

# MOLEKULOVÁ FYZIKA

EMANUEL SVOBODA  
ROMAN BAKULE

ACADEMIA

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD

*Vědecký redaktor*

Prof. Ing. Jiří Kracík, DrSc., člen korespondent ČSAV

*Recenzent*

Doc. Ing. Ivan Štoll, CSc.

# MOLEKULOVÁ FYZIKA

EMANUEL SVOBODA  
ROMAN BAKULE

Schváleno rozhodnutím ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České socialistické republiky č.j. 27 768/88-301 ze dne 1. února 1989 jako celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty přírodovědeckých a matematicko-fyzikálních fakult skupiny fyzikálních oborů. Schválilo Ministerstvo školstva, mládeže a telesnej výchovy SSR dňa 4. 1. 1989 číslo Š 11 873/1988-30 ako celoštátnu vysokoškolskú učebnicu pre matematicko-fyzikálne a prírodovedecké fakulty vysokých škôl.

Academia Praha 1992

## OBSAH

Předmluva . . . . .	9
<b>1 Úvod</b>	
1.1 Stručný historický přehled vývoje názorů na strukturu látek . . .	11
1.2 Kinetická teorie látek. . . . .	13
1.3 Termodynamická a statistická metoda zkoumání vlastností makroskopických objektů . . . . .	21
1.4 Základní pojmy částicové struktury látek . . . . .	23
<b>2 Vnitřní energie soustavy, teplo, teplota</b>	
2.1 Termodynamická soustava . . . . .	29
2.2 Vnitřní energie soustavy a její změna . . . . .	31
2.3 Tepelná rovnováha. Teplota . . . . .	35
2.4 Termodynamická teplota . . . . .	39
2.5 Stavová rovnice ideálního plynu . . . . .	40
<b>3 První termodynamický zákon</b>	
3.1 Makroskopická práce termodynamické soustavy . . . . .	44
3.2 První termodynamický zákon . . . . .	46
3.3 Tepelná kapacita a měrná tepelná kapacita. . . . .	48
3.4 Aplikace prvního termodynamického zákona na ideální plyn . . .	52
<b>4 Druhý termodynamický zákon</b>	
4.1 Kruhový děj . . . . .	61
4.2 Carnotův (ideální) kruhový děj. . . . .	63
4.3 Druhý termodynamický zákon . . . . .	66
4.4 Termodynamická teplotní stupnice . . . . .	68
4.5 Matematická formulace druhého termodynamického zákona . . .	70
4.6 Entropie . . . . .	73
4.7 Volná energie a volná entalpie . . . . .	77
4.8 Třetí termodynamický zákon . . . . .	79

<b>5</b>	<b>Kinetická teorie plynu</b>	
5.1	Model ideálního plynu . . . . .	80
5.2	Základní pojmy z teorie pravděpodobnosti . . . . .	82
5.3	Rozdělení počtu molekul . . . . .	85
5.4	Rozdělení složek rychlostí . . . . .	90
5.5	Tlak plynu . . . . .	93
5.6	Teplota plynu a střední kvadratická rychlost molekul . . . . .	96
5.7	Vnitřní energie jednoatomového plynu . . . . .	98
5.8	Ekvipartiční teorém a molární tepelné kapacity víceatomových molekul . . . . .	100
5.9	Statistická interpretace entropie . . . . .	108
5.10	Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí . . . . .	114
5.11	Plyn v silovém poli . . . . .	118
5.12	Brownův pohyb . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Transportní jevy v plynech a nízké tlaky</b>	
6.1	Hustota toku . . . . .	126
6.2	Střední volná dráha . . . . .	127
6.3	Difúze . . . . .	129
6.4	Viskozita plynů . . . . .	132
6.5	Tepelná vodivost plynů . . . . .	134
6.6	Nízké tlaky . . . . .	137
<b>7</b>	<b>Reálné plyny</b>	
7.1	Stavové rovnice . . . . .	141
7.2	Kritický bod . . . . .	144
7.3	Teorém korespondujících stavů . . . . .	149
7.4	Viriální rozvoj . . . . .	152
7.5	Podstata mezimolekulových sil . . . . .	154
7.6	Párové mezimolekulární potenciály . . . . .	158
7.7	Joulův-Thomsonův jev . . . . .	161
7.8	Získávání nízkých teplot . . . . .	163
7.9	Měření nízkých teplot . . . . .	168
<b>8</b>	<b>Fázové přechody</b>	
8.1	Stavový diagram jednosložkové soustavy . . . . .	172
8.2	Clausiova-Clapeyronova rovnice . . . . .	175
8.3	Skupenská tepla . . . . .	177
8.4	Tlak syté páry . . . . .	180
8.5	Fázové přechody prvního a druhého druhu . . . . .	185

<b>9</b>	<b>Kapaliny</b>	
9.1	Struktura kapalin . . . . .	192
9.2	Kapalné krystaly . . . . .	194
9.3	Transportní jevy v kapalinách . . . . .	197
9.4	Vlastnosti povrchové vrstvy kapaliny . . . . .	198
9.5	Jevy na rozhraní tří prostředí . . . . .	203
9.6	Tlak pod zakřiveným povrchem kapaliny . . . . .	207
9.7	Kapilární jevy v úzkých trubicích . . . . .	209
9.8	Základní vlastnosti roztoků . . . . .	212
9.9	Nepravé roztoky . . . . .	218
9.10	Zředěné roztoky . . . . .	219
9.11	Osmotický tlak . . . . .	220
9.12	Tlak syté páry nad roztokem . . . . .	222
9.13	Teplota varu a teplota tuhnutí roztoků . . . . .	224
<b>10</b>	<b>Krystalické a amorfní pevné látky</b>	
10.1	Fenomenologické a strukturní pojetí pevných látek . . . . .	229
10.2	Ideální krystalová struktura . . . . .	232
10.3	Mřížky Bravaisa a operace symetrie . . . . .	235
10.4	Indexy mřížkových rovin a směrů . . . . .	238
10.5	Rentgenová strukturní analýza krystalických látek . . . . .	240
10.6	Vazby v krystalech . . . . .	247
10.7	Poruchy krystalové mřížky . . . . .	251
10.8	Mechanické vlastnosti krystalů . . . . .	255
10.9	Tepelné vlastnosti krystalů . . . . .	257
10.10	Skla . . . . .	262
10.11	Polymery . . . . .	263
	<b>Seznam použité literatury . . . . .</b>	<b>268</b>
	<b>Rejstřík . . . . .</b>	<b>270</b>

## PŘEDMLUVA

Vysokoškolská učebnice „Molekulová fyzika“ vznikla z našich dlouholetých přednášek pro fyzikální a učitelské obory na matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Obsah učebnice odpovídá kursu fyziky posluchačů prvního dvouletí fyzikálně matematických oborů. Výběr látky, její rozdělení do deseti kapitol i způsob výkladu poznatků umožňují využití učebnice i pro posluchače učitelských kombinací s fyzikou, přírodovědných a technických oborů.

Molekulová fyzika je fyzikální vědní obor, který zkoumá fyzikální vlastnosti látek v závislosti na jejich struktuře, na vzájemné interakci mezi částicemi tvořícími látku a na charakteru pohybu těchto částic. Snažili jsme se v učebnici tento přístup dodržet za současného respektování historie rozvíjení poznatků kinetické teorie látek. Použili jsme přitom matematický aparát dobře pochopitelný pro posluchače prvního dvouletí vysoké školy v návaznosti na jejich středoškolské znalosti.

Při seznamování se statistickou metodou zkoumání, která se používá v molekulové fyzice, jsme použili jednoduché modely částicové struktury látek založené na zákonech klasické fyziky. Současně jsme se snažili ukázat hranice, kam až lze použít klasický přístup.

V učebnici jsou rovněž stručně uvedeny základní poznatky z klasické termodynamiky. Tím je umožněno studujícím poznat také základní principy termodynamické metody zkoumání řady jevů a vlastností zkoumané soustavy.

Kniha není monografií z molekulové fyziky. Opírá se však o nejdůležitější práce vzniklé u nás i v zahraničí. Práce jsou citovány jednak v textu učebnice, jednak v jejím závěru. Při jejich využití pro nové učebnicové zpracování jsme dodrželi současnou terminologii i značení fyzikálních veličin podle ČSN. Drobné výjimky (např. viriální místo viriálový) jsme použili v zájmu zjednodušeného vyjadřování i srozumitelnosti textu.

V učebnici, která je dílem dvoučlenného autorského kolektivu (E. Svoboda – hlavní autor, R. Bakule), jsme se snažili vyloučit nesourodost vyplývající jak z povahy jednotlivých kapitol, tak i z jejich pojetí příslušnými autory. Konkrétní

rozdělení odpovědnosti obou autorů je následující: kapitoly 1, 2, 3, 4 a 9 napsal E. Svoboda, kapitoly 5, 6, 7, 8 a 10 R. Bakule. V mnoha případech jsme vycházeli z dříve vydaného učebního textu Bakule, R., Brož, J.: Úvod do molekulové fyziky, který se osvědčil, a v r. 1989 vyšlo druhé vydání. Zvláště do deváté kapitoly „Kapaliny“ jsme některé části vypracované profesorem Brožem převzali doslova s jeho souhlasem (v textu označeno). Profesor L. Pátý do knihy přispěl čl. 6.6. Nízké tlaky. Oběma profesorům patří náš dík.

Považujeme za milou povinnost také poděkovat vědeckému redaktorovi prof. ing. J. Kracíkovi, DrSc., a recenzentu doc. ing. I. Štollovi, CSc., za podnětné připomínky, které nám pomohly zlepšit text rukopisu. Děkujeme též J. Beranové za pečlivé nakreslení obrázků.

Praha 1992

Autoři

Památce  
docenta Romana Bakuleho

*Považuji za svou smutnou povinnost připomenout čtenářům, že spoluautor se nedožil vydání této publikace, na jejíž práci se úsilovně podílel.*

*Docent Bakule byl dlouholetým zkušeným pedagogem a vědeckým pracovníkem matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze. Byl znám svými pracemi z oblasti molekulové fyziky, a proto mu připadl zodpovědný a náročný úkol sepsat příslušnou část této knihy. Svého úkolu se zhostil s aktivitou jemu vlastní.*

*Docent Bakule zemřel náhle na začátku podzimu 1990, uprostřed pilné práce a ve věku, kdy ještě mohl fyzikální veřejnosti poskytnout další výsledky své činnosti v oboru a bohaté životní zkušenosti.*

*Čest jeho památce.*

Prof. RNDr. Emanuel Svoboda, CSc.

# 1 ÚVOD

## 1.1 Stručný historický přehled vývoje názorů na strukturu látek

Představy o struktuře látek jsou známy již z období řecké a římské kultury. V Řecku tyto představy vytvářeli filozofové – atomisté, především LEUKIPPOS, DEMOKRITOS, EPIKÚROS a v Římě básník LUCRETIUS. Atomisté vysvětlovali vlastnosti těles a některé jevy tvarem, uspořádáním a pohybem dále nedělitelných částic – atomů, o nichž předpokládali, že je jich v přírodě nekonečně mnoho. Jednalo se však pouze o všeobecné filozofické úvahy spekulativního charakteru, nezaložené na pokusech.

Ve starověku s názory atomistů polemizoval např. ARISTOTELES (Řek, 384–322 před n. l.), který se domníval, že těleso je ve srovnání s atomy cosi jiného, svérázného, má odlišné vlastnosti než atomy. V této podobě vznikala představa o spojitě struktuře látek.

Myšlenky atomistů se znovu objevují v 17. a 18. století v období renesance. Hlavními představiteli tohoto období byli F. BACON (Angličan, 1561–1626), P. GASSENDI (Francouz, 1592–1655), R. BOYLE (Ir, 1627–1691), I. NEWTON (Angličan, 1643–1727), D. BERNOULLI (Švýcar, 1700–1782), M. V. LOMONOSOV (Rus, 1711–1765) a další.

Vynález teploměru a vývěvy (Galilei 1592, Drebbels 1604) umožnil konat pokusy s plyny. R. BOYLE a po něm E. MARIOTTE (Francouz, 1620–1684) objevili závislost mezi tlakem a objemem plynu při konstantní teplotě. Boyle jako první vytvořil hypotézu, pomocí které vysvětloval rozdílnost látek a jejich vlastností počtem, uspořádáním a pohybem nepatrných, navzájem stejných částic – molekul.

Podobnou hypotézou se zabýval i D. BERNOULLI. Na základě této hypotézy pak vysvětlil tlak plynu nárazy částic na stěnu nádoby. Odvodil základní rovnici kinetické teorie plynů, viz vztah (5.24).

Základní myšlenky o struktuře látek dále rozvinul M. V. LOMONOSOV. Částice, ze kterých se skládá těleso, se podle Lomonosova neustále pohybují neuspořádaným pohybem a vzájemně na sebe narážejí. Nesprávně se však domníval, že částice pevného tělesa se mohou pohybovat jen otáčivým pohybem.

Myšlenky Bernoulliho a Lomonosova však nenašly ve své době další následovatele, a proto upadly v zapomenutí. O sto let později řešili Joule a Clausius tytéž problémy znova.

Koncem 18. a začátkem 19. století byly formulovány velmi důležité chemické zákony. V roce 1777 formuloval A. L. LAVOISIER (Francouz, 1743–1794) zákon zachování hmotnosti. V roce 1779 nalezl J. L. PROUST (Francouz, 1754–1826) zákon stálých poměrů slučovacích. V letech 1801–1803 J. DALTON (Angličan, 1766–1844) objevil zákon parciálních tlaků, zákon množných slučovacích poměrů a zákon závislosti objemu plynu na teplotě při konstantním tlaku. Na základě demokritovských atomistických představ vytvořil Dalton vlastní novodobou hypotézu o atomové struktuře látek.

V roce 1808 J. L. GAY-LUSSAC (Francouz, 1778–1850) formuloval zákon jednoduchých objemových poměrů.

Na základě myšlenek Daltona a Gay-Lussaca vytvořil v roce 1811 italský fyzik A. AVOGADRO (1776–1856) hypotézu o molekule složené z atomů.

Současně s objevy v chemii vzniká impuls uspokojivě vysvětlit podstatu tepla a tepelných jevů a vyvrátit fluidovou teorii. Řešením tohoto problému se zabývali B. THOMPSON (později hrabě Rumford, Angličan, 1753–1814), H. DAVY (Angličan, 1778–1829) a J. L. Gay-Lussac. Vysvětlovali podstatu tepla pohybem částic, z nichž se těleso skládá. Z této podstaty se později vyvinula mechanická teorie tepla.

V 1. polovině 19. století na těchto otázkách pracovali především S. CARNOT (Francouz, 1796–1832), J. R. MAYER (Němec, 1814–1878), J. P. JOULE (Angličan, 1818–1889), K. A. KRÖNIG (Němec, 1822–1879) a R. J. CLAUDIUS (Němec, 1822–1888).

Joule určil tzv. mechanický ekvivalent tepla. Nezávisle na Joulovi propracoval Clausius kinetickou teorii plynů, která byla první jasně zformulovanou částí kinetické teorie látek.

Matematicky kinetickou teorii látek zpracovali J. C. MAXWELL (Angličan, 1831–1879) a po něm L. E. BOLTZMANN (Rakušan, 1844–1906). Maxwell vytvořil model plynu, na něj aplikoval počet pravděpodobnosti a matematickou statistiku, a tak odvodil zákon rozdělení molekul podle rychlostí. Jeho prací končí první perioda rozvoje kinetické teorie látek. Další perioda, vedoucí ke vzniku atomové fyziky a statistické fyziky jako samostatných fyzikálních disciplín, začíná pracemi Boltzmannova, na něž navázal J. W. GIBBS (Američan, 1839–1903).

Třebaže na základě hypotézy o částicové struktuře látek bylo možno vysvětlit mnohé fyzikální jevy, stále chyběl experimentální důkaz o správnosti předpokladů této teorie. Tento důkaz podali M. SMOLUCHOWSKI (Polák, 1872–1917), A. EINSTEIN (Švýcarsko, Německo, USA, 1879–1955) a J. B. PERRIN (Francouz, 1870–1942). První dva fyzikové teoreticky vysvětlili Brownův pohyb, Perrin jejich závěry experimentálně potvrdil, změřil Avogardovu konstantu a hmotnost molekul některých látek.

Dalšími experimenty byly zjištěny rychlosti molekul plynu, např. O. STERNEM (Američan, 1888–1969), a bylo experimentálně ověřeno Maxwellovo rozdělení molekul podle rychlostí, např. Lammertem roku 1929.

Moderní zobrazovací technika umožnila postupně získávat „obrazy“ makromolekul, molekul a v poslední době i atomů, které částicovou strukturu látek nepochybně dokázaly.

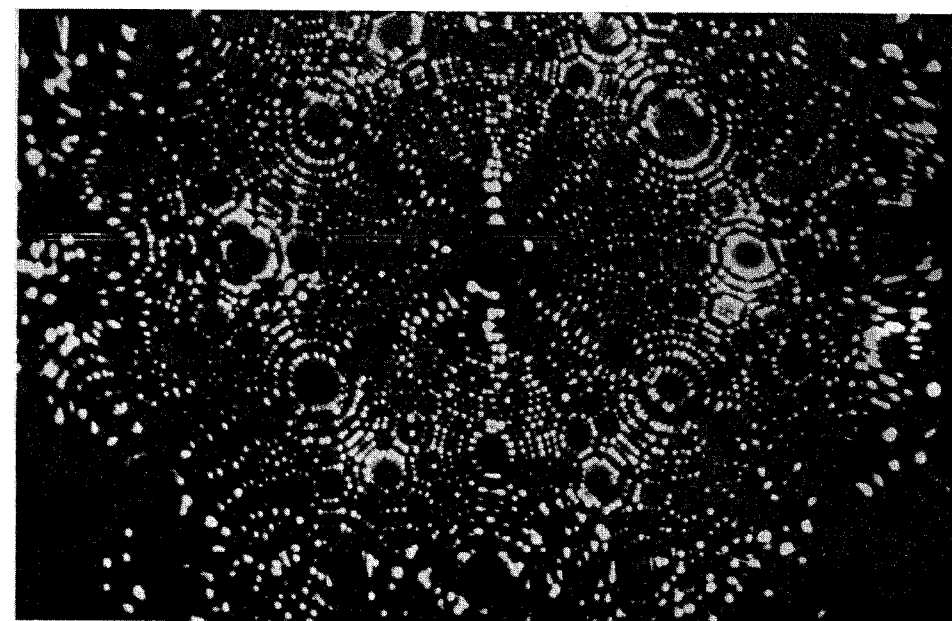
V dalších částech učebnice se budeme zabývat současnými názory na strukturu látek podrobněji.

## 1.2 Kinetická teorie látek

Základem kinetické teorie látek jsou tři předpoklady (postuláty):

A. *Látky kteréhokoliv skupenství se skládají z částic.* Pokud nebude jinak uvedeno, budeme částicemi rozumět atomy, molekuly nebo ionty. Prostor, který těleso z dané látky zaujímá, není těmito částicemi beze zbytku vyplněn. Proto mluvíme o *nespojité (diskrétní) struktuře látky.*

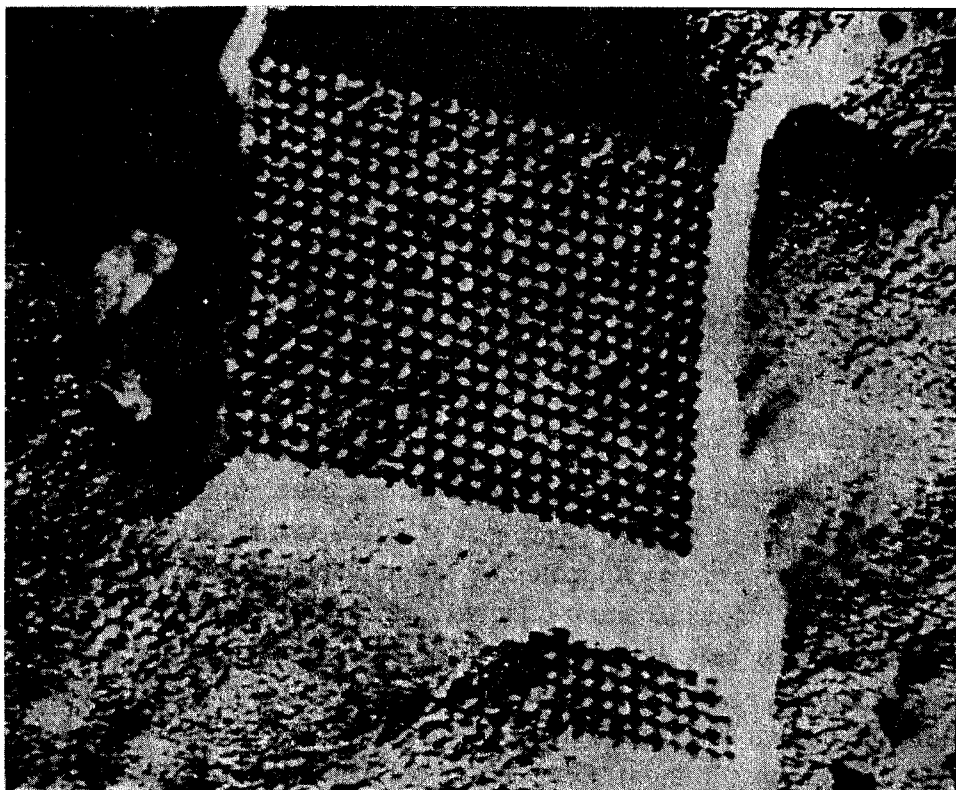
Jednotlivé atomy a molekuly nemůžeme pozorovat volným okem nebo optickými mikroskopy i s velkým zvětšením. „Vidět“ tyto částice nám umožňuje moderní zobrazovací technika. Např. pomocí iontového emisního projektoru lze získat „obrazy“ atomů rozložených na hrotu wolframové jehly (obr. 1–1). Vyná-



Obr. 1–1

lez *elektronového mikroskopu* umožnil získat fotografie jednotlivých molekul (na obr. 1–2 každá „kulička“ je snímkem velmi složité organické molekuly krystalu viru tabákové nekrozy). Speciálně upraveným elektronovým mikroskopem se podařilo získat snímek jádra a elektronového obalu atomů zlata ve fólii (obr. 1–3).

V roce 1981 byl zkonstruován *rastrovací tunelový mikroskop* (obr. 1–4), který umožňuje zobrazit jednotlivé atomy ležící na povrchu látky. Na obr. 1–5 je fotografie povrchu krystalu křemíku získaná tímto mikroskopem. Vyvýšeniny na této fotografii zobrazují jednotlivé atomy křemíku. Podrobněji viz např. [1].



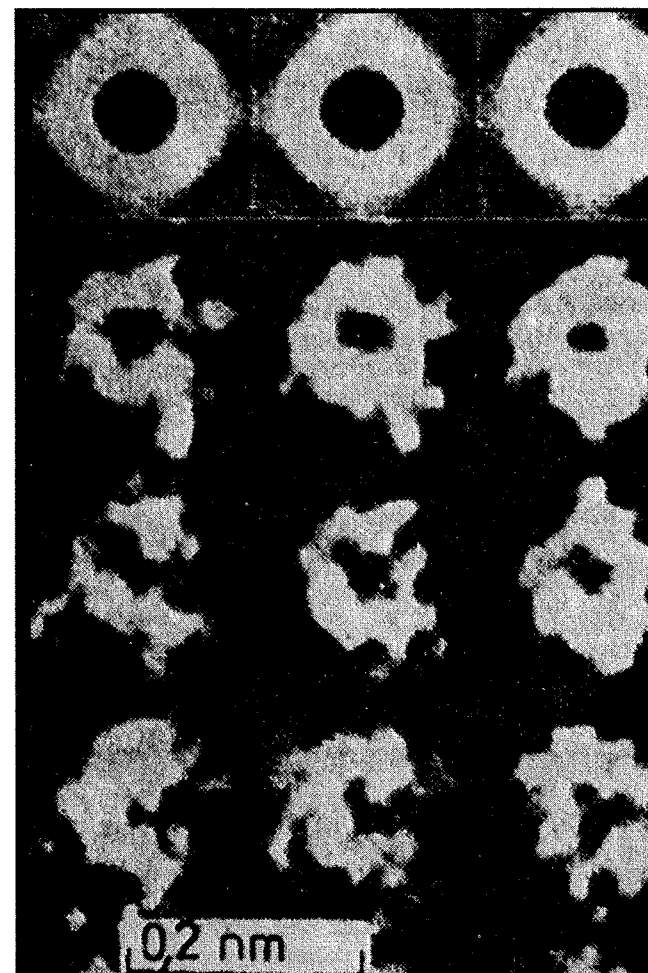
Obr 1–2

Zobrazovací techniky vedle jiných experimentálních měření nebo výpočtů současně umožňují získat údaje o rozměrech atomů a molekul. Experimentálně bylo zjištěno, že rozměry těchto částic jsou řádově 0,1 nm, což dobře souhlasí i s teoretickými výpočty.

B. Částice se v látkách neustále a neuspořádaně (*chaoticky*) pohybují. Částice mohou vykonávat posuvný pohyb (např. v plynu), otáčivý pohyb (např. víceato-

[1] V mire nauki (Scientific American), 1985, č. 4 a č. 10.

mové molekuly plynu) nebo kmitavý pohyb (např. v pevných a kapalných látkách). U tělesa, které je v klidu, nepřevládá v daném okamžiku žádný směr, ve kterém by se pohybovala většina částic. Jinými slovy: všechny směry rychlostí



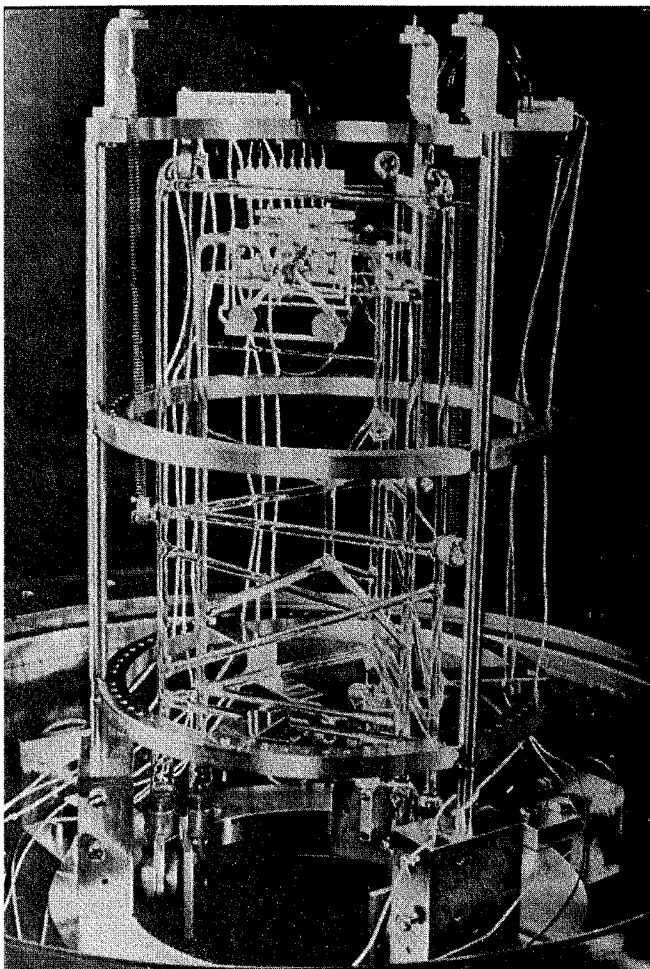
Obr. 1–3

částic jsou stejně pravděpodobné – platí tzv. *princip molekulového chaosu*. Neustálými srážkami se rovněž mění velikosti rychlostí částic, a to zcela nepravidelně. Neustálý a neuspořádaný pohyb částic v látkách se pro stručnost vyjadřování nazývá *tepelný pohyb*. Tepelný pohyb je složitější druh pohybu než mechanický pohyb.

O tepelném pohybu částic v látkách svědčí nepřímě mnohé jevy pozorované především u tekutin, jako např. difúze, transfúze, osmóza a Brownův pohyb.



*Difúzí* nazýváme pronikání jedné látky mezi částice látky druhé, jsou-li tělesa z těchto látek uvedena do vzájemného styku. Difúze probíhá velmi rychle u plynů, pomaleji mezi kapalinami, velmi pomalu u pevných látek. Podrobněji bude o difúzi pojednáno v čl. 6.3.

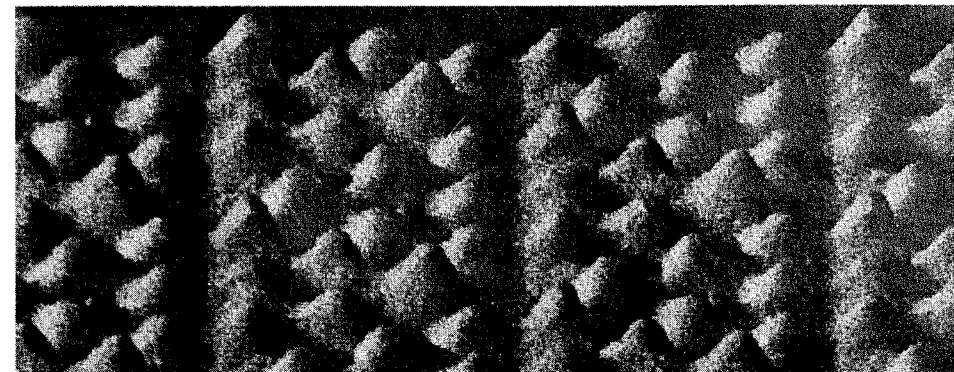


Obr. 1-4

*Transfúze* je difúze plynů pórovitými stěnami nebo blanami, jež difundující plyny oddělují.

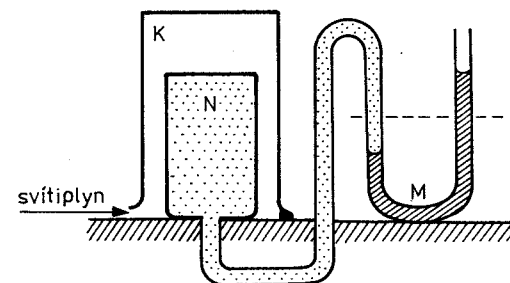
Popsaný jev můžeme pozorovat pokusem uspořádaným podle obr. 1-6. Vpusťme-li do kádinky K např. svítiplyn, ukáže otevřený kapalinový manometr M přetlak v nádobě N s polopropustnými stěnami. Svítiplyn difunduje do nádoby N rychleji, než vzduch ven z nádoby. Odstraníme-li kádinku a přerušíme přívod svítiplynu, pozorujeme postupné snížení tlaku v nádobě N (včetně podtlaku).

*Poznámka:* Kdybychom místo svítiplynu použili plyný  $\text{SO}_2$ , pak by se tlak uvnitř nádoby snížil. V tomto případě rychleji difundují molekuly plynů vzduchu ven z nádoby, než molekuly  $\text{SO}_2$  dovnitř nádoby.



Obr. 1-5

Na jevu transfúze plynu jsou založeny např. indikátory třaskavých plynů v dolech. Jedním z nich je Anselův indikátor methanu  $\text{CH}_4$ . Objeví-li se v dolech methan, difunduje sádrovou stěnou do nádoby se vzduchem rychleji, než vzduch z nádoby. Zvýšení tlaku plynu uvnitř nádoby je převedeno na zvukovou signálizaci, která včas upozorní na přítomnost methanu.



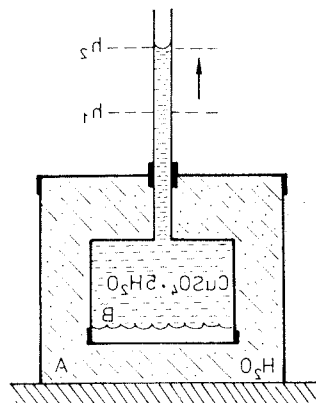
Obr. 1-6

*Osmóza* je difúze kapalin přes pórovité stěny (např. z pergamenového papíru, blány močového měchýře zvířat, umělé polopropustné blány apod.).

Při pokuse podle obr. 1-7 proniká z počátku větší počet neuspořádaně se pohybujících molekul vody z nádoby A přes blánu B do vodného roztoku  $\text{CuSO}_4$ , než je tomu opačným směrem. Molekuly  $\text{CuSO}_4$  blána nepropouští. Po delší době se volná hladina roztoku z původní výšky  $h_1$  ustálí ve výšce  $h_2$ , neboli oběma směry proniká blánou stejný počet molekul  $\text{H}_2\text{O}$ . Hydrostatický tlak roztoku příslušný výšce  $h_2 - h_1$  se nazývá *osmotický tlak* (podrobněji viz v části 9.11).

Mezi nejdůležitější nepřímé důkazy tepelného pohybu částic, ze kterých se skládají tekutiny, je *Brownův pohyb*.

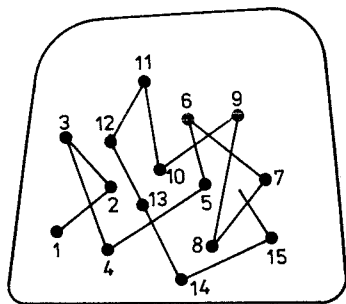
Brownovým pohybem nazýváme neustálý a nepravidelný pohyb malých částic rozptýlených v plynu nebo kapalině, který lze pozorovat mikroskopem. Původně byl objeven anglickým botanikem R. BROWNEM (1773–1858) v roce 1827 u pylových zrněk rozptýlených ve vodě. Později bylo zjištěno, že se tento



Obr. 1-7

pohyb vyskytuje i u drobných částic rozptýlených v tekutině a je nezávislý na jejich chemickém složení.

Vhodnými vzorky pro pozorování Brownova pohybu jsou např. silně zředěná čínská tuš, černá hlínková barva, latexové mléko apod. Vzorek pozorujeme mikroskopem alespoň při 800násobném zvětšení. Soustředíme-li pozornost na jednu dostatečně pohyblivou částičku, nazývanou Brownova částice (o rozměru řádově 1  $\mu\text{m}$ ) a její polohu zaznamenáváme po určitých časových intervalech, dostaneme spojením těchto poloh záznam uvedený na obr. 1-8.



Obr. 1-8

Pohyb Brownovy částice je důsledkem neuspořádaného pohybu molekul prostředí, ve kterém se tato částice nachází. Podrobněji rozebereme Brownův pohyb v článku 5.12.

Je důležité si uvědomit, že tepelný pohyb částic, ze kterých se skládají látky, je třeba pokládat za samostatný druh fyzikálního pohybu látkové formy hmoty.

Charakteristickým znakem tohoto pohybu je, že se ho zúčastňuje obrovský počet částic a je celkově neuspořádaný – chaotický.

Tepelný pohyb částic je tím výraznější, čím vyšší je teplota látky – proto název tepelný pohyb. Potvrzují to např. výsledky měření rychlosti difúze a sledování Brownova pohybu. Jestliže totiž zvýšíme teplotu difundujících látek nebo teplotu tekutiny, ve které pozorujeme Brownovu částici, je v prvním případě pozorován rychlejší průběh difúze, v druhém případě je střední rychlost Brownovy částice větší. Jak bude vyloženo dále (viz 5. kapitola), je střední kinetická energie tepelného pohybu jedné částice přímo úměrná termodynamické teplotě zkoumané látky.

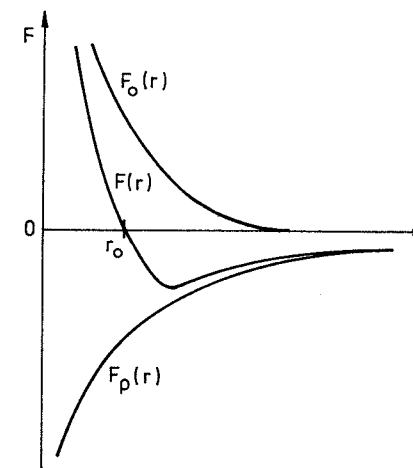
C. Částice látek libovolného skupenství na sebe navzájem působí současně silami přitažlivými a silami odpudivými. Tyto síly jsou elektromagnetické povahy (elektromagnetická interakce).

O existenci přitažlivých sil mezi částicemi svědčí např. soudržnost pevných a kapalných látek nebo potřeba vynaložit sílu na odtržení čisté skleněné destičky od volného povrchu vody. Existenci odpudivých sil potvrzují jevy jako např. velmi malá stlačitelnost kapalin a pevných látek, změna hybnosti při srážce dvou těles ze stejných nebo různých látek a další jevy.

Z experimentů i teoretických poznatků kvantové fyziky vyplývá, že velikost síly vzájemného působení mezi částicemi závisí na jejich vzájemné vzdálenosti  $r$ . Při velmi malých vzdálenostech převládají odpudivé síly velikosti  $F_0$ , při větších vzájemných vzdálenostech částic síly přitažlivé velikosti  $F_p$ .

Z teorie vyplývá (podrobněji viz článek 7.5 a 7.6), že velikost odpudivé síly  $F_0$  se podstatně rychleji zmenšuje se vzdáleností  $r$  než velikost přitažlivé síly  $F_p$ . Ukazuje to např. grafické znázornění na obr. 1-9 (podle dohody se znázorňuje velikost přitažlivé síly pod osu  $r$ ).

V obr. 1-9 je rovněž znázorněna závislost velikosti výslednice  $F$  obou sil na vzdálenosti  $r$ . Pro  $r = r_0$  je  $F_0 = F_p$ , a proto  $F = 0$ . Obě částice na sebe silově



Obr. 1-9

Tabulka 1-1

Molekula	$r_0$ (nm)	$ (E_p)_0 $		$d$ nm
		aJ	eV	
H <sub>2</sub>	0,074 1	0,756	4,72	0,274
N <sub>2</sub>	0,109 5	1,564	9,76	0,378
O <sub>2</sub>	0,120 4	0,826 7	5,16	0,364
Cl <sub>2</sub>	0,198	0,255	1,59	0,355
CO	0,113	1,778	11,1	0,378
HCl	0,127 7	0,705	4,40	0,318

nepůsobí, jsou v rovnovážném stavu. Vzdálenost  $r_0$  se nazývá *délka vazby*. Pro některé molekuly je  $r_0$  uvedeno v tabulce 1-1.

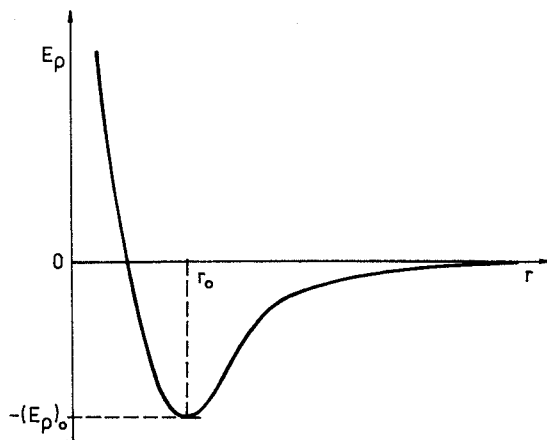
Délky vazeb molekul lze zjistit z optických spekter molekul (viz např. [2]).

Pro  $r < r_0$  převládá ve vzájemném působení částic síla odpudivá a pro  $r > r_0$  síla přitažlivá. Při velké vzájemné vzdálenosti částic je výslednice zanedbatelně malá, částice již na sebe nepůsobí žádnými silami (částice ideálního plynu).

Koule opsaná kolem středu částice a zahrnující všechny částice, na které daná částice ještě působí, se nazývá *sféra molekulového působení*. Poloměr sféry je řádově 0,5 nm.

Potenciální energii  $E_p$  dvou částic vyplývající z jejich vzájemného působení lze vyjádřit ze vztahu mezi velikostí síly  $F$  a potenciální energií  $E_p$ :

$$F = - \frac{dE_p}{dr} \quad (1.1)$$



Obr. 1-10

[2] Beiser, A.: Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha 1975, str. 329 a další

Závislost  $E_p$  na vzdálenosti  $r$  je graficky znázorněna na obr. 1-10. Z grafu je patrné, že potenciálová křivka má význačné minimum  $(E_p)_0$  pro vzdálenost  $r_0$  odpovídající rovnovážné poloze obou částic.

Na oddálení jedné částice od druhé (např. atomů v molekule) ze vzdálenosti  $r_0$  do nekonečna je třeba vykonat práci

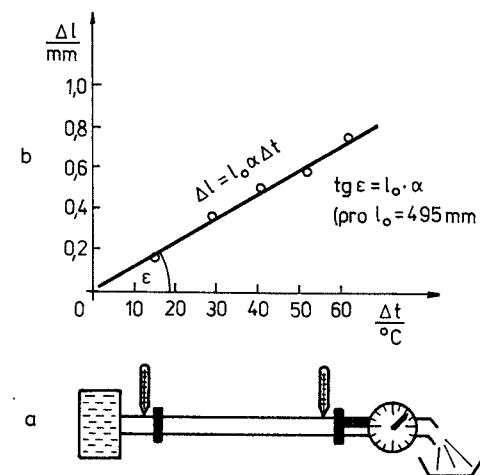
$$W = |E_p(\infty) - E_p(r_0)| = |0 - (E_p)_0| = |(E_p)_0|.$$

Energie  $|(E_p)_0|$  příslušející potenciálové jámě je u dvouatomových molekul rovna energii, již je třeba k rozrušení vazby, tj. k disociaci molekuly na dva samostatné atomy. Tuto energii nazýváme disociační energie nebo stručně *energie vazby*. Pro některé molekuly je energie vazby  $|(E_p)_0|$  v attojoulech ( $1 \text{ aJ} = 10^{-18} \text{ J}$ ), resp. v elektronvoltech ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) uvedena v tabulce 1-1.

Délka vazby  $r_0$  je pro každou molekulu důležitou konstantou. Souvisí s ní průměr  $d$  molekuly mající spíše orientační význam. *Průměr molekuly* lze stanovit z difúzního součinitele, tepelné vodivosti plynů nebo dynamické viskozity (viz 6. kapitola). Pro některé molekuly je hodnota  $d$  rovněž uvedena v tabulce 1-1, resp. 7-4.

### 1.3 Termodynamická a statistická metoda zkoumání vlastností makroskopických objektů

Našimi smysly můžeme bezprostředně vnímat jen makroskopické objekty (systémy), útvary, jejichž rozměry jsou mnohem větší, než rozměry jednotlivých částic. Objekty takto vnímané se nám jeví jako kontinuum – objekt se spojitě rozloženou látkou. Jestliže na základě tohoto *makroskopického pohledu* pozorujeme či



Obr. 1-11

popisujeme vlastnosti zkoumaných objektů a přitom nepřihlížíme k částicové struktuře látek, mluvíme o *fenomenologickém přístupu* (popisu). Například pomocí dilatometru (obr. 1–11a) změříme změnu délky kovové tyče při změně její teploty. Zjistíme graficky, že prodloužení tyče  $\Delta l$  je přímo úměrné přírůstku teploty  $\Delta t$  při dané počáteční délce  $l_0$  tyče (obr. 1–11b). Přitom se bezprostředně nezajímáme o vnitřní strukturu látky, ze které je tyč a ani nevysvětlujeme, proč tomu tak je.

Fenomenologický přístup aplikovaný při zkoumání zákonitostí, jimiž se řídí tepelné děje (např. teplotní roztažnost a rozpínavost, tepelná vodivost, sdílení tepla, změny skupenství), nazýváme *termodynamická metoda*. Metoda vychází z empirického a experimentálního pozorování tepelných dějů a na základě tohoto pozorování hledá obecné vztahy mezi fyzikálními veličinami, popisujícími různé stavy makroskopických objektů (např. závislost délky nebo objemu na teplotě, závislost tlaku na teplotě apod.). Při vyhledávání zákonitostí se používá několika postulátů, např. principu zachování a přeměny energie.

Část fyziky, která využívá termodynamickou metodu, se nazývá *termodynamika*. Se základními poznatky tohoto vědního oboru se seznámíme ve 3. a 4. kapitole.

Druhým přístupem k problematice zkoumání obecných zákonitostí, jimiž se řídí makroskopické objekty, je přístup beroucí v úvahu částicovou strukturu látek, ze kterých je zkoumaný objekt složen. Uvažuje se rovněž tepelný pohyb částic a jejich vzájemné interakce. Na základě těchto představ se pak zkoumají obecné vlastnosti makroobjektů a obecné vlastnosti makrodějů. V této knize vycházíme z *kinetické teorie látek*.

Každého makroděje se účastní obrovský počet částic. Přitom je podstatné, že daný makroděj nezávisí na tom, které jmenovité částice se daného děje účastní, nýbrž závisí jenom na středním počtu těchto částic. Tato okolnost umožňuje obejít beznadějně složitý problém řešení pohybových rovnic obrovského počtu částic a místo toho použít poznatků z teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky. Proto se uvedený přístup nazývá *statistická metoda*. Statistická metoda se používá např. v molekulové fyzice a ve statistické fyzice.

*Molekulová fyzika* je fyzikální vědní obor, který studuje vlastnosti látek, ze kterých se skládají makroobjekty, v závislosti na jejich struktuře, na vzájemné interakci mezi částicemi tvořícími látku a na charakteru pohybu těchto částic. Při popisu tepelného pohybu částic se zůstává na úrovni klasické mechaniky. To na jedné straně umožňuje získat poměrně jednoduše některé vztahy (např. vyjádření střední hodnoty tlaku plynu pomocí hmotnosti částic a jejich střední kvadratické rychlosti), na druhé straně nelze vysvětlit některé jevy závislé na subčásticové struktuře (např. teplotní závislost měrných tepelných kapacit). Tyto jevy pak vysvětluje *kvantová fyzika*.

Molekulovou fyziku lze dělit na molekulovou fyziku plynů, kapalin, pevných látek a polymerů. Každý z těchto samostatných oborů má další dělení.

Rozvoj molekulové fyziky umožnil statistický výklad tepelných dějů. Postupně z molekulové fyziky vznikl další vědní obor – *statistická fyzika*. S některými poznatky tohoto oboru se seznámíme především v kinetické teorii ideálního plynu (5. kapitola) a při studiu transportních jevů v plynech (6. kapitola).

Termodynamická a statistická metoda se vzájemně doplňují při studiu fyzikálních jevů a vlastností makroskopických objektů. To umožňuje vědcům i technikům provádět široký okruh pozorování, získávat další poznatky o struktuře a vlastnostech látek a navrhopvat jejich technické použití.

#### 1.4 Základní pojmy částicové struktury látek

*Atom* je složen z jádra a obalu. Jádro se skládá z protonů a neutronů (kromě jádra vodíku, které obsahuje jen proton), patřících mezi těžké elementární částice zvané *baryony*.

*Proton* má klidovou hmotnost

$$m_p \doteq 1,672\ 65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

a nese kladný elektrický náboj (zvaný *elementární náboj*)

$$+e \doteq 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$$

*Neutron* nemá elektrický náboj a jeho klidová hmotnost

$$m_n \doteq 1,674\ 95 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

je přibližně o 0,14 % větší než klidová hmotnost protonu. Přibližně lze proton a neutron pokládat za dva stavy téže částice zvané *nukleon*.

Obal atomu tvoří *elektrony*, které patří mezi lehké elementární částice zvané *leptony*. Klidová hmotnost elektronu je

$$m_e \doteq 9,109\ 53 \cdot 10^{-31} \text{ kg.}$$

Je tedy  $m_p : m_e \doteq 1\ 840$ . Protože jádro atomu obecně obsahuje  $Z$  protonů a  $N$  neutronů, a je obklopeno elektronovým obalem se  $Z$  elektrony (u elektricky neutrálního atomu), je zřejmé, že klidová hmotnost jádra je značně větší než klidová hmotnost elektronového obalu.

Elektron je částice se záporným elektrickým nábojem, jehož absolutní hodnota je rovna hodnotě elementárního náboje.

Počet protonů v jádře se nazývá *protonové číslo*  $Z$ . U elektricky neutrálních atomů udává  $Z$  i počet elektronů v obalu. Číslo  $Z$  rovněž určuje pořadí prvků v Mendělejevově periodické soustavě.

Počet protonů a neutronů v jádře je *nukleonové číslo*  $A$ , takže platí  $A = Z + N$ .

Látka, která je složena z atomů o stejném protonovém čísle, se nazývá *prvek*. Je-li prvek složen ze stejných atomů (tj. atomů o stejném protonovém a nukleonovém čísle), pak ho nazýváme *nuklid*. Nuklidy se označují symbolem  ${}^A_ZX$ , kde X je chemická značka prvku s protonovým číslem Z. Většina prvků, které se vyskytují v přírodě, je složena z atomů se stejným protonovým číslem, ale různým nukleonovým číslem. Těmto různým druhům téhož prvku dáváme název *izotopy*. Např. kyslík je složen ze tří izotopů ( ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ ,  ${}^{18}_8\text{O}$ ), přírodní cín z 10 izotopů. Prvky v přírodě jsou většinou směsí několika izotopů.

*Klidová hmotnost atomů* je velmi malá. Např. atom nuklidu  ${}^1_1\text{H}$  má hmotnost  $m_{\text{H}} \doteq 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg, hmotnost atomu nuklidu  ${}^{12}_6\text{C}$  je  $m_{\text{C}} \doteq 1,99 \cdot 10^{-26}$  kg.

Ve fyzice a v chemii se ukázalo výhodné zavést pojem *relativní atomová hmotnost*  $A_r$ . Je definována vztahem

$$A_r = \frac{m_a}{m_u}, \quad (1.2)$$

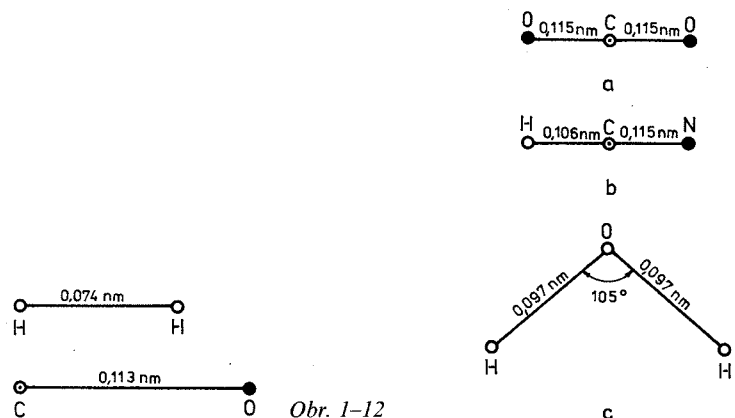
kde  $m_a$  je klidová hmotnost uvažovaného atomu a  $m_u$  je atomová hmotnostní konstanta. Veličina  $A_r$  má rozměr 1 (bezrozměrová veličina).

*Atomová hmotnostní konstanta*  $m_u$  je  $\frac{1}{12}$  klidové hmotnosti  $m_{\text{C}}$  atomu nuklidu uhlíku  ${}^{12}_6\text{C}$ . Podle současných výsledků měření je

$$m_u = (1,660\,53 \pm 0,000\,08) \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

Podle uvedené definice je tedy  $A_r({}^{12}_6\text{C}) = 12$  (přesně), kdežto relativní atomová hmotnost uhlíku jako prvku se udává číslem 12,011. To odpovídá střední relativní atomové hmotnosti všech izotopů, ze kterých se uhlík skládá. Podobně je tomu u všech dalších prvků, které se v přírodě vyskytují jako směs izotopů. *Střední relativní atomové hmotnosti* prvků jsou tabelovány.

*Molekulu* chápeme jako stabilní soustavu, v níž atomy ji tvořící jsou navzájem

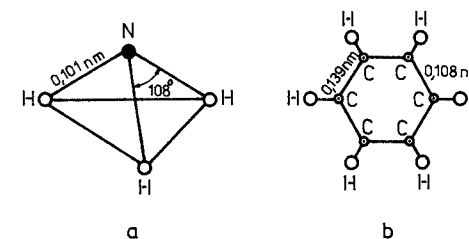


Obr. 1-12

Obr. 1-13

vázány silami vzájemného působení (tzv. vazebné síly). Souhrn těchto sil označujeme jako *chemickou vazbu mezi atomy*.

Síly, jimiž na sebe navzájem působí atomy uvnitř molekuly, určují strukturu molekul. *Dvouatomové molekuly* (obr. 1-12) jsou vesměs lineární, a to buď symetrické (složené ze 2 atomů téhož druhu, např.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), nebo nesymetrické (tvořené 2 různými atomy, např.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$ ). *Tříatomové molekuly* (obr. 1-13) mohou existovat buď jako lineární symetrické (např.  $\text{CO}_2$ ), lineární nesymetrické (např.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ) nebo rovinné (trojúhelníkové, např.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ). *Víceatomové molekuly* bývají prostorové (např. čtyřatomová molekula  $\text{NH}_3$  má tvar trojbokého jehlanu, obr. 1-14a), nebo rovinné (např. molekula benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ , obr. 1-14b).



Obr. 1-14

*Klidová hmotnost molekuly*  $m_m$  je rovna součtu klidových hmotností atomů, které tvoří molekulu.

*Relativní molekulová hmotnost*  $M_r$  je definována vztahem

$$M_r = \frac{m_m}{m_u} = \sum A_r. \quad (1.3)$$

Relativní molekulová hmotnost je rovna součtu relativních atomových hmotností všech atomů, které tvoří molekulu. Např. pro kyselinu sirovou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je  $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) \doteq 2 \cdot 1,01 + 1 \cdot 32,1 + 4 \cdot 16,0 \doteq 98,1$ .

Z *Avogadrova zákona*, podle něhož plyny téhož objemu obsahují při stejné teplotě a tlaku stejný počet molekul, vyplývá, že poměr jejich hmotností je roven poměru jejich relativních molekulových hmotností. Tedy

$$m_1 : m_2 = M_{r1} : M_{r2}. \quad (1.4)$$

Mají-li tyto plyny hustoty  $\rho_1$  a  $\rho_2$ , pak také platí vztah

$$\rho_1 : \rho_2 = M_{r1} : M_{r2}. \quad (1.5)$$

Na tomto poznatku je založena *metoda měření relativních molekulových hmotností plynů* (viz např. [3]).

[3] Brož, J.: Základy fyzikálních měření I, Praha, SPN 1983

Z částicové struktury látek vyplynula možnost srovnávat počet částic daného chemicky stejnorodého tělesa s počtem částic obsažených ve vzorku látky vybraném dohodou. V roce 1960 byl za srovnávací vzorek zvolen nuklid uhlíku  $^{12}_6\text{C}$  o hmotnosti  $m_v = 0,012 \text{ kg}$ . Počet částic v tomto vzorku  $\{N_A\}$  určíme výpočtem:

$$\{N_A\} = \frac{m_v}{m_c} = \frac{m_v}{A_r(\text{C})m_u} = \frac{0,012 \text{ kg}}{12 \cdot 1,660\,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \doteq 6,022\,17 \cdot 10^{23}.$$

Těleso, které má právě tolik elementárních jedinců (entit), kolik je atomů v nuklidu uhlíku  $^{12}_6\text{C}$  o hmotnosti  $0,012 \text{ kg}$  (tj. přibližně  $6,022 \cdot 10^{23}$ ), je *těleso o látkovém množství 1 mol*. Jednotka *mol* je základní jednotka SI.

Elementárními jedinci mohou být atomy, molekuly, ionty, elektrony, ale i jiné částice nebo blíže určená seskupení těchto částic. Používáme-li jednotku mol (nebo další veličiny vztahované k látkovému množství), musíme příslušné elementární jedince blíže specifikovat.

Experimentálně určená fyzikální konstanta

$$N_A = (6,022\,17 \pm 0,000\,09) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

je *Avogadrova konstanta*. Její číselná hodnota tedy udává počet elementárních jedinců v tělese o látkovém množství 1 mol.

*Poznámka:* O měření Avogadrovy konstanty jako základní fyzikální konstanty viz např. publikaci Brož, J., Roskovec, V.: *Základní fyzikální konstanty*. SPN Praha 1988. V této knize jsou také uvedeny základní fyzikální konstanty podle adjustace z r. 1973.

Je-li v daném tělese  $N$  částic, pak *látkové množství*  $n$  tohoto tělesa definujeme vztahem

$$n = \frac{N}{N_A}. \quad (1.6)$$

Veličiny, které se vztahují k látkovému množství 1 mol, nazýváme *molární veličiny*.

*Molární hmotnost*  $M_m$  definujeme vztahem

$$M_m = \frac{m}{n}, \quad (1.7)$$

kde  $m$  je hmotnost tělesa z chemicky stejnorodé látky a  $n$  odpovídající látkové množství. Jednotkou molární hmotnosti je  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Užitím definičních vztahů (1.7), (1.6) a (1.3) lze psát pro molární hmotnost:

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{mN}{N} = \frac{N \cdot m}{N} = M_u \cdot m_1 \cdot N_u$$

Protože součin  $m_u \cdot N_A = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , je

$$\{M_m\} = M_r \cdot 10^{-3}, \quad (1.8)$$

kde  $\{M_m\}$  je číselná hodnota molární hmotnosti jakékoliv chemicky stejnorodé látky. Např.  $\{M_m(\text{H}_2\text{SO}_4)\} \doteq 98,1 \cdot 10^{-3}$ , proto  $M_m(\text{H}_2\text{SO}_4) \doteq 98,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Molární hmotnosti prvků a některých organických i anorganických sloučenin jsou tabelovány.

*Molární objem*  $V_m$  definujeme vztahem

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad (1.9)$$

kde  $V$  je objem tělesa za daných fyzikálních podmínek a  $n$  odpovídající látkové množství. Jednotkou molárního objemu je  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Za normálních fyzikálních podmínek, tj. teplotě  $0^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ , se molární objem u plynů nazývá *normální molární objem*  $V_{mn}$ . Je to veličina pro kterou platí:

$$V_{mn} = \frac{V_0}{n} = \frac{m}{\rho_0 n} = \frac{M_m}{\rho_0}. \quad (1.10)$$

V (1.10) je  $V_0$  a  $\rho_0$  objem a hustota plynu za daných normálních podmínek,  $M_m$  molární hmotnost. Tak např. pro kyslík  $\text{O}_2$  je  $M_m \doteq 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a  $\rho_0 \doteq 1,428\,9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , takže  $V_{mn} \doteq 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Stejnou hodnotu bychom vypočetli i pro jiný plyn (*Avogadrův zákon*).

Normální molární objem plynu je fyzikální konstanta, pro kterou platí

$$V_{mn} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (1.11)$$

*Plyn o látkovém množství 1 mol zaujímá za normálních podmínek objem 22,414 l.*

Vedle Avogadrovy konstanty  $N_A$  se zavádí *Loschmidtova konstanta*  $L$  vztahem (J. LOSCHMIDT, Rakušan, 1821–1895)

$$L = \frac{N_A}{V_{mn}} \doteq 2,687 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}. \quad (1.12)$$

Číselná hodnota Loschmidtovy konstanty udává počet molekul obsažených v plynném tělese objemu  $1 \text{ m}^3$  za normálních podmínek.

Je-li v tělese objemu  $V$  obsaženo  $N$  částic, pak veličina definovaná vztahem

$$N_V = \frac{N}{V} \quad (1.13)$$

se nazývá *hustota částic*. Její jednotkou je  $\text{m}^{-3}$ .

*Poznámka:* Název hustota částic nahrazuje podle ČSN dřívější název koncentrace částic. Veličina  $N_V$  se také nesmí zaměňovat s termínem hustota látky  $\rho$ . Veličiny  $N_V$  a  $\rho$  spolu souvisí např. vztahem  $\rho = m_1 N_V$ , kde  $m_1$  je klidová hmotnost jedné z částic, z nichž se uvažovaná látka skládá, jak vyplývá ze vztahu (1.13).

## 2 VNITŘNÍ ENERGIE SOUSTAVY, TEPLO, TEPLOTA

### 2.1 Termodynamická soustava

Při zkoumání konkrétního makroskopického objektu zpravidla postupujeme tak, že tento objekt oddělíme (myšlenkově nebo skutečně) od všech okolních těles, určíme potřebné vlastnosti tohoto objektu a udáme podmínky, v nichž se objekt nachází. Vlastnosti zkoumaného objektu a podmínky, v nichž se nachází, charakterizujeme jednak pomocí vhodných makroskopických veličin, např. hustotou, teplotou, tlakem, objemem, energií, jednak chemickým složením, popřípadě uspořádáním částic apod.

Skupina makroskopických objektů, která je oddělena od okolí myšleným nebo skutečným rozhraním, se nazývá *termodynamická soustava* nebo stručněji *soustava*. Příkladem termodynamické soustavy je plyn uzavřený v nádobě, kapalina a její sytá pára, krystal pevné látky.

Termodynamická soustava může být:

- *izolovaná*, jestliže u ní nedochází k výměně energie ani k výměně částic s okolím konáním práce nebo tepelnou výměnou;
- *neizolovaná*, když u ní dochází k výměně energie či částic s okolím konáním práce nebo tepelnou výměnou;
- *uzavřená*, nedochází-li k výměně částic mezi soustavou a okolím;
- *otevřená*, jestliže u ní dochází k výměně částic s okolím;
- *adiabaticky izolovaná*, když u ní nedochází k tepelné výměně s okolím;
- *termodynamicky homogenní*, jestliže všechny její makroskopické části mají stejné vlastnosti a jsou ve stejném stavu (ve všech místech jsou stejná teplota, tlak, hustota, chemické složení, struktura, elektrické a magnetické vlastnosti apod.);
- *termodynamicky nehomogenní*;
- *termodynamicky heterogenní*, je-li to nehomogenní soustava, skládající se z určitého počtu homogenních makroskopických částí, oddělených od sebe hraničními plochami.

Souhrn všech vnějších podmínek, v nichž se zkoumaná soustava nachází, a souhrn jejich nezávislých vlastností určují *stav soustavy*.

Parametry, charakterizující vnější podmínky, jsou *vnější parametry*. Prakticky nejčastěji se v roli vnějšího parametru vyskytuje objem dané soustavy. *Vnitřní parametry* dané soustavy tvoří takové makroskopické veličiny, které jsou při stejných vnějších parametrech charakteristické pouze pro danou soustavu. Mezi vnitřní parametry patří např. energie, tlak, hustota apod.

Z celkového počtu *parametrů soustavy* (vnějších i vnitřních) můžeme vybrat určitý počet parametrů, které jsou navzájem nezávislé. Jejich počet určujeme empiricky nebo na základě částicové struktury soustavy. Tyto parametry pak jednoznačně určují stav soustavy. Proto je nazýváme *stavové proměnné*. Funkce okamžitých hodnot stavových proměnných nazýváme *stavové funkce*. Například vnější parametry soustavy spolu s teplotou můžeme považovat za stavové proměnné, energii soustavy za stavovou funkci.

Veličiny, které popisují stav soustavy, nazýváme *stavové veličiny*. Jsou to např. tlak, teplota, objem, energie.

Při změně vnějších podmínek, v nichž se soustava nachází, nebo při jiném vnějším zásahu, dochází ke *změně stavu soustavy*. Například změním objem plynu, zahřejeme kapalinu, přidáme do soustavy další látku apod. Po každém takovém zásahu dojde ke změně alespoň některých vlastností soustavy. Změní se např. tlak plynu, zvětší se energie kapaliny, změní se chemické složení apod. Ze zkušeností vyplývá, že po určité době se soustava ustálí ve shodě s těmito změnami podmínkami.

Každá soustava, která je od určitého okamžiku v daných časově neměnných vnějších podmínkách, nevyhnutelně dospěje do stavu zvaného *stav termodynamické rovnováhy*, stručněji do *rovnovážného stavu*.

V rovnovážném stavu mají všechny stavové veličiny časově konstantní hodnoty. Po vzniku tohoto stavu je jakákoli další změna stavu soustavy možná pouze následkem nového vnějšího zásahu do soustavy.

Rovnovážený stav je nejuplnějším stavem rovnováhy, protože jeho uskutečnění předpokládá existenci všech dílčích rovnováh – *rovnováhu mechanickou*, *rovnováhu tepelnou* (neprobíhá tepelná výměna), *rovnováhu fázovou* (např. nenastává změna skupenství), *chemickou rovnováhu* (neprobíhají např. chemické reakce, jaderné přeměny), *rovnováhu koncentrace roztoku a směsí* aj.

Děj probíhající v termodynamické soustavě nazýváme *termodynamický děj*. Rozlišujeme tyto termodynamické děje:

*Termodynamický děj vratný* je takový děj, který může probíhat v obou směrech, přičemž soustava přejde při obráceném ději postupně všemi stavy jako při přímém ději, avšak v obráceném pořadí. Přitom okolí soustavy se vrátí do původního stavu.

Vratné děje se reálně v přírodě nevyskytují, avšak vždy můžeme vytvořit takový přirozený proces, který se s vyžadovanou přesností blíží vratnému ději. Je to např. pozvolné zatěžování (odlehčování) pružiny závažími, pomalá komprese (expanze) plynu ve válci s pístem apod.

*Termodynamický děj nevratný* je děj, který není vratný. Jak již bylo uvedeno, v přírodě existují pouze nevratné děje. Např. tepelná výměna mezi dvěma tělesy s různými teplotami představuje nevratný děj, podobně rozpouštění látky v kapalině apod.

*Termodynamický děj rovnovážný (kvazistatický děj)* je děj, při kterém soustava prochází spojitou řadou rovnovážných stavů, takže v každém okamžiku je ve stavu termodynamické rovnováhy. Kvazistatické děje jsou současně i vratné, proto termíny vratný děj a rovnovážný (kvazistatický) děj jsou totožné. Reálný děj je možno považovat za rovnovážný, jestliže probíhá dostatečně pomalu ve srovnání s ději, které určují vznik termodynamické rovnováhy.

Např. je-li  $V$  objem plynu ve válci s pístem při rovnovážném stavu plynu,  $\Delta V$  přírůstek objemu v důsledku pohybu pístu a  $\tau$  doba potřebná k opětovnému vzniku termodynamické rovnováhy po skončení pohybu pístu, pak expanze plynu bude rovnovážný děj, bude-li rychlost objemové změny v každém okamžiku děje značně menší než veličina  $\Delta V/\tau$ . Stejnou úvahou lze odvodit podmínku rovnovážného děje při změně jiného vnějšího parametru.

*Termodynamický děj nerovnovážný (nestatický)* je děj, který není kvazistatický (rovnovážný). Opět lze ztotožnit pojmy nerovnovážný a nevratný.

V této učebnici se budeme zabývat pouze rovnovážnými ději, pokud to výslovně nebude uvedeno jinak.

Dále rozlišujeme termodynamický děj

- *izobarický*, probíhá-li při konstantním tlaku soustavy;
- *izochorický*, nemění-li se objem soustavy;
- *izotermický*, který probíhá při stálé teplotě soustavy;
- *adiabatický*, kdy neprobíhá tepelná výměna mezi soustavou a okolím;
- *polytropický*, jestliže je tepelná kapacita soustavy konstantní.

## 2.2 Vnitřní energie soustavy a její změna

Při úvahách, které se týkají popisu stavu soustavy a změn tohoto stavu, hraje významnou roli stavová veličina *celková energie  $E$  soustavy* a její změna.

Celkovou energii soustavy tvoří:

- a) *kinetická energie* jejího makroskopického pohybu jako celku;
- b) *potenciální energie* vyplývající ze vzájemného silového působení těles (např. v gravitačním nebo elektrostatickém poli);
- c) *vnitřní energie  $U$*  jako ta část celkové energie, která se při změnách stavových parametrů neprojeví na změně polohy a rychlosti soustavy jako celku.

Označíme-li součet prvních dvou složek celkové energie písmenem  $E_m$ , pak lze psát

$$E = E_m + U . \quad (2.1)$$



V molekulové fyzice nebo v termodynamice se zpravidla nezabýváme mechanickým pohybem soustavy jako celku. Proto v dalších částech učebnice, nebude-li řečeno jinak, budeme pod pojmem energie rozumět vnitřní energii  $U$ .

Vnitřní energie  $U$  soustavy je energie, která závisí pouze na termodynamickém stavu soustavy a nezávisí na tom, jak se do tohoto stavu soustava dostala. Vnitřní energie patří mezi stavové funkce.

Z hlediska kinetické teorie látek je to energie, která závisí na charakteru pohybu a vzájemného působení částic, ze kterých se soustava skládá. Vnitřní energii tvoří:

a) *Celková kinetická energie  $E_k$  tepelného pohybu částic*, které tvoří soustavu. Energie  $E_k$  zahrnuje tedy kinetickou energii posuvného, rotačního a kmitavého pohybu částic. Energie posuvného pohybu částic může nabývat spojitéch hodnot, energie rotační i vibrační jsou kvantovány (viz čl. 5.8). V rámci klasického přístupu, který používáme v této knize, kvantování energetických stavů až na přímo uvedené výjimky neuvažujeme;

b) *Celková potenciální energie  $E_p$  částic* vyplývající z jejich vzájemné interakce;

c) *Energie elektronů* v elektronových obalech atomů (iontů) obsažených v soustavě;

d) *Energie jader atomů* (iontů) obsažených v soustavě.

Pokud uvažujeme děje, při nichž se nemění poslední dvě složky vnitřní energie (např. neprobíhají chemické reakce a jaderné přeměny), postačí uvažovat vztah

$$U = E_k + E_p. \quad (2.2)$$

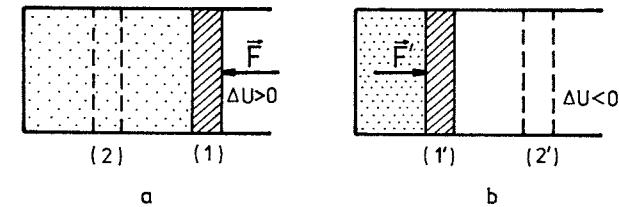
Při zkoumání dějů, které probíhají mezi soustavou a okolím, resp. mezi tělesy tvořícími soustavu, nás většinou zajímá pouze *změna vnitřní energie*. Ta může nastat obecně dvěma ději: konáním práce a tepelnou výměnou.

*Poznámka:* Zde i v dalším máme na mysli pouze takové děje, při nichž nedochází k chemickým reakcím nebo jaderným přeměnám. Pro stručnější vyjadřování nebudeme pokaždé tuto skutečnost připomínat.

a) *Změna vnitřní energie konáním práce* nastává tehdy, jestliže soustava koná práci, nebo vnější síly konají na soustavě práci. Příkladem je expanze (zvětšení objemu) nebo komprese (zmenšení objemu) plynu v nádobě s pohyblivým pístem, je-li nádoba adiabaticky izolovaná a uzavřená.

Vysvětlíme uvedený příklad z hlediska molekulové fyziky. Při působení vnější tlakové síly  $F$  na píst (obr. 2-1a) se částice plynu dopadající na pohyblivý píst odrážejí od něho s větší rychlostí než od pístu, který je vzhledem ke stěnám nádoby v klidu. Tím se zvětšuje střední kinetická energie částic plynu. Současně dochází ke zmenšení střední vzdálenosti částic, takže nastává i vzrůst celkové potenciální energie částic. Proto dochází při kompresi plynu ke zvětšení jeho vnitřní energie, což se projeví zvětšením teploty plynu. Jestliže plyn působí na pohyblivý píst tlakovou silou  $F'$  (obr. 2-1b), tj. plyn zvětšuje objem, částice plynu

dopadající na píst se od něho odrážejí s menší rychlostí než od pístu, který je vzhledem ke stěnám nádoby v klidu. Současně se zvětšují střední vzdálenosti částic plynu. Vnitřní energie plynu se proto zmenšuje. V obou případech působí



Obr. 2-1

na píst tlaková síla po trajektorii určité délky. Změna vnitřní energie plynu nastala tedy konáním práce. V prvním případě vnější síla vykonala na soustavě práci  $W$  a o stejnou hodnotu vzrostla její vnitřní energie. V druhém případě plyn vykonal práci  $W'$  a o tuto hodnotu se vnitřní energie soustavy zmenšila.

Obecně tedy můžeme říci:

Práce  $W$  vykonaná vnějšími silami na adiabaticky izolované a uzavřené soustavě při jejím přechodu ze stavu 1 do stavu 2 (obr. 2-1a) je určena vztahy

$$W = W_{12} = \int_{(12)} dW = \int_{(12)} dU = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (2.3a)$$

kde  $dU$  je elementární přírůstek vnitřní energie soustavy,  $U_1$  počáteční a  $U_2$  konečná hodnota vnitřní energie soustavy. Integrační cesta je označena (12). Protože je  $\Delta U > 0$ , tj. *soustava přijímá energii od okolí*, považujeme práci vykonanou okolím působícím na soustavu silami za veličinu kladnou ( $W > 0$ ). Podobně:

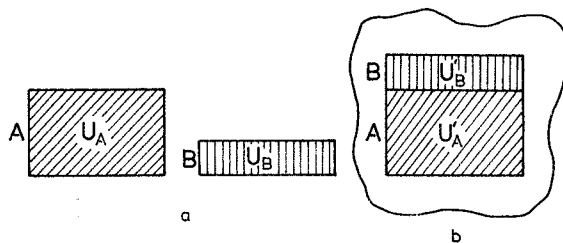
Jestliže adiabaticky izolovaná a uzavřená soustava vykoná na okolí práci  $W'$  při přechodu ze stavu 1' do stavu 2' (obr. 2-1b), pak

$$W' = W'_{12} = \int_{(1'2')} dW' = - \int_{(1'2')} dU = -(U_2 - U_1) = -\Delta U, \quad (2.3b)$$

kde  $-dU$  je elementární úbytek vnitřní energie soustavy,  $U_1$  počáteční a  $U_2$  konečná hodnota vnitřní energie soustavy. Protože je v tomto případě  $\Delta U < 0$ , tj. *soustava odevzdává energii do okolí*, je  $W' > 0$  a práci  $W'$  vykonanou okolními tělesy považujeme v tomto případě za veličinu zápornou ( $W < 0$ ).

b) *Změna vnitřní energie tepelnou výměnou*. Pod pojmem *tepelná výměna* rozumíme děj, při kterém si částice jednoho tělesa vyměňují energii s částicemi druhého tělesa prostřednictvím vzájemných srážek v místě dotyku těles. Tepelná

výměna probíhá např. při ochlazování těles v chladničce, při ohřívání pokrmů na vařiči, při tavení rudy v pecích apod. Tepelná výměna může také probíhat mezi dvěma tělesy, která se vzájemně nedotýkají. V tomto případě se přenos energie uskutečňuje tepelným zářením.



Obr. 2-2

Z energetického hlediska lze popsat tepelnou výměnu takto: Má-li těleso A na počátku děje vnitřní energie  $U_A$  a těleso B vnitřní energii  $U_B$  (obr. 2-2a) a po uvedení obou těles do vzájemného dotyku mezi nimi proběhne tepelná výměna (obr. 2-2b), pak na konci děje (po vytváření rovnovážného stavu soustavy) bude mít těleso A vnitřní energii  $U'_A$  a těleso B vnitřní energii  $U'_B$ . Tvoří-li tělesa A a B izolovanou soustavu, pak podle principu zachování energie platí

$$U_A + U_B = U'_A + U'_B,$$

neboli

$$(U'_A - U_A) + (U'_B - U_B) = 0.$$

Označíme-li  $U'_A - U_A = \Delta U_A = Q_A$  a  $U'_B - U_B = \Delta U_B = Q_B$ ,

dostáváme pro bilanci tepelné výměny mezi tělesy A a B vztahy

$$\begin{aligned} \Delta U_A + \Delta U_B = 0 &\Leftrightarrow \Delta U_A = -\Delta U_B, \\ Q_A + Q_B = 0 &\Leftrightarrow Q_A = -Q_B. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Veličina  $Q_A$ , resp.  $Q_B$  se nazývá *teplo*. *Teplo je mírou změny vnitřní energie při tepelné výměně mezi dvěma tělesy (resp. mezi soustavou a okolím)*. Říkáme např., že během této výměny jedno těleso zvětší svou vnitřní energii o  $\Delta U_A$  *příjetím tepla*  $Q_A$ , druhé těleso zmenší svou vnitřní energii o  $\Delta U_B$  *odevzdáním tepla*  $Q_B$ , přičemž platí vztahy (2.4).

Pro rozlišení přijatého a odevzdaného tepla bývá užitečné označit teplo dodané soustavě písmeno  $Q$  (tj. soustava přijímá energii tepelnou výměnou) a teplo odevzdané soustavou písmenem  $Q'$  (tj. soustava odevzdává energii okolním tělesům tepelnou výměnou). Na základě této úmluvy můžeme říci, že:

Dodáním tepla  $Q$  (odebráním tepla  $Q'$ ) soustavě se vnitřní energie soustavy zvětší (zmenší) o hodnotu  $\Delta U$ , přičemž platí

$$Q = \Delta U \wedge \Delta U > 0,$$

resp.

$$Q' = \Delta U \wedge \Delta U < 0. \quad (2.5)$$

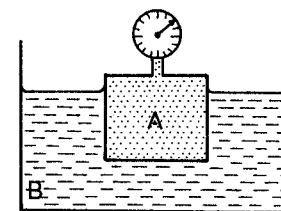
*Poznámka:* Úmluva „Soustava přijala (odevzdala) teplo“ tedy znamená, že soustava od okolí přijala (odevzdala) do okolí energii tepelnou výměnou. Teplo je tedy veličina vztažená k ději. Nemají proto např. smysl výroky „Teplo obsažené v tělese“, „Teplo soustavy“. V této knize rovněž nepoužíváme v souladu s ČSN termín „tepelná energie“, který se vyskytuje ve starších učebnicích či jiných publikacích.

### 2.3 Tepelná rovnováha. Teplota

Rozebereme nyní podrobněji *stav tepelné rovnováhy*. Uvažujme dvě tělesa A a B (soustavy A a B), které uvedeme do vzájemného kontaktu. Např. na sebe položíme dvě desky, nádobu s plynem vložíme do kapaliny, kostku ledu vhodíme do sklenice s vodou apod. Budeme předpokládat, že tělesa jsou v mechanické rovnováze a neprobíhá mezi nimi chemická reakce nebo jaderná přeměna. Ze zkušenosti vyplývá, že mohou nastat dvě možnosti:

a) Mezi tělesy neprobíhá tepelná výměna, tedy  $Q_A = Q_B = 0$ . Tělesa se nacházejí ve vzájemné tepelné rovnováze. Tento případ charakterizujeme výrokem, že obě tělesa mají *stejnou teplotu*.

b) Nastane změna stavu každého tělesa. Mezi tělesy probíhá tepelná výměna a po určité době se vytvoří rovnovážný stav. Např. tlak vzduchu v nádobě A ponořené do vodní lázně B vzroste (obr. 2-3). V tomto případě říkáme, že na počátku děje měla tělesa *různou teplotu*. Těleso, u něhož během tepelné výměny došlo ke zmenšení jeho vnitřní energie, mělo na počátku děje vyšší teplotu, než těleso druhé. Po skončení tepelné výměny se obě tělesa nacházejí v tepelné rovnováze, a mají tedy *stejnou výslednou teplotu*.



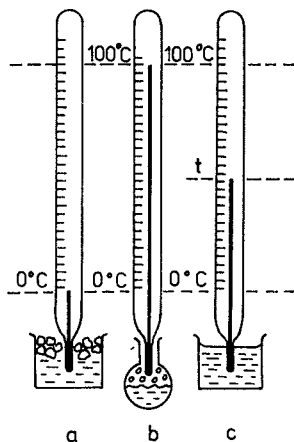
Obr. 2-3

*Teplota je stavová veličina, která charakterizuje stav termodynamické rovnováhy soustavy. Znalost teploty zkoumaných těles umožňuje říci, zda mezi tělesy nastane tepelná výměna a jaký je její „směr“ (viz též 2. termodynamický zákon, čl. 4.3).*

Stav tepelné rovnováhy je *tranzitivní*; je-li těleso A v tepelné rovnováze s tělesem B a současně těleso B v tepelné rovnováze s tělesem C, jsou také tělesa A a C ve vzájemné tepelné rovnováze. Tato vlastnost tepelné rovnováhy umož-

ňuje vybrat těleso B za zkušební těleso – *teploměr*. Při výběru teploměru je třeba splnit dva požadavky:

a) Veličina, která popisuje některou vlastnost citlivého elementu teploměru, se musí výrazně monotonně měnit při tepelné výměně. Příkladem je objem kapaliny nebo plynu, tlak, elektrický odpor, termoelektrické napětí, magnetická susceptibilita apod.



Obr. 2-4

b) Citlivý element teploměru nesmí být velkých rozměrů, aby tepelná výměna mezi tělesem a teploměrem neovlivňovala příliš původní teplotu tělesa.

K měření teploty je třeba sestavit *teplotní stupnici* a stanovit *jednotku teploty*. V denní praxi měříme nejčastěji teplotu v *Celsiově teplotní stupnici*. K jejímu sestavení volíme dva základní stavy (obr. 2-4):

1. Rovnovážný stav chemicky čisté vody a jejího ledu za normálního tlaku (101,325 kPa). Tomuto stavu přiřazujeme dohodou teplotu 0 °C (teplota tání ledu za normálního tlaku).

2. Rovnovážný stav chemicky čisté vody a její syté páry za normálního tlaku. Tomuto stavu přiřazujeme dohodou teplotu 100 °C (teplota varu vody za normálního tlaku).

Rozdělíme-li teplotní stupnici mezi těmito základními teplotami na 100 stejných dílků, odpovídá jeden dílek teplotnímu rozdílu *jednoho Celsiova stupně* (1 °C).

Pro běžné účely se zavádí např. empirická *rtuťová teplotní stupnice* založená na teplotní objemové roztažnosti rtuti (rtuť je výhodná z hlediska tepelné vodivosti). Označíme-li  $V_0$  a  $V_{100}$  objem rtuti v baňce teploměru při teplotách 0°C

a 100 °C (viz obr. 2-4a,b), pak 1 °C přísluší změna objemu  $\frac{(V_{100} - V_0)}{100}$ . Teplota

$t$  odpovídající objemu  $V$  (obr. 2-4c) je pak určena rovnicí

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.6)$$

resp.

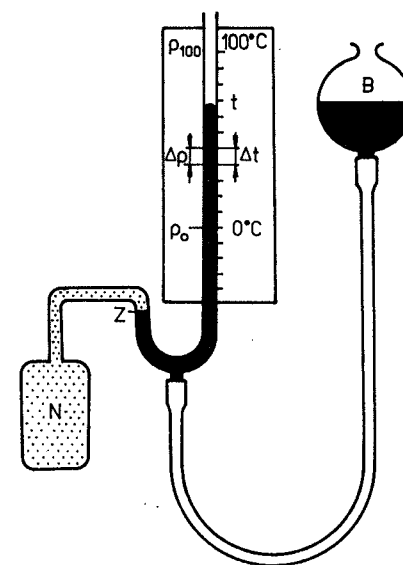
$$V = V_0(1 + \beta t), \quad \beta = \frac{V_{100} - V_0}{100V_0} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1},$$

kde  $\beta$  je součinitel teplotní objemové roztažnosti.

Důsledkem této definice Celsiovy teploty  $t$  je lineární objemová roztažnost rtuti s teplotou.

Jestliže za teplotoměrnou látku zvolíme jinou kapalinu a postupujeme obdobně, pak se podle vztahu (2.6) tato kapalina roztahuje „ve své stupnici“ s teplotou lineárně, ale závislost  $V(t)$  u ostatních kapalin (např. rtuti) je vzhledem k této teplotě obecně nelineární. Nesouhlas je dán tím, že součinitele teplotní objemové roztažnosti  $\beta$  kapalin jsou obecně závislé na teplotě. Z toho plyne, že *empirické teplotní stupnice kapalinových teploměrů jsou závislé na použité teplotoměrné látce*.

Situace se zlepší, použijeme-li za náplň teploměru plyny jako vodík, kyslík, dusík, oxid uhličitý a vzácné plyny (argon, helium, krypton, neon, radon, xenon). Z experimentů s těmito plyny za sníženého tlaku vyplynul závěr (Gay-Lussac, Charles, Boyle, Mariotte), že se jejich objem vzhledem k rtuťové teplot-



Obr. 2-5

ní stupnici mění s teplotou přibližně stejně, třeba ne zcela rovnoměrně. Těto skutečnosti bylo využito k definici tzv. *plynové teplotní stupnice*.

Protože je snazší měřit proměnný tlak plynu při konstantním objemu než obráceně, realizuje se plynová teplotní stupnice pomocí rozpínavosti (změny tlaku s teplotou) plynu.

Označme  $p_0$  a  $p_{100}$  tlak plynu v nádobce N *plynového teploměru*, jehož zjednodušené schéma je na obr. 2–5, při teplotách  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Aby měření tlaku probíhalo za stálého objemu, udržujeme zvyšováním, resp. snižováním, vyrovnávací baňky B hladinu rtuti v kratším rameni manometru na pevně zvolené značce Z. Potom teplota  $t$  odpovídající tlaku  $p$  je určena rovnicí analogickou rovnici (2.6):

$$t = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \cdot 100\text{ }^\circ\text{C} . \quad (2.7)$$

Odtud plyne

$$p = p_0(1 + \gamma t), \quad \gamma = \frac{p_{100} - p_0}{100p_0}\text{ }^\circ\text{C}^{-1} ,$$

kde  $\gamma$  je součinitel teplotní rozpínavosti plynu. Měřením pro dostatečně zředěné plyny vychází součinitel  $\gamma$  přibližně stejný pro všechny plyny a má hodnotu  $\gamma = 3,661 \cdot 10^{-3}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Označíme-li  $t_0 = \frac{1}{\gamma}$ , je  $t_0 = 273,15\text{ }^\circ\text{C}$ . Vztah pro závislost tlaku plynu na

teplotě  $t$  můžeme pak psát ve tvaru

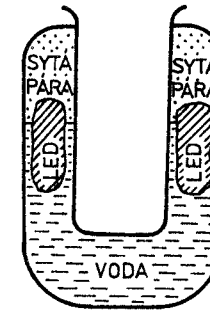
$$p = p_0 \left( 1 + \frac{t}{t_0} \right) = \frac{p_0}{t_0} (t + t_0) . \quad (2.8)$$

Ze vztahu (2.8) vyplývá, že při Celsiově teplotě  $t = -273,15\text{ }^\circ\text{C}$  by tlak plynu byl nulový. Protože tlak plynu nemůže být nulový nebo záporný, nemůže plyn existovat při teplotě  $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$  a nižší teplotě. Byla proto zavedena teplotní plynová stupnice, ve které odečítáme teplotu od této minimální hodnoty, ale označujeme ji jako nulový (počáteční bod) – tzv. *absolutní nula*. Takto vytvořená stupnice pouze s nezápornými hodnotami a jejíž 1 stupeň je stejně veliký jako  $1\text{ }^\circ\text{C}$  dostala název *absolutní teplotní stupnice* nebo také *Kelvinova teplotní stupnice*. Teplota v ní měřená se nazývá *absolutní teplota*  $T_{\text{abs}}$  a udává se v *kelvinech* (K). S Celsiovou teplotou  $t$  souvisí (na základě předchozích úvah) vztahem

$$T_{\text{abs}} = (\{t\} + 273,15)\text{ K} , \quad (2.9)$$

kde  $\{t\}$  je číselná hodnota Celsiovy teploty  $t$ .

Za základní definiční bod absolutní teplotní stupnice byl zvolen (nepočítáme-li výchozí nulový bod) *trojný bod vody*. Je to rovnovážný stav soustavy led + voda + sytá vodní pára. Teplota této soustavy byla definatoricky stanovena hodnotou  $T_{\text{T}} = 273,16\text{ K}$ . Trojný bod vody lze velmi přesně a poměrně snadno



Obr. 2-6

realizovat v zařízení, jehož zjednodušené schéma je na obr. 2–6. Do dutiny se pak při sestrojování teplotní stupnice ukládá baňka plynového teploměru.

*Jednotka kelvin (K) je definována jako 273,16-tá část teploty trojného bodu vody.*

Zavedením absolutní teploty  $T$  (pro jednoduchost označujeme takto místo  $T_{\text{abs}}$ ) a označením  $T_0 = 273,15\text{ K}$  (takže  $\{t_0\} = \{T_0\}$ ) zapíšeme vztah (2.8) ve tvaru

$$p = \frac{p_0}{T_0} T . \quad (2.10)$$

Vztahem (2.10) je tedy definována absolutní teplota  $T$  úměrná tlaku  $p$  plynu při konstantním objemu (*izochorický zákon – zákon Charlesův*). Podobně lze psát pro změnu objemu  $V$  s absolutní teplotou  $T$  při konstantním tlaku plynu vztah

$$V = \frac{V_0}{T_0} T \quad (2.11)$$

(*izobarický zákon – zákon Gay-Lussacův*).

## 2.4 Termodynamická teplota

Přes podstatně lepší vlastnosti plynové teplotní stupnice ve srovnání s kapalinovými teplotními stupnicemi bylo snahou vědců i techniků zavést teplotní stupnici, jež je na teplotoměrné látce zcela nezávislá. Na základě poznatků termodynamiky o účinnosti vratného Carnotova cyklu (viz čl. 4.2) byla zavedena *termody-*

*namická teplotní stupnice*, která je v současné době *základní teplotní stupnicí*. Podrobněji o ní pojednáme v čl. 4.4. Zde pouze uvedeme, že teplota měřená v termodynamické teplotní stupnici se nazývá *termodynamická teplota*  $T$  a udává se v kelvinech. Dá se dokázat (viz např. [4], [5] a další), že termodynamická teplotní stupnice je totožná s absolutní teplotní stupnicí určenou vztahy (2.8), resp. (2.10). Z tohoto hlediska je název termodynamická teplota oprávněný i pro teplotu absolutní. Proto jsme také použili označení  $T_{\text{abs}} = T$ . V další části učebnice budeme používat pouze název termodynamická teplota.

*Definici Celsiovy teploty*  $t$  pomocí termodynamické teploty  $T$  zapíšeme analogicky ke vztahu (2.9) definičním vztahem

$$t = (\{T\} - 273,15) \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.12)$$

kde  $\{T\}$  je číselná hodnota termodynamické teploty. Z definičního vztahu je vidět, že pro teplotní rozdíly v Celsiově a termodynamické teplotní stupnici platí

$$\{\Delta t\} = \{\Delta T\}.$$

Proto se při vyjadřování *teplotních rozdílů* používá převážně jednotky kelvin, zvláště při tvorbě odvozených jednotek veličin, např. pro tepelnou či měrnou tepelnou kapacitu (viz čl. 3.3).

Ze vztahu (2.12) také vyplývá, že Celsiova teplota trojného bodu vody je  $t_v = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$ , normální teplota tání ledu je  $t_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , resp.  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ , normální teplota varu vody  $t_v = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ , resp.  $T_v = 373,15 \text{ K}$ .

## 2.5 Stavová rovnice ideálního plynu

Uvažujme termodynamicky homogenní soustavu ve stavu termodynamické rovnováhy. Stav této soustavy lze popsat tím, že udáme teplotu  $T$  (budeme uvažovat termodynamickou teplotu) a množinu  $x_1, x_2, \dots, x_n$  vnějších parametrů charakterizujících vnější podmínky, v nichž se soustava nachází. Všechny vnitřní parametry  $y_i$  charakterizující danou soustavu je možno vyjádřit pomocí stavových proměnných  $T, x_1, x_2, \dots, x_n$ . Funkci ve tvaru

$$y_i = f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) \quad (2.13)$$

nazýváme *stavovou rovnicí* termodynamicky homogenní soustavy ve stavu termodynamické rovnováhy.

Termodynamika určuje stavovou rovnici experimentálně. Teoretickým *odvozením* této rovnice se zabývá statistická fyzika.

Nejjednodušší tvar má *stavová rovnice pro ideální plyn*. Z hlediska kinetické teorie látek vyslovujeme o molekulách ideálního plynu následující předpoklady:

Molekuly určitého ideálního plynu (např.  $\text{H}_2$ ) mají všechny *stejnou hmotnost*.

Molekuly daného ideálního plynu mají *kulový tvar, poloměr všech molekul je stejný* (řádově  $10^{-10} \text{ m}$ ). Přitom objem molekul ideálního plynu je zanedbatelný proti objemu, který plyn zaujímá.

Povrch molekul je *dokonale hladký*, takže tření při srážkách je nulové.

Při všech srážkách mezi sebou i se stěnami nádoby se molekuly chovají jako *dokonale pružné*, tj. splňují princip zachování energie a princip zachování hybnosti (celková energie a celková hybnost molekul podílejících se na srážce se při srážce nezmění).

Mimo okamžiky srážek na sebe molekuly ideálního plynu *nepůsobí navzájem silami*.

V době mezi vzájemnými srážkami a nárazy na stěnu se molekuly pohybují *rovnoměrným přímočarým pohybem*.

Zdůvodnění tohoto zjednodušeného modelu plynu je jediné – jeho úspěch. Experimenty potvrdily, že reálný plyn, ačkoliv má složité molekuly, se v mnoha případech chová jako ideální plyn. Je tomu tak při dostatečně vysokých teplotách a nízkých tlacích. Např. při normálních podmínkách lze většinu plynů s dostatečným stupněm přesnosti považovat za ideální plyny.

Vyslovené předpoklady o ideálním plynu (viz též čl. 5.1) umožňují vyslovit další jeho vlastnost: Poněvadž molekuly ideálního plynu nepůsobí na sebe navzájem silami (s výjimkou velmi krátkých okamžků jejich vzájemných srážek), je celková potenciální energie soustavy molekul ideálního plynu nulová ( $E_p = 0$ ). Proto podle vztahu (2,2) je *vnitřní energie ideálního plynu* rovna celkové kinetické energii tepelného pohybu molekul ( $U = E_k$ ). Jedná-li se o ideální plyn s jednoatomovými molekulami, je jeho vnitřní energie rovna součtu kinetických energií molekul pohybujících se neuspořádaným posuvným pohybem. Vnitřní energie ideálního plynu s víceatomovými molekulami zahrnuje kromě toho ještě energii rotační a vibrační (podrobněji viz čl. 5.7).

Ideální plyn je jednoduchou homogenní termodynamickou soustavou. Vnější parametr stačí zvolit jediný, a to objem plynu  $V$ , vnitřním parametrem je tlak  $p$  plynu. Potom stavová rovnice (2.13) je určena závislostí

$$p = f(V, T). \quad (2.14)$$

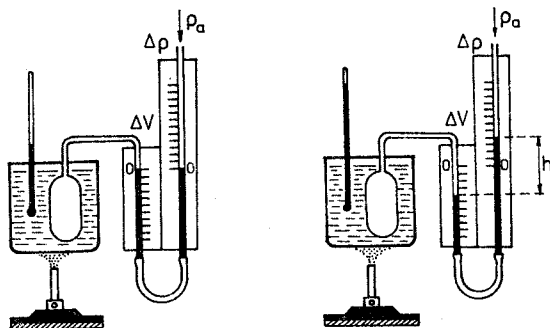
Tvar této závislosti můžeme zjistit experimentálně např. zařízením, jehož zjednodušené schéma je na obr. 2-7. V hliníkové nádobě, která je spojena pryžovou hadicí s otevřeným kapalinovým manometrem, je uzavřen plyn, jehož hmotnost zůstává konstantní. Teplota plynu je v rovnovážném stavu stejná jako teplota vodní lázně, do které je nádoba ponořena. Vodní lázeň zahříváme elektrickou topnou spirálou (popř. nad plamenem) a neustále ji promícháváme. Pro každou teplotu  $T$  měříme objem plynu  $V$  a jeho tlak  $p$  ( $p = p_a + p_h$ , kde  $p_a$  je

[4] Kvasnica, J.: Termodynamika, SNTL, Praha 1965.

[5] Sivuchin, D. V.: Obščij kurs fiziki, termodinamika i molekuljarnaja fizika. Moskva 1975

atmosférický tlak a  $p_h$  hydrostatický tlak kapalinového sloupce výšky  $h$ ). Z naměřených hodnot vyplývá *stavová rovnice ideálního plynu* ve tvaru

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \text{konst.},$$



Obr. 2-7

neboli

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.} \quad (2.15)$$

Při *stavové změně ideálního plynu stálé hmotnosti zůstává výraz  $pV/T$  konstantní*.

Zjistíme-li hodnoty  $p$ ,  $V$ ,  $T$  pro libovolně zvolený rovnovážný stav plynu, můžeme ze stavové rovnice (2.15) vypočítat hodnotu konstanty. Zvolíme-li tímto stavem normální podmínky, při nichž  $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$  a  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  a plyn bude mít látkové množství 1 mol, pak podle (1.11) je objem plynu  $V_{mn} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . To znamená, že konstanta z rovnice (2.15) má hodnotu

$$\frac{p_0 V_{mn}}{T_0} = \frac{101\,325 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273,15} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \doteq 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Konstanta  $R \doteq 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  je pro všechny ideální plyny stejná a nazývá se *molární plynová konstanta*.\*

\* Ve starších učebnicích je užíváno názvu univerzální plynová konstanta. Kromě značky  $R$  se užívá také značky  $R_m$ .

Pomocí této konstanty a užitím vztahů (1.6), (1.7) dostáváme z rovnice (2.15) další tvary stavové rovnice ideálního plynu:

$$pV = nRT, \quad (2.16)$$

$$pV = \frac{m}{M_m} RT, \quad (2.17)$$

a pro plyn o látkovém množství 1 mol

$$pV_m = RT, \quad (2.18)$$

kde  $n$  je látkové množství plynu,  $m$  hmotnost plynu,  $M_m$  molární hmotnost plynu,  $V_m$  molární objem plynu za teploty  $T$  a tlaku  $p$ .

*Poznámka:* Pomocí vztahu (2.15) můžeme definovat ideální plyn: Ideální plyn je takový plyn, jehož objem  $V_i$  při tlaku  $p_i$  a termodynamické teplotě  $T_i$  splňuje pro libovolný  $i$ -tý rovnovážný stav

podmínku  $\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$ , kde  $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$  jsou počáteční hodnoty stavových veličin.

Ze stavové rovnice  $\frac{pV}{T} = \text{konst.}$  dostáváme také vztahy pro případy, že jedna

ze stavových veličin  $p$ ,  $V$ ,  $T$  zůstává konstantní při změně stavu ideálního plynu stálé hmotnosti. Jde o vztahy charakterizující 3 jednoduché děje s ideálním plynem:

- izotermický děj*,  $T = \text{konst.}$ ,  $pV = \text{konst.}$  (*zákon Boyleův-Mariottův*);
- izochorický děj*,  $V = \text{konst.}$ ,  $\frac{p}{T} = \text{konst.}$  (*zákon Charlesův*, viz též čl. 2.3);
- izobarický děj*,  $p = \text{konst.}$ ,  $\frac{V}{T} = \text{konst.}$  (*zákon Gay-Lussacův*, viz též čl. 2.3).

*Poznámka:* Zákony pro izotermický, izochorický a izobarický děj s ideálním plynem byly objeveny nejprve experimentálně. Stavovou rovnici pro ideální plyn odvodil v r. 1834 z Boyleova-Mariottova a Gay-Lussacova zákona francouzský fyzik B. Clapeyron (1799–1864).

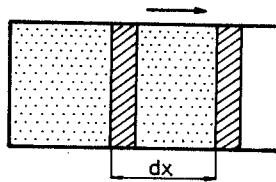
Další vlastnosti ideálního plynu budou probrány v páté kapitole.

### 3 PRVNÍ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

#### 3.1 Makroskopická práce termodynamické soustavy

V předchozí kapitole jsme uvedli, že změna vnitřní energie zkoumané soustavy je obecně vyvolána dvěma ději: tepelnou výměnou mezi soustavou a okolím a konáním práce. Probereme nyní druhý děj podrobněji.

Práci proti vnějším silám koná termodynamická soustava tím, že zvětšuje svůj objem. Soustava může ovšem konat práci i jinak, např. podrobíme-li ji vlivu elektrického nebo magnetického pole. V dalším výkladu budeme práci soustavy rozumět pouze *mechanickou práci*, spojenou s *objemovou změnou soustavy*.

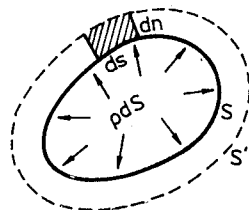


Obr. 3-1

Uvažujme nejprve plyn ve válci s pístem (obr. 3-1). Vypočítáme elementární práci  $\delta W'$  vykonanou plynem zvětšením jeho objemu o  $dV$  při rovnovážném vratném ději. Tlaková síla plynu na píst má velikost  $F = pS$ , kde  $S$  je obsah pístu a  $p$  tlak plynu. Jestliže se píst posune o vzdálenost  $dx$ , vykoná plyn práci  $\delta W' = F dx = pS dx$ . Neboli

$$\delta W' = p dV, \quad (3.1)$$

neboť přírůstek objemu  $dV = S dx$ .



Obr. 3-2

Vztah (3.1) je platný i v obecném případě rovnovážného děje, při kterém se zvětšuje objem libovolné soustavy. Uvažujme např., že plyn je uzavřen v pružném obalu, který se vratně roztahuje (obr. 3-2). Práce vykonaná plynem za tlaku  $p$  při přemístění elementu plochy obsahu  $dS$  na vzdálenost  $dn$  podél normály je  $p dS \cdot dn$ , kde  $p dS = dF$  je velikost tlakové síly. Je-li tlak  $p$  podél celého povrchu konstantní (soustava je v mechanické rovnováze), posune se každý element povrchu ve směru normály o vzdálenost  $dn$ , čímž se obsah  $S$  plochy obalu zvětší na  $S'$  (obr. 3-2).

*Elementární práce*  $\delta W'$ , kterou plyn vykoná, je dána součtem všech příspěvků  $p dS dn$  po celém povrchu obsahu  $S$ , tedy

$$\delta W' = p \int_{(S)} dS \cdot dn.$$

Poněvadž uvedený integrál přes celou plochu o obsahu  $S$  představuje, jak je zřejmé z obr. 3-2, změnu  $dV$  objemu plynu, lze psát

$$\delta W' = p dV,$$

takže jsme znova dostali vztah (3.1). Z hlediska použitelnosti tohoto vztahu je nepodstatné, že v obalu je plyn. Vztah je správný pro libovolnou látku, která se nachází pod konstantním tlakem. Nepodstatná je také role existence obalu v uvedeném příkladě. Jeho roli může hrát např. povrch tělesa.

Jde-li o děj, při kterém se mění tlak, k čemuž dochází při konečně velkých změnách objemu, např. u plynu, je *celková práce* vykonaná soustavou dána vztahem

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (3.2)$$

v němž integrační meze  $V_1$  a  $V_2$  představují objem soustavy na počátku a na konci uvažovaného vratného děje.

Probíhá-li změna objemu izobaricky ( $p = \text{konst.}$ ), je

$$W' = p(V_2 - V_1). \quad (3.3)$$

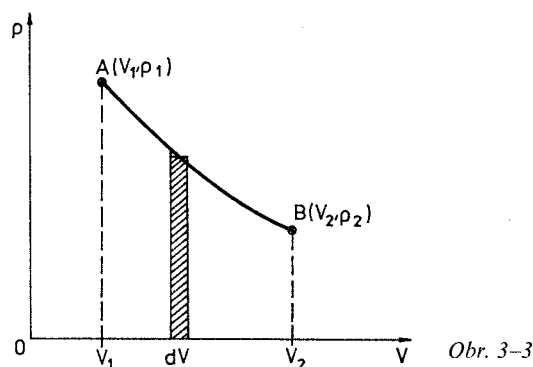
Při zmenšování objemu soustavy ( $dV < 0$ ) konají vnější síly práci na soustavě. Je-li vnější tlak  $p_v$  po celém povrchu soustavy stálý, pak elementární práce  $dW$  vnějších sil je dána vztahem

$$\delta W = -p_v dV.$$

Pro rovnovážné děje je  $p_v = p$  (tlak uvnitř soustavy), proto

$$\delta W' = -\delta W. \quad (3.4)$$

Vykonají-li při rovnovážném ději vnější síly na soustavě elementární práci  $dW$ , a soustava tím přejde ze stavu (1) do stavu (2), pak tato práce je až na znaménko rovna práci  $dW'$ , kterou vykoná soustava přechodem ze stavu (2) do stavu (1).



Práci vykonanou termodynamickou soustavou nebo práci na soustavě vykonané lze znázornit graficky v  $p, V$  diagramu, který vyjadřuje tlak soustavy jako funkci jejího objemu (obr. 3-3). Diagram  $p, V$ , který se také nazývá *pracovní diagram*  $p, V$ , je diagram rovinný.

Předpokládejme, že z rovnovážného stavu A popsaného objemem  $V_1$  a tlakem  $p_1$  přejde soustava rovnovážným (vratným) dějem do jiného rovnovážného stavu B s objemem  $V_2$  a tlakem  $p_2$ . Přechod z A do B je znázorněn spojitou křivkou AB. Elementární práce  $\delta W'$  je v souladu se vztahem (3.1) znázorněna obsahem vyšrafované plošky. Celková práce  $W'$  vykonaná soustavou při přechodu ze stavu A do stavu B je pak podle vztahu (3.2) znázorněna obsahem plochy, která leží pod křivkou AB.

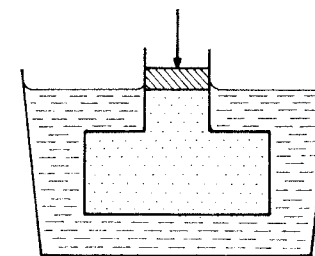
Z  $p, V$  diagramu na obr. 3-3 vyplývá, že práce  $W'$  je nejen funkcí počátečního a konečného stavu soustavy, ale závisí i na cestě, po níž změna proběhla, tj. na tvaru křivky mezi body A a B. Je tedy práce, stejně jako teplo, veličinou charakterizující děj, jímž soustava prošla. Proto je nesmyslný výrok „práce obsažená v soustavě v tom či onom stavu“.

Z matematického hlediska uvedená skutečnost znamená, že infinitezimální (libovolně malá) veličina  $\delta W'$  (resp.  $\delta W$ ) není v obecném případě úplným diferenciálem žádné stavové funkce. Proto pro odlišení od úplného diferenciálu používáme značení  $\delta$  místo písmene d.

### 3.2 První termodynamický zákon

Uvažujme soustavu, která je ve stavu termodynamické rovnováhy. Označme tento stav (1). Soustava má určitou vnitřní energii  $U$ . Ve stavu (1) soustavě dodáme teplo  $Q$  (tepelnou výměnou) a vnější síly na ní vykonají práci  $W$ . Tím

soustava zvýší svou vnitřní energii o hodnotu  $\Delta U$  a po jisté době přejde do nového rovnovážného stavu (2). Příkladem popsaného děje může být stlačování plynu pístem a současně zahřívání nádoby s plynem v tepelné lázni (obr. 3-4).



Obr. 3-4

Jestliže soustava přijímá energii od okolí konáním práce vnějších sil a současně tepelnou výměnou, přičemž součet  $E_m$  kinetické a potenciální energie vzhledem k dané vztažné soustavě je při těchto dějích stálý (viz str. 32), zvyšuje se její vnitřní energie  $U$  a podle principu zachování energie platí

$$\Delta U = W + Q. \quad (3.5)$$

*Přírůstek vnitřní energie  $\Delta U$  soustavy se rovná součtu práce  $W$  vykonané okolními tělesy působícími na soustavu silami a tepla  $Q$  odevzdaného okolními tělesy soustavě.*

Uvedená formulace se nazývá *první termodynamický zákon* a rovnice (3.5) je jeho matematickým zápisem. Zákon byl potvrzen experimenty i všemi důsledky, které z něho vyplývají.

*Poznámka:* Podle vztahu (2.1) je celková energie soustavy  $E = E_m + U$ . Není-li při konání práce a tepelné výměně splněn předpoklad konstantnosti energie  $E_m$ , zapíšeme matematicky první termodynamický zákon ve tvaru

$$\Delta E = W + Q,$$

kde  $\Delta E = \Delta U + \Delta E_m$  je změna celkové energie soustavy.

Pro velmi malé přírůstky vnitřní energie  $dU$  soustavy zapisujeme první termodynamický zákon ve tvaru

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (3.6)$$

Přírůstek  $dU$  je úplný diferenciál, neboť konečná změna vnitřní energie závisí jen na počátečním a konečném stavu soustavy a nezávisí na cestě, po které se změna dělá. Veličina  $\delta Q$  (podobně jako  $\delta W$ ) není úplným diferenciálem, protože teplo je veličina vztažená k ději a veličina  $Q$  může mít nejrůznější hodnoty v závislosti na cestě, po níž přechází soustava z jednoho stavu do druhého. Při výpočtech používáme termín „integrační cesta“.



Často bývá výhodnější psát vztahy (3.5) a (3.6) ve tvarech

$$Q = \Delta U - W$$

$$\delta Q = dU - \delta W.$$

Uvážíme-li platnost vztahu (3.4) i pro veličiny  $W$  a  $W'$ , dostaneme

$$Q = \Delta U + W' \quad (3.7)$$

$$\delta Q = dU + \delta W'. \quad (3.8)$$

První termodynamický zákon vyjádřený matematicky ve tvaru (3.7), resp. (3.8), má názorný význam: *Teplu dodané soustavě se rovná součtu přírůstku její vnitřní energie a práce, kterou soustava vykoná.* Tvarů (3.7) a (3.8) se také nejčastěji používá.

Z matematické formulace prvního termodynamického zákona vyplývají jednoduché závěry v těch případech, kdy je termodynamická soustava buď zcela, nebo částečně izolovaná, popřípadě koná kruhový vratný děj:

a) Je-li soustava izolovaná, je  $Q = 0$ ,  $W = 0$  a z (3.5) plyne  $\Delta U = 0$ , čili  $U_1 = U_2$ . *V izolované soustavě zůstává vnitřní energie konstantní bez ohledu na to, zda v ní probíhají jakékoli děje (mechanické, tepelné či jiné).*

b) Je-li soustava adiabaticky izolovaná, je  $Q = 0$  a např. z (3.7) dostáváme  $W' = -\Delta U$ . *Soustava koná adiabaticky práci na účet své vnitřní energie.*

c) Soustava, u níž nastává pouze tepelná výměna s okolím, nepracuje. Veškeré dodané (odebrané) teplo se projeví jako vzrůst (pokles) vnitřní energie soustavy.

d) Koná-li soustava *kruhový děj*, vrací se do stavu, z něhož vyšla ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ). Proto  $\Delta U = 0$  a podle (3.7) je  $Q = W'$ . *Při kruhovém ději zůstává vnitřní energie konstantní a teplo přijaté soustavou je rovno práci, kterou soustava vykoná.*

První termodynamický zákon, který vyjadřuje princip zachování energie, se někdy formuluje v tom smyslu, že nelze sestavit periodicky pracující stroj, tzv. „perpetuum mobile prvního druhu“, který by konal práci bez změny své energie a bez tepelné výměny s okolím.

### 3.3 Tepelná kapacita a měrná tepelná kapacita

Zahříváme-li tělesa stejného chemického složení a stejné vnitřní struktury, která však mají různé hmotnosti, o stejné teplotní přírůstky, zjišťujeme experimentálně, že jim musíme dodat tím více tepla, čím větší je jejich hmotnost. Mají-li dvě tělesa hmotnost stejnou, ale jsou chemicky či vnitřní strukturou rozdílná, musíme obecně dodat různé teplo, abychom dosáhli stejného teplotního přírůstku. Proto se ukázalo užitečným zavést veličinu *tepelná kapacita*, která vyjadřuje pro dané těleso (soustavu), jaké teplo je třeba tělesu (soustavě) dodat, abychom zvýšili jeho teplota o 1 K.

*Tepelnou kapacitu  $C$  definujeme vztahem*

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (3.9)$$

kde  $\delta Q$  je elementární teplo dodané tělesu a  $dT$  přírůstek termodynamické teploty tělesa. Jednotkou této veličiny je  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Tepelná kapacita tělesa závisí na jeho hmotnosti, chemickém složení, vnitřní stavbě a na podmínkách, za jakých těleso teplo přijímá. Tepelné kapacity se obecně liší, probíhá-li tepelná výměna za konstantního tlaku nebo objemu. Z těchto důvodů tepelnou kapacitu vztahujeme na konkrétní těleso a na konkrétní děj. Pro jednoduchost vyjadřování budeme používat pouze název *tepelná kapacita* místo *tepelná kapacita tělesa (soustavy)*.

Uvažujme soustavu, jejíž stav je jednoznačně určen objemem  $V$  a termodynamickou teplotou  $T$ , což znamená, že platí pro tlak  $p$  a vnitřní energii  $U$  relace

$$p = p(V, T) \text{ a } U = U(V, T).$$

Teplo dodané tělesu můžeme vyjádřit pomocí prvního termodynamického zákona a vztahu (3.1) ve tvaru

$$\delta Q = dU + p dV = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + p dV. \quad (3.10)$$

Za nejjednodušší děj můžeme považovat děj izochorický ( $dV = 0$ ). Potom *tepelná kapacita  $C_V$  při konstantním objemu* je

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (3.11)$$

dosadíme-li do definičního vztahu (3.9) pravou stranu výrazu (3.10), přičemž  $dV = 0$ .

Druhým významným dějem je izobarické dodávání tepla tělesu ( $p = \text{konst.}$ ). Potom *tepelná kapacita  $C_p$  při konstantním tlaku* je (dosazením (3.10) do (3.9))

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.12)$$

Ze vztahů (3.11) a (3.12) vyplývá, že

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.13)$$

Tepelné kapacity při konstantním objemu a tlaku se liší. Je to celkem pochopitelné, protože při konstantním objemu těleso nekoná práci, naproti tomu při konstantním tlaku práci koná, takže dodané teplo musí ještě krýt i tuto spotřebu energie.

U pevných a kapalných těles v porovnání s plyny nebývá změna objemu s teplotou velká (člen  $(\partial V/\partial T)_p$  je velmi malý), proto se  $C_p$  liší od  $C_V$  jen nepatrně. Pro plyny je situace odlišná,  $C_p$  je větší než  $C_V$ . Ukažme si to na příkladu ideálního plynu. Ze stavové rovnice (2.6) vyplývá  $V = nRT/p$ , takže  $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$ . Vnitřní energie ideálního plynu je pouze funkcí  $T$  (viz čl. 5.6), proto  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Tím vztah (3.13) přejde na tvar

$$C_p - C_V = nR. \quad (3.14)$$

Z experimentů vyplývá, že tepelné kapacity těles chemicky i jinak totožných jsou v poměru jejich hmotností. Z toho plyne, že tepelná kapacita  $C$  je úměrná hmotnosti  $m$  tělesa, neboli

$$C = cm.$$

Veličina  $c$  se nazývá *měrná tepelná kapacita* látky, ze které je uvažované těleso. Ze vztahu (3.9) vyplývá, že

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\partial Q}{dT}. \quad (3.15)$$

Jednotkou měrné tepelné kapacity je  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Měrná tepelná kapacita má pro různé látky různé hodnoty. U pevných látek leží tyto hodnoty při teplotě  $20^\circ\text{C}$  mezi  $10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  až  $10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . U kapalin jsou v průměru o 1 řád vyšší a dosahují nejvyšší hodnoty u vody ( $4,182 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  při  $20^\circ\text{C}$ ). Plyny mají při pokojové teplotě a za stálého tlaku měrnou tepelnou kapacitu řádově  $10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  až  $10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Největší tepelnou kapacitu za tlaku  $0,1 \text{ MPa}$  má vodík ( $14,32 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  při teplotě  $20^\circ\text{C}$ ).

Měrná tepelná kapacita není pro látku daného skupenství konstantou, ale závisí na teplotě. V praktických případech zpravidla postačuje počítat s tzv. *střední měrnou tepelnou kapacitou*  $\bar{c}$ , pro kterou platí podle (3.15) vztah

$$\bar{c} = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (3.16)$$

kde  $Q$  je teplo potřebné ke zvýšení teploty tělesa hmotnosti  $m$  z teploty  $T_1$  na teplotu  $T_2$ . Pro nepřilíš velké teplotní rozdíly se střední hodnoty od hodnot skutečných prakticky neliší, proto budeme používat značky  $c$ .

Z definičního vztahu (3.16) vyjádříme teplo  $Q$  potřebné ke zvýšení teploty tělesa o hmotnosti  $m$  z teploty  $T_1$  na teplotu  $T_2$ :

$$Q = cm(T_2 - T_1). \quad (3.16a)$$

Uvažujme nyní dvě tělesa tvořící izolovanou soustavu. V čase, kdy soustava vznikla, mělo jedno těleso tepelnou kapacitu  $c_1 m_1$  a teplotu  $T_1$ , druhé těleso kapacitu  $c_2 m_2$  a teplotu  $T_2 < T_1$ . Za předpokladu, že uvnitř soustavy nedochází ke změně skupenství a ani v ní neprobíhají chemické reakce, dojde po určité době k vyrovnání teplot obou těles na výslednou teplotu  $T$ , která leží mezi původními teplotami ( $T_1 > T > T_2$ ). Z principu zachování energie vyplývá, že teplo  $c_1 m_1 (T_1 - T)$  předané teplejším tělesem tělesu chladnějšímu je rovno teplu  $c_2 m_2 (T - T_2)$ , které chladnější těleso přijalo od tělesa teplejšího. Takže musí platit

$$c_1 m_1 (T_1 - T) = c_2 m_2 (T - T_2).$$

Tato rovnice, zvaná *směšovací* nebo také *kalorimetrická rovnice*, je základní rovnicí *kalorimetrie* (měření změn vnitřní energie reagující soustavy hlavně pomocí kalorimetru).

Pokud tepelnou izolaci uvažované soustavy od okolí tvoří např. obal *směšovacího kalorimetru*, jehož vnitřní nádoba s příslušenstvím (teploměr, míchačka) má tepelnou kapacitu  $C$  (stanovenou výpočtem nebo častěji experimentálně) a počáteční teplotu  $T_2$ , pak kalorimetrická rovnice má tvar

$$c_1 m_1 (T_1 - T) = (C + c_2 m_2) (T - T_2).$$

Kalorimetrická rovnice umožňuje vypočítat např. měrnou tepelnou kapacitu  $c_1$ , známe-li  $c_2$  a určíme-li měřeními veličiny  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T$ , resp.  $C$ .

Veličina  $C_m$  definovaná vztahem

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT}, \quad (3.17)$$

kde  $n$  je látkové množství uvažovaného tělesa (soustavy), se nazývá *molární tepelná kapacita*. Jednotkou je  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Protože podle vztahu (1.5) je  $n = m/M_m$ , kde  $m$  je hmotnost tělesa a  $M_m$  jeho molární hmotnost, můžeme vztah (3.17) přepsat na tvar

$$C_m = \frac{M_m}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.18)$$

Analogicky k veličinám  $C_V$  a  $C_p$  zavádíme veličiny:

*Měrná tepelná kapacita*  $c_V$  (resp. *molární tepelná kapacita*  $C_{mV}$ ) při konstantním objemu;

Měrná tepelná kapacita  $c_p$  (resp. molární tepelná kapacita  $C_{mp}$ ) při konstantním tlaku.

U pevných a kapalných látek se rovněž veličiny  $c_V$  a  $c_p$  často nerozlišují a v obou případech se značí písmenem  $c$ . Vždy se však touto veličinou rozumí měrná tepelná kapacita za stálého tlaku, která se snadněji experimentálně zjišťuje.

U plynů je rozdíl  $c_p - c_V$  znatelný. Např. pro vzduch je roven  $0,29 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Pro ideální plyn je

$$c_p - c_V = \frac{R}{M_m}, \quad (3.19a)$$

jak plyne z rovnice (3.14) po vydělení hmotností  $m$  a užitím vztahu (1.5). Jestliže rovnici (3.14) vydělíme látkovým množstvím  $n$ , dostaneme tzv. Mayerův vztah

$$C_{mp} - C_{mV} = R. \quad (3.19b)$$

Veličina

$$\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V} \quad (3.20)$$

se nazývá Poissonova konstanta. Protože  $c_p > c_V$ , je vždy  $\kappa > 1$ . Pro běžné plyny je  $\kappa$  spolu s veličinou  $c_p$  tabelována (viz také tab. 5-3 a 5-4). Konstanta  $\kappa$  je nazvána podle S. D. POISSONA (Francouz, 1781-1840).

### 3.4 Aplikace prvního termodynamického zákona na ideální plyn

Rozebereme nyní podrobněji z energetického hlediska stavové změny ideálního plynu probíhající jako děj izochorický, izobarický, izotermický a adiabatický. Budeme předpokládat, že při těchto jednoduchých tepelných dějích zůstává hmotnost plynu konstantní. Výchozími vztahy při tomto rozboru budou matematický zápis prvního termodynamického zákona ve tvaru

$$\delta Q = dU + p dV, \quad (3.21)$$

stavová rovnice ideálního plynu ve tvaru

$$pV = nRT \quad (2.16)$$

a další, především definiční vztahy, např. (3.9), (3.17).

a) *Izochorický děj* ( $V = \text{konst.}$ ). Dodáme-li plynu teplo  $\delta Q_V$ , zvýší se jeho teplota o  $dT$ . Je-li  $C_V$  tepelná kapacita plynu stálého objemu, je podle (3.9)

$$\delta Q_V = C_V dT. \quad (3.22)$$

Dosazením (3.22) do (3.21), přičemž  $dV = 0$ , dostaneme

$$dU = C_V dT \quad (3.23)$$

a současně

$$dU = \delta Q_V. \quad (3.24)$$

Po integraci ( $C_V$  pokládáme za konstantu) obou rovnic obdržíme vztah

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1), \quad (3.24a)$$

kde  $T_1$  je počáteční a  $T_2$  konečná teplota plynu.

*Teplu přijaté ideálním plynem při izochorickém ději se rovná přírůstku jeho vnitřní energie.* Zvýšení vnitřní energie se projeví zvýšením teploty plynu, kterému odpovídá zvýšení tlaku (viz Charlesův zákon).

Má-li plyn hmotnost  $m$  a  $c_V$  je měrná tepelná kapacita při konstantním objemu, je

$$Q_V = \Delta U = c_V m(T_2 - T_1). \quad (3.24b)$$

Známe-li látkové množství plynu  $n$  a molární tepelnou kapacitu  $C_{mV}$ , je

$$Q_V = \Delta U = C_{mV} n(T_2 - T_1). \quad (3.24c)$$

Integrujeme-li znovu rovnici (3.23), dostaneme při počáteční teplotě  $0 \text{ K}$ , že

$$U = C_V T + U_0, \quad (3.25)$$

kde  $U_0$  je integrační konstanta. Pro  $T = 0 \text{ K}$  je  $U_0 = U$ . Položíme-li tuto hodnotu rovnou nule (na základě poznatků kinetické teorie plynů, viz 5. kapitola), můžeme říci, že:

*Vnitřní energie ideálního plynu je přímo úměrná termodynamické teplotě plynu.* Tato formulace je někdy označována jako *termodynamická definice ideálního plynu*.

*Poznámka:* V kvantové fyzice je vnitřní energie  $U_0$  při teplotě  $0 \text{ K}$  nenulová. Pro jednu částici má hodnotu  $1/2 h\nu_0$ , kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu_0$  frekvence nulových kmitů. Podrobněji viz např. publikaci [2] citovanou v 1. kapitole.

Ze vztahu (3.25) také vyplývá, že *vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu*. Tím vztah (3.23) neobsahuje žádný člen, který by byl funkcí objemu a tlaku. To ale znamená, že vztahu (3.23) můžeme použít nejen pro změnu izochorickou, ale i pro další tepelné děje. Neboli můžeme *první termodynamický zákon* místo ve tvaru (3.21) zapsat

$$\delta Q = C_V dT + p dV. \quad (3.26)$$

b) *Izobarický děj* ( $p = \text{konst.}$ ). Teplo  $Q_p$ , které musíme dodat plynu, aby při stálém tlaku zvýšil teplotu z  $T_1$  na  $T_2$  a zvětšil svůj objem z hodnoty  $V_1$  na  $V_2$ , získáme integrací rovnice (3.26) v příslušných mezích. Takže

$$Q_p = C_V(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1), \quad (3.27)$$

kde člen  $C_V(T_2 - T_1)$  na pravé straně je roven zvýšení vnitřní energie plynu o  $\Delta U$  a člen  $p(V_2 - V_1)$  vyjadřuje práci vykonanou plynem proti vnějším silám.

*Teplo přijaté ideálním plynem při izobarickém ději se rovná součtu přírůstku jeho vnitřní energie a práce, kterou plyn vykonal.*

Srovnáním (3.27) a (3.24a) zjistíme, že teplo  $Q_p$ , které přijme ideální plyn při izobarickém ději, je větší než teplo  $Q_V$  potřebné při izochorickém ději ke zvýšení teploty o stejnou hodnotu. Rozdíl  $Q_p - Q_V$  je roven práci  $p(V_2 - V_1)$  vykonané plynem při izobarické změně.

Rozdílnost tepel  $Q_p$  a  $Q_V$  se promítá i do vztahu mezi tepelnými kapacitami  $C_p$  a  $C_V$  (viz vztah (3.14)), resp. měrnými či molárními tepelnými kapacitami (viz vztahy (3.19a,b)).

V souvislosti se změnami stavu plynu při izobarickém ději je účelné zavést další stavovou funkci. Za tím účelem rovnici (3.21)

$$\delta Q = dU + p dV$$

upravíme na tvar

$$\delta Q = dU + p dV + V dp - V dp.$$

Vyjádříme-li výraz  $p dV + V dp$  jako diferenciál  $d(pV)$ , můžeme předchozí rovnici přepsat do tvaru

$$\delta Q = d(U + pV) - V dp.$$

Zavedeme-li stavovou funkci *entalpie*  $H$  definicí

$$H = U + pV, \quad (3.28)$$

pak předchozí vztah přepíšeme na tvar

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (3.29)$$

Pro elementární teplo  $\delta Q_p$  izobaricky dodané plynu ( $dp = 0$ ) pak platí

$$\delta Q_p = dH, \quad (3.30)$$

a odtud

$$Q_p = H_2 - H_1, \quad (3.30a)$$

kde  $H_1$  a  $H_2$  značí entalpii na počátku a na konci izobarického děje.

*Teplo přijaté ideálním plynem při izobarickém ději se rovná přírůstku jeho entalpie.*

Entalpie má pro izobarické děje stejný význam jako vnitřní energie pro děje izochorické. Svědčí o tom vztahy (3.30) a (3.30a), které jsou analogické vztahům (3.24) a (3.24a). Úzká analogie se projevuje i ve vztahu uvažovaných stavových funkcí  $U$ ,  $H$  k tepelným kapacitám  $C_V$  a  $C_p$ . Pro izobarický děj s ideálním plynem platí podle (3.30) a (3.9) vztah

$$dH = C_p dT, \quad (3.31)$$

z něhož integrací získáme pro *entalpii ideálního plynu* výraz (pro  $T_0 = 0$  K)

$$H = C_p T + H_0, \quad (3.32)$$

kde  $H_0$  je integrační konstanta s významem počáteční hodnoty entalpie. Tuto konstantu sice nedovedeme zjistit, ale protože nás zajímají pouze změny entalpie spojené s přechodem soustavy z jednoho stavu do druhého, není znalost konstanty  $H_0$  nutná.

Z rovnice (3.32) plyne, že *entalpie ideálního plynu je při izobarickém ději lineární funkcí termodynamické teploty*. Konstantou úměrnosti mezi  $H$  a  $T$  je tepelná kapacita  $C_p$ . K analogickému závěru jsme dospěli pro vnitřní energii ideálního plynu při izochorickém ději, viz vztah (3.25).

c) *Izotermický děj* ( $T = \text{konst.}$ ). Protože vnitřní energie ideálního plynu je pouze funkcí termodynamické teploty, je  $dU = 0$ . První termodynamický zákon má jednoduchý tvar

$$\delta Q_T = \delta W',$$

kde  $\delta Q_T$  je elementární teplo dodané izotermicky plynu a  $\delta W'$  elementární práce vykonaná plynem. Integrací dostaneme

$$Q_T = \int_{(12)} \delta W' = W'_{12}. \quad (3.33)$$

*Teplo přijaté ideálním plynem při izotermickém ději je rovno práci, kterou plyn vykonal, aniž přitom změnil svou vnitřní energii.*

Pro elementární práci vykonanou plynem platí  $\delta W' = p dV$ , takže

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (3.34)$$

kde  $V_1$  a  $V_2$  je počáteční a konečný objem plynu při izotermickém ději. Protože

při tomto ději je  $p = p(V)$ , dosadíme za  $p$  ve vztahu (3.34) ze stavové rovnice (2.16). Pro celkovou práci  $W'$  vykonanou plynem dostaneme vztah

$$W' = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.35)$$

Jde-li o izotermickou expanzi plynu, je  $V_1 < V_2$ , a proto  $W' > 0$  – plyn koná práci  $W'$  proti vnějším silám a k tomu od okolí přijímá stejně velké teplo  $Q_T$ .

Při izotermické kompresi je  $V_1 > V_2$ , což znamená  $W' < 0$ , neboli  $W > 0$ . V tomto případě konají vnější síly na plynů práci  $W$  a plyn odevzdává do okolí stejně velké teplo  $Q_T$ .

d) *Adiabatický děj* ( $\delta Q = 0$ ) se uskutečňuje s plynem, který ani nepřijímá ani neodevzdává teplo. První termodynamický zákon zapíšeme pro tento děj ve tvaru

$$C_V dT + p dV = 0$$

a ponecháme v něm jen dvě proměnné stavové veličiny, např.  $p$  a  $V$ . To vyžaduje za  $dT$  dosadit z diferencované stavové rovnice (2.16) výraz  $(p dV + V dp)/nR$ . Po úpravě dostaneme rovnici

$$(C_V + nR)p dV + C_V V dp = 0.$$

Položíme-li podle (3.14)  $C_V + nR = C_p$  a násobíme-li rovnici výrazem  $1/pV$ , dostaneme

$$C_p \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = 0.$$

Zavedeme-li do této rovnice ještě Poissonovu konstantu  $\kappa$  podle (3.20), přejde předchozí rovnice do tvaru

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

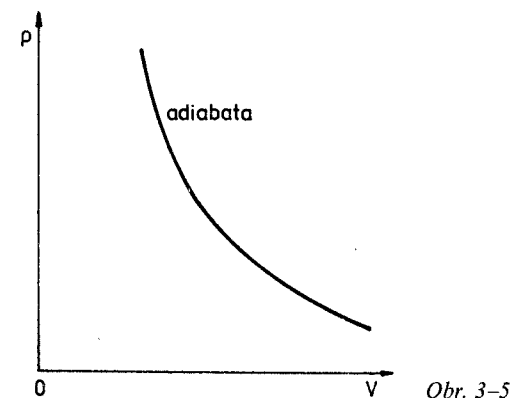
Integrací této rovnice dostaneme

$$\kappa \ln V + \ln p + K = 0.$$

Písmenem  $K$  je označena celková integrační konstanta. Vyjádříme-li ji jako přirozený logaritmus (vzhledem k předchozím dvěma členům), můžeme předěšlou rovnici po jednoduché úpravě napsat ve tvaru

$$pV^\kappa = \text{konst.} \quad (3.36)$$

Dostali jsme matematický zápis *Poissonova zákona*, který udává závislost tlaku ideálního plynu na jeho objemu při adiabatickém ději. Rovnice (3.36) se také nazývá *rovnici adiabaty*, grafem je *adiabata* (obr. 3–5). Od izotermy ( $pV = \text{konst.}$ ) se liší tím, že ve všech bodech má strmější průběh než izoterma.



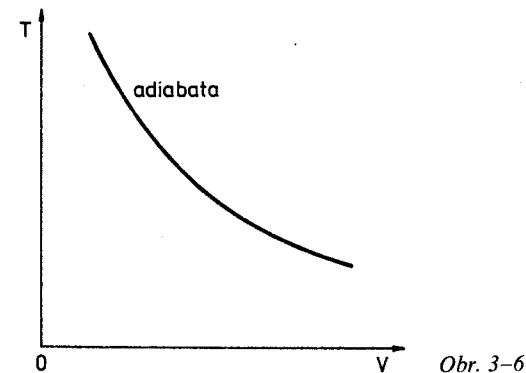
Označíme-li  $p_1, V_1, T_1$  stavové veličiny pro počáteční a  $p_2, V_2, T_2$  pro konečný stav ideálního plynu při adiabatickém ději, musí podle (3.36) a (2.15) platit současně

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\kappa &= p_2 V_2^\kappa, \\ \frac{p_1 V_1}{T_1} &= \frac{p_2 V_2}{T_2}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Odtud po úpravě, např. dosazovací metodou, vyloučíme  $p_1, p_2$  a získáme vztahy

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}, \text{ resp. } TV^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad (3.38)$$

Tento zápis představuje Poissonův zákon v proměnných  $V$  a  $T$ . Adiabata je na obr. 3–6. Protože pro všechny plyny je  $\kappa - 1 > 0$ , plyne z rovnice (3.38), že



adiabatickou expanzí ( $V_2 > V_1$ ) se plyn ochlazuje ( $T_2 < T_1$ ), kdežto adiabatickou kompresí ( $V_2 < V_1$ ) se plyn zahřívá ( $T_2 > T_1$ ).

Podobnou úpravou soustavy rovnic (3.37), kdy dosazovací metodou vyloučíme  $V_1, V_2$ , dostaneme vztah

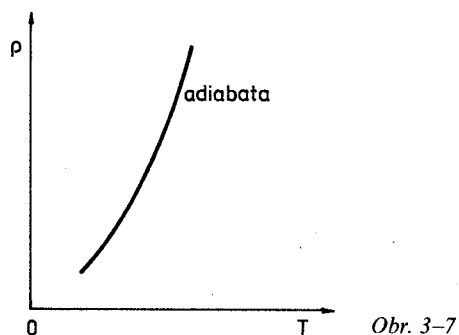
$$\frac{T_1^\kappa}{p_1^{\kappa-1}} = \frac{T_2^\kappa}{p_2^{\kappa-1}}$$

neboli

$$\frac{T_1^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{p_1} = \frac{T_2^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{p_2}, \quad \text{resp.} \quad \frac{T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{p} = \text{konst.} \quad (3.39)$$

Zápis představuje *Poissonův zákon* v proměnných  $p, T$ . Adiabata je na obr. 3–7.

Při izotermickém ději je nutný dokonalý styk plynu s okolím (ohříváčem), při adiabatickém ději musí být naopak plyn dokonale tepelně izolován od okolí. Skutečné děje, které nazývá *polytropické děje*, probíhají mezi dějem adiabatickým a dějem izotermickým.



Tepelný kontakt zkoumaného plynu s okolím (ohříváčem) charakterizuje tepelná kapacita  $C$ , o které při polytropickém ději předpokládáme, že je konstantní.

Závislost stavových veličin  $p, V$  pro polytropický děj udává rovnice

$$pV^\gamma = \text{konst.}, \quad (3.40)$$

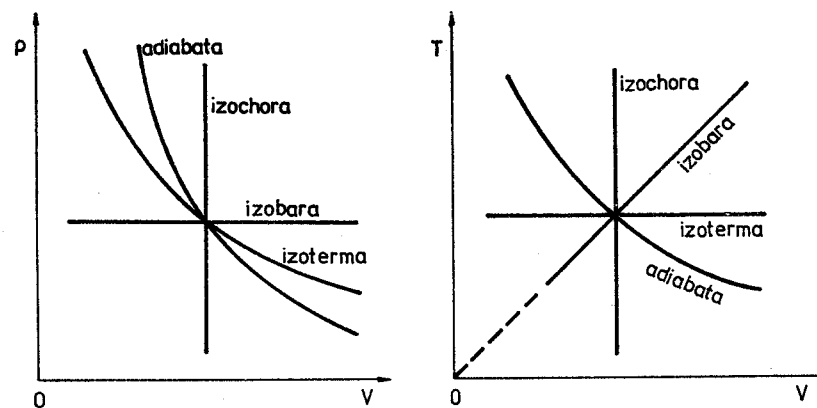
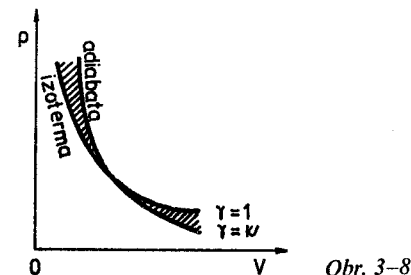
kde  $\gamma$  je tzv. *polytropický koeficient*. Jeho hodnota leží v intervalu  $(1, \kappa)$  neboť je definován výrazem

$$\gamma = \frac{C_p - C}{C_v - C}. \quad (3.41)$$

Grafem (3.40) je *polytropa*. Na obr. 3–8 představuje vyšrafovaná plocha soubor polytrop s  $\gamma \in (1, \kappa)$ . S použitím stavové rovnice ideálního plynu získáme polytropy v diagramech  $(V, T)$  a  $(T, p)$ , pro něž platí analogické vztahy, jako jsou vztahy (3.38) a (3.39), v nichž místo  $\kappa$  píšeme  $\gamma$ :

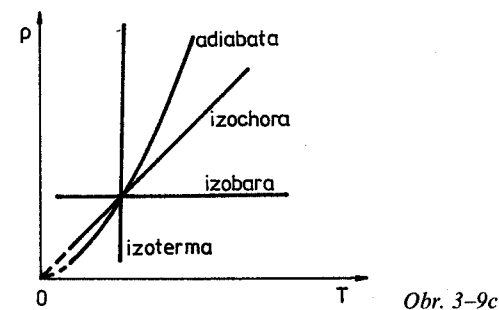
$$TV^{\gamma-1} = \text{konst.}, \quad (3.42)$$

$$\frac{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{p} = \text{konst.} \quad (3.43)$$



Obr. 3–9b

Obr. 3–9a



Obr. 3–9c

Obecnější charakter polytropického děje vyplývá i z toho, že všechny jednoduché tepelné děje, pokud probíhají s konstantními tepelnými kapacitami, můžeme získat jako speciální případy děje polytropického. Podle (3.41) pro  $C = 0$  je  $\gamma = \kappa$  a ze (3.40) dostaneme Poissonův zákon pro adiabatický děj. Když  $C \rightarrow \infty$ , pak  $\gamma = 1$  a dospějeme k izotermickému ději podle Boyle-Mariottova zákona  $pV = \text{konst.}$  Pro  $C = C_p$  je  $\gamma = 0$  a dostaneme izobarický děj  $p = \text{konst.}$  A konečně když  $C = C_v$  je  $1/\gamma = 0$ , a přepíšeme-li vztah (3.40) na tvar  $p^{1/\gamma}V = \text{konst.}$ , vyplývá z něho  $V = \text{konst.}$ , tj. izochorický děj. Všechny odpovídající křivky závislosti  $p = p(V)$ ,  $T = T(V)$  a  $p = p(T)$  jsou vyneseny v obr. 3–9 a, b, c. Rovnoběžné křivky mohou zaujímat obecně i jinou rovnoběžnou polohu s vodorovnou osou.

Na závěr tohoto článku stručně zrekapitulujme, které uvedené vztahy pro jednoduché tepelné děje s ideálním plynem platí přesně i pro plyny reálné. Vztahy (3.23), (3.24a, b, c), (3.25) mají platnost obecnou, ale pouze při izochorickém ději. Pro vnitřní energii skutečných plynů nelze použít vztah (3.25), neboť tato energie je funkcí  $T$  a  $V$  (viz 7. kapitola). Pro skutečné plyny však platí přesně vztahy (3.31) a (3.32) o entalpii, jedná-li se o izobarický děj. Plyne to z toho, že při odvozování těchto vztahů vycházíme pouze z matematického zápisu prvního termodynamického zákona, aniž se přitom použije jakýkoliv tvar stavové rovnice.

## 4 DRUHÝ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

### 4.1 Kruhový děj

Podle prvního termodynamického zákona je možné měnit mechanickou energii v energii vnitřní a obráceně, přičemž celková energie uvažované izolované termodynamické soustavy je konstantní. První termodynamický zákon však neříká nic o tom, zda se může neomezeně měnit mechanická energie v energii vnitřní, a naopak zda je možné veškeré dodané teplo využít ke konání práce soustavy na okolí.

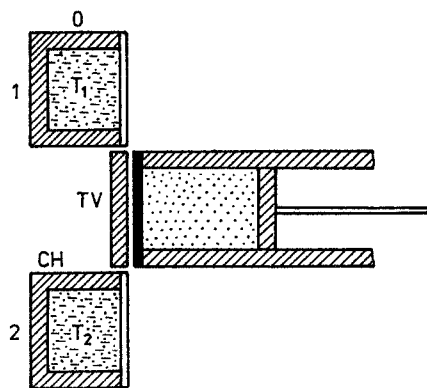
Ze zkušenosti víme, že mechanickou energii lze přeměnit v energii vnitřní velmi snadno a beze zbytku. Taková přeměna energie probíhá samovolně např. při tření. Samovolně probíhá také tepelná výměna při vyrovnávání teplot obou těles. Rovněž elektrickou energii lze snadno přeměnit v energii vnitřní, např. v topné elektrické spirále apod.

V druhé polovině 18. století, kdy byl objeven parní stroj, se již vědělo, že tepla předaného termodynamické soustavě lze jen z části využít ke konání mechanické práce. Úplná přeměna je sice možná při izotermickém ději s ideálním plynem (viz vztah (3.33)), ale tento způsob přeměny nemá prakticky význam, neboť objem plynu se nemůže zvětšovat do nekonečna a hodnota vykonané práce jedinou vratnou expanzí plynu je zanedbatelně malá. Aby zisk práce se stal trvalým, je nutné po skončení expanze přivést plyn kompresí zpět do počátečního stavu, aby mohl opět expandovat a konat další práci. Kdyby vratná komprese plynu probíhala při téže teplotě jako expanze a vzniklé teplo se odebíralo soustavě, byla by celková vykonaná práce nulová a rovněž celkové teplo nulové.

Aby získaná práce byla nenulová, musí se plyn stlačovat (komprimovat) při teplotě nižší, než je teplota při expanzi plynu. To však vyžaduje, aby plyn uzavřený ve válci s pístem pracoval mezi dvěma lázněmi různých teplot – ohříváčem a chladičem (obr. 4–1). Od ohříváče teplo přijímá při expanzi a chladiči teplo odevzdává při kompresi. Vhodnou volbou některé stavové veličiny, např. objemu, se dosáhne toho, že se plyn vrátí do počátečního stavu – proběhne kruhový děj – cyklus. Plyn (obecně *pracovní látka*) tedy prochází různými stavy, po proběhnutí jednoho cyklu se však vrátí do počátečního (původního) stavu. Jsou-li děje, které s pracovní látkou probíhají, vratné, hovoříme o vratném kruhovém ději.

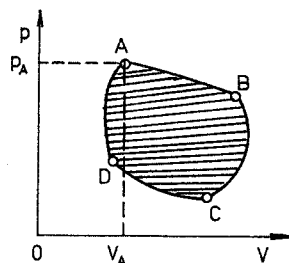
*Kruhový vratný děj (cyklus) je takový soubor změn, po jejichž proběhnutí se vrátí pracovní látka (soustava) do počátečního stavu.*

Na obr. 4–2 je znázorněn kruhový děj v pracovním diagramu  $p, V$ . Protože děj je vratný, může jím soustava projít jak ve směru ABCDA, tak ve směru ADCBA,



Obr. 4–1

přičemž po návratu do počátečního stavu A má nejen tytéž hodnoty tlaku a objemu, jak je patrné z obr. 4–2, ale i tutéž teplotu. Celková změna vnitřní energie je nulová, takže pracovní látka má po proběhnutí 1 cyklu původní vnitřní energii (viz závěr d rozboru prvního termodynamického zákona, str. 48).



Obr. 4–2

Přijala-li soustava během cyklu teplo  $Q_1$  a odevzdala teplo  $Q'_2$ , pak celková vykonaná práce  $W'$  soustavy je podle vztahu (3.7)

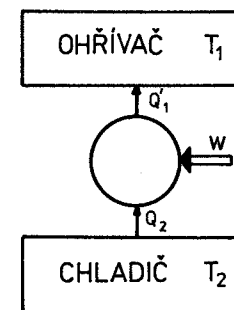
$$W' = Q_1 - Q'_2. \quad (4.1)$$

Graficky je hodnota této práce znázorněna obsahem plochy uzavřené křivkou ABCDA (obr. 4–2).

Pro technickou praxi má význam *účinnost kruhového děje*  $\eta$  definovaná vztahem

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (4.2)$$

Zařízení, která mění vnitřní energii na energii mechanickou, se nazývají *tepelné motory*. Tepelným motorem je např. parní turbína, spalovací motor, raketový motor. Tepelný motor spolu s pohonným a dalším technickým zařízením tvoří *tepelný stroj*. Každý tepelný stroj se skládá především z pracovní látky,



Obr. 4–3

ohříváče a chladiče. *Pracovní látkou* je zpravidla plyn, popř. pára. *Ohříváč* je tepelná lázeň, jejíž teplota je udržována na hodnotě  $T_1$  a od níž pracovní látka během cyklu přijímá teplo  $Q_1$ . *Chladič* je tepelná lázeň s teplotou udržovanou na hodnotě  $T_2 < T_1$  a jíž pracovní látka během cyklu předává teplo  $Q'_2$ . Ohříváč i chladič představují tedy tepelné lázně s velkou tepelnou kapacitou, aby přijímáním a odevzdáváním tepla se jejich teploty prakticky neměnily. Schematické znázornění pracovní látky mezi ohříváčem a chladičem je na obr. 4–3.

## 4.2 Carnotův (ideální) kruhový děj

Problémy přeměny vnitřní energie v energii mechanickou se zabýval francouzský inženýr S. CARNOT. Řešil otázku, za jakých podmínek může mít periodicky pracující tepelný motor největší účinnost jednoho cyklu. Aby výsledky nebyly ovlivněny různými technickými nedostatky, předpokládal Carnot ideální motor, který nemá tření a tepelné ztráty a pracuje s látkou stálé hmotnosti. Carnot také správně usoudil, že má-li takový motor pracovat s maximální účinností, musí všechny tepelné děje tvořící cyklus probíhat vratně. Pracovní látka tedy prochází kruhovým vratným dějem.

*Carnotův kruhový děj* se skládá ze dvou izotermických a ze dvou adiabatických dějů tvořících čtyři dílčí vratné děje. Odvodíme účinnost tohoto děje. Přitom budeme předpokládat, že pracovní látkou je ideální plyn uzavřený ve válci s pohyblivým pístem (obr. 4–1). Stěny válce i píst jsou vyrobeny z materiálu, který je ideálním tepelným izolantem (na obrázku šrafováno). Naopak dno válce je zhotoveno z ideálního tepelného vodiče (na obrázku vyznačeno plně), aby mohlo zprostředkovat dokonalou tepelnou výměnu vedením, a sice mezi plynem a ohříváčem O, popřípadě chladičem Ch. K uskutečnění adiabatického děje se dno válce dá zvenčí zakrýt dokonalou tepelnou vložkou TV.



Při odvození účinnosti Carnotova cyklu probereme postupně čtyři děje na sebe navzájem navazující a probíhající s ideálním plynem stálého látkového množství  $n$ . Jednotlivé děje znázorníme v pracovním diagramu  $p, V$  – obr. 4–4. Vyjdeme ze stavu znázorněného v diagramu bodem A.

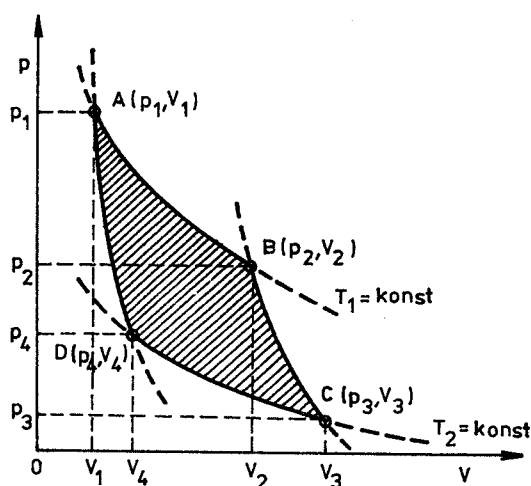
a) *Izotermická expanze*

Plyn má počáteční objem  $V_1$ , tlak  $p_1$  a termodynamickou teplotu  $T_1$ , která je rovna teplotě ohřivače. Dno válce s plynem uvedeme do styku s ohřivačem. Izotermickou expanzí  $A \rightarrow B$  přejde plyn do stavu B, čímž zvětší svůj objem na hodnotu  $V_2$  a sníží tlak na hodnotu  $p_2$  při nezměněné teplotě  $T_1$ . Plyn odebere ohřivači teplo  $Q_1$  a vykoná práci  $W'_1$ , přičemž podle vztahů (3.33) a (3.35) platí

$$Q_1 = W'_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (a)$$

b) *Adiabatická expanze*

Odstraníme ohřivač a válec s plynem tepelně izolujeme vsunutím izolační vložky k jeho dnu. Adiabatickou expanzí ( $B \rightarrow C$ ) přejde plyn do stavu zobrazeného bodem C. Děj proběhne tak, že plyn zvětšuje svůj objem až na hodnotu  $V_3$ , sníží



Obr. 4-4

tlak na hodnotu  $p_3$  a ochladí se na teplotu  $T_2$  chladiče. Plyn koná práci  $W'_2$  na úkor své vnitřní energie, přičemž podle prvního termodynamického zákona (při  $Q = 0$ ) a užitím vztahu (3.24a) platí

$$W'_2 = C_V(T_1 - T_2). \quad (b)$$

Mezi veličinami  $T_1$ ,  $V_2$ ,  $T_2$  a  $V_3$  platí podle (3.38)

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}. \quad (b')$$

c) *Izotermická komprese*

Odstraníme izolační vložku a dno válce s plynem uvedeme do styku s chladičem teploty  $T_2$ . Plyn izotermicky stlačujeme při této teplotě až do stavu znázorněného bodem D. Plyn odevzdá chladiči teplo  $Q'_2$ , jeho objem se zmenší z  $V_3$  na  $V_4$  a tlak vzroste z hodnoty  $p_3$  na hodnotu  $p_4$ . Vynaložená práce  $W_3$  vnějších sil je dána podle (3.35) a (3.33) vztahem

$$Q'_2 = W_3 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}, \quad (c)$$

přičemž respektujeme dohodnuté symboliky čárkovaných a nečárkovaných veličin  $W$  a  $Q$ .

d) *Adiabatická komprese*

Odstraníme chladič a dno válce s plynem tepelně izolujeme vsunutím izolační vložky. Plyn adiabatickou kompresí ( $D \rightarrow A$ ) převedeme do počátečního stavu A. Touto kompresí se zmenší objem plynu z  $V_4$  na  $V_1$ , tlak se zvýší z  $p_3$  na  $p_1$  a teplota vzroste na teplotu ohřivače  $T_1$ . Cyklus je uzavřen. Práce  $W_4$  vnějších sil je dána vztahem

$$W_4 = C_V(T_1 - T_2). \quad (d)$$

Mezi veličinami  $T_2$ ,  $V_4$ ,  $T_1$ ,  $V_1$  platí Poissonův zákon ve tvaru (3.38), takže

$$T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}. \quad (d')$$

Nyní provedeme energetickou bilanci celého cyklu. Celkovou práci  $W'$  vykonanou plynem vyjádříme vztahem

$$W' = W'_1 + W'_2 - W_3 - W_4$$

a dosazením vztahů (a) až (d) dostaneme

$$\begin{aligned} W' &= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_1 - T_2) - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} - C_V(T_1 - T_2) = \\ &= nR \left( T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \right). \end{aligned} \quad (e)$$

Z podmínek (b') a (d') dostaneme po jednoduché úpravě vztah pro objemy

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (f)$$

který ukazuje, že poměr, v němž plyn při izotermické expanzi svůj objem

zvětšuje, je týž, v jakém jej zmenšuje při izotermické kompresi. Dosadíme-li podmínku (f) do vztahu (e), dostaneme

$$W' = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.3)$$

Protože  $T_1 > T_2$  a  $V_2 > V_1$ , je také  $W' > 0$ . Tím rovnice (4.3) dokazuje, že Carnotův kruhový děj končí pracovním ziskem. Tento pracovní zisk je vyjádřen hodnotou vykonané práce  $W'$ , pro kterou platí vztah (4.3). Graficky je tato hodnota znázorněna obsahem vyšrafované plochy  $ABCD$  na obr. 4-4.

Dosadíme-li vztahy (4.3) a (a) do vztahu (4.2), dostaneme po úpravě vztah pro účinnost  $\eta_c$  Carnotova cyklu

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.4)$$

Účinnost Carnotova cyklu závisí pouze na teplotách ohříváče a chladiče a je vždy menší než 1 (než 100 %). Představuje maximální účinnost, které může tepelný motor pracující mezi lázněmi o teplotách  $T_1$  a  $T_2$  dosáhnout.

*Poznámka.* Aby  $\eta_c = 1$ , musela by teplota chladiče být  $T_2 = 0$  K. To je však podle třetího termodynamického zákona (viz čl. 4.8) vyloučeno.

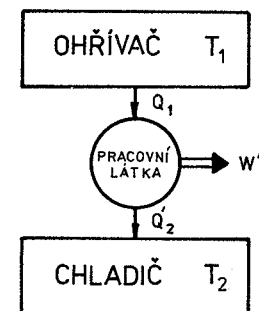
Vztah pro účinnost Carnotova cyklu byl rozšířen i na všechny ostatní druhy ideálních kruhových dějů. Účinnost reálných kruhových dějů (reálných tepelných motorů) je vždy značně menší než  $\eta_c$  (viz čl. 4.3) vzhledem k nevratnosti cyklů běžně používaných tepelných motorů. Má-li např. přehřátá vodní pára vstupující do trysek parní turbíny teplotu 800 K a pára vystupující teplotu 300 K, je  $\eta = 500/800 \approx 0,62$ , tj. 62 %. Pro nevratnost dějů probíhajících v turbíně a vzhledem k dalším ztrátám energie se dosahuje účinnosti poloviční, tj. na uvedeném příkladě asi 30 %. Je zřejmé, že reálný tepelný motor bude dokonalejší, čím menší bude rozdíl mezi skutečně naměřenou účinností a účinností Carnotova cyklu mezi týmiž teplotami a vypočtenou podle vztahu (4.4)

### 4.3 Druhý termodynamický zákon

První termodynamický zákon vyjadřující princip zachování energie (viz čl. 3.2) vylučuje existenci perpetua mobile prvního druhu – zařízení, které by trvale získávalo mechanickou energii, aniž by k tomu spotřebovalo ekvivalentně jiný druh energie. Podle prvního termodynamického zákona však není vyloučena možnost existence periodicky pracujícího stroje, který by veškeré teplo  $Q$  odebrané z ohříváče využil k vykonání práce  $W' = Q$ . Výsledek Carnotova ideálního

kruhového děje však ukazuje, že vykonává práce  $W'$  pracovní látky v důsledku přijetí tepla  $Q_1$  od ohříváče je nutně doprovázena odevzdáním tepla  $Q_2' < Q_1$  do chladnější lázně. K získání práce je bezpodmínečně nutná existence dvou lázní různých teplot. Schematicky je tato skutečnost znázorněna na obr. 4-3. Podobně každý jiný tepelný motor pracuje v podstatě jako motor s Carnotovým cyklem. Přijímá teplo od teplejších těles, část z něho transformuje v práci a zbytek předává chladnějším tělesům.

Uvažme nyní Carnotův kruhový děj v obráceném směru, než jsme uvažovali v čl. 4.2. Tento obrácený (nepřímý) Carnotův cyklus můžeme sledovat z obr. 4-4. Vydeme z počátečního stavu znázorněného bodem  $A$ . Plyn adiabaticky expanduje ( $A \rightarrow D$ ), až jeho teplota klesne z  $T_1$  na  $T_2$  (stav  $D$ ). Při teplotě  $T_2$  plyn izotermicky expanduje ( $D \rightarrow C$ ) a přitom odebere z chladiče teplo  $Q_2$ . Ze stavu  $C$  do stavu  $B$  je plyn adiabaticky stlačován vnějšími silami, přičemž jeho teplota vzroste z  $T_2$  na  $T_1$ . Cyklus se uzavře izotermickou kompresí ( $B \rightarrow A$ ), při níž plyn odevzdá teplejší lázni teplo  $Q_1'$ .



Obr. 4-5

Výpočty energetické bilance jsou obdobné jako při přímém cyklu. Výsledkem je poznatek, že plyn odebírá z chladiče teplo  $Q_2$ , z vnějšku je na něm vykonána práce  $W$  a ohříváči odevzdá teplo  $Q_1'$  (obr. 4-5), při čemž platí

$$Q_2 + W = Q_1'.$$

Na tomto principu jsou založeny chladicí motory. Podstatné však je to, že převod tepla z chladnější lázně do lázně teplejší je možný jen vykonáním vnější práce.

Užitečný by byl stroj, který by realizoval transformaci  $Q_2 = Q_1'$ . Ale ani tato možnost, jak jsme viděli, není reálná a zkušenosti to plně potvrzují.

Princip vratného Carnotova cyklického děje představuje přechod od prvního termodynamického zákona k *druhému termodynamickému zákonu*. Lze ho vyslovit různě:

Clausiova formulace z roku 1850 (*Clausiiův princip*):

*Teplo nemůže samovolně přejít z tělesa studenějšího na těleso teplejší.*

Kelvinova formulace (z roku 1851):

Je nemožné získat ze soustavy neživých látek kruhovým dějem práci jen tím způsobem, že by se nějaká látka ochlazovala na teplotu nižší než je teplota nejstudenějšího místa v okolí.

THOMPSON a PLANCK zevšeobecnilí poznatek o ideálním Carnotově kruhovém ději a formulovali druhý termodynamický zákon takto (*Thompsonův princip*):

*Není možné sestavit periodicky pracující stroj, který by nezpůsoboval nic jiného, než že by trvale ochlazoval zvolenou tepelnou lázeň a konal rovnocennou práci.*

W. OSTWALD (Němec, 1853–1932) takový stroj nazval perpetuum mobile druhého druhu, a tak formuloval druhý termodynamický zákon krátce výrokem:

*Není možné sestavit perpetuum mobile druhého druhu.*

Ostwaldova formulace tedy vylučuje existenci zařízení, které by trvale získávalo mechanickou energii pouhým ochlazováním jediné lázně. Takové zařízení by bylo nesmírně užitečné, neboť by např. dovolovalo získávat mechanickou energii z nesmírně mohutných tepelných zdrojů Země, jakými jsou vody oceánů nebo zemská pevnina. Nelze ho však realizovat.

Všechny uvedené formulace druhého termodynamického zákona jsou rovnocenné. Snadno lze ukázat, že neplatí-li jedna z nich, nemohou platit ani ostatní. Každá z formulací je plně potvrzována skutečností pro soustavy tvořené velkým počtem částic.

*Poznámka:* Teplo odevzdané chladiči se sice „neztrácí“, je však nevyužitelné v daném tepelném motoru. V tomto smyslu se někdy používá termínů *tepelný odpad*, *tepelná degradace*. Obdobně je tomu i při všech nevratných procesech (tření, odpor prostředí apod.). Z hlediska využitelnosti je vnitřní energie nejméně hodnotný druh energie. Všechny jiné druhy energie mohou být zcela přeměněny ve vnitřní energii. Naproti tomu lze jen zčásti měnit vnitřní energii v jiný druh energie.

Z druhého termodynamického zákona vyplývají dvě Carnotovy věty týkající se účinnosti Carnotových cyklů.

1. První věta Carnotova: *Účinnosti všech vratných Carnotových cyklů pracujících s týmiž lázněmi jsou stejné a závisí jen na teplotách obou lázní.*

2. Druhá Carnotova věta: *Účinnost libovolného nevratného Carnotova cyklu není nikdy větší než účinnost Carnotova cyklu vratného, který pracuje mezi týmiž teplotami jako cyklus nevratný.*

#### 4.4 Termodynamická teplotní stupnice

Vztahu (4.4) pro účinnost vratného Carnotova cyklu pracujícího mezi ohřívacem teploty  $T_1$  a chladičem teploty  $T_2$  a vztahu (4.2) lze využít k definici termodynamické teplotní stupnice. Platí

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

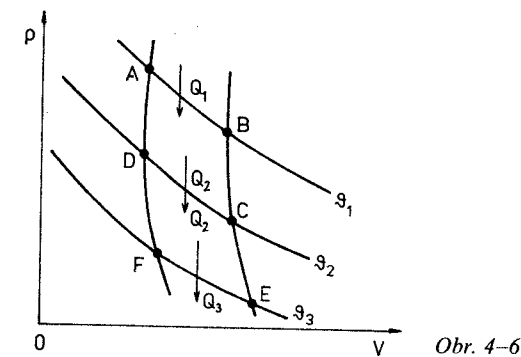
neboli

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4.5)$$

Podíl tepla  $Q_1$  odňatého teplejší lázni teploty  $T_1$  a tepla  $Q_2$  odevzdaného lázni chladnější teploty  $T_2$  musí tedy být funkcí teploty, takže lze napsat

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2). \quad (4.6)$$

Zvolme dva vratné Carnotovy cykly se společnou izotermou  $\vartheta_2$  (obr. 4–6). První z těchto cyklů ABCD pracuje mezi teplotami  $\vartheta_1, \vartheta_2$ , druhý DCEF mezi teplotami  $\vartheta_2, \vartheta_3$ . Uvedené teploty, jak vyplývá z obr. 4–6, splňují nerovnost  $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$ .



Obr. 4–6

Pokud platí pro uvažované cykly, že teplo  $Q_2$  předané cyklem ABCD lázni teploty  $\vartheta_2$  se rovná teplu, které cyklus DCEF této lázni odebere, lze oba cykly nahradit třetím cyklem ABEF pracujícím mezi teplotami  $\vartheta_1, \vartheta_3$ .

V souladu s rovnicí (4.6) můžeme pro všechny tři cykly psát vztahy

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_2} &= f(\vartheta_1, \vartheta_2); \\ \frac{Q_2}{Q_3} &= f(\vartheta_2, \vartheta_3); \\ \frac{Q_1}{Q_3} &= f(\vartheta_1, \vartheta_3); \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

Ze soustavy rovnic (4.7) vyplývá, že

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}. \quad (4.8)$$

Vzhledem k nezávislosti pravé strany této rovnice na veličině  $\vartheta_3$  můžeme rovnici (4.8) přepsat s použitím rovnice (4.7) a zavedením funkce  $\varphi$  do tvaru

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\varphi(\vartheta_1)}{\varphi(\vartheta_2)} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4.9)$$

Funkci  $\varphi(\vartheta)$  vyjádřil W. THOMSON (lord KELVIN, 1824–1907) pomocí vztahu

$$\varphi(\vartheta) = a\vartheta \quad (4.10)$$

v němž funkci  $a\vartheta$  prohlásil přímo za termodynamickou teplotu  $T$ . Veličina  $a$  je kladná konstanta, která se stanoví tak, že některé význačné teploty se přidělí určitá hodnota (např. trojného bodu vody, 273,16 K). Vyjádříme-li funkci  $\varphi(\vartheta)$  podle rovnice (4.10), přejde rovnice (4.9) na tvar uvedený na začátku tohoto článku, tj.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

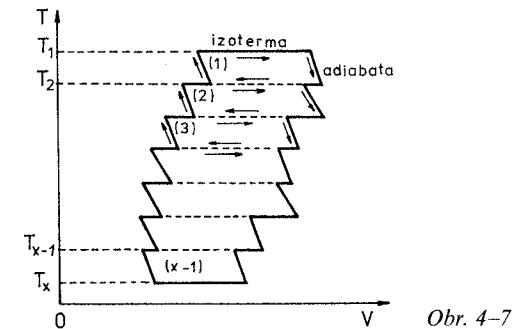
V takto definované termodynamické teplotní stupnici jsou ve shodě s rovnicí (4.9) teploty lázní, mezi nimiž se koná vratný Carnotův cyklus, ve stejném poměru jako tepla vyměňovaná oběma lázněmi. Je-li známa teplota jedné lázně (resp. stanovena definitivně), můžeme teplotu lázně druhé určit na základě kalorimetrického měření podle rovnice (4.5) z poměru tepla odebraného teplejší lázni a tepla předaného lázni chladnější. Termodynamická teplota takto určená nezávisí na teplotoměrné látce, kterou je v tomto případě pracovní látka konající Carnotův cyklus. Nulový bod termodynamické teplotní stupnice je stanoven teplotou chladnější lázně v tom případě, kdyby Carnotův cyklus probíhal se stoprocentní účinností ( $\eta = 1$ , jestliže  $T_2 = 0$  K).

Pro praktickou realizaci termodynamické teplotní stupnice užitím vztahu (4.5) se užívá postupů podle *Mezinárodní termodynamické teplotní stupnice 1968* (viz např. fyzikální tabulky). O této stupnici také pojednáme v čl. 7.9.

#### 4.5 Matematická formulace druhého termodynamického zákona

Termodynamická soustava konající Carnotův cykl může přicházet do styku s libovolným počtem lázní. Předpokládejme, že máme  $x$  lázní, jejichž termodynamické teploty jsou  $T_1, T_2, \dots, T_x$ . Tepla, která tyto lázně se soustavou vyměňují, označme  $Q_1, Q_2, \dots, Q_x$ . Pro jednoduchost zápisu budeme tepla  $Q_i$  brát s kladným znaménkem, jestliže soustava teplo přijímá, a se znaménkem záporným, jestliže je odevzdává lázni teploty  $T_i$ .

Nechť soustava koná cyklický děj, složený z  $(x - 1)$  Carnotových cyklů probíhajících mezi teplotami  $T_1, T_2; T_2, T_3; \dots; T_{x-1}, T_x$ . Z obr. 4–7 je zřejmé, že výsledný cyklický děj se realizuje lomenou čarou (na obrázku vyznačeno plně), skládající se z krátkých úseků izoterm a adiabat.



Uplatníme-li pro jednotlivé cykly vztah (4.5) při respektování znaménkové konvence, dostaneme postupně vztahy

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{-Q_2}{T_2}; \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-Q_3}{T_3}; \quad \dots; \quad \frac{Q_{x-1}}{T_{x-1}} = \frac{-Q_x}{T_x}$$

Připojíme-li k těmto výrazům ještě vztah  $Q_1/T_1 = -Q_x/T_x$  charakterizující výsledný cyklický děj a sečteme-li všechny uvedené vztahy, dostaneme po úpravě vztah

$$\sum_{i=1}^x \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (4.11)$$

v němž  $Q_i$  značí teplo, které si při teplotě  $T_i$  vyměňuje soustava s  $i$ -tou lázní a které může být jak kladné, tak i záporné.

Při odvození vztahu (4.11) jsme nebrali v úvahu změnu teploty lázni při výměně tepla se soustavou. Ke změnám teploty musí docházet vždy, není-li tepelná kapacita lázni nekonečně velká. Nepřesnost, která vlivem konečné tepelné kapacity vznikne, můžeme odstranit tím, že cyklický děj rozdělíme na libovolně malé kroky. V tomto případě přijme soustava při styku s lázni (nebo přesněji řečeno s místem) o teplotě  $T$  libovolně malé teplo  $\delta Q$ , přičemž teplotní rozdíl způsobené konečnou tepelnou kapacitou budou zanedbatelně malé. Abychom vyjádřili, že jde o teplo nekonečně malé a o spojité proměnnou teplotu, musíme ve výrazu (4.11) zaměnit součet za integrál po uzavřené cestě (křivkový integrál). Pro vratný děj tak dostáváme vztah

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.12)$$

Symbolem  $T$  je označena teplota místa, z něhož soustava přijímá kladné teplo  $\delta Q$  nebo jemuž odevzdává záporné teplo  $-\delta Q$ . U vratných dějů je mezi teplotou těchto míst a teplotou soustavy jen zanedbatelně malý rozdíl, a proto i zanedbatelně malá odchylka od rovnovážného stavu, což je nutnou podmínkou vratnosti termodynamického děje. Teplota  $T$  v rovnici (4.12) může tedy znamenat zároveň i teplotu soustavy. Pro nevratný děj platí vztah

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \quad (4.13)$$

Výrazy (4.12) a (4.13) představují obecnou *matematickou formulaci druhého termodynamického zákona*. Vycházejí z Thompsonova principu, ale také obráceně, Thompsonův princip z nich vyplývá. Poněvadž není možné, aby v obou výrazech byla všechna tepla  $\delta Q$  kladná, nemůže soustava konající obecný cyklický děj teplo od vnějších těles jenom přijímat, ale musí je některým z nich rovněž odevzdávat. To je ve shodě s principem Thompsonovým, podle něhož není možné periodicky získat práci cyklickým dějem tak, že by soustava teplo jen přijímala a konala ekvivalentní práci.

Ze vztahů (4.12) a (4.13) vyplývá i princip Clausiův. Uvažujme o jednoduchém cyklickém ději, při němž by se přeneslo teplo  $Q$  z lázně o teplotě  $T_1$  do lázně teploty  $T_2$ . Protože jde o dvě lázně, dostaneme po úpravě

$$Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0.$$

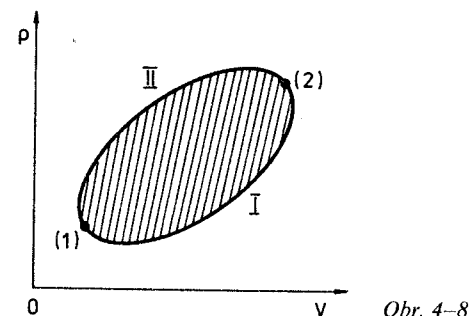
Vzhledem k tomu, že  $Q$  je v tomto výrazu kladné, musí být  $T_1 \geq T_2$ . To souhlasí s principem Clausiovým, že teplo nemůže samovolně přejít z tělesa studenějšího na těleso teplejší (viz čl. 4.3).

#### 4.6 Entropie

Matematické formulace druhého termodynamického zákona pro vratné děje využijeme k zavedení další funkce. Zvolme v průběhu cyklického děje podle obr. 4-8 dva stavy (1) a (2). Probíhá-li děj ze stavu (1) cestou I do stavu (2) a ze stavu (2) cestou II zpět do stavu (1), a je-li na obou cestách děj vratný, platí

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(21)} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Obrátíme-li u druhého integrálu meze, dostaneme, že



Obr. 4-8

$$\int_{(12)} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

a odtud

$$\int_{(12)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.19)$$

Tento vztah dokazuje, že hodnota integrálu z  $\delta Q/T$  při vratné změně ze stavu (1) do stavu (2) není závislá na cestě, po níž děj probíhá, ale závisí pouze na obou stavech soustavy. V této souvislosti zavádíme *stavovou funkci S*, zvanou *entropie*. Její přírůstek při vratném ději je definován vztahem

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.13)$$

Přejde-li soustava po libovolné vratné cestě ze stavu (1) do stavu (2), činí změna entropie

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.14)$$

kde  $S_1$  je hodnota entropie ve stavu (1),  $S_2$  hodnota entropie ve stavu (2).

Pro vratný cyklický děj je změna entropie (po libovolné uzavřené křivce)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = \int_{(12)} dS + \int_{(21)} dS = (S_2 - S_1) + (S_1 - S_2) = 0,$$

tj.

$$\oint dS = 0. \quad (4.15)$$

Kdykoliv se integrál libovolného výrazu vzaty po uzavřené křivce rovná nule, je výraz za integračním znakem totálním diferenciálem nějaké stavové funkce. V souladu s tím je výraz  $\delta Q/T$  totálním diferenciálem entropie, přestože  $\delta Q$  samo, jak jsme poznali v čl. 3.2, totálním diferenciálem není. Stává se jím teprve vynásobením integračním faktorem  $1/T$ .

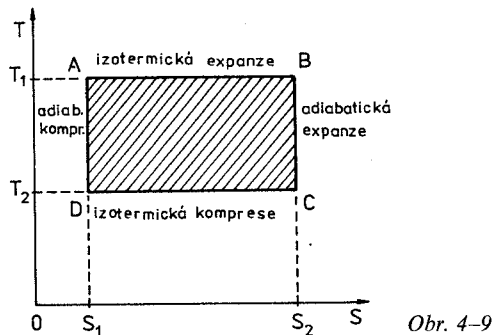
Podobně jako vnitřní energii je možno i entropii určit až na aditivní integrační konstantu. Entropie je dána vztahem

$$S = \int_{(c)} \frac{\delta Q}{T} + S_0. \quad (4.16)$$

v němž  $S_0$  je konstanta, představující hodnotu entropie v základním stavu, tj. při teplotě  $T_0 = 0$  K. Konstantu  $S_0$  je možno zvolit libovolně. Jak ukázal Planck, nejvýhodnější je pro ni hodnota nulová (viz dále čl. 4.8).

Entropie je právě tak jako vnitřní energie aditivní funkcí. To znamená, že se entropie soustavy složené z několika částí rovná součtu entropií těchto částí.

Entropie má pro druhý termodynamický zákon stejný význam jako vnitřní energie pro první termodynamický zákon. Obě tyto stavové funkce zůstávají konstantní u izolovaných soustav. Zatímco vnitřní energie se nemění, je-li soustava izolovaná a uzavřená, entropie zůstává konstantní při vratných změnách adiabatických. Proto vratné adiabatické děje jsou z hlediska entropie izentropické (izoentropické). Této vlastnosti entropie užíváme s výhodou ke grafickému znázornění vratných cyklických dějů v tzv. *tepelných diagramech*. Jimi rozumíme diagramy v proměnných entropie, teplota –  $S$ ,  $T$ . V těchto diagramech jsou izotermy a adiabaty přímky rovnoběžné s osami souřadnic (obr. 4–9). Izotermic-



Obr. 4–9

ká expanze je spojena s růstem entropie ( $S_2 > S_1$ ), izotermická komprese s jejím poklesem. Adiabatické změny probíhají izentropicky, a to tak, že při expanzi teplota soustavy klesá ( $T_2 < T_1$ ), při kompresi roste. Zatímco diagram  $p$ ,  $V$  udává obsahem uzavřené plochy práci  $W'$ , vykonanou při cyklickém ději po vyznačené cestě, v diagramu  $T$ ,  $S$  je obsah uzavřené plochy rovný teplu

$Q_1 - Q_2$ , které soustava získá při cyklickém ději. V obou případech mají však veličiny  $p dV$  a  $T dS$  jednotku energie.

Vyjádříme-li v matematickém zápisu prvního termodynamického zákona (3.21) diferenciál  $\delta Q$  pomocí definičního vztahu (4.13) výrazem  $T dS$ , dostaneme pro libovolně malou vratnou změnu soustavy, u níž nedochází ke konání jiné práce než objemové ( $p dV$ ), *základní termodynamický vztah*

$$dU = T dS - p dV. \quad (4.17)$$

Tento vztah představuje *spojení prvního a druhého termodynamického zákona*.

Prozkoumejme nyní změnu entropie, k níž dochází při stavových změnách ideálního plynu. Aplikace na ideální plyn je zvlášť jednoduchá, neboť jeho vnitřní energie je pouze funkcí teploty a nezávisí na jeho objemu, takže  $dU = C_V dT$  (viz vztah (3.23)). Pro infinitezimální vratnou stavovou změnu ideálního plynu platí ve shodě se vztahem (3.21)

$$\delta Q = dU + p dV = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV,$$

když jsme za  $p$  dosadili podle stavové rovnice (2.16). Z uvedené rovnice vychází pro libovolně malou změnu entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Konečná změna entropie ideálního plynu po přechodu ze stavu (1) do stavu (2) je dána vztahem

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

který za předpokladu, že  $C_V$  není funkcí teploty, má tvar

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Mění-li se teplota plynu izochoricky ( $V = \text{konst.}$ ), je změna entropie

$$(\Delta S)_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Např. pro jednoatomový ideální plyn (helium, argon, apod.) při izochorické změně mezi teplotami 200 °C a 0 °C činí změna entropie pro  $n = 1$  mol

$$(\Delta S_m)_V = 12,47 \cdot \ln \frac{473}{273} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \doteq 6,85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

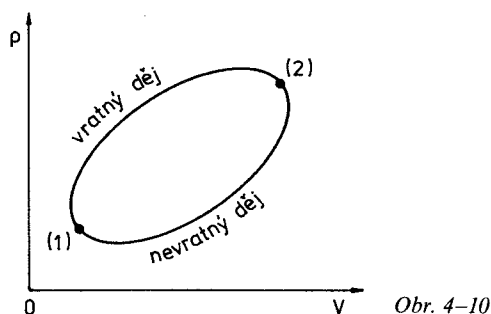
Expanduje-li ideální plyn izotermicky ( $T = \text{konst.}$ ) např. na dvojnásobek svého objemu, změní podle výše uvedeného vztahu svou entropii o hodnotu ( $n = 1$  mol)

$$(\Delta S_m)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \doteq 5,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Při nevratném cyklickém ději, tj. při cyklu, jehož aspoň jedna část je nevratná, je podle (4.13)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

V tomto výrazu, zvaném *Clausiova nerovnost*, neznamena  $T$  teplotu soustavy, nýbrž teplotu lázně, s níž si soustava vyměňuje teplo. Pouze u vratných cyklických dějů je teplota  $T$  lázně totožná s teplotou soustavy.



Uvažujme o cyklickém ději, při němž soustava přejde ze stavu (1) nevratnou změnou do stavu (2) a z něho vratnou změnou zpět do stavu (1), obr. 4-10. Tento cyklický děj je jako celek nevratný a podle nerovnosti (4.13) platí pro něj

$$(\text{nevr.}) \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T} + (\text{vr.}) \int_{(21)} \frac{\delta Q}{T} < 0,$$

a po záměně mezí u druhého integrálu a jednoduché úpravě dostaneme

$$(\text{nevr.}) \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T} < (\text{vr.}) \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T}.$$

Poněvadž integrál po vratné cestě je podle rovnice (4.14) roven změně entropie  $\Delta S = S_2 - S_1$ , platí při nevratných změnách nerovnost

$$S_2 - S_1 > (\text{nevr.}) \int_{(12)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.18)$$

V tepelně izolovaných soustavách, v nichž je zabráněno tepelné výměně s okolím, přejde nerovnost (4.18) v nerovnost

$$S_2 - S_1 > 0, \quad \text{čili } S_2 > S_1 \quad (4.19)$$

vyjadřující *princip růstu entropie*: *Jestliže probíhá v tepelně izolované soustavě jakýkoliv nevratný děj, entropie soustavy roste. Konstantní zůstává jen tehdy, když děj v uvažované soustavě probíhá vratně.* Mohou tedy v tepelně izolované soustavě probíhat jen takové děje, při nichž entropie soustavy neklesá.

V souvislosti s principem růstu entropie uvažujme o adiabaticky izolované soustavě, která není ve stavu termodynamické rovnováhy a má na různých místech různou teplotu a různý tlak. Různé teploty nebo tlaky se samovolně vyrovnávají a v soustavě probíhají nevratné děje, jež jsou doprovázeny růstem entropie soustavy. Entropie soustavy roste tak dlouho, dokud nevratné děje spojené s vyrovnáváním teploty a tlaku neskončí a soustava nepřejde do rovnovážného stavu. Stav rovnováhy adiabaticky izolované soustavy se tedy vyznačuje tím, že entropie soustavy dosahuje při něm maximální hodnoty. Protože není možné, aby rovnovážný stav přešel sám od sebe do stavu nerovnovážného, nemůže entropie klesat. Podrobněji viz čl. 5.9.

#### 4.7 Volná energie a volná entalpie

*Volná energie*, zvaná také *Helmholtzova energie* nebo *Helmholtzova funkce*, je termodynamická funkce definovaná vztahem

$$F = U - TS. \quad (4.20)$$

Její úplný diferenciál je

$$dF = dU - T dS - S dT.$$

V případě vratných změn je podle definičního vztahu (4.13)  $T dS = \delta Q$ , a protože podle prvního termodynamického zákona je  $\delta Q = dU + \delta W'$ , platí pro změnu volné energie

$$dF = -\delta W' - S dT. \quad (4.21)$$

Jde-li o vratnou změnu izotermickou ( $T = \text{konst.}$ ), je elementární práce vykonaná soustavou rovna

$$\delta W' = -(dF)_T. \quad (4.22)$$

Podle vztahu (4.22) je práce, kterou soustava při vratné izotermické změně vykoná, rovna úbytku volné energie. Volná energie představuje tedy tu část energie soustavy, která se za dané teploty spotřebuje na práci vykonanou touto soustavou.

Nemůže-li soustava konat jinou práci než práci objemovou ( $\delta W' = p dV$ ), bude za konstantních hodnot  $T$  a  $V$  ve shodě s rovnicí (4.21)

$$(dF)_{TV} = 0.$$

*Volná entalpie*, zvaná též *Gibbsova energie*, *Gibbsova funkce* nebo *Gibbsův termodynamický potenciál*, má význam zejména při změně skupenství látek probíhajících za stálého tlaku a za stálé teploty. Volná entalpie je definována vztahem

$$G = H - TS, \quad (4.23)$$

v němž  $H = U + pV$  značí entalpii (viz vztah (3.28)). Úplný diferenciál volné entalpie je

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT.$$

Dosadíme-li  $dU = \delta Q - p dV$  a za předpokladu, že stavová změna je vratná,  $\delta Q = T dS$ , dostaneme pro změnu volné entalpie vztah

$$dG = V dp - S dT. \quad (4.24)$$

Při změnách skupenství a při všech vratných změnách probíhajících za stálého tlaku a teploty ( $p = \text{konst.}$ ,  $T = \text{konst.}$ ) je

$$(dG)_{p,T} = 0. \quad (4.25)$$

*Při změnách skupenství látek se volná entalpie nemění.* Má tedy táž látka při dvou různých skupenstvích, jež jsou spolu v rovnováze, stejnou volnou entalpii.

Definice stavových funkcí spolu s jejich diferenciály jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce:

Stavová funkce	Definice	Diferenciál stavové funkce
vnitřní energie	$U = H - pV$	$dU = T dS - p dV$
entalpie	$H = U + pV$	$dH = T dS - V dp$
volná energie	$F = U - TS$	$dF = -S dT - p dV$
volná entalpie	$G = H - TS$	$dG = -S dT + V dp$

#### 4.8 Třetí termodynamický zákon

*Třetí termodynamický zákon* se týká termodynamických stavových funkcí a vlastností látek za teplot blízkých 0 K. Podle druhého termodynamického zákona lze stanovit jen změny entropie, její absolutní hodnotu však zjistit nedovedeme. Jinak řečeno, entropii můžeme určit až na aditivní konstantu  $S_0$ , představující hodnotu entropie v základním stavu, tj. při teplotě 0 K. Podle W. H. NERNSTA (Němec, 1864–1841) je při libovolném izotermickém ději při teplotě 0 K změna entropie soustavy

$$\Delta S = 0, \quad S = S_0 = \text{konst.} \quad \text{při } T \rightarrow 0 \text{ K} \quad (4.26)$$

nezávislá na změnách jiných stavových veličin. Z toho plyne, že při 0 K se izotermický děj stává současně dějem izentropickým.

Integrační konstantu  $S_0$  ve vztahu (4.16) pro entropii, a tedy ani absolutní hodnotu entropie, volné energie a volné entalpie (viz předchozí tabulku), nelze podle třetího termodynamického zákona určit. Na základě konvence navržené Planckem se tato konstanta klade rovna nule ( $S_0 = 0$ ). Význam třetího termodynamického zákona však nespočívá v tom, zda dovoluje zjistit absolutní hodnotu entropie, ale v tom, že ve shodě s rovnicí (4.26) stanoví její neproměnnost.

Třetí termodynamický zákon se dále týká dosažitelnosti teploty 0 K. I když se již podařilo přiblížit se k teplotám řádově až  $10^{-6}$  K, podrobný rozbor experimentů prováděných v těsném okolí 0 K ukázal, že zkoumanou látku nelze konečným počtem dějů ochladit na teplotu 0 K. Nedosažitelnost této hodnoty ukážeme na příkladu adiabatické demagnetizace vhodné paramagnetické soli v čl. 7.8. Zevšeobecněním různých postupů na libovolné děje při snižování teploty lze vyslovit jednu z formulací *třetího termodynamického zákona*:

*Žadným postupem, ať jakkoli idealizovaným, nelze u žádné soustavy dosáhnout snížení její teploty na hodnotu 0 K konečným počtem operací.*

Důsledkem definičního vztahu (4.26) je, že měrné tepelné kapacity  $c_p$  a  $c_V$  se pro  $T \rightarrow 0$  K rovnají nule. Pro změnu entropie totiž platí (viz vztahy (4.13) a (3.15)), že

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{mc_p dT}{T}, \quad \text{popř. } dS = \frac{mc_V dT}{T}.$$

Aby tyto výrazy pro  $T \rightarrow 0$  K byly rovny nule, musí platit

$$c_p = c_V = 0 \quad \text{pro } T \rightarrow 0 \text{ K}.$$

Kromě měrných tepelných kapacit se při teplotě 0 K rovnají nule i všechny teplotní součinitelé (např. roztažnosti).



## 5 KINETICKÁ TEORIE PLYNU

### 5.1 Model ideálního plynu

V této kapitole budeme vycházet z mikroskopických představ o struktuře látky a pomocí těchto představ budeme interpretovat termodynamické veličiny zavedené fenomenologicky v předchozích kapitolách. Fyzikální disciplína, která se touto interpretací zabývá, se nazývá *statistická fyzika*.

Vycházíme-li z určité představy o mikroskopické struktuře látek, můžeme termodynamickým veličinám a vztahům mezi nimi dát hlubší význam. Lze pak strukturně interpretovat materiálové veličiny, např. měrné tepelné kapacity, dynamickou viskozitu, měrnou tepelnou vodivost apod., a určit i jejich závislost na stavových veličinách (teplotě, tlaku, intenzitě pole atd.).

Termodynamika považuje látku za kontinuum, termodynamické vztahy jsou proto obecně platné pro jakoukoli mikroskopickou strukturu látek. Konkrétní výsledky statistické fyziky jsou spjaty s určitou, zpravidla idealizovanou představou o mikroskopické stavbě látek, a jsou proto platné jen pro konkrétní model spjatý s touto představou. Tato učebnice není určena k tomu, abychom se zabývali problematikou statistické fyziky v plně širší. V 5. kapitole se omezíme na látky v plynném stavu a v dalším výkladu budeme vycházet z modelu ideálního plynu. Toto omezení nás vedlo k tomu, že jsme tuto kapitolu nazvali *kinetická teorie plynu*.

Užití kvantové mechaniky je nutné na submolekulární úrovni, v případě velkých hustot částic nebo při teplotách blízkých teplotě 0 K, kdy se výrazně projevuje diskretnost možných energetických stavů částic. Atom či molekula v plynu však může při translačním pohybu nabývat prakticky libovolné energie. Její energetické spektrum považujeme za spojitě a předpokládáme, že translační pohyb molekul popisuje správně klasická mechanika.

Nechť je plyn uzavřen v nádobě známých vnitřních rozměrů, která je v tepelné rovnováze se svým okolím. Uvažujme, že plyn se skládá s  $N$  identických atomů či molekul, které se neuspořádaně pohybují, vzájemně se srážejí mezi sebou a se stěnami nádoby. V soulase s představou o chování ideálního plynu předpokládáme, že mimo okamžik srážky na sebe částice silově nepůsobí a že objem všech částic je podstatně menší než vnitřní objem nádoby. O srážkách pak předpoklá-

dáme, že jsou dokonale pružné, to znamená, že celková energie částic se při srážce nemění. Při srážkách se mění obecně směr a velikost rychlosti, přičemž žádný směr nemůže být preferován, neboť by došlo k makroskopickému pohybu plynu. Mluvíme proto o *chaotickém pohybu* atomů a molekul.

Tabulka 5-1 Hodnoty veličin charakterizujících plyn

Veličina	Plyn		Veličina	Plyn	
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
hustota molekul $N_V$ ( $10^{25} \text{ m}^{-3}$ )	2,685	2,689	střední rychlost $\bar{v}$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	1 699	425,1
průměr molekuly (z viskozitních měření) $d$ (nm)	0,218	0,296	střední volná dráha $\bar{l}$ (nm)	112,3	64,7
počet srážek za 1 s $\nu$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$1,5 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^9$	doba trvání srážky $\tau$ (s)	$\sim 10^{-13}$	

Je-li vlastní objem molekul podstatně menší než vnitřní objem nádoby, musí být průměrná dráha proběhnutá mezi dvěma po sobě následujícími srážkami podstatně větší než průměr molekuly. Jinak řečeno doba trvání srážky, kdy na sebe molekuly silově působí, bude mnohem kratší, než doba mezi po sobě následujícími srážkami. Mimo okamžik srážky na sebe molekuly silově nepůsobí. Pohybují se tedy převážně přímočaře rovnoměrně, ovšem nejrůznějšími směry a libovolnými rychlostmi. Při srážkách se však směr i velikost rychlosti mění.

Abychom si udělali představu o hodnotách mikroskopických parametrů charakterizujících plyn, uvádíme několik číselných údajů v tabulce 5-1. Údaje se týkají molekul vodíku a kyslíku za normálního tlaku a při teplotě 273 K. Jak se tyto číselné hodnoty stanoví, vysvětlíme v další části učebnice.

Z hlediska klasické mechaniky můžeme považovat plyn za soustavu hmotných bodů. Tvoří-li zkoumanou soustavu  $N$  volných hmotných bodů, má tato soustava  $3N$  stupňů volnosti. Pohyb těchto hmotných bodů popisuje  $3N$  rovnic, které udávají polohu každého z hmotných bodů v libovolném časovém okamžiku. Tento popis může být použitelný, skládá-li se soustava jen z relativně malého počtu (řádově  $10^0$ ) hmotných bodů. V plynu o objemu  $1 \text{ cm}^3$  je za normálních podmínek  $10^{19}$  částic. Už jen provedení soupisu příslušného počtu pohybových rovnic pro takto malý objem by byl nerealizovatelný úkol. Výsledek by byl typickým příkladem nadbytečných informací, které by vyžadovaly další zpracování, aby mohly být užitečné. Zajímají nás výroky o celé soustavě a nikoliv

o chování jednotlivých částic. Potřebujeme informace jaká je např. průměrná rychlost částic, jaký relativní počet částic má rychlost ze zvoleného intervalu rychlostí, nebo jaká je velikost průměrné síly, kterou částice působí na stěnu.

Vysvětlíme postup, který umožňuje vyhodnotit vlastnosti souboru obsahujícího extrémně velký počet členů.

Konkrétní číselné údaje o vlastnostech jednoho člena souboru nás neopravňují zobecnit tyto údaje na všechny členy. Naměříme-li, že jeden z občanů naší republiky měří 150 cm, neznamená to, že všichni občané Československa měří též 150 cm. Naměření určité rychlosti vybrané molekuly nás neopravňuje k výroku, že všechny molekuly se pohybují touto rychlostí. Tak jako při antropologickém výzkumu, kontrole součástek vyráběných ve velkých sériích apod. je výhodné použít metod matematické statistiky i na soubor molekul plynu a řadu dalších fyzikálních systémů. Extrémně velký počet částic, který znamená nepřekonatelnou překážku při řešení pohybových rovnic, se stane výhodnou při statistickém zpracování, neboť pravděpodobnostní výrok platí tím přesněji, čím většího souboru částic se týká.

Než budeme pokračovat v dalším fyzikálním výkladu, uděláme v příštím článku krátkou odbočku do počtu pravděpodobnosti.

## 5.2 Základní pojmy z teorie pravděpodobnosti

Řešíme-li srážku dvou ideálně pružných koulí, můžeme jednoznačně říci, jaké budou směry a velikosti jejich rychlostí po srážce. Při stejných počátečních podmínkách, poloze a rychlosti koulí před srážkou, musí nastat vždy stejný výsledek. Tento výsledek nenastane pouze v tom případě, nejsou-li dodrženy podmínky pokusu, například srážka nebude ideálně pružná.

V plynu dochází k nesmírně velkému počtu srážek různých molekul. Při jednom měření můžeme u kterékoliv molekuly naměřit prakticky libovolnou rychlost, jejíž hodnotu nemůžeme před měřením předpovědět. Výsledek tohoto měření považujeme za *náhodný jev*.

Náhodný jev musí mít následující vlastnosti:

- jsou vzájemně neslučitelné, tj. nastal-li jeden výsledek, nemůže zároveň nastat jiný;
- vždy musí nastat alespoň jeden výsledek;
- výsledek nerozkládáme v dané situaci na podrobněji specifikované výsledky.

Některé náhodné jevy mohou nastávat častěji než jiné. Častěji můžeme např. pozorovat jev, při kterém velikost rychlosti molekuly je větší než určitá hodnota  $v$ , než jev, při kterém je velikost rychlosti menší než  $v$ . Cílem teorie pravděpodobnosti je přesně zavést míru pro četnost výskytu náhodných jevů (výsledků náhodných pokusů) a dát pravidla pro manipulaci s těmito mírami.

Představme si, že provádíme velkou sérii  $N$  náhodných pokusů. V této sérii nastane  $i$ -tý náhodný jev například  $N_i$ -krát. *Relativní četností  $i$ -tého náhodného jevu při  $N$  náhodných pokusech nazveme poměr*

$$w_i = \frac{N_i}{N}.$$

Dosahuje-li s rostoucím počtem realizovaných pokusů relativní četnost hodnoty  $w_i$ , nazveme tuto hodnotu *pravděpodobností  $i$ -tého náhodného jevu*. Poslední výrok se zapisuje ve tvaru

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (5.1)$$

Zákonitost, kterou se řídí náhodné jevy, nelze chápat tak, že na základě výpočtů nebo výsledků dříve prováděných pokusů můžeme předpovědět výsledek právě prováděného pokusu. Hodíme-li kostkou třikrát za sebou šestku, nemůžeme usoudit, jestli šestka padne nebo nepadne i při právě prováděném hodu.

Znalost pravděpodobnosti nám umožní stanovit četnost zastoupení jednotlivých výsledků ve velké (teoreticky nekonečně velké) sérii prováděných pokusů.

V řadě případů lze z charakteru prováděného pokusu předem určit tzv. *apriorní pravděpodobnost*. Lze to například určit tehdy, máme-li  $m$  možných výsledků, jejichž četnost výskytu by měla být rovnocenná. Znamená-li  $a$  počet příznivých případů z celkového počtu  $m$  možných, pak pravděpodobnost příznivého výsledku je dána vztahem

$$w = \frac{a}{m}. \quad (5.2)$$

Má-li být ve Sportce vytaženo jedno určité číslo, máme jeden příznivý výsledek vůči 49 možným. Pravděpodobnost tažení tohoto čísla je  $w = 1/49$ . Není-li plyn v silovém poli a je v rovnovážném stavu, musí být jeho hustota konstantní. Pravděpodobnost, že určitá molekula se nachází v prostoru o objemu  $\Delta V$  z celkového objemu  $V$ , je  $w(\Delta V) = \Delta V/V$ .

U fyzikálních pokusů nemusí výsledky nabývat vždy jen diskrétních hodnot. Rychlost molekuly může z hlediska klasické nerelativistické mechaniky nabývat libovolných hodnot. Pak ovšem pravděpodobnost, že rychlost  $v$  má přesně hodnotu  $v_0$  je rovna vždy nule. Nenulová může však být pravděpodobnost  $w(v, v + \Delta v)$ , že rychlost je z intervalu  $(v, v + \Delta v)$ . Pravděpodobnost výskytu rychlosti z tohoto intervalu pak ovšem závisí nejen na velikosti rychlosti  $v$ , ale i na zvolené šířce intervalu  $\Delta v$ . Je proto vhodné zavést *hustotu pravděpodobnosti  $q(v)$*  vztahem

$$q(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{w(v, v + \Delta v)}{\Delta v}. \quad (5.3)$$

Pravděpodobnost, že výsledek pokusu bude z intervalu  $(v, v + \Delta v)$ , lze pomocí hustoty pravděpodobnosti vyjádřit vztahem

$$\Delta w(v) = \varrho(v) \Delta v. \quad (5.4)$$

Zintegrujeme-li předchozí výraz přes všechny možné hodnoty veličiny  $v$ , musí být

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varrho(v) dv = 1, \quad (5.5a)$$

neboť pravděpodobnost, že pokus skončí libovolným možným výsledkem je rovna jedné. Nabývají-li výsledky pokusu jen  $k$  diskrétních hodnot, je předchozímu vztahu ekvivalentní výraz

$$\sum_{i=1}^k w(v_i) = 1. \quad (5.5b)$$

Vztahy (5.5a, b) představují *normovací podmínku* pro hustotu pravděpodobnosti a pravděpodobnost.

Definujme si nyní *nezávislost dvou náhodných pokusů*. Prvý pokus necht' má  $m_1$  možných výsledků  $a_1, a_2, \dots, a_{m_1}$  s pravděpodobnostmi  $p(a_1), p(a_2), \dots, p(a_{m_1})$ , druhý  $m_2$  možných výsledků  $b_1, b_2, \dots, b_{m_2}$  s pravděpodobnostmi  $q(b_1), q(b_2), \dots, q(b_{m_2})$ . Současné provedení obou pokusů je opět náhodným pokusem a má  $m = m_1 \cdot m_2$  možných výsledků, neboť každý výsledek prvního pokusu se může kombinovat s každým výsledkem pokusu druhého. Pokusy jsou nezávislé, pokud pravděpodobnost současného výskytu  $i$ -tého výsledku prvního pokusu a  $j$ -tého výsledku druhého pokusu je rovna

$$w(a_i, b_j) = p(a_i) q(b_j). \quad (5.6)$$

V běžném smyslu chápeme nezávislost jako neexistenci souvislosti mezi prováděnými pokusy, nebo je tato souvislost alespoň zanedbatelná.

Rovnici (5.6) vyjadřující pravidlo o násobení pravděpodobnosti, je možno zobecnit na  $N$  nezávislých pokusů. Pak musí být kombinace prvních dvou pokusů nezávislá na třetím pokuse atd., až kombinace prvních  $N - 1$  pokusů je nezávislá na  $N$ -tém pokuse.

Znalost pravděpodobností jednotlivých výsledků dává sice úplný, avšak komplikovaný obraz o náhodné veličině. Je proto účelné zavést několik málo číselných charakteristik. Nejběžnější charakteristikou náhodné veličiny  $x$  je její *střední hodnota*  $\bar{x}$ . Představuje aritmetický střed výsledků a je definována limitou

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^k x_i N_i}{N},$$

ve které znamená  $N_i$  četnost výskytu  $x_i$  při  $N$  pokusech. Přihlédneme-li k definici pravděpodobnosti výsledku (5.1), můžeme předchozí výraz přepsat na tvar

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^k x_i w_i. \quad (5.7a)$$

Aritmetický průměr výsledků se při rostoucím počtu pokusů ustaluje kolem střední hodnoty  $\bar{x}$ , obdobně jako se poměr  $N_i/N$  blíží k limitní hodnotě  $w_i$  definované rovnicí (5.1).

Při spojitým rozložení náhodné veličiny vyjádříme střední hodnotu  $\bar{x}$  integrálem

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x dw = \int_{-\infty}^{\infty} x \varrho(x) dx. \quad (5.7b)$$

Obdobně můžeme zavést i střední hodnotu libovolné funkční závislosti  $f(x)$  náhodné veličiny  $x$ , definované v intervalu  $(a, b)$ . Bude platit

$$\overline{f(x)} = \int_a^b f(x) \varrho(x) dx. \quad (5.7c)$$

Druhou důležitou charakteristikou náhodné veličiny je *rozptyl*  $\sigma^2$ . Ve fyzice se pro rozptyl používá též termín *kvadratická fluktuace*. Je definován jako střední hodnota druhé mocniny rozdílu skutečné hodnoty náhodné veličiny  $x$  a její střední hodnoty  $\bar{x}$ . Platí

$$\sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - 2\bar{x} \bar{x} + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2. \quad (5.8)$$

Rozptyl charakterizuje odchylky výsledků náhodných pokusů od střední hodnoty  $\bar{x}$ . Čím je rozptyl menší, tím těsněji jsou výsledky rozloženy kolem střední hodnoty.

Velmi stručně jsme zde zavedli několik pojmů a vztahů z matematické pravděpodobnosti, které budeme používat při dalším výkladu. Čtenáře zajímavějšího se o tuto problematiku podrobněji odkazujeme na učebnice matematické pravděpodobnosti (např. viz [6]).

### 5.3 Rozdělení počtu molekul

Jako ukázkou použití statistické metody odvodíme výraz pro pravděpodobnost, že z celkového počtu  $N$  molekul v nádobě o objemu  $V$  je  $n$  molekul v části nádoby o objemu  $\Delta V < V$ . Uvažujeme ideální plyn, který je v tepelné rovnováze, a zanedbáme působení tíhového pole. Jeho vlivu se budeme

[6] Likeš, J., Machek, J., Počet pravděpodobnosti, SNTL Praha 1983.

věnovat v článku 5.11. Molekuly pokládáme za rozlišitelné, a můžeme je proto očíslovat. Pravděpodobnost, že prvou molekulu vložíme do zvoleného objemu  $\Delta V$  je zřejmě  $\Delta V/V$ . Protože pravděpodobnost výskytu jedné molekuly není závislá na vložení druhé, bude pravděpodobnost, že v části o objemu  $\Delta V$  je prvních  $n$  molekul, rovna  $(\Delta V/V)^n$ . Zbývajících  $(N - n)$  molekul musí být v objemu  $(V - \Delta V)$ . Příslušná pravděpodobnost je  $(1 - \Delta V/V)^{N-n}$ . Obě pravděpodobnosti jsou vzájemně nezávislé, takže výraz

$$(\Delta V/V)^n (1 - \Delta V/V)^{N-n}$$

představuje pravděpodobnost, že v části nádoby o objemu  $\Delta V$  je právě jen prvních  $n$  molekul. Toto tvrzení nevyjadřuje jediný způsob, jak umístit do uvažované části nádoby  $n$  molekul. Nezáleží-li na tom, kterých  $n$  molekul je v tomto objemu, musíme předchozí výraz vynásobit kombinačním číslem, které udává počet  $n$ -tic, jež lze utvořit z  $N$  částic. Tento kombinační faktor je roven

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Jako prvou můžeme z  $N$  částic vybrat částici  $N$  způsobů, druhou  $(N - 1)$ , až pro výběr poslední nám zbývá jediná možnost. Výraz  $N!$  v čitateli proto udává, kolika způsoby můžeme očíslovat  $N$  částic. Jelikož nezáleží na očíslování částic v každé z částí nádoby, musíme vydělit  $N!$  počtem permutací  $n!$  a  $(N - n)!$ .

Pro pravděpodobnost, že v části nádoby bude  $n$  a ve zbytku nádoby  $(N - n)$  molekul, dostáváme

$$w(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n}; \quad n < N,$$

$$w(n) = 0; \quad n > N. \quad (5.9)$$

V matematické statistice se tento výraz nazývá *binomickým rozdělením*. Název pochází ze skutečnosti, že výraz (5.9) je  $n$ -tým členem rozvoje výrazu  $(\Delta V/V + (1 - \Delta V/V))^N$ . Z toho bezprostředně vyplývá, že

$$\sum_{n=0}^N w(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n} =$$

$$= \left(\frac{\Delta V}{V} + 1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^N = 1,$$

což je normovací podmínka, kterou musí splňovat každé rozdělení.

Střední hodnotu počtu částic v prostoru o objemu  $\Delta V$  můžeme určit podle vztahu (5.7a). Po dosazení z rovnice (5.9) platí

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n w(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} n \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n} =$$

$$= \frac{N \Delta V}{V} \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{n-1} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n} = N \frac{\Delta V}{V}. \quad (5.10)$$

Protože  $N - n = (N - 1) - (n - 1)$ , představuje poslední suma binomický rozvoj výrazu  $[(1 - \Delta V/V) + \Delta V/V]^{N-1} = 1$ . Výsledek, ke kterému jsme došli, není nijak překvapivý. Mohli jsme

k němu dojít rychleji úsudkem vycházejícím z představy, že žádné místo v nádobě není preferováno. Průměrný počet částic ve vybrané části nádoby musí být potom roven součinu hustoty částic  $N_V = N/V$  a vybraného objemu  $\Delta V$ , což je výsledek, ke kterému jsme došli ve výrazu (5.10).

Ve vybraném prostoru o objemu  $\Delta V$  však nebude vždy právě  $n$  molekul. Molekuly jsou v neustálém pohybu, některé zvolenou část nádoby opouští, jiné do ní vletují. Počet molekul se bude proto měnit, ovšem tak, že průměrná hodnota počtu molekul za delší časový interval bude  $\bar{n}$ . Okamžité hodnoty mohou být jak větší, tak i menší než střední hodnota. Mluvíme o *fluktuaci* v počtu částic ve vybrané části prostoru.

Nyní je na místě otázka, jak tyto fluktuace kvantitativně popsat. Nelze to provést stanovením střední hodnoty okamžitých hodnot počtu částic, neboť  $(n - \bar{n})$  je vždy rovno nule. V matematické statistice se charakterizuje fluktuace rozptylem  $\sigma^2$ , který jsme zavedli vztahem (5.8). Abychom veličinu  $\sigma^2$  určili, musíme spočítat střední hodnotu z druhých mocnin počtu částic v prostoru o objemu  $\Delta V$ . Dosadíme-li do vztahu (5.7a) za  $x_i$  hodnoty  $n^2$  a pravděpodobnost  $w_i$  označíme  $w(n)$ , dostaneme postupnými úpravami

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^N n^2 w(n) + \sum_{n=0}^N n(n-1+1) w(n) =$$

$$= \sum_{n=0}^N n(n-1) w(n) + \sum_{n=1}^N n w(n).$$

Druhý člen v posledním výrazu je střední hodnota počtu částic  $n$ . První člen upravíme po dosazení za  $w(n)$  ze vztahu (5.9) obdobně jako vztah (5.10). Platí totiž

$$\sum_{n=0}^N n(n-1) \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n} =$$

$$= N(N-1) \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 \sum_{n=2}^N \frac{(N-2)!}{(n-2)!(N-n)!} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^{n-2} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n} =$$

$$= N(N-1) \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2.$$

Poslední suma je opět rovna jedné, o čemž se přesvědčíme, zavedeme-li nový sčítací index  $s = n - 2$ . Součet je pak roven  $[(1 - \Delta V/V) + \Delta V/V]^{N-2}$ . Veličina  $\overline{n^2}$  je proto rovna

$$\overline{n^2} = N^2 \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 - N \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + N \left(\frac{\Delta V}{V}\right) = \bar{n}^2 + \bar{n} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right).$$

Rozptyl už určíme snadno ze vztahu

$$\sigma^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right) = Npq. \quad (5.11)$$

Zápis  $\sigma^2 = Npq$  je běžným v matematické statistice,  $p$  znamená pravděpodobnost, že dostaneme pozitivní výsledek (molekula se bude nacházet v prostoru o objemu  $\Delta V$ ,  $p = (\Delta V/V)$ ),  $q$  je pravděpodobnost negativního výsledku  $q = (1 - p)$ , tj. molekula bude ve zbytku nádoby,  $q = (1 - \Delta V/V)$ .

Střední kvadratická fluktuace (rozptyl) molekul v celé nádobě je roven nule, neboť pro  $\Delta V = V$  je  $(1 - \Delta V/V) = 0$ . Je to matematickým vyjádřením skutečnosti, že v uzavřené nádobě se počet částic nemění. Pro  $\Delta V \ll V$  můžeme člen  $\Delta V/V$  ve výrazu (5.11) zanedbat vůči jedné. Rozptyl pak bude

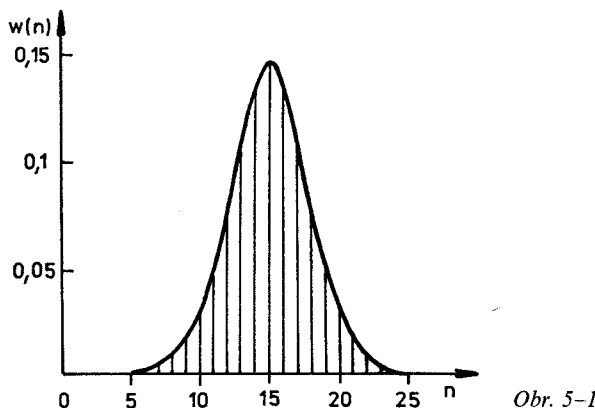
téměř roven střednímu počtu částic v prostoru o objemu  $\Delta V = (\sigma^2 = \bar{n})$ . Vezměme si konkrétní příklad: Uvažujme plyn o látkovém množství 1 mol, tlaku 0,1 MPa a teplotě 273 K. Jeho molární objem  $V_m$  bude přibližně 0,0224 m<sup>3</sup> a plyn bude obsahovat  $N = \{N_A\} \approx 6,02 \cdot 10^{23}$  molekul. V prostoru o objemu 1 mm<sup>3</sup> je v průměru  $\{N_A\} \Delta V/V \approx 6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-9}/2 \cdot 10^{-2} \approx 3 \cdot 10^{16}$  molekul. Tato hodnota udává pro  $\Delta V \ll V_m$  i rozptyl.

Rozptyl  $\sigma^2$  je mírou druhé mocniny odchylek. Odmocnina z něho je mírou absolutní odchylky. Veličina  $\sigma$  se nazývá *směrodatnou odchylkou* a pro náš konkrétní příklad bude asi  $\sqrt{3} \cdot 10^8$ , což je relativně malá hodnota vůči střednímu počtu částic ve zkoumané části nádoby o objemu  $\Delta V$ , kdy  $\bar{n} = 3 \cdot 10^{16}$  molekul. Kdyby ovšem v celé nádobě bylo pouze  $10^9$  molekul, byl by v části nádoby průměrný počet molekul pouze  $\bar{n} = 50$ . Směrodatná odchylka by byla asi 7, což znamená asi 14 % ze střední hodnoty.

Konkrétní hodnoty jsme zde uváděli především proto, abychom si uvědomili, že za běžných podmínek je v nádobě rozumných rozměrů extrémně velký počet molekul a statisticky nalezené průměrné hodnoty se s přesností větší než je přesnost jejich experimentálního stanovení rovnají skutečným, hodnotám. Těžko můžeme objem 1 mm<sup>3</sup> určit na 8 platných míst, aby neurčitost ve stanovení objemu byla menší, než směrodatná odchylka v počtu částic. Jiná je situace pro extrémně zředěný plyn. Pak střední počet částic a směrodatná odchylka mohou být veličiny srovnatelné. Fluktuace pak hrají významnou roli. Jiná je ovšem otázka, jak jejich existenci experimentálně prokázat. K tomu se vrátíme v článku 5.12.

Dejme si ještě jednu otázku. Jaká je vlastně pravděpodobnost, že v části vnitřku nádoby o objemu  $\Delta V$  je právě tolik molekul, kolik odpovídá hodnotě  $\bar{n}$ ? Tuto pravděpodobnost určuje výraz (5.9), ve kterém položíme  $n = \bar{n}$ . Chceme-li pravděpodobnost  $w(n)$  určit, dostaneme se okamžitě do početních obtíží. Hodnoty faktoriálů  $N!$ ,  $n!$  a  $(N-n)!$  jsou nesmírně velké. Vždyť už  $50!$  je řádu  $10^{64}$ . Z obtíží nám může pomoci *Moivreova-Laplaceova věta* uváděná v učebnicích teorie pravděpodobnosti [7], podle které

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\binom{N}{n} p^n q^{N-n}}{(2\pi Npq)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(n-Np)^2}{2Npq}\right\}} = 1, \quad (5.12)$$



Obr. 5-1

[7] Renyi, A., Teorie pravděpodobnosti, Academia Praha 1972, str. 142.

jestliže  $N$  a  $n$  rostou nade všechny meze tak, že výraz  $(n - Np)/\sqrt{Npq}$  zůstává konečně velký. Konvergence je dokonce stejnoměrná. Důkaz (5.12) není jednoduchý, a proto ho zde neprovádíme. Věnujme pozornost výrazu ve jmenovateli vztahu (5.12). Ve formě, ve které je zapsán, je poměrně nepřehledný. Uvědomíme-li si, že  $p = \Delta V/V$ ,  $q = (1 - \Delta V/V)$  a že  $Np = \bar{n}$ ,  $Npq = \sigma^2$ , pak můžeme psát

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \exp\left\{-\frac{(n - Np)^2}{2Npq}\right\} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\sigma^2}\right\}. \quad (5.13)$$

Na pravé straně máme výraz pro normální (Gaussovo) rozdělení hustoty pravděpodobnosti se střední hodnotou  $\bar{n}$  a rozptylem  $\sigma^2$ . Podle vztahu (5.12) nabývá normální rozdělení pro  $n$  rovné přirozeným číslům hodnoty rovné hodnotám binomického rozdělení. Na obrázku 5-1 jsou ve formě histogramu zakresleny hodnoty binomického rozdělení pro  $N = 30$ ,  $p = 1/2$ , a spojitou křivkou normální rozdělení pro  $\sigma^2 = Npq = 30/4$  a  $\bar{n} = Np = 15$ . Už při takto malém počtu částic jsou rozdíly na grafu nerozlišitelné. Při velkých hodnotách  $N$  a  $n$ , ovšem podstatně větších než 30, mizí rozdíl mezi diskretním a spojitým průběhem obou statistických rozdělení, neboť funkční hodnoty diskretního rozdělení budou ležet libovolně blízko sebe.

Se spojitou funkcí se podstatně lépe počítá. Snadno vysvětlíme například význam směrodatné odchylky. Spočítáme si pravděpodobnost, že výsledek náhodného pokusu se bude od střední hodnoty  $\bar{n}$  lišit nejvýše o  $\pm \sigma$ . Tato pravděpodobnost je dána určitým integrálem

$$\begin{aligned} w(\bar{n} - \sigma, \bar{n} + \sigma) &= \int_{\bar{n}-\sigma}^{\bar{n}+\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(n-\bar{n})/2\sigma^2} dn = \\ &= \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Při poslední úpravě jsme provedli substituci  $x = (n - \bar{n})/\sigma$ . Integrál

$$\int_{-\infty}^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx = \Phi(x)$$

definuje pravděpodobnostní funkci  $\Phi(x)$ , která je tabelována a najdeme ji v matematických tabulkách. Určitý integrál (5.14) je roven rozdílu funkčních hodnot  $\Phi(1) - \Phi(-1)$ .

Z tabulek se přesvědčíme, že

$$w(\bar{n} - \sigma, \bar{n} + \sigma) = \Phi(1) - \Phi(-1) = 2\Phi(1) - 1 = 0,683.$$

S pravděpodobností  $w = 0,683$  se nebude výsledek lišit od střední hodnoty o více než směrodatnou odchylku.

Vrátíme-li se zpět k předchozímu příkladu, je pravděpodobnost, že počet molekul v 1 mm<sup>3</sup> se bude lišit od středního počtu  $\bar{n} = 3 \cdot 10^{16}$  nanejvýš o  $\sqrt{3} \cdot 10^8$  molekul, rovna 0,683. Téměř s jistotou ( $w = 0,99$ ) můžeme tvrdit, že se aktuální hodnota neliší od střední hodnoty o více než  $3\sigma$  (asi o  $5 \cdot 10^8$  molekul).

Normální rozdělení má maximum pro  $n = \bar{n}$ . Střední hodnota je též nejpravděpodobnější, ovšem pravděpodobnost, že je v části nádoby právě  $\bar{n}$  molekul je zpravidla velmi malá. Pro  $n = \bar{n}$  bude podle Moivreovy-Laplaceovy věty pravděpodobnost  $w(n)$  přibližně rovna hodnotě normálního rozdělení s parametry  $Np$ ,  $\sigma^2 = Npq$  v bodě  $n - \bar{n} = 0$ .

Tedy

$$w(\bar{n}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}$$

Pro již dříve uvažované číselné hodnoty  $N = 6 \cdot 10^{23}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-8}$ ,  $q = 1$  bude  $w(\bar{n}) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ , což je hodnota srovnatelná s pravděpodobností výhry 1. pořadí ve Sportce při jediné sázce. Takováto pravděpodobnost je zanedbatelně malá a můžeme považovat za jistotu, že tento výsledek při jednom pokusu nenastane. Znamená to, že při velkém počtu molekul je pravděpodobnost dosažení určitého konkrétního výsledku, třeba i nejpravděpodobnějšího, prakticky nulová.

#### 5.4 Rozdělení složek rychlostí

Naneseme-li na souřadnicové osy velikosti složek rychlosti zvolené molekuly, bude směr i velikost její rychlosti určovat bod v prostoru, který nazýváme rychlostním. Na rozdíl od případu probíraného v předchozím článku, nemáme nyní důvod předem předpokládat, že hustota bodů konstruovaných v rychlostním prostoru bude všude stejná. Velikost rychlosti, ani žádná ze složek rychlosti, nemůže růst nade všechny meze. Znamená to, že počínaje oblastí nejpravděpodobnějších hodnot musí hustota bodů klesat. Jaké jsou nejpravděpodobnější hodnoty velikosti rychlosti nebo jejich složek zatím nevíme. Musíme nejprve zformulovat opodstatněné výroky o rychlostech molekul.

Počet částic ve zvoleném objemu mohl nabývat jen diskretních hodnot rovných přirozeným číslům. Hodnoty každé ze složek rychlosti, odhlédneme-li od relativistických efektů, mohou být libovolné z intervalu  $(-\infty, \infty)$ . Protože těchto hodnot je nekonečně mnoho, musí být rovna nule pravděpodobnost výskytu zcela určité hodnoty rychlosti nebo její složky. Toto tvrzení platí i pro nejpravděpodobnější hodnoty. Je to překvapivé, pokud si neuvědomíme, že jako určitou rychlost musíme chápat její hodnotu určenou na podstatně větší počet míst, než je řád počtu částic. To zpravidla není možné, jakoukoliv veličinu můžeme určit jen na konečný, poměrně malý počet míst a nejistota v jejím stanovení je alespoň jedno poslední místo. V praxi tím máme určen interval, v jehož rozmezí pokládáme hodnoty veličiny za stejné. Pravděpodobnost výskytu hodnoty veličiny z určitého intervalu už nulová být nemusí. Závisí nejen na velikosti veličiny samé, ale i na šířce intervalu. Pro spojitě se měnící veličiny používáme proto hustoty pravděpodobnosti  $\varrho$ , zavedené vztahem (5.3).

V tomto článku chceme nalézt tvar funkce určující závislost hustoty pravděpodobnosti složky rychlosti částic. V literatuře lze nalézt celou řadu více či méně oprávněných postupů. Přidržíme se toho postupu, který použil J. C. MAXWELL v roce 1860. Vycházel ze dvou základních předpokladů. Budeme-li s nimi souhlasit, je odvození poměrně snadné. Prvý je předpoklad, že pravděpodobnosti výskytu jednotlivých složek rychlosti jsou vzájemně nezávislé, druhý, že pravděpodobnost velikosti rychlosti je nezávislá na směru pohybu molekuly.

Nejprve k druhému předpokladu. Kdyby velikost rychlosti byla závislá na směru, musel by některý směr být význačný tím, že v něm převládají molekuly např. s většími rychlostmi než je průměrná rychlost. Plyn by tímto směrem proudil rychleji, než v ostatních směrech. To však u plynu v tepelné rovnováze nebylo pozorováno, a proto neexistuje důvod, proč by některý směr měl být preferován. K prvnímu předpokladu lze mít výhradu; bude-li jedna složka rychlosti podstatně větší, než je průměrná rychlost, mohly by být zbývající složky malé, aby celková rychlost  $\sqrt{v = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  se blížila k průměrné hodnotě. Oprávněnost této námítky však nelze dokázat, nemáme žádné omezení shora pro velikost rychlosti jedné vybrané částice, neboť tato rychlost může být libovolná. Při odvození hustoty pravděpodobnosti se bez prvního Maxwellova předpokladu obešel L. BOLTZMANN roku 1896. Toto odvození je však komplikovanější. Z kvantové mechaniky, kterou Maxwell pochopitelně nemohl používat, vyplývá tento předpoklad téměř automaticky.

Jsou-li splněny oba předpoklady, můžeme psát pro hustotu pravděpodobnosti  $\varrho(\mathbf{v})$ , že rychlost  $\mathbf{v}$  bude mít složky v intervalech  $(v_x, v_x + dv_x)$ ,  $(v_y, v_y + dv_y)$ ,  $(v_z, v_z + dv_z)$

$$\varrho'(\mathbf{v}) = \varrho(v_x) \varrho(v_y) \varrho(v_z). \quad (5.15)$$

Hustoty pravděpodobnosti složek rychlosti označujeme stejným symbolem  $\varrho$ , neboť tyto funkce by měly mít stejný tvar. Směr souřadnicových os můžeme volit libovolně a změna jejich směru by neměla mít vliv na tvar funkce  $\varrho$ . Po zapsání podmínky (5.15) je už odvození tvaru hustoty pravděpodobnosti jen početní záležitostí. Zlogaritmujeme-li vztah (5.15), dostaneme

$$\ln \varrho'(\mathbf{v}) = \ln \varrho(v_x) + \ln \varrho(v_y) + \ln \varrho(v_z).$$

Parciální derivace tohoto výrazu podle některé ze složek rychlosti, např.  $v_x$ , bude rovna

$$\frac{\partial \ln \varrho'(\mathbf{v})}{\partial v_x} = \frac{d \ln \varrho(\mathbf{v})}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{d \ln \varrho(\mathbf{v})}{dv} \frac{v_x}{v},$$

protože

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, \quad \text{je } \partial v / \partial v_x = v_x / v.$$

Obdobné vztahy platí i pro parciální derivace podle ostatních složek, takže

$$\frac{1}{v} \frac{d \ln \varrho'(\mathbf{v})}{dv} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln \varrho(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln \varrho(v_y)}{dv_y} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln \varrho(v_z)}{dv_z}.$$

Složky rychlosti jsou vzájemně nezávislé, proto tyto vztahy mohou platit pouze tehdy, jestliže každý z výrazů je nezávislý na příslušné proměnné. Musí být rovny

stejně konstantě, kterou z formálních důvodů označíme  $-\sigma^{-2}$ . Označíme-li libovolně vybranou složku rychlosti symbolem  $u$ , pak bude platit

$$\frac{1}{u} \frac{d \ln \varrho(u)}{du} = -\sigma^{-2}. \quad (5.16)$$

Po separaci proměnných můžeme integrovat

$$\ln \varrho(u) = -u^2/(2\sigma^2) + a_0$$

a po úpravě

$$\varrho(u) = a e^{-u^2/2\sigma^2}. \quad (5.17)$$

Veličina  $a$  je integrační konstanta, kterou můžeme určit z normovací podmínky (5.5a), neboť ji musí hustota pravděpodobnosti splňovat:

$$\int_{-\infty}^{\infty} a e^{-u^2/2\sigma^2} du = a\sigma\sqrt{2\pi} = 1.$$

Tento integrál vypočítáme následovně. Provedeme substituci  $u/(\sigma\sqrt{2}) = x$ , respektive  $u/(\sigma\sqrt{2}) = y$ , a budeme počítat integrál

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy.$$

To je dvojný integrál přes celou rovinu. Použijeme-li polárních souřadnic, dostaneme

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \pi,$$

takže

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \text{ a } \int_{-\infty}^{\infty} a e^{-u^2/2\sigma^2} du = a\sigma\sqrt{2\pi}.$$

Výpočet nás dovedl k závěru, že hustota pravděpodobnosti kterékoliv ze složek rychlosti má vždy tvar

$$\varrho(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2\sigma^2}. \quad (5.18)$$

Tato funkce má opět tvar normálního rozdělení (viz obr. 5.1), střední hodnota je nulová a rozdělení má rozptyl  $\sigma^2$ .

## 5.5 Tlak plynu

Tlak  $p$  je definován vztahem  $p = F/S$ , kde  $F$  je velikost síly, která působí kolmo na plochu o obsahu  $S$ . V rámci představ kinetické teorie plynů můžeme tlak vysvětlit nárazy molekul na stěnu. Při měnitelné hustotě plynu je počet nárazů tak velký, že nejsou pozorovatelné jednotlivé nárazy, ale průměrné hodnoty za dobu měření  $\tau$ , takže

$$p = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} f(t) dt. \quad (5.19)$$

V tomto výrazu je  $f(t)$  okamžitá hodnota síly působící na plochu o jednotkovém obsahu; integrujeme přes časový interval  $(t_0, t_0 + \tau)$ . Při praktickém měření na soustavě v rovnovážném stavu nezávisí výsledek měření na délce časového intervalu. Časovou závislost tlaku (fluktuace tlaku) lze naměřit jen při extrémně nízkých tlacích se speciálním měřicím zařízením.

Velmi citlivým detektorem změn tlaku je například lidské ucho. Je však schopno zaznamenat periodické změny tlaku, jejichž frekvence není vyšší než asi 16 kHz. Kdyby ucho bylo schopno detekovat fluktuaci tlaku, slyšeli bychom ve zvukově izolovaném prostoru šum. Neslyšíme-li tento šum, znamená to, že fluktuace tlaku za dobu řádově  $10^{-4}$  s je menší než prahová citlivost ucha, tj.  $p = 2 \cdot 10^{-5}$  Pa.

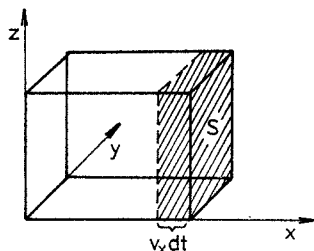
Pro výpočet střední hodnoty tlaku si zvolíme pravoúhlý souřadnicový systém s osami  $x, y, z$  a nádobu o vnitřním objemu  $V$ , jejíž stěny jsou kolmé na souřadnicové osy. V nádobě nechť je  $N$  molekul a nádoba je v tepelné rovnováze s okolím. Budeme počítat tlak na stěnu, která je kolmá k ose  $x$ .

O pohybu molekul máme představu, že je zcela chaotický. V nádobě jsou proto zastoupeny molekuly pohybující se všemi směry s libovolnými velikostmi rychlosti. Vybereme si soubor molekul, jejichž  $x$ -ová složka rychlosti bude ležet v intervalu  $(v_x, v_x + dv_x)$ . Je-li rozdělení složek rychlosti molekul náhodné, bude poměr počtu molekul se zvolenou velikostí složky rychlosti  $dN(v_x)$  k celkovému počtu  $N$  molekul v nádobě roven pravděpodobnosti, že složka rychlosti náhodně vybrané molekuly leží právě v intervalu  $(v_x, v_x + dv_x)$ . Neboli matematicky zapsáno

$$\frac{dN(v_x)}{N} = w(x) = \varrho(v_x) dv_x. \quad (5.20)$$

Veličina  $\varrho(v_x)$  znamená hustotu pravděpodobnosti složky rychlosti. Její tvar jsme odvodili v předchozím článku, viz vztah (5.18), zatím však konkrétní tvar nepotřebujeme.

Z molekul, jejichž  $x$ -ová složka rychlosti je v intervalu  $(v_x, v_x + dv_x)$ , dopadnou na stěnu pouze ty molekuly, které jsou od stěny vzdáleny o méně než  $v_x dt$ . Čas  $dt$  by měl být volen tak malý, aby pravděpodobnost srážky molekuly s jinou na trajektorii délky  $v_x dt$  byla zanedbatelná. Za čas  $dt$  narazí na stěny ty



Obr. 5-2

molekuly se zvolenou hodnotou složky rychlosti, které jsou ve vyčárkovaném prostoru nádoby na obr. 5-2. Objem tohoto prostoru je  $Sv_x dt$ , objem celé nádoby  $V$ . Protože v části nádoby o jednotkovém objemu je  $dN(v_x)/V$  molekul se zvolenou rychlostí, bude jich ve vyčárkovaném prostoru

$$dn(v_x) = \frac{dN}{V} Sv_x dt = \frac{N}{V} Sv_x \varrho(v_x) dv_x dt. \quad (5.21)$$

Při úpravě jsme použili vztahu (5.20).

Je-li náraz na stěnu dokonale pružný, molekula při něm neztratí energii, pouze se změni při nárazu  $x$ -ová složka rychlosti z hodnoty  $v_x$  na  $-v_x$ . Změna velikosti hybnosti jedné molekuly o hmotnosti  $m_0$  při jednom nárazu bude  $2m_0v_x$ , změna hybnosti  $dn(v_x)$  molekul bude  $2m_0v_x dn(v_x)$ . Velikost síly je rovna velikosti změny hybnosti za jednotku času, proto vyvolají nárazy  $dn(v_x)$  molekul za čas  $dt$  sílu o velikosti

$$dF = 2 \frac{N}{V} Sm_0 v_x^2 \varrho(v_x) dv_x.$$

Celkovou velikost síly určíme, započítáme-li nárazy od všech molekul, které narazí na zvolenou stěnu. Je rovna součtu příspěvků  $dF$  od molekul, jejichž  $x$ -ová složka rychlosti je z intervalu  $(0, \infty)$ . Tento součet vyjádříme jako integrál

$$F = 2 m_0 \frac{N}{V} S \int_0^{\infty} v_x^2 \varrho(v_x) dv_x. \quad (5.22)$$

Hustota pravděpodobnosti  $\varrho(v_x)$  je funkce sudá,  $\varrho(v_x) = \varrho(-v_x)$ , což plyne ze vztahu (5.18), nebo z úvahy, že pravděpodobnost pohybu molekuly v kladném,

nebo záporném směru  $x$  musí být stejná. Sudý je potom celý integrand ve výrazu (5.22) a platí

$$\int_0^{\infty} v_x^2 \varrho(v_x) dv_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \varrho(v_x) dv_x = \frac{1}{2} \overline{v_x^2},$$

neboť druhý integrál určuje podle (5.7c) střední hodnotu z druhé mocniny  $x$ -ové složky rychlosti. Dosadíme-li vypočítanou hodnotu integrálu do (5.22), získáme vztah pro střední hodnotu tlaku plynu

$$p = \frac{F}{S} = \frac{N}{V} m_0 \overline{v_x^2} = N m_0 \overline{v_x^2} \quad (5.23)$$

Toto je důležitý vztah, který budeme několikrát používat v dalším výkladu.

Předchozí výpočet je typickým příkladem, jak z určité modelové představy o struktuře látky můžeme dojít k vyjádření makroskopické veličiny, v daném případě tlaku. Tlak je vyjádřen mikroskopickými veličinami hustotou molekul  $N/V$ , hmotností jedné molekuly  $m_0$  a střední hodnotou druhé mocniny jedné ze složek rychlosti  $\overline{v_x^2}$ . Okolnost, že ve výrazu (5.23) vystupuje  $x$ -ová složka rychlosti, není podstatná. Je důsledkem výběru plochy, na kterou jsme počítali nárazy. Právě tak jsme mohli vybrat stěnu kolmou k libovolné jiné ose. Pohyb molekul plynu je podle našich představ chaotický a žádný směr není preferován, a proto musí být  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ . Protože zároveň  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  a tato relace platí i pro střední hodnoty, bude

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

Výraz pro tlak (5.23) proto můžeme přepsat do tvaru

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm_0}{V} \overline{v^2}. \quad (5.24)$$

Poznamenejme, že  $Nm_0$  je celková hmotnost  $m$  plynu v nádobě, poměr  $Nm_0/V$  je hustota plynu.

V článku 5.2 jsme vypočítali, že směrodatná odchylka  $\sigma$  v počtu molekul  $n$  je rovna přibližně  $\sqrt{n}$ . Za normálních podmínek je v  $1 \text{ m}^3$  asi  $2,7 \cdot 10^{25}$  molekul, takže  $\sigma(n)$  bude přibližně  $5,2 \cdot 10^{12}$  a směrodatná odchylka v hustotě plynu asi  $5 \cdot 10^{-14}$ , je-li hmotnost jedné molekuly  $m_0 \sim 10^{-26} \text{ kg}$ . Za pokojové teploty je  $\sqrt{\overline{v^2}} \sim 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , takže směrodatná odchylka tlaku bude přibližně  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ . To je hodnota asi o tři řády pod prahem slyšitelnosti.



## 5.6 Teplota plynu a střední kvadratická rychlost molekul

Rovnici (5.24) můžeme přepsat na tvar

$$pV = \frac{1}{3} m_0 N \bar{v}^2. \quad (5.25)$$

Chová-li se plyn jako ideální, musí být pro látkové množství 1 mol ( $N = \{N_A\}$ ) součin tlaku  $p$  a molárního objemu  $V_m$  roven součinu molární plynové konstanty  $R$  a termodynamické teploty  $T$  ( $pV_m = RT$ ). Protože  $m_0 N_A$  je molární hmotnost  $M_m$  plynu, můžeme termodynamickou teplotu plynu vyjádřit vztahem

$$T = \frac{M_m}{3R} \bar{v}^2. \quad (5.26)$$

U ideálního plynu o dané molární hmotnosti  $M_m$  je termodynamická teplota jednoznačně určena střední hodnotou druhé mocniny rychlosti. Podle kinetické teorie je teplota veličina, která charakterizuje intenzitu chaotického pohybu souboru molekul. Počet molekul v tomto souboru musí být velký, abychom mohli aplikovat statistický přístup a určit  $\bar{v}^2$ . Nemá proto smysl mluvit o teplotě jedné molekuly.

Veličinu  $\bar{v}^2$  bychom mohli určit i na základě pozorování jediné molekuly. Podle takzvané ergodické hypotézy by měla být střední hodnota druhé mocniny rychlosti molekuly, která za dobu pozorování byla v energetické interakci při srážkách s mnoha dalšími molekulami ze souboru, stejná jako střední hodnota  $\bar{v}^2$  počítaná přes celý soubor ve zvoleném okamžiku. Požadavek na určení střední hodnoty přes časový interval mnohem delší, než je doba mezi srážkami, je však podstatný.

Vztah (5.26) můžeme použít obráceně. Známe-li termodynamickou teplotu plynu, můžeme jednoznačně určit takzvanou střední kvadratickou rychlost  $v_k$ , definovanou jako odmocninu ze střední hodnoty druhé mocniny rychlosti

$$v_k = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}. \quad (5.27)$$

Při dané teplotě bude střední kvadratická rychlost tím menší, čím větší je molární hmotnost plynu, čím větší hmotnost mají jeho molekuly. Největší střední kvadratickou rychlost při dané teplotě budou mít molekuly vodíku  $H_2$ . Jejich molární hmotnost je  $M_m = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Protože molární plynová konstanta  $R \doteq 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , bude mít molekulový vodíkový plyn při teplotě 300 K střední kvadratickou rychlost asi  $1,9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ . To je rychlost větší

než rychlost střely z pušky. Kdyby při průměrné teplotě vyšších vrstev atmosféry byla střední kvadratická rychlost molekul větší než I. kosmická rychlost, opouštěly by molekuly zemskou atmosféru.

V předchozím textu jsme uváděli důvody, proč střední hodnota druhé mocniny libovolné složky rychlosti je rovna právě jedné třetině střední hodnoty druhé mocniny rychlosti, např.  $\bar{v}_x^2 = \bar{v}^2/3$ . Střední hodnota druhé mocniny  $x$ -ové složky rychlosti je proto rovna

$$\bar{v}_x^2 = \frac{RT}{M_m} = \frac{kT}{m_0}, \quad (5.28)$$

kde  $k = R/N_A$  je Boltzmannova konstanta  $k \doteq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Veličinu  $\bar{v}_x^2$  můžeme spočítat též podle vztahu (5.7c)

$$\bar{v}_x^2 = \int v_x^2 \rho(v_x) dv_x. \quad (5.29)$$

Hustotu pravděpodobnosti  $\rho(v_x)$  jsme vypočítali v článku 5.3. Porovnáním výsledku z (5.29) s hodnotou (5.28) určíme dosud přesně nespecifikované vyjádření rozptylu  $\sigma^2$ .

Po dosazení z (5.18) do (5.29) dostaneme výraz

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-v_x^2/2\sigma^2} dv_x.$$

V článku 5.3 jsme vypočítali integrál  $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \sqrt{\pi}\sigma$ ; derivace  $-dI/d\alpha = \int x^2 \exp\{-\alpha x^2\} dx = \sqrt{\pi}\alpha^{-3/2}$ . Použijeme-li tohoto výsledku, bude pro  $\alpha = 1/(2\sigma^2)$

$$\bar{v}_x^2/3 = \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}} \sqrt{\pi(2\sigma^2)^3} = \frac{kT}{m_0} \quad (5.30)$$

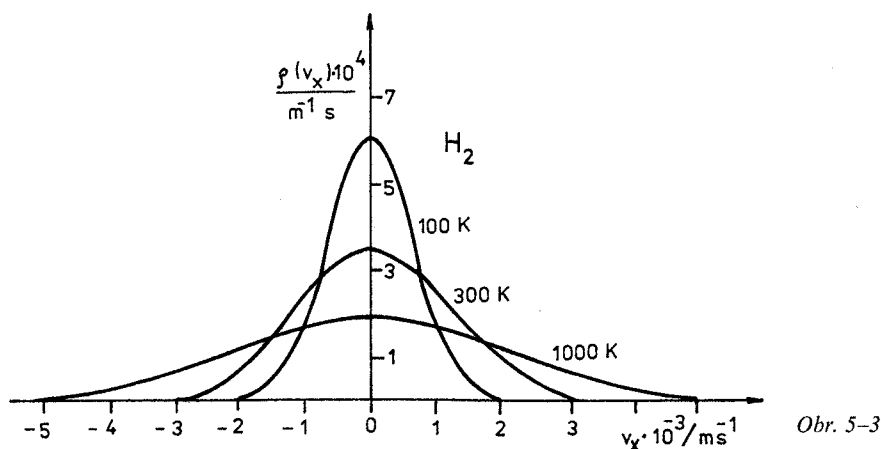
čili  $\sigma^2 = kT/m_0$ .

Střední hodnota druhé mocniny složky rychlosti je rovna rozptylu  $\sigma^2$ . Hustotu pravděpodobnosti můžeme s přihlédnutím ke vztahu (5.28) zapsat ve tvaru

$$\rho(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0 v_x^2 / 2kT}. \quad (5.31)$$

S rostoucí teplotou se zvyšuje střední kvadratická rychlost a rozptyl a roste pravděpodobnost výskytu molekul s velkou absolutní hodnotou libovolné ze složek rychlosti. Střední hodnota složky rychlosti, která je zároveň i hodnotou

nejpravděpodobnější, je při jakékoliv teplotě nulová. Průběh hustoty pravděpodobnosti složky rychlosti je pro několik teplot zakreslen na obr. 5-3. Průběh odpovídá molekulám vodíku  $H_2$ .



Obr. 5-3

### 5.7 Vnitřní energie jednoatomového plynu

Rovnici (5.24) si přepíšeme ještě na jiný tvar. Celková kinetická energie transláčního pohybu  $N$  molekul, každé o hmotnosti  $m_0$  je rovna

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_0 v_i^2 = \frac{1}{2} m_0 \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} N m_0 \overline{v^2}.$$

Abychom mohli napsat poslední rovnost, je samozřejmě nutné, aby počet  $N$  molekul byl velmi velký. S použitím výrazu pro  $E_k$  můžeme psát rovnici (5.24) ve tvaru

$$pV = \frac{2}{3} E_k. \quad (5.32)$$

Jedná-li se o plyn, jehož chování lze popsat stavovou rovnicí ideálního plynu  $pV = nRT$ , kde  $n$  je látkové množství plynu, musí se pravá strana (5.32) rovnat  $nRT$ , takže

$$E_k = 3nRT/2. \quad (5.33)$$

Kinetická energie transláčního pohybu plynu je tedy jednoznačnou funkcí teploty. Za konstantní teploty zůstává tato energie konstantní. Vlivem dokonale pružných vzájemných srážek molekul se nemění. Rovnice (5.32) je vyjádřením Boyleova-Mariottova zákona s tím, že konstanta, již je roven součin  $pV$ , je interpretována jako 2/3 celkové kinetické energie transláčního pohybu molekul.

Pokud je splněn Boyleův-Mariottův zákon, lze usoudit, že molekuly spolu neinteragují mimo okamžiky srážky. Interakce molekul musí záviset na jejich vzdálenosti. Nelze očekávat, že interakce dvou nekonečně vzdálených molekul bude stejná, jako kdyby byly těsně vedle sebe. Kdyby se např. molekuly odpuzo-

Tabulka 5-2 Stlačitelnost plynů

Relativní tlak $p/p_0$	$pV/p_0V_0$				
	$N_2$	He	$H_2$	$O_2$	$CO_2$
$\sim 0$	1,000 5	0,999 5	0,999 4	1,001 0	1,006 8
1	1,000 0	1,000 0	1,000 0	1,000 0	1,000 0
10	0,996 1	1,004 7	1,005 6	0,991	—
100	0,986 6	1,051 9	1,064 1	0,923	0,202
1 000	2,068	1,483 8	1,709	1,74	1,656

valy tím více, čím blíže jsou u sebe, musel by tlak plynu vzrůstat při zmenšování jeho objemu rychleji, než odpovídá zvyšování hustoty molekul při zmenšování objemu. Kdyby se molekuly přitahovaly tím více, čím je jejich vzdálenost menší, tlak by klesal pomaleji než odpovídá Boyleovu-Mariottovu zákonu. V tabulce 5-2 uvádíme pro několik plynů, jak se relativně mění při konstantní teplotě  $0^\circ C$  hodnota součiny  $pV$ . Za referenční hodnotu tlaku je brána hodnota  $p_0 = 101,3$  kPa. Přibližně s tou přesností, s jakou zůstává hodnota  $pV/p_0V_0$  konstantní, platí tvrzení, že se neuplatňuje silové působení molekul a že potenciální energie vyplývající z tohoto působení je nulová.

V jednoatomové molekule se nemohou uplatnit vnitřní pohyby a rotace molekuly by neměla zvýšit znatelně její kinetickou energii. Jednoatomovou molekulu totiž můžeme modelovat jako kuličku o průměru řádově  $10^{-10}$  m, jejíž hmotnost  $m_0$  je soustředěna v jádře o průměru  $10^{-15}$  m. Pro nepatrné rozměry jádra je moment setrvačnosti kuličky vzhledem k ose procházející těžištěm molekuly zanedbatelný, a nemusíme jej uvažovat. To však znamená, že celková kinetická energie transláčního pohybu molekul představuje vnitřní energii u jednoatomového plynu. Položíme-li  $E_k = U$ , bude platit (viz (5.33))

$$U = \frac{3}{2} nRT. \quad (5.34)$$

Získaný výsledek lze poměrně snadno porovnat s experimentálními výsledky. Tato konfrontace ověří správnost kinetické teorie plynů.

Víme z článku 3.3, že molární tepelná kapacita plynu při konstantním objemu  $C_{mV}$  je rovna derivaci molární vnitřní energie podle termodynamické teploty. Tedy pro látkové množství  $n = 1$  mol plyne z (5.34)

$$C_{mV} = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} R = 12,472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Podle Mayerova vztahu (viz (3.19b)) je molární tepelná kapacita při konstantním tlaku  $C_{mp}$  větší než  $C_{mV}$ , a to o hodnotu  $R$ , takže

$$C_{mp} = C_{mV} + R = \frac{5}{2}R = 20,786 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Poměr  $C_{mp}/C_{mV}$  se nazývá *Poissonova konstanta*  $\kappa$  (viz vztah (3.20)), pro jednoatomový plyn předpovídá teorie hodnotu  $\kappa = 5/3 = 1,66$ . Z trojice veličin  $C_{mV}$ ,  $C_{mp}$ ,  $\kappa$  lze přesněji změřit poslední dvě. Metody měření jsou popsány například v učebnici [3]. Molární tepelná kapacita při stálém objemu se měří obtížněji, neboť hmotnost plynu v nádobě rozumných rozměrů je za běžných tlaků dosti malá. Určuje se proto  $C_{mV}$  jako poměr  $C_{mp}/\kappa$ .

Hodnoty  $C_{mp}$  a  $\kappa$  naměřené za normálních podmínek pro některé jednoatomové plyny uvádíme v tab. 5–3. Souhlas teorie s experimentem je velmi dobrý. Rozdíly jsou ve všech uváděných případech menší než 2 %. Tento výsledek je jedním z hlavních úspěchů kinetické teorie plynů a potvrzuje představu, že vnitřní energie jednoatomového plynu je určena celkovou kinetickou energií translanačního pohybu atomů.

Tabulka 5–3 Molární tepelné kapacity  $C_{mp}$  a Poissonova konstanta  $\kappa$  jednoatomových plynů.

Plyn	$C_{mp}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$\kappa$
argon Ar	20,89	1,648
helium He	20,94	1,63
krypton Kr	20,79	1,689
neon Ne	20,79	1,642
xenon Xe	20,79	1,666
dusík N	20,79	–
kyslík O	21,9	–

## 5.8 Ekvipartiční teorém a molární tepelné kapacity víceatomových molekul

Střední kinetická energie  $E_{k1}$  jedné jednoatomové molekuly bude  $N_A$ -krát menší, než je kinetická energie 1 molu plynu. Z rovnice (5.33) proto plyne

$$E_{k1} = \frac{3}{2}kT, \quad (5.35)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  termodynamická teplota plynu.

Jednoatomová molekula plynu má tři stupně volnosti, neboť její poloha v prostoru je jednoznačně určena třemi souřadnicemi. Její pohyb je chaotický, žádný směr není preferován. Můžeme proto předchozí vztah slovně vyjádřit tak,

že na každý stupeň volnosti jednoatomové molekuly přísluší střední hodnota kinetické energie  $kT/2$ . Tato formulace představuje nejjednodušší vyjádření ekvipartičního teorému.

Dvouatomovou molekulu si můžeme představit jako nepatrnou činku délky řádově  $10^{-10}$  m, na jejichž koncích jsou kuličky (jádra) průměru  $\sim 10^{-15}$  m a hmotnosti  $10^{-27}$  až  $10^{-26}$  kg. Konkrétně pro nejmenší molekulu, vodík ( $\text{H}_2$ ), je střední vzdálenost obou atomů  $r = 7,4 \cdot 10^{-11}$  m a hmotnost každého z atomů je  $m_0 = 1,7 \cdot 10^{-27}$  kg. Moment setrvačnosti vzhledem k ose procházející těžištěm kolmo k ose procházející atomy molekuly bude  $I = m_0 r^2/2 \doteq 4,7 \cdot 10^{-48}$  kg  $\cdot$  m<sup>2</sup>. Je to hodnota nepředstavitelně malá, ale počítáme příklad z mikrosvěta. Moment setrvačnosti kolem osy procházející atomy bude ještě menší, nejméně tolikrát, kolikrát je menší hmotnost elektronu vůči protonu ( $m_p/m_e = 1,84 \cdot 10^3$ ) a bude srovnatelný s momentem setrvačnosti jednoatomové molekuly. U jednoatomové molekuly se rotace zřejmě neuplatňovaly, souhlas teorie, která k rotaci nepřihlížela, s experimentem je dobrý. Z toho ale neplyne, že můžeme zanedbat i rotaci dvouatomové molekuly vůbec.

*Energie  $E_r$  rotující molekuly* je podle klasické mechaniky

$$E_r = \frac{1}{2}I\omega^2, \quad (5.36)$$

kde  $I$  je moment setrvačnosti a  $\omega$  úhlová rychlost, s níž molekula rotuje. Pro jednoduchost předpokládejme symetrickou molekulu o hmotnosti  $m_0$  složenou ze dvou stejných atomů vzdálených o  $2r$ . Moment setrvačnosti molekuly, kolem osy procházející těžištěm a kolmé na osu procházející atomy molekuly bude  $m_0 r^2$ . Stejný moment setrvačnosti bude mít tato molekula i tehdy, rotuje-li kolem osy procházející jedním z atomů. Protože velikost postupné rychlosti rotujících atomů je  $v_r = r\omega$ , můžeme rotační energii 1 molekuly zapsat též ve tvaru  $E_r = m_0 v_r^2/2$ . Toto vyjádření přivádí k myšlence, že i na každý rotační stupeň volnosti molekuly bude připadat v průměru energie  $kT/2$ . Zkusíme proto zobecnit výše uvedený ekvipartiční teorém i na dvouatomové molekuly.

Dvouatomová molekula má 5 stupňů volnosti, neboť jeden ze šesti stupňů volnosti, které mají dva nezávislé atomy, se „spotřebuje“ na vazebnou podmínku stanovující vzdálenost za pevně danou, což znamená, že atomy v molekule tvoří pevný, rigidní systém. Dvouatomová molekula by pak měla 3 translanační a 2 rotační stupně volnosti. Připadá-li na každý stupeň volnosti energie  $kT/2$ , měla by dvouatomová molekula mít kinetickou energii rovnou

$$E_k = E_t + E_r = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT = \frac{5}{2}kT. \quad (5.37)$$

Molární tepelná kapacita při konstantním objemu  $C_{mV}$  by pak byla  $C_{mV} = 5R/2$ , při konstantním tlaku

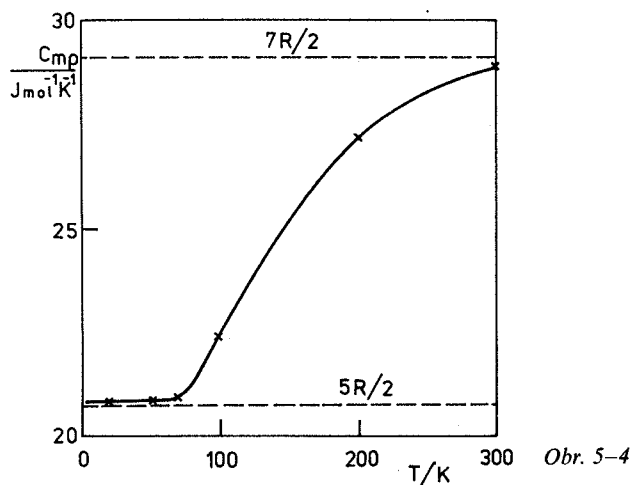
$$C_{mp} = C_{mV} + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R. \quad (5.38)$$

Tabulka 5–4 Molární tepelné kapacity (a další veličiny) víceatomových plynů při 300 K

Plyn	$C_{mp}$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	$\kappa$	$I$ (10 <sup>-47</sup> kg · m <sup>2</sup> )	$T_r$ (K)	$T_v$ (K)
vodík H <sub>2</sub>	28,84	1,41	0,47	85,3	5 995
kyslík O <sub>2</sub>	29,37	1,398	19,2	2,1	2 238
chlor Cl <sub>2</sub>	33,87	1,35	113	0,36	801
dušík N <sub>2</sub>	29,12	1,401	13,8	2,92	3 352
chlorovodík HCl	29,13	1,39	2,641	15,34	4 160
voda H <sub>2</sub> O	33,55	1,334	1,022	39,4	5 258
			1,918	21,0	2 293
			2,940	13,7	5 400
oxid uhličitý CO <sub>2</sub>	37,21	1,293	70,6	0,57	961
					1 924
					3 379
čpavek NH <sub>3</sub>	35,65	1,305	2,78	14,5	2 344
			2,78	14,5	1 356
			4,33	9,34	4 794
					4 910

V tabulce 5–4 uvádíme hodnoty  $C_{mp}$  a  $\kappa$  pro několik dvojjatomových molekul. Hodnoty byly měřeny při teplotě kolem 20 °C.

Předpokládaná hodnota  $C_{mp}$  má být 29,1 J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>. Poissonova konstanta  $\kappa = 1,4$ . Souhlas teoretických a experimentálních hodnot je velmi dobrý. Zdůrazňujeme, že hodnoty byly stanoveny při pokojové teplotě. Podle kinetické teorie by měly být molární tepelné kapacity nezávislé na teplotě. Experiment však tento závěr nepotvrzuje. Na obr. 5–4 je zakreslena naměřená závislost molární tepelné kapacity  $C_{mp}$  vodíku H<sub>2</sub> na teplotě pro nízké teploty. Z grafu je



Obr. 5–4

zřejmé, že se snižující se teplotou se zmenšují hodnoty  $C_{mp}$  až na hodnotu  $5R/2$  předpokázanou kinetickou energií pro jednoatomový plyn. V teplotním oboru 20 K až 70 K se molární tepelná kapacita  $C_{mp}$  vodíku nemění a zůstává rovna přibližně  $5R/2$ . Nemění se ani při přechodu vodíku do kapalného stavu, který se za normálního tlaku uskuteční za teploty 24,28 K. Znamená to, že při nízkých teplotách asi do 70 K se dvojjatomový vodík chová jako ideální jednoatomový plyn a vnitřní energie je určena prakticky jen translačním pohybem molekul. S rostoucí teplotou se však začne uplatňovat příspěvek rotačního pohybu ke zvýšení vnitřní energie plynu, a tím i jeho molárních tepelných kapacit.

Vysvětlit tento efekt v rámci klasické mechaniky a z ní vycházející kinetické teorie nelze. Uděláme proto krátkou odbočku z klasické do kvantové mechaniky, abychom ve značně zjednodušeném výkladu tento problém vysvětlili.

Podle kvantové mechaniky hodnoty energie rotující molekuly nemohou být libovolné a jsou určeny vztahem (viz např. [2])

$$E_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}, \quad (5.39)$$

ve kterém znamená  $J$  rotační kvantové číslo, které může nabývat hodnot přirozených čísel nebo být rovné nule ( $J = 0, 1, 2$  atd.),  $I$  je moment setrvačnosti molekuly. Při  $J = 0$  bude  $E_r = 0$ , takže rotace molekuly může být příčinou zvýšení vnitřní energie plynu, je-li alespoň  $J = 1$ . Pak bude platit

$$\begin{aligned} E_r(J=1) &= \frac{h^2}{4\pi^2 I} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{4\pi^2 \cdot 4,7 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2} \\ &= 2,4 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Aby se vybudil rotační pohyb molekuly, musí její energie být rovna alespoň této hodnotě. Energie translačního pohybu molekuly je srovnatelná s hodnotou  $kT$ . Bude-li  $E_r(J=1) \gg kT$ , rotační pohyb se nevybudí, naopak při  $E_r(J=1) < kT$  bude rotovat téměř každá molekula. Protože  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ , bude při pokojové teplotě  $T = 300 \text{ K}$  hodnota  $kT = 2,58 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  a rotační pohyb bude vybuděn. Při teplotě 70 K je  $kT = 6 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ , což je hodnota podstatně menší než energie první rotační hladiny, a pravděpodobnost, že molekula náhodně získá energii  $E_r(J=1)$ , je velmi malá. Příspěvek rotačního pohybu k celkové vnitřní energii je proto při nízkých teplotách nepatrný. Nakolik odpovídají tyto představy realitě, můžeme porovnat s hodnotami uvedenými v grafu na obr. 5–4.

[2] Beiser, A., Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha 1975.

Jsou-li přípustné jen určité *diskrétní hladiny rotační energie*, budou přípustné též jen diskrétní kmitočty rotace molekuly. Protože  $I\omega^2/2 = E_r$ , přísluší nejnižší hladině rotační energie kmitočty

$$f = \frac{\omega_1}{2\pi} = \sqrt{\frac{2E_r(J=1)}{4\pi^2 I}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2 \cdot 2,4 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{4,7 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}} \doteq 5,1 \cdot 10^{12} \text{ Hz}.$$

Při této frekvenci lze nalézt ve spektru vodíku emisní nebo absorpční spektrální čaru, která přísluší přechodu ze základní ( $J = 0$ ) na první hladinu rotační energie.

Moment setrvačnosti dvouatomové molekuly vzhledem k podélné ose symetrie je, jak jsme již uváděli, asi  $10^4$ krát menší. Aby se vybudil tento rotační pohyb, musela by molekula získat energii řádu  $10^2$  eV. K tomu jsou potřebné teploty kolem  $10^6$  K. Při těchto teplotách by však molekula disociovala, neboť její energie vazby je pouze 4,72 eV.

Molekula vodíku je nejmenší realizovatelná dvouatomová molekula. Přísluší jí nejmenší moment setrvačnosti, a tím podle (5.37) nejvyšší hladiny rotační energie. Například molekula oxidu uhelnatého CO má  $E_r(J=1) = 4,75 \cdot 10^{-4}$  eV a rotační pohyb by byl vybuděn již při teplotě 5 K. Vzhledem k tomu, že bod varu je 191,6 K, může se u tohoto plynu vždy vybudit rotační pohyb. S jistým omezením týkajícím se především malých molekul za nižších teplot můžeme ekvipartiční princip zobecnit i na dvojatomové molekuly a nadále tvrdit, že na každý stupeň volnosti připadá v průměru energie  $kT/2$ .

Při teplotách okolo 300 K se mění molární tepelná kapacita vodíku  $H_2$  jen málo a je přibližně rovna hodnotě  $7R/2$ , předpovězené ekvipartičním teorémem. Experiment však ukazuje, že se molární tepelné kapacity s rostoucí teplotou dále zvyšují. Ani předchozí formulace ekvipartičního teorému není proto udržitelná.

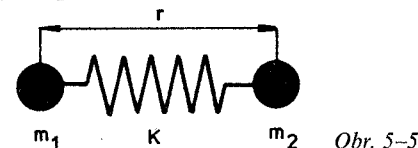
Zůstává nám k dispozici jeden stupeň volnosti, který jsme prozatím vyřadili z úvah předpokladem, že vzdálenost mezi atomy je pevná. Otázkou meziatomových sil se budeme podrobněji zabývat v kapitole 7. Vrátime se zatím k obrázku 1–10, na kterém je znázorněn graf závislosti potenciální energie dvouatomové molekuly na mezijaderné vzdálenosti  $r$ . Graf této závislosti je komplikovaný, ale v okolí minima jej můžeme aproximovat parabolou, takže lze psát

$$E_p = E_{p0} + \frac{1}{2} K(r - r_0)^2, \quad (5.41)$$

kde  $r_0$  je délka vazby (viz čl. 1.2). Velikost meziatomové síly je rovna záporně vzaté derivaci  $E_p$  podle vzdálenosti, takže

$$F = -\frac{dE_p}{dr} = -K(r - r_0). \quad (5.42)$$

Takováto síla úměrná výchylce z rovnovážné polohy působí například na napjatou nebo stlačenou pružinu. Můžeme proto modelovat molekulu jako dvě kuličky (obr. 5–5) spojené pružinou s tuhostí  $K$ . Tento oscilátor koná netlumené



harmonické kmity s frekvencí

$$f_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{m'}}, \quad (5.43)$$

kde  $m'$  je redukovaná hmotnost oscilátoru. Pro jednu kuličku o hmotnosti  $m$  zavěšenou na pružině je  $m' = m$ . Pro dvoutělesový oscilátor s kuličkami o hmotnostech  $m_1$  a  $m_2$  bude

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (5.44)$$

Z klasické mechaniky plyne, že celková mechanická energie tohoto oscilátoru je rovna součtu kinetické a potenciální energie kmitajících kuliček

$$E_v = E_{kv} + E_{pv}.$$

Tato energie může podle klasické mechaniky nabývat libovolných hodnot. V klasickém přiblížení by se tyto kmity projevíly při jakékoliv teplotě. Kvantová mechanika však opět připouští jen diskrétní hladiny energie

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h f_0, \quad (5.45)$$

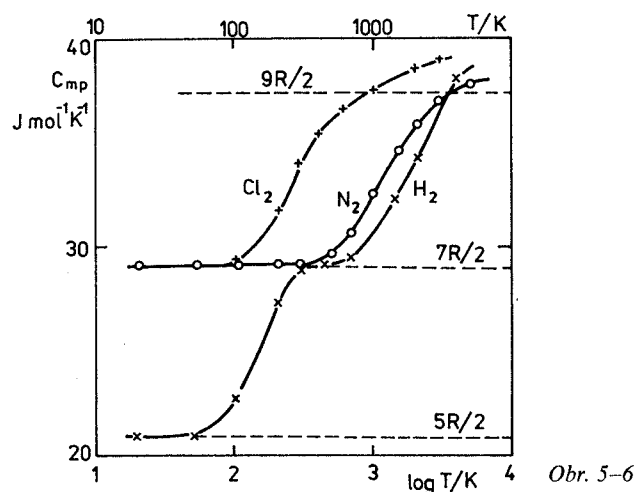
neboť kvantové vibrační číslo  $v$  může nabývat jen hodnot nezáporných celých čísel. Nejnižší vibrační stav je pro  $v = 0$  a energie má hodnotu  $hf_0/2$  ( $h$  je Planckova konstanta a  $f_0$  je dáno vztahem (5.43)). Tato energie je nezávislá na teplotě a nepřispívá ke zvýšení molární tepelné kapacity. Vzdálenost mezi sousedními vibračními hladinami je

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = h f_0. \quad (5.46)$$

Pro vodík  $H_2$  je  $K = 573 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  (lze stanovit spektroskopicky), takže dostaneme

$$hf_0 = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2\pi} \sqrt{\frac{573 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 6,18 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,386 \text{ eV}.$$

Vzdálenost mezi vibračními hladinami je o víc než jeden řád větší než vzdálenost mezi rotačními hladinami. Bude proto potřeba o více než řád vyšší teplota k vybuzení molekuly do jiného než základního vibračního stavu. Pokud je



Obr. 5–6

$hf_0 > kT$ , existuje jen nepatrná pravděpodobnost, že vibrační energie molekuly bude jiná než při termodynamické teplotě blízké 0 K. Vzdálenost vibračních hladin bude u vodíku srovnatelná s energií tepelného pohybu při teplotách kolem 4 000 K. Někde u této teploty začíná „plató“ v teplotní závislosti  $C_{mp}$  (viz obr. 5–6). Hodnota  $C_{mp}$  při poměrně vysokých teplotách kolem 4 000 K je přibližně  $9R/2$ . Znamená to, že na vibrační stupeň volnosti připadá u jedné molekuly v průměru hodnota energie rovná  $kT$  a nikoliv  $kT/2$  jako u ostatních stupňů volnosti. Zdůvodnit to můžeme tím, že u kmitajícího tělesa musíme počítat jak s kinetickou, tak i s potenciální energií. Kinetická energie harmonického oscilátoru je úměrná druhé mocnině úhlové rychlosti, potenciální energie druhé mocnině výchylky. Na základě těchto poznatků můžeme vyslovit obecně platnou formulaci ekvipartičního teorému:

Na každý kvadratický člen určující energii molekuly připadá v průměru energie  $kT/2$ .

K této formulaci dodejme, že tato průměrná energie přispěje k molární tepelné kapacitě, je-li příslušný pohyb vybuzen.

Na obr. 5–6 je vynesena teplotní závislost molárních tepelných kapacit tří dvouatomových plynů. Pro zvýšení názornosti jsme na vodorovné ose použili logaritmické měřítko. S teplotní závislostí  $C_{mp}$  vodíku  $H_2$  zde porovnáme závislost molárních tepelných kapacit dusíku  $N_2$  a chloru  $Cl_2$ . Je zřejmé, že rotační i vibrační pohyb u obou těchto molekul se vybudí při podstatně nižších teplotách. Důvodem je větší hmotnost i moment setrvačnosti těchto molekul. S výjimkou vodíku je u všech molekul již při teplotě varu vybuzen rotační pohyb a jejich molární tepelná kapacita  $C_{mp}$  je nejméně  $7R/2$ . Jistý kvantitativní údaj o tom, jsou-li vybuzeny rotační nebo vibrační pohyby v molekule, nám dávají teploty  $T_r$  a  $T_v$ , které určíme z rovnic (5.40), (5.46), položíme-li  $kT_r = E_r$  ( $J = 1$ ) nebo  $E_v = kT_v$ . Bude platit

$$T_r = \frac{h^2}{4\pi^2 kI}, \quad T_v = \frac{hf_0}{k}. \quad (5.47)$$

V tabulce 5–4 jsou pro řadu plynů nejen dvouatomových uvedeny hodnoty molárních tepelných kapacit  $C_{mp}$  a Poissonovy konstanty  $\kappa$  změřené při teplotě 300 K. Zároveň jsou udány i momenty setrvačnosti  $I$  a teploty  $T_r$  a  $T_v$ . Ve víceatomové molekule se uskutečňují různé typy vibrací a momenty setrvačnosti kolem tří hlavních os jsou obecně různé. Tomu odpovídá i příslušný počet momentů setrvačnosti a teplot  $T_r$ .

Položme si ještě otázku, jakou největší molární tepelnou kapacitu by měl mít víceatomový plyn, jsou-li vybuzeny všechny pohyby v molekule. Soubor  $N$  atomů v molekule má  $3N$  stupňů volnosti, tři pro každý atom. Tři stupně volnosti potřebujeme na popis postupného pohybu těžiště molekuly. U nelineární molekuly další tři na rotaci molekuly kolem těžiště. U lineární molekuly pouze dva. Zbývající stupně volnosti přísluší vibracím. U nelineární molekuly bude počet vibračních stupňů roven  $3N - 6$ , u lineární molekuly  $3N - 5$ . Přísluší-li na každý translanační a rotační stupeň volnosti v průměru na jednu molekulu energie  $kT/2$ , bude tento příspěvek pro 1 mol plynu činit  $6RT/2$  nebo  $5RT/2$ . Příspěvek na jeden vibrační stupeň bude  $RT$ , takže molární tepelné kapacity víceatomové nelineární molekuly ( $N \geq 3$ ) budou rovny

$$C_{mv} = 6 \cdot \frac{R}{2} + (3N - 6) R = (3N - 3) R, \quad (5.48a)$$

$$C_{mp} = 6 \cdot \frac{R}{2} + (3N - 6) R + R = (3N - 2) R, \quad (5.48b)$$

$$\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \frac{3N - 2}{3N - 3} \quad \text{pro } N \geq 3. \quad (5.48c)$$

Pro lineární molekuly budou tepelné kapacity o  $R/2$  větší. Vztahy (5.48a, b, c) platí jen při tak vysokých teplotách, při nichž je v průměru u všech molekul vybuzena alespoň první vibrační hladina s vibračním kvantovým číslem  $\nu = 1$ .

## 5.9 Statistická interpretace entropie

Dostali jsme se k tématu, jehož správné vysvětlení i pochopení bude jedním z nejobtížnějších úkolů z této knihy. Mohli bychom čtenáře odkázat na vyšší kurs statistické fyziky, ve kterém je možno se seznámit s podstatně obecnějším pojetím problematiky a s přesnější interpretací. Ovšem za cenu použití podstatně náročnějšího matematického aparátu a menší názornosti. Chtěli bychom zde udělat jen první krok na cestě k správnému porozumění obecnějším zákonitostem. U zvědavějších čtenářů zůstane řada otázek nevysvětlena, právě tak, jak tomu bylo například v předchozí kapitole o vnitřní energii víceatomových plynů. Takový ale už je postup ve výuce i vědě, že nevysvětlené problémy se odstraňují postupně.

Navážeme na výklad uvedený v článku 5.2. Tam jsme zjišťovali pravděpodobnost takového stavu souboru molekul, že v jedné ze dvou částí nádoby bude  $n$  z celkového počtu  $N$  molekul v nádobě. Z makroskopického hlediska je jedno, kterých  $n$  molekul je ve zvolené části nádoby. Budeme proto považovat za stejný *makrostav*, vymění-li se vzájemně stejné počty molekul mezi oběma částmi nádoby. Z mikroskopického pohledu, protože pokládáme molekuly za rozlišitelné, znamená každá záměna jiný *mikroskopický stav (mikrostav)* systému. Kombinační faktor  $N!/(n!(N-n)!)$  znamená počet mikrostavů, kterými lze realizovat zvolený makrostav.

Ilustrujme si tento výklad pojmů makrostav a mikrostav na jednoduchém příkladě čtyř rozlišitelných molekul, které rozmístujeme do dvou polovin nádoby. Molekuly označené písmeny a, b, c, d můžeme rozdělit  $2^4 = 16$  způsoby, jak je ukázáno v tabulce 5–5. Makrostavů je celkem 5, neboť ve vybrané polovině nádoby může být buď 0, 1, 2, 3, nebo 4 molekuly. Největším počtem mikrostavů můžeme realizovat makrostav s  $n = 2$ , jemuž přísluší i největší matematická pravděpodobnost  $w$ . Protože se molekuly pohybují, nebude v nádobě neustále nastaven nejpravděpodobnější makrostav. Při takto malém počtu molekul v nádobě je pravděpodobnost, že se nastaví i nejméně pravděpodobný makrostav s  $n = 0$  poměrně velká. Často dojde ke kompresi „plynu“ do jedné poloviny nádoby. Při velmi malém počtu částic může v podstatě vratně docházet k jejich kompresi i expanzi.

Jiná je situace, máme-li v nádobě plyn za normálních podmínek. Konkrétní příklady jsme uváděli v článku 5.2. Doplňme je jediným údajem. Bude-li v nádobě  $10^{20}$  molekul, je pravděpodobnost, že polovina nádoby bude prázdná, že plyn se samovolně stlačí na polovinu, rovna  $1/2^{10^{20}}$ . To je nepředstavitelně malé číslo.

Tabulka 5–5 Rozdělení molekul v nádobě

Makrostav	Levá polovina nádoby	Pravá polovina nádoby	Počet mikrostavů	Pravděpodobnost makrostavů
$n = 0$		abcd	1	1/16
$n = 1$	a b c d	bcd acd abd abc	4	4/16
$n = 2$	ab ac ad bc bd cd	cd bd bc ad ac ab	6	6/16
$n = 3$	abc abd acd bcd	d c b a	4	4/16
$n = 4$	abcd		1	1/16

Vždyť jedna sekunda představuje „jen“  $1/10^{17}$  část doby existence vesmíru. Nepřichází proto v úvahu, že bychom samovolné smrštění plynu mohli pozorovat třeba jen po libovolně krátkou měřitelnou dobu. Nepůsobíme-li na plyn zevnějšku, bude se nacházet v *nejpravděpodobnějším makrostavu*, který je *realizován největším počtem mikrostavů*, nebo ve stavech neměřitelně odlišných. Při  $N = 10^{20}$  a  $p = q$  je podle (5.11) směrodatná odchylka  $\sigma = 5 \cdot 10^{-9}$ . *Nejpravděpodobnější stav proto pokládáme za rovnovážný stav*. Pro rovnovážný stav jsme v čl. 5.3 spočítali rozdělení molekul podle rychlostí.

Nechť se plyn nachází v jiném než rovnovážném stavu. Při našem velmi hrubém dělení nádoby na dvě poloviny poznáme nerovnovážený stav tak, že v jedné polovině nádoby je více molekul než v druhé. Takovýto stav je realizován menším počtem mikrostavů, než rovnovážný stav, při němž je v každé polovině nádoby  $n = N/2$  molekul. Kombinační faktor  $N!/n!(N-n)!)$  je největší právě pro  $n = N/2$ . Je-li plyn, který byl v rovnovážném stavu, ponechán samovolnému vývoji, vyrovnají se počty molekul v obou polovinách nádoby a systém přejde do rovnovážného stavu. Ze statistického hlediska vývoj soustavy probíhá tak, že *vzrůstá počet mikrostavů příslušných makrostavům*, kterými systém prochází. Opačný vývoj, který by vedl ke zvětšování odchylky od rovnovážného stavu, je

nepravděpodobný. Dosáhne-li systém rovnovážného stavu, nemůže se plyn samovolně stlačit tak, aby odchylka od rovnovážné hodnoty počtu molekul v části nádoby (fluktuace) byla podstatně větší než příslušná směrodatná odchylka. Samovolná expanze plynu je tedy děj nevratný. V termodynamice bylo ukázáno (str. 86), že *při nevratném ději entropie roste a dosahuje maxima v rovnovážném stavu*. Počet mikrostavů i entropie vykazují při přechodu do rovnovážného stavu stejné vlastnosti. To vede k myšlence, že obě veličiny spolu souvisí.

První se zabýval souvislostí obou veličin na konci minulého století L. BOLTZMANN. Pokud existuje *funkční závislost entropie  $S$  makrostavu na počtu  $W$  mikrostavů*, kterými jej lze realizovat, měla by mít tato závislost tvar

$$S = a \ln W + b. \quad (5.49)$$

K tomuto vyjádření lze dojít následující úvahou. Entropie je veličina aditivní, což znamená, že celková entropie dvou zcela nezávislých systémů, například dvou plynů uzavřených ve dvou různých nádobách na různých místech, je rovna součtu jejich entropií

$$S = S_1 + S_2.$$

Počet mikrostavů je funkce multiplikativní. Máme-li k dispozici dva nezávislé systémy, jejichž makrostavy můžeme realizovat  $W_1$  a  $W_2$  mikrostavy, počet mikrostavů soustavy jako celku bude

$$W = W_1 W_2.$$

Bude-li entropie funkcí počtu mikrostavů,  $S = f(W)$ , musí tato funkce splňovat podmínku

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2), \quad (5.50)$$

která plyne z dvou předchozích vztahů. Podmínce (5.50) vyhovuje logaritmická funkce, neboť logaritmus součinu je roven součtu logaritmů. Nejjednodušším vyjádřením závislosti  $S = f(W)$  je pak vztah (5.49).

Vztah (5.49) je velice důležitý. Tvoří můstek mezi statistickou fyzikou a termodynamikou. Abychom ho mohli použít k výpočtům, musíme stanovit hodnoty konstant  $a, b$ . Těto otázky se nyní věnujeme.

Konstanta  $a$  musí mít univerzální hodnotu. Stanovíme ji tak, že vypočítáme pro vhodně zvolený případ změnu entropie podle termodynamických vztahů a podle (5.49). Oba výpočty musí dát stejný výsledek.

V tomto článku jsme si vzali jako příklad rozdělení molekul do dvou stejně velkých částí nádoby. Zůstaneme u něho a spočítáme změnu entropie při expanzi plynu o látkovém množství  $n$  a objemu  $V/2$  na objem  $V$ . Připomeňme, že jsme

se zabývali izotermickým případem, jedná se tedy o *izotermickou expanzi*. Provedeme-li ji vratně, je změna entropie rovna (viz čl. 4.6)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V}{V/2} = nR \ln 2. \quad (5.51)$$

Podle statistických představ, kdyby došlo k samovolné izotermické kompresi plynu do jedné poloviny nádoby, byla by podle (5.49) entropie tohoto makrostavu rovna

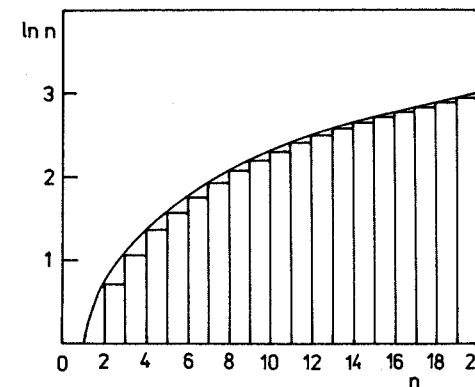
$$S_1 = a \ln W_1 + b = a \ln 1 + b = b. \quad (5.52)$$

Počet mikrostavů je dán kombinačním faktorem  $W = N!/n! (N - n)!$  a v tomto případě je buď  $n = N$ , nebo  $n = 0$ , takže  $W_1 = N!/N! = 1$ . Po expanzi bude v rovnovážném stavu v každé polovině nádoby  $N_A/2$  molekul a platí

$$S_2 = a \ln W_2 + b = a \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} + b. \quad (5.53)$$

Poznámka: Předpokládáme, že čtenář nezamění významy písmene  $n$ , které zde používáme jednak pro látkové množství, jednak pro počet molekul v části nádoby (viz čl. 5.3).

Výraz (5.53) pro entropii je poněkud nepřehledný a upravíme ho použitím přibližného výrazu pro  $\ln n!$ .



Obr. 5-7

Pro velké počty sčítanců je možno sumy v předchozím výrazu nahradit integrály. Geometricky to znamená, že plochu pod stupínkovitou křivkou na obr. 5-7 (odpovídá  $\ln n!$ ) nahradíme plochou pod hladkou křivkou  $Y = \ln x$ . Pro  $n \gg 1$  je rozdíl mezi oběma křivkami těžko rozeznatelný. Proto

$$\ln n! = \int_1^n \ln x \, dx = [n \ln n - n + 1]_1^n \doteq n \ln n - n. \quad (5.54)$$



Toto přibližné vyjádření  $\ln n!$  se ve statistice často používá a představuje zjednodušení Stirlingovy formule. Do výrazu (5.53) dosadíme za  $\ln N!$  a  $\ln (N/2)!$  podle (5.54) a dostaneme

$$S_2 = a \left\{ N \ln N - N - 2 \left( \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right\} + b = aN \ln 2 + b.$$

Změna entropie při expanzi plynu bude

$$\Delta S = S_2 - S_1 = aN \ln 2. \quad (5.55)$$

Protože  $N = nN_A$  a plynová konstanta  $R = kN_A$ , budou výrazy (5.55) a (5.51) stejné, bude-li  $a$  rovno Boltzmannově konstantě, ( $a = k$ ).

Zbývá ještě interpretace veličiny  $b$  ve vztahu (5.49). Počet mikrostavů  $W$ , kterými lze realizovat daný makrostav, závisí na tom, jak jemně nádobu rozdělíme. Nádobu, v níž je plyn, jsme rozdělili na polovinu. Není žádný důvod, proč bychom ji měli rozdělovat právě takto. Rozdělíme-li ji na více stejných dílů, například na  $x$ , bude počet možností jak rozdělit  $N$  molekul do  $x$  stejných částí nádoby roven

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_x!}. \quad (5.56)$$

Zde znamená  $n_1$  až  $n_x$  počet molekul v první až  $x$ -té části. V rovnovážném stavu každá část bude obsazena stejným počtem molekul  $n = N/x$ , takže počet mikrostavů bude

$$W_r = \frac{N!}{(N/x)!^x}. \quad (5.57)$$

Čím je  $x$  větší, tím větší bude při daném  $N$  hodnota  $W$ . Entropie je stavová veličina a její hodnota nemůže záviset na tom, jak myšlenkově rozdělíme nádobu. Zvětší-li se ve výrazu (5.49) člen  $a \ln W$ , musí se zmenšit člen  $b$ , aby se nezměnila hodnota entropie. Hodnota členu  $b$  by se tedy zmenšovala jemnějším dělením prostoru. Tato neurčitost nevedí při počítání změny entropie. V souvislosti s druhým termodynamickým zákonem (čl. 4.3) jsme určili entropii až na aditivní konstantu. Konkrétní hodnota jí může být přisouzena až třetím termodynamickým zákonem.

V předchozích úvahách jsme se neomezili na izotermické změny jen náhodou. Stav každé molekuly je určen nejen polohou, ale i rychlostí. Mohli bychom jej též znázornit jedním bodem, ovšem v šestirozměrném prostoru. Mikrostavy i makrostavy soustavy molekul závisí nejen na třech polohových souřadnicích každé z molekul, ale i na rychlostních souřadnicích. Co do počtu souřadnic jsme tedy úkol řešili jen z poloviny, je těžké rozhodnout, zda z té důležitější. Záměrem bylo ukázat jeden z postupů umožňujících statistickou interpretaci entropie.

Jak bylo ukázáno v článku 5.5, s rychlostmi molekul plynu souvisí jeho teplota. Protože jsme nebrali ohled na počet mikrostavů v rychlostním prostoru, museli jsme uvažovat jen o izotermických změnách. Stanovení počtu mikrostavů v rychlostním prostoru je obtížnějším úkolem, kterým se nebudeme zabývat. Je to však jedna z cest, kterou můžeme dojít exaktně k Maxwellovu rozdělení rychlostí nebo Boltzmannovu rozdělení energií. Při výpočtu se hledá takové rozdělení mikrostavů, při kterém je entropie  $S$  nebo  $\ln W$  maximální. Rovnovážnému rozdělení přísluší, jak víme, maximum entropie.

Výše jsme se již zmínili o tom, že vztah (5.49) určuje entropii až na konstantu  $b$ , jejíž hodnota závisí na počtu částí, na něž si rozdělíme nádobu. V rámci klasické mechaniky můžeme dělit prostor

na libovolně malé části. Podle kvantové mechaniky však nemůžeme určit zároveň polohu a rychlost (hybnost) s libovolnou přesností. Součin neurčitosti ve stanovení  $i$ -té složky polohy  $x_i$  a hybnost  $p_i$  částice musí být větší nebo nanejvýš roven  $h/2\pi$  ( $h$  je Planckova konstanta), neboli

$$\Delta x_i \Delta p_i \geq h/2\pi. \quad (5.57)$$

Polohu a zároveň hybnost částice můžeme geometricky znázornit v tak zvaném fázovém prostoru, který je pro jednu částici šestirozměrný. V něm má bod šest souřadnic, tři polohové  $x_1, x_2, x_3$  a tři pro hybnost  $p_1, p_2, p_3$ . Podrobnější rozbor ukazuje (viz např. [8]), že nejmenší objem „buňky“ ve fázovém prostoru může být

$$\tau = \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3 = h^3$$

To není v rozporu s principem neurčitosti (5.57), neboť  $h > h/2\pi$ . Rozdělíme-li fázový prostor na takto malé buňky, přísluší každé buňce jeden mikrostav, každému makrostavu odpovídá určitý objem fázového prostoru. Porovnáme-li tento objem s objemem buňky, určíme počet mikrostavů  $W$ , kterými lze realizovat daný makrostav. Pak veličina  $b = 0$  a entropie bude určena absolutně vztahem

$$S = k \ln W. \quad (5.58)$$

Číslo  $W$  se říká *termodynamická pravděpodobnost*. Není to však pravděpodobnost v matematickém smyslu, neboť  $W > 1$ , zpravidla  $W \gg 1$ .

Entropie je často interpretována jako míra neuspořádanosti systému. Čím je větší entropie systému, tím je větší jeho neuspořádanost. Vraťme se k našemu příkladu ideálního plynu stlačeného do jedné z  $x$  stejně velkých částí nádoby. Plyn pak má za daných podmínek nejmenší entropii, největší uspořádanost. Neurčitost ve vzájemné konfiguraci molekul však zůstává stejná, jako neurčitost v rámci celé nádoby. Je to obdobné, jako když máme papíry s poznámkami rozházené po celé místnosti. Shrneme-li je na jednu hromadu, ulehčíme si hledání jen tím, že máme jistotu, že hledaný text bude určitě v této hromadě. V rámci místnosti se však uspořádanost zvýší.

Z termodynamiky je známo (viz čl. 4.6), že s rostoucí teplotou roste entropie. Snižujeme-li teplotu, zmenšuje se entropie a podle vztahu (5.30) se zmenšuje i rozptyl a směrodatná odchylka od nejpravděpodobnější hodnoty kterékoliv složky rychlosti. Při teplotě 0 K budeme mít jistotu, že všechny molekuly mají nejpravděpodobnější hodnotu složky rychlosti, tj.  $v_x = v_y = v_z = 0$ . Uspořádanost rychlostí molekul bude maximálně možná.

S poklesem entropie vzrůstá naše informovanost o systému. Vyplňuje-li plyn v rovnovážném stavu celou nádobu, jsou všechna místa nádoby zcela ekvivalentní. Vybraná molekula může být se stejnou pravděpodobností v kterémkoliv ze stejně velkých částí nádoby. Při odchylce od rovnovážného stavu musí být v některých částech více molekul než v jiných. Rozeznáme-li vybranou molekulu, budeme ji hledat především v těch částech nádoby, které jsou čteněji obsazeny. Je-li plyn stlačen do jediné z  $x$  částí, máme jistotu, že vybraná molekula je v této buňce.

[8] Kvasnica, J.: Statistická fyzika, Academia Praha, 1983

V teorii informace se používá formálně stejný vzorec jako (5.58). Pojem entropie je tak přenesen na libovolný systém, v němž má smysl zavádět pravděpodobnost stavu. Informace zprávy, která sníží počáteční neurčitost z  $W_0$  na  $W_1$ , je dána v jednoduchém případě vztahem

$$I_1 = k \ln \frac{W_0}{W_1},$$

který lze psát ve tvaru

$$I_1 = k \ln W_0 - k \ln W_1 = S_0^{\text{inf}} - S_1^{\text{inf}} = -\Delta S^{\text{inf}}. \quad (5.59)$$

Pojmu entropie je věnována pozornost i ve filozofii. Nabyl na důležitosti zejména v souvislosti s hypotézou tepelné smrti vesmíru. Spor o tuto hypotézu mezi materialistickými a idealistickými filozofy měl původ v Clausiově formulaci druhého zákona termodynamiky, že celková entropie izolovaného systému může jen růst až do rovnovážného stavu. Chápání vesmíru jako izolované soustavy, na kterou lze aplikovat druhý zákon termodynamický, je přinejmenším sporné. Kromě toho Boltzmannův statistický výklad entropie připouští podstatně méně striktní výklad tohoto zákona, neboť připouští existenci fluktuací náhodných odchylek od rovnovážného stavu bez vnějšího působení. Tento výklad měl ve své době obrovský pozitivní význam. Boltzmannovy vědecké spory za prosazení představ kinetické teorie, spolu s jeho zdravotním stavem, vyústily až v Boltzmannovu osobní tragédii.

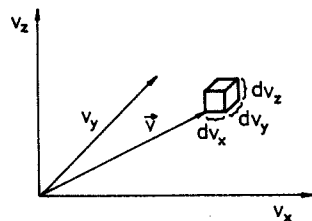
## 5.10 Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

V článku 5.3 jsme se zabývali odvozením vztahu pro hustotu pravděpodobnosti složek rychlosti. Vycházeli jsme z předpokladu, že hodnoty složek rychlostí jsou vzájemně nezávislé. Matematicky byl tento předpoklad formulován vztahem (5.15). Dosadíme-li do (5.15) podle (5.18), dostaneme

$$q'(\mathbf{v}) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2\sigma^2}. \quad (5.60)$$

Pravděpodobnost, že složky rychlosti vybrané molekuly budou z intervalů  $(v_x, v_x + dv_x)$ ,  $(v_y, v_y + dv_y)$ ,  $(v_z, v_z + dv_z)$ , určuje výraz

$$w(v_x, v_y, v_z) = q'(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z. \quad (5.61)$$



Obr. 5-8

Geometricky to znamená pravděpodobnost, že koncový bod vektoru rychlosti bude ležet v hranolu rychlostního prostoru znázorněném na obr. 5-8. Tím je však určena nejen velikost, ale i směr rychlosti molekuly. Směr pohybu molekuly nás příliš nezajímá, chceme znát odpověď na otázku, *jaká je pravděpodobnost, že velikost rychlosti bude z intervalu  $(v, v + dv)$ .*

Koncové body vektoru rychlosti vyplňují v tomto případě kulovou slupku o poloměru  $v$  a tloušťce  $dv$ . Její objem je  $2\pi v^2 dv$ . Hustota pravděpodobnosti  $q'(v)$  je určena druhou mocninou rychlosti molekuly  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Nevzniknou proto potíže, nahradíme-li elementární objem  $dv_x dv_y dv_z$ , vyjádřený v pravouhlých souřadnicích, elementárním objemem  $4\pi v^2 dv$  vyjádřeným ve sférických souřadnicích. Pravděpodobnost, že molekula má rychlost z intervalu  $(v, v + dv)$ , pak určuje výraz

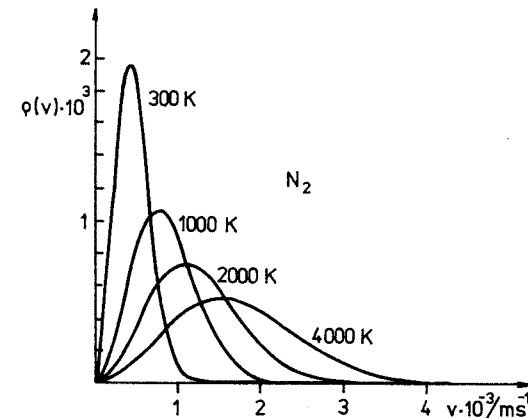
$$w(v) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} e^{-v^2/2\sigma^2} 4\pi v^2 dv.$$

Porovnáme-li tento výraz se vztahem (5.4), kterým jsme zavedli hustotu pravděpodobnosti, je možno psát

$$q'(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2/2kT}. \quad (5.62)$$

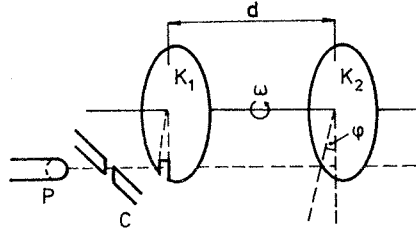
Při poslední úpravě jsme za rozptyl  $\sigma^2$  dosadili podle vztahu (5.30). Poslední výraz představuje *Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí molekul*.

Díky předexponenciálnímu členu, obsahujícímu  $v^2$ , je hustota pravděpodobnosti pro  $v = 0$  rovna nule. Molekuly nemohou mít zápornou velikost rychlosti, takže  $q(v) = 0$  i pro  $v < 0$ . Hustota pravděpodobnosti je v tomto případě funkce nesymetrická. Její průběh je zakreslen na obr. 5-9. Měřítka na osách byla



Obr. 5-9

zvolena tak, že vynesená závislost odpovídá dusíku při teplotách vyznačených jako parametr u jednotlivých křivek. S růstem teploty se křivky rozšiřují a maximum se posouvá k vyšším teplotám.



Obr. 5-10

Tvar Maxwellova-Boltzmannova rozdělení je možno experimentálně zjistit *přímým měřením*, což provedla řada fyziků již před více než půlstoletím. Ideový náčrt experimentálního zařízení, které použil LAMMERT, je zakreslen na obr. 5-10. Ve vysokém vakuu jsou umístěny na společné ose dvě rotující kruhové desky. První z nich je opatřena úzkou radiální štěrbinou, na kterou dopadá svazek molekul vyletujících z píčky P. Tento svazek je vymezen štěrbinou C. Když se poloha výřezu se štěrbinou C, projdou molekuly první deskou  $K_1$  a podle svých rychlostí dopadnou na různá místa druhé desky  $K_2$ . Molekulový svazek se vytváří zpravidla z par nízkotajících kovů. Na desce  $K_2$  se vytvoří napařená vrstvička, jejíž tloušťka je úměrná počtu molekul, pro které je splněna podmínka

$$v = \frac{d}{\varphi} \omega,$$

kde  $v$  je velikost rychlosti molekul,  $\omega$  úhlová rychlost desek,  $d$  jejich vzdálenost a  $\varphi$  úhel, o který se desky pootočí za dobu průletu molekuly mezi nimi.

Při daném experimentu je úhlová rychlost a vzdálenost desek konstantní, takže tloušťka napařené vrstvičky závisí na úhlu  $\varphi$ . Tuto závislost je možno proměřit například fotometricky. Experimentální zařízení lze modifikovat třeba tím, že radiální výřezy jsou v obou rotujících deskách, ovšem posunuté o určitý úhel  $\varphi$ . Za druhou deskou je pak detektor (např. torzní vážky) indikující počet prošlých molekul oběma štěrbinami. Údaj detektoru je závislý na úhlové rychlosti desek. Při těchto experimentech byl získán velmi dobrý *souhlas naměřeného „spektra rychlostí“ s Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením.*

Maximum křivek odpovídá *nejpravděpodobnější hodnotě rychlosti*  $v_p$ . Vzhledem k nesymetrii křivek není nejpravděpodobnější rychlost totožná se střední rychlostí. Stanovíme ji jako maximum funkce (5.62). V maximu musí být derivace  $q'(v)$  nulová, tedy

$$\frac{d}{dv} q'(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v e^{-m_0 v^2 / 2kT} \left( 2 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) = 0.$$

Výraz je roven nule pro čtyři hodnoty rychlosti

$$v = 0, \quad v = \infty, \quad v = \pm \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Pro  $v = 0$  a  $v = \infty$  je hustota pravděpodobnosti nulová, záporná velikost rychlosti nemá smysl, takže zbývá kořen

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}. \quad (5.63)$$

Můžeme se přesvědčit, že druhá derivace  $q''(v)$  v bodě  $v = v_p$  je záporná, takže hodnotě (5.63) přísluší maximum funkce a  $v_p$  je nejpravděpodobnější hodnota. V maximu nabývá hustota pravděpodobnosti hodnoty

$$q'(v_p) = 4(e\sqrt{\pi}v_p)^{-1}. \quad (5.64)$$

Další veličinou charakterizující rozdělení rychlostí je *střední rychlost*  $\bar{v}$ . Podle definice (5.7b) bude

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v q'(v) dv = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv.$$

Tento integrál je roven záporně vzaté derivaci integrálu

$$I_1 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

podle parametru  $\alpha = m_0/(2kT)$ . Předchozí integrál není obtížný spočítat, provedeme-li substituci  $\alpha x^2 = t$ . Protože  $-(dI_1/d\alpha) = 1/2\alpha^2$ , bude  $\bar{v}$  dáno výrazem

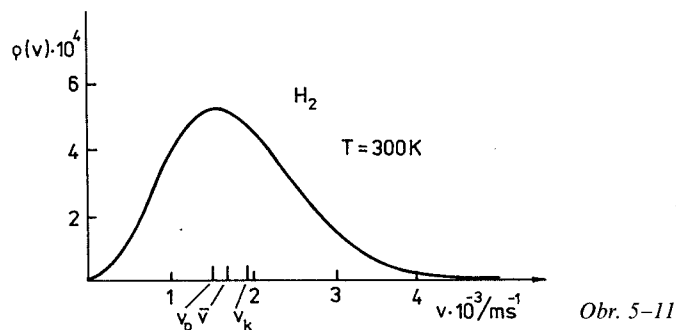
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (5.65)$$

Již dříve (v článku 5.5 vztah (5.27)) jsme stanovili *střední kvadratickou rychlost*, která doplňuje číselné charakteristiky rozdělení na trojici. Vezme-

me-li za základ nejpravděpodobnější rychlost, která je z této trojice nejmenší, bude

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} = v_p \sqrt{\frac{4}{\pi}} \doteq 1,13 v_p, \\ v_k &= \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} = v_p \sqrt{\frac{3}{2}} \doteq 1,22 v_p.\end{aligned}\quad (5.66)$$

V posledním zápisu jsme využili toho, že  $N_A m_0 = M_m$  je molární hmotnost plynu a  $N_A k = R$  je molární plynová konstanta. Na obr. 5–11 je zakreslen průběh hustoty pravděpodobnosti pro vodík  $H_2$  při teplotě 300 K a jsou zde vyznačeny hodnoty nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratické rychlosti.



Mírou variability náhodné veličiny je *rozptyl* (5.8). Pro rozdělení rychlostí řídicí se vztahem (5.62) platí

$$\overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{3RT}{M_m} - \frac{8RT}{M_m} = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{RT}{M_m} \doteq 0,454 \frac{RT}{M_m} = \sigma^2.$$

Rozptyl rychlostí je tím větší, čím vyšší je termodynamická teplota plynu a čím menší je molární hmotnost.

### 5.11 Plyn v silovém poli

Zatím jsme se převážně zabývali hledáním rozdělení rychlostí molekul plynu. Vliv silového pole jsme neuvažovali, v článku 5.2 jsme dokonce naše úvahy založili na předpokladu, že silové pole na plyn nepůsobí. Vliv silového pole můžeme vyšetřovat odděleně, neboť se ukazuje, že rozdělení molekul v prostoru nezávisí na rozdělení rychlostí. Střední hodnota kinetické energie molekuly

plynu je určena teplotou plynu, bez ohledu na síly, které působí na molekuly. Působí-li konzervativní silové pole, bude záviset potenciální energie molekul na jejich poloze. Četněji budou obsazena molekulami místa s nižší potenciální energií. V nich bude vyšší hustota  $N_v$  molekul a při dané teplotě i vyšší tlak  $p = N_v kT$ .

Nejběžnější je *působení gravitačního pole*. Uvažujme sloupec plynu o konstantní teplotě. Na každou molekulu působí gravitační síla  $m_0 \mathbf{g}$ , kde  $\mathbf{g}$  je tíhové zrychlení. Vrchní vrstvy plynu budou stlačovat plyn v nižších vrstvách. V nižších vrstvách bude vyšší tlak, a tím i vyšší hustota molekul.

Velikost síly  $F_1$ , která působí na plochu o obsahu  $S$  kolmou ke směru síly ve výšce  $h_1 < h_2$ , bude větší o tíhu molekul v objemu  $(h_2 - h_1) S$  než velikost síly  $F_2$ , která působí na stejně velkou plochu ve výšce  $h_2$ . To je úvaha, která nám umožní sestavit diferenciální rovnici pro výpočet závislosti tlaku na výšce. Pokud  $dh = h_2 - h_1$  bude malé, můžeme pokládat hustotu molekul  $N_v$  za konstantní ve vrstvě tloušťky  $dh$ . Rozdíl velikostí sil  $dF = F_2 - F_1$  pak bude roven

$$dF = -N_v m_0 g S dh. \quad (5.67)$$

Poměr  $dF/S$  znamená změnu tlaku  $dp$ . Při konstantní termodynamické teplotě  $T$  plynu je tato změna tlaku  $dp = kT dN_v$ , neboť  $p = N_v kT$ . Upravíme-li předchozí vztah, bude

$$\frac{dN_v}{N_v} = -\frac{m_0 g dh}{kT}. \quad (5.68)$$

Po integraci dostaneme *barometrickou formuli*

$$N_v = N_{v_0} e^{-m_0 g h / kT}, \quad (5.69)$$

v níž  $N_{v_0}$  je integrační konstanta, která znamená hustotu molekul ve výšce  $h = 0$ . Výšku  $h = 0$  je však možno zvolit libovolně.

Čitatel v exponentu barometrické rovnice vyjadřuje potenciální tíhovou energii  $E_p$  molekuly o hmotnosti  $m_0$  ve výšce  $h$ . Výraz (5.69) můžeme přepsat na tvar

$$N_v = N_{0v} e^{-E_p / kT}. \quad (5.70)$$

Vzniká otázka, nemá-li tento výraz obecnou platnost pro *jakékoliv konzervativní silové pole*. Zkusíme proto předchozí výpočet zobecnit. Budeme uvažovat opět síly, které působí na dvě stejně velké plošky o obsahu  $S$ , kolmé ke směru působící síly  $\mathbf{F}$ . Síla  $\mathbf{F}$  byla při předchozím výpočtu rovna  $\mathbf{F} = m\mathbf{g}$ , nyní může být vyjádřena obecně. Nechť síla působí opět ve směru  $\mathbf{h}$ . Veličina  $\mathbf{h}$  nyní ovšem neznamená jen výšku. Rozdíl sil působících na plošky vzdálené o  $dh$  bude dán výrazem obdobným (5.67), ve kterém tíhová síla bude nahrazena silou  $\mathbf{F}$  a vyne-

cháme znaménko minus, protože  $|F|$  nemusí jen klesat s rostoucím  $h$ . Pro změnu tlaku  $dF/S$  pak bude platit

$$\frac{dF}{S} = N_v F dh = dN_v kT.$$

Protože se jedná o konzervativní silové pole, je možno  $F dh$  vyjádřit pomocí potenciální energie, platí  $F = -(dE_p/dh)$ . Diferenciální rovnice obdobná (5.68) má tvar

$$\frac{dN_v}{N_v} = -\frac{dE_p}{kT}.$$

Její integraci dostaneme

$$N_v = A e^{-E_p/kT}.$$

Normujeme-li předchozí výraz tak, aby

$$A \int_0^{\infty} e^{-E_p/kT} dE_p = 1,$$

získáme Boltzmannův zákon rozdělení částic podle potenciální energie

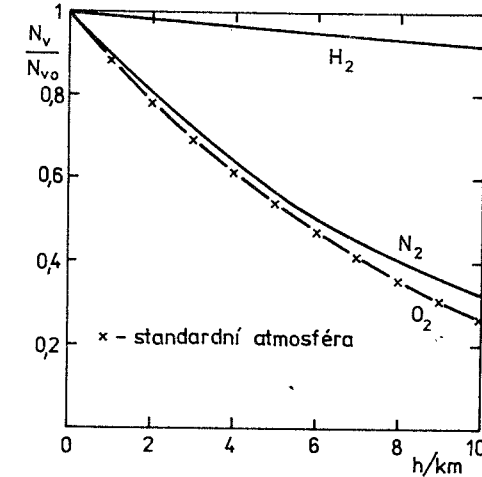
$$\varrho(E_p) = \frac{e^{-E_p/kT}}{\int_0^{\infty} e^{-E_p/kT} dE_p}. \quad (5.71)$$

Hypotéza o obecné platnosti vztahu (5.63) se tedy potvrdila.

Tabulka 5-6 Složení zemské atmosféry

Plyn	Obj. procenta	Plyn	Obj. procenta
dusík N <sub>2</sub>	78,084	vodík H <sub>2</sub>	0,000 05
kyslík O <sub>2</sub>	20,948	oxid dusný N <sub>2</sub> O	0,000 05
argon Ar	0,934	xenon Xe	0,000 009
oxid uhličitý CO <sub>2</sub>	0,031 4	oxid siřičitý SO <sub>2</sub>	0-0,000 1
neon Ne	0,001 82	ozon O <sub>3</sub>	0-0,000 007
helium He	0,000 52	léto	0-0,000 002
metan CH <sub>3</sub>	0,000 2	zima	0-0,000 002
krypton Kr	0,000 11	oxid dusičitý NO <sub>2</sub>	0-0,000 002

Vraťme se ale k případu působení tíhového pole. To je pro lidstvo životně důležitý případ, neboť tíhové pole udržuje atmosféru u Země. Podle vztahu (5.69) klesá hustota molekul, a tím i tlak s rostoucí výškou. Pokles je tím rychlejší, čím těžší jsou molekuly plynu. *Zemská atmosféra* je složena z celé řady



Obr. 5-12

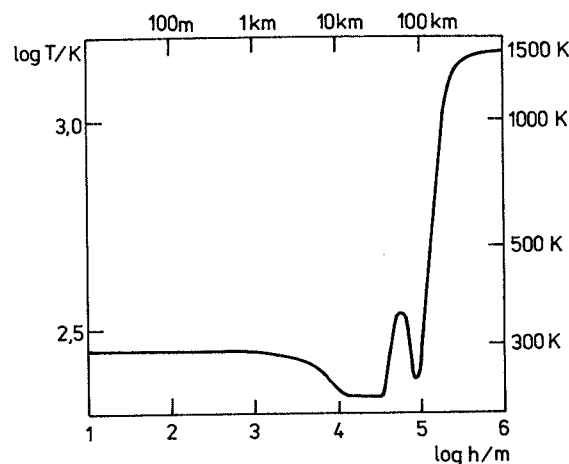
plynů. Jejich procentuální zastoupení v suché a čisté atmosféře uvádíme v tabulce 5-6. Jsou to hodnoty, které odpovídají blízkosti zemského povrchu. V důsledku proudění se v relativně malých výškách, v takzvané homosféře, nemění objemová zastoupení hlavních plynů. Teprve ve výškách řádově tisíce kilometrů převládá nejtěžší plyn, vodík.

Relativní pokles hustoty  $N_v/N_{v0}$  molekul dusíku N<sub>2</sub>, kyslíku O<sub>2</sub> a vodíku H<sub>2</sub> je znázorněn na obr. 5-12. Křivky odpovídají průběhu vypočítanému podle barometrické rovnice (5.69) při teplotě 278 K. Body je pro několik výšek vyznačen relativní pokles tlaku  $p/p_0$  ve standardní atmosféře. Jako standardní atmosféra se přitom chápe ideální plyn, jehož složení se s výškou nemění a při mořské hladině ( $h = 0$ ) má teplotu  $T_0 \doteq 288$  K, tlak  $p_0 = 101\,325$  Pa a hustotu  $\varrho_0 = 1,225\,5$  kg · m<sup>-3</sup>.

Barometrická rovnice byla odvozena pro izotermickou atmosféru. Tento předpoklad sice v zemské atmosféře není splněn, přesto, jak je vidět z obr. 5-12, pokles atmosférického tlaku s výškou poměrně dobře souhlasí s poklesem hustoty molekul kyslíku, který je v nízkých vrstvách nejvíce zastoupen.

Zemskou atmosféru je možno dělit podle různých hledisek. Nejběžnější způsob dělení se řídí závislostí změn teploty na výšce. V blízkosti země klesá teplota atmosféry v průměru o 0,65 K na 100 m. Tato vrstva se nazývá *troposféra*. Je v ní soustředěno asi 75 % hmotnosti celé atmosféry a téměř veškerá atmosférická vlhkost. Proto se v ní vytvářejí mraky i mlhy. Její průměrná výška je 11 km. Je větší nad rovníkem (~ 17 km), menší nad póly (~ 8 km).

Ve výškách 11 km až 50 km je *stratosféra*. Teplota se do výšky 25 km nemění a pak roste v důsledku přítomnosti ozónu, který pohlcuje ultrafialové záření. Ve výškách kolem 50 km je teplota asi 273 K. V *mezosféře* (50–80 km) teplota klesá



Obr. 5–13

nad méně než 220 K. V *termosféře*, která sahá až do výšek 600 km až 700 km, teplota opět roste. Vnější vrstvy se už přiřazují k exosféře. Závislost teploty v atmosféře na výšce je v logaritmickém měřítku zakreslen na obr. 5–13.

## 5.12 Brownův pohyb

O Brownově pohybu jsme mluvili už v první kapitole jako o experimentu, který přímo potvrzuje diskretní strukturu hmoty. Zopakujme si, že se jedná o neustálý chaotický pohyb malých částíček pevných látek rozptýlených v kapalině nebo plynu. Pohyb je tím intenzivnější, čím jsou menší částice, čím je menší viskozita kapaliny a čím je vyšší teplota lázně. Optimální podmínky pozorování si zajistíme, pozorujeme-li částice rozměru řádově 1  $\mu\text{m}$ . Pohyb těchto částic je už dostatečně intenzivní a je dobře pozorovatelný v optickém mikroskopu.

Bylo zjištěno, že Brownův pohyb může probíhat libovolně dlouho. To je vlastně v rozporu s druhým termodynamickým zákonem, neboť částice si berou energii ke svému neustálému pohybu od lázně s konstantní teplotou. Brownův pohyb byl u pylových částíček vysvětlován jako projev jejich života, vysvětloval se vlivem osvětlení, gradientu teploty, elektrických sil apod. Všechny tyto hypotézy však byly postupně vyvráceny.

Správné řešení bylo nalezeno až na začátku tohoto století (v letech 1925–7) A. EINSTEINEM a M. SMOLUCHOVSKIM. Vycházeli z představy, že se jedná o jeden z projevů molekulárního pohybu. Na tento pohyb nemůžeme aplikovat

termodynamické zákony, musíme vycházet z kinetických představ. Na částice narážejí molekuly prostředí, ve kterém se vznášejí. Částice musí být v tepelné rovnováze s molekulami prostředí, které je obklopuje. Podle ekvipartičního principu to znamená, že na každý stupeň volnosti částice přísluší energie  $kT/2$ . Pohyb částice by se měl principiálně řídit stejnými zákonitostmi jako pohyb molekul.

Částice o průměru 1  $\mu\text{m}$  je přibližně o 4 řády rozměrnější než molekula. Její hmotnost je asi o 12 řádů větší, takže podle vztahu (5.27) by její střední kvadratická rychlost měla být asi o 6 řádů menší než molekul, tj. řádově  $10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Tato hodnota by však odpovídala střední kvadratické rychlosti mezi srážkami. Pro molekuly je doba mezi srážkami asi tisíckrát větší než doba trvání srážky a nejčastěji dochází ke srážkám právě jen dvou molekul. Nárazy na povrch částice jsou však tolikrát četnější, kolikrát je povrch částice větší než povrch molekuly. Číselně to znamená četnost asi  $10^8$ krát větší. Částice je proto v neustálém kontaktu asi se sto tisíci molekulami. Silový účinek těchto nárazů však není nulový, takže se neustále mění směr a velikost rychlosti částice. Tyto změny následují nesmírně rychle za sebou, takže nelze zachytit každou jednotlivou změnu. Přesto však posunutí částice v konečném časovém intervalu nemusí být nulové. Odečítáme-li polohy částice po předem zvolených dobách, dostaneme graf podobný tomu, který je zachycen na obrázku 1–8. Poznamenejme, že spojnice jednotlivých bodů neodpovídají skutečné trajektorii. Lomená čára spojuje místa, kde se částice nacházela po pravidelně se opakujících časových intervalech. Ve skutečném měřítku, při odečítání asi po deseti sekundách, by jedna strana grafu měla rozměr asi  $10^{-4} \text{ m}$ .

Pro kvantitativní vyčíslení posunutí vyjdeme z pohybové rovnice, která pro jednu složku, například  $x$ -ovou, bude mít tvar

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\mu \frac{dx}{dt} + F_x. \quad (5.72)$$

Na levé straně je  $x$ -ová složka časové změny hybnosti,  $m$  je efektivní hmotnost částice. Na pravé straně vystupuje kromě  $x$ -ové složky síly  $F$  vyvolávající pohyb částic také síla  $\mu(dx/dt)$ , která jej brzdí. Předpokládáme, že její velikost je úměrná velikosti rychlosti částice. Je to síla dostupná přímému měření. Můžeme ji stanovit například měřením rychlosti volného pádu částice v tíhovém poli. Průměrná rychlost  $\bar{v}$ , kterou se bude částice pohybovat ke dnu nádoby, je  $\bar{v} = mg/\mu$ . Podle Stokesova vztahu je pro kulové částice o poloměru  $r$ , pohybující se v prostředí o viskozitě  $\eta$ , veličina  $\mu = 6\pi\eta r$ .

Obdobně jako střední hodnota libovolné složky rychlosti molekuly, bude nulová i střední hodnota složky rychlosti částice. Nulová bude i střední hodnota posunutí částice v libovolném směru, neboť posunutí v kladném i záporném smyslu libovolného směru jsou stejně pravděpodobná. Budeme proto hledat *střední hodnotu z druhých mocnin posunutí*  $x^2$ .

Rovnice (5.72) vynásobíme velikostí posunutí  $x$  částice a dostaneme

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} + \mu x \frac{dx}{dt} = xF_x.$$

Prvý člen na levé straně můžeme napsat ve tvaru

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2,$$

druhý člen analogicky

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2).$$

Získáme tak rovnici

$$m \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \mu \frac{d}{dt} (x^2) = xF_x. \quad (5.73)$$

Zajímají nás však jen střední hodnoty, konkrétně střední hodnota  $\overline{x^2}$  druhých mocnin posunutí. Okamžité hodnoty  $x$  ani nemůžeme spočítat, protože neznáme časovou závislost síly  $F$ . Zkusíme proto odhadnout, jaké budou střední hodnoty jednotlivých členů v předchozí rovnici. Bylo by správné počítat explicitně podle vztahu (5.7c). Tato cesta by byla početně poměrně náročná (viz např. [9]), spokojíme se proto s logickou úvahou.

V prvním členu rovnice (5.73) je třeba určit střední hodnotu součinu  $x$  a  $dx/dt$ , tedy polohy  $x$ -ové složky rychlosti částice. Obě tyto veličiny mají střední hodnoty nulové. To sice neimplikuje, že nulový musí být i jejich součin, ale  $dx/dt$  nezávisí na tom, jaké je  $x$  a naopak. Není proto žádný důvod, aby  $x(dx/dt)$  záviselo na čase. Derivace této střední hodnoty musí být nulová. Obdobně nulová by měla být i střední hodnota členu na pravé straně rovnice (5.73). Při určitém  $x$  může mít  $F_x$  libovolný směr i velikost, nárazy molekul neusměrní pohyb částice v určitém směru podle toho, jaká je její poloha.

Druhý člen v rovnici (5.73) je roven  $m\overline{v_x^2}$ . Přitom víme, že podle ekvipartičního principu by mělo být  $m\overline{v_x^2} = kT$ . Tím se dostáváme ke vztahu

$$\frac{d}{dt} \overline{(x^2)} = 2 \frac{kT}{\mu}.$$

Jeho integrací získáme výraz pro střední kvadratické posunutí ve směru osy  $x$ :

$$\overline{x^2} = 2 \frac{kT}{\mu} t. \quad (5.74)$$

Směr osy  $x$  jsme vybrali náhodně. Stejná budou i kvadratická posunutí ve směru os  $y$  a  $z$ . Protože střední kvadratická vzdálenost od počáteční polohy částice v čase  $t = 0$  je rovna  $\overline{R^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2}$ , bude platit

$$\overline{R^2} = \frac{kT}{\pi r \eta} t. \quad (5.75)$$

Zde při poslední úpravě jsme použili Stokesova vzorce  $\mu = 6\pi\eta r$ .

Poněkud zjednodušeným postupem jsme se tak dostali k výrazům (5.74) a (5.75), které mají značný historický význam. Kolem roku 1910 bylo studium Brownova pohybu jedinou *metodou vedoucí ke stanovení Boltzmannovy konstanty*  $k$ . Protože byla známa a poměrně přesně změřena molární plynová konstanta  $R = kN_A$ , bylo možno určit číselnou hodnotu Avogadrovy konstanty  $N_A$ .

Kvantitativní experimenty provedl v letech 1910–1915 francouzský fyzik J. B. PERRIN. Kromě postupného pohybu částic v kapalinách a plynech proměřoval i jejich rotační pohyb a sedimentaci v tíhovém poli. Jím stanovená hodnota  $N_A = 6,44 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  byla tehdy nejpřesněji stanovenou hodnotou Avogadrovy konstanty. Význam Perrinových měření byl v roce 1926 oceněn Nobelovou cenou.

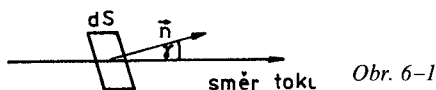
[9] Levič, V. G.: Úvod do statistické fyziky, NČSAV Praha 1954.

## 6 TRANSPORTNÍ JEVY V PLYNECH A NÍZKÉ TLAKY

### 6.1 Hustota toku

Zatím jsme se zabývali soustavami, které byly v rovnovážném stavu. Není-li soustava v silovém poli, je v rovnovážném stavu hustota částic ve všech částech soustavy stejná a tepelný pohyb je zcela chaotický, žádný směr pohybu není preferován. U soustavy v nerovnovážném stavu jsou hodnoty některých veličin funkcí polohy. Je to zpravidla důsledkem vnějšího zásahu do soustavy. Takovým zásahem může být např. pohyb pístu při stlačování plynu, zahřívání některé ze stěn nádoby, odstranění přepážky oddělující dva různé plyny atd. Ponechá-li se soustava po tomto zásahu samovolnému vývoji, bude přecházet do rovnovážného stavu, ve kterém je entropie soustavy největší.

Přechod z nerovnovážného do rovnovážného stavu musí být spojen s uspořádaným pohybem molekul, při kterém dochází k takovému přenosu (transportu) veličin, aby jejich hodnoty byly ve všech částech soustavy stejné. Liší-li se v důsledku vnějšího zásahu např. hustota molekul v různých částech soustavy, může se rovnovážný stav nastavit pouze tehdy, je-li preferován směr pohybu molekul z části, v nichž je hustota větší, do míst, kde je hustota nižší. Stručněji řečeno bude *preferován pohyb molekul ve směru poklesu gradientu hustoty*.



Obr. 6-1

Tento uspořádaný pohyb (tok) se charakterizuje hustotou toku. Je-li přenášenou veličinou veličina  $A$ , rozumí se *hustotou toku této veličiny hodnota  $a$  přenesená za jednotku času plochou o jednotkovém obsahu a kolmou ke směru toku*. Zvolíme-li elementární plošku obsahu  $dS$  orientovanou pod úhlem  $\gamma$  (viz obr. 6-1) ke směru toku a je-li hodnota veličiny  $A$  přenesená za čas  $dt$  touto ploškou rovna  $dA$ , bude pro hustotu toku platit

$$a = \frac{dA}{dt dS \cos \gamma} \quad (6.1)$$

Pokud odchylky od rovnovážného stavu nejsou příliš velké, lze předpokládat, že hustota toku veličiny  $A$  je úměrná jejímu gradientu

$$a = -\alpha \text{ grad } A \quad (6.2)$$

Ve zjednodušeném případě, pokud se uskutečňuje tok pouze v jediném směru, například ve směru osy  $x$ , lze předchozí rovnici zapsat ve tvaru

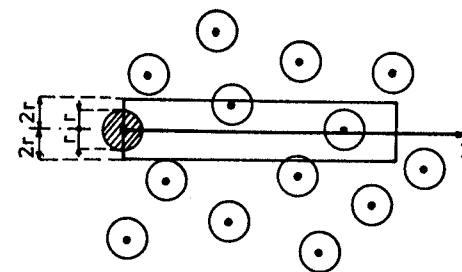
$$a = -\alpha \frac{dA}{dx} \quad (6.3)$$

Veličina  $\alpha$  je koeficient příslušného transportního jevu. Záporné znaménko v rovnicích (6.2) a (6.3) vyjadřuje okolnost, že přenos veličiny  $A$  se uskutečňuje ve směru poklesu hodnot veličiny  $A$ . Koeficient transportního jevu se v řadě případů stanoví z rovnice, která je formálně shodná s některou z rovnic (6.2) či (6.3), avšak místo gradientu veličiny, jejíž tok počítáme, vystupuje na pravé straně rovnic gradient veličiny, která je jí úměrná. Tak např. vystupuje v transportní rovnici pro tepelnou vodivost gradient teploty místo gradientu energie.

### 6.2 Střední volná dráha

Model plynu, který používá kinetická teorie (viz čl. 5.1), je možno využít při výpočtu koeficientů transportních jevů. Zřejmě bude transportní jev probíhat tím rychleji, čím intenzivnější bude tepelný pohyb molekul. Mírou intenzity pohybu molekul může být některá z rychlostí, které jsme zavedli v čl. 5.10, např. střední rychlost molekul. Transportní jev však nebude probíhat rychlostí srovnatelnou se střední rychlostí molekul. Příčinou je existence vzájemných srážek molekul. Při nich se náhodně mění směr pohybu molekul, takže trajektorie molekul nejsou zdaleka přímočaré. Počet srážek za jednotku času, tzv. *srážková frekvence*, může tedy ovlivnit hodnotu transportního koeficientu. Stanovíme proto nejprve průměrnou hodnotu srážkové frekvence.

Ve vyšetřovaném plynu objemu  $V$  nechť je  $N$  molekul, neboli hustota molekul je  $N_V = N/V$ . Budeme předpokládat, že všechny molekuly jsou kulového tvaru



Obr. 6-2



o stejném poloměru  $r$ , a až na jednu molekulu, jež se pohybuje směrem osy  $x$ , jsou ostatní v klidu (obr. 6–2). Tato molekula (na obr. 6–2 vyšrafovaná) narazí při svém pohybu za jednotku času na všechny molekuly, jejichž středy leží ve válci, který má poloměr  $2r$  a jehož osa ztotožňující se se směrem osy  $x$  má délku  $h$ , číselně rovnou střední rychlosti  $\bar{v}$  pohybující se molekuly. Předpokládejme ještě, že srážkou této molekuly s ostatními stojícími molekulami se směr jejího pohybu nezmění. Poněvadž objem uvažovaného válce je  $4\pi r^2 \bar{v}$ , platí pro střední počet srážek  $\bar{z}$  za jednotku času dané molekuly s ostatními vztah

$$\bar{z} = 4\pi r^2 \bar{v} N_V. \quad (6.4)$$

Ve skutečnosti se však všechny molekuly pohybují a počet srážek se tím poněkud zvýší. Bylo by správnější zavést do předchozího vzorce místo střední rychlosti  $\bar{v}$  střední hodnotu relativní rychlosti dvojice pohybujících se molekul. Výpočet ukazuje, že by pravá strana rovnice (6.4) měla být vynásobena ještě číselným faktorem  $\sqrt{2}$ . Toto však není pro naše další úvahy příliš podstatné, a zůstaneme proto u vyjádření srážkové frekvence ve tvaru (6.4). Výraz  $4\pi r^2$  vyjadřuje obsah plochy, ve které se musí nacházet středy obou molekul, aby došlo ke srážce. Pro označení obsahu této plochy se používá obecně název účinný srážkový průřez, označíme jej symbolem  $\sigma_c$ . Srážkovou frekvenci pak bude vyjadřovat vztah

$$\bar{z} = \sigma_c N_V \bar{v}. \quad (6.5)$$

Za normálních podmínek je v plynu o objemu  $1 \text{ cm}^3$  přibližně  $3 \cdot 10^{19}$  molekul. Molekuly dusíku mají průměr  $2r \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  a střední rychlost  $\bar{v} \approx 4,5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Srážková frekvence je potom  $\bar{z} \approx 4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Známe-li srážkovou frekvenci, můžeme vypočítat *střední volnou dráhu*  $\bar{l}$ , což je průměrná délka trajektorie, na níž nedojde ke srážce molekuly. Za jednotku času proletí molekula dráhu číselně rovnou  $\bar{v}$ , přitom dojde v průměru k  $\bar{z}$  srážkám, takže platí

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sigma_c N_V}. \quad (6.6)$$

Pro dusík za normálních podmínek je  $\bar{l} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ .

Střední volná dráha se mění nepřímo úměrně s tlakem plynu  $p$  ( $p \sim N_V$ ). Klesne-li tlak plynu na  $1 \text{ Pa}$ , bude střední volná dráha molekul dusíku (např. ve vzduchu) řádově  $1 \text{ cm}$ , což je hodnota srovnatelná s průměry trubic ve vakuových přístrojích. Pravděpodobnosti nárazu na stěnu trubice a vzájemné srážky molekul pak budou stejné. Tato okolnost podstatně ovlivní transport molekul.

Podle výrazu (6.6) je střední volná dráha nezávislá na teplotě. K tomuto výsledku jsme došli, protože jsme předpokládali, že molekuly se chovají při srážce jako tuhé kuličky. Ve skutečnosti se molekula při srážce deformuje. Čím vyšší je vzájemná rychlost molekul při srážce, tím hlouběji pronikne jedna

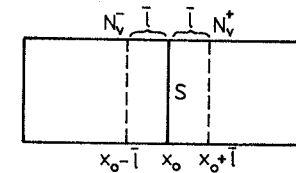
molekula do silového pole druhé molekuly. Účinný průřez bude proto záviset na střední rychlosti, a tím i na teplotě  $T$ . Tato závislost účinného průřezu se často vyjadřuje *Sutherlandovým vzorcem*

$$\sigma_c^2 = \sigma_\infty^2 \left( 1 + \frac{K}{T} \right). \quad (6.7)$$

Veličiny  $\sigma_\infty$  a  $K$  jsou empirické konstanty, které se pro jednotlivé plyny určují z experimentu. Veličinu  $\sigma_\infty$  je možno považovat za účinný průřez při vysokých teplotách.

### 6.3 Difúze

O tomto jevu jsme se již zmínili v 1. kapitole, nyní se budeme snažit popsat jej i kvantitativně. Vyjdeme z jednoduchého uspořádání experimentu. Uvažujeme trubici o obsahu průřezu  $S$ , ve kterém máme přepážkou odděleny dva druhy plynů. Předpokládejme, že tlak i teplota v obou částech trubice jsou stejné, oba plyny jsou v tepelné rovnováze. Po odstranění přepážky se v důsledku tepelného pohybu molekuly začnou oba plyny mísit, dojde k *difúznímu toku*. Tento jev nazýváme difúzí. Bude probíhat tak dlouho, dokud hustota molekul obou plynů nebude v celé nádobě stejná. Vzniklý difúzní tok je třeba odlišovat od *konvexního proudění* plynu, jehož příčinou je rozdíl v tlacích plynů. Příkladem konvexního proudění je vítr. Příčinou difúzního toku jsou rozdíly v hustotě molekul v různých místech prostoru. Ve volném prostoru může probíhat difúzní tok všemi směry.



Obr. 6–3

Sledujme *difúzní tok trubici* na obr. 6–3 v čase  $t$  po odstranění přepážky. Rozdíly v hustotě molekul jsou pouze ve směru osy trubice. Tento směr nechť má osa  $x$  soustavy souřadnic;  $x$ -ová souřadnice přepážky je  $x_0$ . Průřezem trubice v místě, kde byla přepážka, mohou projít za čas  $dt$  zleva doprava jen ty molekuly, jejichž  $x$ -ová složka rychlosti je kladná a nejsou v daném okamžiku vzdáleny od tohoto průřezu o více než  $\bar{v}_x dt$ . Střední hodnotu kladných  $x$ -ových složek rychlosti  $\bar{v}_x$  molekul můžeme určit po dosazení z (5.31) do (5.7c). Platí, že

$$\bar{v}_x = \int_0^\infty \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-(mv_x^2/2kT)} v_x dv_x = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \frac{1}{4} \bar{v}.$$

Je-li obsah průřezu trubice  $S$ , vyplní tyto molekuly prostor o objemu  $S\bar{v} dt/4$ . V tomto prostoru je  $n_+(x, t) = N_V^- S\bar{v} dt/4$  molekul, znamená-li  $N_V^-$  hustotu molekul zvoleného druhu vlevo od průřezu v místě  $x_0$ . Vzhledem k definici střední volné dráhy  $\bar{l}$  budeme předpokládat, že molekuly, které budou o  $\bar{l}$  vlevo od zvoleného průřezu, dosáhnou tohoto průřezu bez srážky. Za hustotu  $N_V^-$  bereme proto její hodnotu v místě  $x_0 - \bar{l}$ , tedy  $N_V^- = N_V(x - \bar{l})$ . Počet molekul prošlých za čas  $dt$  průřezem obsahu  $S$  zleva doprava bude roven

$$n_+(x, t) = N_V(x - \bar{l}, t) \bar{v} S dt/4. \quad (6.8)$$

Obdobně pro počet molekul procházejících zprava doleva, to jest ve směru záporné osy  $x$ , bude platit

$$n_-(x, t) = N_V(x + \bar{l}, t) \bar{v} S dt/4. \quad (6.9)$$

Tyto dva toky molekul míří proti sobě, a proto se odečítají, takže hustota difúzního toku bude rovna

$$i = \frac{n_+ - n_-}{S dt} = \frac{1}{4} \bar{v} N_V \{ (x - \bar{l}, t) - N_V(x + \bar{l}, t) \}.$$

Rozdíl hustot můžeme vyjádřit pomocí gradientu hustoty

$$N_V(x - \bar{l}, t) - N_V(x + \bar{l}, t) = -2 \frac{dN_V(x, t)}{dx} \bar{l},$$

takže bude platit

$$i = -\frac{1}{2} \bar{l} \bar{v} \frac{dN_V(x, t)}{dx}. \quad (6.10)$$

Porovnáme-li tvary výrazů (6.10) a (6.3), vychází pro *difúzní součinitel* vztah

$$D = \frac{1}{2} \bar{l} \bar{v}. \quad (6.11)$$

Toto odvození výrazu pro difúzní součinitel nebylo zcela přesné. Především není pravda, že v průměru dorazí molekuly beze srážky do průřezu, jímž tok počítáme, právě ze vzdálenosti rovné střední volné dráze. To platí pouze pro molekuly, které se pohybují ve směru osy trubice. Neuvažovali jsme též okolnost, že při difúzi je preferován určitý směr rychlosti. Přesnější výpočty Chapmana (1915) a Enskog (1917), při kterých mimo jiné byly uvažovány molekuly jako hmotné body působící na sebe silami nepřímo úměrnými  $i$ -té mocnině ( $i > 5$ ) vzdálenosti, vedly k výsledku, že

$$D = 0,599 \bar{l} \bar{v}.$$

Podstatné zůstává, že difúzní součinitel je určen součinem střední volné dráhy a střední rychlosti.

Jak jsme uvedli v článku 6.2, je střední volná dráha molekul dusíku či kyslíku ve vzduchu při normálním tlaku asi  $1 \cdot 10^{-7}$  m. Střední rychlost těchto molekul je při pokojové teplotě asi  $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ze vztahu (6.11) pak vyplývá hodnota difúzního součinitele  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Naměřené hodnoty difúzního součinitele pro dusík  $\text{N}_2$  či kyslík  $\text{O}_2$  jsou  $0,18 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Nepřihlížíme-li k teplotní závislosti srážkového průřezu, dané Sutherlandovým vzorcem (6.7), měl by se difúzní součinitel zvyšovat při konstantním objemu úměrně odmocnině z teploty, což je dáno teplotní závislostí střední rychlosti (viz vztahu (5.65)). Při konstantní teplotě bude difúzní součinitel nepřímo úměrný hustotě molekul, a tím i tlaku. Při konstantním tlaku je hustota molekul nepřímo úměrná druhé mocnině střední rychlosti ( $\bar{v}^2 \sim T$ ), takže difúzní součinitel se bude zvyšovat úměrně  $T^{1/2}$ .

Teplotní závislost koeficientu difúze určuje tzv. *termodifúzi*. K termodifúzi dochází v homogenní směsi plynů, je-li v ní gradient teploty. Molekuly lehčího plynu se pak přednostně pohybují ve směru gradientu teploty, to jest ve směru vzrůstu teploty. Molekuly těžšího plynu se pohybují opačným směrem. Teplejší vrstvy plynu jsou proto obohaceny plynem s lehčími molekulami, studenější těžšími. Toho lze využít k separaci (oddělování) molekul.

Difúze není jev, který by byl vázán pouze na plyny. Vztah (6.11) platí přibližně i pro kapaliny. Za normálních podmínek je střední volná dráha v kapalinách asi o šest řádů nižší, tomu odpovídá i úměrně nižší hodnota difúzního součinitele

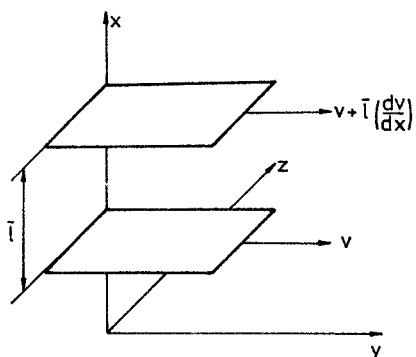
Tabulka 6-1 Hodnoty difúzních součinitelů  $D$  některých směsí

Difundující látka	Difúzní prostředí	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Teplota $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{H}_2$	vzduch	$6,11 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{NH}_3$	vzduch	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{NaCl}$	voda	$1,24 \cdot 10^{-9}$	18
$\text{HCl}$	voda	$3,13 \cdot 10^{-9}$	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	voda	$1,01 \cdot 10^{-9}$	20
$\text{Au}$	$\text{Cu}$	$2,9 \cdot 10^{-16}$	550
$\text{Au}$	$\text{Ge}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	800
$\text{Au}$	$\text{Si}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	1 300
$\text{Pb}$	$\text{Pb}$	$2,1 \cdot 10^{-24}$	20
$\text{Pb}$	$\text{Pb}$	$5,8 \cdot 10^{-18}$	165
$\text{Pb}$	$\text{Pb}$	$6,7 \cdot 10^{-14}$	320

(viz tab. 6–1). V pevných látkách je situace složitější, kinetický model, který jsme používali pro plyn, je obtížně aplikovatelný. Difúzní součinitel se však s teplotou mění obdobně jako v plynu. Jeho zvýšení s teplotou se využívá při implantaci příměsových atomů, což je základem technologie výroby polovodičů. Termodifúze se naopak využívá při čištění látek.

#### 6.4 Viskozita plynů

Protéká-li plyn trubicí, vykonávají molekuly plynu kromě tepelného pohybu ještě uspořádaný pohyb. Velikost rychlosti tohoto uspořádaného pohybu není ve všech vrstvách plynu konstantní, ale je funkcí vzdálenosti od stěny trubice. Mezní vrstva plynu, která je v kontaktu se stěnou, je v klidu. Největší rychlost uspořádaného pohybu je ve středu trubice. Lze ukázat, že pro trubicí kruhového průřezu je závislost velikosti rychlosti na vzdálenosti od stěny kvadratická. Totéž platí i pro kapaliny.



Obr. 6–4

Uvažujme dvě vrstvičky plynu pohybující se stejným směrem, ovšem poněkud odlišnými rychlostmi. Ve shodě s obr. 6–4 budeme předpokládat, že vrstvy se pohybují směrem osy  $y$  a jejich rychlost vzrůstá se vzrůstajícím  $x$ . Za vzdálenost mezi vrstvami vezmeme střední volnou dráhu. Pak by v průměru každá molekula, která opustí jednu z vrstev, měla bez srážky dorazit do druhé vrstvy. To platí pochopitelně s výhradami, které jsme uváděli v předchozím článku v souvislosti s rovnicí (6.11). Rychlost uspořádaného pohybu molekul v dolní vrstvě bude větší o  $dv = \bar{l}(dv/dx)$ .

Molekuly o hmotnosti  $m_0$ , které opustí dolní vrstvu se složkou rychlosti  $v_x > 0$ , dorazí do horní vrstvy v průměru bez srážky. Jejich velikost hybnosti však bude v průměru o  $m dv$  menší než v horní vrstvě. Naopak molekuly z horní vrstvy, které mají složku rychlosti  $v_x < 0$ , přejdou do dolní vrstvy v průměru s hybností  $m_0 dv$  větší, než je průměrná hybnost v dolní vrstvě. Těmito přechody molekul by se snižovala hybnost rychlejší vrstvy a zvyšovala hybnost pomalejší

vrstvy, vyrovnával by se existující gradient rychlosti. Tím je způsobena určitá vazba mezi jednotlivými vrstvami pohybujícími se různými rychlostmi. Hybnost, přenesená za jednotku času z jedné vrstvy do druhé, je číselně rovna síle, kterou prvá vrstva působí na druhou. Přenesená hybnost uspořádaného pohybu se v důsledku srážek degraduje na tepelný pohyb. Pokud tok plynu trubicí má být ustálený, musí působit vnější síla, realizovaná rozdílem tlaků na koncích trubice. Práce, kterou koná tato síla, se mění ve vnitřní energii plynu, což způsobí vzrůst jeho teploty. Proudící plyn pak není v rovnovážném stavu a vzniká otázka, můžeme-li počítat se středními rovnovážnými hodnotami veličin. Přesná teorie viskózního toku není zdaleka jednoduchá. Zůstaneme proto jen u jednoduchého odvození, které vychází z předpokladu, že rozdělení rychlostí zůstává maxwellovské a usměrněný tok k němu jen přičítáme. Výpočet se pak příliš neliší od postupu, který vedl k rovnici (6.11).

Neuvažujeme-li změny tlaku či teploty ve vrstvách s různou rychlostí, bude hustota molekul nezávislá na poloze. Každá z molekul, která přejde z pomalejší do rychlejší vrstvy, vyvolá zmenšení velikosti hybnosti vrstvy v průměru o  $m dv = m\bar{l}(dv/dx)$ . Celkový počet molekul, které se za čas  $dt$  podílí na změně hybnosti, je dán součtem počtů molekul podle (6.8) a (6.9). Bude proto platit

$$i = -\frac{(n_+ + n_-)m_0\bar{l} dv}{S dt dx} = -\frac{1}{2} N_V m_0 \bar{v} \bar{l} \frac{dv}{dx}. \quad (6.12)$$

Znaménko minus je zde proto, že hybnost se přenáší z vrstev s vyšší rychlostí uspořádaného pohybu do vrstev pomalejších, to jest proti směru gradientu rychlosti. Hustota toku hybnosti je rovna velikosti síly tření  $F$  působící na plochu o jednotkovém obsahu,  $i = F/S$ . Zavedeme dynamickou viskozitu  $\eta$  vztahem

$$i = \frac{F}{S} = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (6.13)$$

který představuje Newtonův zákon viskózního toku, a je obdobou rovnice (6.3). Síla  $F$  míří proti směru uspořádaného pohybu a je to síla, kterou působí pomalejší vrstva na rychlejší. Stejnou silou, ovšem opačného směru, bude působit rychlejší vrstva na pomalejší.

Porovnáním rovnic (6.12) a (6.13) dostaneme

$$\eta = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \bar{l}, \quad (6.14)$$

kde  $\rho = m_0 N_V$  znamená hustotu plynu. Dosadíme-li z rovnic (5.5) a (6.6) za střední rychlost a střední volnou dráhu, dostaneme

$$\eta = \frac{1}{4\pi r^2} \sqrt{\frac{m_0 k T}{\pi}}. \quad (6.15)$$

Tento výraz vede k překvapivému závěru, že *dynamická viskozita nezávisí na tlaku a hustotě plynu*. Fyzikálně je možno jej zdůvodnit tím, že při nižší hustotě plynu přeskakuje mezi vrstvami méně molekul, ovšem vzhledem k delší volné dráze je s každým přeskokem spojen přenos úměrně větší hybnosti. Experimenty tento závěr potvrdily pro plyny za podmínek, při kterých je možno považovat plyn za ideální. Při velkých hustotách plynu však dynamická viskozita s hustotou roste. Naopak při nízkých tlacích byl pozorován pokles dynamické viskozity s klesajícím tlakem. Tato závislost se však projevuje tehdy, je-li střední volná dráha srovnatelná s průměrem trubice. Pak ovšem selhává naše představa o vzájemně se ovlivňujících vrstvách plynu, pohybujících se různými rychlostmi.

Jednotkou dynamické viskozity je *pascalsekunda*, Pa · s, přičemž Pa · s = m<sup>-1</sup> · kg · s<sup>-1</sup>. Hodnota a závislost dynamické viskozity plynů na tlaku ilustrujeme na údajích pro oxid uhličitý. Při normálním tlaku je  $\eta(\text{CO}_2) = 14,9 \cdot 10^{-6}$  Pa · s. Při poklesu tlaku z této hodnoty na 300 Pa se zmenší dynamická viskozita na  $14,7 \cdot 10^{-6}$  Pa · s.

Dynamická viskozita je veličina poměrně snadno a přesně měřitelná. To umožňuje *stanovit z viskozitních měření poloměr molekuly*. Měření teplotní závislosti pak prokázala, že dynamická viskozita roste s teplotou poněkud rychleji, než by odpovídalo úměrnosti  $\sqrt{T}$ . Tento výsledek souhlasí se zmenšováním efektivního průměru molekul podle Sutherlandova vzorce (6.7).

## 6.5 Tepelná vodivost plynů

Obdobně jako difúzi nebo viskozitu lze pomocí představ kinetické teorie vysvětlit i *vedení tepla v plynech*. Uvažujme vodorovnou trubici, jejíž konce jsou udržovány na různých teplotách. Osa trubice nechť má směr osy  $x$ . Molekuly v oblasti s vyšší teplotou mají vyšší kinetickou energii. Protože se mohou volně pohybovat, přecházejí i do chladnějších vrstev a tam předají část své energie molekulám, které mají v průměru nižší energii. Naopak molekuly z chladnější oblasti pronikají do oblasti s vyšší teplotou a v důsledku srážek s molekulami, jejichž střední kvadratická rychlost je v průměru vyšší, zvyšují svou energii na úkor energie molekul v těchto vrstvách. Kdybychom neudržovali rozdíl teplot na koncích trubice dodáváním tepla na teplejším konci a jeho odebíráním na chladnějším konci, vyrovnávala by se teplota v celé trubici. Plyn takto slouží jako médium, které *přenáší energii* z teplejšího konce trubice ke chladnějšímu. Je-li

trubice kromě konců adiabaticky izolovaná, bude se energie přenášet podél osy trubice ve směru spádu teploty, proti gradientu teploty.

V souhlasu s rovnicí (6.3) lze předpokládat, že hustota tepelného toku  $q$  bude úměrná gradientu teploty, neboť teplota je u ideálních plynů mírou vnitřní energie plynu:

$$q = \frac{Q}{S dt} = -\lambda \frac{dT}{dx}. \quad (6.16)$$

V této rovnici znamená  $Q$  teplo přenesené průřezem o obsahu  $S$ , kolmo k ose trubice, za čas  $dt$ . Veličina  $\lambda$  se nazývá *součinitel tepelné vodivosti*. Jednotkou je  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} = \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Hustotu tepelného toku můžeme stanovit obdobně jako jsme vyjádřili hustotu toku hybnosti (6.12). Bude platit

$$q = \frac{(n_+ + n_-)}{S dt} T \frac{du}{dx} = T \frac{(n_+ + n_-)}{S dt} \frac{du}{dT} \frac{dT}{dx}. \quad (6.17)$$

Veličina  $u$  v předchozí rovnici znamená střední hodnotu energie připadající na jednu molekulu. Znamená-li  $U_m$  molární vnitřní energii, je  $u = U_m/N_A$  ( $N_A$  je Avogadrova konstanta).

Střední energii  $u$  jedné molekuly můžeme vyjádřit též pomocí měrné tepelné kapacity  $c_v$  a hmotnosti  $m_0$  molekuly,  $u = m_0 c_v T$ . Z tohoto vyjádření pak plyne, že  $(du/dT) = m_0 c_v$ , a vztah (6.17) můžeme přepsat na tvar

$$q = -\frac{1}{2} N_V m_0 \bar{v} c_v \frac{dT}{dx}.$$

Porovnáním s (6.16) zjistíme, že platí

$$\lambda = \frac{1}{2} \rho \bar{v} c_v = \eta c_v. \quad (6.18)$$

K takto jednoduchým vztahům mezi součiniteli transportních jevů vedou předchozí přibližné výpočty. Vztahy mezi součiniteli lze experimentálně ověřit. Experimenty v zásadě potvrzují teorii předpokládané závislosti na tlaku, teplotě, hustotě a měrné tepelné kapacitě, jsou však pozorovány i určité číselné odchylky. Jak jsme již uvedli, přesnější teoretický postup dává poněkud jiné hodnoty číselných multiplikativních faktorů, než 1/2. Platí

$$\begin{aligned} D &= 0,599 \bar{v} l, \\ \eta &= 0,499 \rho \bar{v} l, \\ \lambda &= 1,261 c_v \rho \bar{v} l. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Protože měrná tepelná kapacita není funkcí tlaku plynu, je závislost součinitele tepelné vodivosti na tlaku a teplotě stejná jako u dynamické viskozity. Součinitel je úměrný druhé odmocnině z teploty a nezávislý na tlaku plynu. Nezávislost na tlaku platí však jen potud, pokud tlak není příliš nízký. Při velmi nízkých tlacích začíná tepelná vodivost, právě tak jako viskozita plynů na tlaku záviset, a to tak, že s klesajícím tlakem součinitel tepelné vodivosti klesá.

Všimněme si tohoto problému podrobněji a vyšetřeme, co je příčinou toho, že při velmi nízkých tlacích plynu součinitel tepelné vodivosti závisí na tlaku. Uvažujme dvě desky, z nichž jedna má teplotu  $T_1$  a druhá  $T_2 < T_1$ , a mezi nimiž je sledovaný plyn. Jestliže tlak plynu postupně snižujeme, roste střední volná dráha  $\bar{l}$  molekul. Pokud je střední volná dráha  $\bar{l}$  podstatně menší než vzdálenost  $d$  desek, konají molekuly neuspořádaný pohyb doprovázený velkým počtem srážek a přenášejí kinetickou energii z míst v plynu majících vyšší teplotu na místa chladnější. Tento mechanismus vedení tepla odpovídá výkladu v tomto článku. Jakmile se však střední volná dráha  $\bar{l}$  molekul plynu stane srovnatelnou nebo dokonce větší, než je vzdálenost  $d$  desek, mechanismus vedení tepla se změní. Molekuly se v tomto případě pohybují mezi deskami prakticky bez vzájemných srážek a přenášejí energii z teplejší desky na desku chladnější. Úhrnná energie, přenesená z jedné desky na druhou, závisí v tomto případě především na hustotě molekul  $N_V$  v prostoru mezi deskami. Hustota molekul  $N_V$  je však podle rov. (5.23) při stálé teplotě přímo úměrná tlaku  $p$  plynu. Z toho plyne, že snižujeme-li tlak plynu od hodnoty, při níž  $\bar{l} \sim d$ , zmenšuje se součinitel tepelné vodivosti  $\lambda$ .

Přímou úměrnost mezi součinitelem tepelné vodivosti  $\lambda$  a tlakem  $p$  plynu v oboru nízkých tlaků, kdy namísto vzájemných srážek molekul plynu dochází převážně k srážkám molekul plynu s molekulami desek, lze odvodit z rov. (6.18), položíme-li v ní namísto střední volné dráhy  $\bar{l}$  molekul vzdálenost  $d$  desek. Vyjádříme-li hustotu  $\rho$  z rov. (5.23) a (5.28),  $\rho = pm_0/kT$  a použijeme-li výrazu (5.65), t. j.  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m_0}$ , dostaneme po úpravě vztah

$$\lambda = \frac{8}{3\pi} \frac{c_v}{v} pd. \quad (6.20)$$

Vztah svědčí o tom, že součinitel tepelné vodivosti je přímo úměrný tlaku  $p$  plynu, je-li střední volná dráha molekul srovnatelná nebo větší než vzdálenost desek, mezi nimiž se teplo plynem vede. Zároveň z (6.20) vyplývá, že součinitel tepelné vodivosti závisí nejen na vlastnostech plynu samého, nýbrž i na vzdálenosti  $d$  mezi deskami.

Snížení součinitele tepelné vodivosti plynů za velmi nízkých tlaků se využívá v Dewarových nádobách. Jsou to nádoby s dvojitými stěnami, mezi nimiž vzduch je silně zředěn, takže jeho tlak je velmi nízký a střední volná dráha molekul takto zředěného vzduchu značně převyšuje vzdálenost mezi stěnami.

Jeho tepelná vodivost je za těchto podmínek nepatrná, takže zředěný vzduch v prostoru mezi stěnami nádoby má vlastnosti dobrého tepelného izolátoru (dokonalým tepelným izolátorem je vakuum). Dewarových nádob se užívá všude tam, kde je třeba dobře tepelně izolovat hmotné prostředí (nejčastěji kapalné) od vnějšího prostoru. Proto se Dewarovy nádoby uplatňují především v kalorimetrii, dobře se také hodí k přechovávání zkapalněných plynů, jež lze takto delší dobu udržovat v kapalném stavu.

Závislosti součinitele tepelné vodivosti na tlaku se využívá k měření tlaku v Piraniho vakuometru. Obvykle má tvar trubice, v jejímž středu je napnut tenký odporový drát. Přenos tepla se uskutečňuje mezi tímto drátem, vyhřívaným konstantním proudem, a stěnami trubice. Teplota drátu je při měření podstatně vyšší než teplota stěn. V oboru tlaků, při nichž je střední volná dráha srovnatelná s poloměrem trubice, se teplo přenesené vedením z drátu snižuje s poklesem tlaku. Teplota, a tím i elektrický odpor vodiče, se proto zvyšuje se snižujícím se tlakem. Při konstantním proudu se pak mění napětí na vodiči v závislosti na tlaku. Tuto závislost nelze explicitně vyjádřit, a proto je nutno Piraniho vakuometr cejchovat. Lze s ním měřit v oboru tlaků řádově od 100 Pa do 0,1 Pa. Při vyšších tlacích je střední volná dráha zpravidla podstatně menší než poloměr trubice a součinitel tepelné vodivosti pak nezávisí na tlaku. Při nižších tlacích převládá přenos tepla zářením nad vedením tepla. Energie vyzářená vodičem je však nezávislá na tlaku plynu.

## 6.6 Nízké tlaky

Jak bylo ukázáno v kapitole 6.2, závisí střední volná dráha molekul  $\bar{l}$  nepřímo úměrně na tlaku. Snižujeme-li tlak plynu v uzavřeném prostoru (tzv. vakuovém systému) od atmosférického tlaku počínaje, dojde v okamžiku, kdy tlak klesne pod hodnotu, při níž začne střední volná dráha převyšovat rozměr systému  $d$ , k podstatným změnám vlastností plynu. Klesne-li tlak tak, že bude splněna tzv. vysokovakuová podmínka

$$\bar{l} \gg d, \quad (6.21)$$

budou se molekuly i nabitě částice (elektrony a ionty) pohybovat bez vzájemných srážek. Pouze na stěnách systému bude docházet k tzv. vnějším srážkám. Tato skutečnost ovlivní průběh transportních procesů. V předešlé části bylo odvozeno, že součinitel tepelné vodivosti plynů nezávisí na tlaku při středních tlacích, s tlakem však klesá v oboru tlaků stanovených podmínkou (6.21). Stejně je tomu tak i s viskozitou. Přenos impulsu ve vakuovém systému klesá s klesajícím tlakem. Praktickým důsledkem prve uvedeného procesu jsou tepelně izolační vlastnosti vakua, jak je známe z Dewarových nádob. Důsledkem druhého procesu je volný, molekulami plynu nebrzděný pohyb těles ve vakuovém systé-

mu, resp. v prostoru (ve vysokých vrstvách atmosféry, jak je dobře známo, se pohybují bez tření družice). Proudění plynu za podmínky (6.21) – tzv. molekulární proudění plynu – má zcela jiné vlastnosti, než proudění za atmosférického tlaku, při němž je určováno vzájemným třením jednotlivých vrstev plynu o tloušťce odpovídající střední dráze  $\bar{l}$ . Při molekulárním proudění je veličina nazývaná *proud plynu*  $P$  měřená v jednotkách  $\text{Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  dána vztahem (viz např. [10])

$$P = \frac{8}{3} \frac{r^3}{l} (p_1 - p_2) \cdot \sqrt{\frac{\pi k T}{2 m_0}}, \quad (6.22)$$

v němž  $p_1$  a  $p_2$  jsou tlaky na koncích potrubí délky  $l$  kruhového průřezu o poloměru  $r$ ,  $m_0$  hmotnost molekuly,  $T$  termodynamická teplota a  $k$  Boltzmannova konstanta. Tato rovnice vyplývá z bilance sil, a to síly generující proudění a odpovídající rozdílu tlaků ( $p_1 - p_2$ ) a tzv. vnějšího tření plynu na stěně potrubí. Proud plynu, jak je patrné z (6.22), nezávisí na viskozitě plynu, nýbrž na jeho teplotě a hmotnosti molekul. Pro molekulární proudění je příznačná závislost proudu plynu na třetí mocnině poloměru potrubí. U proudění viskózního závisí na čtvrté mocnině poloměru. Proud plynu při molekulárním proudění nezávisí na absolutní hodnotě tlaku, závisí pouze na jeho spádu. Všechny tyto odlišnosti proudění molekulárního od viskózního mají význam pro průběh procesů ve vakuu a pro konstrukci vakuových aparatur.

Ve vakuových systémech při tlacích odpovídajících podmínce (6.21) se molekuly a ostatní částice (elektrony, ionty) pohybují bez vzájemných srážek, to jest pohybují se po přímkových trajektoriích, jejichž směr se mění jen ve srážkách se stěnou systému. Vliv gravitace na tvar trajektorie molekuly je při její velké střední rychlosti v systémech běžných rozměrů zanedbatelný. Tato skutečnost má velmi důležitý význam pro fyzikální přístroje a zařízení a přirozeně i pro technické a technologické aplikace (vakuová elektronika, elektronový mikroskop, urychlovač částic, vakuové napařování a další). Přitom je nutno mít na zřeteli, že ve vakuových systémech obvyklých rozměrů (řádově  $10^{-1}$  m) je podmínka (6.21) splněna při tlacích, při nichž je hustota molekul značně velká – činí řádově  $10^{18} \text{ m}^{-3}$ .

Při srážce molekuly plynu s povrchem stěny systému dochází k dalším velmi významným procesům. Mezi molekulou plynu a částicemi povrchu pevné látky dochází k velkému silovému působení. Je to proto, že jde vlastně o tytéž síly, jimiž jsou molekuly pevné (nebo kapalné) látky k sobě vázány; jde tedy o síly, jež jsou příčinou soudružnosti a pevnosti látky. U částic povrchu pevné látky nejsou tyto vazební síly nasyceny a nasycují se právě prostřednictvím vazby molekul plynu. Molekuly plynu vázané povrchem vytvářejí vrstvu plynu (tzv. adsorbovanou vrstvu) charakterizovanou povrchovou hustotou  $N_s$ . Pro určitou pevnou látku, druh molekul plynu a teplotu existuje charakteristická doba pobytu  $\tau$  molekuly na stěně. Na stěnu dopadá za daných podmínek za sekundu určitý počet molekul  $N$ . Tyto molekuly na povrchu setrvávají v průměru po dobu  $\tau$ . Za stejnou dobu opouštějí povrch jiné molekuly, jejichž doba pobytu právě uplynula. Je-li vakuový

systém v rovnováze, jsou oba počty molekul stejné. Poněvadž počet molekul  $N$  dopadajících za sekundu na  $1 \text{ cm}^2$  je dán vztahem

$$N = \frac{1}{4} N_V \bar{v}, \quad (6.23)$$

v němž  $N_V$  je hustota molekul, je souvislost mezi objemovou hustotou  $N_V$  a povrchovou koncentrací  $N_s$  dána vztahem

$$N_s = n\tau = \frac{1}{4} N_V \bar{v}_a \tau. \quad (6.24)$$

Z toho je patrné, že při dostatečně nízkých tlacích, a tím při dostatečně malých hustotách  $N_V$ , může být povrchová hustota velmi malá, zejména tehdy, je-li krátká doba pobytu  $\tau$ .

Je nutno si uvědomit, že na povrchu pevné látky se může vázat jen určitý počet molekul plynu, pokud mají být v přímé vazbě s povrchem (to je tzv. monomolekulární adsorpce). Na daném povrchu je k dispozici jen určitý počet adsorpčních míst, řádově  $10^{14}$  až  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pro nejběžnější případy povrchu a plynu. Tento počet tedy udává také povrchovou hustotu monomolekulární vrstvy  $N_s^0$ .

Všechny běžně dostupné povrchy jsou vystaveny dopadu molekul naší atmosféry. Při atmosférickém tlaku je počet dopadů molekul řádově  $10^{23} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Proto jsou tyto povrchy vždy pokryty adsorbovanou vrstvou plynu. Takový povrch má určité vlastnosti, jež jsou však podstatně odlišné od vlastností „čistého“ – tj. molekulárně čistého – povrchu. Právě vlastnosti molekulárně čistých povrchů jsou velmi důležité a jsou i technicky významné (např. pro mikroelektroniku). Zcela čistý povrch (tj. takový, při němž je  $N_s = 0$ ) je ovšem prakticky nerealizovatelný. Za prakticky čistý povrch považujeme takový, při němž je  $N_s$  adsorbovaných molekul značně menší než hustota  $N_s^0$  monomolekulární vrstvy.

Připraví čistý povrch je možno různým způsobem. Každý z nich však musí být prováděn tak, aby během přípravy a i v další době nemohlo nastat znečištění. Zmíníme se jen o některých ze způsobů přípravy čistého povrchu: 1. Odstraněním adsorbovaných molekul bombardováním elektrony nebo ionty. Tyto částice udělají přitom adsorbovaným molekulám takovou energii, že se uvolní z vazby na povrchu a desorbují. 2. Odplynění adsorbovaných molekul zahřátím látky na vysokou teplotu. 3. Odštípnutím povrchové vrstvy látky společně s adsorbovanou vrstvou. Tím se připraví nový povrch pevné látky.

Všechny tyto způsoby přípravy čistého povrchu se musí provádět při tak nízkém tlaku, aby se povrch znovu neznečistil. Důležitou charakteristikou pro uchování čistého povrchu je doba tvorby monomolekulární vrstvy  $t^+$ . Předpokládejme, že na počátku máme ve vakuovém systému povrch zcela zbavený adsorbovaných molekul a uvažovaným podmínkám odpovídající hustota monomolekulární vrstvy je  $N_s^0$ . Je-li každá molekula, která dopadne na povrch, adsorbována, je doba  $t^+$  rovna poměru  $N_s^0$  k počtu molekul dopadajících na povrch  $N$ , tj.

$$t^+ = \frac{N_s^0}{N} = \frac{N_s^0}{p} \sqrt{2\pi m_0 k T}. \quad (6.25)$$

Pro vzduch za normální teploty a pro  $N_s^0 = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  je

$$t^+ = 10^{-4} \frac{1}{p}. \quad (6.26)$$

[10] Pátý L., Fyzika nízkých tlaků, Academia Praha 1968

U uvedeného je zřejmé, že doba  $t^+$  je velmi krátká a že teprve při nízkých tlacích je tak dlouhá, že můžeme během části doby  $t < t^+$  počítat s povrchem jako prakticky čistým. Tak jsme se dostali k nové podmínce pro nízké tlaky, jež je definována prostřednictvím doby  $t^+$ . Těto podmínce říkáme ultravakuová a vakuové systémy ji splňující nazýváme ultravakuové systémy.

K získání nízkých tlaků ve vakuových a ultravakuových systémech je nezbytné mít k dispozici čerpací zařízení skládající se z vývěv s dostatečnou čerpací rychlostí a dostatečně nízkým mezním tlakem. Stejně důležité je však také, aby systém sám požadované vyčerpání umožňoval. K tomu je především nezbytné, aby byl dokonale vakuově těsný, tj. aby jeho stěnami nemohl do nitra systému vnikat z okolí vzduch, dále aby byl z látek, které mají dostatečně nízký tlak sytých par. Ten musí být značně nižší, než je žádaný mezní tlak v systému. Dále musí být možné odplynit vnitřní povrch stěn a je nezbytné mít k dispozici i měřicí metody, které by dovolovaly spolehlivě stanovit veličiny charakterizující stav evakuovaného systému. Těmito veličinami je např. celkový tlak zbytkových plynů, složení zbytkových plynů a hustota molekul.

V současné době lze získat tlaky až  $10^{-13}$  Pa a lze je zvláštními postupy i měřit. Odpovídá to hustotě molekul  $N_V \sim 10^7 \text{ m}^{-3}$ , což je jen asi o řád více než v meziplanetárním prostoru.

## 7 REÁLNÉ PLYNY

### 7.1 Stavové rovnice

Stavovou rovnicí rozumíme analytický vztah mezi stavovými veličinami. V rovnovážném stavu určují jednoznačně stav jednosložkového plynu libovolné dvě ze tří stavových veličin, kterými jsou teplota, tlak a objem. Používání stavových rovnic ulehčuje výpočet termodynamických veličin, např. entropie, entalpie atd., neboť potřebné derivace a integrace lze provádět analyticky.

Zatím jsme se v této knize setkali s jedinou stavovou rovnicí, stavovou rovnicí ideálního plynu, která má pro plyn o látkovém množství 1 mol tvar (viz 2.18))

$$pV_m = RT. \quad (7.1)$$

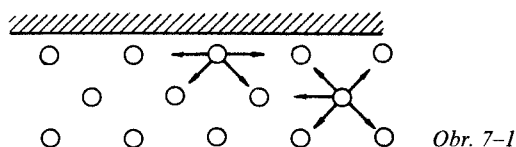
Tato rovnice vznikla spojením dvou empirických vztahů, zákona Boyleova-Mariottova a zákona Gay-Lussacova, které jsou dobře splněny jen v silně zředěných plynech. Nelze proto tuto stavovou rovnicí, která je jedním z nejužitečnějších a nejpoužívanějších fyzikálně chemických vztahů, považovat za obecně platnou. Ryze empirický přístup nevysvětluje konkrétní tvar stavové rovnice. Stavovou rovnicí (7.1) lze odvodit ze základních představ kinetické teorie plynů (viz kap. 5). Jedním ze základních předpokladů této teorie je, že molekuly na sebe mimo okamžik srážky silově nepůsobí. Existence vzájemného silového působení molekul je však nutná. Bez *přitažlivých mezimolekulárních sil* by nemohl existovat kapalný a pevný stav látky, molekuly by byly vždy nahodile rozmístěny v celém jim dostupném prostoru. Musí se však uplatňovat i *odpudivé síly*, klesne-li vzdálenost molekul pod určitou mez, za kterou můžeme považovat průměr molekuly. Jinak by se všechny molekuly smrštily do jediného bodu. Velikost přitažlivých sil se musí zmenšovat s rostoucí vzdáleností molekul, což je nutná podmínka pro existenci plynného stavu látky.

Představa o plynu, jako soustavě vzájemně na sebe silově nepůsobících hmotných bodů, je zřejmě jen první aproximací, která dobře souhlasí s výsledky experimentů při malých hustotách plynů (při velkých mezimolekulárních vzdálenostech).

Jako jeden z prvních se otázkou zpřesnění stavové rovnice (7.1) zabýval J. D. van der WAALS (Nizozemec, 1837–1923). Jeho úvaha vycházela z představy, že v rovnici (7.1) je nutno molární objem  $V_m$  zmenšit minimálně o vlastní objem

molekul v počtu  $\{N_A\}$  a tlak  $p$  plynu korigovat o takzvaný kohézní tlak  $p_i$ , který je vyvolán přitažlivými silami molekul.

Uvnitř nádoby je výslednice přitažlivých sil okolních molekul působících na vybranou molekulu nulová. V mezní vrstvě u stěny nádoby však převládají síly



směřující dovnitř nádoby. Odhaduje se, že kohézní tlak je jednak úměrný počtu molekul v mezní vrstvě, jednak počtu molekul v podpovrchové vrstvě plynu sousedící s mezní vrstvou (viz obr. 7-1). Počty molekul v obou vrstvách pokládáme za stejné a nepřímo úměrné molárnímu objemu plynu  $V_m$ . Kohézní tlak bude úměrný součinu počtu molekul v obou vrstvách, a tím i  $V_m^{-2}$ . Takže položíme  $p_i = a/V_m^2$ .

Dostaneme tak *van der Waalsovou rovnici* odvozenou r. 1873, kterou zapíšeme pro 1 mol plynu ve tvaru

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \quad (7.2a)$$

Pro plyn o látkovém množství  $n$  můžeme psát

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (7.2b)$$

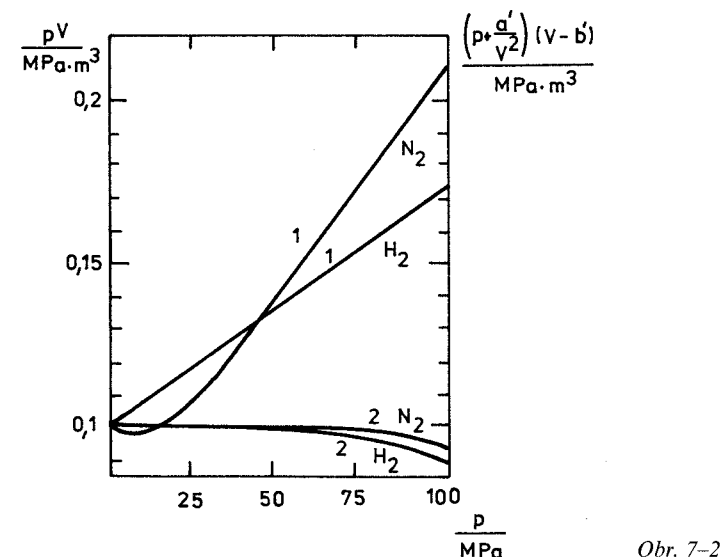
neboť molární objem  $V_m = V/n$ , je-li  $V$  objem plynu daného látkového množství  $n$ .

Veličiny  $a$ ,  $b$  vystupující v rovnicích (7.2a, b) by měly být charakteristickými konstantami pro jednotlivé plyny. Veličina  $a$  souvisí s přitažlivými, veličina  $b$  s odpuzivými silami. K jejich interpretaci pomocí jednoduchých strukturních modelů mezimolekulárního silového působení se vrátíme v článku 7.5.

Výše uvedený postup není exaktním odvozením vztahů (7.2a, b). Je typickou ukázkou semiempirického přístupu, který se ve fyzice často používá a je mimořádně cenný pro zpracování experimentálních dat v případech, ve kterých je exaktní řešení obtížné. Výsledky takového postupu však nelze přeceňovat. Rovnice (7.2a, b) sice vystihují naměřená data lépe než stavová rovnice (7.1), to však není nic překvapivého, neboť rovnice (7.2a, b) obsahují dva nastavitelné parametry ( $a$ ,  $b$ ). Tyto parametry však nejsou podrobněji strukturně interpretovány. Pro empirickou rovnici lze stanovit meze její platnosti jen porovnáním s experi-

mentem. Výsledky experimentů svědčí o tom, že představy o existenci mezimolekulárních sil jsou správné.

Souhlas experimentálních dat s rovnicemi (7.1) a (7.2a, b) ilustrujeme na obr. 7-2. Kdyby se reálný plyn přesně řídil některou z těchto stavových rovnic, musel



by součin  $pV$ , respektive  $(p + an^2/V^2)(V - nb)$  zůstat při dané teplotě konstantní a rovný hodnotě  $nRT$ , a to nezávisle na stlačení plynu. Hodnoty tlaku  $p$  a objemu  $V$ , naměřené při teplotě 273 K pro vodík a dusík, jsou dosazeny do rovnic (7.1), křivky 1, a (7.2b), křivky 2. Počáteční objem plynů byl  $1 \text{ m}^3$  při tlaku  $0,1 \text{ MPa}$ , takže hodnota  $nRT = 0,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^3$ . Při tlaku  $100 \text{ MPa}$  jsou však hodnoty součinu  $pV$  přibližně dvojnásobné. Použijeme-li ke zpracování dat rovnici (7.2b), je souhlas o více než řád lepší (odchylka při  $100 \text{ MPa}$  je 9 % pro  $\text{H}_2$  a 4,5 % pro  $\text{N}_2$ ).

Odchylky mezi experimentálními daty a hodnotami vypočtenými ze stavových rovnic (7.1) i (7.2a, b) zůstávají poměrně velké. To vedlo řadu autorů k hledání lépe vyhovujících stavových rovnic. Uvádí se, že bylo navrženo kolem stovky stavových rovnic, z nichž ovšem jen málo je prakticky využíváno. Používají se především jako interpolační formule v omezeném intervalu stavových veličin.

Pro relativní jednoduchost se dává přednost dvouparametrovým stavovým rovnicím. Jednou z nich je již uvedená van der Waalsova rovnice. Jako ukázkou uvedeme dvě další stavové rovnice:

a) Předpokládáme-li, že člen ve van der Waalsově rovnici vyjadřující kohézní tlak je nepřímo úměrný teplotě, dostaneme *Berthelotovu rovnici*

$$(p + a/TV_m^2)(V_m - b) = RT. \quad (7.3)$$

Rovnice pochází z roku 1900 a je poněkud přesnější než rovnice (7.2b).



b) Za nejpřesnější dvouparametrovou stavovou rovnici je považována rovnice navržená v roce 1948 Redlichem a Kwongem

$$(p + a/\sqrt{TV_m}[V_m + b])(V_m - b) = RT. \quad (7.4)$$

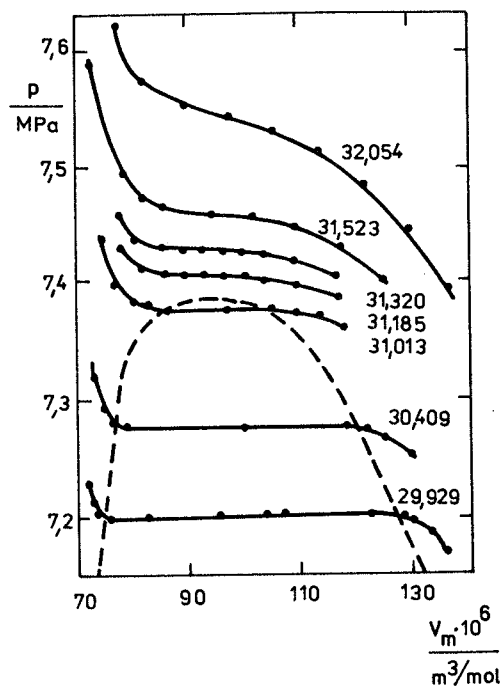
Uvádí se, že tato rovnice vystihuje skutečný vztah mezi stavovými veličinami lépe, než řada víceparametrových stavových rovnic. Konstanty  $a$ ,  $b$  se pak určují postupnými aproximacemi z naměřených dat.

Zvláštní postavení mezi stavovými rovnicemi má viriální rozvoj, jemuž věnujeme článek 7.4.

V dalším výkladu budeme používat především rovnici van der Waalovu, neboť je relativně jednoduchá. Na ní můžeme nejsnadněji ilustrovat pojmy, které budeme zavádět. Poměrně časté používání rovnice (7.2a) by však nemělo vést k jejímu přeceňování. Zůstává jen vhodně zvolenou semiempirickou rovnicí a nepředstavuje konečné řešení problematiky reálného plynu.

## 7.2 Kritický bod

Na obr. 7-3 jsou zakresleny izotermny oxidu uhličitého naměřené MICHELSEM a jeho spolupracovníky v roce 1937. Tyto izotermny jsou velmi často publikovány v učebnicích, neboť měření byla provedena s mimořádnou přesností. Čísla



Obr. 7-3

u křivek znamenají teplotu ve °C. Na vodorovné ose je vynesena molární objem  $V_m$ .

Izotermny se v této oblasti hodnot stavových veličin podstatně liší od hyperbol, které by odpovídaly průběhu podle stavové rovnice ideálního plynu. V oblasti, která je vymezená čárkovanou křivkou, tvoří izotermny úsečky rovnoběžné s vodorovnou osou. Je to oblast, v níž plyn při stlačování postupně kapalní. Tak, jak se zmenšuje objem soustavy, vzrůstá podíl kapalné fáze až na levém okraji vodorovného úseku přejde veškerá látka do kapalného stavu a při dalším stlačování začne tlak prudce stoupat.

S rostoucí teplotou plynu se délka vodorovného úseku izoterm zkracuje, až na izotermě, kterou nazveme *kritickou*, nalezneme pouze inflexní bod. Tento bod nazýváme *kritický bod*, v něm musí být nejméně dvě derivace tlaku podle objemu (při konstantní teplotě) nulové. Nejnižší nenulová derivace je záporná, tlak v soustavě musí růst se zmenšujícím se objemem. Proto matematicky zapíšeme podmínku pro kritický bod výrazy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \dots = \left(\frac{\partial^{n-1} p}{\partial V^{n-1}}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^n p}{\partial V^n}\right)_T < 0. \quad (7.5)$$

Stavové veličiny v kritickém bodě nazýváme *kritický tlak*  $p_k$ , *kritický objem*  $V_k$  a *kritická teplota*  $T_k$ . Při kritické teplotě přejde plyn skokem do kapalného stavu, dosáhne-li objemu nebo tlaku kritické hodnoty  $V_k$  nebo  $p_k$ . Nad kritickou teplotou nedosáhneme jakýmkoliv stlačením přechodu z plynného do kapalného stavu. Existuje zde kontinuita stavů a nemá smysl rozlišovat plyn a páru. Mluví se o *fluidním stavu*.

Tabulka 7-1 Kritické hodnoty stavových veličin

Chem. značka	Název	Kritický tlak $p_k$ (MPa)	Kritická teplota $T_k$ (K)	Kritická hustota $\sigma_k$ (kg · m <sup>-3</sup> )
Ar	argon	4,86	150,71	531
Cl <sub>2</sub>	chlor	7,71	417,15	573
He	helium	0,229	5,2	63
N <sub>2</sub>	dušík	3,40	126,25	319
Ne	neon	2,72	44,43	484
O <sub>2</sub>	kyslík	5,08	154,78	410
CO	oxid uhelnatý	3,50	132,91	301
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý	7,38	304,19	468
H <sub>2</sub> O	voda	22,13	647,3	328
CH <sub>4</sub>	metan	4,64	190,7	162

Kritické hodnoty stavových veličin uvádíme v tabulce 7-1. Místo kritického objemu  $V_k$  je uvedena *kritická hodnota hustoty*  $\sigma_k$ . Kritický objem  $V_k$  bychom stanovili z molární hmotnosti  $M_m$  a kritické hustoty,  $V_k = M_m/\sigma_k$ .

Položíme si nyní otázku, zda lze popsat chování plynu v okolí kritického bodu pomocí stavové rovnice. Podmínkou pro existenci kritického bodu (viz (7.5)), existence nulové hodnoty alespoň prvních dvou derivací tlaku podle objemu, lze splnit, má-li stavová rovnice nejméně dva nastavitelné parametry. Nejjednodušší dvouparametrová stavová rovnice je van der Waalsova rovnice (7.2a). Zkusíme, jak přesně pomocí ní lze popsat chování plynu o jednotkovém látkovém množství v okolí kritického bodu.

Z rovnice (7.2a) plyne, že kritický tlak  $p_k$  lze vyjádřit pomocí kritické teploty  $T_k$  a objemu  $V_k$  vztahem

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}. \quad (7.6a)$$

V kritickém bodě musí být první dvě derivace tlaku podle objemu rovny nule (viz (7.5)). Z této podmínky získáme vztahy

$$-\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \quad (7.6b)$$

$$\frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0. \quad (7.6c)$$

Získali jsme soustavu tří lineárně nezávislých rovnic, ze kterých však máme určit pouze dva volitelné parametry. To svědčí o tom, že van der Waalsova rovnice nepopisuje chování reálného plynu přesně, a proto nemůžeme jednoznačně určit hodnoty parametrů  $a$ ,  $b$ .

Nejsnadněji se parametry  $a$ ,  $b$  vyjádří z rovnic (7.6b) a (7.6c). Vydělíme-li tyto dvě rovnice mezi sebou, získáme vztah

$$3b = V_k. \quad (7.7a)$$

Po dosazení za  $b$  do (7.6b) dostaneme pro zbývající parametr výraz

$$a = 9RT_k V_k / 8. \quad (7.7b)$$

Dosud jsme nepoužili rovnici (7.6a). Dosadíme-li do ní ze vztahů (7.7a, b), dostaneme relaci mezi stavovými veličinami v kritickém bodě. Platí

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8}. \quad (7.8)$$

Při popisu stavového chování plynu se velmi často využívá veličiny z nazývané *kompresibilitní faktor* a definované vztahem

$$z = \frac{pV}{RT}. \quad (7.9)$$

Výraz (7.8) tedy určuje hodnotu kompresibilitního faktoru  $z_k$  v kritickém bodě. Podle van der Waalsovy rovnice by měl být tento faktor pro všechny plyny stejný a roven hodnotě 0,375.

Tabulka 7-2 Van der Waalsovy koeficienty a hodnoty kompresibilitního faktoru  $z_k$

Látka	Van der Waalsovy koeficienty		Kompresibilitní faktor $z_k$
	$a$ (J · m <sup>3</sup> · mol <sup>-2</sup> )	$b$ · 10 <sup>6</sup> (m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	
Ar	0,134	32,2	0,308
Cl <sub>2</sub>	0,650	56,2	0,229
He	0,003 4	23,6	0,307
N <sub>2</sub>	0,135	38,6	0,291
Ne	0,209	17,0	0,255
O <sub>2</sub>	0,136	31,7	0,294
CO	0,145	39,5	0,245
CO <sub>2</sub>	0,365 7	42,84	0,275
H <sub>2</sub> O	0,552	30,4	0,226
CH <sub>4</sub>	0,229	42,75	0,286

Snadno se přesvědčíme, že hodnota  $z_k = 0,375$  nemá univerzální platnost. Dosadíme do vztahu (7.8) hodnoty stavových veličin v kritickém bodě například pro oxid uhličitý. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7-1. Pro kompresibilitní faktor v kritickém bodě dostaneme  $z_k = 0,275$ , tj. o 30 % nižší. Obdobně bychom získali menší hodnoty i pro jiné plyny, viz tab. 7-2. Nesplnění vztahu (7.8) je pak příčinou, že získáme různé hodnoty pro koeficienty  $a$ ,  $b$  van der Waalsovy rovnice, podle toho, ze kterých stavových veličin je určujeme.

Nejčastěji se uvádí vyjádření parametrů  $a$ ,  $b$  pomocí hodnot teploty  $T_k$  a tlaku  $p_k$  v kritickém bodě. Obě tyto veličiny jsou přímo měřitelné. Příslušné výrazy dostaneme, dosadíme-li do vztahů (7.7) za  $V_k$  hodnotu vyjádřenou podle (7.8). Platí

$$a = \frac{27R^2 T_k^2}{64p_k}, \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}. \quad (7.10)$$

Podle těchto vztahů nalezneme stanovené hodnoty zpravidla ve fyzikálních tabulkách jako *van der Waalovy koeficienty*. Poznamenejme, že relace (7.7) pak platí jen velmi přibližně. Například pro oxid uhličitý je  $V_k = 9,4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $3b = 128 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pro vybrané plyny uvádíme hodnoty van der Waalových konstant opět v tabulce 7-2.

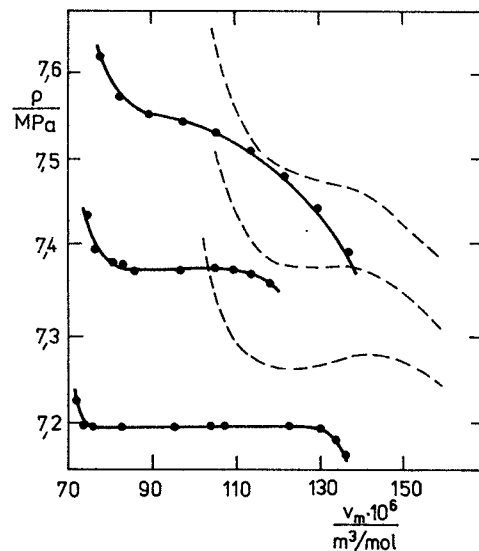
Obdobným postupem je možno vyjádřit parametry  $a$ ,  $b$  i pro jiné dvouparametrové stavové rovnice. Pro Berthelotovu i Redlichovu-Kwongovu rovnici bychom pro  $b$  získali stejný výraz jako v (7.10). Aby se dosáhlo lepší shody s experimentálními daty, volí se ryze empiricky u Berthelotovy rovnice jiný číselný faktor ve výrazu pro  $b$  a udávají se vztahy

$$a = \frac{27R^2T_k^3}{64p_k}, \quad b = \frac{9RT_k}{128p_k}. \quad (7.11)$$

V Redlichově-Kwongově rovnici se empiricky nastavují oba číselné faktory

$$a = 0,4278 \frac{(RT_k)^2 T_k}{p_k}, \quad b = 0,0867 \frac{RT_k}{p_k}. \quad (7.12)$$

Vraťme se k otázce *souhlasu van der Waalových a skutečných izoterm*. V obrázku 7-4 jsou překresleny tři izotermy z obrázku 7-3: nadkritická, měřená při teplotě  $32,054 \text{ }^\circ\text{C}$ , podkritická, změřená při teplotě  $29,929 \text{ }^\circ\text{C}$  a izoterma, kterou můžeme považovat za kritickou ( $t_k = 31,013 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Čárkovaně je zakreslena soustava tří van der Waalových izoterm pro stejnou teplotu. Průběh izoterm byl



Obr. 7-4

počítán s van der Waalovými konstantami pro oxid uhličitý, uvedenými v tabulce 7-2.

Soustava van der Waalových izoterm je výrazně posunuta doprava, k vyšším hodnotám molárního objemu  $V_m$ . Je to způsobeno tím, že parametry  $a$ ,  $b$  jsme určovali z rovnic (7.10) a naměřený kritický objem není roven  $3b$ , jak by mělo být podle rovnice (7.7a). Kritická van der Waalova izoterma má pak inflexní bod až při molárním objemu  $V_m = 3b = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , a nikoliv při hodnotě  $V_m = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Kdybychom parametry  $a$ ,  $b$  stanovili podle vztahů (7.7), pak by inflexnímu bodu odpovídal nesprávný kritický tlak.

Podkritické van der Waalovy izotermy vykazují lokální maxima a minima. Jsou patrná i na podkritické izotermě na obr. 7-4 vypočítané pro teplotu  $29,929 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se snižující se teplotou je minimum stále výraznější. Aby se zlepšil formální souhlas van der Waalových a měřených izoterm, nahrazuje se teoretická izoterma v oblasti nemonotonního průběhu vodorovnou úsečkou. Poloha úsečky se volí tak, aby obě plochy mezi ní a izotermou měly stejné obsahy (Maxwellovo pravidlo). I když provedeme tyto úpravy, musíme být skeptičtí k obrázkům v řadě učebnic, na nichž van der Waalova izoterma, upravená podle Maxwellova pravidla, přesně souhlasí s naměřenými izotermami. Vodorovný úsek na upravené izotermě je vždy kratší, než oblast konstantního tlaku na skutečné izotermě. Kromě toho se tyto vodorovné úseky posunují se snižující se teplotou výrazně pomaleji k nižším tlakům, než ve skutečnosti.

### 7.3 Teorém korespondujících stavů

Kritický bod může sloužit jako referenční stav pro porovnání vlastností různých plynů. Zavedeme-li do stavové rovnice redukované hodnoty stavových veličin, které jsou definovány jako poměr hodnoty stavové veličiny k hodnotě kritické, dostaneme *redukovaný tvar stavové rovnice*. Označíme

$$\text{redukovaný tlak} \quad \pi = p/p_k,$$

$$\text{redukovaný objem} \quad \omega = V/V_k,$$

$$\text{redukovanou teplotu} \quad \vartheta = T/T_k$$

a dosadíme do rovnice (7.2a). S přihlédnutím ke vztahům (7.10) získáme redukovaný tvar van der Waalovy rovnice

$$(\pi + 3/\omega^2)(3\omega - 1) = 8,9. \quad (7.13)$$

V této rovnici nevystupují explicitně žádné parametry, které by charakterizovaly individuální vlastnosti plynu. Redukovaná van der Waalova rovnice by měla proto mít univerzální platnost, obdobně jako má rovnice (7.1) pro ideální plyn. V daném konkrétním tvaru však rovnice (7.13) v sobě zahrnuje model, který vedl k rovnici (7.2a). Ten je splněn jen přibližně, a proto ani rovnice (7.13) nemůže plně vystihnout skutečnost.

Předchozí úprava stavové rovnice zřejmě vedla van der Waalse k vyslovení *teorému korespondujících stavů*, podle kterého existuje univerzální funkce redukovaných stavových veličin

$$f(\pi, \omega, \vartheta) = 0. \quad (7.14)$$

popisující přesně chování soustavy. Teorém korespondujících stavů se používá nejen pro vystižení stavového chování plynů a případně kapalin, ale též v jiných oblastech fyziky, například v magnetismu. Pomocí tohoto teorému lze odhadnout vlastnosti látky jen z malého počtu obvykle snadno dostupných údajů.

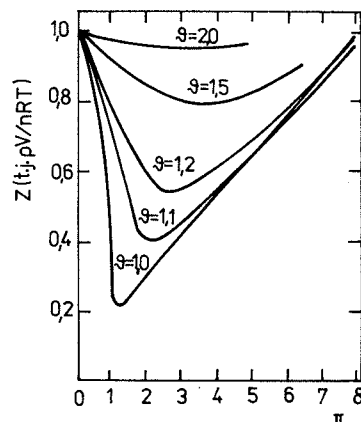
Explicitní tvar funkce (7.14) není znám. Existuje jen řada aproximativních výrazů, z nichž jeden představuje rovnice (7.13). Byla však sestavena celá řada tabulek a diagramů, které poměrně dobře vystihují stavové chování plynů.

Nejjednodušší tabulky a grafy jsou dvouparametrové. Jejich autoři vycházejí z předpokladu, že existuje univerzální funkce (7.14), z níž by bylo možno vypočítat jednu z redukovaných stavových proměnných jako funkci zbývajících dvou. Jako nezávisle proměnné se zpravidla berou redukovaný tlak a redukovaná teplota. Pro kompresibilitní faktor pak můžeme psát

$$z = \frac{pV}{RT} = z_k \frac{\pi\omega(\pi, \vartheta)}{\vartheta} = z_k f(\pi, \vartheta). \quad (7.15)$$

Jeden z takových diagramů je zakreslen na obrázku 7-5 s izotermami pro několik redukovaných teplot  $\vartheta \geq 1$ . Přesnost odhadu stavového chování z takovýchto diagramů nebo grafů se pohybuje kolem 3 %, s výjimkou okolí kritického bodu.

Přesnější a pochopitelně i komplikovanější jsou tabulky a diagramy vycházející z teorému korespondujících stavů se třemi parametry. Jako třetí parametr se bere hodnota kompresibilitního faktoru v kritickém bodě. Pak lze stavové chování odhadnout s přesností lepší než 3 % v celé oblasti.



Obr. 7-5

Van der Waalova formulace teorému korespondujících stavů byla v podstatě heuristická a nemůžeme z ní získat informace o podmínkách platnosti teorému. Zpracování velkého počtu experimentálních dat ukázalo, že teorém korespondujících stavů velmi dobře platí pro molekuly s jednoduchou strukturou, jako je dusík, oxid uhličitý, nízkomolekulární uhlovodíky a některé vzácné plyny. Celkem překvapivě velké odchylky byly zjištěny pro vodík, helium a neón a dále pro polární molekuly nebo látky se značně nesymetrickým rozdělením hmotnosti v molekule. Stanovit meze platnosti teorému korespondujících stavů lze jen tehdy, odvodí-li se na základě strukturních představ.

V roce 1939 formuloval Pitzer podmínky, za kterých lze teorém korespondujících stavů odvodit metodami statistické fyziky. Jsou to předpoklady o vlastnostech a silovém působení molekul:

1. Pohyb molekul v systému je možno popsat klasicky, nekvantově.
2. Vnitřní pohyby nejsou závislé na hustotě systému.
3. Potenciální energie souboru molekul je součtem interakčních energií všech možných dvojic molekul.
4. Potenciální energie u vzájemného působení dvou molekul lze psát ve tvaru

$$u(r) = \varepsilon f(r/\sigma), \quad (7.16)$$

kde  $f(r/\sigma)$  je univerzální funkce vzdálenosti dvou molekul a  $\varepsilon$  je parametr charakterizující energii  $u(r)$  tohoto působení. Parametr  $\sigma$  charakterizuje průměrnou vzdálenost atomů v molekule.

Již v článku 5.8 jsme viděli, že pro vysvětlení teplotní závislosti molární tepelné kapacity lehkých molekul (vodík) je nutný kvantově mechanický přístup při nízkých teplotách. Lze proto očekávat, a výsledky to ukazují, že prvý předpoklad nemusí být splněn u látek, které jsou v plynném stavu za nízkých teplot. U molekul s dlouhými řetězci nebude splněn druhý předpoklad, dochází-li k vzájemnému ovlivňování rotačních a vibračních stavů. Třetí předpoklad není splněn například u polárních molekul. Poslední předpoklad vyžaduje, aby energie vyplývající z mezimolekulárního působení závisela pouze na vzdálenosti molekul a nikoliv na jejich orientaci. Tento předpoklad nebude splněn nejen u polárních molekul, ale též u molekul se značně nesymetrickým rozložením hmotnosti.

Pro plyny, které splňují výše uvedené předpoklady, platí dvouparametrový teorém korespondujících stavů a pro kompresibilitní faktor je možno psát vztah

$$z = f(kT/\varepsilon, V/N\sigma^3). \quad (7.17)$$

Veličiny  $kT/\varepsilon$  a  $V/N\sigma^3$  mají obdobný význam jako redukovaná teplota a objem. Jsou tedy rovnice (7.15) a (7.17) ekvivalentní. Parametry  $\varepsilon$  a  $\sigma$  se stanovují z hodnot stavových veličin v kritickém bodě. Pro plyny, které nejlépe splňují teorém korespondujících stavů, platí

$$kT_k/\varepsilon = 0,8; \quad V_k/N\sigma^3 = 0,318. \quad (7.18)$$

Ilustrujme si nyní užitečnost teorému korespondujících stavů. Předpokládejme, že máme v široké oblasti teplot a objemů proměřeno stavové chování referenční látky, jež splňuje předpoklady 1 až 4. Jsou-li pro ni zároveň známy hodnoty parametrů  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ , můžeme naměřené závislosti vyjádřit v proměnných vystupujících ve vztahu (7.17). Pro každou další látku, která též splňuje uvedené předpoklady, popíšeme stavové chování z dat získaných pro referenční látku, zjistíme-li hodnoty parametrů  $\varepsilon$  a  $\sigma$ .

Rozšíření teorému korespondujících stavů na látky nespĺňující Pitzerovy předpoklady je problematické. Byla navržena řada zobecnění, v nichž kromě podobnosti objemové ( $V/N\sigma^3$ ) a podobnosti v teplotním chování (člen  $kT/\varepsilon$ ), je zahrnuta i podobnost tvarová, v rozdělení nábojů, v polarizovatelnosti, v kvantovém chování atd. Teoretické výpočty jsou velmi obtížné, experimentálně lze vliv jednotlivých parametrů sledovat izolovaně jen ve výjimečných případech. Ani pomocí velmi přesných měření nelze s rozumnou přesností vyhodnotit současně větší počet parametrů.

## 7.4 Viriální rozvoj

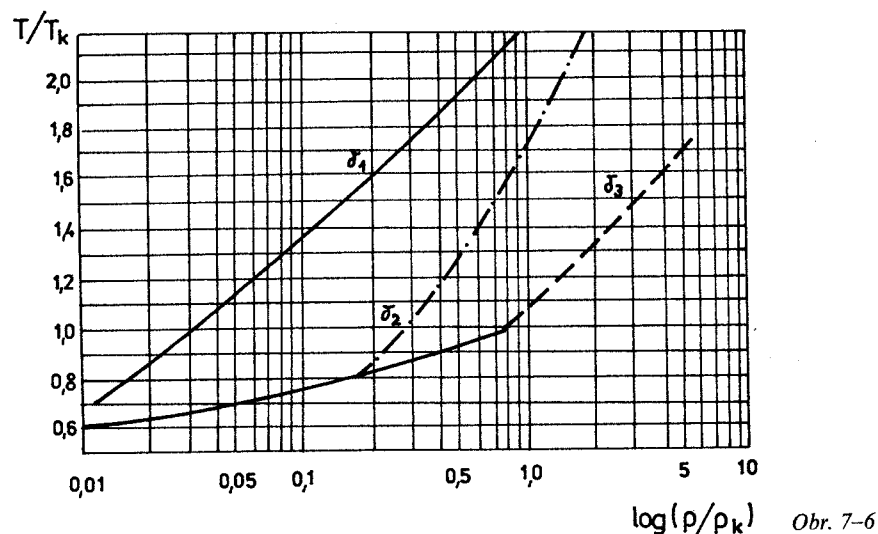
Hledání univerzálně platné stavové rovnice bylo, především na konci minulého století, věnováno mnoho času a úsilí. Toto hledání však vedlo jen k dílčím úspěchům. Všechny nalezené stavové rovnice, kterých je hodně, mají omezenou platnost. Konečně vyřešení problému nepředstavuje ani využití teorému korespondujících stavů. Zbývá ještě jedna cesta, *vyjádřit stavové chování rozvojem s nekonečným počtem členů*.

Nekonečnou řadou se zpravidla vyjadřuje kompresibilitní faktor. Nezávisle proměnnou může být kterákoli stavová veličina, koeficienty u členů řady jsou závislé na jedné z dalších stavových veličin. Například tzv. tlakový rozvoj je vyjádřen řadou s mocninami tlaku, koeficienty jsou závislé na teplotě.

Nejvýznamnější je však rozvoj, který navrhl r. 1901 H. KAMERLINGH-ONNES (Nizozemec, 1853–1926). Představuje jej řada, v níž je nezávisle proměnnou reciprokový molární objem  $1/V_m$ :

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots \quad (7.19)$$

Tento vztah se nazývá *virialním rozvojem*. Koeficienty u mocnin  $1/V_m$  jsou obecně závislé na teplotě a nazývají se druhý, třetí atd. *virialní koeficient*. První viriální koeficient ve vztahu (7.19) je roven jedné. Je pochopitelné, že čím větší počet vhodně volených viriálních koeficientů zahrneme do výpočtu, tím přesněji popíšeme chování reálného plynu. Teoreticky můžeme popsat stavové chování plynu viriálním rozvojem libovolně přesně. Pro praktické užití však postačuje rozvoj s druhým, případně i třetím viriálním koeficientem.



Obr. 7-6

Přesnost viriální rovnice s různým počtem viriálních koeficientů lze pro běžný obor tlaků a teplot odečíst z obr. 7-6. Na tomto obrázku jsou vyneseny tři křivky konstantní relativní chyby  $\delta_i = 1\%$ . Index  $i$  určuje, kolik členů řady (7.19) je nutno při výpočtu použít. V oblasti nad křivkami je přesnost stanovení kompresibilitního faktoru lepší než  $1\%$ , pod nimi horší. Nad křivkou  $\delta_1$  můžeme používat stavové rovnice ideálního plynu s přesností  $\pm 1\%$ .

Viriálním rozvojem můžeme vystihnout nejen skutečné stavové chování plynů, ale i průběhy modelované stavovými rovnicemi. Upravíme-li stavovou rovnici tak, aby na levé straně rovnice vystupoval pouze kompresibilitní faktor, budou viriální koeficienty rovny koeficientům u příslušných mocnin  $1/V_m$  na pravé straně upravené stavové rovnice. Pro stavovou rovnici ideálního plynu je nenulový pouze první viriální koeficient. Jednoduchým výpočtem, při kterém provedeme rozvoj výrazu  $(1 - b/V_m)^{-1}$  podle  $b/V_m$ , dostaneme z van der Waalsovy rovnice následující výrazy pro druhý a třetí viriální koeficient:

$$\begin{aligned} B(T) &= b - a/RT, \\ C(T) &= b^2. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Nenulové jsou i další viriální koeficienty, a sice rovné vyšším mocninám koeficientu  $b$ .

Z toho, co jsme zatím napsali o viriální rovnici, neplatí její skutečný význam. Mohli bychom soudit, že se jedná pouze o stavovou rovnici s volitelným počtem teplotně závislých koeficientů. Již dříve, než byl podán exaktní důkaz, se usuzovalo, že viriální koeficienty charakterizují vzájemné silové působení dvojic, trojic atd. molekul. Víme, že v silně zředěném plynu je možno zanedbat i silovou interakci dvojic molekul. Vystačíme pak jen s prvním viriálním koeficientem a stavové chování plynu popisuje stavová rovnice ideálního plynu. *Viriální rozvoj se dvěma viriálními koeficienty* by měl správně popisovat stavové chování plynu v oboru hustot, ve kterém je sice nutno uvažovat *interakci dvojic molekul*, ale současná interakce tří molekul je nepravděpodobná. Obdobně by tomu mělo být pro viriální rozvoj s větším počtem členů.

Odvození výrazů pro vyšší viriální koeficienty je mimořádně obtížné a nelze je uvést v rámci této knihy. Musíme se spokojit s konstatováním, že původně intuitivní představa byla exaktně potvrzena. Uvedeme zde pouze výraz pro druhý viriální koeficient látek s prostorově i nábojově symetrickými molekulami, který má tvar (viz např. [11])

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \{1 - \exp(-u(r)/kT)\} r^2 dr. \quad (7.21)$$

[11] Odvození tohoto výrazu nalezne čtenář například v Dodatku 2 knihy Novák J. P., Malijevský A., Šobr J., Matouš J.: Plyny a plynné směsi, Academia, Praha 1972. Tato kniha se podrobně zabývá problematikou reálných plynů.

Zde znamená  $r$  vzdálenost molekul,  $N_A$  Avogadrovu konstantu,  $k$  Boltzmanovu konstantu a  $T$  termodynamickou teplotu.

Pro symetrické molekuly je potenciální energie  $u(r)$  vzájemného silového působení dvou molekul dána výrazem typu (7.16). Pro nesymetrické molekuly závisí tato energie nejen na vzdálenosti, ale i na jejich vzájemné orientaci. Výraz (7.21) pak bude složitější. Postupně se stávají složitější i výrazy pro vyšší viriální koeficienty a jejich praktický význam klesá.

Vztah (7.21) je mimořádně důležitý. Tvoří můstek mezi fenomenologickým a strukturním popisem stavového chování plynu. Z experimentálních dat můžeme stanovit druhý viriální koeficient a porovnat jeho hodnotu s hodnotou stanovenou ze vztahu (7.21). Užívá se zpravidla následujícího postupu. Pro konstantní teploty se vypočítá veličina  $(z - 1)V_m$  a vynese se v závislosti na  $1/V_m$ . V oblasti nízkých hustot, kde současný výskyt tří molekul v malém prostoru jejich vzájemného silového působení je nepravděpodobný, bychom měli dostat přímku. Její úsek na ose  $(z - 1)V_m$  udává hodnotu druhého viriálního koeficientu. Na základě zjištěného rozdílu ve stanovených hodnotách druhého viriálního koeficientu se korigují veličiny určující energii vzájemného mezimolekulárního působení.

## 7.5 Podstata mezimolekulových sil

Na několika místech této knihy jsme se již zmiňovali o existenci vzájemného silového působení mezi molekulami. Započítáním této interakce jsme přešli od stavové rovnice ideálního plynu (7.1) k přesnější van der Waalově rovnici, např. (7.2a). Vliv mezimolekulárních sil je však ve van der Waalově rovnici zahrnut jen poloempiricky prostřednictvím konstant  $a$ ,  $b$ . V tomto pojetí chybí vztah mezi konstantami  $a$ ,  $b$  a velikostí sil, kterými na sebe molekuly vzájemně působí, a zejména chybí podrobnější vysvětlení podstaty tohoto silového působení.

Všechny mezimolekulové síly mají svůj původ v elektrických silách. Atom či molekula však představuje složitý elektrodynamický systém. Kladně nabitá jádra jsou obklopena záporně nabitými elektrony. Při vzájemném přiblížení dvou molekul pak mezi sebou působí elektronové obaly i kladně nabitá jádra obou molekul.

Uvažujeme-li pouze molekuly s celkovým nábojem rovným nule, mohou nastat následující interakce:

1. Interakce mezi *permanentsními dipólovými momenty molekul*.
2. Interakce mezi *permanentsním dipólovým momentem a dipólovým momentem, který tato molekula indukuje v druhé molekule*.
3. Interakce mezi atomy nebo molekulami, jež *nemají dipólový moment*. Tato interakce přichází v úvahu u vzácných plynů nebo u molekul jim podobných.

### 4. Překryvové interakce.

Prvé tři interakce vedou k přitahování molekul, poslední k jejich vzájemnému odpuzování. Síly, které vyvolávají tyto interakce, se nazývají *van der Waalsovy síly*.

Permanentsní dipólový moment mají molekuly s nesouměrně rozloženým nábojem. Tyto molekuly se nazývají polární a budí kolem sebe pole podobné poli elementárního dipólu. Velikost intenzity tohoto pole se zmenšuje nepřímo úměrně třetí mocnině vzdáleností ( $E \sim r^{-3}$ ). Výklad o elektrickém poli dipólu nalezneme v učebnicích elektřiny a magnetismu. Zde se odvozuje, že potenciální energie dvou vzájemně na sebe působících elementárních dipólů s dipólovými momenty  $\mu_1$  a  $\mu_2$  je rovna

$$u(r) = -(\mu_1 \cdot E_{\mu_2}(r)) = -\frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \frac{3(\mu_2 \cdot r)}{r^2} r - \mu_2 \right).$$

Zde znamená  $r$  vektor určující vzájemnou polohu dipólů. Vykonávají-li molekuly tepelný pohyb, je výpočet energie  $u(r)$  poněkud komplikovanější. Musíme použít statistických metod a najít střední hodnotu této energie. Příslušný výpočet vede ke vztahu

$$u_1(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} = -\frac{A_1}{r^6}. \quad (7.22)$$

Člen  $kT$  charakterizuje energii tepelného pohybu. Vystupuje ve výrazu proto, že dva volně se pohybující dipóly mohou být orientovány tak, že se přitahují nebo odpuzují. V důsledku tepelného pohybu se tyto dvě možnosti střídají. Čím nižší je teplota plynu, tím je tepelný pohyb méně intenzivní a převažuje přitažlivé působení.

Z mechaniky je známo, že síla je rovna gradientu potenciální energie, ( $F = -\text{grad } u(r)$ ). Bude tedy *velikost přitažlivé síly mezi dvěma polárními molekulami úměrná  $r^{-7}$* . Zmenšuje se tedy podstatně rychleji se vzdáleností než Coulombovská síla mezi dvěma náboji, která je úměrná  $r^{-2}$ . *Van der Waalsova síla je silou krátkého dosahu.*

Ve vzorci (7.22) je však zahrnuta jen interakce dipólových momentů, které mají molekuly i tehdy, nejsou-li v elektrickém poli (permanentsních dipólových momentů). *Polární molekuly vytváří kolem sebe elektrické pole, v němž se polarizuje sousední molekula, přiblíží-li se dostatečně blízko.* Tuto polarizaci charakterizuje koeficient polarizovatelnosti  $\alpha$ , který je v prvním přiblížení tím větší, čím větší je molekula. Kolem roku 1920 ukázal P. DEBYE, Nizozemec (1884–1966), že při přiblížení dvou molekul s dipólovými momenty  $\mu_1$  a  $\mu_2$  a polarizovatelnostmi  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$ , se potenciální energie párového působení ještě zvýší o hodnotu

$$u_2(r) = -\frac{\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{A_2}{r^6}. \quad (7.23)$$

Tento vzorec platí i v případě, setkají-li se dvě stejné polární molekuly ( $\mu_1 = \mu_2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2$ ), nebo polární molekula s nepolární ( $\mu_2 = 0$ ), což odpovídá druhému případu mezimolekulární interakce.

Vyčíslení interakční energie mezi dvěma nepolárními molekulami je možno provést pouze v rámci kvantové mechaniky. Tento výpočet provedl r. 1930 F. LONDON (americký fyzik němec. původu, 1900–1954) a došel k výrazu

$$u_3(r) = -\frac{3h\alpha^2\nu_0}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{A_3}{r^6}, \quad (7.24)$$

ve kterém  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu_0$  je frekvence. Význam ostatních symbolů je stejný jako ve vztahu (7.22).

Abychom upřesnili význam veličiny  $\nu_0$ , uvedeme zde alespoň přibližné vysvětlení této interakce, nazývané interakce *disperzní*. Vychází se z představy, že rozdělení hustoty náboje v elektronovém obalu atomu je časově proměnné. Říkáme-li například, že rozložení náboje v atomu je kulově symetrické, rozumíme tím, že kulově symetrická je střední hustota náboje, počítaná přes poměrně dlouhý časový interval. V každém okamžiku je však tato symetrie poněkud porušena. Znamená to, že i molekuly, o nichž říkáme, že jsou kulově symetrické, mají dipólový moment, jehož směr a velikost se ovšem rychle mění. Jeho střední hodnota bude samozřejmě rovna nule. Takto se chovající atom budí ve svém okolí časově proměnné elektrické pole, kterým působí na sousední atomy. *Mžikový* dipólový moment indukují v nejbližších sousedech dipólové momenty, o nichž lze dokázat, že jsou orientovány tak, že dochází k přitahování atomů. Dochází tedy k interakci mezi *mžikovým dipólovým momentem atomu a produkty jeho polarizačních účinků*. Výsledkem je časově závislá síla, která reprezentuje vazbu mezi dvěma oscilátory. Přísluší jí střední hodnota potenciální energie vyjádřená vztahem (7.24). Frekvence  $\nu_0$  charakterizuje kmity takto spřažených oscilátorů. Lze ji stanovit jako poměr nejmenší energie  $I$  potřebné k ionizaci atomu a Planckovy konstanty  $h$ ,  $\nu_0 = I/h$ .

Tabulka 7-3 Hodnoty koeficientů určujících mezimolekulární interakci

Molekula	$A_1 \cdot 10^{79} \text{ (J} \cdot \text{m}^6)$ ( $A_1 = \mu^4/24\pi^2\epsilon_0^2 kT$ )	$A_2 \cdot 10^{79} \text{ (J} \cdot \text{m}^6)$ ( $A_2 = \mu^2\alpha/8\pi^2\epsilon_0^2$ )	$A_3 \cdot 10^{79} \text{ (J} \cdot \text{m}^6)$ ( $A_3 = 3\alpha^2 h\nu_0/64\pi^2\epsilon_0^2$ )
He	0	0	1,2
Xe	0	0	217
CO	0,003 4	0,057	67,5
NH <sub>3</sub>	84	10	93
H <sub>2</sub> O	190	10	47

pro teplotu  $T = 293 \text{ K}$

V tabulce 7-3 uvádíme příspěvky k mezimolekulární interakci stanovené Butlerem v roce 1937. Veličiny  $A_1$  až  $A_3$ , které jsme zavedli rovnicemi (7.22) až (7.24), jsou nepředstavitelně malé, v průměru řádu  $10^{-79}$ . Musíme si však uvědomit, že mezimolekulární síly se projevují při vzdálenostech řádu  $10^{-10} \text{ m}$ . Ve výrazech (7.22) až (7.24) jsou veličiny  $A_1$  děleny šestou mocninou vzdálenosti. Molární energie plynu už potom nejsou zanedbatelné. Z dat uváděných v tabulce 7-3 je zřejmé, že s výjimkou silně polárních molekul, jako je například voda, největší příspěvek k mezimolekulárnímu silovému působení přináší disperzní síly. Nejmenšími silami na sebe působí atomy helia. To je příčinou, že helium přechází do kapalného skupenství při extrémně nízké teplotě ( $\sim 4 \text{ K}$ ).

Zbývá ještě pojednat o poslední interakci, která se nazývá *překryvová interakce*. Při dostatečně malé vzdálenosti molekul dojde k vzájemnému *překryvu elektronových obalů*. Interakce mezi souhlasnými náboji vede ke vzniku silných odpuzivých (repulsních) sil. Kromě odpuzivých sil se podstatně slaběji uplatňují i přitažlivé síly mezi elektronovým obalem jedné molekuly a kladně nabitými jádry druhé molekuly. Přesný výpočet je nesmírně komplikovaný. Dokazuje se, že potenciální energii odpuzivých sil lze popsat výrazem

$$u_4(r) = Br^{-n}, \quad (7.25)$$

kde  $n$  je přirozené číslo rovné nejméně devíti. Odpuzivé síly se zmenšují ještě rychleji se vzdáleností než přitažlivé síly.

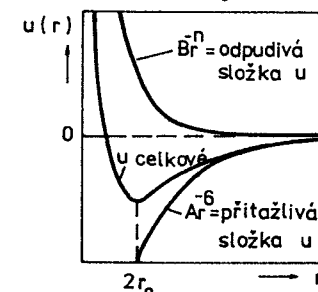
Z předchozích úvah vyplývá, že potenciální energii interakce dvou molekul lze vyjádřit jako rozdíl dvou členů

$$u(r) = -Ar^{-6} + Br^{-n}. \quad (7.26)$$

Tento výraz vyjadřuje takzvaný *párový mezimolekulární potenciál*.

Jedná se opět o zjednodušené vyjádření. Výsledná energie závisí pouze na vzdálenosti  $r$  molekul. Ve výrazu (7.26) není zachycena závislost párového potenciálu na vzájemné orientaci dvou nesymetrických molekul.

Schématicky je průběh párového mezimolekulárního potenciálu na obr. 7-7. Při malých vzdálenostech převládá druhý člen na pravé straně výrazu (7.26). Výsledná energie párové interakce je kladná. Kladná bude i síla  $F =$



Obr. 7-7

$= -du(r) dr$ , kterou na sebe molekuly působí. Molekuly se budou odpuzovat tím větší silou, čím menší je jejich vzdálenost. Odpudivé síly převládají až do vzdálenosti  $r = 2r_0$ , při které je energie párové interakce minimální. Hloubka minima však pro látky v plynném stavu není dostatečná k tomu, aby se molekuly udržely pohromadě. Teprve snížením teploty, zmenšením energie tepelného pohybu  $kT$ , můžeme dosáhnout přechodu do kapalného nebo pevného skupenství.

## 7.6 Párové mezimolekulární potenciály

V předchozím článku jsme uvedli některé úvahy, na jejichž základě jsme dostali vyjádření interakční energie dvou molekul ve tvaru (7.26). Postup nemohl být exaktní, neboť se jedná o obtížný problém kvantové mechaniky, který je i v současné době aktuální. V tomto článku bychom chtěli vysvětlit, jak lze dát párové mezimolekulární potenciály do souvislosti s chováním reálného plynu.

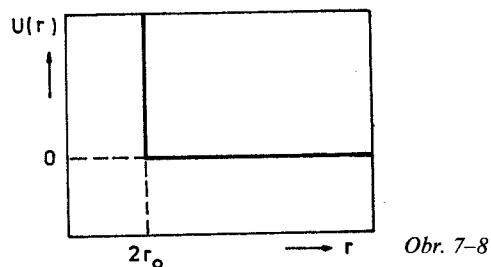
Chování reálného plynu by se mělo dát popsat stavovou rovnicí. Několik stavových rovnic jsme uvedli již v předchozím textu. Nejuniverzálnější použití má viriální rozvoj (7.19). Tímto vztahem lze s předem předepsanou přesností popsat chování libovolného plynu. Pochopitelně, že čím větší přesnost předepíšeme a čím extrémnější budou podmínky, v nichž se plyn nachází, tím bude tento popis matematicky i fyzikálně náročnější.

Koeficienty viriálního rozvoje lze vyjádřit pomocí párových mezimolekulárních potenciálů. Uvedli jsme výraz pro druhý viriální koeficient a ten nyní budeme aplikovat na velmi jednoduché modely silového působení molekul.

Nejjednodušší model popisuje průběh párového potenciálu vztahy

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty & r < 2r_0, \\ u(r) &= 0 & r \geq 2r_0. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Graficky je průběh tohoto párového potenciálu zakreslen na obr. 7–8. Modelový popis neuvažuje působení přitažlivých sil. Pouze při přiblížení dvou molekul na vzdálenost  $2r_0$ , kterou můžeme chápat jako dvojnásobek poloměru molekuly, působí tak velká odpudivá síla, že molekuly se nemohou deformovat. Podle



tohoto modelu by se molekuly chovaly jako tuhé koule, které na sebe mimo okamžik srážky silově nepůsobí. Připomíná to chování molekul ideálního plynu s tím, že jsou poněkud reálněji uvažovány rozměry molekul.

Dosadíme-li podle vztahů (7.27) do výrazu (7.21) pro druhý viriální koeficient, dostaneme

$$B = 2\pi N_A (2r_0)^3 / 3. \quad (7.28)$$

V tomto případě je druhý viriální koeficient nezávislý na teplotě a reprezentuje-li  $r_0$  poloměr molekuly, je veličina  $B$  rovna čtyřnásobku vlastního objemu 1 molu molekul.

Konfrontujeme ještě tento výsledek s vyjádřením druhého viriálního koeficientu pomocí van der Waalsových konstant výrazem (7.20). Přitažlivé síly nebyly uvažovány, takže kohézní tlak i konstanta  $a$  budou rovny nule. Relace pak je jednoduchá,  $B = b$ , takže van der Waalsova konstanta  $b$  by měla být rovna čtyřnásobku vlastního objemu 1 molu molekul. Z této podmínky lze určit průměr molekuly. Hodnoty stanovené různými metodami porovnáváme v tabulce 7–4. Průměry molekul vypočítané z van der Waalsovy konstanty celkem slušně souhlasí s ostatními hodnotami, což svědčí o užitečnosti i tohoto jednoduchého modelu.

Molekula	Průměr molekuly $d \cdot 10^{10}$ (m)		
	podle (7.28)	viskozita	nejtěsnější uspořádání
	He	2,48	2,0
H <sub>2</sub>	2,76	2,18	
N <sub>2</sub>	3,14	3,16	4,0
O <sub>2</sub>	2,9	2,96	3,75
CO <sub>2</sub>	3,24	4,6	
H <sub>2</sub> O	2,88	2,72	

Další krůček můžeme udělat, započítáme-li alespoň hrubě existenci přitažlivých sil. Nejjednodušeji jsou započítány v tzv. *pravoúhelníkovém potenciálu*, který je definován rovnicemi

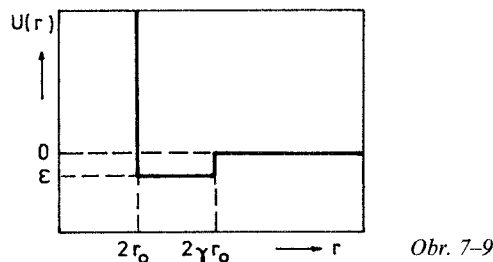
$$\begin{aligned} u(r) &= \infty & r < 2r_0, \\ u(r) &= -\varepsilon & 2r_0 \leq r < 2\gamma r_0, \\ u(r) &= 0 & 2\gamma r_0 \leq r. \end{aligned} \quad (7.29)$$



Graficky je tento průběh znázorněn na obr. 7–9. Po dosazení ze (7.29) do (7.21) dostaneme pro druhý viriální koeficient vztah

$$B(T) = b \{ 1 + [1 - \exp(\varepsilon/kT)] (\gamma^3 - 1) \}. \quad (7.30)$$

Zde se jedná o komplikovanější vyjádření druhého viriálního koeficientu. Je zde již zachycena i jeho teplotní závislost.



Obr. 7–9

Vztah (7.30) je tříparametrový. Veličina  $b$  je rovna hodnotě vystupující na pravé straně vztahu (7.28). Její hodnotu určuje vzdálenost  $r_0$ , kterou můžeme opět interpretovat jako poloměr molekuly. Konstanta  $\varepsilon$  charakterizuje energii přitažlivých sil a veličina  $\gamma r_0$  poloměr jejich dosahu. Pokud je hloubka potenciálové jámy podstatně menší než energie tepelného pohybu  $kT$ , lze výraz (7.30) převést na tvar odpovídající první z rovnic (7.20). Exponenciální funkci vyjádříme rozvojem v  $\varepsilon/kT$ , z něhož použijeme prvé dva členy. Oba výrazy budou totožné, pokud  $\gamma^3 - 1 = 1/b$ ,  $a = N_A \varepsilon$ .

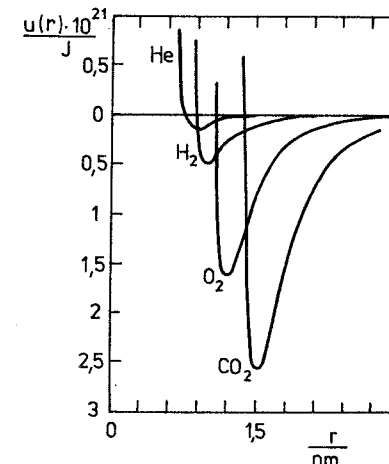
Předchozí modely nejsou příliš realistické. Zejména vadí, že při některých vzdálenostech ( $2r_0$  a  $2\gamma r_0$ ) by velikost síly rostla nade všechny meze a měla nespojitý průběh. Tak se reálné objekty nikdy nechovají. Podstatně věrohodnější průběh dosáhneme užitím výrazu typu (7.26). O výrazech tohoto druhu se mluví jako o Lennard-Jonesových potenciálech. Nejběžněji se volí  $n = 12$ , výraz se zapisuje ve tvaru

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (7.31)$$

a nazývá se *Lennard-Jonesův 6–12 potenciál*. V předchozím vztahu znamená  $\varepsilon$  hloubku potenciálové jámy. Potenciální energie  $u(r)$  dosahuje nejmenší hodnoty rovné  $-\varepsilon$ , jsou-li středy molekul vzdáleny o  $r_0 = (2)^{1/6} \sigma$ . Vzdálenost  $r_0$  můžeme považovat za průměr molekuly. V této vzdálenosti na sebe molekuly silově nepůsobí, neboť síla  $F = -(du(r)/dr)$  je v minimu funkce  $u(r)$  rovna nule. Pro plyny musí být energie  $\varepsilon$  menší, než energie tepelného pohybu molekul  $kT$ . Jinak by látka přešla do kondenzovaného stavu.

Lennard-Jonesův 6–12 potenciál je výbornou aproximací pro popis silového působení nepolárních molekul. Pro několik plynů jsou průběhy funkce (7.31) zakresleny na obr. 7–10. Vidíme, že energie  $\varepsilon$  jsou řádu tisíců až desetin elektronvoltu ( $1\text{eV} \doteq 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$ ), vzdálenosti  $r_0$  řádu  $10^{-10} \text{m}$ .

Parametry ve vztahu (7.31) jsme označili stejnými symboly jako ve vztahu (7.16). V zásadě se jedná o stejné veličiny. Jejich hodnoty se však stanovují různými postupy, které nemusí vést ke stejnému výsledku. Číselné hodnoty

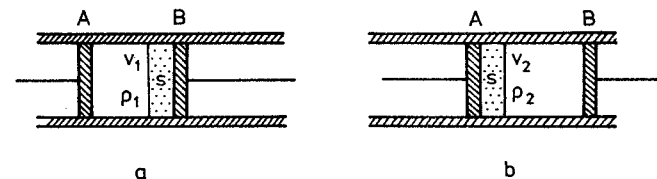


Obr. 7–10

parametrů libovolného párového potenciálu lze principiálně stanovit z každé makroskopické veličiny, pro kterou je znám její vztah k párovému potenciálu. Může to být například dynamická viskozita, kritické hodnoty stavových veličin. Nejvhodnější však bývá postup, při kterém se optimalizuje shoda experimentálních dat s viriálním rozvojem (7.19) a co nejpřesněji se vyhodnotí viriální koeficienty. Tyto koeficienty jsou s párovým potenciálem vázány integrálními vztahy typu (7.21). Pro Lennard-Jonesovy potenciály však neexistuje vyjádření v analytickém tvaru ani pro druhý viriální koeficient. Integrace se proto provádí numericky s použitím počítačů.

## 7.7 Joulův-Thomsonův jev

Jednou z možností, jak přímo prokázat existenci mezimolekulárních sil, je *Joulův-Thomsonův jev*. Je modifikací Gay-Lussacova pokusu. Z Gay-Lussacova pokusu vyplynulo, že plyn po expanzi do vakua nezmění svou teplotu. Při přesnějším měření se však ukázalo předchozí tvrzení jako nepravdivé. JOULE



Obr. 7–11

a THOMSON (1852) opakovali Gay-Lussacova měření v uspořádání, které umožňovalo přesnější měření teploty. Plyn protlačovali přes pórovitou přepážku s (obr. 7–11) s malou tepelnou vodivostí. Tato přepážka, kterou tvořila v Joulově a Thomsonově uspořádání destička z mořské pěny, zaškrcovala proud plynu natolik, že na levé a pravé straně přepážky byl výrazně rozdílný tlak. Pohyb pístů A a B umožňoval udržet tlaky  $p_1$  a  $p_2$  vlevo a vpravo od přepážky konstantní. Celé zařízení bylo adiabaticky izolováno.

Předpokládejme, že na začátku pokusu byl veškerý plyn na levé straně nádoby a zaujímal objem  $V_1$  při tlaku  $p_1$  a teplotě  $T_1$  (viz obr. 7–11a). Silovým působením na píst A přetlačíme plyn do druhé části nádoby. Na píst B působí taková síla, aby tlak v pravé části nádoby byl  $p_2$ . Je-li  $p_2 < p_1$ , je  $F_1 > F_2$  a plyn zaujme po průchodu přepážkou objem  $V_2 > V_1$ . Dojde k adiabatické expanzi plynu. Pro změnu vnitřní energie plyne z prvního termodynamického zákona, že

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Přeskupíme-li členy v této rovnici tak, aby na každé straně byly veličiny se stejným indexem, vidíme, že se jedná o děj, při kterém se nemění entalpie systému:

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1.$$

Pro ideální plyn je vnitřní energie  $U$  a podle stavové rovnice i veličina  $pV$  úměrná teplotě. Nemění-li se teplota, bude platit, že  $U_1 = U_2$  a  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ . Práce  $W_1 = p_1 V_1$ , kterou vykonala síla působící na levý píst, se rovná práci  $W_2$ , potřebné na zvětšení objemu plynu za přepážkou,  $W_2 = p_2 V_2$ . Tento výsledek je snadno pochopitelný pro ideální plyn, neboť neuvažujeme působení vnitřních sil, takže energie plynu nezávisí na průměrné vzdálenosti molekul.

Přesná měření však ukázala, že teplota plynu se při této izoentalpické expanzi obecně mění. Kvantitavně se změna teploty reálného plynu charakterizuje Joulovým-Thomsonovým koeficientem  $\mu$  definovaným jako poměr změny teploty ku změně tlaku, tj.

$$\mu = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{\Delta T}{\Delta p}.$$

Joulov-Thomsonův koeficient může být buď kladný, ochlazuje-li se plyn při snížení tlaku ( $T_1 > T_2$ ), nebo záporný, dojde-li k jeho ohřevu ( $T_1 < T_2$ ). U každého plynu existuje inverzní teplota  $T_i$ , při které koeficient  $\mu$  mění znaménko. Inverzní teplota závisí především na druhu plynu, je však i funkcí jeho tlaku.

Vysvětlení Joulova-Thomsonova jevu souvisí bezprostředně s existencí mezimolekulárních sil. Při expanzi plynu se mění vzdálenost mezi molekulami a je nutno vykonat určitou práci  $W = W_2 - W_1$  proti silám vzájemného působení

molekul. Tato práce může být buď kladná, nebo záporná a způsobí změnu vnitřní energie plynu.

Přibližný výpočet Joulova-Thomsonova koeficientu vycházející (viz např. [12]) z předpokladu, že plyn se řídí van der Waalsovou stavovou rovnicí a tlak plynu není extrémně velký ( $< 10$  MPa), vede k výrazu

$$\mu \approx \frac{1}{C_{mp}} \left( \frac{2a}{RT} - b \right),$$

v němž  $a$ ,  $b$  jsou van der Waalovy koeficienty,  $C_{mp}$  molární tepelná kapacita při konstantním tlaku,  $T$  termodynamická teplota a  $R$  molární plynová konstanta.

Při inverzní teplotě bude  $\mu = 0$ , takže

$$T_i \approx \frac{2a}{bR}.$$

Inverzní teplotu můžeme též vyjádřit pomocí kritické teploty, dosadíme-li do předchozího vztahu podle (7.10). Dostaneme, že

$$T_i \approx \frac{27}{4} T_k \doteq 6,7 T_k.$$

Z posledního vztahu vyplývá, že inverzní teplota bude tím nižší, čím nižší je kritická teplota. I když odvození předchozích výrazů bylo velmi hrubé, experiment tyto výsledky relativně dobře potvrzuje. Pro kyslík je  $T_i = 893$  K při kritické teplotě 154 K, pro vodík a helium  $T_i = 205$  K a 40 K při kritických teplotách  $T_k = 33$  K a 5,2 K. Takže pro kyslík, vodík a helium je postupně  $T_i(\text{O}_2) = 5,8 T_k$ ,  $T_i(\text{H}_2) = 5,1 T_k$ ,  $T_i(\text{He}) = 6,3 T_k$ .

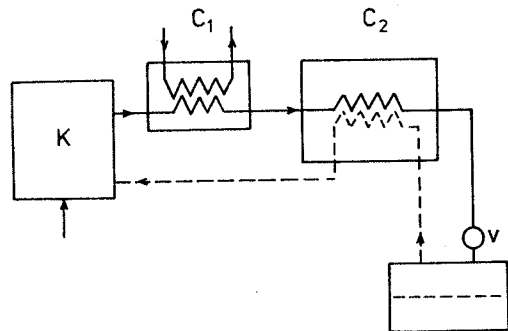
## 7.8 Získávání nízkých teplot

Joulova-Thomsonova jevu se v technické praxi používá ke zkapalňování plynu. Prvé zařízení na zkapalňování vzduchu zkonstruoval r. 1896 K. P. von LINDE (Němec, 1842–1934). V jeho zařízení je pórovitá stěna nahrazena škrťicím ventilem V a stacionární tok plynu přes tento ventil zajišťuje kompresor K (viz schéma na obr. 7–12).

Plyn stlačený kompresorem má zpravidla vyšší teplotu, než je pokojová teplota. Ochlazuje se proto nejprve v chladiči C1, prochází chladičem C2 ke škrťicímu ventilu V, za nímž se ochlazuje Joulovým-

[12] Kikoin, A. K., Kikoin, I. K.: Molekuljarnaja fizika, Nauka, Moskva 1976

-Thomsonovým efektem, je-li teplota nižší než inverzní teplota  $T_i$ . Expanduje do zásobníku, ovšem jeho ochlazení není dostatečné k tomu, aby při prvních cyklech zkvalněl. Ochlazený a nestlačený plyn se vrací do sekundárního vedení chladiče  $C_2$ , ve kterém předchlazuje primární proud plynu



Obr. 7-12

o vysokém tlaku. Nestlačený plyn vychází z chladiče  $C_2$ , má přibližně pokojovou teplotu a je znovu stlačen kompresorem, do kterého je zároveň přisáván plyn zvnějšku. Tento cyklus se neustále opakuje, až se dosáhne toho, že za škrticím ventilem V část plynu zkvalně.

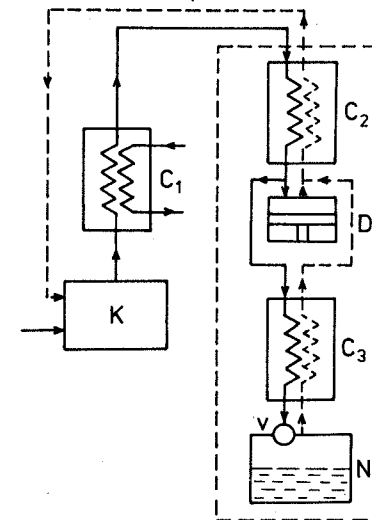
Při kontinuálním zkvalňování vzduchu je teplota primárního proudu plynu před ventilem asi 170 K při tlaku asi 20 MPa, za ventilem asi 80 K při tlaku 0,1 MPa. Při zkvalňování vodíku nebo helia je nutno primární proud ochladit před vstupem do chladiče  $C_2$  pod inverzní teplotu těchto plynů. Toto předchlazení se provádí v dalším chladiči kapalným vzduchem (dusíkem) při zkvalňování vodíku. Helium se při zkvalňování předchlazuje až na teplotu 14 K.

Plyn je možno ochladit nejen pomocí Joulova-Thomsonova jevu, ale například též jeho adiabatickou expanzí. Obrácením chodu tepelného přístroje získáme *chladičí stroj*, který na úkor dodávané práce ochlazuje chladnější lázeň. Chladičí stroje využívající expanze plynu lze použít pro různé obory teplot. Při nízkých teplotách je však třeba řešit obtížný technický problém s těsněním nádoby, v níž dochází k expanzi plynu, takzvaného detandéru. *Detandér* je nejčastěji konstruován jako válec s pohyblivým pístem. Nízká pracovní teplota vylučuje klasické způsoby těsnění kovovými pístními kroužky a mazání minerálním olejem. Proto až v roce 1934 byl zkonstruován P. L. KAPICOU (sovět. fyzik, 1894–1984) zkvalňovač helia využívající ochlazování při adiabatické expanzi. Technické řešení spočívalo v extrémním zmenšení mezery mezi pístem a válcem na šířku 50  $\mu\text{m}$  a méně. Tenká vrstva plynu proudící kolem pístu slouží jako mazací médium.

I v těchto *zkvalňovačích s detandérem* se vlastní zkvalnění realizuje pomocí Joulova-Thomsonova jevu. Ochlazení adiabatickou expanzí se využívá k předchlazení zkvalňovaného plynu pod inverzní teplotu. Zkvalňování plynu přímo v detandéru by činilo technické obtíže, i když je principiálně možné.

Přibližné schéma zkvalňovače s detandérem je nakresleno na obrázku 7-13. Plyn je stlačován kompresorem K na tlak asi 2 MPa, a protože při stlačení se ohřeje, je vodou ochlazován v chladiči  $C_1$  na přibližně pokojovou teplotu. Stlačený plyn se přes protiproudý chladič přivádí k detandéru D. Přívod a odvod plynu do detandéru je řízen ventily. Asi 10 % plynu se před detandérem odvádí

ke škrticím ventilu V, za nímž se plyn ochlazuje Joulovým-Thomsonovým efektem, pokud je teplota plynu nižší než inverzní. Plyn odcházející ze sběrné nádoby N předchlazuje v protiproudém chladiči  $C_3$  plyn přicházející ke škrticím ventilu a v chladiči  $C_2$  pak spolu s plynem odcházejícím z detandéru



Obr. 7-13

předchlazuje primární proud plynu. Zvýšení výkonu zkvalňovače se dosahuje kaskádním řazením několika detandérů. Přibližně na dvojnásobek se výkon zvýší předchlazením primárního proudu plynu kapalným dusíkem.

Běžný výkon technických zkvalňovačů bývá kolem 10 l kapalného helia za hodinu. Jejich chladičí výkon při teplotě 4,5 K bývá několik desítek wattů. Jsou však zkonstruovány zkvalňovače vyrábějící tisíce litrů kapalného helia za hodinu s chladičím výkonem 15 kW při teplotě 4,4 K. V nejvýkonnějších zkvalňovačích je používána jako detandér rychloběžná turbína.

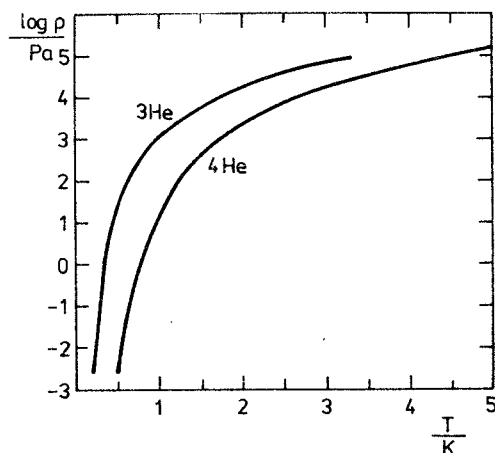
Obdobně jako zkvalňovače jsou konstruovány kryogenerátory, které mají uzavřenou cirkulaci plynů a slouží jako termostaty až k teplotě asi 20 K.

Důležité fyzikální vlastnosti kryogenních kapalin jsou uvedeny v tabulce 7-5.

Tabulka 7-5 Vlastnosti kryogenních látek při normálním tlaku

Látka	Teplota varu	Teplota tuhnutí	Tlak sytých par při tepl. tuhnutí	Hustota		Výparné teplo při bodu varu
				kapalina	plyn	
	K	K	kPa	kg · m <sup>-3</sup>	kg · m <sup>-3</sup>	J · kg <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub>	90,12	54,36	1,5	1 140	1 425	213
N <sub>2</sub>	77,32	63,14	12,9	810	1 026	199
H <sub>2</sub>	20,39	14,04	7,2	70	80	451
<sup>4</sup> He	4,22	netuhne při atm. tlaku		125	–	20,5
<sup>3</sup> He	3,20			59	–	8,2

V kryogenní technice se z bezpečnostních důvodů používají jako chladicí média dusík a helium. Izotop helia  $^3\text{He}$  se pro extrémně vysokou cenu používá jen pro speciální účely. Do teploty varu dusíku asi 77 K lze chladit parami dusíku. Odčerpáváním pak se lze dostat do blízkosti teploty tuhnutí dusíku, tj.



Obr. 7-14

k teplotě asi 63 K. Dále se chladí heliem. Při odčerpávání par izotopu helia  $^4\text{He}$  lze dosáhnout teploty asi 0,7 K, i s izotopem  $^3\text{He}$  asi 0,3 K.

Teplotní závislost logaritmu tlaku syté páry nad vřoucím  $^3\text{He}$  a  $^4\text{He}$  je zakreslena na obr. 7-14. Úměrně snižujícímu se tlaku klesá i chladicí výkon soustavy.

V posledním dvacetiletí se však stává běžným nástrojem fyziků i experimentální technika umožňující chlazení na velmi nízké teploty, pod 1 K. Vyžaduje je výzkum supravodivosti, supratekutosti helia, studium hyperjemných interakcí atomových jader atd.

Zatím nejefektivnější způsob kontinuálního chlazení při teplotách pod 1 K umožňuje *rozpuštění  $^3\text{He}$  v izotopu  $^4\text{He}$* . Izotop  $^3\text{He}$  je relativně dobře rozpustný v kapalném  $^4\text{He}$  i při 0 K ( $\sim 6,4\%$ ). Rozpuštění  $^3\text{He}$  v  $^4\text{He}$  je přitom spojeno s absorpcí tepla, podobně jako při odpařování kapaliny. Refrigerátor konstruovaný na tomto principu pracuje obdobně jako běžné absorpční chladničky. Využití mísení obou izotopů helia k získávání nízkých teplot navrhl L. D. LANDAU (sovětský fyzik, 1908–1968) v roce 1951. V roce 1966 pak dosáhli HOLL v Manchesteru a NĚGANOV v Dubně teplot 65 mK, resp. 20 mK. Nejnižší teplota získaná touto metodou byla asi 2 mK.

Při činnosti refrigeratoru plave kapalně  $^3\text{He}$  nad roztokem obou izotopů, neboť má nižší hustotu. Spodní část roztoku je spojena s výparníkem, z něhož se odčerpávají především páry  $^3\text{He}$ , jejichž tlak je asi o řád vyšší než tlak par  $^4\text{He}$ . Tím by se roztok ochuzoval o izotop  $^3\text{He}$ , což se ovšem vyrovnává rozpuštěním dalšího  $^3\text{He}$  a zařízení pracuje kontinuálně. Chladicí výkon těchto refrigeratorů je desítky  $\mu\text{W}$  při teplotách okolo 0,1 K a klesá na 0,1  $\mu\text{W}$  při 2 mK, je-li

odčerpáváno asi  $300 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$  izotopu  $^3\text{He}$ . Tyto údaje ukazují, jak pečlivě musí být celé zařízení konstruováno, zejména s ohledem na předávání tepla mezi jednotlivými částmi.

Poněkud větší chladicí výkon může mír refrigerator pracující s Pomerančukovým jevem. V roce 1950 předpověděl I. J. POMERANČUK, že pod určitou teplotou  $T_{\min}$  bude entropie  $S_p$  pevného skupenství  $^3\text{He}$  větší než entropie  $S_k$  kapalného  $^3\text{He}$ . Vzhledem k tomu, že měrný objem kapaliny je větší než měrný objem pevného  $^3\text{He}$ , bude podle Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

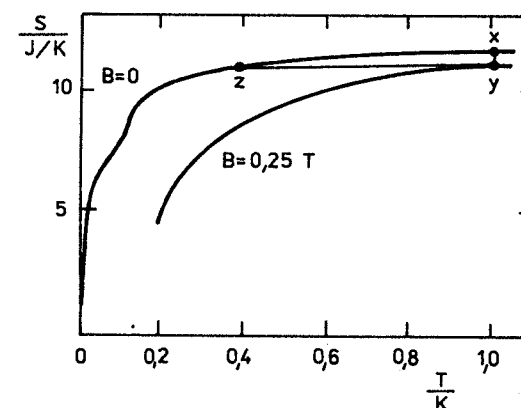
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_k - S_p}{V_k - V_p} < 0. \quad (7.36)$$

Experimentálně bylo potvrzeno, že teplota  $T_{\min}$  existuje a je rovna 319 mK. Tlak soustavy musí být ovšem podstatně vyšší než atmosférický, neboť za normálního tlaku nelze  $^3\text{He}$  převést do pevného skupenství. Při teplotě  $T_{\min}$  musí být tlak  $p_{\min} = 2,93 \text{ MPa}$ .

Z předchozího pak plyne, že při zvyšování tlaku se bude teplota soustavy snižovat až do okamžiku, kdy všechno  $^3\text{He}$  bude převedeno do pevného skupenství.

Poprvé uskutečnil chlazení pomocí Pomerančukova jevu ANUFRIEV v roce 1965. Chlazení je sice jednorázové, stlačování však může probíhat natolik pomalu, že se dají provádět i dlouhodobější experimenty. Přechází-li kapalina v pevné skupenství rychlostí  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ , klesá teplota asi o  $4 \mu\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Nejstarší metodou získávání velmi nízkých teplot je tak zvaná *adiabatická demagnetizace*. Fyzikální princip navrhl P. DEBYE a GIAUQUE v roce 1927 a experimenty byly provedeny v roce 1933. Metoda je založena na tom, že při stejné teplotě je entropie paramagnetických látek nižší v magnetickém poli, než jsou-li neuspořádaný při nulové magnetické indukci. K chlazení se používají paramagnetické soli, například kamenec chromito-draselný  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Graf závislosti entropie  $S$  na teplotě je pro 1 mol této látky uveden na obr. 7-15.



Obr. 7-15

Cykl probíhá následovně. Paramagnetická sůl se ochladí v nulovém magnetickém poli na výchozí teplotu, například na 1 K (bod x na obr. 7–15), a přiloží se postupně rostoucí magnetické pole. Látka se přitom udržuje v tepelném kontaktu s předchlazovací lázní, ve které se absorbuje teplo uvolněné při magnetizaci. Při dosažení maximální indukce (v bodě y) se oddělí zmagnetovaná paramagnetická sůl tepelně od předchlazovací lázně a magnetická indukce se zmenšuje k nule ( $B \rightarrow 0$ ). Dostaneme se tak do bodu Z, v němž je teplota podstatně nižší než výchozí teplota předchlazovací lázně.

Tento způsob chlazení je poměrně jednoduchý a používá se při experimentech, při kterých nevadí přítomnost i silných magnetických polí. Touto metodou byla dosažena teplota až 0,5 mK, ovšem se zvlášť upravenými látkami, v nichž byly například protony v krystalové vodě nahrazeny deuterony.

Ještě nižší teploty lze dosáhnout *jadernou demagnetizací*. Princip této metody je stejný jako při adiabatické demagnetizaci. Při chlazení se využívá rozdílu v entropiích mezi uspořádaným a neuspořádaným stavem magnetických momentů jader atomů, nejčastěji atomů mědi. Teoretická hodnota nejnižší dosažitelné teploty je 0,1  $\mu$ K. V roce 1983 dosáhli japonští fyzikové z univerzity v Tokiu pomocí jaderné demagnetizace mědi dosud nejnižší teploty 27  $\mu$ K. Jaderný stupeň byl nejprve předchlazován rozpouštěcím refrigerátorem  $^3\text{He} - ^4\text{He}$  a posléze pomocí jaderné demagnetizace  $\text{PrNi}_5$ , přičemž se využívá zesílení jaderných momentů praseodymu hyperjemnou interakcí. Při takto velmi nízkých teplotách probíhá výměna energie mezi jádry a elektronovým obalem jen velmi pomalu. Má proto smysl mluvit odděleně o teplotě jader a teplotě elektro-nového obalu.

## 7.9 Měření nízkých teplot

Rozvoj kryogenní techniky, jehož výsledkem je kromě jiného získávání stále nižších teplot, nastoluje otázku, jak tyto teploty měřit. Problematika měření velmi nízkých teplot je velmi zajímavá a stojí za to věnovat jí zvláštní článek.

Teoreticky by absolutním teploměrem měl být tepelný stroj pracující s Carnotovým cyklem (viz čl. 4.2). Práce tohoto stroje se řídí termodynamickými zákony, příslušné vztahy jsou nezávislé na volbě pracovní látky. Určení teploty je podmíněno měřením tepla odevzdaného nebo přijatého referenční ( $Q_1, T_1$ ) a měřenou ( $Q_2, T_2$ ) lázní. Vztah mezi teplotami a teplem je jednoduchý (viz vztah 4.5))

$$T_2 = \frac{Q_2'}{Q_1} T_1, \quad (7.37)$$

ovšem přesné měření tepla  $Q_1$  a  $Q_2'$  je natolik obtížné, že se hledají jiné schůdnější cesty pro praktické měření teploty.

V roce 1968 byly sjednoceny různé národní a speciální teplotní stupnice zavedením *Mezinárodní praktické teplotní stupnice*, jejíž zkratka je EIPT 68. Tvoří jí soubor pevných teplotních bodů a vztahů, podle nichž interpolujeme mezi těmito body. Pevné teplotní body jsou určeny buď trojnými body nebo

Tabulka 7–6 Pevné body stupnice EPT 76

	$T$ (K)
Bod supravodivého přechodu kadmia	0,519
Bod supravodivého přechodu zinku	0,851
Bod supravodivého přechodu hliníku	1,179 6
Bod supravodivého přechodu india	3,414 5
Bod varu $^4\text{He}$ (za norm. tlaku)	4,222 1
Bod supravodivého přechodu olova	7,199 9
Trojný bod rovnovážného* vodíku	13,804 4
Bod varu rovnovážného* vodíku za tlaku 33 330,6 Pa	17,037 3
Bod varu rovnovážného* vodíku za norm. tlaku	20,273 4
Trojný bod neonu	24,559 1
Bod varu neonu (za norm. tlaku)	27,102

\* Rovnovážný vodík obsahuje 99,8 % molekul vodíku, jejichž jádra mají antiparalelně orientované spiny jader (paravodík). Za vyšších teplot je vodík tvořen směsí 25 % paravodíku a 75 % molekul, které mají uspořádány jaderné spiny paralelně (orthovodík). Tato směs paravodíku a orthovodíku se nazývá normálním vodíkem.

teplotami, při nichž vybrané látky mění své skupenství. Zahrnuje teplotní interval od 13,81 K do 1 337,58 K. Trojný bod vody je definitoricky stanoven hodnotou 273,16 K, ostatní body jsou určeny s předpokládanou přesností  $\pm 0,01$  K. V oboru teplot 13,81 K až 903,89 K se měří s platinovým odporovým teploměrem. Čistota platiny musí být nejméně 99,999 %. Jako kritérium čistoty slouží poměr odporů při 100 °C a 0 °C, který musí splňovat podmínku ( $R_{100}/R_0$ )  $\geq 1,392 0$ .

Pod nízké teploty byla v roce 1976 doporučena Mezinárodním výborem pro míry a váhy takzvaná *Provizorní teplotní stanice EPT 76*, ve které jsou dedefinovány některé teplotní body pro obor 0,5 K až 30 K. Body stupnice EPT 76 jsou uvedeny v tabulce 7–6. Čtyři z posledních pěti bodů (bez trojného bodu varu neonu) jsou obsaženy i ve stupnici EIPT 68 s poněkud jinými teplotami. Většinu ostatních bodů určují teploty, při nichž prudce klesá elektrický odpor vybraných čistých kovů a materiál přechází do supravodivého stavu. Tyto přechody jsou výrazné a poměrně snadno měřitelné. Pokud jsou použity kovy velmi čisté, je šířka přechodu od 1 mK do 3 mK.

Interpolace teplot mezi pevnými body stupnice EPT 76 se provádí buď plynovými a parními teploměry, nebo elektrickými odporovými teploměry.

*Plynové teploměry* mají nejčastěji heliovou náplň. Nebereme-li v úvahu korekce na neideální chování plynu, bude při izochorickém ději platit (viz str. 43)

$$T_1 = T_2 \frac{p_1}{p_2}, \quad (7.38)$$

znamená-li  $p_2$  tlak plynu při referenční teplotě  $T_2$  a  $p_1$  tlak při měřené teplotě. Při přesném měření jsou nutné korekce na objem manometru, který nebývá zanedbatelný vůči objemu měrné baňky, a na neideální chování plynu. Při této druhé korekci se vychází z viriální stavové rovnice (7.19). Pro helium je druhý viriální koeficient nulový při 20 K, při 4 K má zápornou hodnotu  $-8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Manipulace s plynovými teploměry je však dosti obtížná, pro řadu experimentů je rozměr teploměru nepřijatelně velký. Používají se proto především k cejchování jiných teplotoměrných čidel.

Stejně nevýhody mají i *parní teploměry*, kterými se určuje teplota z tlaku syté páry. Vychází se z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice, o které pojednává čl. 8.2. Podle této rovnice je tlak  $p$  par nad kapalinou silně závislý na teplotě, strmost této závislosti udává vztah

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T \Delta V_m}. \quad (7.39)$$

Zde znamená  $L_m$  molární skupenské teplo, které musíme dodat na odpaření plynu,  $\Delta V_m$  je rozdíl molárních objemů plynu a kapaliny. Závislost tlaku  $p$  na teplotě jsme pro izotopy  $^3\text{He}$  a  $^4\text{He}$  uvedli na obrázku 7-14. Tato závislost je přesně tabelována a z naměřeného tlaku lze určit teploty v oboru 0,8 K až 5,2 K, je-li náplň  $^4\text{He}$  a v oboru 0,3 K až 3,3 K, je-li teploměr plněn  $^3\text{He}$ .

Při fyzikálních experimentech se nejčastěji měří nízké teploty *elektrickými snímači*. Kovové odporové teploměry však mají poměrně velký, teplotně nezávislý zbytkový odpor. Platinovým teploměrem nelze proto měřit teplotu pod 13 K. Do teplot 0,5 K lze použít jako teplotní čidlo drátek ze slitiny železa a rhodia. Častěji se však používají polovodivé nebo uhlíkové teploměry. Germaniová odporová čidla lze použít od 30 mK. Pro svou nízkou cenu a dlouhodobou stálost se nejčastěji používají hmotové uhlíkové rezistory. Lze použít některých typů běžných radiotechnických součástek pro obor 2 K až 100 K. Speciálně vyráběné uhlíkové rezistory lze použít už od 20 mK. Rezistory se vybrušují do destiček tloušťky pouze několik desetin milimetrů. Kromě miniaturizace se tak dá dosáhnout dobrého tepelného kontaktu s měřeným objektem, což je jeden ze základních experimentálních problémů měření nízkých teplot.

Tato elektrická odporová čidla jsou relativně levná. Je však nutno je cejchovat, což řádově zvyšuje jejich cenu. Je nevýhodné, že údaj těchto teploměrů je závislý na magnetické indukci, což podstatně omezuje jejich použitelnost.

Při měření velmi nízkých teplot pod 1 K stoupají nároky na optimalizaci tepelného kontaktu mezi čidlem a měřeným objektem. Tepelná kapacita snímače musí být minimální a tepelný příkon potřebný k vlastnímu měření řádu  $10^{-15} \text{ W}$ . Kromě uhlíkových odporových čidel se vyhodnocuje teplota především z magnetických vlastností látek.

Magnetická susceptibilita  $\chi$  paramagnetických solí, o kterých jsme psali v souvislosti s adiabatickou demagnetizací, se řídí *Curieovým zákonem*

$$\chi = \frac{A}{T}. \quad (7.40)$$

Rovněž této závislosti lze využít k měření teploty. Analogickým zákonem se řídí i magnetická susceptibilita soustavy jaderných momentů. Je však asi o tři řády nižší než susceptibilita paramagnetických látek. Obtížně se proto měří statistickými metodami. Aplikuje se proto metodika takzvané jaderné magnetické rezonance, což umožňuje měřit až k teplotám 10 mK.

K měření velmi nízkých teplot se využívá i teplotní závislosti prostorové anizotropie záření  $\gamma$  vhodných radioaktivních jader (např. kobaltu 60).

## 8 FÁZOVÉ PŘECHODY

## 8.1 Stavový diagram jednosložkové soustavy

Dosud jsme se zabývali především vlastnostmi plynů, nebo jinak řečeno, látkami v plynném skupenství. Je to pochopitelné, neboť jejich vnitřní struktura, popis i vysvětlení jejich vlastností je nejjednodušší. Látky však mohou existovat i v kapalném a pevném skupenství\*.

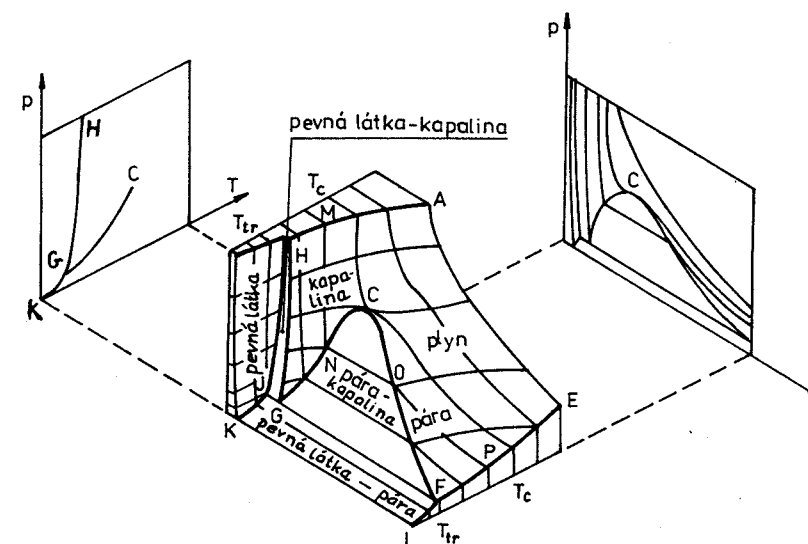
V této kapitole se budeme podrobněji zabývat otázkami změny skupenství látek. Jedná se o speciální případ obecněji chápaných fázových přechodů, o čemž pojednáme podrobněji v závěru této kapitoly. Nejprve věnujme pozornost stavovému diagramu jednosložkové soustavy.

*Jednosložková soustava* je tvořena částicemi (atomy, molekulami, ionty) jednoho typu, jediným chemickým individuem. K popisu této soustavy je nutno udat hodnoty jistých proměnných. Nepůsobí-li na soustavu vnější silová pole, jako např. pole elektrické či pole magnetické, volíme za proměnné z veličin jako je tlak, teplota, objem, případně vnitřní energie, entropie atd. K těmto tzv. stavovým veličinám musíme dodat jednu kapacitní veličinu, například látkové množství, jinak bychom nemohli určit například hmotnost látky. Tato kapacitní veličina však není pro další úvahy podstatná, neboť ke změně skupenství látky dochází za daného tlaku při stejné teplotě ať se jedná o jakoukoliv hmotnost látky.

Ze stavových veličin však nemůžeme volit všechny za nezávislé veličiny. Předepíšeme-li pro jednosložkovou soustavu např. teplotu a tlak, je pro dané látkové množství látky jednoznačně určen její objem. Jednosložková soustava může mít tedy nanejvýš dva stupně volnosti. Říkáme, že je to *soustava bivariantní*. Její stav je určen (popsán) bodem na ploše v třírozměrném prostoru. Tato plocha je znázorněna ve střední části obrázku 8-1. Její tvar je poměrně komplikovaný, a není proto divu, že je obtížné nalézt explicitní funkci, která by tuto plochu popsala. Funkce by představovala stavovou rovnici.

\* Silně ionizovaný plyn je možno pokládat za čtvrté skupenství látky – plazmatické. Plazmatického stavu lze dosáhnout například extrémním zvýšením teploty plynu. Srážky molekul pak nejsou pružné, dochází při nich k disociaci a ionizaci. Tímto skupenstvím se však zde zabývat nebudeme.

V pravé části obr. 8-1 je zakreslen dvourozměrný stavový diagram proměnných  $V$  a  $p$ . V něm jsou vyznačeny izotermy a oblast, v níž je v termodynamické rovnováze látka v rovnovážném stavu v plynném a kapalném skupenství. V levé části je pak diagram proměnných  $p$  a  $T$ . Izotermy by reprezentovaly svislé úsečky. V diagramu



Obr. 8-1

jsou také zakresleny křivky, podél kterých je v rovnováze látka ve dvou různých skupenstvích. Mezi body  $K$  a  $G$  pevná látka a pára, mezi  $G$  a  $C$  kapalina a plyn a mezi  $G$  a  $H$  pevná látka a kapalina. Grafy přísluší látkám, u kterých se při přechodu kapalina – pevná látka zmenšuje objem (např. oxid uhličitý).

Graf rovnovážných stavů mezi kapalným a plynným skupenstvím končí v bodě  $C$ , který reprezentuje kritický bod dané látky. Při teplotách vyšších než jsou kritické teploty se stírá rozdíl mezi plynným a kapalným skupenstvím. Při izotermickém stlačování plynu, jehož teplota je vyšší než kritická, se tlak i hustota plynu plynule zvyšuje. V žádném intervalu objemů se nevytvoří ostré rozhraní mezi látkou ve skupenství plynném a kapalném. Látka je neustále homogenní a nemůžeme rozhodnout, v jakém skupenství se nachází. Pro toto rozhodnutí nemáme žádné vhodné kritérium. Proto křivka  $GC$  na levém stavovém diagramu  $p, T$  v obrázku 8-1, která vyznačuje rovnovážné stavy mezi plynem a kapalinou, končí v kritickém bodě  $C$ .

Pod kritickou teplotou mohou existovat plyn i kapalina v oblasti vymezené křivkou procházející body  $G, C$  a  $F$  na obr. 8-1. Izotermy jsou v této oblasti vodorovné a změny objemu mezi body  $O$  a  $N$  korespondují se změnami podílů plynného a kapalného skupenství. Hustota kapaliny je vyšší než hustota plynu. Proto zaujímá látka dané hmotnosti tím menší objem, čím větší podíl má kapalného skupenství.

Tlak odpovídající vodorovným úsekům izoterm se nazývá *tlak syté páry*. Je-li při určité teplotě tlak v uzavřené nádobě menší než tlak syté páry, je veškerá látka v plynném skupenství. Naopak, je-li tlak větší, je všechna látka ve skupenství kapalném. Každé podkritické teplotě přísluší jediná hodnota tlaku syté páry dané látky. V uzavřené nádobě, v níž je v rovnováze plyn a kapalina stejného chemického složení, je tlak plynu při konstantní teplotě stále stejný, ať kapaliny je pouhá kapka nebo téměř naplňuje nádobu.

*Tlak syté páry je jednoznačnou funkcí teploty.* Podíl hmotnosti plynu a kapaliny je dán látkovým množstvím. Uvažovaná soustava má z termodynamického hlediska jediný stupeň volnosti. Říkáme, že je to *soustava univariantní*.

Jednosložková soustava je univariantní i v oblasti, ve které je v rovnováze látka v pevném a kapalném skupenství. Tato oblast je na obr. 8-1 vymezena křivkou procházející body *C*, *H* a *J*. Stejně jako při kondenzaci plynu, změna objemu nevyvolá změnu tlaku, ale pouze změnu podílu látky v pevném a kapalném skupenství. U látek, které mají větší hustotu v pevném skupenství, způsobí zmenšení objemu zvýšení podílu pevného skupenství. Takových látek je většina. Existují však i látky, které mají menší hustotu v pevném skupenství, než ve skupenství kapalném. Nejběžnější z nich je voda, dále např. bizmut a germanium. V oblasti rovnováhy pevného a kapalného skupenství pak zmenšení objemu způsobí zvýšení podílu u kapaliny.

Body *J* a *F* je určena tak zvaná *trojná přímka*. Podle ní mohou být v rovnováze všechna tři skupenství látek. Jelikož trojná přímka je částí izotermy, jíž přísluší určitá teplota  $T_{tr}$  a tlak syté páry je konstantní, znamená to, že soustava nemá žádný stupeň volnosti. Říkáme, že je to *soustava invariantní*. V tabulce 8-1 uvádíme termodynamické teploty  $T_{tr}$  a tlaky  $p_{tr}$ , při kterých mohou být v rovnováze všechna skupenství těže látky. Jedná se o hodnoty stavových veličin v tak zvaném *trojném bodě*, reprezentovaném bodem *G* na obr. 8-1. Stav látky odpovídající trojnému bodu lze poměrně snadno realizovat. Toho se využívá v termo-

Tabulka 8-1 Teploty a tlaky sytých par v trojných bodech

Látka	Teplota	Tlak
	$T_{tr}$ (K)	$p_{tr}$ (kPa)
normální vodík (75 % orthovodík + 25 % paravodík)	13,956	7,199
neon	24,555	43,303
kyslík	54,361	0,146 52
dušík	63,148	12,521 6
voda	273,16	0,615 3
difenyleter	300,02	-
kys. benzoová	395,52	-

metrii. Jako základní teplota termodynamické teplotní stupnice byla zvolena teplota trojného bodu vody (definitoricky 273,16 K), viz čl. 2.3 a 2.4. Trojné body řady dalších látek slouží jako definiční nebo referenční body mezinárodní praktické teplotní stupnice IPTS-68 (viz článek 7.9).

## 8.2 Clausiova-Clapeyronova rovnice

V předchozím článku jsme se seznámili se stavovým diagramem jednosložkové soustavy a vysvětlili si za jakých podmínek dojde ke změně skupenství. V tomto článku odvodíme matematický vztah, který vyjadřuje, jak se změní tlak, změníme-li teplotu, při níž se uskutečňuje změna skupenství.

Vydeme z volné entalpie, která je definována vztahem (viz čl. 4.7)

$$G = H - TS, \quad (8.1)$$

v němž  $T$  je termodynamická teplota,  $S$  entropie a  $H$  entalpie, přičemž

$$H = U + pV. \quad (8.2)$$

Úplný diferenciál volné entalpie bude roven

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT. \quad (8.3)$$

Protože podle I. a II. termodynamického zákona (viz články 3.2 a 4.3) je

$$dU = T dS - p dV,$$

bude platit (viz též vztah (4.24))

$$dG = V dp - S dT. \quad (8.4)$$

Jsou-li obě skupenství látky v mechanické a tepelné rovnováze, pak mají stejnou teplotu a stejný tlak. Proto je  $dp = 0$  i  $dT = 0$ , a platí

$$(dG)_{T,p} = 0. \quad (8.5)$$

Z posledního vztahu pak plyne, že dvě skupenství těže látky budou v rovnováze, mají-li stejnou volnou entalpii

$$G_2(p, T) - G_1(p, T) = \int_{G_1}^{G_2} dG = 0. \quad (8.6)$$

Změníme-li v soustavě buď tlak, nebo teplotu, změní se i volná entalpie. Pro skupenství 1 bude platit

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT$$



a obdobně pro skupenství 2 vztah

$$dG_2 = V_2 dp - S_2 dT.$$

Aby i po vyvolané změně tlaku nebo teploty byla soustava v rovnováze, musí zůstat splněna podmínka (8.6), což znamená, že platí

$$dG_1 = dG_2 = V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT. \quad (8.7)$$

Změny veličin  $p$  a  $T$  jsou v tomto případě nenulové ( $dp \neq 0$ ,  $dT \neq 0$ ), takže můžeme psát

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (8.8)$$

Změnu entropie  $S_2 - S_1$  můžeme vyjádřit pomocí skupenského tepla  $L$ , které jsme museli soustavě dodat nebo odebrat. Protože změna skupenství probíhá za konstantní teploty, můžeme psát, že platí

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{(1)}^{(2)} dQ = \frac{L}{T}. \quad (8.9)$$

Po dosazení ze vztahu (8.9) do vztahu (8.8) dostaneme rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \quad (8.10)$$

která se nazývá *Clausiova-Clapeyronova rovnice*. Uvažuje-li se skupenská přeměna v soustavě o látkovém množství 1 mol, znamená v této rovnici  $L$  molární skupenské teplo ( $L = L_m$ ) a  $V_1$ ,  $V_2$  jsou molární objemy látky ( $V_1 = V_{m1}$ ,  $V_2 = V_{m2}$ ).

Při odvození rovnice (8.10) jsme nspecifikovali, o jakou změnu skupenství se jedná. Měla by proto platit jak pro přechod pevná látka – kapalina, tak i kapalina – plyn a samozřejmě i pro přechody opačné. Při kondenzaci je vždy objem kapaliny menší než objemu plynu ( $V_2 - V_1 < 0$ ), zároveň je i skupenské teplo dodané soustavě záporné,  $L < 0$ , neboť při kompresi musíme teplo soustavě odebírat, abychom udrželi konstantní teplotu. Znamená to, že při kondenzaci je vždy pravá strana rovnice (8.10) kladná. Proto zvýšíme-li teplotu soustavy ( $dT > 0$ ), zvýší se i tlak syté páry ( $dp > 0$ ).

Při tuhnutí látek se však hustota látky může jak zvětšit, tak i zmenšit. Je-li objem pevné látky menší než objem kapaliny, jedná se o obdobný případ, jako při kondenzaci plynu. Zvýšení tlaku odpovídá zvýšení teploty tuhnutí. Protože však změna teploty objemu při tuhnutí látky je o několik řádů menší než při

kondenzaci, vyvolá změna tlaku podstatně menší změnu teploty tuhnutí než teploty kondenzace. Zvýšení tlaku z normální hodnoty na dvojnásobek způsobí u olova vzrůst teploty tání o 0,008 K, u zinku o 0,006 K a u kadmia 0,006 K.

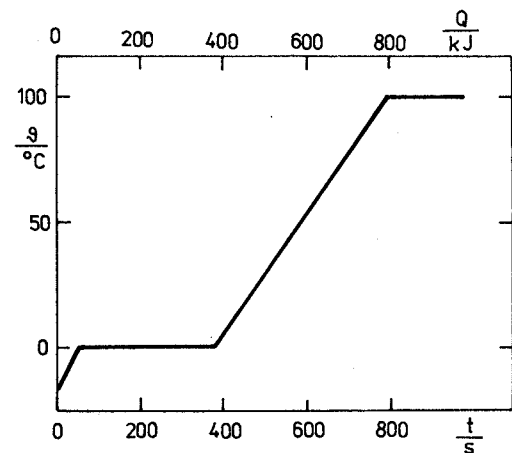
Existují však i látky, jejichž objem se tuhnutím zvětšuje. Příkladem může být voda, u níž vzrůst tlaku o 0,1 MPa způsobí pokles teploty tuhnutí o 0,007 5 K. Proto u vody je teplota trojného bodu (při němž je tlak syté páry menší než setina normálního atmosférického tlaku) o 0,01 K vyšší než teplota tuhnutí při atmosférickém tlaku.

### 8.3 Skupenská tepla

Pojem skupenského tepla  $L$  jsme použili v článku 8.2, explicitně pak v rovnici (8.9), resp. (8.10). Skupenské teplo je možno stanovit kalorimetricky obdobně jako tepelnou kapacitu.

Mějme měřenou látkou částečně naplněn kalorimetr. Předpokládejme, že vnitřek kalorimetru můžeme vyhřívat například elektrickým proudem s konstantním příkonem. Je-li kalorimetr dobře izolován od okolí, a jeho stěny mají zanedbatelně malou tepelnou kapacitu, přeměnění se veškerá elektrická energie, dodaná do kalorimetru, na vnitřní energii měřené látky, což se projeví ohřátím a skupenskými přeměnami látky.

Pokud měřená látka byla na počátku ohřevu v pevném stavu, bude mít časová závislost teploty uvnitř kalorimetru obdobný průběh jako křivka na obrázku 8–2. Na tomto obrázku jsme měřítka na souřadnicových osách volili tak, že průběh grafu odpovídá ohřevu ledu o hmotnosti 1 kg, výchozí teplotě  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  a příkonu 1 kW. Dosáhne-li teplota ledu hodnoty  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , vzrůst teploty se zastaví a led začne tát. Při ideálním přestupu tepla mezi topnou spirálou a ledem zůstane teplota konstantní, dokud všechen led neroztaje. Měrné skupenské



Obr. 8–2

teplo tání vody je  $334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , takže při zvoleném příkonu a hmotnosti ledu bude časová prodleva činit 334 s. Pak teplota začne opět růst, ovšem strmost křivky v intervalu teplot  $0^\circ\text{C}$  až  $100^\circ\text{C}$  bude poloviční než při teplotách pod  $0^\circ\text{C}$ . Je to způsobeno tím, že měrná tepelná kapacita vody je přibližně dvojnásobná ( $\sim 4,2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) než ledu ( $\sim 2,1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Dosáhne-li teplota vody hodnoty  $100^\circ\text{C}$ , začne při normálním atmosférickém tlaku voda vřít. Dochází k přeměně kapaliny v páru (varem) a teplota soustavy zůstává konstantní, pokud se nemění tlak v soustavě. Teplota by se dále zvyšovala teprve až po přechodu veškeré kapaliny do plynného skupenství. U vody hmotnosti 1 kg je třeba k této skupenské přeměně dodat teplo přibližně 2,5 MJ.

Abychom mohli do grafu na obr. 8–2 zakreslit ukončení *vypařování*, museli bychom podstatně změnit měřítko na vodorovné ose. Prodleva teploty by trvala asi 2500 s, byla by tedy asi  $7 \times$  delší, než u tání ledu.

Skupenská tepla vypařování  $L_v$  jsou závislá na teplotě. S rostoucí teplotou klesají a při kritické teplotě, kdy mizí rozdíl mezi kapalinou a její párou, je  $L_v = 0$ . Dodané skupenské teplo se spotřebuje jednak na zvýšení vnitřní energie soustavy (vnitřní skupenské teplo  $L_{vi}$ ), jednak na práci, kterou vykoná plyn při zvětšení objemu páry vůči objemu kapaliny (vnější skupenské teplo  $L_{ve}$ ). Vnější skupenské teplo je podstatně menší než vnitřní. Jako příklad jsou v tabulce 8–2 uvedena celková vnitřní i vnější měrná skupenská tepla vypařování vody při různých teplotách.

Tabulka 8–2 Vnitřní a vnější měrná skupenská tepla vypařování vody

Teplota	Měrné skupenské teplo vypařování		
	vnitřní	vnější	celkové
$T \text{ (K)}$	$l_i \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$	$l_v \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$	$l \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$
273,15	2 374	126	2 500
373,15	2 086	170	2 256
473,15	1 744	198	1 942
573,15	1 233	171	1 404
647,3	0	0	0

Zvláštním případem vypařování je *var*. K varu kapaliny dojde tehdy, je-li tlak syté páry uvnitř bublin roven vnějšímu tlaku nad kapalinou. Ke skupenské změně kapaliny v páru pak dochází i uvnitř kapaliny, nejen na jejím povrchu. V tabulce 8–3 uvádíme pro několik běžných látek normální teploty varu a hodnoty měrného skupenského tepla varu  $l_v$ .

Opačným dějem k vypařování je kondenzace, při které pára v důsledku její komprese nebo snížením teploty kapalní. Při kondenzaci se zpětně uvolňuje

*skupenské teplo kondenzační* stejně velké jako *skupenské teplo vypařování* (pro tutéž teplotu). Skupenská tepla se proto nazývají *latentními*, můžeme je získat zpět.

Prodleva ve zvyšování teploty při skupenské přeměně pevné látky v kapalinu (viz obr. 8–2) se projeví pouze při ohřívání krystalických látek. U látek amorf-

Tabulka 8–3 Teploty normálního bodu varu a měrných skupenských tepele varu

Látka	Teplota varu	Měrné skup. teplo varu
	$T_v \text{ (K)}$	$l_v \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$
helium	4,216	20,6
vodík	20,28	454
dusík	77,348	198
kyslík	90,118	213
čpavek	195,45	1 370
etylalkohol	351,48	840
voda	373,15	2 256
rtuť	629,81	292
hliník	2 740	10 500
cín	2 993	1 940
železo	3 023	6 340
uhlík	4 091	

ních nelze tuto prodlevu pozorovat. Při ohřevu amorfni látky v kalorimetru s konstantním příkonem bychom naměřili pouze více či méně výraznou změnu směrnicí grafu závislosti času na teplotě.

Tabulka 8–4 Teploty tání a měrná skupenská tepla tání

Látka	Teplota tání	Měrné skupenské teplo tání
	$T_t \text{ (K)}$	$l_t \text{ (kJ} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$
helium	1,15*	5,2
vodík	14,0	58,2
dusík	63,32	25,5
etylalkohol	158,65	108
rtuť	234,288	11,8
voda	273,15	333,7
cín	505	15,8
zinek	692,73	102
stříbro	1 235,08	111
zlato	1 337,58	64

\* při tlaku  $> 2,5 \text{ MPa}$

Dodání skupenského tepla tání je spojeno s narušením krystalové mřížky látky. Pokud je látka amorfni, skupenské teplo tání je malé. V tabulce 8–4 uvádíme měrná skupenská tepla tání a teploty tání pro několik látek. Tlak syté páry nad pevnou látkou je sice podstatně menší než nad kapalinou, zůstává však nenulový. Znamená to, že za teploty menší než teplota tání přechází látka přímo z pevného do plynného skupenství. Tomuto jevu říkáme *sublimace*. Stejně jako při vypařování musíme látce dodávat skupenské teplo. Pro vodu (led) hmotnosti 1 kg je  $L_s = 2,8 \text{ MJ}$  při teplotě  $0^\circ\text{C}$ . Obecně je skupenské teplo sublimační rovno součtu skupenských tepel tání a vypařování (pro tutéž hmotnost), tedy

$$L_s = L_t + L_v. \quad (9.11)$$

Platnost tohoto vztahu můžeme zdůvodnit tím, že převedením látky na kapalinu a potom na páru se dostaneme do téhož stavu, jako kdybychom tuto látku stejné hmotnosti převedli sublimací přímo z pevného do plynného skupenství.

#### 8.4 Tlak syté páry

Vpravíme-li do uzavřené prázdné nádoby kapalinu, přemění se část kapaliny v páru, která vyplní prostor nad kapalinou. Měříme-li tlak této páry, zjistíme, že nezávisí na vnitřních rozměrech nádoby a hmotnosti kapaliny v nádobě. Měření při různých teplotách ukáže, že tlak silně závisí na teplotě. Tlak naměřený v daném uspořádání nazýváme *tlakem syté páry*. Pro několik látek uvádíme v tabulce 8–5 termodynamické teploty, při nichž dosahuje tlak sytých par zvolených hodnot.

Při daném pokusu jsou v rovnováze dvě skupenství jednosložkové látky. Tato soustava má jediný stupeň volnosti. Zvolíme-li teplotu, je tlak v soustavě jedno-

Tabulka 8–5 Teploty a tlaky syté páry různých látek

Látka	Teplota $T$ (K)	Tlak sytých par $p_s$ (Pa)					
		$1,33 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,33	$1,33 \cdot 10^2$
helium						1,268	2,85
dusík			23,7	27	31,4	37,5	63,4
kyslík			29,2	31,9	36,7	43,3	74,3
oxid uhličitý			76,1	85,7	98,1	114,5	173
voda			144,5	162	185	215	324
rtuť	184		205	231	267	319	527
hliník	824		917	1 039	1 200	1 421	2 269
cin	855		961	1 096	1 275	1 521	2 518
železo	1 019	1 131	1 271	1 453	1 698	2 063	2 633
wolfram	2 154	2 383	2 667	3 029	3 502	4 147	5 083

značně dán. Odpovídá tlaku příslušného vodorovného úseku izoterm ve stavovém diagramu s proměnnými  $p$  a  $V$ . Přibližně můžeme určit teplotní závislost tlaku syté páry z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice (8.10). Je-li teplota  $T$ , při níž stanovujeme tlak syté páry, podstatně nižší než kritická teplota, je objem  $V_2$  páry podstatně větší než objem  $V_1$  kapaliny, ve kterou se sytá pára přemění. Například při normální teplotě varu vody je objem syté vodní páry asi tisíckrát větší než objem vody. Můžeme proto v rovnici (8.10) zanedbat  $V_1$  vůči  $V_2$  a zapsat ji ve tvaru

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV}, \quad (8.12)$$

znamená-li  $V = V_2$  objem syté páry. Tento objem velmi přibližně splňuje stavovou rovnici  $pV = nRT$ , ze které můžeme dosadit za  $V$  do vztahu (8.12) a dostaneme po úpravě

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{nR} \frac{dT}{T^2}. \quad (8.13)$$

Za předpokladu, že je skupenské teplo  $L$  nezávislé na teplotě, lze snadno ukázat, že této rovnici vyhovuje výraz

$$\ln p = -\frac{L}{nRT} + B = -\frac{A}{T} + B. \quad (8.14)$$

Parametry  $A$  a  $B$  této rovnice jsou charakteristické pro danou látku. Jelikož lze mít opodstatněné výhrady například k užití stavové rovnice ideálního plynu pro sytou páru při přechodu od výrazu (8.12) k (8.13) a předpokladu  $L \neq L(T)$ , podrobněji veličiny  $A$ ,  $B$  nespecifikujeme. Experimenty však potvrzují oprávněnost používání výrazu (8.14), který se nazývá *Augustovou rovnicí*, pro přibližné vystižení teplotní závislosti tlaku syté páry.

Předchozí odvození vztahu (8.14) bylo založeno na čistě termodynamickém přístupu. K tomuto výrazu můžeme dojít i na základě představ kinetické teorie látek. Závislost hustoty  $N_v$  molekul na jejich energii  $U$  dává Boltzmannův vztah, podle kterého

$$N_v = N_{v0} e^{-U/kT}. \quad (8.15)$$

Zde znamená  $N_{v0}$  hustotu molekul při  $U = 0$ ,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  termodynamická teplota.

Tento vztah můžeme použít k výpočtu teplotní závislosti tlaku syté páry. Energie molekul v plynném skupenství je vyšší než v kapalině. Pro látkové

množství 1 mol je molární skupenské teplo výparné  $L_m$ . Jedna molekula v plynu má proto v průměru o  $L_m/N_A$  vyšší energii než v kapalině, je-li  $N_A$  Avogadrova konstanta. Porovnáme-li změnu hustoty molekul vůči kapalině ( $U = 0$ ;  $N_{vo} = N_k$ ), bude v plynu  $N_v = N_p$  a  $U = L_m/N_A$ . Po dosazení do (8.15) dostaneme, že

$$N_p = N_k e^{-L_m/N_A kT}. \quad (8.16)$$

Hustota molekul plynu souvisí s tlakem vztahem  $p = N_p kT$ , známým z kinetické teorie (viz rovnice 5.24) a (5.26)). Uvážíme-li ještě, že  $kN_A$  je rovno molární plynové konstantě  $R$ , dostaneme pro tlak plynu nad kapalinou

$$p = N_p kT = N_k kT e^{-L_m/RT}.$$

Po logaritmování dostaneme výraz

$$\ln p = -\frac{L_m}{RT} + \ln N_k kT. \quad (8.17)$$

Protože druhý člen na pravé straně této rovnice se mění s teplotou pomaleji než první, je možné tuto závislost zanedbat a pokládat jej za konstantu. V tomto přiblížení budou vztahy (8.14) a (8.17) identické.

Rovnici (8.14) lze zapsat i v redukováných proměnných obdobně, jako jsme přepsali van der Waalsovou rovnici do redukováného tvaru (rovnice (7.13)). Pro kritický stav by bylo podle (8.14) možno psát

$$\log p_k = \frac{-A'}{T_k} + B. \quad (8.18)$$

Odečtením (8.18) od (8.17) dostaneme

$$\log \frac{p}{p_k} = \frac{A'}{T_k} \left(1 - \frac{T_k}{T}\right).$$

Uvážíme-li, že  $p/p_k$  je redukovaný tlak  $\pi$  a  $T/T_k$  redukovaná teplota  $\vartheta$ , můžeme po označení  $A'/T_k = \alpha$  psát

$$\log \pi = \alpha \left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right). \quad (8.19)$$

Tato rovnice by měla mít univerzální platnost, pokud  $\alpha$  má povahu redukované veličiny. Z experimentu plyne souhlas s přímou úměrností mezi  $\log \pi$  a výrazem

$(1 - 1/\vartheta)$ . Zjištěné hodnoty  $\alpha$  se pohybují pro jednotlivé látky v rozmezí od 1,25 do 4. Typická hodnota veličiny  $\alpha$  je pro látky, které netvoří nadmolekulární shluky, rovna  $\alpha = 3$ .

Kritický tlak je velmi často roven přibližně padesátinásobku normálního tlaku. Dosadíme-li do rovnice (8.18) za redukovaný tlak hodnotu  $\pi = 50$ , měli bychom získat redukovanou hodnotu teploty varu. Platí vztah

$$\vartheta_v = \frac{T_v}{T_k} = \frac{\alpha}{\alpha - \log \pi_v}, \quad (8.20)$$

ve kterém jsou indexem v označeny veličiny vztahující se k normální teplotě varu. Vezmeme-li za typickou hodnotu  $\alpha = 3$ , dostaneme číselně

$$\vartheta_v = \frac{T_v}{T_k} = \frac{3}{3 + 1,7} = 0,64 = \frac{2}{3}.$$

Tento vztah vyjadřuje takzvané *Guldbergovo pravidlo*, podle něhož činí normální teplota varu  $2/3$  kritické teploty pro tutéž látku. V tabulce 8–6 je uvedeno u řady látek, nakolik poměr experimentálně zjištěných teplot  $T_v$  a  $T_k$  souhlasí s Guldbergovým pravidlem. Samozřejmě, že lze nalézt řadu odchylek od Guldbergova pravidla, ovšem souhlas je daleko častější. To ukazuje na výhodnost používání redukováných proměnných. Obdobný postup se ukazuje být užitečným i v řadě jiných fyzikálních oborů.

Na závěr tohoto článku se ještě krátce zmíníme o *vodní páře v zemské atmosféře*. Hmotnost vodní páry se mění v denní i roční době a závisí podstatně i na místě na Zemi. Větší hmotnost vodní páry je v ovzduší zpravidla odpoledne než

Tabulka 8–6 Teploty normálního bodu varu a teploty kritické

Kapalina	Teplota kritická	Teplota varu	$T_v/T_k$
	$T_k$ (K)	$T_v$ (K)	
voda H <sub>2</sub> O	647	373	0,58
benzen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	562	353	9,63
etylalkohol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	516	351	0,68
oxid siřičitý SO <sub>2</sub>	431	263	0,61
sirovodík H <sub>2</sub> S	373	213	0,57
oxid uhličitý CO <sub>2</sub>	304	195	0,64
kyslík O <sub>2</sub>	155	90	0,58
dusík N <sub>2</sub>	126	77	0,61
vodík H <sub>2</sub>	33	20	0,61

ráno, v létě než v zimě, na pobřeží než ve vnitrozemí. Na hmotnosti vodní páry závisí četnost dešťových srážek i fyziologický pocit člověka. Lépe se snáší vyšší teplota při malé hmotnosti vodní páry. Zavedeme nyní některé veličiny, kterými se charakterizují vlastnosti vodní páry v ovzduší.

Absolutní vlhkost vzduchu  $\Phi$  je poměr hmotnosti  $m$  vodní páry ve vzduchu o objemu  $V$  a tohoto objemu, neboli

$$\Phi = \frac{m}{V}. \quad (8.21)$$

Při dané teplotě nemůže být absolutní vlhkost vzduchu libovolně velká. Může vzrůstat jen do maximální hodnoty  $\Phi_m$ , při jejímž dosažení začne vodní pára kondenzovat. Stane se tak, je-li parciální tlak vodní páry roven tlaku syté vodní páry  $p_s$ . Absolutní vlhkost a parciální tlak vodní páry jsou veličiny přibližně si úměrné, bude proto teplotní závislost maximální možné absolutní vlhkosti prakticky stejná jako teplotní závislost tlaku syté vodní páry.

Lepší informaci o tom, jak je ovzduší vlhké, poskytuje veličina *relativní vlhkost*  $\varphi$ . Definujeme ji vztahem

$$\varphi = \frac{\Phi}{\Phi_m} 100 \% . \quad (8.22)$$

Protože absolutní vlhkost  $\Phi$  je úměrná tlaku vodní páry, můžeme také psát

$$\varphi = \frac{p}{p_s} 100 \% , \quad (8.23)$$

znamená-li  $p$  parciální tlak vodní páry a  $p_s$  tlak syté páry.

Vlhkost ovzduší je možno charakterizovat též *rosným bodem*. Je to stav popsany teplotou  $T_r$ , na kterou by bylo třeba ochladit vzduch, aby tlak syté vodní páry v rosném bodě  $p_s(T_r)$  byl roven parciálnímu tlaku vodní páry při teplotě  $T$ ; ( $p_s(T_r) = p(T)$ ).

Teplotní závislost tlaku syté vodní páry a její hustoty jsou tabelovány (viz např. [13]). Při stanovení údajů o vlhkosti vzduchu (hygrometrie) postačí změřit buď teplotu  $T_r$  rosného bodu, nebo relativní vlhkost vzduchu. Teplotu rosného bodu lze jednoduše změřit tak, že pomalu ochlazujeme lesklou plochu (zpravidla zlacenou) a zjistíme teplotu, při které zmatovává kondenzovanou vodou. Relativní vlhkost se měří cejchovanými čidly, jejichž fyzikální vlastnosti, jako délka, elektrický odpor atd., závisí na vlhkosti prostředí. Lze měřit též psychrometrem, což je přístroj sestavený ze dvou jemně dělených kapalinových teploměrů. U jed-

[13] Brož J., Roskovec V., Valouch M.: Fyzikální a matematické tabulky, SNTL, Praha 1980

noho z nich je baňka s teploměrnou kapalinou obalena tkaninou navlhčenou vodou. Čím je relativní vlhkost vzduchu menší, tím intenzivněji se voda odpařuje a důsledkem je větší ochlazení teploměrné kapaliny mokrého teploměru. Rozdílu teplot suchého a mokrého teploměru se říká *psychometrický rozdíl*. Ten je v závislosti na teplotě a relativní vlhkosti tabelován v [13], a lze tak s přesností 1 % určit relativní vlhkost vzduchu.

## 8.5 Fázové přechody prvního a druhého druhu

V předchozích článcích jsme se seznámili s přechody jednosložkové soustavy z jednoho skupenství do druhého. Při těchto přechodech se výrazně mění téměř všechny fyzikální vlastnosti látky. Za určitých podmínek se mohou změnit prakticky skokem některé fyzikální vlastnosti i u látek, které jsou v jednom skupenství. Pro popis těchto jevů se zavádí pojem fáze a fázového přechodu. Termín *fáze* má svůj původ v řečtině a odpovídají mu významem české výrazy *vzevření* nebo *vzhled*. Říkáme, že *soustavu tvoří jediná fáze, jestliže všechny části uvažované soustavy mají stejné fyzikální a chemické vlastnosti*. Taková soustava se pak nazývá *homogenní soustava* na rozdíl od *heterogenní soustavy*, která je složena z více fází.

Termín fáze má obecnější význam než skupenství. Různá skupenství látky jsou vždy různými fázemi. Rozdílné fáze mohou však existovat i ve stejném skupenství. Příkladem může být grafit a diamant. Oba materiály mají stejné chemické složení (jedná se o uhlík) a oba jsou v pevném skupenství. Liší se však výrazně svými fyzikálními vlastnostmi danými různým prostorovým uspořádáním atomů uhlíku. Grafit, krystalizující v hexagonální soustavě, je neprůhledný a měkký. Diamant má kubickou strukturu a je nejtvrdějším minerálem vůbec.

Pro jakýkoliv *fázový přechod* zůstává splněna podmínka (8.6), ve které  $G_1$  a  $G_2$  má význam volné entalpie první a druhé fáze. Důvodem je opět okolnost, že obě fáze mohou v rovnováze koexistovat pouze při stejném tlaku a teplotě. Podmínka (8.6) vyjadřuje, že při stejné teplotě a tlaku, ovšem i při hmotnosti látky, jsou si volné entalpie obou fází rovny, tj. platí

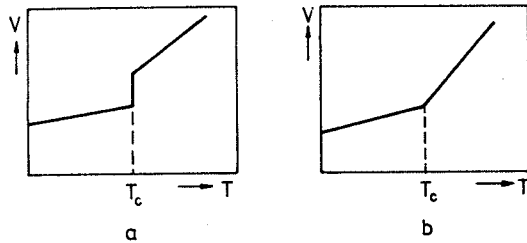
$$G_1(p, T) = G_2(p, T). \quad (8.24)$$

Volná entalpie soustavy jako celku se při přeměně látky z jedné fáze do druhé (při fázovém přechodu) nezmění.

Při různých fázových přechodech však nemusí zůstat konstantní derivace volné entalpie. Ze vztahu (8.4) plyne, že

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (8.25)$$

Jsou-li obě tyto derivace stejné pro obě fáze, mluvíme o *fázovém přechodu II. druhu*, jestliže se liší, jedná se o *fázový přechod I. druhu*. Toto je kritérium pro *dělení fázových přechodů podle Ehrenfesta*. Pro oba druhy fázových přechodů je schématicky v obr. 8–3 zakreslena závislost objemu na teplotě. Teplotu fázového



Obr. 8–3

přechodu určuje pro fázový přechod I. druhu skok v závislosti  $V = V(T)$  nebo  $S = S(T)$ . Pro fázový přechod II. druhu odpovídá teplota fázového přechodu teplotě zlomu na této závislosti.

Je zřejmé, že podle této klasifikace jsou skupenské přeměny fázovými přechody I. druhu. Při nich se mění objem, entropie a řada dalších veličin skokem. Tyto fázové přechody popisuje Clausiova-Clapeyronova rovnice (8.10).

Pro fázové přechody I. druhu je příznačné, že neprobíhají naráz v celé látce. Nejprve se vytváří zárodky nové fáze. Při varu kapaliny například bubliny z plynů, které jsou v ní rozpuštěny. Dobře odplyněnou vodu je možno přehřát nad teplotu varu i o několik stupňů. Právě tak je možno kapalinu podchladit pod teplotu tuhnutí. Vytváření zárodků (nukleace) může být buď homogenní, není-li pravděpodobnost vzniku zárodku funkcí souřadnic v daném systému. Zpravidla je však vytváření závislosti heterogenní. Zárodky se vytváří přednostně na stěnách nádoby nebo na nerozpuštěných příměsích.

Při fázových přechodech II. druhu dochází zpravidla ke změně struktury látky najednou v celé soustavě. Nejběžnější jsou tyto fázové přechody v krystalických pevných látkách. Dosažení teploty fázového přechodu II. druhu je příčinou změny v symetrii prostorového uspořádání atomů. Protože přechod se uskutečňuje současně v celém prostoru zaujatém soustavou, nemohou být spolu v rovnováze dvě fáze a přechod není doprovázen uvolněním nebo dodáním skupenského tepla. Protože se nemění skokem ani měrný objem, nezmění se ani vnitřní energie. Skokem se však změní molární tepelná kapacita, která je úměrná derivaci molární vnitřní energie podle teploty,  $C_{mV} = dU_m/dT$ . Nespojitě se změní i součinitel teplotní objemové roztažnosti,  $\alpha = V^{-1} dV/dT$ .

Podrobněji se věnujme problematice fázového přechodu II. druhu v krystalických pevných látkách. Pokud tento fázový přechod probíhá za konstantního tlaku, jedná se o děj izobarický a přibližně i izochorický, protože se při něm nemění měrný objem. Pak ovšem jsou členy  $V dp$  a  $p dV$  ve výrazu (8.3) pro změnu volné entalpie rovny nule. Diferenciál volné entalpie  $dG$  bude za těchto

podmínek roven diferenciálu volné energie, která je definována vztahem (viz 4.20)

$$F = U - TS, \quad (8.26)$$

ve kterém  $U$  je vnitřní energie,  $T$  termodynamická teplota a  $S$  entropie soustavy. Úplný diferenciál volné energie  $dF$  je roven

$$dF = dU - T dS - S dT. \quad (8.27)$$

Protože molární tepelné kapacity  $C_{mp}$  a  $C_{mV}$  jsou si v pevných látkách téměř rovny (viz str. 52), můžeme změnu molární vnitřní energie a entropie v pevných látkách vyjádřit přibližně vztahy

$$dU_m = C_{mp} dT; \quad dS_m = \frac{C_{mp} dT}{T}. \quad (8.28)$$

Po dosazení do (8.27) dostaneme jednoduchý výraz pro změnu molární volné energie

$$dF_m = -S_m dT. \quad (8.29)$$

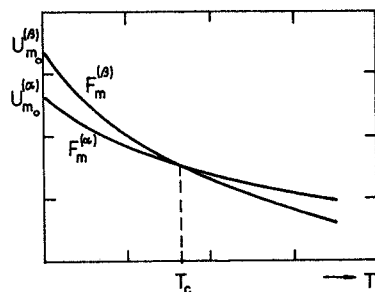
Integrováním od 0 K do teploty  $T$  získáme pro molární volnou energii výraz

$$F_m(T) = U_{m0} - \int_0^T S_m dT = U_{m0} - \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_{mp} dT}{T} \right) dT. \quad (8.30)$$

Integrační konstanta  $U_{m0}$  je rovna molární volné energii při teplotě 0 K. Použili jsme pro její označení stejný symbol jako pro vnitřní energii. Můžeme to udělat, protože podle vztahu (8.26) je při 0 K volná energie rovna vnitřní energii.

Protože integrandy ve výrazu (8.30) jsou kladné, klesá molární volná energie monotónně s rostoucí teplotou. Pokles je tím rychlejší, čím větší je molární tepelná kapacita soustavy. Uvažujeme-li krystalickou látku, ve které by mohly být atomy prostorově rozmístěny dvěma různými způsoby, mohla by tato látka existovat ve dvou strukturních modifikacích. Vazebné síly atomů budou pravděpodobně pro každou modifikaci jiné, rozdílné proto budou i molární vnitřní energie  $U_{m0}$ . Necht' je například molární vnitřní energie  $U_{m0}$  modifikace  $\alpha$  (fáze  $\alpha$ ) menší než u fáze  $\beta$ ,  $U_{m0}^{(\alpha)} < U_{m0}^{(\beta)}$ . Znamená to, že vazebné síly ve fázi  $\alpha$  jsou větší, než ve fázi  $\beta$ . Velikost vazebních sil má vliv na hodnotu molární tepelné kapacity; čím jsou větší, tím menší je molární tepelná kapacita  $C_{mp}$ . Fáze  $\alpha$  bude mít menší molární tepelnou kapacitu a molární volná energie  $F_m^\alpha$  bude klesat s rostoucí teplotou pomaleji, než ve fázi  $\beta$ . Schématicky je závislost molární volné energie na teplotě zakreslena na obr. 8–4. Stabilní je vždy ta modifikace, které přísluší nižší hodnota volné energie. Při nízkých teplotách bude proto látka

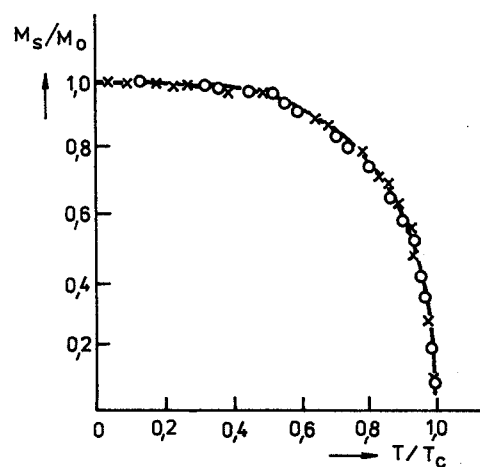
existovat ve fázi  $\alpha$ . V bodě, kde se obě křivky protínají, dojde k přechodu do fáze  $\beta$ . Popisovaný přechod je fázovým přechodem II. druhu. Mluví se o něm též jako o *polymorfni změně*. Aby k tomuto přechodu došlo, musí být ovšem teplota  $T_c$  nižší než teplota tání  $T_t$  ( $T_c < T_t$ ).



Obr. 8-4

Na látku nemusí působit pouze mechanické silové pole, realizované např. tlakovou silou. Látka může být i pod vlivem elektrického nebo magnetického pole. Volná energie pak závisí též na veličinách, které charakterizují silové působení těchto polí, na intenzitě  $E$  elektrického nebo indukci  $B$  magnetického pole.

Atomy železa, niklu a řady dalších látek mají nenulový magnetický dipólový moment i v nulovém magnetickém poli. Tyto látky se nazývají paramagnetické. Při vysokých teplotách brání tepelný pohyb paralelnímu uspořádání dipólových momentů, takže bez magnetického pole má soustava nulový magnetický moment. Sníží-li se však teplota, dojde u některých paramagnetických látek k přechodu do feromagnetického stavu. Teplota, při níž se tento přechod uskuteční, se nazývá *Curieova teplota*  $T_c$ . Ve feromagnetickém stavu existují makroskopické oblasti (domény), v nichž jsou dipólové momenty uspořádány paralelně. V mag-



Obr. 8-5

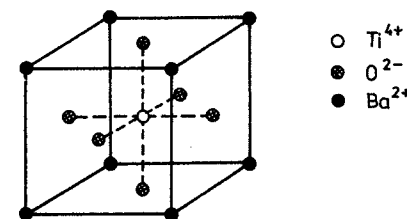
netickém poli se pak orientují celé domény do směru vektoru  $B$  magnetické indukce. Tato orientace zůstane částečně zachována i po zrušení magnetického pole. Látka zůstane zmagnetována.

*Přechod z paramagnetického do feromagnetického stavu je fázovým přechodem II. druhu, neboť se výrazně mění fyzikální vlastnosti látky. Závislost poměrné velikosti dipólového momentu jednotky objemu (poměrné magnetizace  $M_s/M_0$ ) železa a niklu na poměru teploty  $T$  a teploty fázového přechodu  $T_c$  je zakreslena na obr. 8-5. Veličina  $M_0$  znamená hodnotu magnetizace při  $T \rightarrow 0$  K. Při teplotě fázového přechodu  $T_c$  se mění magnetická polarizace spojitě. Protože magnetická polarizace je určena první derivací volné energie  $F$ , mění se spojitě i  $(\partial F/\partial B)_{p,T}$  a podle Ehrenfestova třídění fázových přechodů se jedná o přechod II. druhu. V tabulce 8-7 uvádíme teploty  $T_c$  několika feromagnetických látek.*

Tabulka 8-7 Curieovy teploty feromagnetických látek

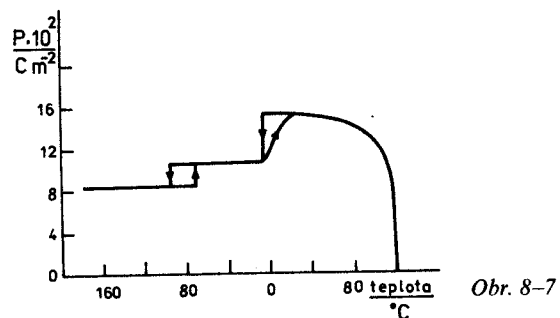
Látka	Curieova teplota (K)	Látka	Curieova teplota (K)
Co	1 394	MnBi	630
Fe	1 043	Cu <sub>2</sub> MnAl	600
Ni	631	Cu <sub>2</sub> MnSn	533
Gd	289	Au <sub>2</sub> MnAl	258
Tb	229	UH <sub>3</sub>	180
Dy	105		
Ho	20		

Domény se mohou vytvářet i v pevných látkách, ve kterých molekuly nebo skupiny iontů mají permanentní elektrický dipólový moment. Tyto látky se nazývají *feroelektrické* látky. K fázovému přechodu II. druhu dochází při Curieově teplotě  $T_c$ . Se snižováním teploty se mění stav s neuspořádanými elektrickými dipólovými momenty ve stav uspořádaný. Elektrická polarizace se při *přechodu do feroelektrického stavu* může měnit buď spojitě, pak se jedná opět o fázový přechod II. druhu, nebo skokem, což znamená, že se jedná o fázový přechod I. druhu. Jednou z nejzajímavějších feroelektrických látek je titaničitan barnatý BaTiO<sub>3</sub>, který má tak zvanou perovskitovou strukturu, viz obr. 8-6. V rozích krychle jsou ionty Ba<sup>2+</sup>, uprostřed Ti<sup>4+</sup> a ionty O<sup>2-</sup> jsou ve středu stěn. Při



Obr. 8-6

teplotách pod Curieovou teplotu ( $T_c = 293 \text{ K}$ ) se poněkud posunou ionty  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Ti}^{2+}$  vůči kyslíku, čímž vznikne dipólový moment. Další snižování teploty pak vede ještě dvakrát ke změně struktury. Závislost velikosti spontánní polarizace  $P$  na teplotě je pro  $\text{BaTiO}_3$  zakreslena na obr. 8-7.



Obr. 8-7

O fázovém přechodu II. druhu mluvíme i v případě přechodu kovů z normálního do *supravodivého stavu*. Prvý tento jev pozoroval H. Kammerling-Onnes v roce 1911 u rtuti. Fázový přechod probíhá u rtuti při teplotě 4,16 K. Později byl nalezen u celé řady čistých materiálů a slitin. Bylo prokázáno, že se jedná o stav elektrického odporu a nikoli pouze o stav s malým elektrickým odporem. V souvislosti s teplotní stupnicí EPT 87 jsme pro několik látek uvedli teploty supravodivého přechodu v tabulce 7-6. Další hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 8-8. Supravodivé materiály se již využívají v technické praxi, především v supravodivých solenoidech.

Tabulka 8-8 Teploty supravodivých přechodů

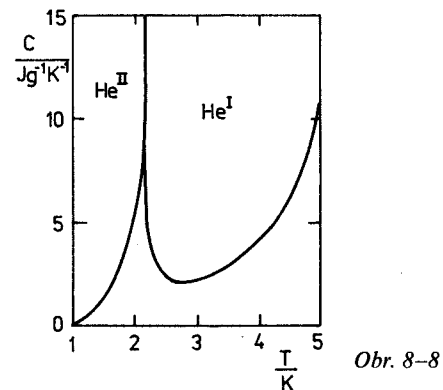
Materiál	$\text{Nb}_3\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$	$\text{Nb}_3\text{Sn}$	Nb	V	Sb	InSb	Mo
$T_c$ [K]	20,05	18,05	9,2	5,3	2,6	1,9	0,92

V roce 1986 byl švýcarskými fyziky K. A. MÜLLEREM a J. G. BEDNORZEM objeven přechod do supravodivého stavu u oxidů keramické povahy. Tento objev byl převratný, neboť naznačil, že supravodivost lze hledat i u látek, které se považovaly za izolanty.

Během roku 1987 americký fyzik čínského původu C. W. CHU zjistil supravodivost u multifázového materiálu, který má přibližné chemické složení  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (ybacuo) při teplotě okolo 90 K. Zde se již mluví o *vysokeoteplotní supravodivosti*, neboť supravodivosti lze dosáhnout při chlazení kapalným dusíkem (teplota varu 77 K). Chlazení dusíkem je asi tisíckrát lacinější než chlazení heliem. Tím se nesmírně zvýšily naděje na široké technické využití supravodivosti.

Výzkum v této oblasti je velmi intenzivní. Je reálná naděje, že se podaří připravit materiály, které budou stabilně supravodivé i při teplotách vyšších, než je pokojová teplota. Očekává se, že objev vysokoteplotní supravodivosti bude příčinou převratných změn v technických oblastech, ve kterých se využívají silná magnetická pole (pohonné systémy, diagnostické přístroje, magnetické separátory, urychlovače částic, termojaderná syntéza) a kde je výhodný bezztrátový (energetika) a rychlý (mikroelektronika) přenos elektrické energie.

Z fyzikálního hlediska je mimořádně zajímavý fázový přechod kapalného helia  ${}^4\text{He}$  do *supratekutého stavu*. Tento přechod se uskutečňuje za normálního tlaku při teplotě 2,17 K. Graf teplotní závislosti měrné tepelné kapacity je znázorněn na obr. 8-8. V supratekutém stavu poklesne viskozita helia na nulu



Obr. 8-8

a kapalina proudí i bez tlakového spádu velmi úzkými kanálky. Někteří autoři považují tento přechod za přechod II. druhu, většinou je však považován za zvláštní druh fázového přechodu. Nazývá se  $\lambda$  - přechod podle anomálního tvaru teplotní závislosti měrné tepelné kapacity, připomínající řecké písmeno  $\lambda$ . Supratekutá složka se označuje jako  $\text{He}^{\text{II}}$  na rozdíl od normálního tekutého helia  $\text{He}^{\text{I}}$ .

Poukázali jsme na mnohotvárnost problematiky fázových přechodů. I když jsme uvedli řadu příkladů, přesto jejich výčet není úplný. Existují třeba fázové přechody v kapalných krystalech, difúzní fázové přechody atd.

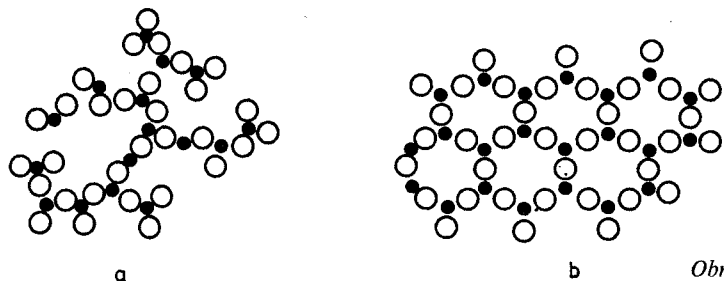


## 9 KAPALINY

### 9.1 Struktura kapalin

Kapaliny, látky kapalného skupenství, tvoří přechod mezi látkami skupenství pevného a plynného. Skládají se z molekul, které jsou v neustálém a neuspořádaném pohybu. O tomto tepelném pohybu svědčí jevy, jako je např. difúze kapalin nebo pohyb Brownovy částice v pozorované kapalině (viz 1. kapitola). Protože s rostoucí teplotou probíhá difúze kapalin rychleji, popřípadě střední rychlost Brownovy částice v kapalině roste, je na první pohled tepelný pohyb molekul kapaliny podobný tepelnému pohybu částic plynu. Tento názor podporuje i makroskopické hledisko, že kapaliny a plyny jsou tekutinami a že při kritické teplotě mizí rozhraní mezi kapalinou a její sytou párou. Na rozdíl od plynů nemá však střední kinetická energie molekul kapaliny zřejmě takovou hodnotu, aby se molekuly kapaliny rozlétly do volného prostoru.

Ukazuje se však, že tepelný pohyb molekul kapaliny se značně liší od tepelného pohybu částic plynu v důsledku poměrně složité *struktury kapalin*. Podle současné teorie, jejíž základ položil sovětský fyzik J. I. FRENKEL (1892–1952), se kapalina skládá z nepatrně velkých skupin (oblastí) molekul. V každé skupině jsou spolu molekuly vázány a pravidelně uspořádány. Jednotlivé skupiny jsou však rozloženy zcela nepravidelně (neuspořádaně) a vzájemně jsou odděleny oblastmi, mezi nimiž se molekuly pohybují chaoticky. V kapalině je tedy takové uspořádání částic, které představuje stav ležící mezi naprostým neuspořádáním částic plynu a plným uspořádáním částic v ideálních krystalech. Toto uspořádání se označuje jako *krátkodosahové uspořádání* (uspořádání na krátkou vzdále-



Obr. 9-1

nost) na rozdíl od dalekodosahového uspořádání (uspořádání na velkou vzdálenost) u krystalů pevných látek. Schematicky je tento rozdíl v uspořádání částic znázorněn na obr. 9-1a, b. Vnější projevem této struktury kapalin je jejich tekutost.

Krátkodosahové uspořádání molekul kapaliny je charakterizováno časově nestálými rovnovážnými polohami, kolem nichž vykonávají molekuly anharmonické tepelné kmity se střední frekvencí  $f_0$  řádově  $10^{12}$  Hz. Tato frekvence se jen málo liší od střední frekvence kmitů atomů v krystalu. Molekula se může přemístit z jedné rovnovážné polohy do druhé jen tehdy, má-li k dispozici „volný prostor“, jehož lineární rozměr je srovnatelný s průměrem molekuly.

Doba potřebná k přemístění molekuly z jedné rovnovážné polohy do polohy druhé odpovídá relaxační době  $\tau$ , za kterou se v okolí vybrané molekuly vytvoří zmíněný volný prostor. Tato doba může být různě velká, ale vždy je vázána podmínkou  $\tau \sim 1/f_0$  (tj.  $\tau \sim 10^{-12}$  s). Relaxační doba  $\tau$  s rostoucí teplotou klesá exponenciálně, což se z makroskopického hlediska projeví lepší tekutostí dané kapaliny. U silně viskózních kapalin (např. glycerinu) dosahuje doba  $\tau$  hodnoty řádově několika ms, u skel, která se často považují za přechlazenou kapalinu, může být relaxační doba neomezeně velká.

Existence krátkodosahového uspořádání molekul kapaliny byla experimentálně prokázána metodami difrakce rentgenova záření, popř. metodami difrakce elektronů a neutronů.

Z mikrokrytalické struktury kapalin vyplývá, že kapalný stav látky se blíží více stavu pevnému než plynnému. Lze to ukázat na několika příkladech:

a) Z tabulky 9-1 je vidět, že hustoty látek v pevném a kapalném skupenství se od sebe liší velmi málo, vztáhneme-li je k hodnotám týchž látek ve skupenství plynném. Hustoty látek se při tání podstatně nemění (viz např. hustotu ledu a vody). Málo rozdílné hodnoty hustot kapalin a pevných látek svědčí o tom, že v obou případech částice, z nichž se tyto látky skládají, jsou stěsnány prakticky stejně hustě. Proto pevné a kapalně látky zařazujeme mezi *kondenzovaný stav hmoty*.

Tabulka 9-1 Hustoty některých látek v různých skupenstvích

Látka	Hustota ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )		
	pevné skupenství	kapalně skupenství	plynné skupenství
argon	1 650 (při $-233^\circ\text{C}$ )	1 401 (při $-186^\circ\text{C}$ )	1,784
vodík	81 ( $-262^\circ\text{C}$ )	71 ( $-253^\circ\text{C}$ )	0,090
dusík	1 026 ( $-252^\circ\text{C}$ )	808 ( $-196^\circ\text{C}$ )	1,250
kyslík	1 460 ( $-253^\circ\text{C}$ )	1 132 ( $-183^\circ\text{C}$ )	1,429
chlór	1 900 ( $-35^\circ\text{C}$ )	1 568 ( $-10^\circ\text{C}$ )	3,214
voda	917 ( $0^\circ\text{C}$ )	999,9 ( $0^\circ\text{C}$ )	0,005

b) S velkou hustotou souvisí nepatrn  stlačitelnost pevných a kapalných těles. Součinitel stlačitelnosti  $\gamma$  kapalin je zpravidla nepatrn  větši než součinitel stlačitelnosti pevných l tek\*. Napr. pro vodu při teplotě 4  C je  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ , pro led H<sub>2</sub>O při 0  C je  $\gamma_{\text{led}} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

c) Chování kapalin v okolí teploty tuhnutí je málo odli n  od chování látek pevných. To napr. vyplývá z porovnání m rn ch skupenských tepel tání a m rn ch skupenských tepel vypařování pro teploty bl zk  teplotě tuhnutí. Rovn  relativn  změna objemu při tání je pro většinu těles velmi mal  a nedá se srovnat se značnou relativn  změnou objemu při varu (vypařování).

Malou rozdílnost mezi kapalnou a pevnou látkou v okolí teploty tání ukazují také hodnoty molární tepeln  kapacity. Z tabulky 9–2 je patrn , že hodnoty této veličiny (napr. při konstantním tlaku) lze pro n kter  prvky v kapaln m a pevném skupenství považovat za prakticky stejn .

Tabulka 9–2 Molární tepeln  kapacity  $c_p$

	Pevn� skupenství		Teplota tání (�C)	Kapaln� skupenství	
	teplota (�C)	molární tepeln� kapacita (J . mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )		teplota �C	molární tepeln� kapacita (J . mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
sodík	25	28,12	97,8	98	31,87
draslík	63	30,36	63,6	70	34,44
zinek	419	30,10	419,6	420	33,12
střibro	600	28,68	961,9	1 100	33,79
rtuť	–42	27,63	–38,9	0	28,01
olovo	300	29,30	327,5	328	25,22

## 9.2 Kapaln  krystaly

Kapaln  krystalick  látky jsou známy j i od konce minulého století. Poprvé na n  upozornil rakousk  botanik REINITZER v r. 1888, kter  u syntetizovaného cholesterylbenzoatu objevil dvě teploty tání. Při teplotě 145  C dostal kalnou kapalinu, kter  při teplotě 179  C znovu zpr svitn la. Zkouman  vzorek byl

\* Součinitel stlačitelnosti  $\gamma$  kapaliny (podobn  i pevn  látky a plynu) je definován vztahem

$$\gamma = -\frac{\Delta V}{V} \Delta p,$$

kde  $\Delta V/V$  je relativn  zmenšení objemu vyvolan  zv t en m tlaku o hodnotu  $\Delta p$ .

poslán německému fyzikovi LEHMANNovi, kter  označil zakalen  oblasti jako nový stav, kter  jev  optick  vlastnosti krystalu a nazval ho *stavem kapaln  krystalick m* s velkou optickou anizotropií. Je to nov  termodynamick  stav, kter  se li i od stavu kapalného svými elektrickými, magnetickými a optickými vlastnostmi. V prvním desetilet  tohoto století už bylo syntetizováno 250 kapaln  krystalických látek. V sou asn  době je známo více jak 10 000 kapalných krystalů a ka d m rokem jich přibývá. Udává se, že ka d  dvoust  nov  syntetizovan  organick  látky je kapaln m krystalem. N n  zatím známo, že by byly jin  kapaln  krystalick  látky než organick . Podle předpokladů FRIEDEL, LEHMANN a dal ich tvo r  kapaln  krystal pouze ty látky, jejichž molekuly mají podlouhlou t  kovitou formu. V r. 1977 byla předpovězena existence fází, kter  jsou tvořeny molekulami p ibli n  kruhového tvaru. O dva roky později byly takov  struktury pozorovány a popsány A. LEVELUTEM.

Obecn  rozlišujeme termotropní a lyotropní krystaly. *Termotropn  kapaln  krystaly* přecházejí z krystalick  fáze do fáze izotropní přes *mezofáze* kapaln  krystalick  tepelnou výměnou. Zahřejeme-li pevn  krystal *mezogenu* (látky schopn  vytvářet kapaln  krystal) na určitou teplotu, m n  se jeho struktura. Pevn  krystal přechází do *smektick  fáze*, ve které jsou molekuly uspořádány v řadách a to pom rn  d bře symetricky. Z fáze smektick  přechází látky do *nematick  fáze*, v n i molekuly jsou seřazeny vedle sebe tak, že jejich dlouh  osy jsou paraleln  a t i i te jsou voln  pohybliv . Uspořádání je méně symetrick  než u smektick  fáze. Při dal im zahřev n  dostáváme *izotropní kapalinu*.

Kromě termotropn ch kapalných krystalů existuje velk  skupina *lyotropn ch kapalných krystalů*. Jsou to krystaly vznikl  při rozpou t n  látek ve vodě a jiných kapalinách (vodn  roztok mýdla, roztoky virů tab kov  mozaiky a některých polypeptidů). Lyotropn  kapaln  krystaly se mohou tvo r t i ve více komponentních systémech. N kter  organick  látky nerozpustn  ve vodě jsou d bře rozpustn  ve vodn ch roztocích mýdla, přičemž dochází ke tvorbě tzv. *mielionov ch forem*. Jsou to trubice s dvojitou vrstvou molekul mýdla rozd len ch vrstvou vody. Uvnitř trubice je lyotropní kapaln  krystal.

Vraťme se ještě k termotropn m krystalům. Z výkladu jejich vzniku vyplývá, že můžeme kapaln  krystalick  látky rozdělit do dvou skupin:

1. *Kapaln  krystaly smektick * (řec. smegma = v m  ek žláz) mají takovou mezofázi, kter  má strukturu paralelních vrstev. V nich jsou molekuly uspořádány v řadách. Dlouh  osy molekul sv r j  r zn  velk  u hly s rovinou vrstvy. U inkem vn j ich sil se vrstvy voln  po sobě klouzají. Můžeme říci, že se chovají jako dvourozm rn  kapalina. Typickým p r kladem je ethylov  ether n-azoxybenzoov  kyseliny. Pevn  krystalky této látky začínají t t při teplotě 114  C a při teplotě 120  C j i vytvářejí izotropní kapalinu. Když takto vzniklou kapalinu začneme ochlazovat, vznikají zárodky kapaln  krystalick  fáze – t čky. Pod mikroskopem při zkř i en ch polaroidech vidíme sv tl  t čky, což sv d i o optick  anizotropií.

Smektické kapalně krystalové tvůrčí na rovném a čistém povrchu hranaté kapky s terasovitou strukturou. Výška stupínku terasy je úměrná tloušťce smektické vrstvy. Při mechanické vibraci můžeme pozorovat volný pohyb vrstev vůči sobě. Smektické kapalně krystalové různě pohlcují světlo v závislosti na směru vektoru elektrické intenzity prostupujícího světla vůči směru os molekul. Při dopadu bílého světla vidíme pozorovaný vzorek duhově zabarvený.

2. *Kapalně krystalové nematkové* (řec. nema = nit) mají takovou mezofázi, v níž jsou molekuly seřazeny vedle sebe tak, že jejich dlouhé osy jsou paralelní a těžiště jsou volně pohyblivá. Struktura není vrstevnatá, krystalové mají vláknovitý tvar. Typickým kapalně krystalovým nematkovým druhem je n-azoxyanizol. Oblast existence mezofáze je od teploty 116 °C do teploty 136 °C. Místa, kde se mění směr molekul při pozorování v mikroskopu v bílém světle, jeví se jako nitě – vlákna. Nematkové kapalně krystalové jsou silně dvojlomné a rovněž různě pohlcují světlo v závislosti na směru vektoru elektrické intenzity.

Zvláštní druh nematkové fáze tvoří deriváty cholesterolu. Molekuly jsou uspořádány ve vrstvách, ale vrstvy jsou seřazeny tak, že směr dlouhé osy tvoří šroubovici s výškou závitu řádově 300 nm. Tloušťka vrstvy je přibližně 0,3 nm. *Cholesterické kapalně krystalové* se vyznačují vysokou optickou aktivitou, tzn. schopností stáčet rovinu jimi procházejícího polarizovaného světla. Typickým příkladem cholesterického kapalně krystalového je cholesterylcinnamat nebo cholesterylpropionat s teplotním intervalem mezofáze od 102 °C do 116 °C.

Uvedme ještě základní údaje o chemické struktuře kapalně krystalových. Většinou jsou tvořeny tyčkovitými molekulami, z nichž většina obsahuje benzenové jádro se substitucí v para-poloze. Při substituci v meta- nebo orto-poloze schopnost tvořit kapalně krystalové mizí. Benzenových jader může být různý počet. Pouze jedno jádro obsahuje kapalně krystalická látka trans-n-methoxysořicová kyselina. Jinak platí, že čím více benzenových jader látka obsahuje, tím lepší je její schopnost tvořit kapalně krystalové. Jsou také známy kapalně krystalické látky s naftalenovým jádrem, avšak je jich velmi málo. Řidčeji se pozorují kapalně krystalové mezi alifatickými sloučeninami, ačkoliv jejich zkoumání má velmi praktický význam (polymery, mýdla).

Pozornost kapalně krystalovým je dána jejich velikými *aplikačními možnostmi* v oblasti techniky, lékařství a biologie. Např. nematkové lyotropní kapalně krystalové jsou používány k výrobě polaroidů. Tenká vrstva nematkového kapalně krystalového se umístí mezi dvěma orientovanými průsvitnými destičkami. Po určité době se rozpouštědlo odpaří a zůstane tenká vrstva orientovaných dichroických molekul, tj. polaroid. Cholesterické kapalně krystalové mohou sloužit jako konvertory (měniče) infračerveného záření na viditelné záření. Tímto způsobem se pro oko zviditelňuje paprsek plynového laseru o vlnové délce 3,3 μm.

Schopnosti cholesterických krystalových citlivě měnit barvu s teplotou se využívá k měření teplot např. v lékařské diagnostice. Cholesterické kapalně krystalové jsou také velmi citlivé na přítomnost par různých chemických látek. S jejich pomocí se dá stanovit přítomnost chemické látky v koncentraci 0,000 1 %.

Neobyčejně velkou budoucnost a technický význam má studium elektrooptických vlastností kapalně krystalových pro aplikaci v elektronice a sdělovací technice. Široce používané *displeje* jsou založeny na jevu dynamického rozptylu světla na kapalně krystalových. Jev spočívá v tom, že při vytvoření elektrického pole v kapalně krystalu dochází k turbulencím látky, na nichž se silně rozptýluje dopadající bílé světlo. Místa, kde pole nepůsobí, zůstávají čirá. To dává možnost získat různé obrazce připojením vhodného elektrického pole.

Velmi důležitou úlohu hrají kapalně krystalové ve funkci živého organismu, růstu, látkové výměny apod. Např. lyotropní kapalně krystalové hrají zásadní roli ve struktuře a funkci biologických membrán řídících životně důležité biologické procesy v živých systémech.

### 9.3 Transportní jevy v kapalinách

Transportní jevy v kapalinách se zkoumají analogicky jako u plynů (viz 6. kapitola). Výrazy pro součinitele jednotlivých jevů jsou však jiné.

a) *Difúze*. V kapalinách je mechanismus difúze v podstatě shodný s mechanismem difúze v plynech (viz čl. 6.3). Difúze však probíhá značně pomaleji než v plynech. To znamená, že difúzní součinitelé  $D$  kapalin jsou značně menší než u plynů (viz tab. 6–1). Jejich malá hodnota je příčinou toho, že vyrovnávání hustot molekul v kapalinách difúzí je děj velmi zdoluhavý. Proto často je u kapalin  $[D] = \text{cm}^2/\text{d}$ .

Z kinetické teorie látek plyne pro difúzní součinitel  $D$  v kapalinách vztah

$$D = \frac{1}{6} \bar{v} \bar{l}, \quad (9.1)$$

který je analogický rov. (6.11) v čl. 6.3. Přitom  $\bar{l}$  je střední hodnota vzdálenosti molekul v kapalině a  $\bar{v}$  střední rychlost jejich pohybu

S rostoucí teplotou roste difúzní součinitel u kapalin rychleji než u plynů. Lze to vysvětlit zmenšováním relaxační doby a růstem střední vzdálenosti mezi molekulami kapalin s rostoucí teplotou. Blíží-li se teplota kapalin teplotě kritické, blíží se hodnoty  $D$  difundujících kapalin hodnotám difúzních součinitelů plynů. S rostoucím tlakem plynu nad kapalinou difúzní součinitel klesá a difúzi v kapalině lze pak chápat jako difúzi ve velmi silně stlačených plynech.

Kromě difúze dvou kapalin bezprostředně se stýkajících může také difúze probíhat pórovitými stěnami nebo blanami, jež difundující kapalinou oddělují. Difúzi kapalin přes pórovité stěny nazýváme *osmózou* (viz 1. kapitola). O osmóze pojednáme podrobněji v čl. 9.11.

b) *Vnitřní tření*. Krátkodosahové uspořádání molekul je příčinou toho, že mechanismus vnitřního tření v kapalinách je odlišný od mechanismu vnitřního

tření v plynech (čl. 6.4). Molekuly kapaliny, jež jsou v okolí svých rovnovážných poloh, jsou vlivem vazbových sil strhávány pohybujícími se vrstvami kapaliny. Veličina dynamická viskozita  $\eta$  kapalin je za pokojové teploty řádově  $10^{-3}$  Pa · s, kdežto plyny mají dynamickou viskozitu řádově  $10^{-5}$  Pa · s. Je tedy dynamická viskozita kapalin průměrně o dva řády větší než je tomu u plynů. Jsou však i kapaliny, které mají dynamickou viskozitu nepoměrně větší. Např. pro glycerin při teplotě  $20^\circ\text{C}$  je  $\eta_g = 1,480$  Pa · s, pro ricinový olej  $\eta_r = 0,986$  Pa · s, zatímco dynamická viskozita vody při téže teplotě je  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1,002 \cdot 10^{-3}$  Pa · s. Na rozdíl od plynů se dynamická viskozita  $\eta$  kapalin s rostoucí teplotou exponenciálně zmenšuje podle vztahu

$$\eta \sim e^{w/kT}, \quad (9.2)$$

v němž  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  termodynamická teplota a  $w$  aktivační energie, kterou je třeba molekule kapaliny dodat, aby se mohla přesunout z jedné rovnovážné polohy do polohy sousední. Aktivační energie je řádově  $10^{-20}$  J.

Ze vztahu (9.2) vyplývá, že s rostoucí teplotou dynamická viskozita kapalin velmi rychle klesá. Zvýšíme-li např. u glycerinu teplotu z  $0^\circ\text{C}$  na teplotu  $100^\circ\text{C}$ , klesne jeho dynamická viskozita tisíckrát. O viskozitě helia II viz čl. 8.5.

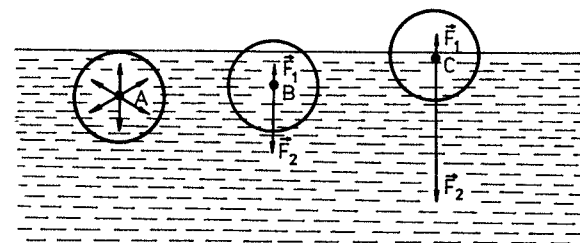
c) *Tepelná vodivost.* Vedení tepla v kapalinách vzniká v důsledku různých teplot v různých vrstvách kapaliny. Ve vrstvách kapaliny o vyšší teplotě mají kmity molekul kolem dočasných rovnovážných poloh větší energii a přísluší jim také větší amplitudy výchylek. Vzájemnými vazbami mezi molekulami se energie postupně přenáší z jedné vrstvy kapaliny na druhou. Tepelná vodivost odpovídající tomuto mechanismu je velmi malá. U většiny kapalin jsou hodnoty  $\lambda$  asi  $0,1$  až  $0,2$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>, u vody  $0,6$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> a největší u rtuťi  $8,2$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> (vesměš při  $20^\circ\text{C}$ ). U plynů jsou hodnoty součinitele tepelné vodivosti poněkud nižší, zatímco u pevných látek o 1 až 2 řády větší.

U kapalin je vedení tepla obvykle doprovázeno *prouděním* (konvekci). Jev proudění souvisí se skutečností, že v místech kapaliny s různou teplotou je i různá hustota. Zahříváme-li kapalinu v nádobě ode dna, stávají se vrstvy kapaliny u dna řidšími, tj. jejich tíha se zmenšuje a vystupují proto vzhůru. Tím přenášejí vnitřní energii do chladnějších vrstev poblíž hladiny. Na jejich místo přicházejí vrstvy chladnější kapaliny od hladiny, jejichž hustota je větší. Jakmile dospějí ke dnu, zahřejí se, stanou se lehčími a stoupají vzhůru. Chceme-li se u kapalin přiblížit „čistému“ vedení tepla, musíme je zahřívát od hladiny.

#### 9.4 Vlastnosti povrchové vrstvy kapaliny

Nyní se budeme zabývat podrobněji *vzájemným působením molekul kapalin* mezi sebou a *vzájemným působením těchto molekul s částicemi plynů* nebo *částicemi pevných látek*. Důsledkem těchto interakcí je jednak existence povrchové vrstvy kapaliny, jednak jevy vznikající na rozhraní kapalina – pevné těleso.

V kapalině jsou molekuly v mnohem menších vzájemných vzdálenostech než v plynu. To znamená, že ve *sféře molekulového působení* (viz 1. kapitola) uvažované molekuly je dostatečný počet dalších molekul, které na ni působí přitažlivými (kohézními) silami. Tyto síly jsou značně veliké a vyvolávají v kapalině *vnitřní*



Obr. 9–2

neboli *kohézní* tlak. Jeho hodnota je úměrná veličině  $a$  ve van der Waalově rovnici, viz např. vztah (7.2a).

Abychom objasnili pojem kohézního tlaku, uvažujme nejprve molekulu A, která leží pod volným rovinným povrchem kapaliny hlouběji, než je poloměr  $r_m$  (řádově  $10^{-9}$  m) její sféry molekulového působení (obr. 9–2). Tato molekula působí jen na molekuly uvnitř sféry a podléhá působení jen těch molekul, které jsou uvnitř sféry. Protože uvnitř sféry je velký počet molekul (např. u vody řádově  $10^2$ ) prakticky rovnoměrně rozložených, ruší se navzájem interakce molekul uvnitř sféry na vybranou molekulu A a výslednice sil je rovna nule.

Podstatně jiná situace je u molekul, které jsou vzdáleny od povrchu kapaliny méně, než je poloměr  $r_m$ . Sféra molekulového působení molekuly blízké povrchu proto zasahuje do prostředí nad kapalinou. Tímto prostředím jsou sytá pára uvažované kapaliny a přítomné plyny. Spodní část sféry, např. molekuly B (obr. 9–2), obsahuje tedy molekuly kapaliny, kdežto ve vrchní části jsou částice plynů. Výslednice  $F_2$  sil, jimiž působí molekuly kapaliny ve spodní části sféry na molekulu B, má směr dovnitř kapaliny kolmo k volnému povrchu kapaliny. Molekuly plynů ve vrchní části sféry působí na molekulu B výslednou silou  $F_1$ , jež je rovněž kolmá k volnému povrchu, má však směr ven z kapaliny. Protože hustota molekul v kapalině je zpravidla větší než hustota molekul plynů nad kapalinou, je výslednice  $F = F_1 + F_2$  síla kolmá k volnému povrchu kapaliny a směřuje dovnitř kapaliny.

Síla  $F$  má tím větší velikost, čím blíže je uvažovaná molekula k povrchu kapaliny. Největší hodnoty nabývá pro molekulu C, ležící na volném povrchu kapaliny (obr. 9–2).

Shrnutím těchto úvah z hlediska kinetické teorie látek docházíme k závěru, že *na každou molekulu kapaliny, jejíž vzdálenost od povrchu je menší než je poloměr sféry molekulového působení  $r_m$ , působí výsledná síla směřující dovnitř kapaliny*. Tyto molekuly vytvářejí *povrchovou vrstvu kapaliny*. Povrchová vrstva tedy působí na ostatní kapalinu tlakovou silou a vyvolává uvnitř kapaliny *kohézní*

*tlak (vnitřní tlak)*. Tento tlak nelze sice přímo změřit, lze jej však odhadnout na základě termodynamických úvah. Jeho hodnota je řádově GPa. Např. pro vodu má kohézní tlak hodnotu 2,03 GPa. Běžný atmosférický tlak nad kapalinou je řádově 0,1 MPa, takže je nepatrným příspěvkem ke kohéznímu tlaku.

Velkou hodnotou kohézního tlaku vysvětlujeme malou objemovou stlačitelnost kapalin. Je to pochopitelné, uvážíme-li, že při tak vysoké hodnotě tlaku uvnitř kapaliny nemůže vnější tlak řádově 0,1 MPa až 10 MPa vyvolat větší změnu objemu kapaliny. Velká hodnota kohézního tlaku také svědčí o velké velikosti působících sil mezi molekulami kapaliny.

S kohézním tlakem v kapalinách jsou úzce spjaty veličiny *povrchové energie*, *povrchová síla* a *povrchové napětí*.

Z předchozího výkladu vyplývá, že převedení molekuly z vnitřku kapaliny do její povrchové vrstvy je spojeno s vykonáním práce proti silám  $F$  molekulového působení. To však znamená, že molekuly obsažené v povrchové vrstvě mají větší vnitřní potenciální energii, než by měly uvnitř kapaliny. Tento rozdíl potenciálních energií nazýváme energií povrchové vrstvy nebo jen krátce *povrchová energie*  $E_S$ . Je jednou ze složek vnitřní energie kapaliny.

Povrchová energie je zřejmě tím větší, čím větší je obsah volného povrchu kapaliny. Pro přírůstek  $\Delta E_S$  povrchové energie lze psát vztah

$$\Delta E_S = \sigma^* \Delta S, \quad (9.3)$$

kde  $\Delta S$  je přírůstek obsahu povrchu kapaliny a  $\sigma^*$  konstanta úměrnosti zvaná *kapilární konstanta*.

Ze vztahu (9.3) vyplývá, že

$$\sigma^* = \frac{\Delta E_S}{S}, \quad (9.4)$$

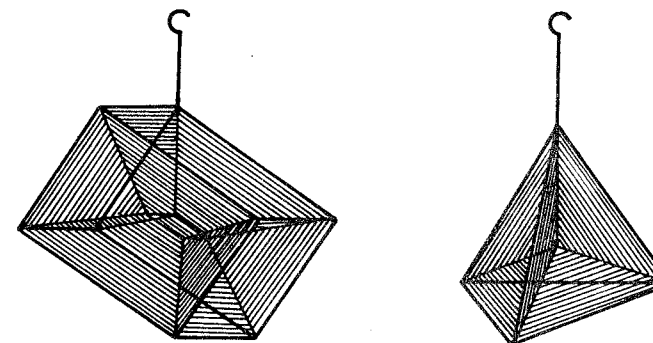
takže kapilární konstanta má význam *plošné hustoty energie*. Jednotkou této konstanty je  $J \cdot m^{-2}$ .

Pro elementární přírůstek povrchové energie lze psát vztah

$$\sigma^* = \frac{dE_S}{dS}. \quad (9.5)$$

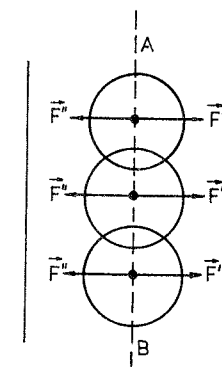
Protože rovnovážný stav soustavy odpovídá minimu potenciální energie, má kapalina snahu zmenšit obsah svého povrchu na minimální hodnotu. O tom svědčí např. tvoření kapek rosy. Kapalina v malém množství, na kterou nepůsobí vnější síly (nebo je lze zanedbat), nabývá tvaru koule, neboť ze všech geometrických těles má koule při daném objemu nejmenší obsah povrchu. Přiblížíme-li k sobě dvě kapky rtuti, spojí se v jednu, čímž se zmenší celkový obsah povrchu

rtuti. Dalším příkladem jsou známé pokusy s drátěnými kostrami, na nichž se po ponoření do mýdlového roztoku vytvoří mýdlinové blány tak, že vytvoří povrchy (obr. 9–3) s minimálními obsahy.



Obr. 9–3

Kapaliny, jež nepodléhají působení vnějších sil, se chovají tak, jakoby jejich povrchová vrstva byla pružnou blánou, která má snahu se smrštít na plochu s nejmenším obsahem. Dokazuje to např. položená jehla, lehká mince nebo žiletka na povrch vody. Pod položenými předměty je povrchová vrstva prohnuta. V přírodě je krásným příkladem pohyb vodoměrek na hladině rybníka či kaluže. Pod nohama tohoto hmyzu je povrch vody prohnut, při změně polohy vodoměrky se povrch narovná.



Obr. 9–4

Uvažujme nyní myšlený rovinný řez vodorovným povrchem kapaliny a vyhodnoňme síly, které působí na molekulu ležící právě na tomto řezu, obr. 9–4. Sféra molekulového působení molekuly je rozdělena řezem AB na dvě stejné části. Protože jsou okolní molekuly ve sféře molekulového působení rovnoměrně rozloženy, je výslednice  $F'$  sil působení okolních molekul kolmá k řezu v povrchu kapaliny. Výslednice  $F''$  (obr. 9–4) má stejnou velikost jako síla  $F'$ , ale je opačného směru. Celková výslednice vodorovných sil  $F'$  a  $F''$  je sice rovna nule, pokud

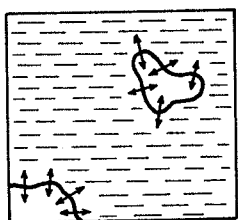
je na obou stranách stejné prostředí, je však zřejmé, že v povrchové vrstvě vzniká vlivem molekulových (kohézních) sil stav napjatosti. Sečteme-li síly působící na jednotlivé molekuly ležící podél řezu, přičemž uvažujeme jen síly směřující na tutéž stranu řezu (např. síly typu  $F'$  na obr. 9–4), je jejich výslednice síla  $F$  kolmá k řezu a leží v rovině povrchu kapaliny. Tuto tečnou sílu nazýváme *povrchová síla*  $F$ .

Působí-li na element délky řezu  $dl$  povrchová síla velikosti  $dF$ , pak veličina definovaná vztahem

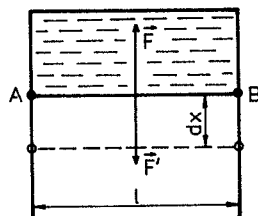
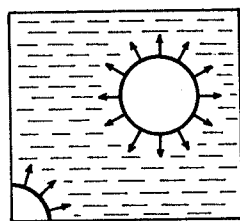
$$\sigma = \frac{dF}{dl} \quad (9.6)$$

se nazývá *povrchové napětí*. Jednotkou povrchového napětí je  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Existence povrchových sil se výrazně projevuje např. při experimentech s mydlinovými blánami. Položíme-li na mydlinovou blánu vytvořenou na drátěném rámečku smyčku z nitě (obr. 9–5), zachovává svůj tvar, neboť povrchové síly působící na každou část nitě z obou stran se navzájem ruší. Propíchneme-li blánu uvnitř smyčky, zaniknou povrchové síly uvnitř smyčky a povrchové síly vně smyčky jsou v každém místě kolmé k niti a směřují od středu smyčky. Smyčka se proto roztáhne v kružnici.



Obr. 9–5



Obr. 9–6

Ukažme nyní na pokuse s mydlinovou blánou vytvořenou v obdélníkovém drátěném rámečku s pohyblivou příčkou AB souvislost povrchového napětí  $\sigma$ , povrchové energie  $E_S$  a kapilární konstanty  $\sigma^*$  (obr. 9–6).

Aby se napjatá blána na rámečku udržela v rovnovážné poloze, je nutno působit na příčku AB určitou silou  $F'$  kolmou na příčku a tečnou k povrchu rámečku. Síla  $F$  stejné velikosti, ale opačného směru než je směr  $F'$ , je povrchová síla působící na příčku AB. Pro velikost  $F$ ,  $F'$  platí podle (9.6) a zákona akce a reakce vztah

$$F = F' = \sigma \cdot l \cdot 2,$$

kde  $\sigma$  je povrchové napětí,  $l$  délka příčky. Součinitel 2 vyjadřuje, že povrchová blána na rámečku má dva povrchy.

Posuneme-li příčku rovnoměrným pohybem o délku  $dx$  ve směru síly  $F'$ , vykoná tato síla elementární práci

$$dW = F' \cdot dx = F \cdot dx = 2\sigma l dx.$$

Přitom se zvětší celkový obsah povrchů mydlinové blány o hodnotu  $dS = 2l dx$ , a to se projeví jako přírůstek povrchové energie o hodnotu  $dE_S = 2\sigma l dx$ .

Protože je tento přírůstek povrchové energie roven vykonané práci  $dW$ , je zřejmé, že  $\sigma = \sigma^*$ . Je tedy povrchové napětí identické s kapilární konstantou a platí vztahy

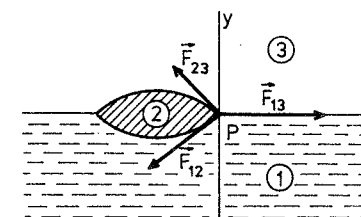
$$\sigma = \frac{dE_S}{dS}, \quad \text{resp. } \sigma = \frac{dF}{dx}. \quad (9.7)$$

V dalším výkladu budeme proto používat pouze značku  $\sigma$  pro obě veličiny.

Povrchové napětí kapalin je řádově  $10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . Pro vodu ve styku se vzduchem má hodnotu  $73,275 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  při teplotě  $20^\circ\text{C}$ , pro rtuť při téže teplotě  $472 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Velmi malou hodnotu povrchového napětí má éter ( $16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) ve styku se vzduchem. S rostoucí teplotou povrchové napětí klesá a při kritické teplotě je rovno nule (zanikne rozhraní mezi kapalinou a její sytou párou). Povrchové napětí závisí také na prostředí, s nímž kapalina má společné rozhraní. Např. povrchové napětí vody ve styku se vzduchem je přibližně  $73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , ve styku s parafinovým olejem  $38 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

## 9.5 Jevy na rozhraní tří prostředí

a) Uvažujme případ, kdy na hladinu kapaliny (1), nad níž je plynné prostředí (3), kápneme kapku (2) jiné kapaliny (např. kápneme kapku oleje na hladinu vody). Z případů, které mohou nastat, vybereme ten, kdy se kapka udrží pohromadě v čočkovitém tvaru podle obr. 9–7.



Obr. 9–7

Vzniklé tři povrchové vrstvy (kapalina 1 – kapalina 2; kapalina 1 – plyn 3; kapalina 2 – plyn 3) se spolu stýkají podél obvodu kapky. Na každý úsek délky  $\Delta l$  tohoto společného rozhraní působí tři síly povrchového napětí  $F_{12}$ ,  $F_{23}$  a  $F_{13}$ .

Každá tato síla má směr tečny k příslušné stykové ploše. Označíme-li  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  a  $\sigma_{13}$  odpovídající povrchová napětí, pak podle (9.7) platí pro velikosti povrchových sil vztahy

$$F_{12} = \sigma_{12}\Delta l; \quad F_{23} = \sigma_{23}\Delta l; \quad F_{13} = \sigma_{13}\Delta l. \quad (9.8)$$

Síly  $F_{12}$ ,  $F_{23}$  kapku stahují, kdežto síla  $F_{13}$  se snaží ji roztáhnout po hladině kapaliny (1). Pro rovnovážný stav, kdy je kapka v klidu a má tvar čočky, musí platit

$$\mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{23} + \mathbf{F}_{13} = \mathbf{0}.$$

Přepíšme tuto vektorovou rovnici na dvě skalární rovnice při volbě souřadnicového systému  $Pxy$  a úhlů  $\vartheta_{12}$  a  $\vartheta_{23}$  podle obrázku 9–7. Ve směru osy  $x$  platí

$$F_{12} \cos \vartheta_{12} + F_{23} \cos \vartheta_{23} = F_{13}$$

a ve směru osy  $y$

$$F_{12} \sin \vartheta_{12} = F_{23} \sin \vartheta_{23}.$$

Umocníme obě rovnice, sečteme je a po úpravě dostaneme vztahy pro  $\cos \vartheta_{12}$  a  $\cos \vartheta_{23}$ :

$$\cos \vartheta_{12} = \frac{F_{12}^2 + F_{13}^2 - F_{23}^2}{2F_{12}F_{13}}; \quad \cos \vartheta_{23} = \frac{F_{13}^2 + F_{23}^2 - F_{12}^2}{2F_{13}F_{23}}.$$

Dosadíme-li do těchto vztahů za  $F_{12}$ ,  $F_{13}$  a  $F_{23}$  z (9.8), dostaneme po úpravě

$$\cos \vartheta_{12} = \frac{\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{12}\sigma_{13}}; \quad \cos \vartheta_{23} = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}. \quad (9.9)$$

Aby se kapka udržela pohromadě, musí úhly  $\vartheta_{12}$  a  $\vartheta_{23}$  splňovat současně podmínky

$$0 < \cos \vartheta_{12} < 1, \quad 0 < \cos \vartheta_{23} < 1,$$

ze kterých pro povrchová napětí vyplývá z (9.9) nerovnost

$$\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}. \quad (9.10)$$

Splňují-li povrchová napětí příslušející uvažovaným prostředím podmínku (9.10), udrží se kapka pohromadě a má tvar čočky. Tak je tomu např. u těžkých olejů na vodě obklopené vzduchem. Např. povrchové napětí mezi vodou a parafinovým olejem je  $\sigma_{12} \doteq 38 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , mezi olejem a vzduchem  $\sigma_{23} \doteq 40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  a mezi vodou a vzduchem  $\sigma_{13} \doteq 74 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , takže nerovnost (9.10) je splněna ( $74 < 78$ ). Parafinový olej se udrží na vodě ve tvaru kapky.

Platí-li pro povrchová napětí uvažovaných prostředí nerovnost

$$\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}, \quad (9.11)$$

kapka se rozteče po povrchu kapaliny. Např. pro lehký olivový olej je  $\sigma_{12} \doteq 12 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  (ve styku s vodou)  $\sigma_{23} \doteq 33 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  (ve styku se vzduchem) a  $\sigma_{13} \doteq 74 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , takže  $74 > 45$ , což znamená, že kapka olivového oleje se neudrží pohromadě a rozteče se po povrchu vody. Na dosti velkém a čistém vodním povrchu se rozteče kapka na vrstvičku, jejíž tloušťka je rovna poloměru sféry molekulového působení. Dalšímu roztahování vrstvičky brání kohézní síly ve vrstvičce oleje.

*Poznámka:* Uvedeného jevu, roztékání jedné kapaliny po povrchu jiné, lze využít k odhadu průměru molekuly, např. molekuly kyseliny olejové  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ . Vytvořené tenké vrstvy oleje na vodě slouží také k pozorování interferenčních jevů se světlem.

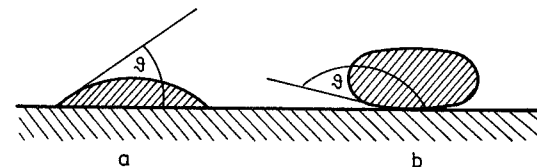
b) Uvažujme nyní případ, kdy kapku kapaliny kápneme na podložku z pevné látky. V tomto případě je úhel  $\vartheta_{12} = 0$  (při porovnání s obr. 9–7). Dosadíme-li tuto hodnotu do vztahu (9.9), dostaneme po jeho úpravě podmínku pro rovnovážný stav

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \vartheta, \quad (9.12)$$

přičemž jsme pro jednoduchost označili  $\vartheta = \vartheta_{23}$ . Z této podmínky vyplývá, že

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}. \quad (9.13)$$

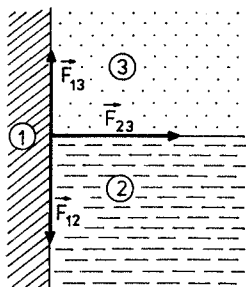
Platí-li pro povrchová napětí, že  $\sigma_{13} > \sigma_{12}$  a současně  $\sigma_{23} > \sigma_{13} - \sigma_{12}$ , je  $\vartheta$  ostrý úhel a kapka má v rovnovážném stavu tvar znázorněný na obr. 9–8a. V tomto případě říkáme, že kapalina smáčí podložku. Příkladem je kapka vody na skle, rtuť na povrchu podložky z ocele, či zinku nebo zlata. Je-li  $\sigma_{23} = \sigma_{13} - \sigma_{12}$ , je  $\vartheta = 0$ . V tomto případě říkáme, že smáčení je dokonalé. Příkladem je voda, která dokonale smáčí sklo, je-li jeho povrch zbaven všech nečistot.



Obr. 9–8

Je-li  $\sigma_{13} < \sigma_{12}$  a současně  $\sigma_{23} > \sigma_{12} - \sigma_{13}$ , je  $\vartheta$  tupý úhel a kapka má v rovnovážném stavu tvar znázorněný na obr. 9–8b. Kapalina v tomto případě podložku nasmáčí. Je-li  $\sigma_{23} = \sigma_{12} - \sigma_{13}$ , je  $\vartheta = \pi$  a mluvíme o dokonale nasmáčející kapalině. Např. rtuť nasmáčí sklo, voda nasmáčí parafinovou podložku. Přitom velmi závisí na stupni čistoty povrchu daného pevného tělesa.

c) Předchozí poznatky lze použít také pro případ, když nalijeme kapalinu do nádoby. Pak se u vnitřní stěny nádoby stýkají tři výše uvažované prostředí: stěna z pevné látky (1), kapalina (2) a vzduch či sytá pára kapaliny (3), obr. 9–9. Příslušná povrchová napětí označme  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  a  $\sigma_{23}$ . Tato napětí nejsou obecně v rovnováze.

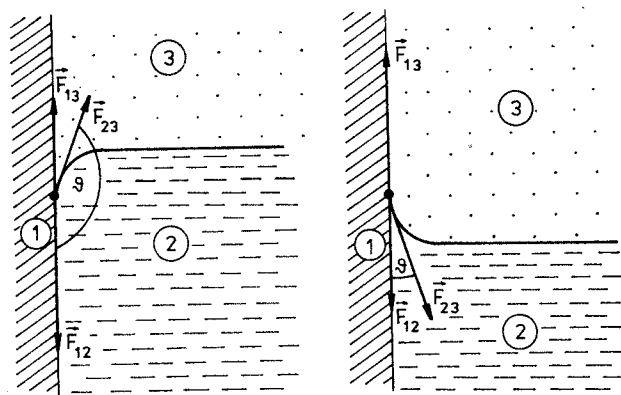


Obr. 9–9

Je-li  $\sigma_{13} < \sigma_{12}$ , jsou částice u stěny nádoby taženy směrem dolů. V rovnovážném stavu kapalina svírá se stěnou nádoby tupý úhel  $\vartheta$  (obr. 9–10a). Pro jeho velikost opět platí vztah (9.13). V tomto případě kapalina nsmáčí stěnu, její volný povrch u stěny je vypuklý (konvexní). Např. tento povrch vytvoří rtuť při skleněné stěně a  $\vartheta = 128^\circ$ . Stejný úhel vznikne i u kapky rtuti na skleněné desce.

Je-li  $\sigma_{13} > \sigma_{12}$ , posunou se částice kapaliny u stěny nádoby směrem vzhůru a povrch kapaliny u stěn svírá se stěnou ostrý úhel  $\vartheta$  (obr. 9–10b). Pro jeho velikost platí vztah (9.13). V tomto případě je volný povrch kapaliny u stěny dutý (konkávní), kapalina smáčí stěnu. Např. voda smáčí sklo, je-li jeho povrch čistý. Pro vodu, sklo a vzduch je  $\vartheta = 8^\circ$ . Tento úhel je také u kapky vody na skle.

Úhel  $\vartheta$ , který při stěně svírá volný povrch kapaliny s povrchem stěny, se nazývá *krajní (stykový) úhel*. Jeho velikost závisí jen na jakosti tří prostředí, která se stýkají, a má pro tato prostředí vždy stejnou hodnotu, ať je tvar stěny jakýkoliv.



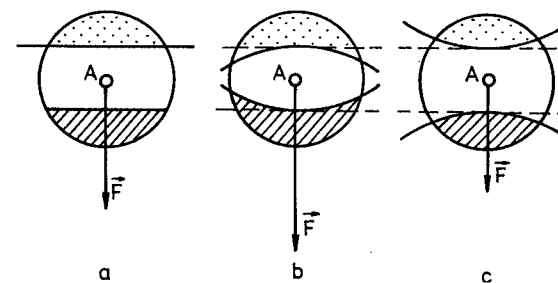
a

b

Obr. 9–10

## 9.6 Tlak pod zakřiveným povrchem kapaliny

Je-li povrch kapaliny zakřivený, působí povrchová vrstva na kapalinu jinou silou, než je tomu u rovinného povrchu. Abychom vysvětlili toto experimentální zjištění vlastnostmi povrchové vrstvy, uvažujme molekulu vždy ve stejné hloubce pod povrchem rovinným, vypuklým a vydutým (obr. 9–11 a, b, c) a její sféru molekulového působení.



Obr. 9–11

Vyšrafované části sféry molekulového působení na obr. 9–11 představují část prostoru vyplněného molekulami kapaliny, jejichž vliv není kompenzován molekulami plynu (vzduchu a syté páry, které jsou v prostoru stejného objemu nad hladinou kapaliny). Je vidět, že v případě obr. 9–11b je tento objem větší než na obr. 9–11a. Proto je výslednice molekulových sil u vypuklého povrchu větší než u rovinného. V případě obr. 9–11c je naopak nevykompenzovaná část sféry molekulového působení menší než u rovinného povrchu. Proto je také výslednice sil menší. V případě zakřiveného povrchu je tedy jiné silové působení povrchové vrstvy než u povrchu rovinného.

Přídavný tlak  $p_k$ , který vzniká vlivem zakřivení povrchu kapaliny, se nazývá *kapilární tlak*. Přičítá se ke kohéznímu tlaku při vypuklém povrchu a odečítá se od něj při povrchu vydutém.

Vypočítáme nejprve kapilární tlak  $p_k$  v jednoduchém případě *kulové kapky* o poloměru  $r$ . Vyjdeme z úvahy, že práce, kterou vykonají povrchové síly při zmenšení obsahu plochy  $S$  povrchu kapky o  $dS$ , vede podle vztahu (9.7) ke zmenšení povrchové energie kapky o  $dE_s = \sigma dS$ . Tutéž práci lze však také vyjádřit jako práci spojenou se zmenšením objemu  $V$  kapky o hodnotu  $dV$ , při čemž platí  $dW = p_k dV$ . Je tedy

$$\sigma dS = p_k dV. \quad (9.14)$$

Protože obsah  $S$  povrchu kapky je  $S = 4\pi r^2$  a její objem  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ , lze z předchozí rovnice dospět ke vztahu

$$8\sigma\pi r dr = 4\pi r^2 p_k dr,$$



z něhož pro kapilární tlak pod kulovým povrchem vyplývá vztah

$$(p_k)_{\text{kul}} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (9.15)$$

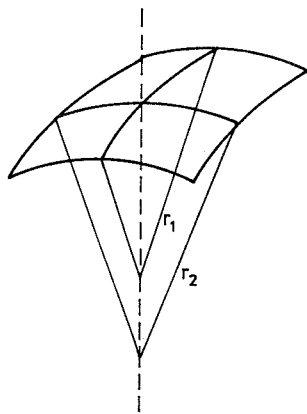
U *kulových bublin*, vytvořených např. z mýdlového roztoku, je vlivem kapilárního tlaku tlak vzduchu uvnitř větší, než je vnější tlak. Je-li vnější tlak roven atmosférickému tlaku  $p_a$  a kapilární tlak vyvolaný bublinou  $p_k$ , je tlak vzduchu  $p$  uvnitř bubliny roven  $p_a + p_k$ . Vezmeme-li v úvahu, že na rozdíl od kulové kapky má bublina dva povrchy, bude tlak  $p_k$  ve srovnání se vztahem (9.15) dvojnásobný. Proto pro tlak vzduchu uvnitř kulové bubliny o poloměru  $r$  platí vztah

$$(p)_{\text{bubl.}} = p_a + \frac{4\sigma}{r}. \quad (9.16)$$

Předpokládejme nyní, že volný *povrch* kapaliny je *válcový*, např. mezi dvěma skleněnými deskami rovnoběžně a blízko sebe vloženými do nádoby s vodou. Je-li poměr válcové plochy  $r$  a její výška je  $l$ , je  $S = 2\pi rl$  a  $V = \pi r^2 l$ . Je tedy  $dS = 2\pi l dr$  a  $dV = 2\pi r l dr$ , takže dosazením do vztahu (9.14) a úpravou dostaneme

$$(p_k)_{\text{vál}} = \frac{\sigma}{r}. \quad (9.17)$$

U povrchu obecně zakřiveného můžeme v každém jeho bodě vést dva k sobě kolmé normálové řezy tak, že poloměr křivosti  $r_1$  jednoho řezu je nejmenší a poloměr křivosti  $r_2$  druhého řezu největší z poloměrů křivosti všech normálových řezů vedených daným bodem, obr. 9–12. Pro každý element válcové plochy



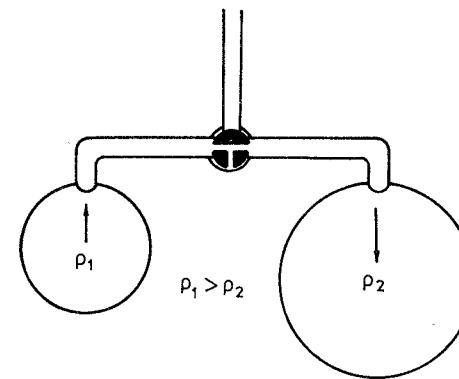
Obr. 9–12

platí stejná úvaha jako u válcové plochy; tlak vyvolaný zakřivením plochy válcového tvaru o poloměru křivosti  $r_1$  je  $p_{k1} = \sigma/r_1$ , tlak vybuzený zakřivením plochy válcového tvaru o poloměru křivosti  $r_2$  je  $p_{k2} = \sigma/r_2$ . Výsledný kapilární tlak je dán součtem  $p_k = p_{k1} + p_{k2}$ . Je tedy

$$p_k = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (9.18)$$

To je obecný *Laplaceův vztah\** pro kapilární tlak pod zakřiveným povrchem. Pro povrch tvaru kulové plochy je  $r_1 = r_2 = r$  a  $p_k = 2\sigma/r$ , což souhlasí se vztahem (9.15).

Z výše uvedených vztahů vyplývá, že kapilární tlak je nepřímo úměrný poloměru křivosti plochy povrchu kapaliny. To lze experimentálně ukázat např. pomocí dvou mydlinových bublin spojených trubičkou s kohoutem. Vyfoukneme-li na koncích této trubičky postupně dvě mydlinové bubliny (obr. 9–13), jednu menší, druhou větší (což lze provést pomocí trojcestného kohoutu), a pak obě bubliny pomocí kohoutu propojíme, pozorujeme, že větší bublina se zvětšuje a menší se zmenšuje. Vzduch tedy proudí z menší bubliny do větší. Uvnitř menší bubliny je větší tlak než uvnitř bubliny velké, což kvalitativně potvrzuje platnost vztahu (9.15).



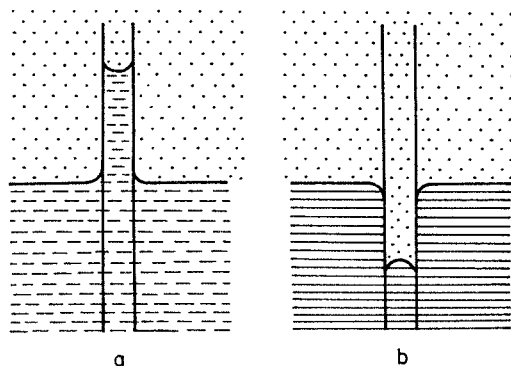
Obr. 9–13

## 9.7 Kapilární jevy v úzkých trubicích

Ponoříme-li velmi úzkou trubicí malého vnitřního průměru (kapiláru) svisle do kapaliny v širší nádobě, pozorujeme zakřivení povrchu kapaliny v trubicí a její vzestup nebo snížení vzhledem k hladině kapaliny v nádobě. U kapalin smáčeji-

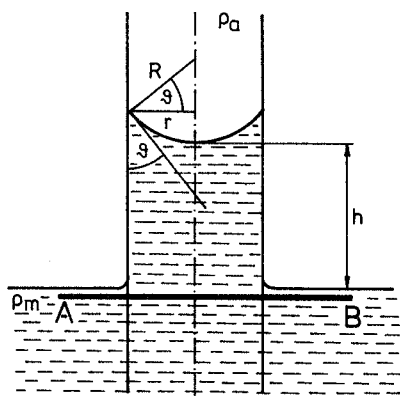
\* P. S. de LAPLACE, 1749–1827, franc. matematik a fyzik

cích stěny trubice se vytvoří v trubici dutý vrchlík, který je výše než hladina okolní kapaliny, obr. 9–14a. Nastává *kapilární elevace*. U kapalin stěny nesmáčečících vytvoří hladina v trubici vypuklý vrchlík, a bude níže než hladina okolní kapaliny, obr. 9–14b. Nastává *kapilární deprese*.



Obr. 9–14

*Elevační výšku  $h$*  (obr. 9–15) určíme úvahou opírající se o základní rovnici hydrostatiky. Podle ní musí být v kapalině, která je v tíhovém poli v rovnovážném stavu, v každém místě vodorovné roviny vedené kapalinou stejný tlak. Předpokládejme, že nad volným povrchem kapaliny je atmosférický tlak  $p_a$ , k němuž se těsně pod povrchem kapaliny přičítá kohézní tlak  $p_m$ . Povrch



Obr. 9–15

kapaliny v trubici je pod tlakem  $p_a$  zmenšeným však o tlak sloupce vzduchu výšky  $h$ , který je nad kapalinou. Tlak tohoto sloupce je  $h\rho_0g$ , kde  $\rho_0$  je hustota vzduchu. K tlaku  $p_a - h\rho_0g$  se přičítá kohézní tlak  $p_m$ , který je však vlivem duté zakřiveného povrchu kapaliny v trubici zmenšen o kapilární tlak  $p_k = 2\sigma/r$ . Přičítá se rovněž hydrostatický tlak  $h\rho g$  sloupce kapaliny výšky  $h$  a hustoty

$\rho$  v rovině proložené povrchem kapaliny v širší nádobě. Pro rovnovážný stav vztahený k této rovině lze proto napsat rovnici

$$p_a + p_m = p_a - h\rho_0g + p_m - \frac{2\sigma}{r} + h\rho g. \quad (9.19)$$

Z ní pro elevační výšku  $h$  plyne vztah

$$h = \frac{2\sigma}{r(\rho - \rho_0)g}. \quad (9.20)$$

Poloměr  $r$  křivosti vydutého menisku vyjádříme vztahem  $r = R/\cos \vartheta$  (viz obr. 9–15), kde  $R$  je vnitřní poloměr trubice a  $\vartheta$  krajní úhel. Dosazením  $r$  do (9.20) a uvážením toho, že  $\rho_0 \ll \rho$ , dostaneme po úpravě pro elevační výšku  $h$  vztah

$$h = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{R\rho g}. \quad (9.21)$$

Pro kapaliny dobře smáčečící stěny trubice je  $\cos \vartheta \doteq 1$ , takže pro elevační výšku dobře smáčečících kapalin platí vztah

$$h = \frac{2\sigma}{R\rho g}. \quad (9.22)$$

Na základě vztahu (9.22), resp. (9.21) můžeme měřit povrchové napětí kapaliny, viz např. [3].

Jde-li o kapilární depresi, změni v rovnici (9.19) hydrostatické tlaky  $h\rho_0g$  a  $h\rho g$  svá znaménka. Protože meniskus je při depresi vydutý, je kapilární tlak  $2\sigma/r$  kladný. Z tohoto důvodu vyjde pro snížení  $h$  hladiny kapaliny nesmáčečící stěny tentýž vztah jako pro elevaci.

Kapilární jevy jsou velmi důležité v přírodě, ve vědě, v technice i v každodenním životě. Např. voda vystupuje z hloubky do povrchových vrstev půdy a vypařuje se. Aby se zabránilo nadměrnému vypařování z půdy, kapiláry se v povrchové vrstvě rozruší, např. podítkou. Naopak stlačováním půdy, např. válcováním, se kapiláry vytvářejí, což umožňuje vzlinání vody k povrchu. Kapilární elevaci se kapalina nasává do knotů, vysává se pórovitými látkami, vzliná do stěn domů. Pro vytvoření dokonalého spoje pájených součástí se využívá vzlinavosti roztavené pájky v tenkých spárách. Při zjišťování jemných povrchových vad materiálu (trhlínky, póry, řediny) se využívá přímého vzlinání tekutiny, která umožňuje, aby indikační tekutina vnikla do povrchových vad. Postupuje se tak, že se na zkoušený materiál nanese indikační kapalina (petrolej, fluoreskující olej, barevná kapalina) a po otření se nanese detekční látka (prášek nebo vodná emulze hydroxidu vápenatého, uhličitanu hořečnatého). Detekční látka nasává indikační látku z povrchových vad, které se projeví barevnou stopou. Metoda je to jednoduchá, levná a snadno aplikovatelná ve výrobě.

[3] BROŽ, J.: Základy fyzikálních měření I, Praha, SPN 1983

## 9.8 Základní vlastnosti roztoků

*Roztokem* rozumíme homogenní soustavu, která se skládá ze dvou nebo z většího počtu chemicky čistých látek. Jedna ze složek roztoku, obvykle ta, která je zastoupena v největším množství, se nazývá *rozpuštědlo*. V rozpuštědle jsou pak homogenně rozptýleny (dispergovány) molekuly ostatních látek, které označujeme jako látky rozpuštěné.

Roztok podle výše uvedené definice tvoří vždy jedinou fázi, a má tudíž podle Gibbsova fázového pravidla nejméně tři stupně volnosti. Roztoky představující homogenní jednofázovou soustavu nazýváme *pravé roztoky*.

Roztok může existovat ve skupenství plynném, kapalném a pevném. V prvním případě jím rozumíme směs dvou nebo více plynů, jež spolu chemicky nereagují. Difúzí pronikají molekuly jednoho plynu mezi molekuly plynu druhého a v poměrně krátké době dojde k jejich důkladnému promísení. Na rozdíl od jiných skupenství plyny se dokonale mísí v libovolných poměrech. Protože směs plynů je homogenním roztokem, tvoří jedinou fázi, a z toho důvodu jí přísluší nejméně tři stupně volnosti. Proto stav směsi dvou plynů je určen třemi navzájem nezávislými veličinami, např. tlakem, teplotou a koncentrací.

Roztok ve skupenství pevném se nazývá *tuhý roztok* a rozumíme jím látky pevné fáze obsahující více než jednu složku. V tuhém roztoku tvoří např. jedna krystalická látka s jinou svými atomy společnou krystalickou mřížku. Složení těchto roztoků se může měnit v širokém rozmezí koncentrací. Tato skutečnost, pro tuhé roztoky charakteristická, je odlišuje od krystalů chemických sloučenin (NaCl, Fe<sub>3</sub>C apod.), jimž náleží zcela určité složení.

Nejběžnějším typem roztoku je roztok, v němž rozpuštědlem je kapalina. V této kapitole se budeme zabývat výhradně roztoky tohoto druhu. V *kapalných roztocích* mohou být rozpuštěnými látkami látky pevné, kapalně i plynné. Složení roztoku je charakterizováno jejich koncentrací. Obvykle používáme některou z těchto definic koncentrace:

*Molární koncentraci (molaritu) roztoku*  $c_{\text{mol}}$  vyjadřujeme podílem látkového množství  $n$  rozpuštěné látky a odpovídajícího objemu  $V$  roztoku, tedy

$$c_{\text{mol}} = \frac{n}{V}. \quad (9.22)$$

Nejčastěji se pro molární koncentraci užívá jednotky mol · l<sup>-1</sup>.

Od molarity je třeba rozlišovat *molalitu* rozpuštěné látky ( $i$ -té složky roztoku), již rozumíme podíl látkového množství  $n$  této složky a hmotnosti  $m$  rozpuštědla:

$$m_1 = \frac{n}{m}. \quad (9.23)$$

Jednotkou molality je mol · kg<sup>-1</sup>.

Časté je vyjadřování složení roztoku *molárním zlomkem*  $x$ . Jsou-li látková množství složek roztoku včetně rozpuštědla A, B, C, ... dána symboly  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_C$ , ..., je molární zlomek složky A definován vztahem

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}. \quad (9.24)$$

Molární zlomek rozpuštědla (je-li jím např. složka B) je pak

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots}. \quad (9.25)$$

Je zřejmé, že pro  $N$  složek roztoku včetně rozpuštědla platí

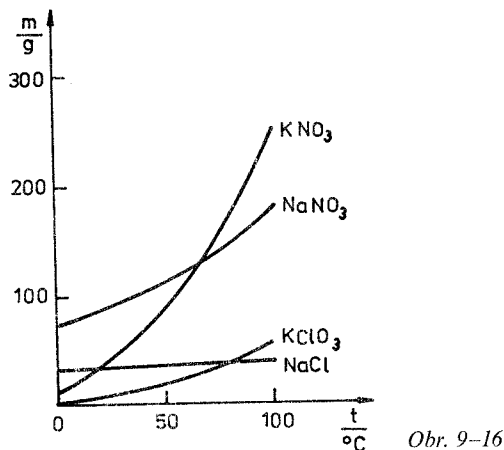
$$x_A + x_B + x_C + \dots + x_N = \sum_{i=A}^N x_i = 1.$$

Kromě molární koncentrace se velmi často používá koncentrace objemové a koncentrace hmotnostní. Při *objemové koncentraci* se udává poměr hmotnosti rozpuštěné látky a objemu roztoku. *Koncentrace hmotnostní* se stanoví podílem hmotnosti rozpuštěné látky a zvolené hmotnosti roztoku (nejčastěji se volí hmotnost 100 g).

Proces rozpouštění je doprovázen uvolňováním nebo pohlcováním tepla. Teplo, které se uvolní nebo pohltí při rozpouštění látky o jednotkovém látkovém množství v rozpuštědle o velké hmotnosti, se nazývá *molární rozpouštěcí teplo*. Přitom hmotnost rozpuštědla je třeba volit tak, aby eventuální další ředění roztoku již neovlivnilo hodnotu tohoto tepla. Definice molárního rozpouštěcího tepla pochopitelně předpokládá, že rozpuštěná látka nereaguje chemicky s rozpuštědlem. Ukazuje se, že při rozpouštění kapalin nebo plynů v kapalných rozpuštědlech se zpravidla teplo uvolňuje. Uvolněné teplo pokládáme za kladné. Naopak rozpouštění pevných látek v kapalinách je obvykle spojeno s pohlcováním tepla. Pohlcené teplo označujeme jako záporné. Uvedme dva příklady: při rozpouštění kyseliny sírové H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vodě se teplo uvolňuje; příslušné molární rozpouštěcí teplo je +75 kJ · mol<sup>-1</sup>. K rozpouštění chloridu amonného NH<sub>4</sub>Cl ve vodě je naopak třeba teplo dodat; potřebné molární rozpouštěcí teplo činí v tomto případě -16 kJ · mol<sup>-1</sup>.

V daném rozpuštědle o stanovené hmotnosti lze za daných podmínek (teploty a tlaku) rozpouštět zvolenou látku jen do určitého množství. Roztok, který obsahuje maximální množství látky, jež lze v něm ještě rozpustit, se nazývá *nasycený roztok*. Přidáme-li k nasycenému roztoku jakékoli množství této látky, jež je v něm rozpuštěna, koncentrace roztoku nevzroste a přidaná látka zůstane nerozpuštěna.

Koncentrace příslušející nasycenému roztoku se nazývá *rozpuštnost dané látky*. Udává se nejčastěji molaritou nebo objemovou či hmotnostní koncentrací. Porovnáme-li při dané teplotě (např. pokojové) látky podle rozpuštnosti, zjistíme, že některé z nich jsou ve vodě silně rozpustné. Např. chloridu zinečnatého



Obr. 9-16

se rozpustí 360 g, dusičnanu stříbrného 220 g a třtinového cukru 204 g vesměs ve 100 g vody. Naopak nepatrně je ve vodě rozpustný síran barnatý, kterého se ve 100 g vody rozpouští jen 0,000 23 g, nebo chlorid stříbrný, jehož se ve 100 g vody rozpouští 0,000 14 g, aj.

Rozpuštnost závisí obvykle dosti silně na teplotě a v menší míře na tlaku. Jde-li o vodní roztoky pevných látek (nejčastěji solí), rozpuštnost s rostoucí teplotou a tlakem zpravidla vzrůstá. Charakter závislosti rozpuštnosti na teplotě ukazuje obr. 9-16, v němž jsou zakresleny křivky rozpuštnosti čtyř bezvodných solí. Křivky udávají pro každou teplotu mezi 0 °C a 100 °C maximální hmotnost soli v gramech, jež se rozpouští ve 100 g vody. Z obrázku je vidět, že u kamenné soli (NaCl) roste rozpuštnost s teplotou jen nepatrně (v intervalu mezi 0 °C a 100 °C z hodnoty 35,7 g na 39,8 g), kdežto u většiny ostatních rozpuštěných látek je tato závislost značná.

Zvýšení nebo pokles rozpuštnosti v závislosti na teplotě úzce souvisí se znaménkem rozpouštěcího tepla. Je-li rozpouštění látky doprovázeno pohlcováním tepla, tj. je-li rozpouštěcí teplo záporné, rozpuštnost takové látky se s rostoucí teplotou zvyšuje. Jestliže se naopak při rozpouštění teplo uvolňuje (rozpouštěcí teplo je kladné), zvýšení teploty způsobí zmenšení rozpuštnosti.

Při rozpouštění kapaliny v jiné kapalině mohou nastat tři případy:

a) *Kapaliny se navzájem rozpouštějí* v libovolných poměrech, takže vzniká jediná fáze. Typickým příkladem je roztok vody a ethylalkoholu, jež se spolu neomezeně mísí.

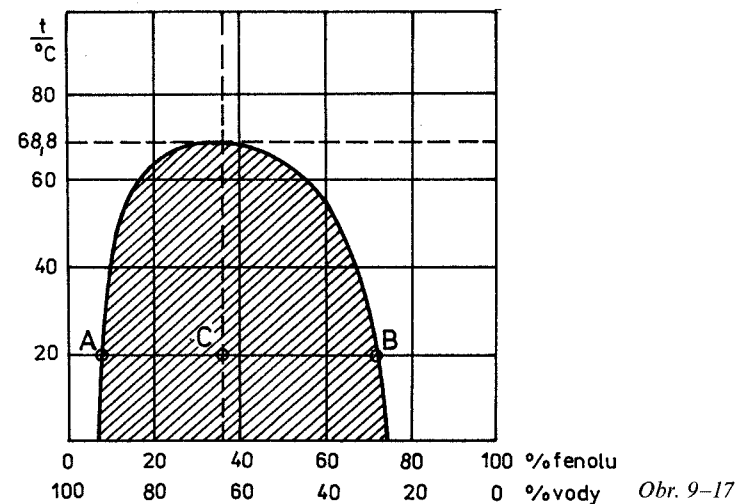
b) *Vzájemná rozpuštnost kapalin je omezená*, takže se rozpouštějí jen v určitých rozmezích koncentrací. Smísíme-li např. vodu s éterem, vzniknou obecně dva homogenní roztoky, z nichž jeden má za pokojové teploty složení

6,48 % éteru a 93,52 % vody

a druhý

1,22 % vody a 98,78 % éteru.

Prvý představuje nasycený roztok éteru ve vodě, druhý nasycený roztok vody v éteru. S rostoucí teplotou klesá rozpuštnost éteru ve vodě, zato roste rozpuštnost vody v éteru.



Obr. 9-17

Někdy se stává, že vzájemné rozpuštnosti obou kapalin s teplotou rostou nebo naopak klesají. Prvý příklad vede k existenci tzv. horní kritické teploty, druhý k existenci dolní kritické teploty. Tyto kritické teploty se vyznačují tím, že nad horní kritickou teplotou, popřípadě pod dolní kritickou teplotou, jsou obě kapaliny v libovolných poměrech. Příkladem kapalin s existencí horní kritické teploty je voda a fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH). Při teplotě 20 °C se rozpouští ve vodě 8,4 % fenolu a ve fenolu 27,8 % vody. Se vzrůstající teplotou se rozpuštnost fenolu i vody zvětšuje, až po dosažení horní kritické teploty 68,8 °C se začnou obě kapaliny mísit ve zcela libovolných poměrech. Dobře je toto chování patrné z obr. 9-17, v němž je znázorněna mezní křivka rozpuštnosti soustavy voda a fenol, udávající meze rozpuštnosti obou kapalin vzhledem k teplotě. Tak např. bod A udává mez rozpuštnosti fenolu ve vodě, bod B mez rozpuštnosti vody ve fenolu při 20 °C. Body grafu ležící mimo vyšrafovovanou oblast ohraničenou mezní křivkou rozpuštnosti představují jedinou homogenní fázi, která je vzájemným roztokem vody a fenolu, lhostejno zda roztoku fenolu ve vodě či vody ve

fenolu. Naproti tomu body uvnitř vyšrafované plochy představují dvě různé fáze, z nichž jednou je nasycený roztok fenolu ve vodě (při 20 °C bod A) a druhou nasycený roztok vody ve fenolu (bod B). Poměr hmotností obou těchto fází je v obráceném poměru délek úseček AC a BC, odpovídá-li bod C podle obr. 9–17 koncentraci směsi vody a fenolu při 20 °C. Je dobré si všimnout analogie mezní křivky rozpustnosti s mezní křivkou zavedenou v souvislosti s van der Waalsovými izotermami. Body vně této křivky rovněž náleží jediné fázi (kapalině nebo plynu) a body uvnitř dvoufázové soustavy (kapalině a její syté páře), viz kap. 7.

Příkladem směsi kapalin s dolní kritickou teplotou je směs vody a triethylaminu ( $C_2H_5)_3N$ . Za teplot vyšších, než je dolní kritická teplota (18,6 °C), mísí se triethylamin s vodou nebo naopak jen v omezené míře, kdežto pod touto kritickou teplotou se obě kapaliny navzájem rozpouštějí v libovolných poměrech.

U některých směsí kapalin existují obě kritické teploty. Takovými kapalinami je např. voda a nikotin  $C_{10}H_{14}N_2$ , které se pod dolní a nad horní kritickou teplotou mísí v libovolných poměrech, zatímco mezi těmito teplotami je jejich vzájemná rozpustnost omezená.

c) *Kapaliny se navzájem vůbec nerozpouštějí.* Takovými kapalinami jsou např. sirouhlík  $CS_2$  a voda.

Kromě pevných látek a kapalin rozpouštějí se v kapalinách i plyny. Je-li plyn ve styku s kapalinou, kapalina jej pohlcuje, absorbuje. Proto děj rozpouštění plynu v kapalině nazýváme také absorpcí plynu. Při dané teplotě a tlaku může se v kapalném rozpouštědle dané hmotnosti rozpustit jen určité množství plynu. Rozpustnost plynů v kapalinách závisí nejen na teplotě a na druhu rozpouštědla a rozpouštěného plynu, ale velmi výrazně i na tlaku nad kapalinou. V tom se děj rozpouštění plynů v kapalinách odlišuje od rozpouštění pevných látek a kapalin. Závislost rozpustnosti plynů na tlaku vyjadřuje *Henryův zákon* (1803), podle něhož hmotnost plynu, který se při konstantní teplotě rozpouští v kapalině jednotkového objemu, je úměrná tlaku nad kapalinou. Z *Boylava-Mariottova zákona* vyplývá, že tlak  $p$  plynu je přímo úměrný jeho hustotě  $\rho$ , takže platí

$$p = \text{konst} \cdot \rho = \text{konst} \frac{m}{V}, \quad (9.26)$$

kde  $m$  je hmotnost rozpouštěného plynu a  $V$  jeho objem. Zvýší-li se tedy tlak z hodnoty  $p$  na  $2p$  a zvětší-li se v důsledku Henryova zákona hmotnost plynu z hodnoty  $m$  na  $2m$ , zůstane, jak plyne z rov. (9.26), objem  $V$  rozpouštěného plynu konstantní. To však znamená, že kapalina daného objemu absorbuje při téže teplotě za různých tlaků vždy plyn stejného objemu. Poměr objemu  $V$  rozpouštěného plynu k objemu  $V_0$  kapaliny

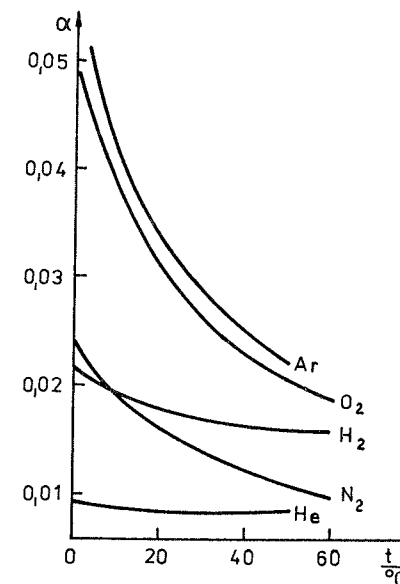
$$\frac{V}{V_0} = \alpha \quad (9.27)$$

je za dané teploty stálý a vyjadřuje jinou formou Henryův zákon. Součinitel  $\alpha$ , nazývaný se *Ostwaldův součinitel rozpustnosti* nebo krátce *rozpustnost*, stanoví objem plynu rozpouštěného v objemové jednotce kapaliny při dané teplotě. Tento součinitel nezávisí na tlaku plynu a s rostoucí teplotou u většiny plynů klesá. Pro

Tabulka 9–3 Součinitel rozpustnosti plynů ve vodě

Plyn	Součinitel rozpustnosti $\alpha$ ve vodě při teplotě (uvedeno ve °C)						
	0	10	20	30	40	50	60
čpavek $NH_3$	1 299	910	709	593			
chlorovodík $HCl$	507	474	442	411	386	362	339
oxid siřičitý $SO_2$	79,8	56,6	39,4	27,2	18,8		
sírovodík $H_2S$	4,6	3,4	2,6	2,0	1,6	1,4	1,2

ilustraci je v tabulce 9–3 uveden součinitel rozpustnosti  $\alpha$  některých plynů při různých teplotách, které se ve vodě silně rozpouštějí. Součinitel  $\alpha$  běžných plynů ve vodě je zřetelně menší (pro vzduch při 20 °C je  $\alpha = 0,0187$ ). Teplotní závislost rozpustnosti  $\alpha$  pro běžné plyny, helium a argon je znázorněna v grafu na obr. 9–18.



Obr. 9–18

Henryův zákon platí s vyhovující přesností jen při nepříliš vysokých tlacích plynu (podobně jako zákon *Boylava-Mariottův*) a pouze pro plyny, jež jsou v kapalinách méně rozpustné. U plynů, které se silně rozpouštějí – jako je oxid

širší nebo čpavek – přispívají k velké rozpustnosti chemické reakce mezi plynem a rozpouštědlem.

Stýká-li se s kapalinou směs plynů, je hmotnost každého rozpouštěného plynu ze směsi tak velká, jakoby byl plyn nad kapalinou sám. To však znamená, že procentové složení směsi vzhledem k různé rozpustnosti jednotlivých plynů obecně nesouhlasí s jejich procentovým složením po rozpuštění směsi v kapalině. Tak např. ve vzduchu je podle objemu přibližně 21 % kyslíku a 79 % dusíku. Je-li vzduch rozpuštěn ve vodě, absorbuje se při teplotě 20 °C a za normálního tlaku (srov. s obr. 9–18) v každém kubickém centimetru vody  $6,51 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  kyslíku a  $12,64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  dusíku, což činí 34 % kyslíku a 66 % dusíku. Z toho vyplývá, že vzduch rozpuštěný ve vodě je bohatší na kyslík, neboť ho obsahuje 34 %, kdežto normální atmosférický vzduch pouhých 21 %. Tato skutečnost má velký význam pro život vodních živočichů.

### 9.9 Nepravé roztoky

Na rozdíl od roztoků, o nichž jsme pojednali v přechozím článku a které nazýváme pravými roztoky, existující *roztoky nepravé* charakterizované tím, že látky vstupující do roztoku nejsou v něm molekulárně dispergovány. Nepravý roztok vzniká tehdy, jsou-li v kapalném rozpouštědle jemně rozptýleny drobné částice buď pevné látky, nebo kapaliny, jež se v daném rozpouštědle nerozpouští. Jde-li o rozptýlenou látku pevnou, např. grafitový prach ve vodě, mluvíme o *suspenzi*, v případě rozptýlené kapaliny, vytvořené např. drobnými kapičkami oleje ve vodě, nazýváme nepravý roztok *emulzí*. Částice tvořící suspenzi nebo emulzi mívají rozměry ležící v intervalu  $10^{-4} \text{ mm}$  až  $10^{-2} \text{ mm}$  a jsou ve většině případů zjistitelné optickým mikroskopem. V kapalném rozpouštědle konají tyto částice nepravidelný pohyb, který je za daných podmínek tím živější, čím jsou menších rozměrů (viz Brownův pohyb, čl. 5.11). U suspenzí i emulzí dochází po delší době k rozdělení v jejich složky. Odstřeďováním lze tento proces urychlit.

Kromě suspenzí a emulzí existují také kapalně roztoky tvořené částicemi, jejichž rozměry jsou menší než  $10^{-4} \text{ mm}$ , nikoli však srovnatelné s rozměrem jednotlivých molekul ( $\sim 10^{-7} \text{ mm}$ ). Takové roztoky nazýváme koloidní. *Koloidní roztoky* jsou dvojího druhu. Buď jsou tvořeny mikrokrystalky kovů, jež jsou v kapalném prostředí jemně rozptýleny a dávají koloidnímu roztoku charakteristické zabarvení, nebo „rozpuštěnými“ částicemi jsou shluky organických molekul (makromolekul). Koloidní roztoky tvoří přechod mezi pravými roztoky a roztoky, jakými jsou suspenze a emulze. To, že koloidní roztok se liší od suspenze velikostí částic, projevuje se tím, že v koloidním roztoku zpravidla nelze filtrací oddělit „rozpuštěnou“ látku (koloid) od vlastního rozpouštědla, i když použijeme jemnějších filtrů, než je obyčejný filtrační papír.

Nepravé roztoky mohou vznikat také tím, že v kapalině jsou rozptýleny jemné bublinky plynů. V tomto případě nazýváme nepravý roztok pěnou. *Pěna* se snadno tvoří zvláště u kapalin, jejichž povrchové napětí je malé a které se vyznačují větší hodnotou viskozity. Existují však i případy, že v plynném prostředí jsou rozptýleny drobné částice pevných látek nebo malé kapičky kapalin. Vznikají tak nepravé roztoky plynné, které v prvním případě nazýváme *kouřem* a ve druhém *mlhou*.

Na rozdíl od pravého roztoku, který tvoří vždy jedinou fázi a je homogenní soustavou, nepravé roztoky se skládají ze dvou fází a jsou soustavami heterogenními. Bývá zvykem nazývat suspenze, emulze, pěny i nepravé roztoky plynné *soustavami makroheterogenními*, zatímco pro koloidní roztoky se zavádí název *soustavy mikroheterogenní*.

### 9.10 Zředěné roztoky

Kapalně roztok nelze chápat jako pouhou směs, která je podobná směsi plynů chemicky vzájemně nereagujících. U kapalných roztoků je pochod rozpouštění spojen s uvolňováním nebo pohlcováním tepla, což svědčí o vzájemném působení mezi molekulami rozpouštěné látky a molekulami rozpouštědla. Je zřejmé, že toto vzájemné působení s postupujícím ředěním roztoků slábne, takže u silně zředěných roztoků není prakticky třeba k němu přihlížet.

Další výklad zaměříme pouze na *silně zředěné roztoky*, u nichž na jednu molekulu rozpouštěné látky připadá velký počet molekul rozpouštědla. V takových roztocích jsou molekuly rozpouštěné látky daleko od sebe. Z toho důvodu jsou vzájemné interakce těchto molekul velmi slabé a molekuly se vlastně chovají jako plyn. Rozdíl od skutečného plynu je v tom, že molekuly rozpouštěné látky se nemohou dostatečně volně pohybovat, jak je tomu u plynu, poněvadž jim v tom brání přítomnost molekul rozpouštědla, s nimiž se molekuly rozpouštěné látky neustále srážejí.

Molekuly rozpouštěné látky a molekuly rozpouštědla konají tepelný pohyb, jehož střední kinetická energie je táž jako u ideálního plynu (srov. čl. 5.4) za téže teploty. Neuvažujeme-li vibrace atomů v molekule, pak na každý stupeň volnosti molekuly rozpouštěné látky připadá při teplotě  $T$  průměrně energie  $\bar{w} = \frac{1}{2}kT$ , kde  $k$  je Boltzmannova konstanta. Souhrn těchto molekul v roztoku má tlak, pro nějž podle kinetické teorie plynů platí

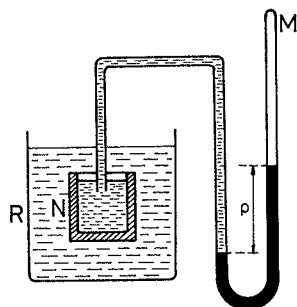
$$p = \frac{2}{3}N_V\bar{w}. \quad (9.28)$$

Tento tlak se nazývá osmotický tlak a jak plyne z rov. (9.28), souvisí s hustotou molekul  $N_V$  rozpouštěné látky a s jejich střední kinetickou energií. Vlivem velkého kohézního tlaku v rozpouštědle nelze osmotický tlak měřit přímo, ale k jeho stanovení je třeba volit podobnou metodu, jakou se vyšetřuje tlak plynu v plynné směsi (viz další článek).

Jednou z nejdůležitějších vlastností zředěných roztoků je nižší tlak syté páry nad rozpouštědlem v roztoku než nad samotným (čistým) rozpouštědlem. Se snížením tlaku syté páry nad rozpouštědlem v roztoku úzce souvisí další významné vlastnosti zředěných roztoků, mezi něž počítáme osmotický tlak a dále snížení teploty tuhnutí a zvýšení teploty varu roztoků, jimiž se budeme zabývat v dalších článcích. Pro všechny tyto vlastnosti je typické, že závisejí větší měrou na počtu přítomných molekul rozpuštěné látky v roztoku než na jejich druhu. Proto je budeme studovat na zředěných roztocích neelektrolytických (na tzv. neelektrolytech). U elektrolytických roztoků (u tzv. elektrolytů), tj. u roztoků elektricky vodivých, vznikají totiž odchylky v důsledku zvýšení počtu částic v roztoku, k němuž dochází disociací molekul rozpuštěné látky na ionty.

### 9.11 Osmotický tlak

V článku 1.2 jsme se zmínili o tom, že difúzi kapalin přes pórovité stěny nazýváme osmózou. Lze vytvořit polopropustné stěny, jež mají tu vlastnost, že propouštějí pouze molekuly rozpouštědla a nikoli molekuly rozpuštěné látky.



Obr. 9-19

Ponoříme-li do nádoby R, obsahující vodu, menší nádobu N, jejíž stěny jsou vyrobeny z vhodného polorozpuštěného materiálu a která je naplněna vodným roztokem některé soli, začne tlak v manometru M připojeném k nádobě N rychle stoupat (obr. 9-19). Tento růst tlaku je vyvolán pronikáním molekul vody polopropustnými stěnami do nádoby N. S rostoucím tlakem se počet molekul pronikající vody zmenšuje, a při dosažení jistého tlaku  $p$  se vytvoří rovnovážný stav. Tlak  $p$  roztoku, který odečteme na manometru, a který odpovídá rovnovážnému stavu, se nazývá *osmotický tlak*.

Osmotický tlak silně zředěných roztoků se řídí rovnicí podobnou stavové rovnici ideálního plynu, kterou lze psát také ve tvaru

$$p = c_{\text{mol}}RT, \quad (9.29)$$

značí-li  $c_{\text{mol}}$  molární koncentraci rozpuštěné látky v roztoku, pro kterou platí vztah (9.22).

Skutečnost, že osmotický tlak lze u silně zředěných látek roztoků vyjádřit stavovou rovnicí ideálního plynu, je ve shodě s rov. (9.28) v předchozím článku a s tvrzením v něm obsaženým. Rov. (9.29) vyjadřující *zákon van't Hoffův* říká, že osmotický tlak roztoku je právě tak velký, jako kdyby rozpuštěná látka byla v plynném stavu a přitom měla objem a teplotu roztoku. Z van't Hoffova zákona vyplývá, že osmotický tlak roztoku je při dané koncentraci přímo úměrný koncentraci roztoku. Roztoky, které mají při téže teplotě a objemu stejné látkové množství rozpuštěné látky, mají stejný osmotický tlak a nazývají se *izotonické roztoky*.

Van't Hoffův zákon ve tvaru, jak byl výše formulován, platí pouze pro roztoky neelektrolytické. V *elektrolytických roztocích* (elektrolytech) je třeba koncentraci  $c_{\text{mol}}$  v rov. (9.29) přiřadit jinou hodnotu. Příčinou toho je, že v elektrolytech jsou molekuly zčásti nebo plně disociovány na ionty, které se z hlediska uvažovaného děje chovají jako samostatné molekuly. Disociací roste molekulová koncentrace roztoku a zároveň i jeho osmotický tlak. Mírou disociace elektrolytu je *disociační stupeň*  $\delta$  definovaný poměrem

$$\delta = \frac{N_x}{N}, \quad (9.30)$$

v němž  $N_x$  značí počet molekul disociovaných na ionty z celkového počtu  $N$  molekul roztoku. Štěpí-li se každá z  $N_x$  molekul na  $j$  iontů, vytvoří se v objemové jednotce celkem  $N'$  částic (iontů a molekul). Pro tento počet zřejmě platí

$$N' = N_x j + N - N_x. \quad (9.31)$$

Dosadíme-li do tohoto vztahu za  $N_x$  podle rov. (9.30), dostaneme po úpravě

$$N' = N[1 + (j - 1)\delta].$$

Označme  $p$  osmotický tlak, který by byl v roztoku, kdyby žádná z  $N$  molekul nebyla disociována, a  $p'$  osmotický tlak odpovídající  $N'$  částic v roztoku. Poněvadž tlak roste úměrně s počtem částic, bude pro poměr tlaků  $p'/p$  platit

$$\frac{p'}{p} = \frac{N'}{N} = 1 + (j - 1)\delta,$$

a odtud pro osmotický tlak  $p'$  elektrolytického roztoku dostáváme vztah

$$p' = p[1 + (j - 1)\delta]. \quad (9.32)$$

### 9.12 Tlak syté páry nad roztokem

Rozpustíme-li v kapalném rozpouštědle pevnou netěkavou (tj. nesnadno sublimující) látku, sníží se tlak syté páry nad rozpouštědlem z původní hodnoty  $p_0$  (odpovídající tlaku páry nad čistým rozpouštědlem) na hodnotu  $p$ . Koncentraci zředěného roztoku vyjádříme molárním zlomkem rozpuštěné látky  $x$  a molárním zlomkem rozpouštědla  $x_0$ . Tlak  $p$  syté páry nad roztokem je přímo úměrný molárnímu zlomku rozpouštědla, takže platí

$$p = p_0 x_0, \quad (9.32)$$

kde  $p_0$  značí tlak syté páry nad čistým rozpouštědlem. Podle vztahu (9.24) je molární zlomek  $x_0$  dán vztahem

$$x_0 = \frac{n_0}{n + n_0},$$

v němž  $n_0$  je látkové množství rozpouštědla a  $n$  látkové množství rozpuštěné látky. Dosadíme-li tento výraz do rov. (9.32), dostaneme po jednoduché úpravě

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + n_0}, \quad (9.34)$$

kde  $n/(n + n_0) = x$  je molární zlomek rozpuštěné látky. Můžeme proto rov. (9.34) napsat ve tvaru

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x. \quad (9.35)$$

Vztah (9.34), resp. (9.35) vyjadřuje *Raoultův zákon* (1887), podle něhož relativní snížení tlaku syté páry nad roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku.

Ukažme ještě, jak lze Raoultův zákon odvodit na základě termodynamických úvah a jak souvisí snížení tlaku syté páry nad roztokem s osmotickým tlakem. Za tím účelem vyšetříme kruhový děj, který probíhá mezi čistým rozpouštědlem o látkovém množství 1 mol a roztokem v samostatných nádobách, které lze spojit trubicí obsahující polopropustnou stěnu upravenou jako pohyblivý píst. Kruhový děj se skládá ze čtyř dílčích dějů probíhajících vesměs za stálé teploty  $T$ :

1. Vypaření čistého rozpouštědla. Tlak takto vzniklé syté páry je  $p_0$  a její objem  $V_0$ .

2. Zvětšení objemu páry z hodnoty  $V_0$  na  $V$ , při němž by tlak klesl z původní hodnoty  $p_0$  na hodnotu  $p$ , rovnající se tlaku syté páry nad roztokem.

3. Kondenzace syté páry tlaku  $p$  a její převedení do roztoku.

4. Převedení rozpouštědla z roztoku přes polopropustnou stěnu do čistého rozpouštědla.

Součet prací vykonaných při tomto kruhovém ději musí být roven nule. Protože práce vykonané při prvním a třetím ději jsou stejně velké až na znaménko, k celkovému součtu nepřispívají. Práce při expanzi páry o látkovém množství 1 mol je rovna (viz vztah (a) v čl. 4.2)

$$W_2' = RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (9.36)$$

dosadíme-li místo poměru objemů poměr tlaků.

K převedení 1 molu rozpouštědla objemu  $\Delta V$  z roztoku do čistého rozpouštědla je třeba posunout polopropustnou stěnu o takovou vzdálenost, aby prošlo rozpouštědlo o objemu  $\Delta V$ . Práce spojená s posuvem polopropustné stěny je dána vztahem

$$W_4 = p \Delta V = p \frac{M_m}{\rho}, \quad (9.37)$$

v němž  $M_m$  je molární hmotnost rozpouštědla a  $\rho$  jeho hustota.

Pro součet prací vykonaných při uvažovaném kruhovém ději platí podle (9.36) a (9.37)

$$RT \ln \frac{p}{p_0} + p \frac{M_m}{\rho} = 0,$$

a odtud pro osmotický tlak

$$p = \frac{\rho}{M_m} RT \ln \frac{p_0}{p}. \quad (9.38)$$

Pokud je zlomek  $(p_0 - p)/p$  značně menší než jedna, můžeme rovnici (9.38) upravit na tvar

$$p = \frac{\rho}{M_m} RT \ln \left( 1 + \frac{p_0 - p}{p} \right) \doteq \frac{\rho}{M_m} RT \frac{p_0 - p}{p}. \quad (9.39)$$

Tento vztah uvádí do souvislosti snížení tlaku páry nad roztokem s jeho osmotickým tlakem. Zároveň umožňuje osmotický tlak vypočítat z naměřeného snížení tlaku páry – namísto jeho přímého měření pomocí polopropustné stěny v uspořádání podle obr. 9–19.



Podle rov. (9.29) a (9.22) je osmotický tlak dán také vztahem

$$p = \frac{n}{V} RT, \quad (9.40)$$

v němž je látkové množství rozpuštěné látky a  $V$  objem roztoku. Porovnáním vztahů (9.39) a (9.40) dostaneme

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{M_m n}{\rho V}.$$

Protože výraz  $\rho V/M_m$  značí látkové množství  $n_0$  rozpouštědla, lze snížení tlaku páry vyjádřit vztahem

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n}{n_0},$$

který po menší úpravě přejde do tvaru

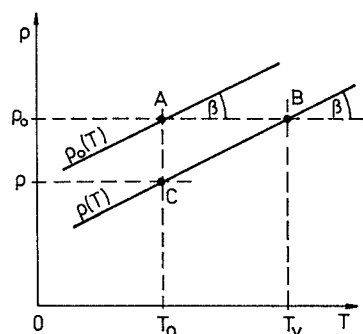
$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n}{n + n_0} = x \quad (9.41)$$

a který je totožný s rov. (9.34), popř. (9.35) vyjadřující Raoultův zákon.

### 9.13 Teplota varu a teplota tuhnutí roztoků

Snížením tlaku syté páry nad roztokem vede k zvýšení teploty varu a zároveň k snížení teploty tuhnutí roztoku.

a) Abychom vysvětlili zvýšení teploty varu roztoku, vyjdeme ze stavového diagramu na obr. 9–20, v němž jsou v souladu s výkladem o snížení tlaku syté



Obr. 9–20

páry podle předchozího článku znázorněny křivky vypařování, a to část křivky syté páry  $p_0(T)$  nad čistým rozpouštědlem a část křivky syté páry  $p(T)$  nad roztokem. Poněvadž jde o malý interval tlaků, resp. teplot, jsou obě části křivek kresleny jako přímkové. Teplota varu čistého rozpouštědla je při tlaku syté páry  $p_0$  rovna  $T_0$ . Avšak roztok při téže tlaku páry  $p_0$  bude, jak vyplývá z obrázku, vřít při teplotě  $T_v$ , která je vyšší než teplota  $T_0$ . Je tedy zvýšení teploty varu  $T_v - T_0$  roztoku znázorněno v obr. 9–20 úsečkou  $AB$ , kdežto snížení tlaku syté páry  $p_0 - p$  nad roztokem vyjadřuje  $AC$ . Označíme-li  $\text{tg } \beta$  směrnici obou přímkových částí křivek  $p_0(T)$  a  $p(T)$ , platí

$$\text{tg } \beta = \frac{|AC|}{|AB|} = \frac{p_0 - p}{T_v - T_0}. \quad (9.42)$$

Tento poměr můžeme vzhledem k tomu, že jde o malé rozdíly tlaků a teplot, nahradit poměrem  $dp/dT$ . Poměr  $dp/dT$  lze však s výhodou vyjádřit z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice (viz rov. (8.10), aplikované na proces vypařování čistého rozpouštědla, vztahem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T_0(V_3 - V_2)}, \quad (9.43)$$

v němž  $L_v$  značí molární skupenské teplo výparné rozpouštědla a  $V_2$ , resp.  $V_3$  molární objem jeho kapalně, resp. plynné fáze. Protože  $V_3 \gg V_2$ , lze  $V_2$  proti  $V_3$  v rov. (9.43) zanedbat. Objem  $V_3$  můžeme s dostatečnou přesností vyjádřit ze

stavové rovnice ideálního plynu vztahem  $V_3 = \frac{RT_0}{p_0}$  (pro 1 mol). Dosadíme-li

tento výraz do rov. (9.43) a spojíme-li tuto rovnici s rov. (9.42), dostaneme

$$\frac{p_0 - p}{T_v - T_0} = \frac{L_v p_0}{RT_0^2},$$

a odtud

$$T_v - T_0 = \frac{RT_0^2}{L_v} \frac{p_0 - p}{p}. \quad (9.44)$$

Rov. (9.44) ukazuje, že zvýšení teploty varu roztoku je úměrné relativnímu snížení tlaku syté páry nad roztokem. Nahradíme-li v této rovnici výraz  $(p_0 - p)/p$  podle rov. (9.41), získáme vztah

$$T_v - T_0 = \frac{RT_0^2}{L_v} x, \quad (9.45)$$

kteřý vyjadřuje zvýšení teploty varu roztoku, a který se rovněž označuje jako *zákon Raoultův* (1882). Podle tohoto zákona *zvýšení teploty varu roztoku je úměrné molárnímu zlomku rozpuštěné látky a závisí na vlastnostech rozpouštědla.*

Rov. (9.45) lze upravit ještě na jiný tvar, zavedeme-li do ní koncentraci  $c$  roztoku výrazem

$$c = \frac{m}{m_0} = \frac{M_m n}{M_{0m} n_0}, \quad (9.46)$$

v němž  $m$  je hmotnost rozpuštěné látky,  $m_0$  hmotnost rozpouštědla,  $M_m$ , resp.  $M_{0m}$  molární hmotnost rozpuštěné látky, resp. rozpouštědla, a  $n$ , resp.  $n_0$  látkové množství rozpuštěné látky, resp. rozpouštědla.

Ze vztahu (9.46) vyplývá, že

$$\frac{n}{n_0} = \frac{M_{0m}}{M} c.$$

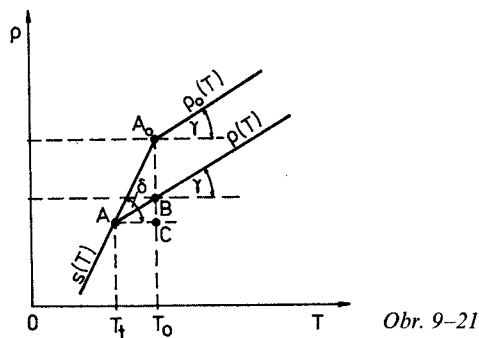
Za předpokladu, že jde o zředěný roztok, pro který  $n \ll n_0$ , lze molární zlomek  $x$  klást rovným  $n/n_0$ . Rov. (9.45) přejde pak do tvaru

$$T_v - T_0 = \frac{RT_0^2 n}{L_v n_0} = \frac{RT_0^2 M_{0m}}{L_v M_m} c$$

čili

$$T_v - T_0 = E \frac{c}{M_m}. \quad (9.47)$$

Na základě této rovnice lze Raoultův zákon vyslovit takto: *Zvýšení teploty varu roztoku je přímo úměrné jeho koncentraci a nepřímo úměrné molární hmotnosti rozpuštěné látky.* Konstanta úměrnosti  $E = M_{0m} RT_0^2 / L_v$ , nazývaná se konstantou ebullioskopickou, závisí pouze na vlastnostech rozpouštědla.



Obr. 9-21

b) Roztoky tuhnou při nižší teplotě než čisté rozpouštědlo. Tuto skutečnost vysvětlíme z obr. 9-21 představujícího stavový diagram v okolí trojného bodu  $A_0$  rozpouštědla. Vzhledem k malým rozdílům tlaku a teploty jsou křivky vypařování, tj. křivky syté páry nad čistým rozpouštědlem  $p_0(T)$  a nad roztokem  $p(T)$ , právě tak jako sublimační křivka  $s(T)$  kresleny jako přímky. Protože tlak syté páry nad roztokem je nižší než tlak páry nad čistým rozpouštědlem, leží stejně jako v předcházejícím případě (odst. a) křivka syté páry nad roztokem  $p(T)$  níž, než křivka syté páry rozpouštědla  $p_0(T)$ . Křivka  $p(T)$  protíná sublimační křivku  $s(T)$  v bodě  $A$ , který je trojným bodem roztoku. Trojné body  $A_0$  a  $A$  stanoví teploty tuhnutí rozpouštědla a roztoku. Z obrázku je patrné, že teplota tuhnutí roztoku  $T_t$  je nižší než teplota tuhnutí čistého rozpouštědla  $T_0$ .

Abychom odvodili vztah, jímž se řídí snížení teploty tuhnutí roztoku, budeme postupovat podobně jako v odst. a). Vyjdeme z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice, která pro sublimační křivku má tvar

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{13}}{T_0(V_3 - V_1)} \quad (9.48)$$

a pro křivku syté páry nad čistým rozpouštědlem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{23}}{T_0(V_3 - V_2)}. \quad (9.49)$$

$L_{13}$  a  $L_{23}$  značí molární skupenské teplo sublimační a výparné pro čisté rozpouštědlo,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  molární objemy jeho pevné, kapalné a plynné fáze. Poněvadž  $V_3 \gg V_1$  a  $V_3 \gg V_2$ , můžeme  $V_1$  a  $V_2$  proti  $V_3$  zanedbat. Potom lze za pomoci obr. 9-21 psát vztahy

$$\frac{L_{13}}{T_0 V_3} = \operatorname{tg} \delta, \quad \frac{L_{23}}{T_0 V_3} = \operatorname{tg} \gamma.$$

$$\begin{aligned} p_0 - p &= |A_0 B| = |A_0 C - BC| = |AC| (\operatorname{tg} \delta - \operatorname{tg} \gamma) = \\ &= -(T_t - T_0) \frac{L_{13} - L_{23}}{T_0 V_3}. \end{aligned} \quad (9.50)$$

Vezmeme-li v úvahu, že rozdíl  $L_{13} - L_{23}$  se rovná molárnímu skupenskému teplu tání  $L_t$ , a vyjádříme-li podobně jako v odst. a) objem  $V_3$  ze stavové rovnice ideálního plynu výrazem  $V_3 = RT_0/p_0$ , dostaneme po jednoduché úpravě pro snížení teploty tuhnutí vztah

$$T_t - T_0 = - \frac{RT_0^2 p_0 - p}{L_t p}.$$

Získaný vztah ukazuje, že i snížení teploty tuhnutí roztoku je úměrné relativnímu snížení tlaku syté páry nad roztokem. Napíšeme-li tento vztah vzhledem k rov. (9.41) ve tvaru

$$T_t - T_0 = - \frac{RT_0^2}{L_t} x, \quad (9.51)$$

získáme vztah, jímž se obvykle vyjadřuje Raoultův zákon (1884) snížení teploty tuhnutí roztoku. Podle rov. (9.51) je toto snížení úměrné molárnímu zlomku rozpuštěné látky a závisí na vlastnostech rozpouštědla. Zavedeme-li do rov. (9.51) koncentraci  $c$  roztoku, dostaneme (srov. s odst. a))

$$T_t - T_0 = -K \frac{c}{M}. \quad (9.52)$$

Snížení teploty tuhnutí je tedy přímo úměrné jeho koncentraci a nepřímo úměrné molární hmotnosti rozpuštěné látky. Symbolem  $K = M_0 RT_0^2 / L_t$  je označena tzv. *kryoskopická konstanta*, která závisí jedině na vlastnostech rozpouštědla.

Oba Raoultovy zákony, a to zákon zvýšení teploty varu a zákon snížení teploty tuhnutí roztoků, platí pouze pro zředěné roztoky neelektrolytů. Důvod tohoto omezení je týž jako u Raoultova zákona snížení tlaku syté páry nad roztokem.

Raoultovy zákony neplatí také pro nepravé roztoky, včetně roztoků koloidních. Vzhledem k tomu, že rozptýlené částice nemají v tomto případě vliv na tlak syté páry nad roztokem, zůstává u koloidních a všech ostatních nepravých roztoků také teplota varu a teplota tuhnutí stejná jako u čistého rozpouštědla.

Raoultových zákonů (zejména ve tvaru (9.47)) se užívá ke stanovení molární hmotnosti zkoumané látky.

*Poznámka:* Problematiku roztoků uvedenou v čl. 9.8 až 9.13 zpracoval prof. J. Brož v publikaci „Úvod do molekulové fyziky“. Pro tuto knihu převzato doslovně (až na drobné úpravy) se svolením prof. Brože.

## 10 KRYSTALICKÉ A AMORFNÍ PEVNÉ LÁTKY

### 10.1 Fenomenologické a strukturní pojetí pevných látek

V předchozích kapitolách jsme se zabývali plynnými a kapalnými látkami. Zbývá výklad o třetím skupenství – o pevných látkách. Nejjednodušší odpověď na otázku, co rozumíme pevnými látkami, můžeme formulovat tak, že jsou to látky, které nemění samovolně tvar. V tom se podstatně liší od kapalin, které zachovávají pouze svůj objem, a zvláště pak od plynů rozpínajících se rychle do celého prostoru, který je jim k dispozici. Rozdíl mezi makroskopickým chováním plynů a kapalin je za běžných podmínek výrazný, i když se stírá v okolí kritického bodu. Pro plyn je charakteristická velká stlačitelnost, velká teplotní roztažnost i rozpínavost, malá hustota atd. V těchto vlastnostech se neliší kapaliny a pevné látky. Hustota kapaliny může být i větší než pevné látky, vzpomeňme si například na vodu a led.

U řady pevných látek je přechod do kapalného skupenství (tání) téměř stejně výrazný jako přechod kapaliny do plynného skupenství při teplotě varu. Látka zachovává konstantní teplotu, pokud nedojde ke skupenské změně veškeré látky (viz čl. 8.4). Srovnáváním hodnot v tabulkách 8-3 a 8-4 zjistíme, že měrná skupenská tepla varu jsou podstatně větší než měrná skupenská tepla tání. To znamená, že rozrušení struktury pevné látky a její přechod do kapalného skupenství vyžaduje mnohem méně energie, než přechod ze skupenství kapalného do skupenství plynného. Rozdíl ve velikosti sil vzájemného působení mezi částicemi v pevné látce a v kapalině musí být tedy menší, než v kapalině a plynu.

Pevná látka, u které změna skupenství odpovídá fázovému přechodu I. druhu, má zpravidla různé vlastnosti mechanické, elektrické, magnetické nebo optické, měříme-li tyto vlastnosti v různých směrech. Může mít například jiný elektrický odpor, polarizaci nebo index lomu ve dvou navzájem kolmých směrech, nebo se snadněji štípe podél určitým způsobem orientovaných ploch. O látkách těchto vlastností říkáme, že jsou to látky krystalické.

Zajistí-li se vhodné podmínky pro tuhnutí, je možno dosáhnout toho, že vznikají makroskopické objekty (krystaly) charakteristického tvaru pro dané chemické složení látky. Už v roce 1690 Ch. HUYGENS (Nizozemec, 1629–1695) předpokládal, že krystal lze sestavit opakováním identických bloků. Pro výzkum

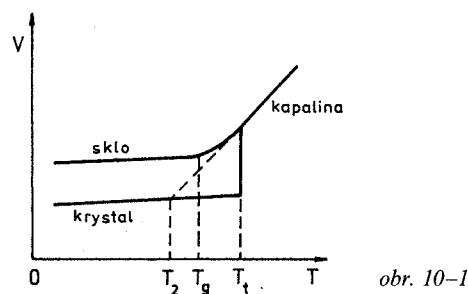
mikroskopické struktury pevných látel byly vytvořeny podmínky objevem difrakce rentgenového záření M. von LAUEM (Němec, 1878–1960) v roce 1912.

Fyzika pevných látek se pak především zabývá vztahem mezi mikrostrukturou krystalických látek a jejich makroskopickými vlastnostmi. Jako samostatný obor fyziky vznikla po roce 1945. Výsledky základního výzkumu se projevují v nových technologických postupech při přípravě materiálů se specifickými vlastnostmi při působení elektromagnetického nebo mechanického silového pole. Výzkum polovodičových materiálů, např. germania a křemíku, vedl k ohromnému rozvoji mikroelektroniky.

Často se klade rovnítko pevná látka je krystalická látka. Z hlediska stálosti tvaru je však třeba mezi pevné látky řadit i ty, které se od kapalin liší v podstatě jen velkou viskozitou, v důsledku čehož je jejich schopnost měnit svůj tvar velmi omezená. Příkladem těchto látek jsou skla, pryskyřice nebo polymery. Výzkum vztahu struktury a makroskopických vlastností především u polymerů včetně biopolymerů a rychle zchlazených kovů (kovových skel) nabývá v poslední době na významu. Dynamická viskozita  $\eta$  těchto látek se zmenšuje s rostoucí teplotou. Tuto závislost lze zpravidla popsat vztahem

$$\eta = \eta_0 e^{B/(T-T_2)}, \quad (10.1)$$

ve kterém vystupují tři materiálové parametry  $\eta_0$ ,  $B$ ,  $T_2$ . Jak se zvyšuje teplota látky  $T$ , látky postupně měknou a přibližují se svými vlastnostmi chování kapalin. Za skla se pokládají látky, jejichž dynamická viskozita je vyšší než  $\eta_s = 10^{12} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ . Tato hranice je pouze orientační. Lépe lze přechod do skelného stavu sledovat dilatometricky, tj. měřením teplotní závislosti objemu.



obr. 10-1

Na obr. 10-1 je porovnávána závislost objemu  $V$  na teplotě  $T$  pro krystalickou látku a pro látku přecházející do skelného stavu. Teplota tání krystalické látky je označena  $T_t$ , teplota přechodu do skelného tvaru  $T_g$ . Přejít do skelného stavu je zpravidla pozvolný, součinitel teplotní roztažnosti se mění spojitě v rozmezí několika jednotek nebo i desítek  $\text{K}^{-1}$ . Tvar křivky znázorňující přechod stavu se poněkud mění s rychlostí ochlazování. Při menších rychlostech chlazení se teplota  $T_g$  snižuje a oblast přechodu se zužuje. Podle některých teoretických představ by při nekonečně pomalém chlazení přešla látka při teplotě  $T_2$  (viz vztah (10.1)) do naprosto uspořádaného stavu.

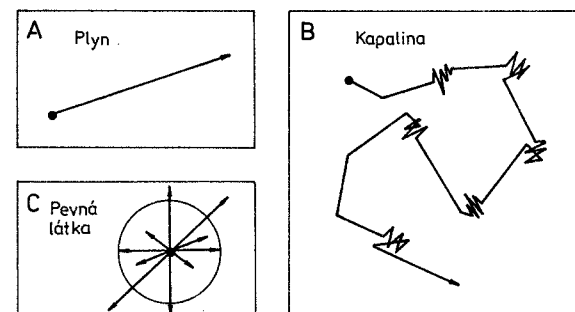
Látky ve skelném stavu jsou izotropní, což znamená, že jejich makroskopické vlastnosti nezávisí na směru působení vnějšího silového pole. To ukazuje, že v těchto látkách nejsou částice pravidelně uspořádány na makroskopické vzdálenosti, že neexistuje takzvané dalekodosahové uspořádání. Říká se proto, že tyto látky jsou amorfni.

Rentgenová strukturální analýza však ukazuje, že v amorfních pevných látkách jsou nejbližší sousední částice uspořádány pravidelně, stejně jako v kapalině. Jedná se o takzvané blízké uspořádání. Pravidelné uspořádání je energeticky výhodnější. I amorfni látky jeví snahu o vytvoření dalekodosahového uspořádání. Jen výjimečně, za zvláště vhodných podmínek, vzniknou však krystalické oblasti makroskopických rozměrů.

Poměrně malé rozdíly zejména mezi amorfními pevnými látkami a kapalinami vedou k tomu, že se jejich fyzikální vlastnosti studují souborně, v rámci jednoho oboru nazývaného fyzika kondenzovaného stavu.

Zkusme se podívat na rozdíl mezi kapalinami a pevnými látkami z mikroskopického hlediska. Základní stavební kameny kapalin a některých amorfních látek jsou molekuly, u krystalických látek především atomy (ionty). Střední vzdálenost těchto částic je v průměru přibližně stejná, asi 0,3 nm, tj. asi tisíckrát menší, než v plynu za normálních podmínek. Stejná je střední kinetická energie částic při dané teplotě, bez ohledu na skupenství. Znamená to, že molekuly nebo atomy o stejné hmotnosti budou mít i stejnou střední kvadratickou rychlost v plynu, kapalině i pevné látce, pokud bude stejná i teplota všech skupenství. U plynů je kinetická energie částic určena translačním a rotačním pohybem molekul. V pevné látce je částice vázána do určité rovnovážné polohy. Přechod z jedné rovnovážné polohy do druhé je málo pravděpodobný. Kinetická energie je určena druhou mocninou rychlosti kmitavého pohybu částice kolem rovnovážné polohy. V kapalině je kinetická energie určena jak rotačním a translačním pohybem molekuly, tak i kmitavým pohybem kolem měnících se rovnovážných poloh.

Ilustrujme si tuto otázku na příkladě. Uvažujme tři látky, které jsou za normálních podmínek v různých skupenstvích. Mají přibližně stejné molární hmotnosti, například dusík  $\text{N}_2$  ( $M_m = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), metylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$



Obr. 10-2

( $M_m = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a hliník Al ( $M_m = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Na obrázku 10–2 jsou schématicky znázorněny pohyby částic za velmi krátký časový interval  $\Delta t = 10^{-10} \text{ s}$ . Za tuto dobu uletí molekula dusíku dráhu  $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ , a to bez srážky. Pohyb molekul metylalkoholu bude podstatně komplikovanější, i když dráha zůstane přibližně stejná. Vzdálenost počátečního a koncového bodu trajektorie bude asi desetkrát menší, dojde asi k deseti srážkám s ostatními molekulami a kromě toho se molekula občasné zachytí v pseudorovnovážných polohách, kolem nichž vykonává kmitavý pohyb. Molekula hliníku vykonává pouze kmitavý pohyb. Za daných podmínek by jeho průměrná amplituda byla asi  $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  a za dobu  $t = 10^{-10} \text{ s}$  by molekula vykonala asi 900 kmitů, jejichž směr se chaoticky mění.

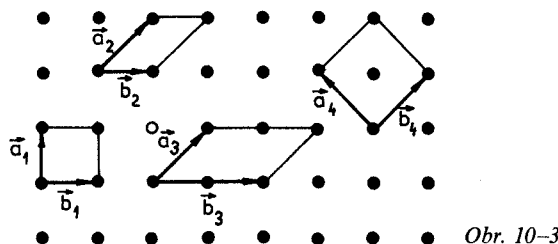
## 10.2 Ideální krystalová struktura

Pravidelné uspořádání atomů, iontů nebo molekul uvnitř krystalu je základním východiskem krystalografie. Myšlenkový postup při studiu vlastností krystalů bývá následující. Určí se geometrické rozložení pravidelně se opakujících skupin atomů (strukturních jednotek) v prostoru. Tento ryze geometrický obraz se doplní konkrétním rozložením atomů ve strukturní jednotce. Dalšími kroky bylo započítání tepelného pohybu atomů a poruch v jejich pravidelném uspořádání. Výsledkem postupu by měly být závěry o makroskopickém chování reálného krystalu.

V prvním kroku vyjdeme z představy nekonečně velkého krystalu, který je zcela bez poruch. V tomto krystalu si vybereme jeden bod. K tomuto bodu přísluší nekonečně mnoho pravidelně v prostoru rozložených bodů, vzhledem ke kterým jsou atomy rozloženy naprosto stejně. Každý z těchto bodů nazýváme *mřížkovým bodem*. Mřížkové body vytváří prostorovou mřížku, což je čistě geometrický pojem. *Prostorovou mřížku* tvoří množina mřížkových bodů, jejichž poloha je určena mřížkovými translačními vektory  $\mathbf{t}$ , pro které lze napsat vztah

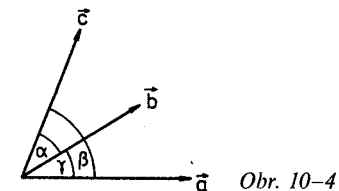
$$\mathbf{t} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} . \quad (10.2)$$

V tomto vztahu jsou  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  *základní mřížkové translance*, které jsou zvoleny tak, že  $n_1, n_2, n_3$  jsou celá čísla. Vektory  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  jsou nenulové a jsou vybrány tak, aby při uskutečnění translance  $\mathbf{t}$  přešla struktura sama na sebe.



Obr. 10–3

Základní mřížkové translance můžeme vybrat různými způsoby. Ukážeme si to na obrázku 10–3, kde je však pro přehlednost zakreslena pouze dvourozměrná mřížka. Všechny dvojice vektorů  $\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i$  jsou základní mřížkové translance. Volíme-li jako základní mřížkové translance dvojice  $\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3$ , nebo  $\mathbf{a}_4, \mathbf{b}_4$ , budou mít některé mřížkové body neceločíselné souřadnice.



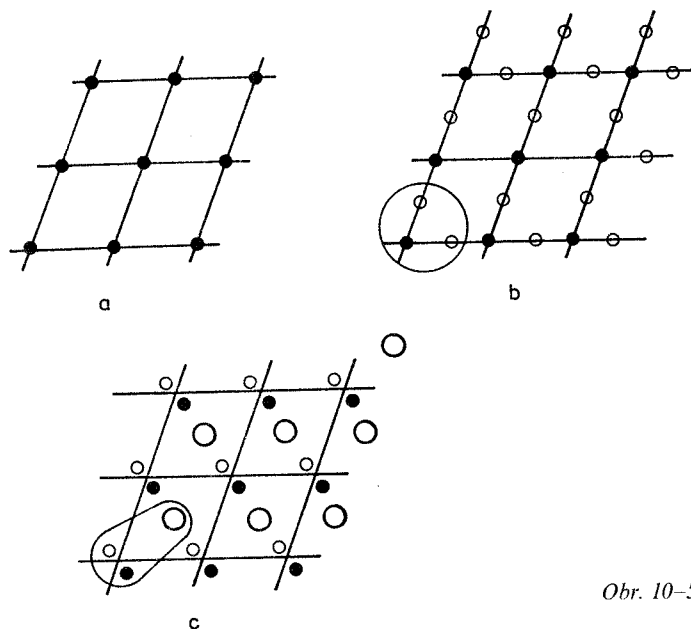
Obr. 10–4

Základní mřížkové translance určují *krystalovou buňku*. V dvojrozměrné mřížce je krystalovou buňkou rovnoběžník, jehož obsah je roven velikosti vektorového součinu  $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ . Buňky s nejmenším obsahem se nazývají *primitivní*, stejně jako vektory, které ji definují. Podle této definice jsou primitivní vektory z dvojic  $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1$ , a  $\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2$  na obrázku 10–3. Zbývající dvojice určují rovnoběžník, který má větší obsah plochy (dvojnásobný), a nejsou proto primitivní. Primitivní buňka je nejmenší stavební jednotkou, ze které lze zvolenou strukturu vytvořit pouze translacemi.

Tabulka 10–1 Krystalografické soustavy

Soustava	Základní mřížkové translance	Úhly
triklinické	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$
ortorombická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
tetragonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
kubická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
trigonální	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2} < \frac{2\pi}{3}$
hexagonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{2\pi}{3}$

Obdobně je tomu u třírozměrné mřížky. Buňka je určena základními mřížkovými translacemi  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Tvoří ji rovnoběžnostěn o objemu  $([\mathbf{a}, \mathbf{b}] \cdot \mathbf{c})$ . Rovnoběžnostěny s minimálním objemem tvoří primitivní buňku, které přísluší jediný mřížkový bod.



Obr. 10-5

Podle vzájemných velikostí základních mřížkových translací a úhlů, které spolu svírají (viz obr. 10-4), se rozlišuje sedm typů buněk, podle nichž rozdělujeme krystaly do sedmi krystalografických soustav, uvedených v tabulce 10-1.

Buňka sama ještě neurčuje krystalovou strukturu. Musíme učinit další krok a stanovit takzvanou *hmotnou bázi*, což znamená určit polohy a druh atomů připadajících na jeden mřížkový bod. Pokud je hmotná báze tvořena jediným atomem, pak ho umísťujeme do mřížkového bodu. Hmotná báze však může obsahovat řádově až  $10^4$  atomů (u složitých organických krystalů). Na obr. 10-5 je schématicky znázorněn příklad, kdy ke stejné dvojrozměrné mřížce jsou přiřazeny různé báze. Je běžný i příklad, kdy stejným hmotným bázím přísluší různé krystalové mřížky. Krystalová struktura je určena prostorovou mřížkou a hmotnou bází, což můžeme vyjádřit slovní rovnicí:

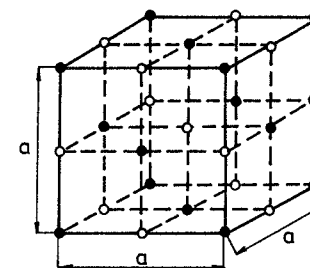
$$\text{krystalová struktura} = \text{prostorová mřížka} + \text{hmotná báze.}$$

Polohy atomů v buňce se udávají souřadnicemi, vyjádřenými jako zlomky délek hran elementární buňky. Je-li počátek v rohu buňky, jsou polohové vektory atomů

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c}, \quad (10.3)$$

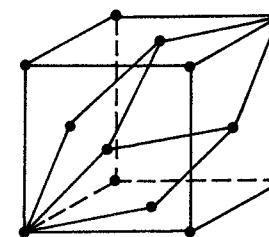
$i = 1, 2, \dots, s$ , je-li  $s$  počet atomů v buňce, čísla  $x_i, y_i, z_i$  mají hodnoty mezi 0 a 1.

Jako příklad je na obr. 10-6 znázorněna buňka chloridu sodného NaCl. Prázdnými a plnými kroužky jsou vyznačeny polohy iontů  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ . Buňka není primitivní, neboť mřížkovými body jsou i body ve středech stěn, jejich okolí je naprosto stejné jako okolí bodů ve vrcholech. Je celkem lhostejné, jsou-li ve vrcholech ionty  $\text{Na}^+$  nebo  $\text{Cl}^-$ .



Obr. 10-6

Buňka na obr. 10-6 je kubická a obsahuje čtyři dvojice iontů  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ . Jsou-li ve vrcholech buňky ionty sodíku, budou mít ionty příslušející jedné buňce souřadnice  
 $\text{Na}^+ : (0, 0, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$   
 $\text{Cl}^- : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (0, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, 0)$   
 Každý iont má šest nejbližších sousedů ležících ve směru hran buňky, jejich vzdálenost je  $a/2 = 0,281$  nm. Stejnou strukturu má i řada dalších krystalů, jako např. LiF ( $a = 0,403$  nm), AgBr ( $a = 0,577$  nm), MgO ( $a = 0,42$  nm), KCl ( $a = 0,629$  nm) atd.



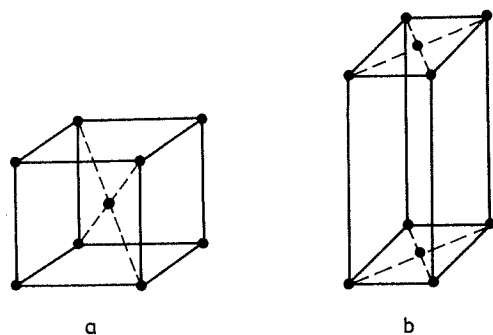
Obr. 10-7

Primitivní buňka krystalu NaCl je romboedr, rovnoběžnostěn se stejně dlouhými stranami svírajícími stejné úhly. Určují jej primitivní základní mřížkové translace spojující nejbližší mřížkové body, tedy vrchol buňky na obr. 10-6 s ionty ve středu stěn (viz obr. 10-7). Na obr. 10-7 nejsou vyznačeny ionty  $\text{Cl}^-$ . Každá primitivní buňka obsahuje jediný mřížkový bod. V dané struktuře NaCl je s každým mřížkovým bodem spojena hmotná báze sestávající se ze dvou iontů:  $\text{Na}^+$  (např. v poloze  $0, 0, 0$ ) a  $\text{Cl}^-$  (např. v poloze  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). Objem primitivní buňky je čtyřikrát menší než objem kubické buňky z obr. 10-6.

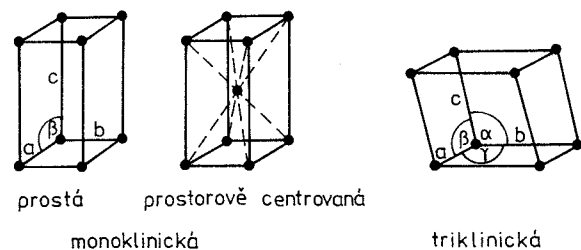
### 10.3 Mřížky Bravais a operace symetrie

Primitivní buňky (P) mohou mít symetrii nižší nebo stejnou jako mřížka, již popisují. Chceme-li zachovat symetrii mřížky, musíme v některých případech zvolit mřížku centrovanou.

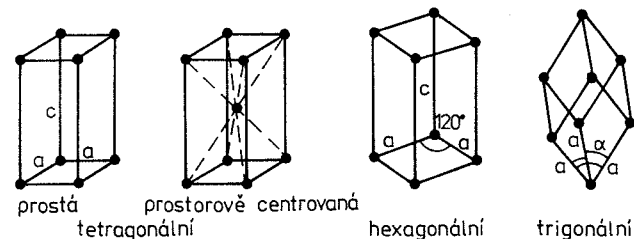
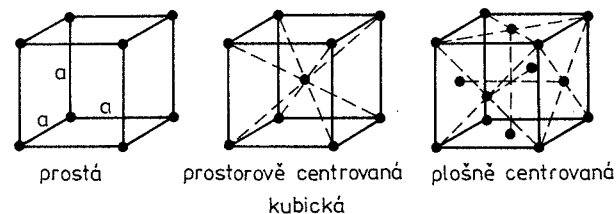
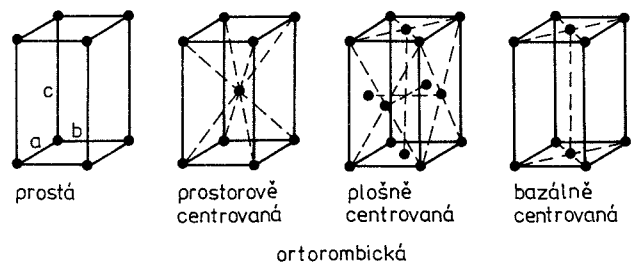
Rozlišují se tři typy centrovaných buněk: *prostorově (I), plošně (F) a bazálně (C) centrované*. V prostorově centrované buňce jsou mřížkové body kromě



Obr. 10-8

prostá monoklinická  
prostorově centrovaná

triklinická

prostá tetragonální  
prostorově centrovanáhexagonální  
trigonálníprostá kubická  
prostorově centrovaná  
plošně centrovanáprostá ortorombická  
prostorově centrovaná  
plošně centrovaná  
bazálně centrovaná

Obr. 10-9

vrcholů, též ve středu buňky, celkem tedy dva mřížkové body v buňce. V plošně centrované buňce jsou mřížkové body ve vrcholech a středech stěn. Příklad tedy čtyři mřížkové body na elementární buňku. Jsou-li mřížkové body kromě vrcholů i ve středech základů buňky, jedná se o bazálně centrovanou buňku (C). Příkladem plošně centrované buňky je buňka NaCl, která byla znázorněna na obr. 10-6. Tato buňka patří do soustavy kubické, zatímco primitivní buňka na obr. 10-7 do soustavy trigonální. Na obr. 10-8 jsou znázorněny příklady prostorově centrované kubické mřížky a bazálně centrované ortorombické buňky.

V roce 1848 ukázal A. BRAVAIS (Francouz, 1811–1863), že každou možnou prostorovou mřížku lze přiřadit k jednomu ze čtrnácti základních typů, znázorněných na obr. 10-9. Těchto čtrnáct mřížek je vybráno do jisté míry libovolně, jsou možné i jiné způsoby popisu. Výběr podle Bravaisie se však považuje za základní.

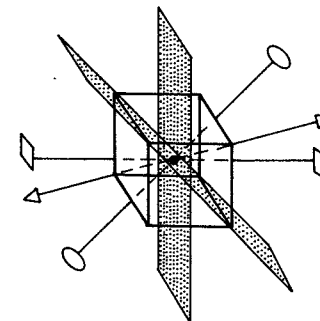
Krystalové struktury se podle jiného kritéria rozdělují do 32 krystalových tříd – podle tzv. bodové grupy symetrie. *Bodová grupa symetrie* je taková kombinace prvků symetrie krystalu, jejichž operace ponechávají alespoň jeden bod v prostoru nepohyblivý. Bodová grupa symetrie určuje směrovou závislost fyzikálních veličin krystalu (jejich anizotropii) a nachází částečnou nebo úplnou realizaci v symetrii tvaru přirozeně rostlých krystalů.

Prvky bodových operací symetrie jsou:

1. *Střed symetrie* (inverze). Zvolíme-li počátek mřížky v některém ze středů symetrie krystalu (pokud je má), pak po provedení operace  $r \rightarrow -r$  se vzniklá struktura ztotožní s původní.

2. *Osa symetrie*. Krystalová struktura se ztotožní, pootočíme-li krystal o úhel  $2\pi/n$ . Celé číslo  $n$  vyjadřuje četnost osy. Triviální případ  $n = 1$  znamená otočení o  $360^\circ$ , čímž se pochopitelně krystal převede sám na sebe. Četnost osy může být 2, 3, 4 nebo 6, neboť pouze rovnostrannými trojúhelníky, čtverci a šestiúhelníky můžeme vyplnit celou plochu. Jiné  $n$ -úhelníky nemohou vytvořit těsné uspořádání, buď se částečně překrývají, nebo zůstanou volné plošky.

3. *Inverzní osa symetrie*. Krystalová soustava se ztotožní, provedeme-li rotaci kolem  $n$ -četné osy souměrnosti a následující inverzi kolem středu symetrie ležícího na této ose. Označuje se symboly  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  nebo  $\bar{6}$ , číslo odpovídá

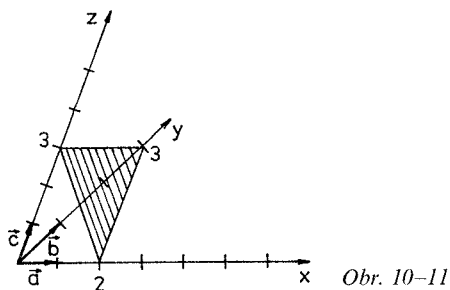


Obr. 10-10

četnosti osy. Osa  $\bar{1}$  je totožná se středem symetrie, osa  $\bar{2}$  je totožná s rovinou zrcadlení (označuje se písmenem  $m$ ). Jako příklad jsou na obr. 10–10 naznačeny prvky symetrie krystalu NaCl. Tento krystal má plnou symetrii krychle, což znamená: střed symetrie, tři čtyřčetné osy symetrie, čtyři trojčetné a šest dvojčetných os, tři zrcadlové roviny kolmé k čtyřčetným osám a šest zrcadlových rovin kolmých k dvojčetným osám. Úplný obraz o symetrii krystalu dává prostorová grupa, která je dána souhrnem translancních a bodových operací symetrie. Lze ji určit metodami založenými na difrakci rentgenových paprsků.

#### 10.4 Indexy mřížkových rovin a směrů

Orientaci rovin a směrů v krystalu můžeme určovat pomocí základních mřížkových translací  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  definujících prostorovou mřížku. Sestrojíme souřadnicové osy, které mají směr základních mřížkových translací a na jednotlivé osy nanese-



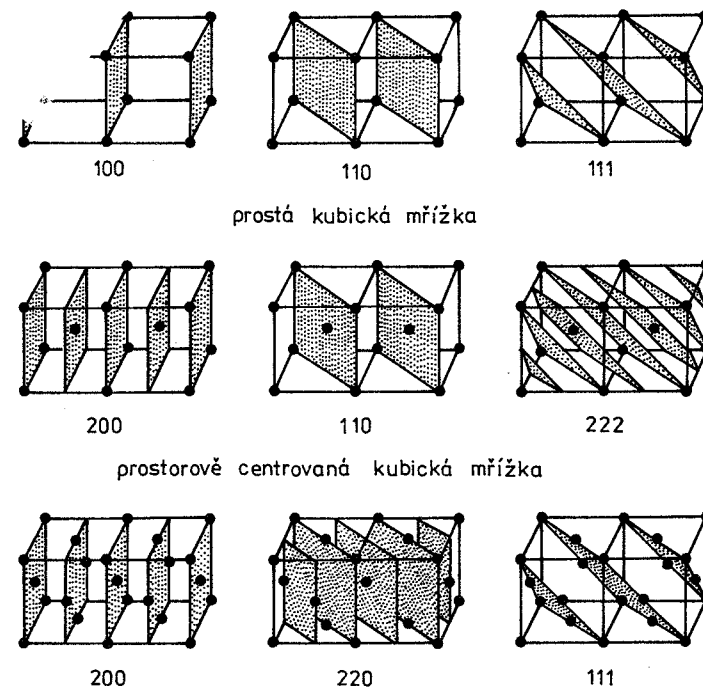
me velikosti příslušných vektorů. Dejme tomu, že chceme stanovit indexy roviny vyšrafované na obr. 10–11: stanovíme počet úseků na jednotlivých osách, který v daném případě bude 2, 3, 3 a najdeme převrácené hodnoty počtu úseků ( $1/2$ ,  $1/3$ ,  $1/3$ ). Tyto převrácené hodnoty převedeme na nejmenšího společného jmenovatele (6). Trojice čísel v čitatelích (3, 2, 2) pak určuje takzvané *Millerovy indexy roviny*, které budou (322). Protíná-li rovina zápornou poloosu, označíme tuto okolnost čárkou nad příslušným indexem. Rovina, která by byla zrcadlovým obrazem roviny (322) vzhledem k rovině  $(x, y)$ , by měla Millerovy indexy ( $\bar{3}22$ ). Je-li popisovaná rovina rovnoběžná s některou osou, leží průsečík v nekonečnu a příslušný Millerův index bude  $1/\infty = 0$ . Vzdálenost rovin se stejnými Millerovými indexy je takzvaná *mezirovinná vzdálenost*. Pro roviny (100) je rovna velikosti mřížkové translace  $\mathbf{a}$ . Roviny (200) jsou rovnoběžné s rovinami (100), jejich mezirovinná vzdálenost je však poloviční. Pro kubickou soustavu vypočítáme mezirovinnou vzdálenost  $d$  rovin s Millerovými indexy  $(hkl)$  podle vztahu

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (10.4)$$

v němž  $a$  je mřížková konstanta.

Na obr. 10–12 jsou znázorněny roviny s nejmenšími Millerovými indexy, procházející mřížkovými body kubických struktur.

Často je několik rovin z fyzikálního hlediska rovnocenných. V kubickém krystalu jsou to například roviny rovnoběžné se stěnami buňky, tedy roviny

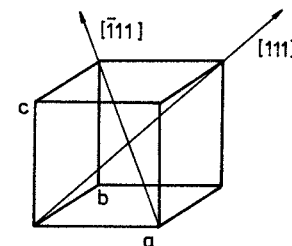


plošně centrovaná kubická mřížka

Obr. 10–12

(100), (010), (001), ( $\bar{1}00$ ), ( $0\bar{1}0$ ), ( $00\bar{1}$ ). Soubor těchto rovin, které jsou symetricky ekvivalentní, označíme  $\{100\}$ .

Obdobně jako indexy rovin určujeme i *indexy směrů*. V soustavě, kterou jsme zavedli pro určení Millerových indexů, vedeme přímkou rovnoběžnou se zvoleným směrem a procházející počátkem. Na přímce nalezneme bod, který má souřadnice rovné nejmenším celistvým násobkům velikostí základních mřížko-



Obr. 10–13

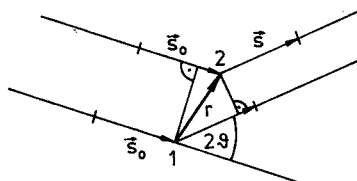


vých translací  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Tyto násobky určují index směru, který se zapisuje do hranatých závorek. Na obr. 10–13 jsou znázorněny dvě z tělesových uhlopříček kubické buňky. Tyto směry mají indexy  $[111]$  a  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . Všechny symetrické ekvivalentní směry se označují indexem ve špičatých závorkách, tedy pro kubickou soustavu znamená  $\langle 111 \rangle$  směry  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$ . Krystalové osy jsou určeny směry  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ .

### 10.5 Rentgenová strukturní analýza krystalických látek

Už v roce 1782 vyslovil Francouz R. HAÜY (1743–1822) názor, že pravidelná vnější forma krystalů je odrazem pravidelné vnitřní struktury. Při krystalizaci se však vlivem vnějších podmínek vyvíjejí vnější plochy různou rychlostí. Důsledkem pak je mnohotvárnost, jejímž příkladem může být tvar sněhových vloček, mající svůj základ v hexagonální základní buňce ledu.

Metoda umožňující objektivně studovat vnitřní strukturu krystalů byla objevena v roce 1912. Vychází z myšlenky M. von LAUE, že při průchodu záření krystalem se objeví *ohybové (difrakční) obrazce*, pokud toto záření bude mít vlnovou délku srovnatelnou se vzdálenostmi atomů v krystalové struktuře. Předpokládalo se, že takovým zářením může být, krátce předtím objevené, rentgenové záření. Tento předpoklad se ukázal jako správný. Studium difrakčních obrazců na poznaných krystalových strukturách pak umožňovalo měřit vlnové délky záření.



Obr. 10–14

Uvažujme pro jednoduchost krystalovou strukturu, ve které jsou atomy pouze v mřížkových bodech. Na elektronových obalech atomů dojde k rozptylu záření do všech směrů. Označme si jednotkovým vektorem  $\mathbf{s}_0$  směr dopadajícího záření a jednotkovým vektorem  $\mathbf{s}$  směr, který má rozptýlený paprsek šířící se do bodu, v němž rozptýlené záření detekujeme (viz obr. 10–14). Dráhový rozdíl mezi paprsky rozptýlenými v bodě 2 a 1 je roven

$$\delta = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}_0) = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0). \quad (10.5)$$

Vektor  $\mathbf{r}$  určuje vzájemnou polohu dvou mřížkových bodů. Je proto možné vyjádřit jej podle vztahu (10.3) a psát pro dráhový rozdíl

$$\delta = (n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0). \quad (10.6)$$

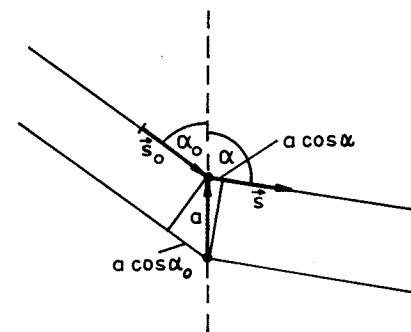
Intenzita záření ve směru  $\mathbf{s}$  bude maximální, pokud dráhový rozdíl  $\delta$  bude roven celistvému násobku vlnové délky  $\lambda$ . To lze vyjádřit podmínkou

$$[(n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}) \times (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)] = N\lambda, \quad (10.7)$$

znamená-li  $N$  celé číslo. Tento vztah musí zůstat splněn, i když změníme celá čísla  $n_1$ ,  $n_2$  a  $n_3$  o celistvé hodnoty. Čísla  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  jsou vzájemně nezávislá, a musí proto platit

$$\begin{aligned} [\mathbf{a} \times (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)] &= h\lambda, \\ [\mathbf{b} \times (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)] &= k\lambda, \\ [\mathbf{c} \times (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)] &= l\lambda. \end{aligned} \quad (10.8)$$

Celá čísla v rovnicích (10.8) jsme označili stejnými symboly jako Millerovy indexy. Ukážeme dále, že to má své odstatnění.

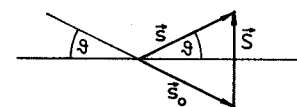


Obr. 10–15

Rovnice (10.8) jsou tak zvané *Laueho rovnice* ve vektorové formě. Každá z nich vyjadřuje podmínku maxima ohybového obrazce na jednorozměrné mřížce. Názorně je to vidět z obrázku 10–15. Uvažme-li, že vektory  $\mathbf{s}$  a  $\mathbf{s}_0$  jsou jednotkové, odpovídá první z rovnic (10.8) výraz

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda.$$

Obdobné jsou výrazy pro zbývající dvě rovnice (10.8).



Obr. 10–16

Zbývá prokázat, že má smysl psát v rovnicích (10.8) čísla totožná s Millerovými indexy mřížkových rovin. Označme rozdíl vektorů  $\mathbf{s}$  a  $\mathbf{s}_0$  jako vektor  $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ . Protože vektory  $\mathbf{s}$  a  $\mathbf{s}_0$  jsou jednotkové, tvoří vektory  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{s}_0$ ,  $\mathbf{s}$  rovnoramenný trojúhelník (viz obr. 10–16) a vektor  $\mathbf{S}$  má velikost  $s = 2 \sin \varphi$ . Směr vektoru  $\mathbf{S}$  je možno určit z rovnice (10.8). Pokud je některé z čísel  $h$ ,  $k$ ,

$l$  nulové, je vektor  $\mathbf{S}$  kolmý k příslušné základní translaci. Jsou-li nenulová, vydělíme každým z nich příslušnou rovnicí. Dvojice rovnic odečteme a dostaneme například vztahy

$$\left[ \left( \frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k} \right) \times \mathbf{S} \right] = 0,$$

$$\left[ \left( \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) \times \mathbf{S} \right] = 0.$$

Protože vektory v závorkách jsou obecně nenulové, musí být kolmé k vektoru  $\mathbf{S}$ . Z toho, jak jsme zaváděli Millerovy indexy, však plyne, že vektory v závorkách jsou rovnoběžné s rovinami  $(hkl)$ . Vektor  $\mathbf{S}$  proto musí být kolmý k těmto rovinám. Kolmá vzdálenost roviny určené body  $(a/h, 0, 0)$ ;  $(0, b/k, 0)$ ;  $(0, 0, c/l)$  od počátku v soustavě určené vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  je mezirovinná vzdálenost  $d$  rovin  $(hkl)$ . Bude rovna skalárnímu součinu jednoho z vektorů  $\mathbf{a}/h$ ,  $\mathbf{b}/k$ ,  $\mathbf{c}/l$  s vektorem  $\mathbf{S}$ , kolmým k této rovině. Tedy bude například platit

$$d = \frac{(\mathbf{a}/h \cdot \mathbf{S})}{S} = \frac{\lambda}{S} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}. \quad (10.9)$$

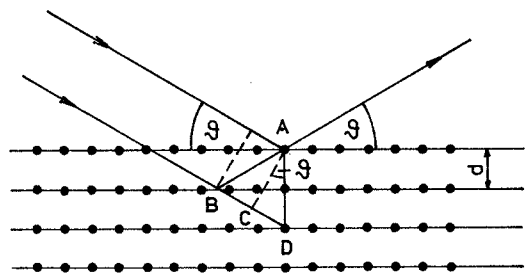
Paprsky difraktované od dvou rovnoběžných rovin, jejichž mezirovinná vzdálenost  $d$  splňuje vztah (10.9), budou mít stejnou fázi. Stejně tak i paprsky přicházející od soustavy rovnoběžných rovin vzdálených o celistvý násobek  $n$  mezirovinné vzdálenosti.

Podmínka

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (10.10)$$

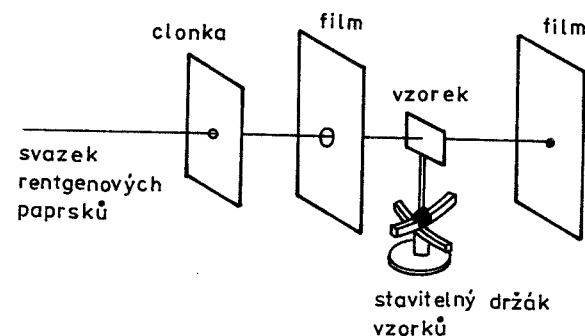
se nazývá *Braggova rovnice*.

Směr  $\mathbf{S}$  je kolmý k rovinám  $(hkl)$ , zároveň však je kolmý (viz obr. 10-16) i k rovině  $m$  půlící úhel mezi dopadajícím  $\mathbf{s}_0$  a difraktovaným  $\mathbf{s}$  paprskem. Znamená to, že maximum difraktovaného záření dostaneme ve směru, který splňuje zákon odrazu.

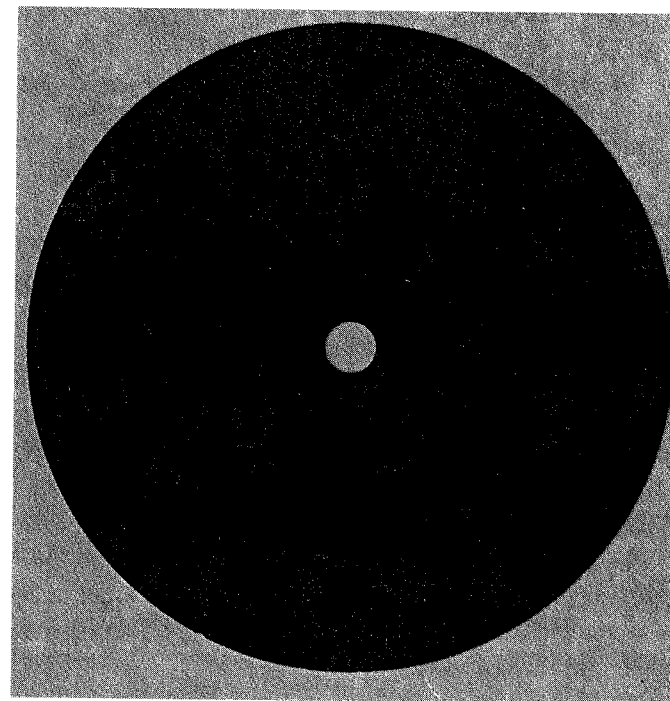


Obr. 10-17

Z představy o odrazu záření na rovinách protažených mřížkovými body dostali jednodušší cestou podmínku (10.10) angličtí fyzici, otec a syn Braggovi, v roce 1913. Podmínky snadno získáme z obr. 10-17. Protože  $|AB| = |BD|$ , je dráhový rozdíl  $\delta = |CD|$ . Tato úsečka je odvěsnou protilehlou k úhlu  $\vartheta$  v trojúhelníku  $ACD$ , takže  $\delta = 2d \sin \vartheta$ . Vztah (10.10) pak vyjadřuje, že dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky. Roviny proložené mřížkovými body se chovají jako polopropustná zrcadla a vzájemně interferují paprsky „odražené“ od posunutých rovin. Splňuje-li mezirovinná vzdálenost  $d$  vztah (10.10), jsou difraktované paprsky ve fázi, je-li úhel „odrazu“ od roviny roven úhlu „dopadu“  $\vartheta$ . Číslo  $n$  pak určuje řád interference. Difrakční maximum



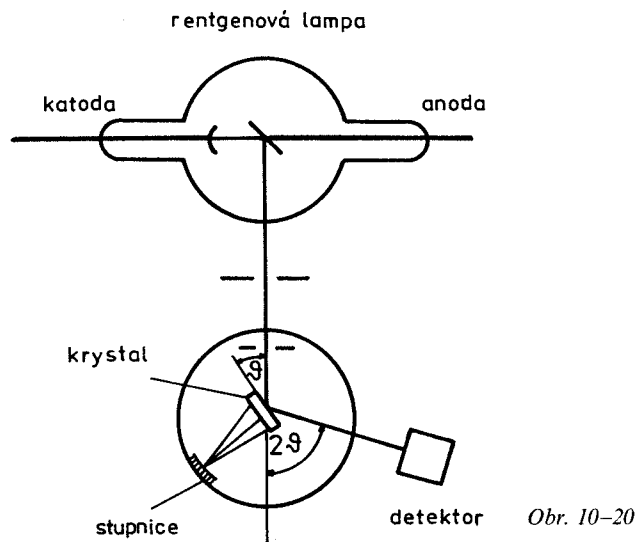
Obr. 10-18



Obr. 10-19

1. řádu ( $n = 1$ ), od rovin (200) se ztotožní s maximem 2. řádu ( $n = 2$ ) od rovin (100), jejichž mezirovinná vzdálenost je dvojnásobná.

Podmínky (10.8) a (10.10) jsou v podstatě ekvivalentní, ze vztahů (10.8) jsme odvodili Braggovu rovnici. Při *Laueho metodě* vycházející z rovnic (10.8) je jen malá pravděpodobnost, že při monofrekvenčním záření bude krystal orientován právě tak, aby ve zvoleném směru  $\mathbf{s}$  vzniklo difrakční maximum. Používá se proto spojitého spektra a difraktovaným zářením se exponuje filmový materiál umístěný za a před vzorkem (obr. 10–18). Vznikne typický obraz (obr. 10–19) se symetrií jako má směr šíření svazku záření v krystalové struktuře. Difrakční stopy odpovídají směrům odražených paprsků, při nichž jsou pro různé vlnové délky a mezirovinné vzdálenosti splněny podmínky (10.8).

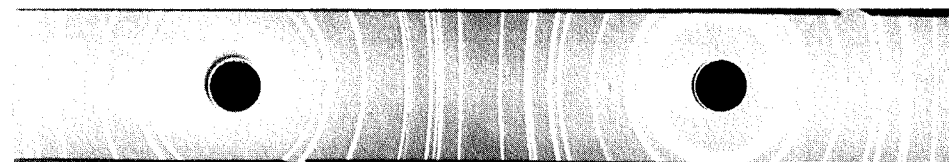
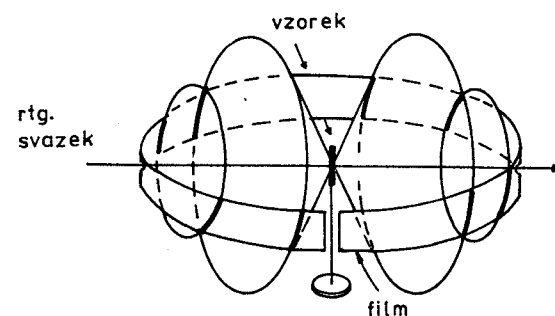


Při metodě otáčivého krystalu (obr. 10–20) se krystal ozařuje monofrekvenčním zářením. Paprsky odražené od rovin rovnoběžných s osou rotace leží ve vodorovné rovině. Jak se mění při rotaci krystalu úhel  $\vartheta$ , dopadají postupně jednotlivé difraktované svazky (viz vztah 10.10) na detektor. V moderních přístrojích je detektor napojen na počítač.

Rozšířená je metoda, kterou poprvé použili DEBYE a SCHERER. Místo monokrystalu ozařovali monofrekvenčním zářením jemně mletý krystalický prášek, který se umístí do kapiláry nebo nalepí na vlákno. Jednotlivé krystalky budou vůči směru dopadajícího záření orientovány zcela náhodně. Vzorkem se navíc otáčí, aby se dosáhlo co nejlepšího zprůměrování. Uspořádání je schématicky znázorněno na obr. 10–21.

Reflexe vznikající na jednotlivých krystalcích jsou odkloněny od směru dopadajícího paprsku o dvojnásobek úhlů, které vyhovují Braggově rovnici (10.10).

Vzhledem k náhodné orientaci krystalků budou paprsky reflektované jedním souborem rovin vyplňovat kuželovou plochu o vrcholovém úhlu  $4\vartheta$ . Průsečnice těchto ploch s válcovou plochou filmu se zobrazí na filmu (viz obr. 10–22).



Jedny z prvních materiálů, které byly zkoumány metodami rentgenové strukturální analýzy, byly krystaly chloridu sodného NaCl a chloridu draselného KCl. Z vnějšího tvaru krystalů a anizotropie fyzikálních vlastností (štěpnosti), bylo možno usoudit, že se jedná o látky krystalizující v kubické soustavě. Nebylo však možno určit, zda se jedná o prostou plošně nebo prostorově centrovanou elementární buňku. Navíc nebyly známy ani vlnové délky použitého rentgenového záření.

Mezirovinná vzdálenost v kubické soustavě je určena výrazem (10.4). Po dosazení do Braggovy rovnice (10.10) a umocnění dostaneme výraz

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (10.11)$$

Čísla  $h, k, l$  jsou Millerovy indexy rovin ( $hkl$ ), která mohou být (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221), atd. Součty  $h^2 + k^2 + l^2$  nabývají hodnot přirozených čísel s výjimkou čísel 7, 15, 23 a dalších. Předpokládejme, že byla metodou otáčivého krystalu (obr. 10–20) zjištěna závislost intenzity reflektovaného záření na úhlu  $\vartheta$ . Při vynesení intenzity v závislosti na veličině  $\sin^2 \vartheta$  by-

chom mohli očekávat ekvidistantně rozložená maxima, přičemž sedmé, patnácté atd. by mělo chybět. Tato všechna maxima získáme pro prostou kubickou mřížku.

Tabulka 10–2 Difrakční maxima v kubických strukturách

Difrakční index	100	110	111	200	210	211
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6
prostá	+	+	+	+	+	+
prostorově centrována	–	+	–	+	–	+
plošně centrována	–	–	+	+	–	–
NaCl	–	–	+	+	–	–
KCl	–	–	–	+	–	–

V tabulce 10–2 uvádíme přehledně, která z prvních šesti difrakčních maxim by měla být pozorována pro kubické mřížky, jejichž mřížkové body jsou osazeny stejnými atomy. Zároveň v tabulce vyznačíme, která maxima byla skutečně naměřena pro krystaly NaCl a KCl. Znaménkem plus označujeme pozitivní výsledek, minus znamená, že k difrakci nedochází.

Avšak např. maximum s difrakčním indexem 200 není pro prostou kubickou mřížku způsobeno difrakcí od rovin (200). V této mřížce není totiž každá druhá z rovin (200) obsazena atomy. Difrakčním indexem 200 je označeno maximum 2. řádu od rovin (100). Toto maximum se však objeví v těch místech, kde by se pozorovalo difrakční maximum 1. řádu od obsazených rovin (200).

V prostorově centrované kubické mřížce podle obr. 10–12 jsou všechny roviny (200) stejně obsazeny; pouze polohy atomů v sousedních rovinách jsou vzájemně posunuty. Jsou-li paprsky difraktované od rovin (100) ve fázi, jsou paprsky difraktované od mezilehlých rovin (ze soustavy rovin (200)) opožděny právě o polovinu vlnové délky a v prostorově centrované mřížce bude chybět prvé maximum. Z obdobných důvodů vymizí i řada dalších maxim tak, jak je uvedeno v tabulce 10–2.

Maxima pozorovaná u NaCl odpovídají plošně centrované kubické mřížce, chybí první, druhé, páté a šesté maximum. Poněkud překvapivý je výsledek získaný pro chlorid draselný KCl, ovšem jen do té chvíle, než si uvědomíme, že ionty  $K^+$  a  $Cl^-$  mají oba po 18 elektronech. Při difrakci rentgenového záření se chovají naprosto stejně a krystal se při interakci s tímto zářením jeví jako by jeho struktura byla poskládaná ze stejných částic. Chová se jako by jeho buňka měla poloviční mřížkovou konstantu.

U krystalu NaCl mají ionty sodíku  $Na^+$  pouze 10 elektronů. Roviny (100) a (110) jsou stejně obsazeny ionty  $Na^+$  i  $Cl^-$ , v rovinách (111) je jen jeden typ iontů, buď  $Na^+$ , nebo  $Cl^-$ . Difraktovaný paprsek od mezilehlých rovin obsazených ionty druhého typu má sice opačnou fázi než paprsek difraktovaný rovinami (111), ovšem nemá stejnou intenzitu. Dojde pouze k částečnému interferenčnímu zeslabení. Difrakční maximum od rovin (111) se u NaCl objeví, i když podstatně slabší, než jiná maxima.

Předchozí text je ukázkou úvah, které vedly ke stanovení krystalové struktury rentgenovou strukturní analýzou. Přitom se jednalo o jedny z nejjednodušších krystalových struktur. Snad dokážeme ocenit, jaké ohromné úsilí a důvtip bylo třeba ke stanovení tak komplikované pravidelné struktury, jakou představují třeba molekuly deoxyribonukleových kyselin DNA.

Vraťme se ještě jednou ke struktuře chloridu sodného. Již jsme poznamenali, že v době prvních pokusů o stanovení krystalové struktury nebyla známa vlnová délka rentgenového záření. Jakmile však známe přesně krystalovou strukturu, můžeme zpětně určit ze vztahu (10.10) vlnovou délku záření. Molární objem NaCl je za normálních podmínek  $V_m = 27,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . To můžeme stanovit z molární hmotnosti a hustoty chloridu sodného. Na každou elementární buňku připadají čtyři dvojice iontů  $Na^+$  a  $Cl^-$ . Na jednu dvojici iontů připadá objem rovný podílu molárního objemu a Avogadrovy konstanty. Objem elementární buňky tedy bude

$$V_e = 4 \cdot \frac{27,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 179,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Protože elementární buňka je krychle, je objem  $V_e$  roven třetí mocnině délky hrany elementární buňky,  $V_e = a^3$ , nebo jinými slovy řečeno, třetí mocnině mřížkové konstanty  $a$ . Mezirovinná vzdálenost rovin (200) je podle vztahu (10.4) rovna  $a/2 = 0,282 \text{ nm}$ . Změříme-li difrakční úhel  $\theta$ , můžeme ze vztahu (10.10) spočítat vlnovou délku.

Ke studiu krystalové struktury se v současné době používá i difrakce elektronů a neutronů. Elektrony interagují stejně jako rentgenové záření s elektronovým obalem. Difrakce neutronů je však určena interakcí s jádry atomů, nebo interakcí magnetických momentů neutronů a atomů.

## 10.6 Vazby v krystalech

V pevných látkách samozřejmě vždy působí mezimolekulové síly o nichž jsme psali v článku 7.5. Mluví se o nich jako o van der Waalových silách, protože jejich velikost má vliv na hodnotu parametru  $a$  ve stavové rovnici (7.2). Tyto síly jsou relativně slabé a rychle se zmenšují se vzdáleností  $r$  atomů nebo molekul (úměrně  $r^{-7}$ ). Dominantně se uplatňují pouze v krystalech, ve kterých se neuplatňují jiné daleko větší vazbové síly (viz dále). Jedná se většinou o látky, které jsou za normálních podmínek v plynném stavu, jako vzácné plyny Ne, Ar, Kr . . . . nebo  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  atd. Krystalizují zpravidla v kubické (plošně centrované) nebo hexagonální soustavě a říká se jim molekulové krystaly. Takovéto krystaly vytváří i uhlovodíky. Je-li jejich relativní molekulová hmotnost dostatečně velká, jako u parafinů, mohou být v pevném skupenství i za pokojové teploty. S rostou-

ci relativní molekulovou hmotností se však zmenšuje rychlost krystalizace, neboť delší molekuly se obtížněji seřazují do pravidelného uspořádání.

Velikost vazebných sil se charakterizuje *vazebnou energií*, což je práce potřebná na přeměnu krystalů na izolované molekuly. Vazebná energie určuje teplotu

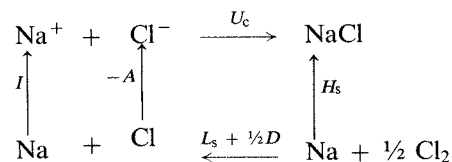
Tabulka 10-3 Vazebná energie krystalů

Vazba	Příklad	Vazebná energie (kJ · mol <sup>-1</sup> )	Poznámka
Van der Waalsova	Ne	1,9	snadno deformovatelné izolanty s nízkým bodem tání
Kovalentní	Si	223	tvrdé, těžko tavitelné izolanty nebo polovodiče
Iontová	KCl	440	iontová vodivost při vyšších teplotách
Kovová	Ag	181	vodiče
Vodíková	H <sub>2</sub> O (led)	30	

a skupenské teplo tání. Van der Waalsovy síly jsou relativně slabé, proto je malá i jejich vazebná energie, řádově jednotky kJ · mol<sup>-1</sup> (viz tab. 10-3). Molekulové krystaly jsou proto extrémně měkké a mají nízký bod tání.

V předchozích člancích jsme jako příklad krystalové struktury uváděli nejčastěji chlorid sodný (viz např. obr. 10-6). Krystal je vytvořen pravidelným rozložením iontů Na<sup>+</sup> a Cl<sup>-</sup>. Mezi těmito ionty působí kromě van der Waalsových sil i elektrostatické přitažlivé a odpudivé síly. Tyto elektrostatické síly jsou řádově větší než van der Waalsovy síly. Přitažlivé síly mezi kladnými a zápornými ionty vytváří *iontové vazby*, které jsou dominantní v iontových krystalech.

Energetickou bilanci dat získaných experimentálně lze provést pomocí *Bornova-Haberova cyklu*



Příkladem je opět chlorid sodný. Veličiny jsou vztaženy vždy na 1 mol a znamenají

- $I$  – energie potřebná k ionizaci atomů (ionizační potenciál),
- $A$  – energie uvolněná při vytvoření záporných iontů (elektronová afinita),
- $L_s$  – molární skupenské teplo sublimační,
- $D$  – disociační energie, např.  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$ ,
- $H_s$  – energie uvolněná při slučování (slučovací entalpie),
- $U_c$  – mřížková energie.

Mřížková energie je rovna teplu přijatému od iontů při tvorbě krystalu. Takto definovaná mřížková energie má zápornou hodnotu. Teplo uvolněné při krystalizaci je kladné. Mřížkovou energii lze vypočítat tak, že pro všechny dvojice iontů látky daného látkového množství  $n$  sečteme příspěvky potenciálních energií přitažlivých a odpudivých sil

$$nU_c = \sum_{ij} \left( \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + b e^{-cr_{ij}} \right). \quad (10.12)$$

První člen na pravé straně představuje coulombovskou energii interakce nábojů  $q_i, q_j$  mezi nimiž je vzdálenost  $r_{ij}$ , druhý popisuje energii odpudivých sil při překryvu elektronových obalů iontů,  $b$  a  $c$  jsou parametry určitelné z rovnovážných vzdáleností iontů a stlačitelnosti krystalu. Podrobný výpočet mřížkové energie podle (10.12) není zcela jednoduchý, a proto jej nebudeme provádět. V posledním sloupci tabulky 10-4 uvádíme hodnoty vypočítané podle (10.12)

Tabulka 10-4 Energetická bilance podle Bornova-Haberova cyklu. Energie jsou uváděny v kJ · mol<sup>-1</sup>

Krystal	$I$	$A$	$H_s$	$L_s$	$D$	$U_c$	$U$
NaCl	490	344	-414	109	226	-779	-795
NaI	490	297	-332	109	142	-695	-715
KCl	414	347	-435	88	226	-674	-724
KI	414	297	-356	88	142	-632	-665

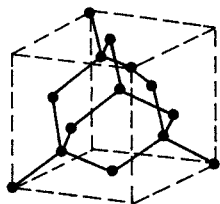
pro řadu krystalů. Lze je srovnat s experimentálními daty zjištěnými podle Bornova-Haberova cyklu, kdy platí pro 1 mol

$$U_c = H_s - L_s - \frac{1}{2}D - J + A. \quad (10.13)$$

Takto určená data jsou uvedena v předposledním sloupci tabulky.

Iontové krystaly vytváří především alkalické kovy (NaCl, LiF, KBr, AgBr, RbF, KCl). Typickou elementární buňkou je plošně centrovaná kubická buňka. Iontové krystaly jsou poměrně tvrdé a snadno se štípaají podél rovin (100).

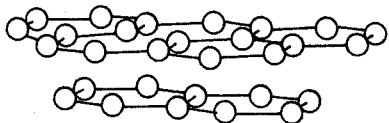
Při iontové vazbě dochází k předání elektronu od jednoho atomu k druhému. Nastává však i případ, že sousední atomy si vzájemně sdílejí elektrony. To je běžný případ chemické (kovalentní) vazby v molekulách. Tato vazba je směrová, největší hustota elektronů je ve směru sousedních vázaných atomů. Počet vazeb, které může vytvářet jeden atom, je dán jeho mocenstvím. Krystaly tvořené těmito vazbami se nazývají *kovalentní*.



Obr. 10–23

Uhlík je čtyřmocný, může proto vytvářet např. složitou prostorovou strukturu diamantu (obr. 10–23). Každý atom uhlíku je vázán se čtyřmi nejbližšími atomy. Úhel mezi vazbami je tetraedrický ( $\sim 109^\circ$ ). Krystal vytváří vlastně jedna uhlíková makromolekula, z čehož plyne obrovská tvrdost materiálu. Obdobnou strukturu mají i germanium a křemík, které jsou základními materiály pro mikroelektronické prvky.

Uhlík častěji krystalizuje jako grafit v hexagonální soustavě. Každý atom uhlíku je vázán se třemi sousedními atomy ležícími v rovině (viz obr. 10–24). Podobně jsou uhlíky vázány v aromatických molekulách. Uvnitř každé vrstvy



Obr. 10–24

uhlíku působí silné kovalentní vazby. Jednotlivé vrstvy jsou navzájem vázány jen slabými van der Waalsovými silami. Tyto vrstvy jsou od sebe snadno oddělitelné, krystal se otírá.

Dvojmocné atomy mohou vytvářet pouze neprovázané řetězce procházející celým krystalem (Se, Te) nebo uzavřené kruhy (síra S). Tyto útvary jsou pak navzájem vázány jen slabými mezimolekulovými silami.

Atomy v krystalech kovů jsou též vázány v podstatě kovalentními vazbami. Každý atom kovů sdílí některé ze svých valenčních elektronů se sousedními atomy. Počet elektronů ve valenční sféře však převyšuje počet elektronů potřebných k vytvoření vazeb. Přebytečné elektrony se chovají jako volné. Chování těchto elektronů v mnohém připomíná chování plynu, mluví se proto o nich jako o elektronovém plynu. Na rozdíl od kovalentních krystalů jsou kovové krystaly v důsledku existence elektronového plynu dobře tepelně i elektricky vodivé.

Tento typ vazby se nazývá *kovová vazba*. Kovy krystalizují zpravidla v soustavě kubické nebo hexagonální.

Vodíkový atom může vytvořit kovalentní vazbu jen s jediným atomem. V interakci se silně elektronegativními prvky, jako je dusík, kyslík, fluor, ztrácí atom vodíku elektron a zůstává z něj kladně nabitý proton. Pro svůj nepatrný rozměr je pak proton obklopen dvěma zápornými ionty, které svými elektronovými obaly brání přitahování dalších iontů. Takováto vazba je zvláštním případem iontové vazby a říká se jí *vodíková vazba*. Uplatňuje se například při vytváření struktury ledu nebo v biologicky zajímavých materiálech. V deoxyribonukleových kyselinách DNA je dvojice šroubovicových pásů vytvořená cukernými a fosfátovými jednotkami propojena příčnými purinovými a pyrimidinovými bázemi. Vazbu mezi bázemi zprostředkují právě vodíkové vazby. Protože jsou vodíkové vazby poměrně slabé, mohou se v nich šroubovice rozpojit, což umožňuje replikaci (proces množování základního genetického materiálu) molekul.

Uvedli jsme stručný přehled vazeb, které se mohou realizovat v molekulách i krystalech. Vynechali jsme však jednu podstatnou otázku: Jaká je příčina předávání nebo sdílení elektronů mezi atomy? Vysvětlení je založeno na představách a výsledcích kvantové mechaniky a zde se musíme spokojit s tím, že atomy mají tendenci předávat si valenční elektrony.

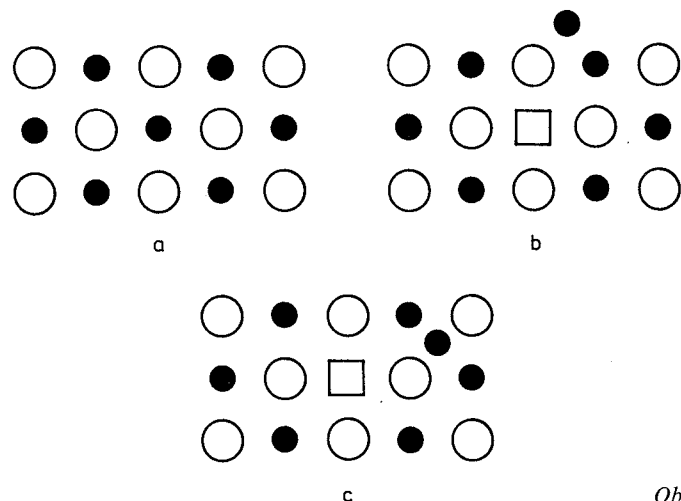
Velmi často se setkáváme s tím, že vazby nejsou vyhraněně jednoho typu. Uvedli jsme již případ kombinace van der Waalsových a kovalentních vazeb u grafitu. Kombinují se i ostatní typy vazeb, kovalentní s iontovými, kovovými či vodíkovými nebo kovové a iontové apod. V řadě případů je složité přesně analyzovat všechny typy vzájemného působení.

## 10.7 Poruchy krystalové mřížky

Dosud jsme se zabývali popisem ideální krystalové struktury. V reálném krystalu však vždy existuje mnoho odchylek od zcela pravidelného rozložení atomů či iontů. Mluví se o poruchách krystalové mřížky. Počet poruch je závislý na podmínkách vzniku krystalu, čistotě výchozího materiálu, historii tepelného či mechanického zpracování, na případném ozáření rentgenovým či jaderným zářením atd. V závislosti na této historii může být relativní počet poruch menší než  $10^{-6}$  (např. monokrystal křemíku) nebo srovnatelný s počtem regulárně obsazených míst (slitiny).

Poruchy krystalové mřížky podstatným způsobem ovlivňují fyzikální vlastnosti krystalů. Počet a typ poruch určuje hodnoty nejrůznějších materiálových veličin, především mechanických, elektrických a optických, ale i řady dalších, jako je například difúzní součinitel. Základními typy poruch jsou poruchy bodové a čárové (dislokace).

Nejjednodušší bodovou poruchou je *vakance*, čímž se rozumí, že chybí atom (ion) v místě, které by mělo být obsazeno v ideální krystalové struktuře. Na obrázku 10–25b, c je místo s chybějícím atomem vyznačeno čtverečkem. Chybějící atom se může přesunout buď na povrch krystalu, nebo zůstat uvnitř krystalu, ovšem v poloze, která není normálně atomem obsazena (intersticiální poloha). V prvním případě se mluví o *Schottkyho poruše* (obr. 10–25b), v druhém o *Frenkelově poruše* (obr. 10–25c).



Obr. 10–25

Počet bodových poruch můžeme stanovit následující úvahou. Vytvořením poruch vzroste neuspořádanost, a tím i entropie. Vyjdeme z toho, že v systému, který nekoná práci a je udržován v rovnovážném stavu při konstantním tlaku a teplotě, dosahuje volná energie minima. Znamená to, že

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_{p,T} = 0, \quad \text{přičemž} \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S. \quad (10.14)$$

Veličina  $\Delta U$  je změna vnitřní energie potřebná k vytvoření  $n$  poruch. Je-li vzrůst energie připadající na vytvoření jedné poruchy roven  $\varepsilon$ , bude  $\Delta U = n\varepsilon$ . Zároveň se vzrůstem počtu poruch roste i entropie. Její změnu můžeme spočítat, vyjdeme-li ze vztahu (5.58)

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \left\{ \frac{N!}{(N-n)! n!} \right\}. \quad (10.15)$$

Termodynamická pravděpodobnost  $W$  znamená počet způsobů, jakým můžeme do celkového počtu  $N$  mřížkových poloh rozdělit  $n$  poruch. Tento výběr můžeme provést  $W = N!/(N-n)! n!$  způsoby.

Změnu volné energie při vytvoření  $n$  poruch pak můžeme vyjádřit vztahem

$$\Delta F = n\varepsilon - kT \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}. \quad (10.16)$$

Při dalších úpravách pak použijeme přibližného vzorce  $\ln x! = x \ln x - x$  (viz (5.54)). Z podmínky (10.14) dostaneme, že v rovnováze musí platit

$$\ln \left( \frac{n}{N-n} \right) = \frac{\varepsilon}{kT} \quad (10.17)$$

Pro  $n \ll N$  pak dostaneme

$$\frac{n}{N} = e^{-\varepsilon/kT} \quad (10.18)$$

Energie potřebná k vytvoření jedné vakance bývá řádově 1 eV ( $\sim 1,6 \cdot 10^{-19}$  J). Číselně pak vychází, že při teplotě  $\sim 1000$  K je relativní počet vakancí  $n/N \sim 10^{-5}$ .

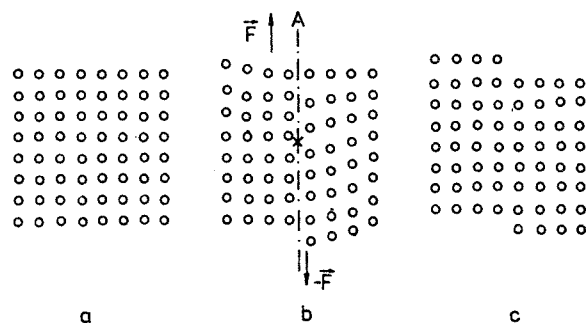
Počet poruch je exponenciálně závislý na teplotě. Podstatné je, při jaké teplotě látka krystalizuje. Ochlazením vytvořeného krystalu se zpravidla zachová původní počet vakancí, neboť pohyb atomů uvnitř pevné látky je málo pravděpodobný a prázdná místa se jen pomalu zaplňují. Vakance se však mohou relativně snadno pohybovat. Je daleko pravděpodobnější posuv sousedního atomu do místa vakance, než přímá výměna dvou atomů na obsazených místech. V podstatě stejný efekt je příčinou zvýšení difúzního součinitele v krystalech vůči hodnotě stanovené bez přihlídnutí k existenci vakancí.

Bodové poruchy vytvářejí též chemické příměsi, a to jak atomů, které vytvářejí hmotnou bázi krystalu, tak i jiných prvků. Tyto atomy mohou nahrazovat jiné atomy hmotné báze krystalu nebo, zejména jde-li o menší atomy, usazují se v intersticiálních polohách. Definované přidávání příměsí vhodných prvků do krystalů polovodičů, jako je germanium nebo křemík, je základem technologie výroby polovodičových prvků.

Pravidelnost krystalického uspořádání je porušena nejen bodovými poruchami, ale i poruchami čárovými, které se nazývají *dislokace*. V zásadě se rozlišují dva typy dislokací, *hranové a šroubové*. Vysvětlují se jimi především plastické mechanické vlastnosti krystalů.

Na obr. 10–26 je schématicky znázorněn posuv uzlových bodů dvourozměrné mřížky při deformaci smykem silami, jejichž směr je na obr. 10–26b naznačen šipkami. Pravá část krystalu se pohybuje působením sil směrem dolů, levá nahoru. Napravo od bodu čerchovaně vyznačené čáry A na obr. 10–26b jsou vzdálenosti uzlových bodů větší než nalevo. Odhlédneme-li od posledního řádku

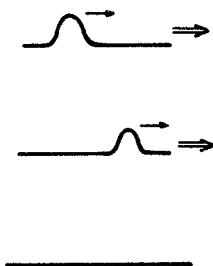
bodů vpravo dole (v nekonečně velkém krystalu není tvar povrchu podstatný), vypadá situace tak, jako kdybychom vlevo od čáry A přidali jednu řadu uzlových bodů. V nekonečně velkém ideálním krystalu by tomu odpovídalo přidání celé poloviny vyplněné uzlovými body.



Obr. 10-26

Popsaná dislokace se nazývá *hranová*. V trojrozměrném případě by byla určena *dislokační čarou* určenou okrajem poloviny. V nákrese na obr. 10-26b by dislokační čára procházela bodem označeným křížkem a byla kolmá na rovinu papíru. V reálném krystalu má vložená plocha vyplněná přidávanými uzlovými body konečnou velikost. Dislokační čára sleduje okraj této plochy.

Při deformaci vzorku se dislokační čára zpravidla pohybuje v takzvané *skluzové rovině* od jednoho okraje vzorku k druhému. V příkladě znázorněném na obr.



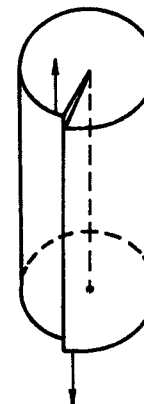
Obr. 10-27

10-26 by se dislokační čára pohybovala od spodního okraje k hornímu. Pohyb dislokace je možno si představit jako pohyb záhybu na koberci (viz obr. 10-27). Dosáhne-li hranová dislokace druhého okraje krystalu, obnoví se ideální krystalová struktura uvnitř krystalu (viz obr. 10-26c). Dislokace zmizí a materiál zůstane trvale (plasticky) deformován.

Druhým typem dislokací je *šroubová dislokace*. Vytvoří se opět při deformaci smykem. U hranové dislokace je dislokační čára kolmá na směr působících sil, u šroubové je dislokační čára rovnoběžná s působícími silami. Vytvoří se, deformují-li se krystalové roviny do šroubovicových ploch. Vznikne útvar po-

dobný vývrtce. Osa vývrtky odpovídá dislokační čáře. Vznik šroubové dislokace můžeme demonstrovat na nákrese z obr. 10-28.

Vzorek krystalu je deformován silami znázorněnými šipkami. Jestliže se posunou deformované části alespoň o jednu mezirovinnou vzdálenost, vytvoří se šroubová dislokace.

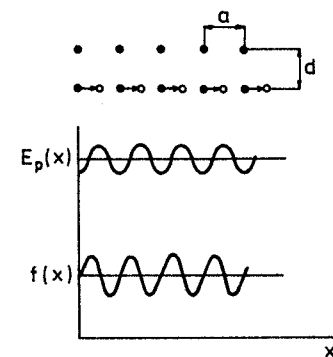


Obr. 10-28

Hranová a šroubová dislokace jsou základní typy čarových poruch. Z nich lze konstruovat jakékoliv jiné dislokace. Hustota dislokací se udává jako počet dislokačních čar protínajících plochu jednotkového obsahu. Nejmenší hustota dislokací může být řádově  $10^6 \text{ m}^{-2}$ , v deformovaných krystalech kovů je však až o deset řádů větší ( $\sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ).

## 10.8 Mechanické vlastnosti krystalů

Pro ideální krystalovou mřížku je možno teoreticky vypočítat hodnoty makroskopických veličin, které určují mechanické vlastnosti. Takovými veličinami jsou např. moduly pružnosti v tahu a ve smyku, kritické skluzové napětí a řada



Obr. 10-29



dalších. Výpočty vycházející z velikosti meziatomových sil a zcela pravidelného uspořádání krystalové mřížky vedou však k hodnotám o několik řádů větším, než jsou hodnoty experimentálně zjištěné. Řádový rozdíl teoretických a naměřených hodnot se vysvětluje existencí dislokací.

Vyjděme nejprve z ideální krystalové struktury. V horní části obr. 10–29 jsou plnými kroužky schématicky zakresleny dvě řady atomů z ideální dvourozměrné mřížky. V neporušené mřížce jsou atomy rozloženy v místech, ve kterých je jejich potenciální energie minimální. Krystalovému uspořádání totiž přísluší menší energie než amorfniému stavu. Posunuje-li se jedna řada atomů vůči druhé, bude se vnitřní potenciální energie mřížky  $E_p(x)$  periodicky měnit. V nejjednodušším případě můžeme tuto závislost popsat funkcí

$$E_p(x) = -E_m \cos \frac{2\pi x}{a}. \quad (10.19)$$

Zde znamená  $E_m$  amplitudu potenciální energie,  $x$  posuv vrstev atomů vůči sobě,  $a$  vzdálenost mezi atomy ve směru skluzu (smyku).

Síla působící mezi vrstvami atomů má velikost  $f(x) = -dE_p(x)/dx$ . Bude úměrná výrazu  $\sin(2\pi x/a)$  a její průběh je nakreslen v dolní části obr. 10–29. Stejný průběh jako síla  $f(x)$  bude mít i smykové (tečné) napětí  $\sigma(x)$ , které je číselně rovno velikosti síly působící na plochu jednotkového obsahu v trojrozměrném krystalu. Závislost smykového napětí na posunu vrstev můžeme proto vyjádřit vztahem

$$\sigma(x) = \sigma_e \sin \frac{2\pi x}{a}. \quad (10.20)$$

Veličina  $\sigma_e$  je kritické skluzové napětí. Po jeho překročení zůstane vzorek trvale deformován. Hodnota  $\sigma_e$  určuje mez pružnosti.

Pro velmi malé deformace musí platit přímá úměrnost mezi (tečným) napětím  $\sigma$  a poměrným posunutím  $\gamma$ ,

$$\sigma = G\gamma = G \frac{x}{d}. \quad (10.21)$$

Veličina  $G$  je modul pružnosti ve smyku a  $d$  vzdálenost mezi vrstvami atomů.

Porovnáme-li vztahy (10.20) a (10.21) pro případ velmi malých deformací, kdy přibližně platí  $\sin(2\pi x/a) \doteq 2\pi x/a$ , dostaneme pro *kritické skluzové napětí* vztah

$$\sigma_e = \frac{Ga}{2\pi d}. \quad (10.22)$$

Protože meziatomové vzdálenosti  $a$  ve vrstvě i vzájemné vzdálenosti  $d$  vrstev jsou přibližně stejné, mělo by podle přechodního výpočtu být kritické skluzové napětí přibližně šestkrát menší než modul pružnosti ve smyku ( $\sigma_e \doteq G/6$ ). Tento odhad lze zpřesnit, uvažuje-li se skutečnosti lépe odpovídající průběh meziatomových sil. Spolu se započítáním možnosti vzniku mechanicky stabilních nových konfigurací mřížky vede teorie k hodnotě  $\sigma_e = G/30$ .

Ve skutečnosti je však u monokrystalů poměr  $G/\sigma_e$  řádově větší než předpovídá teorie. Například pro monokrystaly hliníku je modul pružnosti ve smyku  $G = 2,85 \cdot 10^{10}$  Pa (ve směru hlavní osy) a kritické skluzové napětí  $\sigma_e \doteq 4 \cdot 10^5$  Pa, takže  $G/\sigma_e \doteq 7 \cdot 10^4$ . Tento rozdíl mezi skutečnou a teoretickou pevností lze vysvětlit pouze jako důsledek přítomnosti dislokací. V článku 10.7 jsme uvedli, že dislokační čára se při působení mechanických sil může pohybovat. Tento pohyb jsme přirovnávali k pohybu záhybu na koberci (obr. 10–27). K posuvu dislokace postačí mnohem méně energie než k posuvu vrstvy atomů jako celku. Existence vhodně orientovaných dislokací podstatným způsobem ulehčuje vzájemný posun částí krystalu a zvyšuje jeho poddajnost. Při deformaci materiálu se dislokace nejen pohybují, ale zároveň se i vytváří nové.

Pohyb dislokací může být podstatně omezen příměsími přísadových prvků. Typickým příkladem může být příměs uhlíku v železe. Uhlíkatá ocel má modul pružnosti ve smyku přibližně  $8 \cdot 10^{10}$  Pa a kritické skluzové napětí  $\sim 6 \cdot 10^8$  Pa. Poměr  $G/\sigma_e \sim 130$ . Příčinou zvýšení mechanické pevnosti je příměs uhlíku. Příměsové atomy mají snahu obsadit místa s nejnižší energií. Tuto vlastnost mají místa sousedící s dislokacemi a jejich obsazení atomy příměsí způsobí zablokování pohybu dislokací. Posuv dislokace přes příměsový atom vyžaduje navíc vykonat práci srovnatelnou s prací při vytvoření Frenkelovy poruchy.

## 10.9 Tepelné vlastnosti krystalů

Na začátku této kapitoly jsme se věnovali popisu ideální krystalové struktury. V článku 10.7 jsme pak pojednali o poruchách krystalové mřížky. K úplnému popisu krystalu nyní schází provést ještě jeden krok – započítat tepelný pohyb atomů hmotné báze.

Krystalová struktura může být stabilní pouze tehdy, jsou-li atomy rozmístěny v místech, která jsou pro ně z energetického hlediska nejvýhodnější, to jest v místech, v nichž je jejich vnitřní potenciální energie minimální. Průběh potenciální energie v závislosti na poloze je obecně komplikovaný. V bezprostřední vzdálenosti od rovnovážné polohy určené vektorem  $r_0$  lze průběh potenciální energie  $E_p$  přibližně aproximovat kvadratickou závislostí na výchylce z rovnovážné polohy. Obdobný postup jsme použili v článku 5.8 při výkladu o kmitech atomu v molekule. Velikost síly působící na atom vychýlený z rovnovážné polohy je úměrná záporně vzaté derivaci potenciální energie. Bude tedy úměrná

výchylce a mít směr k rovnovážné poloze. Takováto síla je příčinou harmonických netlumených kmitů. Můžeme tedy usoudit, že atomy budou vykonávat netlumené harmonické kmity kolem rovnovážných poloh. Směr kmitů může být libovolný, takže každý atom má tři vibrační stupně volnosti.

V článku 5.8 jsme ukázali, že na každý vibrační stupeň volnosti připadá při termodynamické teplotě  $T$  v průměru energie  $kT$ . Vnitřní energie krystalu o látkovém množství 1 mol tedy bude

$$U_m = 3N_A kT = 3RT, \quad (10.23)$$

neboť součin Avogadrovy konstanty  $N_A$  a Boltzmanovy konstanty  $k$  je roven molární plynové konstantě  $R$ .

Ze vztahu (10.23) můžeme určit molární tepelnou kapacitu krystalu. Platí, že (viz čl. 5.7)

$$C_V = \left( \frac{dU_m}{dT} \right)_V = 3R = 24,94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (10.24)$$

Podle tohoto výsledku by měla být *molární tepelná kapacita* při konstantním objemu všech *krystalických látek stejná a rovná přibližně*  $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Tento závěr formulovali P. L. DULONG (Francouz, 1785–1838) a A. PETIT (Francouz, 1791–1820) na základě experimentálních pozorování již předtím než byl odvozen z kinetické teorie. Odvození Dulongova-Petitova zákona (10.24) vychází z klasické teorie. Předpokládá se, že energie vibrací atomu může nabývat libovolné hodnoty. Lze očekávat, že za podmínek, kdy se projeví kvantové jevy, tj. diskretní rozložení možných energetických stavů, budou pozorovány odchylky od vztahu (10.24). Stejně jako u plynů by odchylky měly být tím výraznější, čím nižší bude energie tepelných kmitů, čím nižší bude teplota krystalu.

Nový přístup k teorii měrných, resp. molárních tepelných kapacit zvolil EINSTEIN (1907). Předpokládal, že vzhledem k identitě atomů a jejich okolí v ideální mřížce kmitají všechny atomy se stejnou frekvencí  $f_0$ . Energie kmitajících atomů si nemusí být rovny, nemohou však být libovolné, ale mohou nabývat pouze diskretních hodnot daných rovnicí (5.45). Tuto rovnici si zde ještě jednou přepíšeme

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) hf_0, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (10.25)$$

Energie sousedních vibračních stavů se liší o  $hf_0$ . Jestliže poměr počtu  $N$  atomů v sousedních vibračních stavech s kvantovými čísly  $v$  a  $v + 1$  je dán Boltzmannovým faktorem  $\exp(-hf_0/kT) = N(v + 1)/N(v)$ , lze odvodit (viz např. [14]), že v tepelné rovnováze bude střední hodnota vibračního kvantového čísla rovna

$$\bar{v} = \frac{1}{e^{hf_0/kT} - 1}. \quad (10.26)$$

[14] Kittel, Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985, str. 141.

Vzhledem k tomu, že  $N$  oscilátorů má  $3N$  stupňů volnosti, bude vnitřní energie krystalu s  $N$  atomy rovna

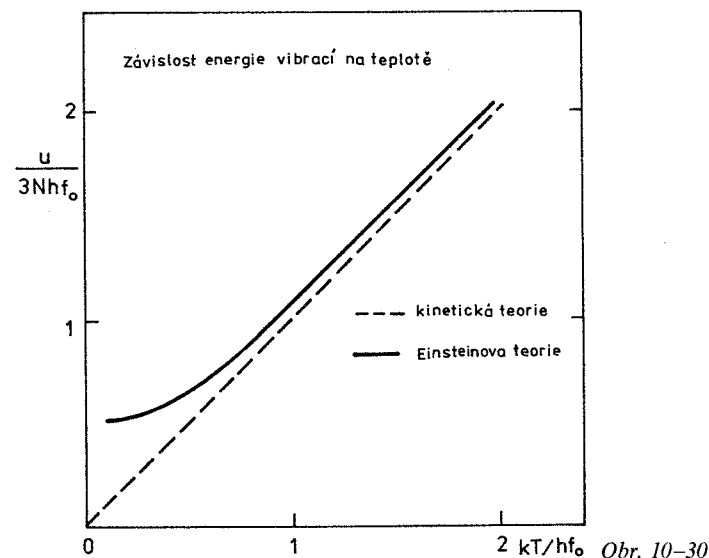
$$U = 3N\varepsilon(\bar{v}) = 3N \left[ \frac{hf_0}{2} + \frac{hf_0}{e^{hf_0/kT} - 1} \right]. \quad (10.26)$$

Energie kmitů bude nenulová i při teplotě 0 K. ( $U = 3Nhf_0/2$  pro  $T = 0$ ). S rostoucí teplotou poroste tak, jak je znázorněno plnou čarou na obr. 10–30. Čárkovaně je na tomto obrázku znázorněna závislost podle klasické kinetické teorie, kdy  $U = 3NkT$ .

Ze vztahu (10.26) pak plyne, že molární tepelná kapacita při konstantním objemu bude rovna

$$C_{mV} = \left( \frac{dU_m}{dT} \right)_V = 3N_A k \left( \frac{hf_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{hf_0/kT}}{(e^{hf_0/kT} - 1)^2}. \quad (10.27)$$

Graf této závislosti je zakreslen na obr. 10–30. V soulase se 3. termodynamickým zákonem klesá při  $T \rightarrow 0$  K molární tepelná kapacita k nule. S rostoucí teplotou se blíží k hodnotě  $C_{mV} = 3R$ , předpovězené klasickou teorií (viz vztah (10.24)).



V obrázku 10–31 jsme vyznačili pro krystaly hliníku a uhlíku (diamant) experimentálně zjištěné hodnoty molárních tepelných kapacit\*. Poloha bodů závisí na volbě hodnoty frekvence  $f_0$ . V daném

\* Na obr. 10–31 jsou vyneseny naměřené hodnoty molární tepelné kapacity  $C_{mp}$  při konstantním tlaku. Tyto hodnoty jsou lépe měřitelné než hodnoty  $C_{mV}$ . Lze ukázat, že platí vztah

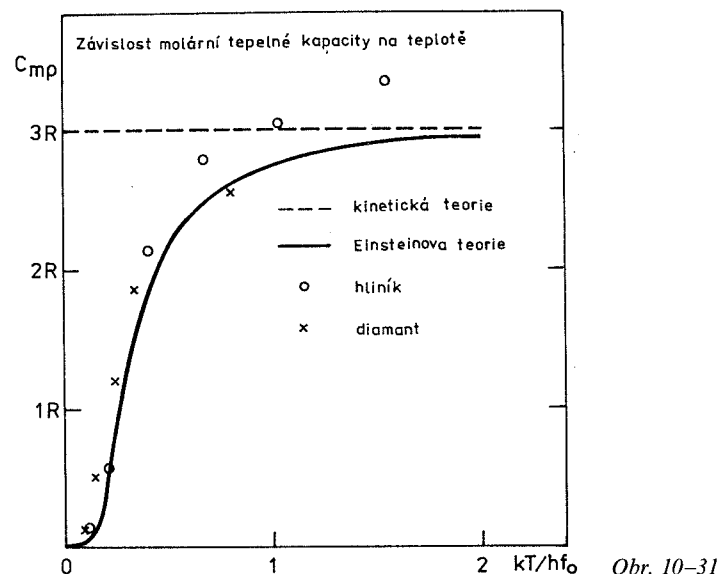
$$C_{mp} - C_{mV} = \beta^2 TV_m / \gamma,$$

kde  $\beta$  je součinitel objemové roztažnosti,  $T$  termodynamická teplota,  $V_m$  molární objem a  $\gamma$  koeficient objemové stlačitelnosti. Vzhledem k tomu, že pro pevné látky jsou typické hodnoty těchto veličin  $\beta \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $V_m \sim 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\gamma = 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ , bude při teplotě  $T \sim 100 \text{ K}$  rozdíl  $C_{mp} - C_{mV}$  řádu  $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  a je možno přibližně položit  $C_{mp} \sim C_{mV}$ .

případě jsme volili pro krystal hliníku  $f_0(\text{Al}) = 5,1 \cdot 10^{13}$  Hz a pro diamant  $f_0(\text{C}) = 2,4 \cdot 10^{14}$  Hz. Hodnotě  $kT/hf_0 = 1$  bude potom pro hliník odpovídat teplota 390 K, pro diamant 1860 K. Vyšší hodnota frekvence  $f_0(\text{C})$  než  $f_0(\text{Al})$  je v souladu s představou o pevnější vazbě atomu uhlíku v diamantové struktuře než atomů v krystalu hliníku. Velikost elastické síly, která vrací atom do rovnovážné polohy, je větší v diamantu než v hliníku.

Frekvence  $f_0$  bychom mohli zvolit tak, aby souhlas naměřených hodnot s teoretickým průběhem podle vztahu (10.27) byl poněkud lepší, než je znázorněno na obr. 10–31. Zcela uspokojivého souhlasu bychom však nedosáhli v žádném případě. Typické je, že při nízkých teplotách neklesá molární tepelná kapacita v souladu se vztahem (10.27), ale mění se úměrně třetí mocnině termodynamické teploty,  $C_{mV} \sim T^3$ .

Model, ze kterého vycházel Einstein, zůstává příliš zjednodušený. Nejpodstatnější zjednodušení bude zřejmě v tom, že výchylka určitého atomu ovlivní i výchylky sousedních atomů. Nelze tedy



pohlížet na strukturu jako na soubor  $N$  zcela nezávislých oscilátorů. Je třeba chápat atomy jako částice, které jsou vzájemně vázané a kmitají s frekvencí závislou na okamžitém stavu okolí.

V tomto smyslu zpřesnil Einsteinovu teorii DEBYE (1912). Vycházel z představy, že celková vibrační energie krystalu z  $N$  identických atomů bude rovna součtu

$$U = \sum_{j=1}^{3N} (n_j + \frac{1}{2}) hf_j. \quad (10.28)$$

Bude tedy určena kvantovými čísly  $n_j$  ( $j = 1, \dots, 3N$ ) a možnými frekvencemi kmitů  $f_j$  mřížky. Frekvence kmitů mřížky budou shora omezeny jistou maximální frekvencí  $f_m$ . Kvantum energie  $hf_j$  elastických mechanických vln se nazývá fonon. Zavedení tohoto pojmu má podobný význam jako má foton v případě elektromagnetických vln.

Velikost rychlosti  $v$  elastických vln v pevných látkách je řádově  $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Nejkratší vlnová délka

může být srovnatelná s meziatomovou vzdáleností, která je řádově  $d \sim 10^{-10} \text{ m}$ . Z tohoto odhadu vyplývá pro maximální frekvenci fononů hodnota

$$f_m = \frac{v}{d} \approx 10^{13} \text{ Hz}.$$

Je to hodnota souhlasící řádově s frekvencí  $f_0$  používanou v Einsteinově vztahu (10.27).

Maximální energie fononu může být  $hf_m$ . Porovnáním této energie s energií tepelných kmitů  $kT$  můžeme stanovit takzvanou Debyeovu teplotu  $T_D$ ,

$$T_D = \frac{hf_m}{k}.$$

Debyeova teplota, právě tak jako maximální frekvence elastických kmitů mřížky, je charakteristická pro danou látku. Pro řadu materiálů uvádíme hodnoty těchto veličin v tabulce 10–5.

Tabulka 10–5 Debyeovy teploty některých látek

Látka	Debyeova teplota (K)	Látka	Debyeova teplota (K)
draslík	98	diamant	$\sim 2000$
hliník	380	grafit	$\sim 400$
křemík	700	železo	400
měď	310	chlorid draselný	230
stříbro	220	chlorid sodný	321

Energie vibračních pohybů atomu je určena principiálně výrazem (10.28). Není však jednoduché vypočítat hodnotu tohoto součtu. Na základě dynamiky krystalové mřížky je nutno stanovit, jaké frekvence a s jakou četností se mohou vybudit. Výpočet vede na integrální vztah, viz např. [8]. Molární tepelnou kapacitu nelze obecně vyjádřit elementárními funkcemi. Teplotní závislost molární tepelné kapacity je udávána tabelárně pod názvem Debyeova funkce. Analytickými výrazy se vyjadřují pouze aproximativní vztahy platné s vyhovující přesností pro relativně nízké a vysoké teploty vzhledem k Debyeově teplotě. Pro vysoké teploty  $T \gg T_D$  konverguje Debyeova funkce, která má průběh podobný jako funkce (10.27), opět k hodnotě  $3RT$ , plynoucí z klasické teorie. Pro teploty podstatně nižší než je Debyeova teplota  $T_D$  platí přibližný vztah

$$C_{mV} = \frac{1}{2} \pi^4 R (T/T_D)^3. \quad (10.29)$$

[8] Odvození výrazu pro energii vibračního pohybu mřížky je uvedeno např. v knize Kvasnica, J.: Statistická fyzika, Academia, Praha 1983.

Úměrnost molární tepelné kapacity  $C_{mV} \sim T^3$  je v podstatně lepší shodě s experimentálními daty, než tomu je u Einsteinova vztahu (10.27). Z měření molárních tepelných kapacit při nízkých teplotách se zpravidla určuje Debyeova teplota.

Ovšem ani Debyeův model neodpovídá zcela realitě. Z měření rentgenové a neutronové difrakce se prokázalo, že skutečná frekvenční spektra elastických vln se liší od průběhu uvažovaného v Debyeově teorii. Další zpřesnění bylo podmíněno hlubším teoretickým zpracováním kolektivního dynamického stavu krystalu. Je nutno respektovat skutečné rozložení atomů a jejich vzájemné silové působení.

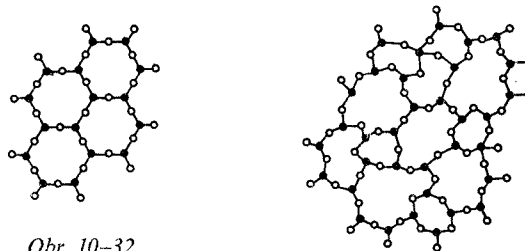
### 10.10. Skla

Jak jsme uvedli v článku 10.1, řada látek přejde při ochlazování kapaliny do skelného stavu. Tento přechod nevykazuje na rozdíl od krystalizace nespojitou změnu fyzikálních vlastností. Přechod do skelného stavu lze realizovat též u typicky krystalických látek, jako jsou např. kovy. Ochlazení taveniny musí však být dostatečně rychlé, aby nevznikly zárodky krystalické fáze. V praxi lze dosáhnout rychlosti ochlazování řádově  $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  litím roztavené látky na rotující chladnou podložku. Touto technologií se připravují kovová skla, která se svými fyzikálními vlastnostmi liší od krystalických kovů. Mají vysokou tuhost, pevnost a houževnatost, prakticky nekorodují, liší se též elektrickými a magnetickými vlastnostmi.

Rozdíl ve fyzikálním chování skel a krystalů je způsoben především různým typem vazeb v těchto materiálech. V krystalických kovech se vytváří kolektivní kovová vazba, která není směrová. Velká vodivost je způsobena prakticky volným pohybem valenčních elektronů. Ionty jsou pravidelně uspořádány v prostoru. Ve sklech je dominantní směrová kovalentní vazba. Pravidelné uspořádání je pouze mezi nejbližšími sousedy, obdobně jako v kapalině.

U klasických skel vznikne krystalická struktura pouze při velmi pomalém ochlazování. Za běžných rychlostí chladnutí zůstane zachována amorfni struktura kapaliny i v pevném stavu. Vysvětlení lze hledat ve velké viskozitě taveniny, v malé rychlosti krystalizace látky.

Rozdíl mezi uspořádáním atomů v krystalu a ve skle lze ilustrovat Zachariasevovým dvojrozměrným modelem znázorněným na obr. 10–32. Ve skle nejsou



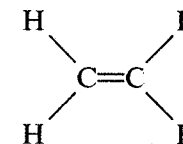
Obr. 10–32

zachovány vzájemné úhly i délky vazeb. Proto sklo netaje při konstantní teplotě, ale postupně měkne, jak se uvolňují různé vazby. V krystalu se poruší všechny vazby současně při teplotě tání.

### 10.11 Polymery

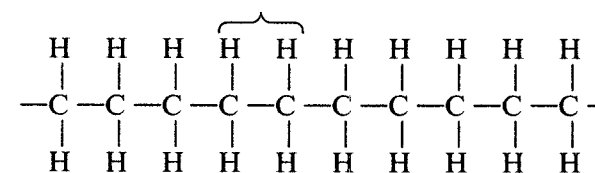
Polymery se obecně rozumí látky složené z makromolekul o molární hmotnosti řádově  $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  a více. Tyto makromolekuly mohou být připraveny buď uměle, tj. syntetizovány z nízkomolekulárních látek, nebo jsou biologického původu, jako např. přírodní kaučuk, celulóza a celá řada dalších látek. V tomto výkladu se omezíme na polymery složené z makromolekul vzniklých opakováním stejných atomových skupin – merů – vzájemně spojených kovalentními vazbami.

Syntetizuje-li se makromolekula z nízkomolekulární látky, mluví se o polymerizaci. Název polymeru je odvozen přidáním předpony poly k názvu nízkomolekulární látky (monomeru), ze které polymer vzniká, nebo může vzniknout. Například polymerizací ethylenu



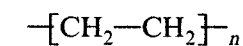
vznikne polyethylen. Část makromolekuly polyethylenu lze zapsat strukturálním vzorcem

stavební jednotka (mer)

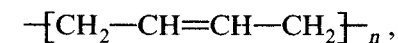


strukturální jednotky

Stručněji lze polymerní molekuly popsat chemickým vzorcem. Příklady: polyethylen



polybutadien



polyethylenoxid



Polymerní látka je vždy směsí molekul o různém počtu  $P$  stavebních jednotek. Je-li molekulová hmotnost meru  $m_0$ , bude hmotnost  $i$ -té molekuly  $m_i$  rovna

$$m_i = P_i m_0. \quad (10.30)$$

Veličina  $P_i$  se nazývá *polymerizační stupeň*. Abychom mohli popsat dokonale polymerní látka, museli bychom sestavit tabulku, v níž by byla vyjádřena například četnost každého polymerizačního stupně. Takovýto popis je značně nepřehledný. Udává se proto číselný nebo hmotnostní průměr molekulových hmotností.

Číselný průměr molekulových hmotností je určen výrazem

$$M_n = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i}, \quad (10.31)$$

ve kterém  $n_i$  je látkové množství molekul polymeru o polymerizačním stupni  $P_i$ . Celkové látkové množství polymeru je přitom rovno  $n = \sum_i n_i$ . Experimentálně je možno hodnotu  $M_n$  stanovit osmometrickou, kryoskopickou či ebullioskopickou metodou.

Hmotnostní průměr je definován

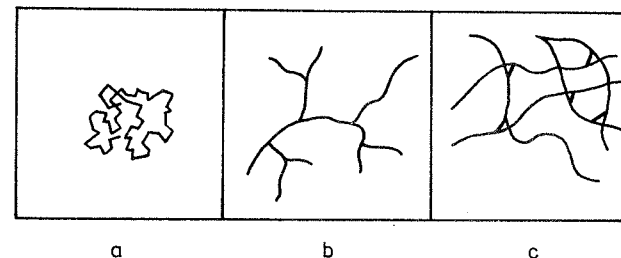
$$M_w = \frac{\sum_i M_i (M_i n_i)}{\sum_i M_i n_i} = \frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i}. \quad (10.32)$$

Součet  $\sum_i M_i n_i$  je roven molekulové hmotnosti  $M$  polymeru a veličina  $W_i$  je hmotnostní podíl molekul o polymerizačním stupni  $P_i$  ( $W_i = M_i n_i / M$ ). Hodnotu  $M_w$  je možno stanovit z rozptylu světla nebo ze sedimentační rychlosti polymeru v rozpouštědle.

Chemická struktura koncových skupin makromolekulárního řetězce se zpravidla liší od chemické stavby strukturálních jednotek vlastního řetězce. Mnohdy není ani struktura koncových skupin známa. Vzhledem ke značným délkám makromolekul však koncové skupiny neovlivňují výrazně fyzikální vlastnosti polymeru.

V předchozím textu jsme uváděli chemické složení lineárních makromolekul. Přívlástek lineární se nevztahuje ke geometrickému tvaru molekuly, ale vyjadřuje, že *lineární makromolekuly* mají primární chemické vazby pouze podél hlavního řetězce. Makromolekuly se přitom uspořádávají do složitých prostorových

útvary, především do klubek (viz obr. 10–33a). Složitější strukturu mají rozvětvené (obr. 10–33b) a síťované polymery (obr. 10–33c). K *rozvětvení makromolekuly* dochází, jestliže alespoň některá ze stavebních jednotek může reagovat na více než dvou místech (je více než dvoufunkční). Vícefunkčnost stavebních



Obr. 10–33

jednotek může vést k vytvoření *prostorové sítě*. Pak téměř celý vzorek tvoří jediná molekula. Nesetívaná část vzorku (sol) je rozpustná, sesíťovaná (gel) v rozpouštědle pouze botná. Síť může vzniknout i dodatečným vytvořením mezimolekulárních vazeb při vulkanizaci.

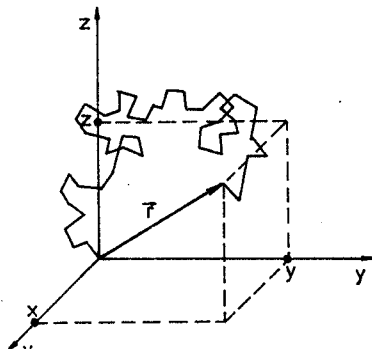
Podle technického použití se obvykle rozlišují tři skupiny polymerů: termoplasty, termosety a elastomery. *Termoplasty* přicházejí při určité teplotě do plastického stavu, ve kterém se tvarují. Do této skupiny patří například polyethylen a polyvinylchlorid. *Termosety* se za zvýšené teploty zesíťují a z viskozni kapaliny vznikne tvrdá netavitelná látka. Příkladem mohou být polyepoxidové a polyesterové pryskyřice. Sesíťované jsou i *elastomery*. Nad teplotou zesíťování, která je zpravidla nižší než 250 K, mají typické vlastnosti pryže, poměrně snadno se deformují a mez úměrnosti např. mezi poměrným prodloužením a napětím je překročena až při několikanásobném prodloužení.

*Mechanické chování polymerů* bezprostředně souvisí s velmi velkou délkou makromolekul a jejich ohebností. V molekule je možná rotace kolem jednoduchých vazeb, které nesousedí s dvojnými vazbami. Protože tyto rotace jsou jen nepatrně bržděny, mohou makromolekuly snadno měnit svůj tvar. Nejjednodušší lze makromolekulu modelovat *volně otočným řetězcem*. Skutečnou molekulu nahradíme systémem  $n$  na sebe navazujících úseček délky  $l$ . Předpokládá se, že každá úsečka nahrazuje řádově alespoň 10 stavebních jednotek (merů). Vzájemná orientace sousedících úseček pak může být prakticky libovolná. Aby bylo možno použít statistických metod, je nutné, aby počet úseček  $n$  nahrazujících makromolekulu byl dostatečně velký.

Volně otočný řetězec umístíme tak, aby začínal v počátku soustavy souřadnic (viz obr. 10–34), a bude nás zajímat poloha jeho konce. Hodnoty složek polohového vektoru  $\mathbf{r}$  ( $x, y, z$ ) konce řetězce jsou vzájemně nezávislé. Můžeme proto pro hustotu pravděpodobnosti vektoru  $\mathbf{r}$  psát vztah

$$q'(\mathbf{r}) = q(x) q(y) q(z). \quad (10.30)$$

Pokud polymer nebude deformován, budou hustoty pravděpodobnosti  $\varrho(x)$ ,  $\varrho(y)$ ,  $\varrho(z)$  jednotlivých složek vektoru  $\mathbf{r}$  vyjádřeny stejnými funkčními závislostmi. Rovnice (10.30) je formálně shodná s rovnicí (5.15). Uvážíme-li, že platí



Obr. 10-34

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , je možno stejným postupem, jakým jsme odvodili z (5.15) výraz (5.17), dojít k výrazu pro hustotu pravděpodobnosti například složky  $x$  polohového vektoru konce makromolekulárního řetězce

$$\varrho(x) = ae^{-b^2x^2}, \quad (10.31)$$

kde  $a$ ,  $b$  jsou integrační konstanty. Ze vztahů (10.31) a (10.30) dostaneme výraz pro hustotu pravděpodobnosti  $\varrho'(\mathbf{r})$  vyjadřující, že koncový bod polohového vektoru  $\mathbf{r}$  má souřadnice  $(x, y, z)$ :

$$\varrho'(\mathbf{r}) = a^3e^{-b^2r^2}. \quad (10.32)$$

Deformuje-li se polymer, poruší se statistické rozdělení vzdálenosti konců řetězce. Například při deformaci tahem vzroste průměrná vzdálenost konců řetězců ve směru působící síly. Původně nahodile svinuté řetězce se přednostně zorientují do tohoto směru a vytvoří se uspořádanější seskupení řetězců, kterému odpovídá pokles entropie. Nedojde-li k toku polymeru (pro sesíťované polymery), vrátí se po skončení deformace vzorek samovolně do původního (nedeformovaného) stavu.

Změnu entropie polymeru při protažení můžeme vypočítat, vyjdeme-li ze vztahu (5.49). Počet mikrostavů  $W$  a hustota pravděpodobnosti  $\varrho(\mathbf{r})$  jsou veličiny vzájemně si úměrné. Bude proto platit

$$dS = kd \ln \varrho'(\mathbf{r}) = -2kb^2r dr. \quad (10.33)$$

Pokud bude stejně jako u ideálního plynu vnitřní energie polymeru záviset pouze na teplotě, plyne z I. termodynamického zákona pro izotermickou deformaci vztah

$$F dr = -T ds = 2Tkb^2r dr. \quad (10.34)$$

Výraz  $F \cdot dr$  je roven práci, kterou musí vykonat vnější síly, aby se vzorek polymeru prodloužil o  $dr$ .

Podle vztahu (10.34) roste síla potřebná na změnu tvaru řetězce úměrně vzdálenosti  $r$  konců řetězce. Je to analogický případ jako při deformaci pružiny. U polymeru se práce  $F \cdot dr$  spotřebuje na snížení entropie polymerních řetězců. Říká se proto, že řetězce představují *entropické pružiny*. Velikost síly  $F$  potřebná k deformaci entropické pružiny se zvětšuje s rostoucí teplotou.

Snížení entropie polymeru souvisí se zvýšením uspořádání polymerních řetězců. Při deformaci tahem se řetězce orientují paralelně. V podstatě krystalizují, což lze prokázat rentgenovou difrakcí. Při krystalizaci se polymer zpevňuje, takže deformační síla při velkých deformacích roste rychleji, než by odpovídalo vztahu (10.34). Samozřejmě, že polymer nelze prodlužovat libovolně. Relativní prodloužení při přetržení bývá však až 800 %.

Odvození vztahu (10.34) bylo ukázkou toho, jak lze statistických metod používaných v kap. 5 použít i pro jiné látky než plyny. Tento statistický přístup je ve fyzice polymerů rozvinut. Teorie pokročila tak daleko, že při výpočtech je možno uvažovat i konkrétní strukturu polymeru.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- a) Literatura citovaná v textu učebnice:
- [1] V mire nauki (Scientific American), 1985, č. 4 a č. 10.
  - [2] BEISER, A.: Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha 1975.
  - [3] BROŽ, J.: Základy fyzikálních měření, SPN, Praha 1983.
  - [4] KVASNICA, J.: Termodynamika, SNTL, Praha 1965.
  - [5] SIVUCHIN, D. V.: Obščíj kurs fyziky, termodinamika i molekuljarnaja fizika, Moskva 1975.
  - [6] LIKEŠ, J., MACHEK, J.: Počet pravděpodobnosti, SNTL, Praha 1983.
  - [7] RENYI, A.: Teorie pravděpodobnosti, Academia, Praha 1972.
  - [8] KVASNICA, J.: Statistická fyzika, Academia, Praha 1983.
  - [9] LEVIČ, V. G.: Úvod do statistické fyziky, NČSAV, Praha 1954.
  - [10] PÁTÝ, L.: Fyzika nízkých tlaků, Academia, Praha 1968.
  - [11] NOVÁK, J. P., MALJJEVSKÝ A., ŠOLS, J., MATOUŠ, J.: Plyny a plynné směsi, Academia, Praha 1972.
  - [12] KIKOIN, A. K., KIKOIN, I. K.: Molekuljarnaja fizika, Nauka, Moskva 1976.
  - [13] BROŽ, J., ROSKOVEC, V., VALOUCH, M.: Fyzikální a matematické tabulky, SNTL, Praha 1980.
  - [14] KITTEL, Ch.: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985.
- b) Ostatní použitá literatura:
- ADKINS, C. J.: Equilibrium Thermodynamics, McGraw-Hill, Londýn 1963.
  - BAKULE, R., BROŽ, J.: Úvod do molekulové fyziky, UK, Praha 1989.
  - BARTUŠKA, K., SVOBODA, E.: Molekulová fyzika a termika, SPN, Praha 1978.
  - BROŽ, J.: Základy molekulové fyziky, SPN, Praha 1972.
  - BROŽ, J., ROSKOVEC, V.: Základní fyzikální konstanty, SPN, Praha 1988.
  - BRDIČKA, R., DVOŘÁK, J.: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha 1977.
  - BAKULE, R., BROŽ, J.: Úvod do molekulové fyziky, UK, Praha 1989.
  - FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B., SANDS, M.: Feynmanove prednášky z fyziky 2, Alfa Bratislava 1982.
  - FRIŠ, S. E., TIMOREVOVÁ, A. V.: Kurs fyziky I (překlad z ruského originálu), NČSAV, Praha 1962.
  - HAJKO, V., DANIEL-SZABÓ, J.: Základy fyziky, Veda, Bratislava 1980.
  - HIPPEL, A. R.: Molekulová fyzika hmoty, SNTL, Praha 1963.
  - HORÁK, Z., KRUPKA, F.: Základy technické fyziky I, SNTL, Praha 1964.
  - CHRISTY, R. W., PYTTE, A.: Strojenie věščestva (překlad z anglického originálu), Moskva 1969.
  - KRATOCHVÍL, P., VALVODA, V.: Úvod do fyziky pevných látek, SPN, Praha 1976.
  - MEISSNER, B., ZILVAR, V.: Fyzika polymerů, SNTL – Alfa, Praha 1987.
  - MOORE, W. J.: Fyzikální chemie (překlad z anglického originálu), SNTL, Praha 1979.
  - REID, R. C.: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York 1966.
  - ROTTER, M.: Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu, SPN, Praha 1982.
  - STUART, H. A.: Die Struktur der freien Moleküle, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1952.
  - SVOBODA, M. a kol.: Fyzika pevných látek II, UK, Praha 1986.
  - ŠEBALIN, O. D.: Molekuljarnaja fizika, Vysšaja škola, Moskva 1978.
  - ŠINDELÁŘ, V., SMRŽ, L.: Nová soustava jednotek, SPN, Praha 1981.
  - Tablící fyzických veličin, red. I. K. Kikoin, Atomizdat, Moskva 1976.
  - VACHEK, J., FUKA, J., SVOBODA, E., ŠIROKÁ, J.: Obecná fyzika pro učitele I, 2. svazek, SPN, Praha 1988.
  - VEIS, Š., MAĐAR, J., MARTIŠOVIČ, V.: Všeobecná fyzika I, Alfa, Bratislava 1978.
  - VOLKENŠTEJN, M. V.: Struktura a fyzikální vlastnosti molekul (překlad z ruského originálu), NČSAV, Praha 1962.
  - ZÁVIŠKA, F.: Thermodynamika, JČMF, Praha 1943.
  - ZÁVIŠKA, F.: Kinetická teorie plynů, Věd. vyd., Praha 1951.
  - Slovník školské fyziky, SPN, Praha 1988.

## REJSTŘÍK

adiabata 57  
analýza rentgenová a strukturní 246  
ARISTOTELES 11  
atmosféra zemská 121  
atom 23  
AVOGADRO A. 12

BACON F. 11  
baryony 23  
báze hmotná 234  
BERNORZEN J. G. 190  
BERNOULLI D. 11  
bod kritický 145  
– mřížkový 232  
– rosný 184  
– trojný 39, 174  
– – vody 39

BOLTZMANN L. E. 12, 91, 110  
BOYLE R. 11, 37  
BRAVAIS A. 237  
buňka bazálně centrovaná 235  
– krystalová 233  
– plošně centrovaná 235  
– primitivní 233, 235  
– prostorově centrovaná 235

CARNOT S. 12, 63  
CLAYPEYRON B. 43  
CLAUSIUS R. J. 12, 67  
cyklus Bornův-Haberův 248

čára dislokační 254  
četnost relativní 83  
číslo nukleonové 23  
– protonové 23

DALTON J. 12  
DAVY H. 12  
DEBYE P. 155, 167  
deformace krystalu 257  
degradace tepelná 68  
demagnetizace adiabatická 167  
– jaderná 168  
děj adiabatický 31, 56  
– izentropický 74  
– izobarický 31, 43, 54  
– izochorický 31, 43, 52  
– izotermický 31, 43, 55  
– kruhový 48  
– – Carnotův 63, 67  
– – vratný 62  
– polytropický 31, 58  
– termodynamický 30  
– – kvasistatický 31  
– – nerovnovážný 31  
– – nestabilní 31  
– – nevratný 31  
– – rovnovážný 31  
– – vratný 30, 71  
délka vazby  
DEMOKRITOS 11  
deprese kapilární 210  
detandér 164  
diagram pracovní 46  
– stavový 173  
– tepelný 74  
difúze 16, 129, 197  
dislokace 253  
– hranová 254  
– šroubová 254  
dráha střední volná 128  
DULONG P. L. 258

EINSTEIN A. 12, 122  
elastomery 265  
elevace kapilární 210  
emulze 218  
energie celková kinetická molekul 98, 99  
– – soustavy 31  
– Gibbsova 78  
– mřížková 249, 256  
– potenciální molekul 20, 21, 104, 157  
– – povrchová 200  
– rotující molekuly 101, 103  
– střední 98  
– vazby (vazebná) 21, 248  
– vibrační 105  
– vnitřní 31  
– – ideálního plynu 41, 53, 99  
– – krystalu 258, 259  
– volná (Helmholtzova) 77  
– – molární 187  
entalpie 54  
– ideálního plynu 55  
– – volná 78, 175  
entropie 73, 74, 110, 113  
EPIKUROSOVI 11  
expanze adiabatická 64  
– izotermická 64

faktor kompresibilitní 147, 150  
fáze 185  
– nematická 195  
– smektická 195  
fluktuační kvadratická 85  
– počtu částic 87  
– tlaku 93  
forma mielionová 195  
formule barometrická 119  
frekvence srážková 127, 128  
FRENKEL J. I. 192  
funkce Debyeova 261  
– Gibbsova 78  
– Helmholtzova 77  
– stavová 30, 78  
fyzika kondenzovaného stavu 231  
– molekulová 22  
– pevných látek 230  
– statistická 23, 80

GALILEI C. 11  
GASSENDI P. 11  
GAY-LUSSAC L. 12, 37

GIBBS J. W. 12  
grupa symetrie bodová 237

HAÛY R. 240  
hmotnost atomová relativní 24  
– částice 23–25  
– molární 26  
– molekulová relativní 25  
hodnota střední 84, 97  
– – tlaku 95  
hustota částic 28  
– pravděpodobnosti 83, 92  
– toku 126  
HUYGENS CH. 229  
hypotéza ergodická 96

CHARLES J. 137  
chladič 63  
CHU C. W. 190

indexy Millerovy 238  
– směrů 239  
interakce 154–157  
izoterma 57  
– kritická 145  
– oxidu uhličitého 144  
– van der Waalsova 148  
izotop 24

jev Joulův-Thomsonův 161  
– náhodný 82  
– transportní 197  
JOULE J. P. 12, 161  
kalorimetr směšovací 51  
kalorimetrie 51  
KAMERLINGH—ONNES H. 152, 190  
kapacita tepelná 49, 50  
– – kalorimetru 51  
– – měrná 50–52, 79, 259  
– – molární 51, 100–102, 107, 258  
kapalina izotropní 195  
KAPICA P. L. 164  
kelvin 39  
koeficient Joulův-Thomsonův 162, 163  
– polytropický 58  
– viriální 152, 153  
koeficienty van der Waalsovy 148  
komprese adiabatická 65  
– izotermická 65  
koncentrace hmotnostní 213



- koncentrace molární 212  
 – objemová 213  
 konstanta atomová hmotnostní 24  
   Avogardova 26, 125  
 – Boltzmannova 125  
 – ebuliskopická 226  
 – kapilární 200, 203  
 – kryoskopická 228  
 – Loschmidtova 27  
 – mřížková 238  
 – Poissonova 52, 100  
 – plynová molární 42  
 konvekce 198  
 kouř 219  
 kritérium Ehrenfesta 186  
 KRÖNIG K. A. 12  
 krystal iontový 248, 249  
 – kovalentní 250  
 – molekulový 247  
 – nematkový 196  
 – smektický 195  
 – kapalný 194  
 – – cholesterický 196  
 – lyotropní 196  
 – termotropní 195  
  
 LANDAU L. D. 166  
 LAPLACE P. S. 209  
 LAUE M. von 230  
 LAVOISIER A. L. 12  
 látka amorfni 231  
 – krystalická 229  
 – pevná 299  
 – polymerní 264  
 leptony 23  
 LEUKIPPOS 11  
 LEVELUT A. 195  
 LINDE K. P. von 163  
 LOMONOSOV M. V. 11  
 LUCRETIUS 11  
  
 makrostav 108  
 MARRIOTTE E. 11, 37  
 MAXWELL J. C. 12  
 MAYER J. R. 12  
 metoda Laueho 244  
 – statistická 22  
 – termodynamická 22  
 mez pružnosti 256  
 mezofáze 195  
  
 mezogen 195  
 mezosféra 122  
 mikroskop tunelový rastrovací 14  
 mikrostav 108  
 množství látkové 26  
 modul pružnosti 256  
 mol 26  
 molalita 212  
 molarita 212  
 molekula 24, 25  
 – lineární 25, 107  
 – nelineární 25, 107  
 motor chladičí 67  
 – tepelný 63  
 mřížka prostorová 232, 234  
 – kubická 239  
 MÜLLER K. A. 190  
  
 náboj elektrický 23  
 nádoba Dewarova 136  
 napětí povrchové 202, 203  
 – skluzové kritické 256  
 – smykové 256  
 NERNST W. H. 79  
 nerovnost Clausiova 76  
 neutron 23  
 NEWTON I. 11  
 nezávislost náhodných jevů 84  
 nukleon 23  
 nuklid 24, 26  
 nula absolutní 38, 79  
  
 objem kritický 145  
 – molární 27  
 – – normální 27  
 odchylka směrodatná 88, 89, 95  
 odpad tepelný 68  
 ohříváč 63  
 osa symetrie 237  
 – inverzní 237  
 osmóza 17, 197, 220  
 OSTWALD W. 68  
  
 parametry soustavy 30  
 – stavové proměnné 30  
 pascalsekunda 134  
 pára vodní 183  
 perpetuum mobile 1. druhu 48, 66  
 – – 2. druhu 68  
 PERRIN J. B. 12, 125

- PETIT A. 258  
 pěna 219  
 PLANCK M. 68  
 plyn ideální 41, 53, 80  
 počet poruch bodových 252  
 podmínka normovací 84  
 – vysokovakuová 137  
 pohyb Brownův 17, 18, 122  
 – chaotický 14, 81  
 – tepelný 15, 133, 257  
 POISSON S. D. 52  
 poloha intersticiální 252  
 poloměr molekuly 134  
 polymery 263, 264  
 polytropa 59  
 POMERANČUK I. J. 167  
 porucha mřížky 251  
 – – Frenkelova 252  
 – – Schottkyho 252  
 potenciál Lennard-Jonesův 160  
 – párový 157, 158  
 – pravouhelníkový 159  
 – termodynamický (Gibbsův) 78  
 pravidlo Guldbergovo 183  
 práce plynu 44, 45, 56  
 – celková 45  
 pravděpodobnost apriorní 83  
 – náhodného jevu 83  
 – termodynamická 113  
 princip Clausiův 67, 72  
 – molekulárního chaosu 15  
 – růstu entropie 77  
 – Thompsonův 68, 72  
 proton 23  
 proud plynu 138  
 proudění 198  
 – konvexní 129  
 – molekulárního plynu 138  
 PROUST J. L. 12  
 průměr hmotnostní 264  
 – molekuly 21, 159  
 prvek 24  
 přechod fázový 185  
 – – I. druhu 186  
 – – II. druhu 186  
 přímka trojná 174  
  
 rovina skluzová 254  
 rovnice Augustova 181  
 – Berthelotova 143  
  
 rovnice Braggova 242  
 – Clausiova-Clapeyronova 176  
 – kalorimetrická 51  
 – Kwongova a Redlichova 144  
 – Laueho 241  
 – stavová 141  
 – – ideálního plynu 40–42, 141  
 – – van der Waalsova 142  
 – – – redukováná 149  
 rovnováha tepelná 35  
 rozdělení binomické 86  
 – molekul v nádobě 109  
 – normální 89  
 – rychlostí 114, 115  
 – složek rychlostí 90  
 rozdíl psychometrický 185  
 rozměr částice 14  
 rozpouštědlo 212  
 rozptyl 85, 97  
 – rychlostí 118  
 rozpustnost látky 214  
 roztok 212  
 – elektrolytický 221  
 – izotomický 221  
 – kapalný 212  
 – koloidní 218  
 – nasycený 213  
 – nepravý 218  
 – pravý 212  
 – tuhý 212  
 – zředěný 219  
 rozvoj viriální 152  
 rychlost kvadratická 96, 118  
 – nejpravděpodobnější 117, 118  
 – střední 117, 118  
  
 sféra molekulového působení 20, 199  
 síla povrchová 202  
 síly mezi částicemi 19, 104, 198  
 skla 230, 262  
 – kovová 262  
 SMOLUCHOWSKI M. 12, 122  
 snímač elektrický 170  
 součinitel difúzní 130, 131, 135  
 – rozpustnosti Ostwaldův 217  
 – tepelné vodivosti 135, 198  
 soustava 29  
 – bivariantní 172  
 – izolovaná 29, 48  
 – – adiabaticky 29, 48

- soustava homogenní 185
  - heterogenní 185
  - jednosložková 172
  - krystalografická 233
  - makroheterogenní 219
  - mikroheterogenní 219
  - neizolovaná 29
  - otevřená 29
  - termodynamická 29
  - termodynamicky heterogenní 29
    - - homogenní 29
    - - nehomogenní 29
  - univariantní 174
  - uzavřená 29
- stav fluidní 145
  - hmoty kondenzovaný 193
  - kapalně krystalický 195
  - rovnovážný 30, 109
  - skelný 230, 231
  - soustavy 29
  - supravodivý 190
  - tepelné rovnováhy 35
  - termodynamické rovnováhy 30
- STERN O. 12
- stratosféra 122
- stroj chladicí 164
  - tepelný 63
- struktura látek 11, 12
  - diskrétní 13
  - kapalin 192, 193
  - krystalová 234
- střed symetrie 237
- stupeň disociační 221
  - polymerizační 264
- stupnice EIPT68 169
  - EPT76 169
- teplotní 36, 169
  - - absolutní 38
  - - Celsiova 36
  - - empirická 37
  - - Kelvinova 38
  - - plynová 38
  - - rtuťová 36
  - - termodynamická 40, 68
- sublimace 180
- supravodivost vysokoteplotní 190
- supenze 218
- teorem ekvipartiční 101, 106
  - korespondujících stavů 150, 151
- teorie látek kinetická 13, 14, 22
  - plynu kinetická 80
- teplo 34, 53-55
  - molární rozpouštěcí 213
  - skupenské 177, 178
  - - - kondenzační 179
  - - - měrné 178
  - - - - tání 179
  - - - - varu 179
  - - - - vypařování 178
  - - molární výparné 182
- teploměr 36
  - odporový 170
  - parní 170
  - plynový 38, 170
- teplota 35, 96
  - absolutní 38
  - Celsiova 38, 40
  - Curieova 188, 189
  - Debyeova 261, 262
  - inverzní 162
  - kritická 145, 183
  - termodynamická 39, 40
  - - plynu 96
  - tuhnutí roztoku 224, 225
  - varu roztoku 224, 225
- termodifúze 131
- termodynamika 22
- termoplasty 265
- termosety 265
- termosféra 122
- THOMPSON B. 12, 68
- THOMSON W. (lord KELVIN) 70, 162
- tlak kapilární 207, 208
  - kohézní 199
  - kritický 145
  - osmotický 17, 220
  - plynu 93, 95
  - syté páry 174, 180
- tok difúzní 129
- transfúze 16
- translace mřížková základní 232
- troposféra 121
- tření vnitřní 197
- uspořádání dalekodosahové 193, 231
  - krátkodosahové 192, 231
- účinnost Carnotova cyklu 66
  - kruhového děje 62, 66
- úhel krajní (stykový) 206

- vakance 252
- vakuumetr Piraniho 137
- var 178
- vazba chemická 25
  - v krystalu 248
  - - iontová 248
  - - kovalentní 250
  - - kovová 251
  - - vodíková 251
  - - van der Waalsova 248, 250
- vedení tepla v plynech 134
- veličina stavová 30
- věta Moivreova-Laplaceova 88
- věty Carnotovy 68
- viskozita dynamická 133-135, 198, 230
  - - plynů 132
- vlhkost vzduchu absolutní 184
  - - relativní 184
- vodivost tepelná 198
- vrstva povrchová kapaliny 199
- vypařování 178
- výměna tepelná 33, 34
- výška elevační 210
- vzdálenost mezivinná 238
- vzorec Sutherlandův 129
- vztah Laplaceův 209
- Mayerův 52, 100
- WAALS J. D. van der 141
- zákon Avogadrův 25
  - Boltzmannův 120
  - Curieův 171
  - Dulongův-Petitův 258
  - Henryův 216
  - izobarický (G.-Lussacův) 39, 43
  - izochorický (Charlesův) 39, 43
  - izotermický (Boylův-Mariottův) 43, 98
  - Poissonův 57, 58
  - Raoultův 222, 226, 228
  - van't Hoffův 221
  - viskózního toku 133
- zákony termodynamické 47, 48, 53, 61, 66, 67, 72, 75, 79
- zkapalňovač 164
- zlomek molární 213
- změna energie vnitřní 32, 33
  - - volné 78
  - entalpie volné 78
  - entropie 73, 75, 79, 112
  - - polymeru 266
  - stavu soustavy 30

# MOLEKULOVÁ FYZIKA

Prof. RNDr. Emanuel Svoboda, CSc.  
Doc. RNDr. Roman Bakule, CSc.

Vydala Academia  
nakladatelství Československé akademie věd  
v Praze 1992

Přebal a vazbu navrhl Oleg Man  
Odpovědný redaktor Daniel Zitko  
Technický redaktor Petr Čech

Vydání 1., 276 stran ( 135 obrázků)

Sazba: Středisko technické přípravy vědecké literatury, Academia Praha  
Vytiskl TISK, sdružený podnik, Brno, závod 1  
19,48 AA – 19,84 VA

Náklad 1 500 výtisků – 03/5 – 1479

21-024-91

ISBN 80-200-0025-9

Kčs 75,-

