekul.

Pro maximální možné zjednodušení budeme ještě navíc předpokládat, že molekuly plynu jsou prakticky hmotné body – pak totiž můžeme zanedbat rotační pohyb molekuly a samozřejmě i energii tohoto pohybu.

Toto zanedbání bude zřejmě velmi dobře vyhovovat pro „jednoatomové“ molekuly (He, Ne, Ar, ... a také například pro v plazmatu běžně se vyskytující ionizované atomy), jejichž vlastní moment setrvačnosti je jistě zanedbatelně malý.

U větších molekul, skládajících se ze dvou a více atomů pak ovšem bude nutno započítat i kinetickou energii rotace molekuly, případně i energii jejích kmitů.

Neuspořádaný pohyb molekul plynu a jejich stále probíhající vzájemné srážky (a samozřejmě i srážky se stěnami nádoby) vede k tomu, že okamžité rychlosti molekul – jejich směry i velikosti – se neustále mění. Jistě si umíme představit, jak se nějaká vybraná molekula po několika „vhodných srážkách“ téměř zastaví, nebo jak naopak dojde k mnohonásobnému zvýšení její rychlosti (i když jsou to méně pravděpodobné situace), proto můžeme předpokládat, že v jakémkoliv čase mají molekuly plynu různé rychlosti v celém intervalu možných velikostí – tj. od nuly do nekonečna.

Z důvodu obrovského počtu částic (řádu Avogadrova čísla) není ovšem možno sledovat pohyb každé částice a určovat její rychlost, případně její polohu. Přitom rychlosti částic určitě závisejí i na celkovém stavu plynu – například při zahřívání se jistě zvyšuje podíl rychlejších částic.

Metodami matematické statistiky se podařilo r. 1852 Maxwellovi (James Clerk Maxwell) stanovit tzv. rozdělení rychlostí (jednoatomových) molekul ideálního plynu ve stavu termodynamické rovnováhy :

Pro počet dN molekul {z celkového počtu N }, které mají velikosti svých rychlostí v zadaném intervalu $(v, v + dv)$ platí :

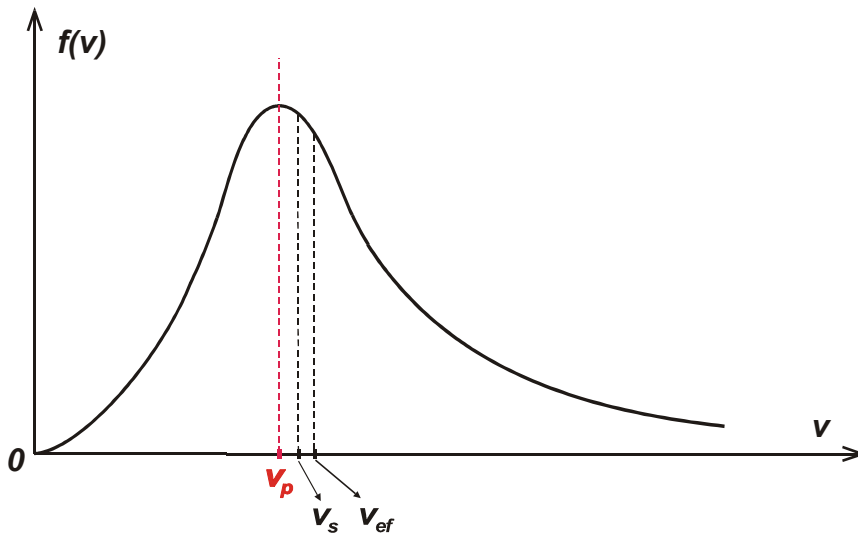
$$dN = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv$$

(m je hmotnost jedné molekuly, k je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota.)

Podíl obou diferenciálů, který má smysl počtu částic v jednotkovém intervalu rychlostí (v místě dané rychlosti v - lze také použít termín hustota částic na ose rychlostí) - se pak označuje jako rozdělovací funkce :

$$f(v) = \frac{dN}{dv} = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$$

Maxwellova rozdělovací funkce



Pro celý soubor N částic (molekul) plynu je pak možno vypočítat střední rychlost molekul jako aritmetický průměr z rychlostí všech molekul :

$$v_s = \bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N}$$

Za použití rozdělovací funkce lze převést tento součet jako vážený aritmetický průměr na určitý integrál přes celý obor rychlostí a relativně lehce vypočítat (jde o tzv. Laplaceův integrál) :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

střední rychlost molekul

Také se počítá střední kvadratická rychlost molekul jako aritmetický průměr ze všech kvadrátů jednotlivých rychlostí molekul :

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) \cdot dv = \frac{3kT}{m}$$

střední kvadratická rychlost

Její odmocnina se pak nazývá efektivní rychlost :

$$v_{ef} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

efektivní rychlost

Je zajímavé, že obě tyto rychlosti se příliš neliší (asi o 10 %) od tzv. nejpravděpodobnější rychlosti , která určuje polohu maxima rozdělovací funkce (viz obr) :

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

nejpravděpodobnější rychlost

Fyzikálně nejdůležitější je efektivní, či střední kvadratická rychlost , protože se používá pro výpočet střední energie jedné molekuly :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{ef}^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{3kT}{m}$$

Po vykrácení dostáváme jeden ze zásadních výsledků kinetické teorie, totiž že střední energie molekuly ideálního plynu nezávisí na hmotnosti plynu, tj. na druhu plynu :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

střední energie jedné molekuly

A celková kinetická energie všech částic (molekul) dohromady bude :

$$E_{kin} = N \cdot \bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Jestliže vyjádříme počet částic N pomocí látkového množství ν a použijeme definice univerzální plynové konstanty R , tj. :

$$N = \nu \cdot N_A \quad R = N_A \cdot k$$

Potom dostaneme :

$$E_{kin} = \nu \cdot N_A \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

Protože ideální plyn nemá žádnou potenciální energii, tvoří námi vypočítaná kinetická energie veškerou vnitřní energii U plynu :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

vnitřní energie ideálního plynu

Poznámka : Pro reálný plyn by vnitřní energie byla ovšem určena oběma složkami energie :

$$U = E_{kin} + E_{pot}$$

Vidíme, že vnitřní energie ideálního plynu je funkcí dvou stavových veličin – teploty a látkového množství :

$$U = U(v, T)$$

A tedy při zadaném konstantním množství plynu je vnitřní energie dána pouze teplotou plynu, což nás přivádí k určení významu teploty jako fyzikální veličiny:

Teplota je mírou kinetické energie neuspořádaného pohybu částic látky za stavu termodynamické rovnováhy (u ideálního plynu je přímo úměrná celkové energii).

Teplota je stavová veličina, která charakterizuje rovnovážný stav celé termodynamické soustavy (jako celku, tzv. makrostav , uvnitř soustavy jsou pak mikrostavy jednotlivých částic).

Podmínka termodynamické rovnováhy je samozřejmě velmi omezující , proto se ve fyzice definuje teplota i při tzv. lokální termodynamické rovnováze (v daném místě soustavy).

Poznámka : Přesto však někdy teplota neexistuje, např. elektrický výboj v zářivce je typickým silně nerovnovážným systémem: elektrony mají teplotu 25000 K, ionty a molekuly pouze 350 K, nelze pak stanovit celkovou teplotu

Vraťme se zpět k vnitřní energii :

Protože je vnitřní energie jednoznačně určena stavovými veličinami – teplotou a látkovým množstvím – je sama také jednoznačně přiřazena danému stavu - a je ji proto možno rovněž považovat za stavovou veličinu (vidíme ovšem určitý rozdíl, proto se někdy stavové veličiny rozlišují na stavové proměnné a stavové funkce, případně termodynamické potenciály).

Jestliže se nám podařilo určit přesný funkční vztah pro vnitřní energii, můžeme nyní vypočítat její nekonečně malý přírůstek (změnu), tzv. úplný diferenciál , jako matematický diferenciál funkce dvou proměnných :

$$dU = dU(v, T) = \frac{\partial U}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial U}{\partial T} \cdot dT$$

Při daném množství plynu pak jednodušeji :

$$dU = dU(T) = \frac{dU}{dT} \cdot dT = \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot dT$$

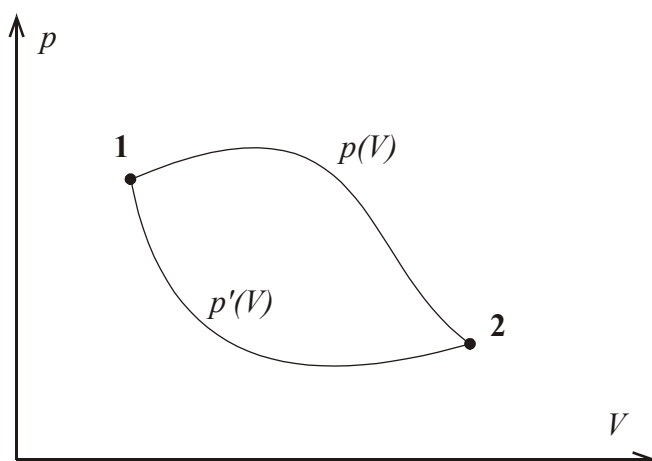
Dále můžeme určit celkovou změnu vnitřní energie - při nějakém termodynamickém procesu – např. při přechodu ze stavu 1 (určeného stavovými veličinami p_1, V_1, T_1, v) do stavu 2 (p_2, V_2, T_2, v) :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot dT = \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

Po roznásobení vidíme, že změna vnitřní energie je jednoduše dána rozdílem vnitřních energií v počátečním a koncovém stavu :

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T_2 - \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T_1 = U_2 - U_1$$

Termodynamický proces můžeme graficky znázornit jako křivku spojující počáteční a koncový stav v nějaké „soustavě souřadnic“ stavových veličin, např. v oblíbeném *p-V diagramu* :



Pak můžeme konstatovat, že náš výpočet změny vnitřní energie při určitém termodynamickém procesu nezávisí na „dráze“ – integrační cestě (křivce procesu), ale závisí pouze na počátečním a koncovém stavu.

Pro dva různé procesy (vedoucí od 1. do 2. stavu), tj. pro dvě různé křivky $p(V)$ a $p'(V)$ spojující tyto stavy, tedy bude platit rovnost integrálů :

$$\int_{(p)}^2 dU = \int_{(p')}^2 dU$$

Převědeme na levou stranu a upravíme :

$$\int_{(p)}^2 dU - \int_{(p')}^2 dU = 0$$

$$\int_{(p)}^2 dU + \int_{(p')}^1 dU = 0$$

A protože se jedná o libovolné dva stavy a libovolné křivky mezi těmito stavy, dostáváme na levé straně rovnice integrál platný pro libovolnou uzavřenou křivku :

$$\oint dU = 0$$

Celková změna vnitřní energie je tedy nulová při jakékoliv uzavřené integrační cestě (křivce) – tj. při tzv. uzavřeném („kruhovém“) termodynamickém procesu.

Vnitřní energie plynu je tak formálně matematicky podobná potenciální energii v konzervativním silovém poli. Vnitřní energie se proto řadí mezi tzv. termodynamické potenciály a vzniklo nám pro ni několik ekvivalentních podmínek :

U je stavová veličina



existuje úplný diferenciál dU



$$\int_1^2 dU = konst$$

(změna vnitřní energie závisí pouze na počátečním a koncovém stavu).



$$\oint dU = 0$$

(při uzavřeném procesu se vnitřní energie nezmění)

Tyto vztahy jsou teoreticky velmi užitečné a umožňují jednoznačné a pohodlné rozlišení stavových a „nestavových“ veličin v termodynamice, jak uvidíme i v další kapitole. Povšimněte si také formální podoby s podmínkami konzervativnosti silových polí .