



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Modularizace a modernizace studijního programu počáteční přípravy učitele fyziky

Studijní modul

MOLEKULOVÁ FYZIKA A TERMODYNAMIKA

Renata Holubová

Olomouc 2012

Zpracováno v rámci řešení projektu Evropského sociálního fondu
a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky
Modularizace a modernizace studijního programu počáteční přípravy učitele fyziky
Registrační číslo: CZ.1.07/2.2.00/18.0018

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

První vydání
© Renata Holubová, 2012
ISBN 978-80-244-???

Obsah

1. Základní poznatky
2. Molekulárně kinetická teorie plynů
3. Termodynamika
4. Transportní děje
5. Fázové přechody
6. Reálné plyny
7. Látky pevné
8. Látky kapalné

1 Základní poznatky

Kdyby při nějaké katastrofě zanikly všechny vědecké poznatky a dalším generacím by měla zůstat jen jediná věta – které tvrzení by při nejmenším počtu slov obsahovalo nejvíce informací? Odpověď – *atomová hypotéza* – všechny věci se skládají z malých částic – atomů, jsou v neustálém pohybu, ve větší vzdálenosti se přitahují, těsně u sebe se odpuzují.

Termika je jedna ze základních fyzikálních disciplín. Tepelné jevy lze interpretovat z hlediska fenomenologického pomocí makroskopických veličin (tlak, teplota, objem, teplo) nebo z hlediska vnitřní mikrostruktury, kdy vycházíme z částicové struktury látek a tepelné jevy vykládáme na základě neuspořádaného pohybu částic a jejich vzájemného působení. Tento přístup využívá statistické metody – aplikujeme zákony matematické statistiky a teorie pravděpodobnosti. Pro popis jevů zavádíme střední hodnoty veličin (střední kinetická energie, střední volná dráha molekuly atd.). Představa o složení látek z atomů a představy, že tepelné jevy jsou projevem pohybu částic látky, se stala základem kinetické teorie látek. Termodynamika zkoumá obecné vlastnosti makroskopických procesů v rovnovážném a nerovnovážném stavu, zkoumá zákony přeměny tepla v jiné druhy energie, zejména v mechanickou práci.

Historický přehled vývoje molekulové fyziky:

Dalton (1766–1844) – zákon stálých poměrů slučovacích, hypotéza, že každý prvek je složen ze stejných částic – atomů.

A. Avogadro (1766–1856) – zavedl pojem molekuly, aby vysvětlil fakt, že plyny se slučují v jednoduchých objemových poměrech – při stejné teplotě a tlaku stejné objemy plynů obsahují stejný počet molekul, molekuly jsou v neustálém pohybu různými směry.

Sadi Carnot (1827), J. Joule (1847), J. von Mayer (1842) – zakladatelé termodynamiky, mechanický ekvivalent tepla.

R. Brown (1827) – Brownův pohyb mikroskopických pylových zrn rozptýlených ve vodě.

J. G. Maxwell (1831–1879), L. Boltzmann (1844–1906), J. Gibbs (1839–1903) – zakladatelé statistické fyziky.

Experimentální důkazy částicové struktury látek – Smoluchovský (1873–1917), A. Einstein (1879–1955), J. B. Perrin (1870–1942), O. Stern (1880–1969).

Základní pojmy – atom a molekula

Atom je složen z jádra a elektronového obalu. Jádro je tvořeno protony a neutrony a je zde soustředěna téměř veškerá hmotnost atomu. Počet protonů v jádře je tzv. **protonové číslo** Z , celkový počet protonů a neutronů v jádře je tzv. **nukleonové číslo** A . Proton je nositelem kladného elektrického náboje, neutron je elektricky neutrální, jádro jako celek má kladný elektrický náboj. Obal atomu je tvořen elektrony, každý elektron nese záporný elementární elektrický náboj. Počet elektronů v obale je stejný jako počet protonů v jádře, proto se atom jeví jako celek elektricky neutrální.

Látka složená z atomů o stejném protonovém čísle Z , tvoří **chemický prvek**. Prvek složený ze stejných atomů je tzv. **nuklid**. Označení ${}_Z^AX$, kde X je chemická značka prvku (${}_2^4\text{He}$, ${}_1^1\text{H}$).

Většina prvků v přírodě je směsí atomů o stejném protonovém čísle, ale různém nukleonovém čísle. Tyto různé druhy téhož prvku jsou tzv. **izotopy** (např. uhlík je směsí dvou stabilních izotopů $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, kyslík tří izotopů $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$).

Hmotnost atomů je velice malá, řádově 10^{-27} kg, zavádíme **relativní atomovou hmotnost** A_r definovanou vztahem $A_r = \frac{m_a}{m_u}$, kde m_u je atomová hmotnostní konstanta rovnající se 1/12 klidové hmotnosti atomu uhlíku $^{12}_6\text{C}$. Její hodnota byla získána měřením:

$$m_u = \frac{1}{12} m_C = (1,660\,53 \pm 0,000\,08) \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Protony a neutrony patří mezi tzv. těžké elementární částice – **baryony**. Klidové hmotnosti protonu a neutronu jsou:

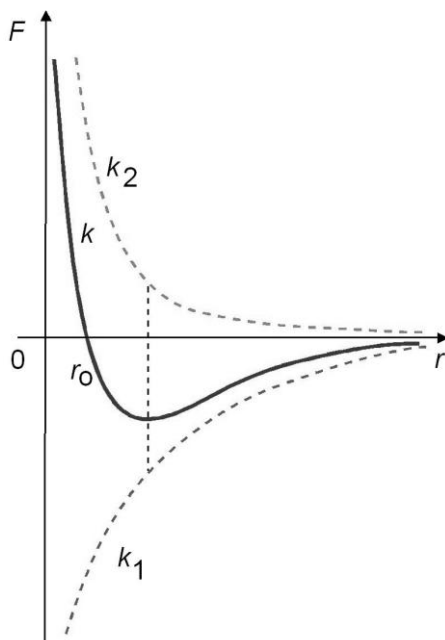
$$m_p = 1,672\,65 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

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

Elektrony tvořící elektronový obal atomu řadíme mezi lehké částice, tzv. **leptony**. Klidová hmotnost elektronu je:

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

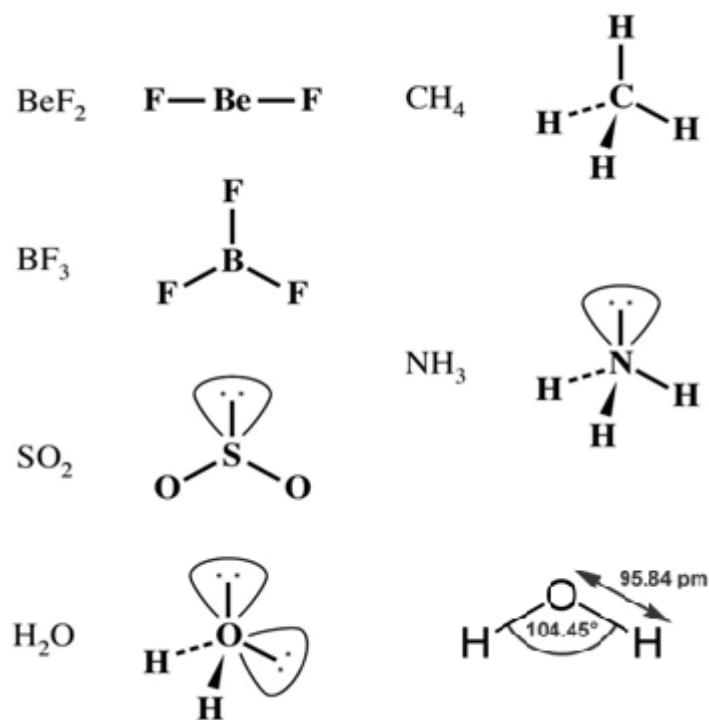
Molekula je stabilní soustava, která je tvořena atomy téhož prvku nebo různých prvků. Atomy jsou vázány vazebnými silami (v chemii označovány jako chemická vazba). Vazebné síly mají elektromagnetický původ.



Obr. 1 Znáznornění přitažlivé síly (křivka k_1) a odpudivé (křivka k_2) síly mezi atomy
http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/Fyzikaprobakalare/PDF/2_2_1_Termika.pdf

Znázorníme-li graficky velikost síly F , kterou na sebe působí dva atomy dvojatomové molekuly jako funkci vzdálenosti obou atomů, je zřejmé, že tato síla je výslednicí dvou sil – přitažlivé F_p a odpuzivé F_o . Obě síly se mění se vzdáleností r a ve vzdálenosti $r = r_o$ je $F_p = F_o$ a výslednice $F = 0$. Oba atomy jsou v rovnovážné poloze. Pro $r < r_o$ převládá síla odpuzivá, pro $r > r_o$ převládá síla přitažlivá. Např. pro vodík je $r_o = 7,4 \cdot 10^{-11}$ m, pro kyslík je $r_o = 1,2 \cdot 10^{-10}$ m. Pro $r \gg r_o$ je výslednice působících sil zanedbatelně malá a mezi částicemi nepůsobí žádné síly. Tato situace nastává u plynů. Prostor kolem molekuly, kde daná molekula na ostatní molekuly silově působí, nazýváme **sférou molekulárního působení**. Poloměr této sféry je řádově $5 \cdot 10^{-10}$ m.

Síly působící mezi atomy v molekule určují vzájemnou polohu atomů, které mohou být uspořádány lineárně nebo v rovině a mohou tvořit také složité prostorové útvary. Dvojatomové molekuly jsou lineární a mohou být buď symetrické (dva atomy téhož druhu H_2) nebo nesymetrické (dva různé atomy (CO)). Tříatomové molekuly mohou být buď lineárně symetrické (např. CO_2) nebo lineárně nesymetrické (např. HCN) nebo rovinné (např. trojúhelníkové u H_2O) obr. 2. Víceatomové molekuly bývají uspořádány prostorově, např. čtyřatomová molekula NH_3 má tvar pravidelného trojbokého jehlanu.



Obr. 2 Uspořádání molekul

U molekul zavádíme relativní molekulovou hmotnost $M_r = \frac{m_m}{m_u}$, kde m_m je klidová hmotnost molekuly.

Molární veličiny

Počet částic, které obsahuje chemicky stejnorodá látka, určuje **látkové množství**. Částicová struktura látek umožňuje srovnávat počet částic daného tělesa s počtem částic obsažených ve standardu látky, který byl určen dohodou. Jako standard byl v r. 1960 zvolen nuklid uhlíku $^{12}_6C$

o hmotnosti $m_s = 0,012$ kg. Počet částic N_A v tomto zvoleném standardu určíme výpočtem ze vztahu

$$N_A = \frac{m_s}{m_c} = \frac{m_s}{A_c \cdot m_u} = \frac{0,012 \text{ kg}}{12 \cdot 1,660\,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \cong 6,022\,17 \cdot 10^{23}.$$

Na základě předchozích úvah je zavedena jednotka látkového množství – mol: tj. látkové množství soustavy, která obsahuje právě tolik jedinců (entit), kolik je atomů v nuklidu uhlíku $^{12}_6\text{C}$ o hmotnosti 0,012 kg (tj. asi $6,022 \cdot 10^{23}$). Mol je základní jednotka soustavy SI.

Stejný počet částic (blíže nespecifikovaných) je v látkovém množství 1 molu libovolné chemicky stejnorodé látky kteréhokoliv skupenství. Tento počet je dán Avogadrovou konstantou N_A , která má hodnotu (experimentálně zjištěnou)

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

(Amedeo Avogadro 1776–1856)

V dalším budeme používat následujícího označení:

Celkový počet molekul tělesa (soustavy)	N
Počet molekul v objemové jednotce	n_0
Hmotnost soustavy	M
Hmotnost jedné molekuly	m
Látkové množství (počet molů)	n
Avogadrova konstanta	N_A
Molární plynová konstanta	R_m

Je-li v daném tělese N částic, pak látkové množství n je dáno vztahem

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ (molů)}. \quad (1.1)$$

Zavedeme další molární veličiny:

– Molární hmotnost M_m

$$M_m = \frac{M}{n}, \quad (1.2)$$

kde M je hmotnost tělesa z chemicky stejnorodé látky a n je odpovídající látkové množství. Jednotkou molární hmotnosti je $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dále užitím vztahu (1.1) najdeme

$$M_m = \frac{M}{n} = \frac{M \cdot N_A}{N} = mN_A \quad (1.3)$$

kde $m = M/N$ je hmotnost jedné molekuly.

– Molární objem V_m :

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad (1.4)$$

kde V je objem tělesa chemicky stejnorodé látky za daných fyzikálních podmínek (teploty, tlaku) a n je odpovídající látkové množství. Jednotkou molárního objemu je $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Užitím vztahu (1.1) platí

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V \cdot N_A}{N}, \quad (1.5)$$

kde V/N je část prostoru připadající na jednu molekulu.

– Počet molekul v objemové jednotce

$$n_0 = \frac{N}{V} \quad (1.6)$$

užitím vztahu (1.5) dostaneme

$$n_0 = \frac{n \cdot N_A}{n \cdot V_m} = \frac{N_A}{V_m} \quad (1.7)$$

– Hustota objemové jednotky

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M \cdot n_0}{N} = m \cdot n_0, \quad (1.8)$$

kde $M/N = m$ je hmotnost jedné molekuly.

– Boltzmannova konstanta k

$$k = \frac{R_m}{N_A}, \quad (1.9)$$

kde R_m je molární plynová konstanta.

– Normální molární objem V_{mn}

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

kde V_0 , ρ_0 jsou objem a hustota plynu za normálních podmínek, M_m je molární hmotnost. Např. kyslík O_2 : $M_m = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_0 = 1,4289 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $V_{mn} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

– Loschmidtova konstanta

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

Udává počet molekul obsažených v plynném tělese o objemu 1 m^3 za normálních podmínek. Jednotka je m^{-3} .

Počet molů, ale čeho?

Řekneme-li „1 mol helia“, znamená to vždy $6,02 \cdot 10^{23}$ atomů He a také $6,02 \cdot 10^{23}$ molekul He, protože pojem atomu splývá u helia s pojmem molekuly jako nejmenší částičky materiálu, zachovávající si stále ještě (chemické) vlastnosti celku.

Naproti tomu označení „jeden mol vodíku“ je dvojznačné: míníme-li atomy vodíku H (každý má hmotnost $1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$), tak 1 mol tvoří $(1 \text{ mol}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \cdot (1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) = 1 \text{ g}$

vodíku. Míjíme-li však molekuly H_2 , pak jeden mol molekulového vodíku představuje $(1 \text{ mol}) \cdot 2(6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \cdot (1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) = 2 \text{ g}$ vodíku.

Stručně: je-li v balónku 0,4 g vodíku, je v něm 0,4 mol H (atomy) neboli 0,2 mol H_2 (molekuly).

Poznámka:

- 1 mol vzduchu se vejde do kufru; pokud bychom tyto molekuly rozestřeli rovnoměrně po povrchu Země, bylo by jich asi 120 000 na 1 cm^2 .
- 1 mol tenisáků by vyplnil stejný objem jako 7 Měsíců.

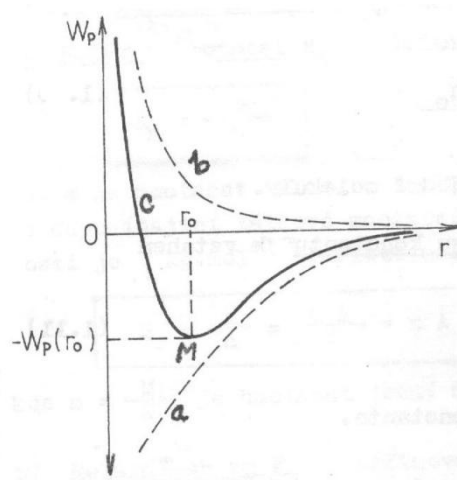
Představa velikosti čísla: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Kdyby veškeré lidstvo světa ($7 \cdot 10^9$ lidí) mělo spočítat $6,02 \cdot 10^{23}$ kuliček a každý by spočítal za minutu 200 kuliček, trvalo by to asi $3 \cdot 10^9$ let. Kdyby každá molekula měla průměr 0,1 mm a kdybychom jich seřadili těsně vedle sebe $6 \cdot 10^{23}$, vznikla by řada $6 \cdot 10^{19} \text{ km}$ (tj. délka asi $6 \cdot 10^6$ světelných let).

Kdybychom $6 \cdot 10^{23}$ molekul rozložili rovnoměrně na kulové ploše, která by měla stejnou velikost jako zeměkoule ($5,1 \cdot 10^8 \text{ km}^2$), na každý cm^2 by připadlo $1,2 \cdot 10^8$ molekul.

Částice v silovém poli ostatních částic

Částice látky na sebe působí vzájemnými silami, jejichž velikost a směr závisí na jejich vzdálenosti. Při zmenšování vzdálenosti se na počátku uplatňují přitažlivé síly, které narůstají se zmenšující se vzdáleností a ve vzdálenosti $r < r_0$ se začnou projevovat síly odpuzivé. Jak je zřejmé z obr. 4, odpuzivé síly narůstají v porovnání se silami přitažlivými velmi rychle. V důsledku toho se vzájemný pohyb částic zastaví a částice se vlivem odpuzivých sil začnou od sebe vzdalovat. Situace je zde tedy odlišná než při srážce makroskopických těles. Vazebné síly mezi částicemi tvořícími soustavu (např. atomy tvořící molekulu) dávají vznik silovému poli vazebných sil a částicím v tomto poli můžeme přisoudit určitou hodnotu potenciální energie. Vzhledem k tomu, že při velkých vzdálenostech působí na sebe částice zanedbatelnou silou, je možné jejich potenciální energii považovat za nulovou. Při přibližování částic konají přitažlivé síly práci a energie soustavy podmíněná přitažlivými silami klesá od nuly k záporným hodnotám. Závislost této energie na vzdálenosti r je na obr. 3 znázorněná křivkou a.



Obr. 3 Závislost potenciální energie na vzdálenosti r

Potenciální energie podmíněná odpuzivými silami v závislosti na vzdálenosti je znázorněná křivkou b. Výsledná potenciální energie soustavy je pak dána jako algebraický součet energií znázorněných křivkami a, b. Je zřejmé, že průběh výsledné potenciální energie daný křivkou c má minimum odpovídající vzdálenosti $r = r_0$, odpovídající rovnovážné poloze obou částic. Vzniká tzv. potenciálová jáma. Energie $W_p = -W_p(r_0)$ odpovídající minimu potenciálové jámy se nazývá vazebná energie a je ekvivalentní práci, kterou je třeba vykonat působením vnějších

sil, abychom vazbu rozrušili. Jde o tzv. disociaci molekuly na jednotlivé atomy. Energie vazby je tedy rovna disociační energii. Např. pro molekulu O_2 je $W_p = 8,2 \cdot 10^{-19}$ J. Pro potenciální energii vyplývající ze vzájemného silového působení částic platí

$$\vec{F} = -\text{grad } W_p, \quad (1.11)$$

kde W_p je energie vazby.

Neuspořádaný pohyb molekul (Brownův pohyb)

Z mnohých pozorovaných jevů u kapalin a plynů vyplývá, že molekuly, z nichž je soustava tvořena, jsou v neustálém chaotickém pohybu. Brownův pohyb (1827), jehož výklad podali H. Smoluchovskij a A. Einstein, experimentálně dokazuje, že molekuly látky kapalné nebo plynné se neustále pohybují, neuspořádaným, chaotickým pohybem. Nepůsobí-li na částice soustavy vnější síly, pak se částice pohybují všemi možnými směry, aniž by některý směr převládal. Částice mají kinetickou energii.

Je-li kinetická energie částic dostatečně malá, převládá potenciální energie vazby a částice se od sebe nemohou vzdálit, ale vykonávají jen kmitavý pohyb kolem svých rovnovážných poloh. Tak si v hrubé aproximaci můžeme představit pevnou látku, která si zachovává svůj tvar, který můžeme změnit jen působením velkých vnějších sil. Dodáváme-li pevné látce zevnějšku energii, např. zahříváním, zvyšuje se kinetická energie částic, které ji předávají prostřednictvím srážek dalším částicím. Tedy přenos energie mezi částicemi látky představuje mikroskopický model vedení tepla. Při dalším zahřívání nestačí již potenciální energie kompenzovat přírůstek kinetické energie částic, vazba mezi částicemi se poruší a částice mohou měnit svoji polohu. Pevné těleso mění svoji stavbu a stává se kapalinou. Dalším zvyšováním kinetické energie částic opět klesá vliv vzájemného působení částic a částice se mohou pohybovat úplně volně. Dostáváme soustavu plynnou.

Uvažovaná soustava se tedy podle povahy vzájemných sil mezi částicemi může nacházet v různých fázích – fázi plynné, kapalné nebo pevné.

Termodynamický systém

Makroskopickou soustavou rozumíme část hmotného světa obsahující velký počet vzájemně interagujících částic (atomů, molekul, iontů). Soustava může být vymezena jak skutečnými, tak i zdánlivými stěnami. Její vymezení má základní význam, můžeme jej volit libovolně, ale obvykle svoji volbu idealizujeme. Část hmotného světa, která do soustavy nepatří, nazýváme okolím soustavy.

Podle druhu interakce soustavy s okolím rozlišujeme tři druhy soustav:

- a) izolovaná (není v žádné interakci s okolím)
- b) uzavřená (vyměňuje si s okolím pouze energii)
- c) otevřená (vyměňuje si s okolím energii i hmotnost).

Stav soustavy

Stav soustavy je dán uspořádáním soustavy v daném časovém okamžiku. Je dán číselnými hodnotami stavových veličin (stavových funkcí), např. tlakem p , teplotou T , objemem V . Stavové veličiny nejsou na sobě nezávislé, vzájemná vazba mezi nimi je matematicky určena např. sta-

vovou rovnicí nebo stavovým diagramem. Zvláštním případem stavu soustavy je tzv. termodynamická rovnováha (rovnovážný stav). Mění-li se stav soustavy v čase, říkáme, že soustava probíhá určitým dějem, při kterém se mění hodnoty stavových veličin. Při studiu daného děje obvykle volíme některou ze stavových veličin konstantní (děj izotermický $T = \text{konst.}$, děj izochorický $V = \text{konst.}$) apod.

Rovnovážný stav – rovnovážný děj

Přechází-li soustava z jednoho stavu do druhého, je tento děj doprovázen změnami ve struktuře částic, ze kterých se soustava skládá. Ponecháme-li danou soustavu v časově neproměnných vnějších podmínkách, přejde za určitou dobu do stavu, ve kterém setrvává, pokud se vnější podmínky nezmění – tzv. **rovnovážný stav** (termodynamická rovnováha).

Probíhá-li určitý děj tak, že soustava při tomto ději prochází řadou na sebe navazujících rovnovážných stavů, nazýváme tento děj **rovnovážným dějem**. Přibližně lze považovat za rovnovážné děje takové, které probíhají velmi pomalu. Žádný reálný děj není přesně rovnovážný. Čím pomaleji však probíhá, tím více se rovnovážnému ději blíží, jde o tzv. **kvazistatický děj**.

Pojem rovnovážného děje lze objasnit na příkladě stlačování plynu ve válci pohyblivým pístem. Začneme-li pohybem pístu plyn stlačovat, je v daném okamžiku tlak pod pístem větší než v ostatních místech válce, plyn tedy není v rovnovážném stavu. Chaotický pohyb molekul plynu však způsobí, že po určitém čase Δt se tlaky vyrovnají. Pohybujeme-li však pístem velmi pomalu a doba potřebná k posunutí pístu je velká vzhledem k době Δt , pak se v každém okamžiku vytvoří rovnovážný stav s novými stavovými hodnotami tlaku a objemu. Tedy nekonečně pomalu probíhající děj (stlačování plynu) je možné považovat za rovnovážný děj. Reálné děje jsou děje nerovnovážné (rychlé stlačení plynu, ochlazení apod.).

Děje vratné a nevratné

Děje, které samovolně, bez vnějšího zásahu, probíhají jedním směrem, avšak nikoliv směrem obráceným, nazýváme **nevratné** (ireverzibilní). V přírodě jsou všechny reálné děje nevratné (jednosměrné) a spějí samovolně, spontánně, do rovnovážného stavu. Rovnovážný stav lze opět porušit a obrátit celé dění tak, aby probíhalo ke stavu počátečnímu, pouze vnějším zásahem. Pouze takové pochody, které vedou soustavu k rovnovážnému stavu, jsou samovolné. Každý děj znamenající vzdalování se od rovnovážného stavu vyžaduje přísun energie od jiné soustavy, která sama spěje do rovnovážného stavu. Rychlost, s jakou soustavy spějí do rovnovážného stavu je různá, často je tak malá, že ji nelze běžnými prostředky postřehnout.

Nevratný děj se vyznačuje tím, že jej nedovedeme obrátit a soustavu tak uvést do výchozího stavu bez vynaložení energie. Oproti tomu uvažujeme jako abstraktní děj **vratný** – derivace stavových veličin podle času jsou zanedbatelně malé. Děj vratný je děj rovnovážný. Jeho směr je možné v každém okamžiku změnit velmi malou (infinitezimální) změnou podmínek. U nevratného děje nabývají časové derivace stavových veličin velkých hodnot a dochází k větším odchylkám od rovnovážného stavu, a tedy k obrácení nevratného děje potřebujeme vždy vynaložit energii určitého druhu, ať tepelnou nebo ve formě mechanické práce.

Vratné děje jsou děje idealizované a jsou mezním případem dějů reálných. Reálné děje v přírodě jsou nevratné.

Typickým nevratným dějem je přeměna mechanické práce v teplo třením. Vedení tepla je také nevratný děj a probíhá vždy ve směru klesající teploty. Předpokládáme-li však, že teploty obou těles jsou stejné, pak nekonečně malá změna teploty některého z těles způsobí, že z prvního

tělesa přejde na druhé nekonečně malé množství tepla – tento proces může probíhat oběma směry – jde o idealizovaný vratný děj.

Vratné děje mají tedy tyto vlastnosti:

- a) soustava je vždy nekonečně blízko rovnovážnému stavu (infinitesimální změna umožní probíhání děje oběma směry)
- b) děj probíhá nekonečně pomalu.

Rovnovážný stav plynu – stav s největší pravděpodobností

Uvažujeme soustavu, která je tvořena velkým počtem rozlišitelných částic. Při matematickém vyhodnocování použijeme statistických metod. Základem statistického přístupu k problémům molekulové fyziky je počet pravděpodobnosti.

Počet pravděpodobnosti studuje náhodné jevy, tj. určitá vlastnost částice může mít určitou předem určenou hodnotu (poloha, rychlost). Uvažujeme náhodný jev Z . Poměr počtu příznivých výsledků, při kterých jev Z nastane, k počtu všech možných výsledků (součet příznivých i nepříznivých), definuje pravděpodobnost jevu Z , ozn. P_Z .

$$P_Z = \frac{\text{příznivé případy}}{\text{možné případy}} \quad (1.12)$$

Uvažujme prostor, ve kterém je N rozlišitelných částic. Rozdělme tento prostor myšlenou stěnou na dvě stejné části A, B. Určeme nyní pravděpodobnost P_A jevu (náhodného), že všechny částice se v důsledku svého chaotického pohybu nahodile shromáždí jen v části A, část B je prázdná. Dále ukážeme, že rovnovážné rozdělení částic soustavy v daném prostoru je pro velký počet částic N nejpravděpodobnější.

a) $N = 1, 2^1 = 2$ mikrostavy, $P = \frac{1}{2} = 0,5$

A B

$$1 \quad 0 \quad \binom{1}{0} = 1$$

$$2 \quad 0 \quad \binom{1}{1} = 1 \quad 2 \text{ rozlišitelné makrostavy}$$

b) $N = 2, 2^2 = 4$ mikrostavy, $P = 1/4 = 0,25$

A B

$$2 \quad 0 \quad \binom{2}{0} = 1$$

$$1 \quad 1 \quad \binom{2}{1} = 2$$

$$0 \quad 2 \quad \binom{2}{2} = 1 \quad 3 \text{ rozlišitelné makrostavy}$$

c) $N = 3, 2^3 = 8$ mikrostavů, $P = 1/8 = 0,125$, 4 rozlišitelné makrostavy

d) $N = 4, 2^4 = 16$ mikrostavů, $P = 1/16 = 0,0625$, 5 rozlišitelných makrostavů

Vysvětlení:

Jsou-li v uvažovaném prostoru 2 částice, pak se mohou do prostorů A, B rozdělit čtyřmi způsoby. Uvažujeme-li rozlišitelné částice, nazýváme stav určený rozložením částic mikrostavem. Uvažujeme-li nerozlišitelnost částic, pak se zde dva **mikrostavy** liší jen záměnou obou částic, kterou nelze rozlišit a určují proto tentýž stav soustavy – tzv. **makrostav**. V tomto případě máme tři experimentálně rozlišitelné stavy.

Pro $N = 4$ se částice mohou do částí prostoru A, B rozdělit celkem pěti způsoby. Zde máme 16 mikrostavů a z toho 5 experimentálně rozlišitelných makrostavů. Existuje tedy jen jeden způsob realizace stavu, kdy všechny čtyři částice jsou v části A prostoru. Tento stav má pravděpodobnost $P = 1/2^4 = 0,0625$. Stav, kdy v prostoru A jsou tři částice a v prostoru B jedna částice můžeme realizovat čtyřmi způsoby a pravděpodobnost tohoto stavu je $4/16 = 0,25$, tj. čtyřikrát větší než pravděpodobnost stavu, kdy všechny částice jsou v části A. Stejná pravděpodobnost platí pro stav, kdy 1 částice je v části A a tři částice jsou v části B. Stav, kdy v obou částech A i B je po dvou částicích, může být realizován šesti způsoby, tedy jeho pravděpodobnost je $6/16 = 0,375$. Tedy tento stav, kdy v obou prostorech je po dvou částicích, přísluší tzv. rovnoměrnému rozložení částic soustavy, který je ze všech ostatních stavů nejpravděpodobnější. Stav, kdy jsou všechny částice jen v části A je nejméně pravděpodobný.

Obecně N částic lze rozdělit do částí A, B prostoru 2^N různými způsoby, existuje 2^N mikrostavů a $(N+1)$ makrostavů. Z tohoto počtu mikrostavů lze pouze jediným způsobem realizovat stav, kdy všechny částice jsou soustředěny v části A prostoru. Pro pravděpodobnost tohoto stavu platí

$$P_A = \frac{1}{2^N} \quad (1.13)$$

Pro $N = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ Jsou příslušné pravděpodobnosti tohoto stavu $P_A = 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32, \dots$ Tzn., že průměrně při každé druhé, čtvrté, osmé, šestnácté registraci stavu plynu lze očekávat rozmístění všech částic jen v části A prostoru. Např. pro $N = 10$ je $P_A = 9,7 \cdot 10^{-4}$, tzn. že teprve při deseti tisících pozorováních můžeme očekávat situaci, kdy se částice samovolně shromáždí je v části prostoru A. Pro $N = 100$ je $P_A = 0,79 \cdot 10^{-30}$. Tedy při 10^{30} pozorováních můžeme opět očekávat samovolné soustředění částic v části A. Při registraci částic soustavy se 100 částicemi každou sekundu, bychom mohli očekávat uvedený stav po 10^{30} sekundách. (srovnej se stářím Země, které se odhaduje na 10^{10} let, tj. asi $3 \cdot 10^{17}$ s). Přitom počet částic $N = 100$ je nepatrný při srovnání s počtem molekul v 1 cm^3 vzorku ($3 \cdot 10^{19}$ molekul). Uvažujeme-li počet molekul v 1 molu plynu, kde je $NA = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, je zřejmé, že pravděpodobnost jevu, kdy by molekuly plynu samovolně přešly do části A prostoru, je tak malá, že tento jev lze považovat za nemožný.

Počet mikrostavů pro každé rozdělení částic je dán kombinačním číslem

$$\binom{N}{0}, \binom{N}{1}, \binom{N}{2}, \dots, \binom{N}{N}.$$

Počet mikrostavů každého makrostavu lze považovat za počet příznivých případů, čímž je dána statistická pravděpodobnost P makrostavu. Pro $N = 4$ jsou pravděpodobnosti jednotlivých makrostavů $1/16, 4/16, 6/16, 4/16, 1/16$. Stav, který má největší statistickou pravděpodobnost je rovnovážný stav.

Soustava částic (např. molekuly plynu) při stálých vnějších podmínkách vlivem interakcí při chaotickém pohybu částic spěje do rovnovážného stavu, který má ze všech stavů největší pravděpodobnost.

Soustava v rovnovážném stavu se vyznačuje rovnoměrným rozdělením částic v celém objemu, tedy hustota částic je v každém místě a v každém čase stejná.

V souboru částic, který je v rovnovážném stavu, se mohou vyskytovat odchylky od rovnovážného stavu, tzv. fluktuace. Fluktuace nastávají vlivem chaotického pohybu částic a jsou doprovázeny tzv. fluktuacemi hustoty, tj. kolísání hustoty kolem střední hodnoty hustoty. Při velkém N je fluktuace hustoty kolem střední hodnoty malá, při malém objemu a malém N ji však nelze zanedbat (tj. při nízkém tlaku).

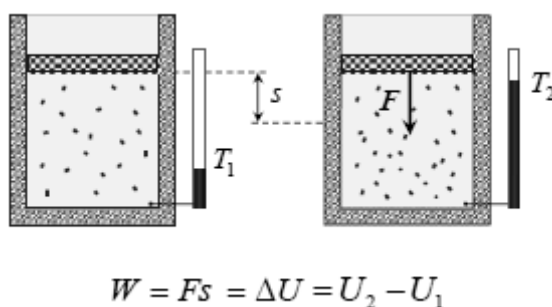
Vnitřní energie soustavy – teplo

Molekuly soustavy skutečného (reálného) plynu jsou v neustálém pohybu. Každá molekula má kinetickou energii translačního pohybu $E_k = \frac{1}{2}mv^2$, kde m je hmotnost molekuly a v její rychlost. Kromě toho může molekula rotovat kolem osy jdoucí hmotným středem, rotační energie je rovna $E_k = \frac{1}{2}J\omega^2$, kde J je moment setrvačnosti a ω její úhlová rychlost rotace. Molekuly mohou mít ještě energii vibrační (jednotlivé atomy tvořící molekulu kmitají kolem rovnovážných poloh). Energie translačního pohybu molekul nabývá spojitých hodnot, energie vibrační a rotační jsou kvantovány.

Molekuly soustavy na sebe vzájemně působí vlivem svých sfér molekulárního působení. Toto silové pole je zdrojem energie potenciální. Všechny uvedené druhy energie – translační, rotační, vibrační a potenciální tvoří vnitřní energii soustavy. Vnitřní energii chápeme jako energetický obsah soustavy, který je funkcí jen těch veličin, které nejsou v žádném vztahu k okolí. Označujeme ji U a jde o stavovou veličinu, která charakterizuje stav soustavy a závisí pouze na něm a ne na předchozím osudu soustavy. Přejít soustavu z jednoho stavu do druhého je pak charakterizováno změnou vnitřní energie dU , která závisí jen na konečném a výchozím stavu soustavy. Jde o úplný diferenciál. Při změnách stavu soustavy nastává změna obsahu její vnitřní energie. Tuto uměnu lze rozdělit na tepelnou a netepelnou.

Netepelná změna vnitřní energie soustavy vzniká v důsledku práce, zejména mechanické práce, kterou soustava koná tím, že přemáhá vnější síly na ni působící nebo práci, kterou při působení na soustavu vynakládáme – práce soustavou spotřebovaná.

Z hlediska molekulové struktury lze tuto změnu vnitřní energie soustavy ukázat při expanzi nebo kompresi plynu v nádobě uzavřené pístem. Vlivem vnější tlakové síly F se píst pohybuje a molekuly plynu se od něj odrazí s větší rychlostí, než s jakou by se odrážely, kdyby píst byl vzhledem ke stěnám nádoby v klidu. V důsledku toho vzrůstá při kompresi plynu střední kinetická energie molekul a současně dochází ke zmenšení jejich vzdálenosti. To se projeví zvýšením vnitřní energie molekul (obr. 4). Při rozpínání plynu se molekuly odráží od pístu s menší rychlostí a současně se zvětšují vzdálenosti mezi molekulami. Vnitřní energie plynu se zmenšuje (obr. 4).



Obr. 4 Netepelná změna vnitřní energie

V obou případech změna vnitřní energie soustavy byla způsobena působením tlakové síly na píst po dráze s , změna vnitřní energie nastala konáním práce. Lze tedy říci, že práce způsobená vnější silou způsobí změnu vnitřní energie soustavy. Platí

$$\Delta U = W. \quad (1.14)$$

S uvedenou problematikou souvisí dohodnutá znaménková konvence. Energii do soustavy dodanou budeme označovat znaménkem $+$ a energii soustavou do okolí vydanou znaménkem $-$.

Tepelnou změnu vnitřní energie soustavy lze ukázat při procesu nazývaném *tepelná výměna*. Při tepelné výměně dochází také ke změně vnitřní energie. Uvažujme soustavu A s vnitřní energií U_A a soustavu B s vnitřní energií U_B . Uvedeme-li obě soustavy do styku, proběhne tepelná výměna a na jejím konci bude mít soustava A vnitřní energii U_A' a soustava B vnitřní energii U_B' . Za předpokladu, že obě soustavy jako celek jsou izolovanou soustavou, pak podle zákona zachování energie platí

$$\begin{aligned} U_A + U_B &= U_A' + U_B' \\ (U_A - U_A') + (U_B - U_B') &= 0 \\ \Delta U_A + \Delta U_B &= 0 \Leftrightarrow \Delta U_A = -\Delta U_B, \end{aligned} \quad (1.15)$$

kde

$$\begin{aligned} \Delta U_A &= U_A - U_A' = Q_A, \\ \Delta U_B &= U_B - U_B' = Q_B. \end{aligned}$$

Energetická bilance nám dává výsledek

$$Q_A + Q_B = 0, \quad Q_B = -Q_A \quad (1.16)$$

Veličinu Q_A resp. Q_B nazýváme **teplem** a je mírou změny vnitřní energie při tepelné výměně mezi dvěma soustavami.

Přijme-li soustava teplo $+Q_B$, zvětší svou vnitřní energii o ΔU_B , odevzdá-li soustava teplo $(-Q_A)$, zmenší svoji vnitřní energii o ΔU_A .

Obecně lze říci, že dodáním (resp. odebráním) tepla Q soustavě se její vnitřní energie zvětší (resp. zmenší) o hodnotu ΔU , platí

$$\Delta U = Q \quad (1.17)$$

Teplo je veličinou, která je vždy vztažená k určitému ději. Nemá smysl otázka, kolik tepla obsahuje soustava, která si s okolím nemůže vyměňovat teplo. Takovou soustavu nazýváme izolovanou soustavou. Teplo je míra změny vnitřní energie soustavy, která nastane při tepelné výměně.

Teplo a práce nejsou stavové veličiny, jde o veličiny, pomocí nichž soustava komunikuje s okolím při změnách stavu. Jde o tzv. veličiny **procesní**, které netvoří úplné diferenciály, tj. jsou závislé na způsobu (cestě) převedení soustavy ze stavu počátečního do stavu konečného.

Ideální plyn

Pro zjednodušení výkladu zavádíme model tzv. ideálního plynu. Molekuly ideálního stejnorodého plynu považujeme za kuličky o stejné velikosti a stejné hmotnosti. Jsou dokonale pružné a jejich rozměry jsou zanedbatelné vzhledem k prostoru, ve kterém se pohybují. Jsou dokonale hladké – tření při srážkách je nulové. Při srážkách molekul uplatňujeme zákony mechaniky – zákon zachování hybnosti, zákon zachování energie. Dále zanedbáváme vzájemné

působení molekul – neuvažujeme potenciální energii. Vnitřní energie soustavy ideálního plynu je tvořena součtem kinetických energií translačního pohybu molekul soustavy.

Platí věta:

Rovnoměrné rozložení molekul plynu, při němž je v každé objemové jednotce týž počet molekul, je nejpravděpodobnější – představuje rovnovážné rozložení molekul, v němž se plyn vždy ustálí. Hustota plynu je pak v každém místě a v každém čase stejná.

Na základě praktických zkušeností víme, že reálný plyn se v mnoha případech chová jako plyn ideální (při malých tlacích, malých hustotách). Tedy vodík, kyslík, dusík lze při normálních podmínkách považovat za ideální plyn.

Základní zákony ideálního plynu

Omezíme se na fenomenologický výklad tepelných jevů – nepřihlížíme k podstatě a vnitřnímu mechanismu popisovaných jevů. Uvažujme makroskopickou plynnou soustavu, která je tvořena ideálním plynem. Stav soustavy lze popsat stavovými veličinami nebo stavovými funkcemi, které vyjadřují okamžité hodnoty stavových veličin. Stavové veličiny jsou např. objem V , tlak p , teplota T , stavovou funkcí je např. vnitřní energie.

Teplota

Uvažujme dvě soustavy, které uvedeme do vzájemného kontaktu tak, že může probíhat tepelná výměna. Mohou nastat dva případy:

- a) Soustavy se nacházejí v rovnovážném stavu a nedochází mezi nimi k tepelné výměně. Tento stav charakterizujeme výrokem: soustavy mají stejnou teplotu.
- b) Soustavy se mohou nacházet dále ve stavu, kdy mezi nimi probíhá tepelná výměna. Zde je možné charakterizovat počáteční stav obou soustav výrokem: obě soustavy mají různou teplotu.

Soustava, u níž došlo během tepelné výměny ke snížení vnitřní energie, měla vyšší teplotu a soustava, u níž došlo během tepelné výměny ke zvýšení vnitřní energie, měla nižší teplotu. Přejdou-li obě soustavy po skončení tepelné výměny do rovnovážného stavu, mají obě stejnou výslednou teplotu.

Teplota je fyzikální veličina charakterizující stav tepelné rovnováhy soustavy. Známe-li teploty obou soustav, lze předpokládat, že při jejich interakci nastane tepelná výměna a určit také její „směr“.

Pro takto zavedenou veličinu – teplotu – je třeba zavést jednotky a způsob jejího měření. Měření teploty je založeno na okolnosti, že stav tepelné rovnováhy je *tranzitivní*. Je-li soustava A v tepelné rovnováze se soustavou B a soustava B je v tepelné rovnováze se soustavou C, pak také soustava A je v tepelné rovnováze se soustavou C. Lze tedy zvolit soustavu B za referenční, teploměrnou.

Teploměrná soustava musí být tvořena médiem, jehož některá charakteristická veličina se výrazně *monotonně* při tepelné výměně mění. Touto veličinou může být délka, objem, tlak, elektrický odpor apod. Na tomto principu je založena konstrukce teploměrů. K měření teploty pak používáme různé teplotní stupnice. Jednotlivé teplotní stupnice používané ve fyzice se liší volbou základních teplot, jejich očíslováním a metodami interpolace a extrapolace mezi základními teplotami.

V praxi je nejpoužívanější **Celsiova teplotní stupnice** se základními teplotami:

bod mrazu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je teplota rovnovážného stavu chemicky čisté vody a ledu při tlaku $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$,

bod varu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je teplota rovnovážného stavu vody a jejích sytých par při tlaku $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$.

Rozdělíme-li teplotní interval mezi uvedenými základními teplotami na 100 dílků, jeden dílek pak odpovídá teplotnímu rozdílu jednoho celsiova stupně ($1\text{ }^{\circ}\text{C}$), který slouží jako jednotka pro měření teploty. Teplotu v Celsiových stupních označujeme písmenem t .

Ve fyzikální teoretické praxi užíváme **termodynamickou teplotní stupnici**. V termodynamické teplotní stupnici stačí zvolit jen jednu základní teplotu, kterou je teplota trojného bodu vody (což je rovnovážný stav soustavy led, voda, vodní pára, kterému odpovídá teplota $T = 273,16\text{ K}$). Jednotkou termodynamické teploty T je kelvin [K], který je základní jednotkou SI.

Kelvin je definován jako 273,16 část termodynamické teploty trojného bodu vody.

Pro teploty T a t , příslušející danému tepelnému stavu, platí

$$T = T_0 + t, \quad (1.18)$$

kde $T_0 = 273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Platí $\Delta T = \Delta t$, tedy určujeme-li teplotní rozdíly je jednotka $^{\circ}\text{C}$ totožná s jednotkou K.

Děje v ideálním plynu

Vztah mezi stavovými veličinami p , V , T udává stavová rovnice ideálního plynu. Dříve než uvedeme její tvar, seznámíme se s empiricky objevenými zákony, které udávají vztah mezi dvěma stavovými veličinami za předpokladu, že jedna z vedených veličin se nemění.

a) Zákon Boyle-Mariottův

Udává závislost mezi tlakem a objemem při stálé teplotě ($T = \text{konst.}$). Je vyjádřen vztahem

$$p \cdot V = \text{konst.} \quad (1.19)$$

nebo

$$p \cdot V = p_0 \cdot V_0 \quad (1.20)$$

kde p_0 , V_0 jsou počáteční hodnoty tlaku a objemu. Je-li počáteční hustota plynu $\rho_0 = \frac{m}{V_0}$

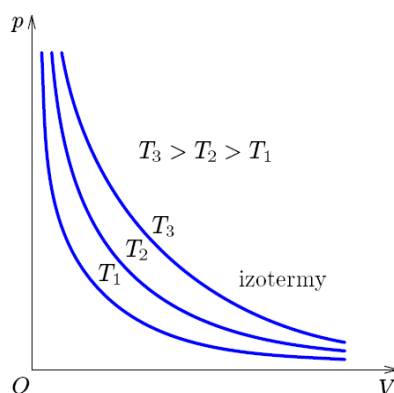
a konečná hodnota $\rho = \frac{m}{V}$, pak lze rovnici (1.20) psát

$$p_0 \frac{m}{\rho_0} = p \frac{m}{\rho}$$

a tedy

$$\frac{p_0}{\rho_0} = \frac{p}{\rho}, \quad \rho = \frac{\rho_0}{p_0} p \quad (1.21)$$

Změnu stavu plynu při $T = \text{konst.}$ nazýváme změnou izotermickou. Graficky je tato závislost $p(V)$ pro $m = \text{konst.}$ a $T = \text{konst.}$ vyjádřena rovnosou hyperbolou, kterou nazýváme **izoterma** (obr. 5)



Obr. 5 Izotermy

b) **Zákony Gay-Lussacův a Charlesův** udávají závislost objemu na teplotě plynu při konstantním tlaku ($p = \text{konst.}$) a závislost tlaku plynu na teplotě při konstantním objemu ($V = \text{konst.}$). V prvním případě jde o změnu izobarickou, její matematické vyjádření je

$$V = V_0(1 + \gamma_p t), \quad (1.22)$$

kde V je objem plyné soustavy při teplotě T , V_0 je objem plyné soustavy při teplotě 0°C , γ_p je součinitel teplotní roztažnosti plynů. Ze vztahu (1.22) plyne

$$\gamma_p = \frac{V - V_0}{V_0 t} = \frac{\Delta V}{V_0 t} \quad (1.23)$$

Položíme-li $V_0 = 1 \text{ m}^3$, $t = 1^\circ\text{C}$, pak γ_p je číselně rovno ΔV .

Koeficient teplotní roztažnosti plynů je číselně roven zvětšení 1 m^3 plynu při zahřátí o 1°C .

V druhém případě jde o změnu **izochorickou**, její matematické vyjádření je

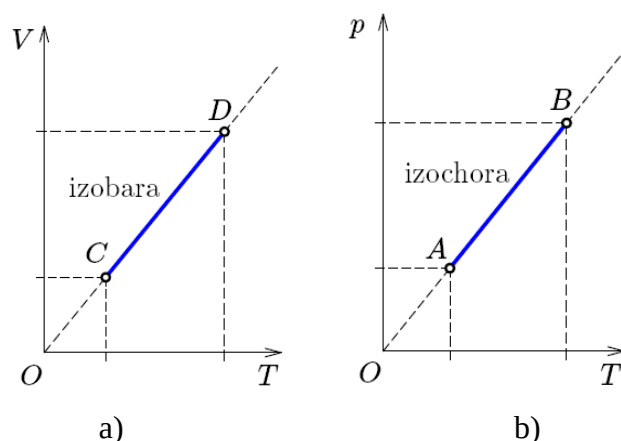
$$p = p_0(1 + \gamma_v t) \quad (1.24)$$

kde p je tlak plyné soustavy při teplotě t , p_0 je tlak plyné soustavy při teplotě 0°C , γ_v je koeficient teplotní rozpínivosti plynů.

Pro všechny plyny přibližně platí:

$$\gamma = \gamma_p = \gamma_v = \frac{1}{273} \text{ K}^{-1} \quad (1.25)$$

Grafickým vyjádřením závislostí (24) a (26) je přímka, která protíná objemovou resp. tlakovou osu ve vzdálenostech V_0 resp. p_0 od počátku a teplotní osu na straně záporných teplot ve vzdálenosti $t_0 = -273^\circ\text{C}$. Přímka na obr. 6a odpovídá izobarické změně ($p = \text{konst.}$) a nazývá se **izobara**, přímka na obr. 6b odpovídá izochorické změně ($V = \text{konst.}$) a nazývá se **izochora**.



Obr. 6 Izobara a izochora

Výhodně zapisujeme vztahy (1.22) a (1.24) pomocí termodynamické teploty. Protože platí $T = T_0 + t$, $T_0 = 1/\gamma$, lze psát

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 \frac{273+t}{273} = V_0 \frac{T}{T_0} \quad (1.26)$$

$$V = \frac{V_0}{T_0} T, \quad p = \text{konst.}$$

Objem plynu při stálém tlaku je přímo úměrný absolutní teplotě. Analogicky platí

$$p = \frac{p_0}{T_0} T, \quad V = \text{konst.} \quad (1.27)$$

Tlak plynu za stálého objemu je přímo úměrný absolutní teplotě.

Z rovnic (1.26, 1.27) a z obr. 6ab je zřejmé, že pro teplotu $T = 0$ K je $p = 0$ a $V = 0$, což pro reálný plyn není možné. Uvedené zákony platí jen pro ideální plyn.

Na rovnici (29) je založena realizace teploměru s TD stupnicí – plynový teploměr (od 1. 1. 1990 platnost pátá mezinárodní teplotní stupnice ITS-1990):

Tlak plynu roste s teplotou při konstantním objemu V , platí (29), $T = T_0 + t$, po dosazení máme

$$p(t) = p(0^\circ\text{C}) \left(1 + \frac{t}{T_0} \right), \quad T_0 = 273,15^\circ\text{C}.$$

Vztah zjednodušíme zavedením termodynamické teploty T (1854 lord Kelvin), počátek stupnice

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

$$\Delta T = 1 \text{ K} = \Delta t = 1^\circ\text{C}$$

Odtud plyne $\frac{p(T)}{p(T_0)} = \frac{T}{T_0}$. Na základě tohoto vztahu byla roku 1960 sestavena termodynamická

teplotní stupnice, základním bodem je trojný bod vody $T_t = 273,16 \text{ K}$ ($0,01^\circ\text{C}$).

Takto je měřena teplota pomocí plynových teploměrů, u kterých je však třeba provádět řadu korekcí. Korekce se týkají zejména těchto faktorů:

Rozdílná teplota měřicí baňky a manometru, rozložení teploty podél spojovací kapiláry, rozdíl tlaku způsobený gravitací podél výšky (kapiláry) teploměru, mrtvý objem teploměru.

Při nízkých tlacích, kdy je střední volná dráha molekul plynu srovnatelná s rozměry kapiláry, se uvažuje i gradient tlaku způsobený přenosem momentu hybnosti jednotlivými atomy nebo molekulami. Místo stavové rovnice ideálního plynu se používají korekční členy úměrné rostoucím mocninám tlaku, tzv. viriálové koeficienty, v nichž se berou v úvahu interakce mezi částicemi plynu.

Pokrok ve studiu vlastností povrchů pevných látek a procesů absorpce plynů na površích vedl k revizi efektu, jehož vliv na měření plynovými teploměry nebyl dosud dostatečně oceněn. Plyny jsou prakticky vždy vázány v tenké vrstvičce na povrchu pevné látky, a to buď adhezí, nebo chemickou vazbou. Podstatné je, že jsou tyto vazby teplotně závislé a tak se s teplotou mění množství plynu, které v plynovém teploměru působí. Výsledky těchto přesných měření jsou již zahrnuty jako korekce do poslední platné ITS-90. Součástí deklarace je i grafické znázornění rozdílu mezi stupnicí z roku 1968 a 1990 – rozdíl mezi stupnicemi při 100 °C činí asi 26 mK. Poněvadž jednotka termodynamické teploty 1 K je stanovena definitoricky z teploty rojného bodu vody, musí se další teploměrné body překalibrovat. Voda tedy vře za normálního tlaku 101,325 kPa při teplotě 100 °C – 0,026 °C = 99,974 °C.

Stavová rovnice ideálního plynu

Uvažujme plynou soustavu, která při teplotě T_0 a tlaku p_0 zaujímá objem V_0 . Počáteční stav je charakterizován veličinami p_0 , V_0 , T_0 .

Plyn přivedeme do stavu charakterizovaného veličinami p' , T při $V_0 = \text{konst.}$ Je to izochorická změna, platí

$$p' = \frac{p_0}{T_0} T \quad (1.28)$$

Dále provedeme změnu izotermickou, kde při $T = \text{konst.}$ se tlak změní z hodnoty p' na hodnotu p , objem V_0 na V . Změna je popsána rovnicí

$$p V = p' V_0 \quad (1.29)$$

Dosadíme z (1.28) za tlak p' do rovnice (1.29) a máme

$$\begin{aligned} pV &= \frac{p_0}{T_0} T V_0 \\ \frac{pV}{T} &= \frac{p_0 V_0}{T_0} \end{aligned} \quad (1.30)$$

Vztah (32) je **stavová rovnice** pro ideální plyn. Výraz na pravé straně rovnice

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{konst.} \quad (1.31)$$

udává výchozí parametry soustavy. Číselná hodnota této konstanty závisí na množství plynu a na jednotkách, kterými vyjadřujeme p_0 , V_0 , T_0 .

Zavedeme-li do vztahu (1.30) počáteční hustotu plynu $\rho_0 = \frac{M}{V_0}$ a konečnou $\rho = \frac{M}{V}$, máme

$$\frac{pM}{T\rho} = \frac{p_0 M}{\rho_0 T_0},$$

a odtud

$$\rho = \rho_0 \frac{pT_0}{p_0T}. \quad (1.32)$$

Víme dále, že podle Avogadrova zákona jeden mol libovolného plynu zaujímá při daném tlaku a teplotě vždy stejný objem. Např. 1 mol libovolného plynu za normálních podmínek, tj. při $T_0 = 273 \text{ K}$ a tlaku $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ zaujímá objem $V_0 = 22,4$ litrů ($22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$). Vztáhneme-li stavovou rovnici (1.31) na 1 mol plynu, bude výraz na pravé straně rovnice stejný pro všechny plyny. Tedy

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = R_m, \quad (1.33)$$

kde R_m je **molární plynová konstanta**. Rovnici (1.30) lze pro látkové množství 1 molu plynu psát

$$pV_m = R_m T \quad (1.34)$$

Hodnota molární plynové konstanty je

$$R_m = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Dosazením za molární objem ze vztahu (7) lze stavovou rovnici zapsat pro libovolné množství plynu ve tvaru $pV = nR_m T$, nebo vzhledem ke vztahu (4) $n = \frac{M}{M_m}$ lze psát:

$$pV = \frac{M}{M_m} R_m T \quad (1.35)$$

Měrná a molární tepelná kapacita

Pojem tepla jako míry vnitřní energie a pojem teploty jako stavové veličiny charakterizující stav tepelné rovnováhy soustavy spolu úzce souvisí, protože obě veličiny souvisí s energií neuspořádaného pohybu molekul a tedy s vnitřní energií soustavy.

Získá-li plynná soustava o hmotnost M výměnou s okolím teplo dQ , zvýší se vnitřní energie soustavy, což se projeví zvýšením teploty o dT . Platí

$$dQ = K dT, \quad (1.36)$$

kde K je tepelná kapacita soustavy. Její velikost je obecně závislá na druhu plynu, na jeho množství (hmotnosti M) a obecně také na podmínkách, za jakých soustava přijímá teplo. Jednotkou tepelné kapacity je $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$K = \frac{dQ}{dT} \quad (1.37)$$

Z experimentů vyplývá, že tepelné kapacity soustav z téže látky jsou v poměru jejich hmotností. Tepelná kapacita K je úměrná hmotnosti soustavy, platí

$$K = cM, \quad (1.38)$$

kde M je hmotnost soustavy, c je měrná tepelná kapacita soustavy. Platí tedy

$$cM = \frac{dQ}{dT}$$

a odtud

$$c = \frac{1}{M} \frac{dQ}{dT}. \quad (1.39)$$

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

Měrná tepelná kapacita c nabývá pro různé látky různých hodnot. Pro pevné látky při teplotě 20°C nabývá hodnot v intervalu $(10^{-2} - 10^{-3}) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, u kapalin je asi o řád vyšší. Měrná tepelná kapacita pro látku daného skupenství je funkcí teploty $c = c(T)$.

Pro celkové teplo soustavy při změně teploty o dT dostaneme z (1.38) vztah

$$dQ = McdT. \quad (1.40)$$

Pro změnu teploty z hodnoty T_1 na T_2 dostaneme integrací

$$Q = M \int_{T_1}^{T_2} c(t) dT. \quad (1.41)$$

Měrná tepelná kapacita plynů závisí podstatně na tom, jaké změně je plyn při zahřívání podroben a nabývá proto různých hodnot. Jestliže se při zvýšení teploty nemění vnější tlak plynu a mění se jen jeho objem, mluvíme o měrné tepelné kapacitě při stálém tlaku c_p ; roste-li při zahřívání tlak soustavy, ale objem se nemění, hovoříme o měrné tepelné kapacitě při stálém objemu c_v . Poměr

$$\frac{c_p}{c_v} = \kappa \quad (1.42)$$

se nazývá Poissonova konstanta.

Pro termodynamické úvahy zavádíme pojem **molární tepelné kapacity** C . Je to teplo dQ potřebné ke zvýšení teploty soustavy o hmotnosti M dělené látkovým množstvím v molech

$$\frac{dQ}{n} = \frac{McdT}{n} = M_m cdT = CdT, \quad (1.43)$$

kde $C = M_m c$ je molární tepelná kapacita.

Platí

$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}. \quad (1.44)$$

Jednotka molární tepelné kapacity je $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pro poměr molárních tepelných kapacit je

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}. \quad (1.45)$$

Přehled

$$\text{Měrná tepelná kapacita } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \quad - \text{ při stálém tlaku } c_p = \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (1.46)$$

$$- \text{při stálém objemu } c_v = \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (1.47)$$

$$\text{Molární tepelná kapacita } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - \text{při stálém tlaku } C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (1.48)$$

$$- \text{při stálém objemu } C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (1.49)$$

U všech látek je $c_p > c_v$ a $C_p > C_v$. Vysvětlení bude podáno v termodynamice. Je tedy $\kappa > 1$. Pro jednoatomový plyn je $\kappa = 5/3 = 1,67$, pro dvouatomový plyn je $\kappa = 7/5 = 1,4$.

Měření tepla

Způsob měření tepla vyplývá přímo z definice, která říká, že teplo je míra změny vnitřní energie při tepelné výměně mezi dvěma soustavami. Přejde-li soustava o hmotnosti M_1 , jejíž měrné teplo je c_1 a teplota T_1 do styku se soustavou o hmotnosti M_2 , měrném teple c_2 a teplotě T_2 , kde $T_2 > T_1$, dojde k tepelné výměně a nastane tepelná rovnováha, kdy obě soustavy mají stejnou teplotu T (přenos energie tepelnou výměnou). Platí vztah (1.16). Teplo odevzdané teplejší soustavou je

$$-Q_2 = M_2 c_2 (T_2 - T) \quad (1.50)$$

a teplo přijaté chladnější soustavou je

$$Q_1 = M_1 c_1 (T - T_1). \quad (1.51)$$

Za předpokladu, že nenastávají ztráty energie mimo uvažovaný systém tvořený oběma soustavami, platí $Q_1 = -Q_2$ a tedy

$$M_1 c_1 (T - T_1) = M_2 c_2 (T_2 - T). \quad (1.52)$$

Rovnice (54) se nazývá **kalorimetrická rovnice**. Z kalorimetrické rovnice lze určit tepelnou kapacitu látky, známe-li ostatní veličiny. K experimentálnímu měření tepla, resp. měrné tepelné kapacity užíváme kalorimetry.

2 Molekulárně kinetická teorie plynů

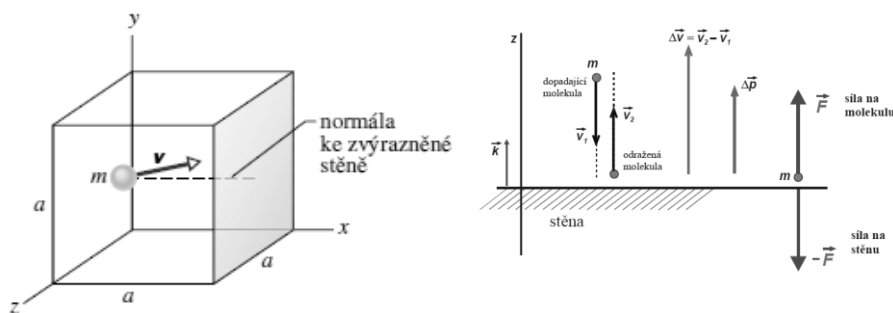
Základní předpoklady kinetické teorie

Pro zjednodušení předpokládáme ideální plyn. Počet molekul plynu je velmi velký, pohybují se chaoticky velkými rychlostmi a při vzájemných srážkách mění své rychlosti. Mezi srážkami se pohybují rovnoměrně přímočaře. Zavedeme pro plynnou soustavu tzv. princip molekulárního chaosu, podle něhož pro všechny molekuly v daném prostoru (kde nepůsobí žádné vnější síly) jsou všechny polohy a všechny směry rychlostí stejně oprávněné a tedy stejně pravděpodobné. Jinak je tomu s velikostmi rychlostí, které se vlivem neustálých srážek mění zcela nepravidelně. Lze však předpokládat, že rychlosti malé a velmi vysoké jsou méně pravděpodobné než určitá průměrná hodnota rychlosti.

Jak bylo ukázáno v předchozím, plyn ponechán sám sobě přejde do rovnovážného stavu, který má největší pravděpodobnost a kde jsou molekuly rovnoměrně rozčleněny v daném prostoru. V rovnovážném stavu je hustota plynu v každém místě a čase stejná.

Základní rovnice pro tlak ideálního plynu

Na základě uvedených předpokladů odvodíme rovnici pro tlak plynu, která uvede do souvislosti makroskopickou stavovou veličinu tlak s mikroskopickou (molekulární) strukturou plynné soustavy. Uvažujme ideální stejnorodý plyn s počtem molekul N v prostoru ve tvaru krychle o straně l . Molekuly vlivem chaotického pohybu narážejí na stěny krychle a množství nárazů představuje navenek ve svém součtu makroskopickou veličinu – tlak p . Na základě předpokladu, že všechny směry rychlostí jsou stejně oprávněné lze předpokládat, že z celkového počtu N molekul se jedna třetina pohybuje ve směru osy x , jedna třetina ve směru osy y a jedna třetina ve směru osy z .



Obr. 7 Pohyb molekuly

Vzhledem k tomu, že tlak je na všechny strany krychle stejný, určíme tlak na stěnu $A'BC'D'$ kolmou k ose x . Ve směru osy x se pohybuje $n' = N/3$ molekul. Uvažujme jednu molekulu o hmotnosti m , která se pohybuje rychlostí v_1 ve směru osy x a narazí kolmo na stěnu krychle. Podle zákonů pro pružný ráz se odrazí zpět se stejnou rychlostí. Při nárazu působí na stěnu sílu

$$F_1 = \frac{d(mv_1)}{dt}. \quad (2.1)$$

Před nárazem měla molekula hybnost mv_1 , po nárazu ($-mv_1$), takže změna hybnosti je $2mv_1$.

Platí

$$F_1 dt = 2 m v_1. \quad (2.2)$$

Časové působení síly F_1 však nelze určit, protože neznáme dobu dt . Tuto potíž obejdeme tak, že sílu F_1 nahradíme jinou průměrnou silou $\bar{F}_1$ působící na stěnu po dobu Δt , která uplyne mezi dvěma po sobě následujícími nárazy stejné molekuly na stěnu krychle a která vyvolá stejnou velikost impulsu jako síla F_1 .

Platí

$$\bar{F}_1 \Delta t = 2 m v_1, \quad (2.3)$$

kde Δt lze vyjádřit pomocí rychlosti molekuly a délky hrany krychle. Tedy

$$\Delta t = \frac{2l}{v_1}. \quad (2.4)$$

Pro sílu $\bar{F}_1$ dostaneme

$$\bar{F}_1 = \frac{2 m v_1}{\Delta t} = \frac{m v_1^2}{l}. \quad (2.5)$$

Vzhledem k tomu, že ke stěně krychle $ABCD'$ se pohybuje n' molekul, je celková síla působící na stěnu

$$F = \frac{m n'}{l} \left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{n'} \right), \quad (2.6)$$

kde výraz

$$\left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}{n'} \right) = \frac{1}{n'} \sum_{i=1}^{n'} v_i^2 = \bar{v}^2 \quad (2.7)$$

je střední hodnota čtverce (druhé mocniny) rychlosti.

Zavedme dále střední kvadratickou rychlost vztahem

$$v_k = \sqrt{\bar{v}^2}. \quad (2.8)$$

Fyzikální interpretaci střední kvadratické rychlosti v_k si ukážeme na příkladě.

Uvažujme dvě molekuly o stejné hmotnosti m , které se translačně pohybují rychlostmi $v_1 = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_2 = 7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Pak $\bar{v}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2}{2} = 25 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, kdežto podle (2.8) je $v_k = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Celková kinetická energie obou molekul je

$$W = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_2^2 = \frac{1}{2} m (1 + 49) = 25 m \text{ [J]}.$$

Užijeme-li pro výpočet celkové energie střední kvadratické rychlosti, pak

$$W = \frac{1}{2} m v_{k1}^2 + \frac{1}{2} m v_{k2}^2 = \frac{1}{2} m (25 + 25) = 25 m \text{ [J]}.$$

Interpretace v_k je tedy taková, že kdyby všechny molekuly soustavy se pohybovaly střední kvadratickou rychlostí v_k , pak výsledná energie soustavy při translačním pohybu molekul je stejná, jako by byla v případě, kdy se molekuly pohybují různými rychlostmi.

Vztah (60) lze užitím kvadratické rychlosti v_k psát

$$F = \frac{mn'}{l} \bar{v}^2 = \frac{mn'}{l} v_k^2$$

a uvažujeme-li N molekul v objemu krychle, je tlaková síla působící na všechny stěny krychle

$$F = \frac{mN}{3l} v_k^2. \quad (2.9)$$

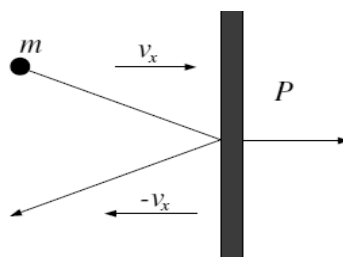
Protože tlak je definován vztahem $p = \frac{F}{S} = \frac{F}{l^2}$, dostaneme

$$\frac{F}{l^2} = \frac{1}{3} \frac{mN}{l^3} v_k^2 = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} v_k^2. \quad (2.10)$$

Zavedeme-li n_0 jako počet molekul v objemové jednotce, je podle (1.8) $n_0 = N/V$ a tedy

$$p = \frac{1}{3} m n_0 v_k^2, \quad (2.11)$$

což je hledaná rovnice pro tlak plynu.



Obr. 8 Tlak plynu

Poznámka:

Při teplotě 300 K je v_k vodíku $1\,920\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, vodní páry $645\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, kyslíku $483\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Vezmeme-li v úvahu v_k vodíku, která je $6\,910\text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, je větší, než je rychlost vystřelené kulky. Na povrchu Slunce, kde je teplota $2 \cdot 10^6\text{ K}$, by střední kvadratická rychlost molekul vodíku měla být dokonce 82krát větší než při pokojové teplotě. To by už však molekuly nepřežily srážky mezi sebou. Navíc mnohé z nich by měly mít rychlost ještě vyšší, neboť střední kvadratická rychlost je jen jistým druhem střední rychlosti. Kinetická teorie proto vylučuje, aby na povrchu Slunce byl vodík ve formě molekul.

Příklad:

Máme pět naměřených hodnot: 5, 11, 32, 67, 89. Jaká je jejich střední hodnota, jaká je jejich střední kvadratická hodnota?

$$\text{Střední hodnota: } \bar{n} = \frac{5 + 11 + 32 + 67 + 89}{5} = 40,8$$

$$\text{Střední kvadratická hodnota: } n_k = \sqrt{\frac{5^2 + 11^2 + 32^2 + 67^2 + 89^2}{5}} = 52,1$$

Střední kvadratická hodnota je větší než střední hodnota, protože větší čísla, když je umocníme, hrají relativně důležitější roli při určování n_k . Pro ověření tohoto tvrzení nahraďme číslo 89 číslem 300. Střední hodnota je nyní 2,0krát větší než předchozí. Avšak střední kvadratická hodnota se zvýší 2,7krát oproti předešlému případu. Střední kvadratická hodnota fyzikálních veličin hraje významnou roli v mnoha oblastech fyziky. Např. efektivní hodnota napětí 230 V uváděná na žárovkách je časovou střední kvadratickou hodnotou napětí.

Rovnice (2.11) uvádí v souvislost makroskopickou stavovou veličinu tlak p s mikroskopickou strukturou plynu, tj. počtem molekul, hmotností molekul (druh plynu) a střední kvadratickou rychlostí.

Upravme rovnici (2.11) na tvar

$$p = \frac{2}{5} n_0 \frac{1}{2} m v_k^2, \quad (2.12)$$

kde $\frac{1}{2} m v_k^2 = W_k$ je střední kinetická energie translačního pohybu molekul. Tedy

$$p = \frac{2}{3} n_0 W_k. \quad (2.13)$$

Odtud je zřejmé, že tlak plynu je rovný dvěma třetinám střední kvadratické energie translačního pohybu molekul v objemové jednotce. Zavedeme-li hustotu objemové jednotky plynu podle (1.10) $\rho = m n_0$, je podle (2.11)

$$p = \frac{1}{3} \rho v_k^2 \quad (2.14)$$

a odtud pro střední kvadratickou rychlost molekul plynu je

$$v_k = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}. \quad (2.15)$$

Vyjádríme rovnici pro tlak plynu pro množství 1 molu plynu, který obsahuje počet molekul daný Avogadroovou konstantou N_A . Počet molekul v objemové jednotce je pak $n_0 \frac{N_A}{V_m}$, kde V_m je molární objem. Ze vztahu (2.13) plyne

$$p = \frac{2}{3} \frac{N_A}{V_m} W_k. \quad (2.16)$$

Odtud

$$p V_m = \frac{2}{3} N_A W_k. \quad (2.17)$$

Užitím stavové rovnice dané vztahem (1.36) dostaneme

$$R_m T = \frac{2}{3} N_A W_k,$$

$$T = \frac{2}{3} \frac{N_A}{R_m} W_k.$$

a využitím vztahu (1.11), kterým zavádíme Boltzmannovu konstantu k , lze psát

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{k} W_k. \quad (2.18)$$

Rovnice (2.18) definuje **absolutní teplotu podle kinetické teorie**. Absolutní teplota je veličina, která je přímo úměrná hodnotě kinetické energie molekul. Protože kinetická energie molekul je vždy vyjádřena kladným číslem, je i teplota dána kladným číslem. Klesá-li střední kinetická energie molekul, klesá také absolutní teplota. Při absolutní nule $T = 0 \text{ K}$ nabývá kinetická energie částic nejmenší možné hodnoty, ale není rovna nule.

Vyjádříme-li z rovnice (2.18) energii

$$W_k = \frac{3}{2} kT \quad (2.19)$$

a dosadíme do (2.13), dostaneme

$$p = \frac{2}{3} n_0 \frac{3}{2} kT = n_0 kT. \quad (2.20)$$

Z uvedené rovnice je zřejmé, že tlak plynu je přímo úměrný počtu molekul v objemové jednotce a absolutní teplotě.

Poznámka

Boltzmannova konstanta $k = R/N_A$, tzv. plynová konstanta na jednu molekulu:

$$k = \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$$

Všechny molekuly ideálního plynu nezávisle na hmotnosti mají za dané teploty tutéž střední hodnotu kinetické energie posuvného pohybu.

Základní zákony plynů z hlediska kinetické teorie

Izotermický děj – je charakterizován tím, že změna objemu a tlaku probíhá při stálé teplotě. Je-li $T = \text{konst.}$, pak ze vztahu (2.20) plyne, že $W_k = \text{konst.}$ A dále ze vztahu (2.17) dostáváme $pV = \text{konst.}$, což je zákon Boyle-Mariotteův. Proč je tlak plynu při stálé teplotě nepřímo úměrný objemu, vyplývá z následující úvahy. Představme si hranu krychle na obr. 10 dvakrát větší. Objem plynu je pak zvětšen osmkrát. Poněvadž teplota plynu se nezměnila, nezměnila se ani energie molekuly a tedy ani střední kvadratická rychlost molekuly. Vzhledem k tomu, že počet molekul n zůstává stejný, je počet nárazů na jednu stěnu krychle dvakrát menší, protože se doba mezi dvěma po sobě jdoucími nárazy zdvojnásobila. Úhrnná síla daná vztahem (2.9) je proto dvakrát menší. Plocha stěny se však zvětšila čtyřikrát a tlak je tedy osmkrát menší.

Izochorický děj – udává změnu tlaku v závislosti na teplotě při stálém objemu. Uvažujme, že v dané krychli s N molekulami plynu by se zvýšila teplota tak, že rychlost všech molekul se zdvojnásobí. Pak se zdvojnásobí počet nárazů za 1 sekundu na stěnu krychle, poněvadž doba mezi dvěma po sobě jdoucími nárazy $\Delta t = \frac{2l}{v}$ bude poloviční. Současně se však zvýší síla každé molekuly, protože se zdvojnásobila změna hybnosti $2mv$. Zvýší se tedy tlak celkem čtyřikrát. Čtyřikrát se však také zvýší střední kinetická energie molekuly. Podle (2.12) se tlak plynu zvyšuje úměrně zvýšení kinetické energie. Protože se však podle (2.19) zvyšuje kinetická energie úměrně s absolutní teplotou, je i tlak plynu přímo úměrný absolutní teplotě v souladu s Gay-Lussacovým zákonem pro izochorický děj.

Izobarický děj – udává změnu objemu v závislosti na teplotě při stálém tlaku. Představme si situaci, že v dané krychli se absolutní teplota zvýší čtyřikrát, ale tlak se nezměnil. Podle (2.19) se musí také střední kinetická energie zvětšit čtyřikrát a střední kvadratická rychlost molekul se zvětší dvakrát. Aby tlak zůstal nezměněn, je třeba zvětšit objem. Z rovnice (2.10) je ihned zřejmé, že objem se musí zvýšit čtyřikrát. Tedy při stálém tlaku roste objem přímo úměrně s absolutní teplotou v souladu s Gay-Lussacovým zákonem pro izobarický děj.

Vnitřní energie ideálního plynu, věta o ekvipartici

Z předchozího je zřejmé, že v případě ideálního plynu je vnitřní energie dána pouze kinetickou energií translačního pohybu molekul. Jednoatomové plyny (Ar, He, Ne apod) se za normálních podmínek velmi blíží svými vlastnostmi ideálnímu plynu. Vnitřní energie ideálního plynu U je pak dána součtem kinetických energií jednotlivých molekul. Pro látkové množství 1 molu plynu určíme vnitřní energii U_m tak, že střední kinetickou energii molekul W_k násobíme počtem molekul 1 molu plynu. Tedy

$$U_m = N_A W_k = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} R_m T, \quad (2.21)$$

kde podle (1.11) je $kN_A = R_m$.

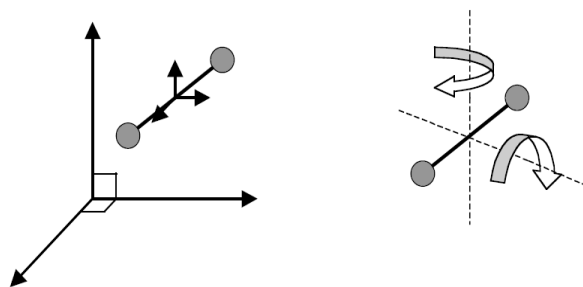
Je zřejmé, že vnitřní energie závisí jen na teplotě.

Vztah (2.21) vyhovuje pro energetické poměry jednoatomových plynů. Neplatí však přesně pro plyny dvouatomové a víceatomové. Zde nelze zanedbat příspěvek rotačního a kmitavého pohybu molekul k celkové vnitřní energii. Možnost respektovat tyto skutečnosti umožňuje tzv. princip rovnoměrného rozdělení energie, tzv. **věta o ekvipartici**.

Připomeňme si v této souvislosti pojem počtu stupňů volnosti. Víme, že volný hmotný bod má 3 translační stupně volnosti, soustava n hmotných bodů má $3n$ stupňů volnosti. Tuhé těleso upevněné ve třech pevných bodech neležících na přímce, nemá žádný stupeň volnosti, je-li upevněné ve dvou pevných bodech, má jeden stupeň volnosti, protože může rotovat kolem pevné osy, dané těmito dvěma body. Těleso upevněné v jednom bodě má tři stupně volnosti, může se otáčet kolem libovolné ze tří souřadnicových os, kde pevný bod je totožný s počátkem souřadnicové soustavy. Zde jde o tzv. rotační stupně volnosti. Celkem tedy volné tuhé těleso má 6 stupňů volnosti, 3 translační a 3 rotační. Těleso pevné, které vlivem vnějších sil mění svůj tvar, může mít ještě větší počet stupňů volnosti.

Molekuly plynné soustavy můžeme považovat za mechanickou soustavu, kde stupně volnosti závisí na vnitřní struktuře molekuly. Pokud je plyn tvořen jednoatomovými molekulami, je možné přiřadit každé molekule tři stupně volnosti. Dvouatomové molekule přisuzujeme 5 stup-

ňů volnosti, kde 3 stupně volnosti jsou dány translačním pohybem těžiště molekuly a dva stupně volnosti přísluší otáčivému pohybu kolem čárkově vyznačených os (obr. 9).



Obr. 9 Stupně volnosti molekuly

Pohyb kolem třetí osy není třeba uvažovat, zde se nemění poloha atomů molekuly. Všechny osy jsou vzájemně kolmé. Trojatomové a víceatomové molekuly (kde atomy neleží v jedné přímce a nemění své vzdálenosti) můžeme považovat za tuhé těleso se šesti stupni volnosti. Molekula, kde se vzájemné polohy atomů mohou měnit, má ještě další stupně volnosti. Např. dvojatomová molekula, kde se vzájemná poloha obou molekul může měnit, má 6 stupňů volnosti, kde k původním pěti stupňům přistupuje ještě stupeň kmitavého pohybu, který je dán souřadnicí udávající vzájemnou vzdálenost atomů v molekule. Obecně lze říci, že se zvyšujícím se počtem atomů v molekule se zvyšuje také počet stupňů volnosti molekuly.

V plynné soustavě stejnorodého plynu, který je tvořen stejnými molekulami, dostaneme celkový počet stupňů volnosti tak, že počet stupňů volnosti připadající na jednu molekulu vynásobíme počtem všech molekul plynné soustavy.

Základní předpoklad kinetické teorie je chaotický pohyb molekul. Tato chaotičnost se vztahuje nejen na translační, ale také na rotační pohyb molekul, přičemž žádný z pohybů není preferován. Můžeme proto učinit předpoklad, že každému stupni volnosti molekuly přísluší stejná hodnota vnitřní energie W_i . Tento předpoklad vyjadřuje princip rovnoměrného rozdělení energie v soustavě neboli tzv. větu o ekvipartici. Na základě této věty lze snadno určit hodnotu energie W_0 jednoho stupně volnosti molekuly.

Pro střední hodnotu energie jednoatomového plynu platí $W_k = \frac{3}{2}kT$ a vzhledem k tomu, že jednoatomová molekula má tři stupně volnosti, přísluší jednomu stupni volnosti energie

$$W_{0k} = \frac{1}{2}kT. \quad (2.22)$$

Za předpokladu, že plyn je tvořen stejnými molekulami a každá z nich má „ i “ stupňů volnosti, má molekula energii

$$W_k = \frac{i}{2}kT. \quad (2.23)$$

Vnitřní energie jednoho molu plynu je

$$U_m = N_A W_k = \frac{i}{2} N_A kT, \quad (2.24)$$

$$U_m = \frac{i}{2} R_m T. \quad (2.25)$$

Tedy dvouatomová molekula s 5 stupni volnosti má energii

$$W_k = \frac{5}{2} kT \quad (2.26)$$

a vnitřní energie jednoho molu plynu je

$$U_m = \frac{5}{2} R_m T. \quad (2.27)$$

Pro tříatomovou a víceatomovou molekulu plynu je ($i = 6$)

$$W_k = 3kT \quad (2.28)$$

a má vnitřní energii

$$U_m = 3R_m T. \quad (2.29)$$

Směs plynů

V předchozím jsme uvažovali stejnorodý plyn, ve kterém molekuly mají stejnou hmotnost i stejnou velikost. Uvažujme nyní soustavu, která je tvořena směsí různých plynů, které spolu chemicky nereagují. Je to např. vzduch, vodní pára, oxid uhličitý apod. Označíme-li hustoty molekul jednotlivých složek tvořících směs $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r$ (kde r je počet složek), pak v rovnovážném stavu musí být hustota složek konstantní. Protože výsledná teplota celé soustavy je stálá, musí být střední kinetická energie translačního pohybu molekul všech složek tvořících směs stejná, neboť všechny složky tvořící směs mají tutéž teplotu. Platí tedy:

$$\frac{1}{2} m_1 v_{k1}^2 = \frac{1}{2} m_2 v_{k2}^2 = \dots = \frac{1}{2} m_r v_{kr}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (2.30)$$

Ze vztahu je zřejmé, že hmotnosti molekul a jejich kvadratické rychlosti jsou si nepřímo úměrné, tedy molekuly s menší hmotností se pohybují rychleji a naopak.

Příklad: směs kyslíku a vodíku $O_2 : H_2 = 16 : 1$, ve stejném poměru jsou i hmotnosti molekul, tedy $m_{O_2} : m_{H_2} = 16 : 1$. Z rovnice (2.30) plyne

$$\frac{1}{2} m_{O_2} v_{kO_2}^2 + \frac{1}{2} m_{H_2} v_{kH_2}^2 = \text{konst.}$$

a odtud pro střední kvadratické rychlosti dostaneme

$$\frac{v_{kH_2}^2}{v_{kO_2}^2} = \frac{m_{O_2}}{m_{H_2}} = \frac{16}{1}, \quad \frac{v_{kH_2}}{v_{kO_2}} = \frac{4}{1}. \quad (2.31)$$

Střední kvadratická rychlost molekul vodíku je čtyřikrát větší než střední kvadratická rychlost molekul kyslíku.

Každá složka ve směsi plynu je rozložena v celém objemu soustavy a lze jí přisoudit tzv. parciální tlak, který jak plyne ze vztahu (2.13) je určen hustotou částic a jejich střední kinetickou energií translačního pohybu. Parciálním tlakem p_i pak rozumíme tlak, který by složka měla, kdyby soustavu tvořila sama. Úhrnný tlak plyné směsi p je pak roven součtu všech parciálních tlaků jednotlivých složek. Tedy

$$p = \sum_{i=1}^r p_i. \quad (2.32)$$

Uvedený vztah vyjadřuje **Daltonův zákon aditivity parciálních tlaků**.

Střední kvadratická rychlost

Při formulaci základní rovnice pro tlak plynu jsme pro střední kvadratickou rychlost obdrželi vztah $v_k = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$. Z rovnice (2.20) pak pro střední kvadratickou rychlost dále plyne

$\frac{1}{2}mv_k^2 = \frac{3}{2}kT$, $v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. Rozšíříme-li výraz pod odmocninou Avogadrovou konstantou N_A a s přihlédnutím ke vztahům (1.11) a (1.5) dostaneme

$$v_k = \sqrt{\frac{3kTN_A}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3R_m T}{M_m}}. \quad (2.33)$$

Střední kvadratická rychlost je závislá na molární hmotnosti a teplotě.

Např. pro molekuly vzduchu při teplotě $t = 0^\circ\text{C}$ ($M_m = 28 \cdot 10^{-3}$) je $v_k = 493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Maxwellův zákon rozdělení rychlostí molekul plynu

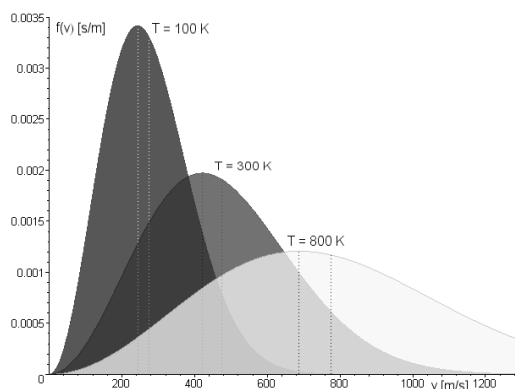
V plynném tělese, které je v rovnovážném stavu, se molekuly pohybují různými rychlostmi. Směry rychlostí molekul jsou zastoupeny rovnoměrně, avšak velikosti rychlostí nejsou stejné. Velikosti rychlostí molekul mohou nabývat různých hodnot, od velikostí blízkých nule až po rychlosti velmi vysoké. Lze oprávněně předpokládat, že rychlosti malé a velmi vysoké jsou málo pravděpodobné, většina molekul se vlivem vzájemných srážek pohybuje kolem nejpravděpodobnější rychlosti v_p , která je v plynném tělese relativně nejčastěji zastoupena.

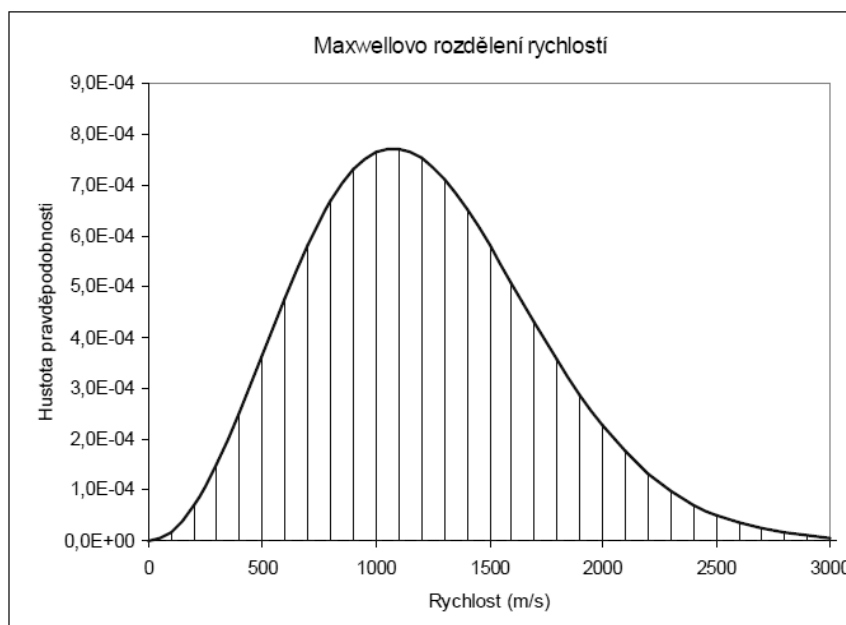
Přesný statistický obraz rozložení rychlostí molekul dává Maxwellův zákon rozdělení rychlostí molekul plynu. Závislost četnosti molekul na jejich rychlosti lze vyjádřit rozdělovací funkcí

$$y(v) = Kv^2 e^{-av^2} \quad (2.34)$$

kde K a a jsou konstanty při stálé teplotě T . Ze vztahu (88) plyne, že pro $v = 0$ je $y(0) = 0$ a pro $v \rightarrow \infty$ je $y(\infty) = 0$. Náznorné je grafické zobrazení této funkce (obr. 10). Křivka ukazuje zřetelné maximum odpovídající nejpravděpodobnější rychlosti v_p .

Křivka udává rozložení rychlostí molekul při určité stálé teplotě. Změní-li se teplota, změní se také rozložení rychlostí. Křivky na obr. 10 jsou pro teploty $T_2 > T_1$, tedy maximum křivky se s rostoucí teplotou posunuje k vyšším rychlostem.





Obr. 10 Rozdělovací funkce <http://www.volny.cz/jtomsa/maxwell.htm>

Z grafu je zřejmé, že možné *rychlosti* molekul leží v oboru od 0 do ∞ . Rozdělíme-li tento obor na intervaly rychlostí $\langle v, v + dv \rangle$, tj. uvažujeme-li molekuly, jejichž rychlosti leží v mezích od v do $v + dv$, můžeme pak z Maxwellovy rozdělovací funkce určit počet molekul s rychlostmi spadajícími do uvažovaného intervalu. Přesné odvození Maxwellova zákona je obtížné, užijeme proto přibližného postupu, který je pro naše použití dostatečně přesný.

Zobecnění barometrické rovnice

Z mechaniky známe barometrickou rovnici, můžeme ji psát ve tvaru

$$p = p_0 e^{-\frac{\rho_0}{p_0} gh} \quad (2.35)$$

kde p_0 , ρ_0 jsou hodnoty tlaku a hustoty vzduchu při hladině moře a p a ρ je tlak a hustota ve výšce h (g je tíhové zrychlení).

Přepíšme uvedenou rovnici v souladu s označením podle kinetické teorie. Je-li m hmotnost molekuly, n_0 počet molekul v objemové jednotce při tlaku p_0 a dále n počet molekul v objemové jednotce při tlaku p , pak podle (1.11) je hustota plynu v objemové jednotce $\rho_0 = n_0 m$ při tlaku p_0 a $\rho = mn$ při tlaku p . Podle rovnice (2.22) platí pro počáteční tlak $p_0 = n_0 kT$ a pro tlak ve výšce h $p = nkT$. Dosadíme-li tyto výsledky do barometrické rovnice, dostaneme:

$$nkT = n_0 kT e^{-\frac{n_0 m}{n_0 kT} gh}, \quad n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2.36)$$

Vztah (2.36) udává úbytek počtu molekul v objemové jednotce s nadmořskou výškou, kde $W = mgh$ je potenciální energie molekuly v homogenním tíhovém poli Země.

Rovnici (2.36) zobecníme tak, aby platila pro libovolný druh energie. Tímto zobecněním dostaneme tzv. Boltzmannovu rovnici, která byla Boltzmannem odvozena odlišným způsobem na základě statistických úvah.

Boltzmannova rovnice má tvar

$$n = n_0 e^{-\frac{W}{kT}} \quad (2.37)$$

a tvoří základ klasické statistiky Maxwellovy-Boltzmannovy.

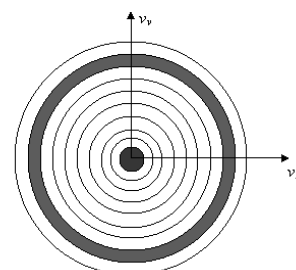
Uvažujeme-li dále, že plynná soustava obsahuje stejnorodý ideální plyn s N molekulami při teplotě T a každá molekula má hmotnost m , pak kinetická energie molekuly je $W = \frac{1}{2}mv^2$. Dosazením do (2.37) dostaneme

$$n = n_0 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (2.38)$$

Rychlostní prostor

Abychom odvodili Maxwellův zákon, zavedme dále tzv. prostor rychlostí. Rychlost každé molekuly je vektor. Přeneseme-li všechny vektory rychlostí molekul do zvoleného pevného bodu, pak koncové body vektorů rychlostí vyplňují tzv. prostor rychlostí (obr. 11).

Ptejme se nyní, kolik molekul má rychlost, která spadá do intervalu v a $v + dv$, čili kolik molekul má kinetickou energii $W = 1/2mv^2$. Jsou to zřejmě molekuly, jejichž koncové body vektoru rychlostí spadají do prostoru rychlostí do mezikoulí o poloměrech v a $v + dv$. Počet těchto molekul vztažený na objemovou jednotku je dán vztahem (2.38). Celkový počet molekul v daném intervalu dostaneme, násobíme-li počet molekul n objemem mezikoulí $dV = 4\pi v^2 dv$, tedy



Obr. 11 Rychlostní prostor

$$dn = n dV = 4\pi n_0 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (2.39)$$

Zbývá určit neznámou konstantu n_0 . Celkový počet molekul N je dán součtem všech molekul, jejichž rychlosti spadají do všech intervalů od $v = 0$ až (teoreticky) $v = \infty$. Celkový počet molekul lze vyjádřit integrálem

$$N = \int_0^{\infty} dn = 4\pi n_0 \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (2.40)$$

Označíme-li $a = \frac{m}{2kT}$, kde $a = \text{konst.}$, vzhledem k tomu, že teplota se nemění, jde o výpočet integrálu

$$I = \int_0^{\infty} v^2 e^{-av^2} dv. \quad (2.41)$$

Řešení tohoto integrálu je $I = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$, odtud

$$N = \pi n_0 \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad n_0 = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{a^3}{\pi}}. \quad (2.42)$$

Hledaná konstanta je

$$n_0 = N \sqrt{\frac{m^3}{8k^3\pi^3T^3}} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.47)$$

a počet molekul s rychlostmi v daném intervalu $v, v + dv$ je podle (2.40)

$$dn = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (2.48)$$

Formulace rozdělovací funkce

Počet molekul dn v daném intervalu rychlostí je úměrný:

- a) počtu všech molekul N v daném plynném tělese. Abychom k tomuto faktu nemuseli přihlížet, uvažujeme relativní počet molekul dn/N .
- b) šířce intervalu dv .

Studujeme tedy rozdělovací funkci $y(v)$, která vyjadřuje relativní počet molekul vztažený na jednotkový interval rychlostí, tedy funkci $y(v) = \frac{1}{N} \frac{dn}{dv}$.

Pro rozdělovací funkci máme

$$y(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (2.49)$$

nebo v souladu s (2.32)

$$y(v) = K v^2 e^{-av^2}, \quad (2.50)$$

kde

$$K = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad a = \frac{m}{2kT}.$$

Rozbor Maxwellova zákona

Průběh Maxwellovy rozdělovací funkce je znázorněn na obr. 10. Maximum křivky odpovídá nejpravděpodobnější rychlosti v_p . Tuto rychlost určíme jako extrém funkce $\frac{dy(v)}{dv} = 0$. Derivací vztahu (2.47) dostaneme

$$\frac{dy(v)}{dv} = 2Kv e^{-av^2} - K v^2 2a v e^{-av^2} = 0. \quad (2.51)$$

Po úpravě

$$2Kv e^{-av^2} (1 - av^2) = 0 \quad (2.52)$$

a odtud

$$1 - av^2 = 0 \quad (2.53)$$

a

$$v_p = \sqrt{\frac{1}{a}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.54)$$

Užitím vztahů (1.28) a (1.6) lze psát

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M_m}}. \quad (2.55)$$

Rozdělovací funkce není symetrická vzhledem k tomu, že nejpravděpodobnější rychlost není totožná s průměrnou rychlostí molekul $\bar{v}$. Tuto rychlost určíme jako aritmetický průměr všech

rychlostí molekul, tedy $\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_1^N v_i$.

Pro spojitě rozložení rychlostí potom máme

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dn. \quad (2.56)$$

Vyjádříme-li dn vztahem (2.45)

$$dn = NKv^2 e^{-av^2} dv$$

a

$$\bar{v} = K \int_0^{\infty} v^3 e^{-av^2} dv. \quad (2.57)$$

Řešení integrálu $\int_0^{\infty} v^3 e^{-av^2} dv = \frac{1}{2a^2}$.

Tedy pro střední rychlost plyne

$$\bar{v} = 4\pi \sqrt{\frac{m^3}{8\pi^3 k^3 T^3}} \frac{4k^2 T^2}{2m^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.58)$$

a užitím vztahů (1.29) a (1.6) máme

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}}. \quad (2.59)$$

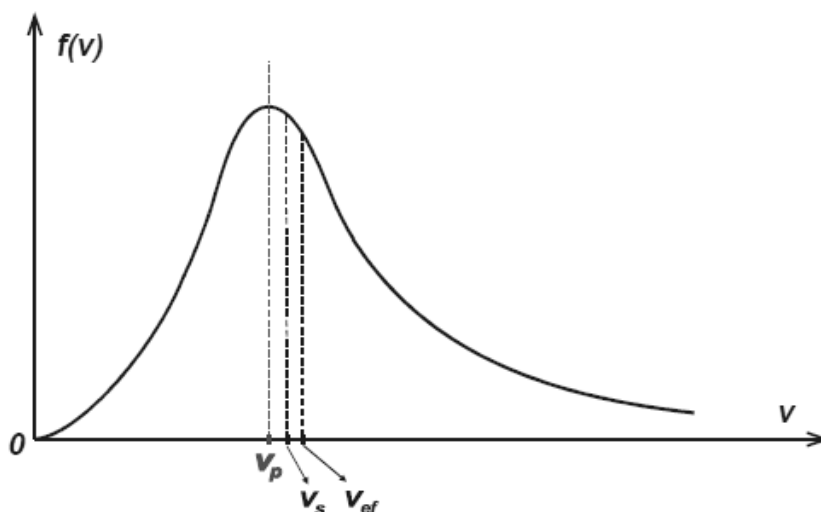
Z Maxwellova zákona lze určit i střední kvadratickou rychlost v_k^2 , pro niž platí

$$v_k^2 = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 dn = \frac{3RT}{M_m}, \quad (2.60)$$

což se shoduje se vztahem (2.34) odvozeným z předpokladů kinetické teorie. Srovnáme-li střední kvadratickou rychlost, střední rychlost a nejpravděpodobnější rychlost, že zřejmé, že jsou v poměru

$$v_k : \bar{v} : v_p = \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2}, \quad (2.61)$$

který nezávisí ani na druhu plynu, ani na jeho teplotě. Graficky je situace znázorněna na obr. 12.

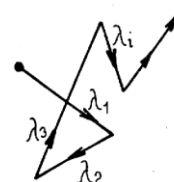


Obr. 12 Rychlosti molekul

Maxwellův zákon byl experimentálně ověřen pokusy s molekulárními paprsky (pokus Sternův a Lammertův) a shoda získaných výsledků je v dobrém souhlase s teorií.

Střední volná dráha molekuly

Molekuly plynného tělesa se pohybují za obvyklých teplot rychlostmi. Které jsou řádově stovky metrů za sekundu. Při chaotickém pohybu všech molekul se však jejich rychlost vlivem vzájemných srážek stále mění, a to jak co do velikosti, tak i směru. Molekula tak opisuje lomenou čáru, a pokud je plyn v rovnovážném stavu, nevzdaluje se příliš od své původní polohy (obr. 13).



Obr. 13 Střední volná dráha molekuly

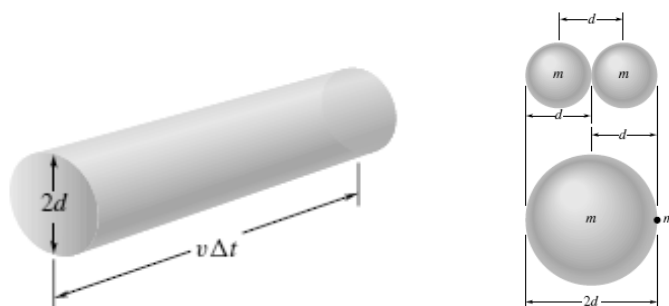
Volnou drahou molekuly λ pak rozumíme dráhu, kterou molekula plynu vykoná mezi dvěma po sobě následujícími srážkami s jinými molekulami plynu. V důsledku chaotičnosti pohybu jsou velikosti po sobě následujících volných drah molekuly různé. Lze však očekávat, že za rovnovážného stavu plynu existuje určitá střední hodnota vzdálenosti, kterou molekula vykoná mezi dvěma srážkami. Tato střední hodnota se nazývá střední volná dráha molekuly a lze ji vyjádřit vztahem

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{N} \sum \lambda_i, \quad (2.62)$$

kde N je počet všech volných drah, které v daném čase molekuly plynu realizují., takže N je počet molekul plynu. Veličina λ je konstantní, pokud se nezmění podmínky, např. teplota, tlak, apod.

Střední volnou dráhu odvodíme pro model ideálního plynu pomocí střední rychlosti molekul $\bar{v}$ a středního počtu $\bar{f}$ srážek za sekundu. Uvažujme molekulu ve tvaru kuličky o průměru d , která se pohybuje rychlostí $\bar{v}$. Dále uvažujme stejnorodý plyn s počtem n_0 molekul v objemové jednotce a uvažujme pro jednoduchost, že kromě uvažované molekuly jsou ostatní molekuly

plynu v klidu. Za těchto předpokladů urazí uvažovaná molekuly za jednu sekundu dráhu, jejíž velikost je rovna střední rychlosti $\bar{v}$ a srazí se se všemi molekulami, jejíž středy leží v prostoru válce o poloměru podstavy d a výšce $\bar{v}$, protože tyto molekuly více méně zasahují dovnitř válce (obr. 14).



Obr. 14 Pohyb molekuly (Halliday, Resnick: Fyzika. Vutium 2008)

Lomenou dráhu molekuly jsme nahradili přímou drahou, neboť hustota molekul je ve všech směrech stejná. Objem válce je

$$V = \pi d^2 \bar{v} \quad (2.63)$$

a střední počet frekvence srážek je roven počtu molekul n_0 v tomto válci, tedy

$$\bar{f} = n_0 \pi d^2 \bar{v}. \quad (2.64)$$

Ve skutečnosti se však pohybují všechny molekuly, čímž se počet srážek zvýší. Za předpokladu, že molekuly se pohybují různými směry a že střední rychlost $\bar{v}$ je pro všechny molekuly stejná, je pro výpočet středního počtu srážek za sekundu nutné stanovit průměrnou relativní rychlost uvažované molekuly vzhledem k ostatním molekulám. Označíme-li vektor uvažované molekuly $\vec{v}_1$, vektor jiné molekuly $\vec{v}_2$, pak relativní rychlost uvažované molekuly k jiné molekule je dána rozdílem $\vec{u} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ a velikost relativní rychlosti je

$$u = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \varphi}. \quad (2.65)$$

Avšak vzhledem k tomu, že pro velikosti rychlostí platí $v_1 = v_2 = \bar{v}$ je

$$u = \sqrt{2\bar{v}^2 - 2\bar{v}^2 \cos \varphi}. \quad (2.66)$$

Úhel φ však při chaotickém pohybu molekul nabývá všech možných hodnot, takže $\cos \varphi$ nabývá stejně často kladných i záporných hodnot a pro velký počet molekul je tedy střední hodnota $\cos \bar{\varphi} = 0$. Relativní rychlost uvažované molekuly vzhledem k ostatním molekulám je

$$u = \bar{v}\sqrt{2}. \quad (2.67)$$

Střední počet srážek je v tomto případě

$$\bar{f} = n_0 \pi d^2 \bar{v} \sqrt{2}. \quad (2.68)$$

Protože dráha molekuly, kterou urazí za sekundu, je stále rovna střední rychlosti $\bar{v}$, je střední volná dráha

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0}. \quad (2.69)$$

Ze vztahu (2.69) je zřejmé, že střední volná dráha je nepřímo úměrná průřezu molekuly πd^2 a počtu molekul v objemové jednotce, nezávisí na teplotě ani na střední rychlosti molekul. Plyne to z toho, že při vyšší teplotě se molekuly pohybují rychleji, avšak střední rychlost mezi dvěma srážkami zůstává stejná, neboť se zvýší úměrně i počet srážek za sekundu.

Počet molekul v objemové jednotce závisí na tlaku plynu. Podle vztahu (33) platí $n_0 = \frac{p}{kT}$ a po dosazení do (119) dostáváme pro střední volnou dráhu vztah

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (2.70)$$

Je zřejmé, že při $T = \text{konst.}$ je střední volná dráha nepřímo úměrná tlaku plynu. Platí:

$$\bar{\lambda}_1 : \bar{\lambda}_2 = p_2 : p_1 \quad (2.71)$$

Střední volnou dráhu lze experimentálně určit. Ze známé hodnoty $\bar{\lambda}$ lze určit na základě vztahu (2.69) průměr molekuly

$$d = \sqrt{\frac{kT}{\sqrt{2}\pi \bar{\lambda} p}}. \quad (2.72)$$

V případě skutečného plynu nejsou molekuly pevné kuličky, ale zvláště víceatomové molekuly jsou velmi složitými útvary. Průměr d je třeba chápat jako vzdálenost určenou dosahem silových polí odpuzivých sil mezi molekulami a neodpovídá skutečnému průměru molekul. Zavádíme proto pojem účinného průměru molekuly. Koule opsaná kolem těžiště molekuly mající průměr rovný účinnému průměru molekuly se nazývá sférou molekulárního působení. Nelze proto chápat srážky molekuly jako ráz pružných koulí, srážka je vlastně pouze přiblížení molekul do vzdálenosti dané sférami jejich vzájemného působení.

Hodnoty střední volné dráhy molekul plynu jsou malé. Účinný průměr molekul plynu je řádově asi 10^{-10} m, počet molekul v objemové jednotce (při tlaku $p = 2 \cdot 10^5$ Pa a teplotě $T = 273$ K) je $n_0 = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ a tedy $\bar{\lambda} \approx 10^{-7}$ m, čemuž odpovídá střední počet srážek $\bar{f} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Mezi srážkami předpokládáme, že se molekuly pohybují rovnoměrně přímočaře. Protože $\bar{\lambda}$ závisí na tlaku p , je např. při tlaku 10^{-2} Pa $\bar{\lambda} = 0,7$ m. Při tomto tlaku je $n_0 = 3 \cdot 10^{18}$ molekul. Je-li plyn v objemu o rozměru řádově 10^{-1} m, pak molekula může proletět několikrát celým objemem a odrazit se od jeho stěn, aniž se při tom srazí s jinou molekulou.

Poznámka

Střední volná dráha molekul vzduchu při hladině moře je asi 0,1 μm , ve výšce 100 km je 16 cm, ve výšce 300 km je to už 20 km. V laboratoři proto nelze provádět experimenty, které by napodobily vyšší vrstvy atmosféry, neboť nelze vyčerpávat dostatečně velký prostor s plynem na tak nízkou hustotu. Rozměry molekul se experimentálně určují z rychlosti difuze jednoho plynu do druhého.

3 Termodynamika

Termodynamika se původně zabývala zákony, kterými se řídí transformace tepla v jiné druhy energie, především v mechanickou práci. Z dnešního hlediska chápeme termodynamiku obecněji jako vědu, pojednávající o přeměnách jednoho druhu energie v druhý, o směru fyzikálních, chemických i biologických procesů a o rovnovážných stavech, ke kterým při nich dochází. Termodynamika má svůj základ ve dvou větech, které mají charakter postulátů a jsou formulovány axiomaticky. Na tomto základě je pak exaktně matematicky zformulována teorie, která je dnes rozsáhle a hluboce propracována nejen v oblasti fyziky a chemie, ale také v oblasti biologie, biofyziky a biochemie. Pro termodynamiku je v tomto širším pojetí užíván název energetika.

První věta vyjadřuje zákon zachování energie a ukazuje, že teplo jako míra přenosu energie může vzniknout z mechanické práce nebo z jiných druhů energie a může se v ně měnit, druhá věta pak tuto možnost transformace omezuje.

Poznámka

Opouští-li energie soustavu či těleso prostřednictvím usměrněného pohybu částic nebo jejich nárazů, chápeme tento jev jako práci. Odchází-li energie prostřednictvím pohybů a nárazů chaotických, neusměrněných, máme co činit s teplem. Při tomto přenosu tepelnou cestou zůstává energie také v místě, kde byla přenesena, rozdělena chaoticky, což se projevuje změnami stavů, které označujeme jako tepelné, na rozdíl od změny stavu tělesa při jeho mechanickém přemístění.

Obě věty se dají matematicky formulovat a z nich se fenomenologicky, tedy bez mikrofyzikálních představ odvozuje bez dalších hypotéz celý další aparát. Pro řešení problémů spojených s energetickými změnami používá termodynamika celé řady pojmů, z nichž některé mají ryze definitorický ráz (entropie, Helmholtzova energie). Termodynamika je tedy vědou popisnou, tj. popisuje termodynamickou soustavu řadou makroskopických vlastností a vyjadřuje vztahy mezi nimi, ale nevykládá příčiny svých výsledků. Jinak řečeno, termodynamika se zabývá kvantitativním popisem fyzikálně chemických soustav, aniž uvažuje o struktuře hmotné náplně soustav. To lze chápat jako přednost termodynamiky, neboť závěry z ní vyplývající nejsou vázány žádným způsobem na představy o vnitřní stavbě hmoty a také na jiné teorie. Na druhé straně však vztahy odvozené v termodynamice platí pouze pro makroskopické procesy.

Je však účelné pro názornější pochopení termodynamických úvah přihlížet k mikrostruktuře soustavy vzhledem k tomu, že exaktní fyzikální interpretace a kauzální zdůvodnění obou vět spočívá v hlubší úrovni pohybu hmoty, který souvisí se zákony mikrosvěta atomů a molekul. Stojí za zmínku, že vnitřní energie soustavy U , jejíž podstata byla vysvětlena na základě molekulárně kinetických představ v předchozích kapitolách, byla nejdříve definitoricky jako makroskopická veličina zavedena v termodynamice.

Nultá věta termodynamiky

Je-li každé z těles A i B v tepelné rovnováze se třetím tělesem T , budou v tepelné rovnováze také tělesa A a B navzájem. K očíslování stavů tepelné rovnováhy stačí jediný spojitě proměnný parametr – teplota.

Každé těleso, které se samo nachází v tepelné rovnováze, má vlastnost zvanou teplota. Jsou-li dvě tělesa navzájem v tepelné rovnováze, mají stejné teploty. Také obráceně, mají-li tělesa stejnou teplotu, budou po uvedení do kontaktu v tepelné rovnováze. Těleso T stačí kalibrovat a dostaneme teploměr.

Nultý zákon je vlastně dodatečnou logickou myšlenkou. Byl formulován až ve třicátých letech 20. Století, tedy dávno po objevu a očíslování prvního a druhého zákona. Pojem teploty je však pro oba tyto zákony natolik klíčový, že bylo záhodno tento zákon, který činí pojem teploty smysluplný, očíslovat nižším číslem.

První věta termodynamiky

Přechod soustavy z jednoho stavu do druhého je doprovázen změnou její vnitřní energie dU , kterou lze rozdělit na část tepelnou a netepelnou. Tepelná změna vnitřní energie nastává při procesu tepelné výměny, netepelná změna vzniká v důsledku mechanické práce.

Ke změně vnitřní energie soustavy může dojít pouze interakcí s okolím, tj. u uzavřených a otevřených soustav, zatímco u izolované soustavy zůstává vnitřní energie konstantní. Při interakci s okolím se buď energie do soustavy dodává ($+Q$) nebo ze systému odebírá ($-Q$), nebo soustava práci koná ($-A$), nebo okolí koná práci na soustavu ($+A$). Kladná hodnota $+dU$ pak udává úhrnnou energii, kterou soustava přechodem ze stavu A do stavu B z okolí získala, ať ve formě tepla nebo mechanické práce. Co soustava na energii získá, to okolí ztrácí. Přechod spojený s poklesem vnitřní energie ($-dU$) soustavy, tj. vnitřní energie počátečního stavu A, je větší než energie konečného stavu B, vede k obohacení okolí energií na úkor energie soustavy.

První věta termodynamiky vyjadřuje zákon zachování energie a její podstata spočívá v tom, že:

- a) definuje nový pojem – vnitřní energii – pomocí dvou měřitelných veličin tepla a práce
- b) udává, že vnitřní energie je stavová veličina, tj. závisí pouze na stavu systému, je úplným diferenciálem.

Teplo a práce však stavové veličiny *nejsou*, jde pouze o energetické kanály, kterými soustava komunikuje s okolím při procesech, kdy přechází z počátečního stavu A do konečného stavu B. Jde o veličiny procesní – teplo a práce závisí na způsobu (cestě) převedení soustavy ze stavu A do B, nejde o úplné diferenciály. Pojmy teplo a práce jsou vázány na určitý děj probíhající mezi soustavou a okolím, vnitřní energie je vlastností soustavy.

Označíme-li změnu tepelnou Q a práci A' , pak lze první větu termodynamiky zapsat ve tvaru

$$dU = \partial Q + \partial A', \quad (3.1)$$

kde podle znaménkové konvence přírůstek vnitřní energie dU je roven součtu práce $\partial A'$ vykonané okolím na soustavu a tepla ∂Q přijatého soustavou tepelnou výměnou.

Pro praktické užití I. věty je vhodné ji zapisovat ve tvaru

$$\partial Q = dU - \partial A'. \quad (3.2)$$

Uvažujeme-li, že $\partial A'$ je práce, kterou vykoná okolí soustavy při působení silami na zvolenou soustavu, pak $(-\partial A)$ je stejně velká práce, kterou soustava vykoná tím, že silami působí na okolí. Podle principu akce a reakce musí být

$$\partial A' = -\partial A \quad (3.3)$$

Dosadíme-li za $\partial A'$ do rovnice (3.2), lze první větu psát ve tvaru

$$\partial Q = dU + \partial A. \quad (3.4)$$

První věta termodynamiky má v tomto tvaru následující **fyzikální význam**: Teplo dodané soustavě se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie soustavy a na práci, kterou soustava koná.

Vnitřní energie soustavy

Přírůstek vnitřní energie lze podle vztahu (2.25) vyjádřit pomocí diferenciálů

$$dU = \frac{i}{2} R_m dT. \quad (3.5)$$

Uvažujme izochorický děj, při kterém soustava přijme teplo ∂Q a její teplota se zvýší o dT . Protože při izochorickém ději je práce plynu rovna nule, získané teplo se podle (3.4) spotřebuje na zvýšení vnitřní energie

$$\partial Q = dU. \quad (3.6)$$

Pro látkové množství jednoho molu ideálního plynu lze dodané teplo vyjádřit pomocí molární tepelné kapacity při stálém objemu C_V podle (45) vztahem

$$\partial Q = C_V dT. \quad (3.7)$$

Platí tedy

$$\partial Q = dU = \frac{i}{2} R_m dT = C_V dT. \quad (3.8)$$

Odtud je zřejmé, že změnu vnitřní energie jednoho molu plynu lze vyjádřit vztahem

$$dU = C_V dT \quad (3.9)$$

a pro molární tepelnou kapacitu plynu při stálém objemu je

$$C_V = \frac{i}{2} R_m \quad (3.10)$$

a je tedy závislá na počtu stupňů volnosti molekuly.

Práce plynu

Vyjádříme nyní práci ∂A vykonanou plynem při vratném ději. Uvažujme 1 mol ideálního plynu uzavřený ve válci pohyblivým pístem o plošném průřezu S (obr. 16). Při posunu pístu o elementární délku ds se objem plynu zvětší o $dV = Sds$ (změna objemu je natolik malá, že tlak p zůstává konstantní) a plyn vykoná práci

$$\partial A = F \cdot ds = pSds = p dV. \quad (3.11)$$

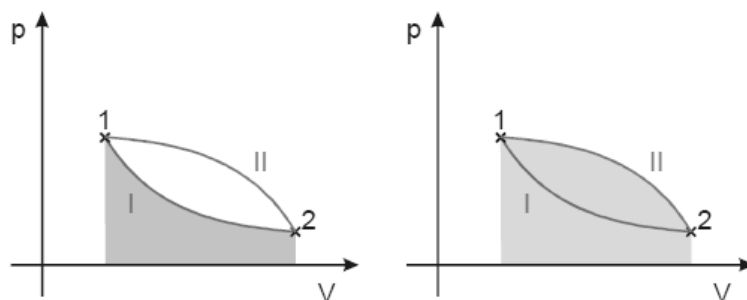
V případě proměnného tlaku je pak celková práce plynu při vratném ději při změně stavu z objemu V_1 na V_2 ($V_1 < V_2$) dána

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV, \quad (3.12)$$

kde je nutno znát průběh funkce závislosti tlaku plynu na jeho objemu, $p = p(V)$. Pro $p = \text{konst.}$ pro práci plynu máme

$$A = p (V_2 - V_1) = p \Delta V.$$

Práci plynu lze názorně vyjádřit tzv. pracovním diagramem (p - V diagram), obr. 17.



Obr. 17 Pracovní diagram

Z pracovního diagramu je zřejmé, že práce je kromě závislosti na počátečním a konečném stavu závislá také na cestě, po níž změna stavu soustavy probíhá. Probíhá-li změna stavu soustavy podél křivky (I), je práce soustavy dána plochou pod křivkou mezi objemy V_1 a V_2 . Probíhá-li změna stavu podél křivky (II), má práce plynu větší hodnotu. Práce (a stejně i teplo) je veličina, která je závislá na ději, jímž soustava prošla. Práce a teplo jsou veličiny procesní a nejsou úplnými diferenciály.

První věta termodynamiky a děje v ideálním plynu

První věta termodynamiky pro 1 mol ideálního plynu má tvar

$$\partial Q = C_V dT + p dV, \quad (3.13)$$

kde $dU = C_V dT$ je vnitřní energie soustavy a $A = p dV$ je práce, kterou soustava koná. Při aplikaci první věty na děje v ideálním plynu přistupuje ještě stavová rovnice ve tvaru

$$pV = R_m T. \quad (3.14)$$

S použitím stavové rovnice lze I. větu psát ve tvaru

$$\partial Q = C_V dT + R_m T \frac{dV}{V} \quad (3.15)$$

a pro libovolné množství plynu (n molů)

$$\partial Q = nC_V dT + nR_m T \frac{dV}{V}. \quad (3.16)$$

Aplikujeme nyní I. větu na vratné děje v ideálním plynu (uvažujeme látkové množství 1 molu).

Děj izochorický

Zde je $V = \text{konst}$, tedy $dV = 0$ a podle (3.15) je

$$\partial Q = dU = C_V dT. \quad (3.17)$$

Při izochorickém ději se teplo získané výměnou s okolím spotřebuje na zvýšení vnitřní energie plynu, plyn nekoná práci.

Vzhledem k tomu, že $C_V = \text{konst.}$, lze rovnici (3.17) integrovat

$$Q_V = \Delta U = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_2 - T_1), \quad (3.18)$$

kde T_1 je počáteční a T_2 je konečná teplota plynu ($T_2 > T_1$).

Je zřejmé, že teplo soustavě dodané se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie soustavy o ΔU , a zvýší se přitom teplota soustavy o ΔT . Naopak teplo soustavě odebrané sníží její vnitřní energii, což je doprovázeno poklesem teploty.

Děj izobarický

Zde je $p = \text{konst.}$, tedy $dp = 0$. Platí I. věta

$$\partial Q = C_V dT + p dV.$$

Odtud pro práci plynu soustavou vykonanou je

$$\partial A = p dV$$

a vzhledem k tomu, že $p = \text{konst.}$, je

$$A = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1), \quad (3.19)$$

kde $V_2 > V_1$ a soustava při konání práce proti vnějším silám zvětší svůj objem.

Přírůstek vnitřní energie je dán $dU = C_V dT$ a

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1). \quad (3.20)$$

Soustava zvýší svoji vnitřní energii, což je doprovázeno změnou teploty z T_1 na T_2 ($T_2 > T_1$).

Tedy pro izobarický děj platí

$$Q_p = C_V (T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1). \quad (3.21)$$

Teplo získané výměnou s okolím se rovná zvýšení jeho vnitřní energie a práci, kterou soustava vykoná proti vnějším silám.

Užijeme-li pro počáteční a konečný stav soustavy při izobarickém ději stavovou rovnici, je

$$\begin{aligned} pV_1 &= R_m T_1, \\ pV_2 &= R_m T_2, \end{aligned}$$

a odtud

$$p(V_2 - V_1) = R_m (T_2 - T_1). \quad (3.22)$$

Po dosazení do (3.21) máme

$$Q_p = C_V (T_2 - T_1) + R_m (T_2 - T_1) = (C_V + R_m)(T_2 - T_1). \quad (3.23)$$

Srovnáme-li vztahy (3.18) a (3.21) je zřejmé, že teplo Q_p je větší než teplo Q_v při stejné změně teploty plynu, a to o práci $p(V_2 - V_1) = R_m(T_2 - T_1)$. Rozdíl mezi Q_p a Q_v se promítá také do vztahů mezi tepelnými (měrnými či molárními) kapacitami při stálém tlaku a stálém objemu.

Molární tepelná kapacita pro látkové množství 1 mol ($n = 1$) při konstantním tlaku je podle vztahu (50)

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

a po dosazení za ∂Q ze vztahu (3.13) dostaneme

$$C_p = \left[C_v + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \right]. \quad (3.24)$$

Ze stavové rovnice (36) diferencováním dostaneme

$$pdV + Vdp = R_m dT.$$

Pro $p = \text{konst}$ je $dp = 0$ a tedy

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R_m}{p}.$$

Po dosazení do (3.24) dostaneme $C_p = C_v + R_m$.

Vztah

$$C_p = C_v + R_m \quad (3.25)$$

se nazývá **Mayerův vztah**.

Molární tepelná kapacita při stálém tlaku C_p je větší než molární tepelná kapacita při stálém objemu C_v , tedy $C_p > C_v$ a

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} > 1.$$

Zdůvodnění je jednoduché. Při izochorickém ději dodané teplo zvyšuje vnitřní energii, avšak při ději izobarickém koná soustava navíc ještě práci. Pro molární tepelnou kapacitu C_p plyne ze vztahu (3.25) po dosazení ze vztahu (3.10)

$$C_p = \frac{i}{2} R_m + R_m = \frac{i+2}{2} R_m. \quad (3.26)$$

Odtud je zřejmá závislost molárního tepla při stálém tlaku na počtu stupňů volnosti molekul soustavy.

Pro závislost Poissonovy konstanty na počtu stupňů volnosti platí

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}. \quad (3.27)$$

Např. pro jednoatomový plyn, kde $i = 3$, je $\kappa = \frac{5}{3} \approx 1,67$, pro dvouatomový plyn, kde $i = 5$ je

$\kappa = \frac{7}{5} \approx 1,4$ a pro víceatomové molekuly, kde $i = 6$ je $\kappa = \frac{4}{3} \approx 1,3$.

Děj izotermický

Zde je $T = \text{konst.}$, tedy $dT = 0$ a z první věty plyne

$$\partial Q = \partial A = p dV. \quad (3.28)$$

Při izotermickém ději se teplo získané soustavou výměnou s okolím spotřebuje jen na vykonání práce, vnitřní energie se nemění. Celková práce soustavy při změně objemu z V_1 na V_2 je

$$Q_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.29)$$

Vzhledem k tomu, že p není konstantní, funkci $p = p(V)$ vyjádříme ze stavové rovnice $p = RT/V$ a po dosazení do (3.29) je

$$Q_T = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.30)$$

Užitím stavové rovnice lze tento vztah vyjádřit pomocí počátečního a konečného tlaku p_1 a p_2 . Dostaneme

$$Q_T = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.31)$$

V případě, že soustava při konání práce objem zvětšuje ($V_2 > V_1$), jde o izotermickou expanzi. Zde soustava přijímá z okolí teplo ($+\partial Q$) a koná rovnocennou práci ($-\partial A$), tedy $\partial Q = -\partial A$. V případě zmenšování objemu jde o izotermickou kompresi, ($V_2 < V_1$). Zde soustava práci spotřebuje ($+\partial A$) a dodává do okolí teplo ($-\partial Q$), tedy $-\partial Q = \partial A$.

Děj adiabatický

Uvažujme izolovanou soustavu, která si s okolím nemůže vyměňovat teplo. Tedy $\partial Q = 0$. Z první věty plyne

$$\partial A = -dU \quad (3.32)$$

Tedy při ději adiabatickém soustava koná práci na úkor své vnitřní energie. Platí $\partial A = -C_V dT$ a pro celkovou práci máme

$$A = -\Delta U = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V (T_2 - T_1) = C_V (T_1 - T_2). \quad (3.33)$$

Je-li práce, kterou soustavy vykoná kladná, jde o adiabatickou expanzi. Vnitřní energie soustavy se zmenší, což je doprovázeno poklesem teploty ($T_1 > T_2$). Je-li práce záporná, jde o adiabatickou kompresi. Soustavě je nutno dodat práci zvětší, vnitřní energie vzroste a teplota soustavy se zvýší ($T_2 > T_1$), $A = -C_V (T_2 - T_1)$.

Odvodíme vztah pro závislost tlaku na objemu při adiabatickém ději. Platí

$$C_V dT + p dV = 0. \quad (3.34)$$

Vzhledem k tomu, že tato rovnice obsahuje všechny tři stavové veličiny, je nutno teplotu vyjádřit pomocí objemu a tlaku. K tomu užijeme stavové rovnice, ze které diferenciací dostaneme

$$pdV + Vdp = R_m dT \quad (3.35)$$

a odtud $dT = \frac{pdV + Vdp}{R_m}$ a po dosazení za dT do (3.3) máme

$$C_V \frac{pdV + Vdp}{R_m} + pdV = 0$$

a po úpravě

$$p(C_V + R)dV + C_V Vdp = 0.$$

Užitím Mayerova vztahu a po vydělení C_V je $\kappa pdV + Vdp = 0$.

Provedeme-li separaci proměnných p a V , je $\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$ a po integraci

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

Odlogaritmováním dostaneme

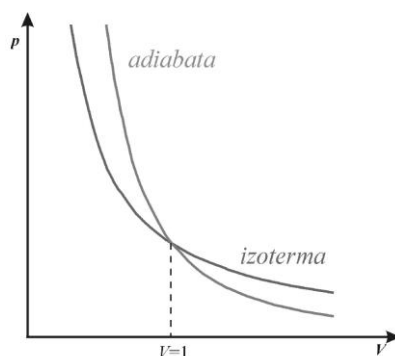
$$pV^\kappa = \text{konst.} \quad (3.36)$$

Dostaneme rovnici pro adiabatický děj, která se nazývá **rovnice Poissonova**.

Integrační konstanta K je dána počátečním stavem soustavy. Je-li počáteční stav dán hodnotami p_1 , V_1 a konečný p_2 , V_2 , lze psát

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \quad (3.37)$$

Grafickým vyjádřením rovnice (3.36) je křivka, kterou nazýváme adiabata (obr. 18).



Obr. 18 Adiabata a izoterma

Poissonova rovnice připomíná svým tvarem rovnici Boyle–Mariottovu pro izotermický děj, obě rovnice vyjadřují funkční závislost $p = p(V)$. Avšak $C_p > C_V$ a tedy $\kappa > 1$. Stlačíme-li plyn z objemu V_1 na V_2 ($V_1 > V_2$) adiabaticky, vzroste tlak plynu více, než kdyby komprese proběhla izotermicky. Protože pro děj adiabatický platí $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$ a pro děj izotermický $p_1 V_1 = p_2' V_2$ vydělením obou rovnic dostaneme

$$\frac{V_1^\kappa}{V_1} = \frac{p_2 V_2^\kappa}{p_2' V_2}$$

a odtud

$$\frac{p_2}{p'_2} = \frac{V_1^\kappa}{V_1} \frac{V_2}{V_2^\kappa} = \frac{V_1^{\kappa-1}}{V_2^{\kappa-1}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}. \quad (3.38)$$

Protože $\kappa > 1$, je $\frac{p_2}{p'_2} > 1$ a tedy $p_2 > p'_2$.

Tedy při adiabatické kompresi (resp. expanzi) se tlak mění rychleji než při ději izotermickém.

Rovnice Poissonova udává závislost mezi tlakem a objemem. Vzhledem k tomu, že teplota zde není konstantní, je vhodné vyjádřit závislosti mezi objemem a teplotou $V = V(T)$ a mezi tlakem a teplotou $p = p(T)$.

Pro přechod soustavy ze stavu (p_1, V_1, T_1) do stavu (p_2, V_2, T_2) adiabatickým dějem platí

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa. \quad (3.39)$$

Rozšíříme-li levou stranu rovnice V_1 a pravou stranu V_2 , dostaneme

$$p_1 V_1 V_1^{\kappa-1} = p_2 V_2 V_2^{\kappa-1}$$

a užitím stavové rovnice

$$p_1 V_1 = R_m T_1$$

$$p_2 V_2 = R_m T_2$$

dostaneme

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

a odtud

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1}. \quad (3.40)$$

Z uvedeného vztahu lze určit změnu teploty při adiabatické změně objemu. Při adiabatické kompresi ($V_1 > V_2$) se teplota zvětší, tedy $T_1 < T_2$. Naopak při adiabatické expanzi se teplota soustavy sníží. Z hlediska kinetické teorie to znamená, že při izotermické kompresi ($T = \text{konst.}$) je $V_2 < V_1$ a počet nárazů molekul na stěnu soustavy vzroste. Při adiabatické kompresi ($V_1 > V_2$) vzroste kromě počtu nárazů na stěnu také hybnost molekul, protože při $T_2 > T_1$ musí mít molekuly vyšší střední rychlosti.

Z Poissonovy rovnice dále plyne

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa, \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}}.$$

Porovnáním s rovnicí (3.40) dostaneme

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (3.41)$$

Uvedená rovnice udává změnu teploty při adiabatické změně tlaku. Poissonovu konstantu

$\kappa = \frac{C_p}{C_v} > 1$ lze experimentálně měřit (např. metodou Clément-Desormesovou).

Kruhový děj

Kruhovým dějem rozumíme proces, při kterém soustava probíhá určitým počtem stavových změn a vrátí se zpět do původního stavu. Grafickým znázornění, kruhového děje je uzavřená křivka, která je v p - V diagramu zobrazena na obr. 19.

Uvažujeme-li vratný děj, pak může proběhnout v obou směrech ABCDA nebo ADCBA, přičemž při návratu do původního stavu má stejné hodnoty tlaku p_0 a objemu V_0 a také stejnou teplotu T_0 jako na počátku. Protože při kruhovém ději je počáteční stav totožný s konečným stavem, je celková změna vnitřní energie soustavy po ukončení jednoho cyklu rovna nule. Tedy

$$dU = 0. \quad (3.42)$$

Soustava však může v některých částech kruhového děje přijímat z okolí teplo ($+Q_1$) nebo v jiných částech odevzdávat okolí teplo ($-Q_2$). Tedy celkové teplo, které soustava získá výměnou s okolím během jednoho cyklu je

$$Q = Q_1 - Q_2. \quad (3.43)$$

Protože však z první věty plyne vzhledem k (3.42)

$$\partial A = \partial Q \quad (3.44)$$

je celková práce ΔA , kterou soustava během jednoho cyklu vykoná, rovna teplo $Q = Q_1 - Q_2$. Tedy soustava může během kruhového děje přijímat z okolí teplo a přeměňovat je v ekvivalentní práci, což je v souladu s první větou termodynamiky.

Rovnici (3.42) lze pak pro kruhový děj vyjádřit matematicky rovnicí

$$\oint dU = 0. \quad (3.45)$$

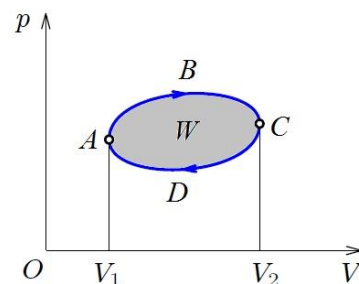
Kdyby se tento výraz nerovnal nule, bylo by možné stálým opakováním kruhového děje odebírat z okolí nebo dodávat do okolí energii bez náhrady, což je v rozporu se zákonem zachování energie. Rovnici (3.45) lze považovat za matematickou formulaci první věty termodynamiky.

Uvažujme dále přechod soustavy ze stavu A přes stav B do stavu C a pak buď přes stav D nebo D' zpět do stavu A (obr. 20). Podle rovnice (3.45) musí platit

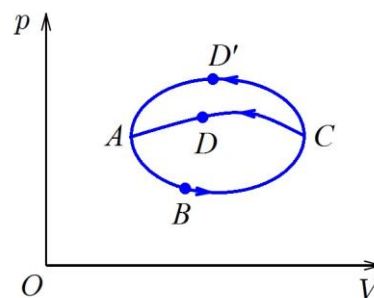
$$\oint dU = \int_{ABC} dU + \int_{CDA} dU = \int_{ABC} dU + \int_{CD'A} dU = 0$$

a tedy

$$\oint_{CDA} dU = \oint_{CD'A} dU.$$



Obr. 19 Kruhový děj



Obr. 20 Dvě cesty kruhového děje

Z rovnice (3.47) vyplývá důležitá vlastnost vnitřní energie. Převeďme-li soustavu z jednoho libovolného stavu C do jiného libovolného stavu A, pak celková změna vnitřní energie, která při tom nastává, závisí jen na počátečním a konečném stavu a není závislá na způsobu, jakým se přechod uskutečnil (dU je úplný diferenciál).

Ze vztahu (3.44), kde jsme symboly ∂A resp. ∂Q označili práci resp. teplo, které soustava při kruhovém ději přijala (resp. odevzdala) od okolí, vyplývá, že soustava během kruhového děje

může získat z okolí energii např. tepelnou výměnou (prostřednictvím tepla) a odevzdávat energii do okolí, např. prostřednictvím mechanické práce. Tedy práce a teplo jsou procesní veličiny umožňující soustavě komunikovat s okolím. Kruhový děj umožňuje realizovat přeměnu tepla v mechanickou práci a naopak.

Pro teoretické úvahy v termodynamice má základní význam vratný děj. Aby kruhový děj jako celek byl vratný, musí být všechny děje, ze kterých se skládá, děje vratné. Připomeňme zde, že vratné děje jsou limitní, idealizované případy. V dalším budeme pro naše úvahy předpokládat vratný kruhový děj.

Carnotův vratný kruhový děj

Uvažujme plynou soustavu, která proběhne vratný kruhový děj. Sadi Carnot (1796–1812) sestavil svůj myšlený pracovní cyklus ze samých vratných dějů, volených na základě podmínky, že cesta „tam“ musí být jiná než cesta „zpět“ a že stav soustavy po absolvování celého cyklu musí být přesně stejný jako před jeho započítím. Carnotův cyklus je tvořen těmito stavovými vratnými ději:

- a) izotermická expanze při teplotě T ,
- b) adiabatická expanze,
- c) izotermická komprese při teplotě T_0 ,
- d) adiabatická komprese,

kde $T > T_0$. Proběhnutím uvedených vratných dějů se soustava vrátí do původního stavu. Uvedený cyklus se nazývá Carnotův přímý kruhový děj.

Uvedený děj realizujeme pomocí tepelného stroje, který periodicky pracuje mezi dvěma lázněmi – ohřívačem s teplotou T a chladičem s teplotou T_0 . Uvažujme dále jako pracovní médium 1 mol ideálního plynu, který je uzavřen v dokonale tepelně izolovaném válci s pístem, který se pohybuje bez tření. Válec můžeme uvést do styku s oběma lázněmi, ohřívačem i chladičem o teplotách $T > T_0$. Dále zavedme předpoklad, že tepelná kapacita obou lázní je tak velká, že při tepelné výměně s plynem ve válci se teplota lázní nemění (obr. 23). Provedme energetickou bilanci jednotlivých stavových změn uvedeného kruhového děje.

a) Izotermická expanze

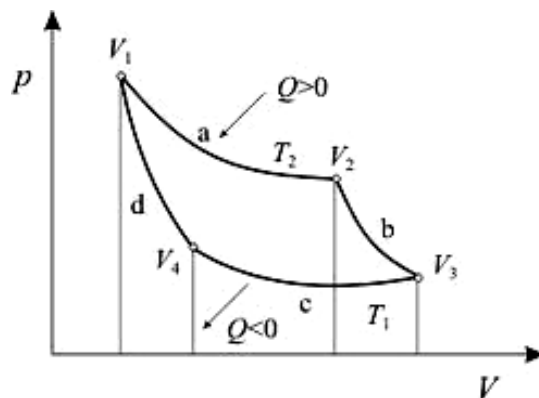
Vyjdeme ze stavu (A), kde je plyn charakterizován veličinami p_1 , V_1 a teplotou T , která je stejná, jako teplota ohřívače. Uvedeme-li nyní plyn do styku s ohřívačem, získává z ohřívače energii prostřednictvím tepla Q . Probíhá izotermická expanze při teplotě T , plyn se rozpne z objemu V_1 na objem V_2 a tlak se změní z hodnoty p_1 na p_2 . Soustava se dostane do stavu B. Platí

$$p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (3.48)$$

Při izotermickém ději se nemění vnitřní energie soustavy, plyn odebere z ohřívače teplo $+Q$ a vykoná práci $(-A_1)$

$$Q = (-A_1) = R_m T \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.49)$$

Grafickým znázorněním izotermické expanze je na obr. 21 izoterma A-B.



Obr. 21 Carnotův kruhový děj

b) Adiabatická expanze

V okamžiku, kdy soustava je ve stavu (2), dokonale izolujeme válec od ohřívače. Plyn se dále adiabaticky rozpíná z objemu V_2 na V_3 a tlak se změní z p_2 na p_3 a teplota soustavy se změní z hodnoty T na T_0 ($T > T_0$). Platí

$$p_2 V_2^\kappa = p_3 V_3^\kappa. \quad (3.50)$$

Soustava si nevyměňuje energii s okolím a koná práci na úkor své vnitřní energii, pro niž platí

$$A_2 = -C_V (T_0 - T) = C_V (T - T_0). \quad (3.51)$$

Grafickým znázorněním je na obr. 23 adiabata B-C.

Tímto cyklem se soustava dostala ze stavu (p_1, V_1, T) do mezního stavu, tj. na konec cesty „tam“, kde má hodnoty stavových veličin p_3, V_3, T_0 . Z tohoto stavu je třeba provést cestu „zpět“ do původního stavu.

c) Izotermická komprese

Při tomto ději uvedeme soustavu do styku s chladičem a působením vnějších sil provedeme izotermickou kompresi při teplotě T_0 . Tlak plynu se přitom zvětší z hodnoty p_3 na p_4 a objem se zmenší z V_3 na V_4 . Platí

$$p_3 V_3 = p_4 V_4. \quad (3.52)$$

Vnitřní energie plynu se nemění, vnější síly vykonají práci

$$(+A_3) = R_m T_0 \ln \frac{V_4}{V_3} = -R_m T_0 \ln \frac{V_3}{V_4}, \quad (3.53)$$

což je energie, kterou soustava získává z okolí prostřednictvím mechanické práce a musí se rovnat energii, kterou soustava odevzdá chladiči prostřednictvím tepla $(-Q_0) = A_3$. Grafickým znázorněním je izoterma C-D.

d) Adiabatická komprese

V okamžiku, kdy se soustava nachází ve stavu D, opět izolujeme válec od chladiče. Plyn dále adiabaticky stlačujeme tak, aby se soustava dostala do původního stavu, přičemž se teplota

změní z hodnoty T_0 na T . Tlak se přitom zvětší z hodnoty p_4 na p_1 a objem se zmenší z V_4 na V_1 . Platí

$$p_4 V_4^\kappa = p_1 V_1^\kappa \quad (3.54)$$

Práce vykonaná vnějšími silami při adiabatické kompresi je

$$(-A_4) = -C_V (T - T_0) \quad (3.55)$$

Grafickým znázorněním je adiabata D-A.

Celková práce vykonaná během jednoho cyklu je

$$\begin{aligned} A &= (-A_1) + (+A_2) + (+A_3) + (-A_4) = \\ &= R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T - T_0) - R_m T_0 \ln \frac{V_3}{V_4} - C_V (T - T_0) = \\ &= R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - R_m T_0 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q - Q_0. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Určíme dále z rovnic (3.48), (3.50) a (3.52) vztahy mezi příslušnými objemy. Po vynásobení uvedených rovnic dostaneme

$$\begin{aligned} p_1 V_1 p_2 V_2^\kappa p_3 V_3 p_4 V_4^\kappa &= p_2 V_2 p_3 V_3^\kappa p_4 V_4 p_1 V_1^\kappa \\ V_2^{\kappa-1} V_4^{\kappa-1} &= V_3^{\kappa-1} V_1^{\kappa-1} \end{aligned}$$

a po odmocnění a úpravě je

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.57)$$

Pomocí vztahu (3.57) lze vztah (3.56) pro celkovou práci při jednom cyklu přepsat na tvar

$$A = R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - R_m T_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = R_m (T - T_0) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.58)$$

Protože $V_2 > V_1$ a $T > T_0$ je $A > 0$. Tedy při Carnotově cyklu jde o pracovní zisk, který je na obr. 21 dán vyšrafovanou plochou.

Ze vztahu (3.56) vyplývá, že adiabatické děje k celkovému pracovnímu zisku nepřispívají a podílejí se na něm pouze izotermické děje.

Pro práci tepelného stroje má význam účinnost η , která je definována jako podíl práce A získané při proběhnutí jednoho cyklu a tepla Q dodaného během jednoho cyklu. Tedy

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{R_m (T - T_0) \ln \frac{V_2}{V_1}}{R_m T \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T - T_0}{T}$$

a s přihlédnutím k (3.56) je

$$\eta = \frac{T - T_0}{T} = \frac{Q - Q_0}{Q}. \quad (3.60)$$

Ze vztahu (3.60) je zřejmé, že účinnost vratného tepelného stroje nezávisí na pracovní látce, ale na teplotách ohříváče T a chladiče T_0 . Vratný tepelný stroj má maximální účinnost.

Tepelný stroj umožňuje periodicky se opakujícím kruhovým dějem (cyklem) „měnit“ teplo na mechanickou práci. Carnotovy teoretické poznatky měly převratný význam pro konstrukci tepelných strojů včetně parního stroje, který umožnil tzv. první průmyslovou revoluci. Ukázalo se, že k dosažení co nejefektivnějšího využití tepla (uvolněného spalováním uhlí a ropných produktů) je třeba soustředit úsilí ve dvou směrech: co nejvíce zvyšovat rozdíl teplot mezi tepelným zdrojem a chladičem, mezi nimiž stroj pracuje a co nejvíce se přiblížit vratné realizaci všech dějů v soustavě samé i v její interakci s okolím. Ze vztahu (3.60) je zřejmé, že $\eta = 1 - T_0/T$ a protože $T_0 \neq 0 \text{ K}$, je vždy $\eta < 1$. Aby účinnost $\eta = 1$, musela by teplota $T_0 = 0 \text{ K}$ a jen tehdy by mohl stroj přeměnit všechnu energii získanou z ohřívače v ekvivalentní práci. To však není možné, teploty T_0 musí být rovny teplotám okolí stroje, tj. kolem 300 K, častěji však bývají vyšší. Je-li např. $T_0 = 300 \text{ K}$ a $T = 400 \text{ K}$, je $\eta = 25 \%$. Účinnost tepelných strojů je tedy nízká. Cesta ke zvyšování účinnosti spočívá ve zvyšování rozdílu pracovních teplot, mezi nimiž stroj pracuje. Maximální účinnosti tepelných strojů jsou uvedeny v tabulce:

Tabulka 1: Účinnost motorů

	T	T_0	η
Parní stroj lokomotivy	600 K	390 K	0,35
Parní turbína	800 K	320 K	0,6
Plynová turbína	1 100 K	500 K	0,55
Čtyřdobý zážehový motor	2 800 K	970 K	0,65
Vznětový motor	2 900 K	770 K	0,73
Raketový motor	4 000 K	1 000 K	0,75

Jak bylo řečeno, všechny děje, které probíhají v ideálním Carnotově cyklu, jsou vratné. Děj může proto probíhat oboustranně. Probíhá-li kruhový děj ve směru, který je postupně určen stavy 1,2,3,4,1 hovoříme o přímém cyklu a jde o tepelný stroj. Probíhá-li ve směru opačném, tj. postupně stavy 1,4,3,2,1, pak jde o nepřímý cyklus.

Nepřímý Carnotův cyklus probíhá takto:

- Plyn se adiabaticky rozpne, teplota přitom klesne z T na T_0 .
- Plyn se izotermicky rozpíná při teplotě T_0 . Aby teplota neklesala, odebere plyn z ohřívače teplo Q_0 .
- Plyn je adiabaticky stlačen, přičemž jeho teplota vzroste z T_0 na T .
- Plyn je izotermicky stlačován při teplotě T . Aby teplota nevzrůstala, odevzdá plyn ohřívači teplo Q .

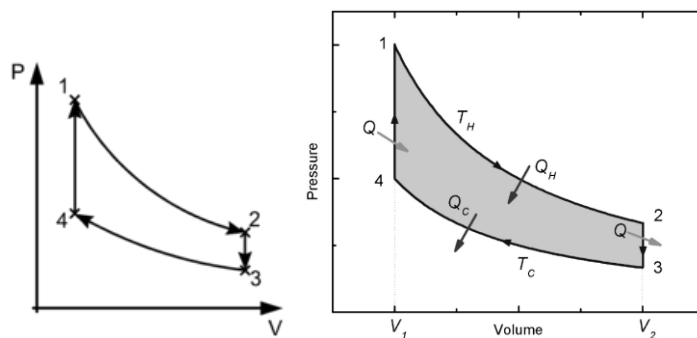
Výsledek je takový, že plyn odebírá z chladnější lázně teplo Q_0 , přijímá z okolí energii prostřednictvím mechanické práce A , kterou mění v teplo. Plyn odevzdá ohřívači teplo $Q = A + Q_0$. Výsledkem je ochlazení chladnější lázně a zařízení pracuje jako chladicí stroj.

Stirlingův motor

Porovnáme-li ho s Carnotovým strojem – oba mají izotermické přenosy tepla při teplotách T_H a T_C . Ve Stirlingově motoru podle obr. 22 jsou však obě izotermie spojeny nikoli adiabatickým dějem jako v Carnotově stroji, ale izochorickým dějem, probíhajícím při konstantním objemu. Abychom zahřáli plyn při konstantním objemu z T_C na T_H (děj DA), musíme pracovní látce dodat teplo z další tepelné lázně, jejíž teplota se bude spojitě měnit mezi těmito mezemi. Analogický děj obráceným směrem probíhá během procesu BC, a to z téže lázně R – v tom je hlavní vtip Stirlingova motoru. Přenos tepla a odpovídající změna entropie probíhá tedy ve Stirlingově motoru během všech čtyř taktů, nejenom během dvou taktů jako v Carnotově stroji. Účinnost Stirlingova motoru je stejná jako Carnotova motoru $\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$.

Obecně platí, že účinnost všech vratných motorů pracujících mezi dvěma danými teplotami T_H a T_C dosahuje maximálně hodnoty η .

Stirlingův motor byl poprvé navržen v roce 1816 Robertem Stirlingem. Tento dlouho opomíjený motor se nyní vyvíjí pro použití v automobilech a v kosmických lodích. Byl již zkonstruován Stirlingův motor o výkonu 5 000 HP, tj. 3,7 MW.



Obr. 22 Pracovní diagram Stirlingova motoru

Druhá věta termodynamiky

Na základě předchozích úvah lze vyslovit Carnotovu větu: Stroje, které periodicky pracují ve vratných cyklech mezi dvěma teplotami, mají stejnou účinnost. Účinnost není závislá na druhu pracovní látky, ani na charakteru kruhového děje, tj. nemusí být tvořen dvěma izotermami a dvěma adiabatami, může být tvořen i jinými ději. Vztah

$$\eta = \frac{T - T_0}{T}$$

platí pro účinnost libovolného vratně pracujícího ideálního stroje.

Tepelné stroje založené na libovolném vratném kruhovém ději jsou schopny soustavně měnit teplo na práci. Avšak žádný stroj, pracující za ideálních podmínek (vratně, cyklicky, bez tření a ztrát), nepřemění všechno teplo Q získané z vnějšího zdroje (ohříváče) zcela na práci, ale část Q_0 je předána okolí (chladiči) a zvýší jeho teplotu. Teplo tedy nelze úplně přeměnit v mechanickou práci, protože při této přeměně jeho část přechází z teploty vyšší na teplotu nižší. Část tepla, předaná okolí o nižší teplotě je předána nenávratně a nedá se již v daném systému využít. Mluvíme proto o **degradaci** energie. Obecně se energie v souladu s první větou termodynamiky neztrácí, ale degraduje, tj. mění se ve formu méněcennou – teplo: při přeměně tepla

na jiné druhy energie vždy část energie zůstane ve formě tepla, zatímco naopak jiné druhy energie lze měnit v teplo beze zbytku. Jinak řečeno neexistuje stroj, který by samovolně převáděl teplo proti teplotnímu spádu, tj. který by převáděl teplo z tělesa studenějšího na těleso teplejší. Tím není ovšem řečeno, že by teplo z nižší teploty nemohlo být převedeno na teplotu vyšší. Není to však možné u izolované soustavy; musíme ji uvést do styku s jinou soustavou, která bude sama degradovat (viz účinnost chladicího stroje).

Shrnutí: Při každém kruhovém vratném ději, při kterém se teplo mění v práci, přechází vždy část tepla ze soustavy teplejší na soustavu chladnější a toto teplo nelze v daném stroji převést na mechanickou práci. Tento poznatek vede k formulaci druhé věty termodynamiky. Uveďme některé její formulace:

Planck: Není možné sestrojiti periodicky pracující stroj, který by nic jiného nedělal, jen odebíral teplo z ohřívače a konal rovnocennou práci.

Clausius: Při styku dvou soustav s různými teplotami teplo přechází vždy z teplejší soustavy na chladnější a nikdy naopak.

Druhá věta termodynamiky tak omezuje možnost transformace tepla v mechanickou práci a omezuje tak obecnou platnost první věty termodynamiky. Kdyby tomu tak nebylo, pak tepelný stroj založený na vhodném cyklickém ději, by byl schopný všechno teplo získané z vnějších zdrojů měnit v mechanickou práci. Chladič by pak byl zbytečný a mechanická práce by se získávala tím, že by teplo odebírané jen parní lázni (ohřívači) se mohlo cyklickým dějem měnit na práci. Takový stroj by stále ochlazoval ohřívač, takže by současně spojoval výhody tepelného i chladicího stroje. Při takové činnosti není porušen zákon zachování energie (I. věta TD). Hypotetický stroj, který by pracoval na tomto principu, se nazývá *perpetum mobile druhého druhu*. Takový stroj však, jak jsme viděli, není možný.

Pozn. Stroj, který by trvale odevzdával do okolí energii prostřednictvím mechanické práce, aniž by energii přijímal, nazýváme *perpetum mobile prvního druhu*. Nemožnost existence takového stroje vyplývá ze zákona zachování energie, resp. z první věty termodynamiky.

Vraťme se ještě ke vztahu pro účinnost Carnotova cyklu a provedme několik úprav:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q - Q_0}{Q} = \frac{T - T_0}{T} \\ 1 - \frac{Q_0}{Q} &= 1 - \frac{T_0}{T} \\ \frac{Q_0}{Q} &= \frac{T_0}{T} \\ \frac{Q_0}{T_0} &= \frac{Q}{T}\end{aligned}\tag{3.61}$$

Veličina vyjádřená poměrem Q/T , tj. poměrem energií vratně vyměněných tepelným přenosem mezi ohřívačem a chladičem stroje při teplotách, při nichž se výměna děje, je během jednoho cyklu (na jeho „teplé“ i „studené“ straně) stejná. Zlomek Q/T se tu chová jako invariant, tj. jaká jeho hodnota z ohřívače do cyklu na jeho teplé straně vstoupí, taková se z něho vynoří do chladiče na jeho studené straně. Poměr Q/T , resp. Q_0/T_0 se nazývá **redukované teplo**. Protože však Q_0 je teplo chladiči odevzdané, je podle znaménkové konvence záporné ($-Q_0$) a rovnici (3.61) lze přepsat do tvaru

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = 0 \quad (3.62)$$

a lze vyslovit větu: Při vratném Carnotově cyklu je součet redukovaných tepel roven nule.

Dá se ukázat, že výsledek (3.62) platí také pro obecnější případ vratného kruhového děje, při němž výměna energie tepelným přenosem probíhá při více teplotách. Uvažujeme-li vratný cyklus, který probíhá při teplotách spojitě proměnných, platí rovnice

$$\oint_{\text{vrat.}} \frac{\partial Q}{T} = 0, \quad (3.63)$$

kde ∂Q je energie přijatá vratně tepelným přenosem při teplotě T a integrace se vztahuje na celý kruhový děj. Rovnice (3.63) je matematickým vyjádřením druhé termodynamické věty a nazývá se **rovnicí Clausiusovou**.

Položme si otázku, jak se změní situace, když jednotlivé děje v cyklu budou nevratné, tj. když uskutečníme expanzi tak rychle, že tlak na ustupujícím pístu se nestačí vyrovnávat na hodnotu odpovídající stavové rovnici $p = \frac{R_m T}{V}$ anebo když při zpětné kompresi nastanou ztráty třením.

Pak bude práce vykonaná při prvním ději (izotermické expanzi) a jí odpovídající odběr tepla z ohříváče menší než by odpovídalo rovnici (3.49) platné pro vratný děj, zatímco práce vynaložená na zpětnou cestu a energie předaná okolí (chladiči) tepelným přenosem při izotermické kompresi bude naopak větší, než odpovídá rovnici (3.53). Z toho plyne, že účinnost při nevratné realizaci cyklu je zmenšena a účinnost stroje je menší.

Platí

$$\eta = \frac{Q - Q_0}{Q} < \frac{T - T_0}{T} \quad (3.64)$$

a rovnice (3.61) pro redukované teplo má tvar

$$\frac{Q_0}{T_0} > \frac{Q}{T}. \quad (3.65)$$

Z rovnice (3.65) vyplývá, že po proběhnutí jednoho cyklu se okolí (chladiči) odevzdá větší hodnota Q_0/T_0 než hodnota Q/T , která odpovídá odběru z ohříváče. Úbytky a přírůstky redukovaných tepel se při tepelných přenosech energie mezi soustavou a okolím při nevratném cyklu nekompensují, vždy zde zbývá určitý kladný přebytek. Z ohříváče se do chladiče převede tepelným přenosem ve srovnání s vratnou realizací děje větší množství energie, což se děje na úkor jejího využití pro přeměnu na mechanickou práci. Tedy využitelnost tepla pro konání práce se zde zhoršila. Rovnice (3.62) pak přejde na tvar

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q}{T} < 0 \quad (3.66)$$

a lze vyslovit větu: Při nevratném kruhovém ději je součet redukovaných tepel menší než nula.

Je tedy zřejmé, že pro posouzení degradace energie hraje veličina daná poměrem Q/T resp. Q_0/T_0 klíčovou úlohu. Zobecníme-li výsledek (3.66) pro případ, že nevratná výměna energie tepelným přenosem probíhala při více spojitě probíhajícími teplotami, platí

$$\oint_{\text{nevrat.}} \frac{\partial Q}{T} < 0, \quad (3.67)$$

což je **Clausiusova nerovnost pro nevratný děj**.

Obecně platí

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0. \quad (3.68)$$

Přičemž znaménko = platí pro vratné děje, znaménko < pro děje nevratné.

Absolutní termodynamická stupnice

Carnotova věta umožňuje zavést termodynamickou stupnici tak, že není závislá na pracovní látce. Tím termodynamika ve svém pojmovém aparátu není vázána na ideální plyn. Ze vztahu (3.60) plyne

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0}$$

a je zřejmé, že poměr tepla Q odebraný ohřívací a tepla Q_0 odevzdaného chladiči je úměrný poměru teplot obou lázní. Změříme-li teplo Q a Q_0 při jednom cyklu a přiřadíme-li teplotě T_0 určitou číselnou hodnotu, pak teplota T , kterou chceme stanovit je dána vztahem

$$T = T_0 \frac{Q}{Q_0} \quad (3.69)$$

Tím je měření teplot převedeno na kalorimetrické měření tepel Q a Q_0 a tedy na měření energie nezávisle na pracovní látce. Jak víme, základní teplota termodynamické stupnice je teplota trojného bodu vody a má číselnou hodnotu $T_0 = 273,16$ K. Velikost stupňů v termodynamické stupnici je pak dána stejnou podmínkou jako u stupnice Celsiovy, tj. aby se bod varu vody a bod tání ledu za normálních podmínek lišil přesně o 100 stupňů. Autorem termodynamické stupnice je W. Thomson (Kelvin) a nazývá se také Kelvinovou nebo absolutní teplotní stupnicí. Platí:

$$T = (t + 273,15) \text{ K}$$

$$t = (T - 273,15) \text{ °C}$$

Entropie, vratné a nevratné děje

Shrňme stručně předchozí úvahy. První věta definuje pouze přeměnu tepla v jiné druhy energie a naopak, ale neuvažuje, za jakých podmínek k této přeměně dochází. Vyplývá z ní, že energie nemůže vzniknout ani se ztratit sama od sebe, mechanická práce se může přeměnit v ekvivalentní teplo a naopak, jisté množství tepla se přemění v odpovídající množství práce. Z toho plyne, že tato přeměna může probíhat v obou směrech neomezeně. Jak jsme však poznali, druhá věta nás informuje o tom, že oboustranný proces není neomezený. Např. mechanickou práci lze přeměnit v teplo beze zbytku, obráceně, jak vyplývá z Carnotova cyklu, nelze získané teplo zcela přeměnit v mechanickou práci. Při styku dvou různě teplých těles přechází samovolně teplo z teplejší látky na chladnější, obrácený pochod není možný. Plynná soustava ponechána sama sobě se snaží samovolně zvětšit svůj objem apod.

Tedy všechny reálné děje v přírodě probíhají jednosměrně a spějí samovolně do stavu klidu, do rovnovážného stavu. Tento klid lze porušit a obrátit děj tak, aby opět proběhl do počátečního stavu, ale pouze vnějším zásahem. Čili pouze takové děje, které spějí k rovnovážnému stavu,

jsou samovolné (spontánní); při ději, který způsobuje vzdalování od rovnovážného stavu, je nutné dodávat energii od jiné soustavy, která pak sama míří do rovnovážného stavu.

Druhá věta termodynamiky dělí všechny děje, které neodporují první větě, na děje, které za daných podmínek mohou probíhat samovolně a na děje, které samovolně probíhat nemohou. Tím druhá věta omezuje platnost první věty, podle níž mohou děje probíhat oběma směry.

V této souvislosti chceme najít takovou stavovou funkci, která by se měnila při samovolných dějích, tj. která by byla **kvantitativní mírou stupně nevratnosti děje** a tím i samovolnosti děje a dále kritériem rovnovážného stavu. Tuto funkci nazýváme entropie a je definována vztahem

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \quad (3.70)$$

a tedy

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\partial Q}{T}. \quad (3.71)$$

(Entropie – řecké slovo mající přibližně význam „změna uvnitř“ nebo „vnitřní vývoj“.)

Fakt, že entropie definovaná vztahem (3.70) je stavovou funkcí, lze dokázat následující úvahou.

Mějme kruhový děj daný dvěma stavy A, B, kde oba děje A1B a B2A jsou vratné (obr. 23).

Podle rovnice (3.63)

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{T} &= \int_{A1}^B \frac{\partial Q}{T} + \int_{B2}^A \frac{\partial Q}{T} = 0, \\ \int_{A1}^B \frac{\partial Q}{T} - \int_{A2}^B \frac{\partial Q}{T} &= 0 \Rightarrow \int_{A1}^B \frac{\partial Q}{T} = \int_{A2}^B \frac{\partial Q}{T}. \end{aligned}$$

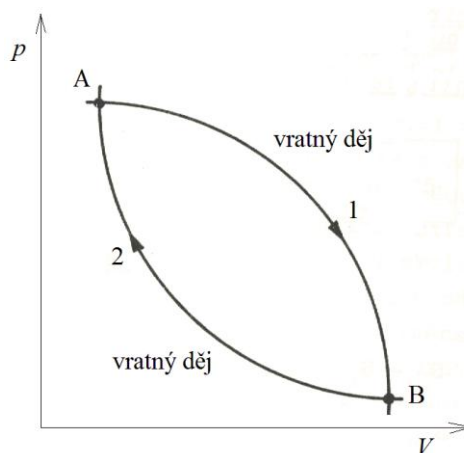
Z poslední rovnice plyne, že hodnota integrálu $\frac{\partial Q}{T}$ při

vratném ději ze stavu A do B není závislá na cestě, po níž děj probíhá; závisí pouze na obou stavech soustavy, jde tedy o funkci stavu (úplný diferenciál). Lze tedy psát na základě rovnic (3.63) a (3.70)

$$\oint \frac{\partial Q}{T} = \oint dS = 0. \quad (3.73)$$

Tedy, i když samotné ∂Q úplným diferenciálem není (∂Q není stavová funkce), po vynásobení faktorem $1/T$ se stává úplným diferenciálem, tedy funkcí stavu. Z matematické analýzy je totiž známo, že je-li integrál libovolného integrandu vzatý po uzavřené křivce roven nule, pak výraz za integračním znaménkem musí být úplným diferenciálem nějaké funkce.

Tak je zavedena *nová termodynamická stavová funkce*, která má pro druhou větu termodynamiky stejný význam, jako vnitřní energie pro větu první. **Fyzikální smysl** této funkce je následující: Dodáme-li termodynamické soustavě, která je v rovnovážném stavu a má teplotu T , při vratném ději nekonečně malé teplo ∂Q (tak, aby teplota soustavy se nezměnila), zvýší se entropie soustavy o hodnotu $\frac{\partial Q}{T}$. Stručně řečeno: Změna entropie soustavy je dána jako podíl



Obr. 23 Vratný děj

přírůstku tepla při vratném ději a konstantní teploty. Jednotka je $[J \cdot K^{-1}]$ a molární entropie má jednotku $[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$.

Entropie má tyto vlastnosti:

- a) Je termodynamickou stavovou funkcí soustavy, tj. její hodnota závisí jen na stavu soustavy a ne na cestě, po níž soustava do daného stavu přešla. Je úplným diferenciálem. Je veličina aditivní, tj. změna entropie charakterizující určitý děj je rovna součtu změn entropií všech dílčích procesů, z nichž se uvažovaný děj skládá.
- b) Změna entropie udává směr, kterým děj probíhá a je také měřítkem rovnováhy, resp. mírou vzdálenosti soustavy od rovnovážného stavu.

Změna entropie při vratném ději

Určíme nyní změnu entropie při vratném ději ideálního plynu při přechodu ze stavu, kde má objem V_0 , teplotu T_0 do stavu s objemem V a teplotou T . Dosadíme-li do první věty z rovnice (3.70) $\partial Q = T dS$, pak pro nekonečně malou vratnou změnu soustavy máme

$$TdS = C_v dT + p dV \quad (3.74)$$

a pro přírůstek entropie je

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}. \quad (3.75)$$

Užitím stavové rovnice $pV = R_m T$ lze psát

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R_m \frac{dV}{V}. \quad (3.76)$$

Pro celkovou změnu entropie je pak

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{S_0}^S \frac{\partial Q}{T} = C_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + R_m \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}, \quad (3.77)$$

neboli

$$\Delta S = S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R_m \ln \frac{V}{V_0}. \quad (3.78)$$

Aplikujeme výsledek na jednotlivé děje v ideálním plynu.

- a) Děj izochorický: $V = \text{konst}$, $dV = 0$ a pro změnu entropie máme

$$\Delta S = S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0}. \quad (3.79)$$

- b) Děj izobarický: $p = \text{konst}$ a ze stavové rovnice platí $T/T_0 = V/V_0$, takže pro změnu entropie je

$$\Delta S = S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R_m \ln \frac{T}{T_0} = (C_v + R_m) \ln \frac{T}{T_0} = C_p \ln \frac{T}{T_0}. \quad (3.80)$$

- c) Děj izotermický: $T = \text{konst}$, $dT = 0$ a pro změnu entropie máme

$$\Delta S = S - S_0 = R_m \ln \frac{V}{V_0}.$$

Při izotermické expanzi je $V > V_0$ a změna entropie $\Delta S > 0$, entropie roste; při izotermické kompresi je $V < V_0$ a změna entropie $\Delta S < 0$, entropie klesá.

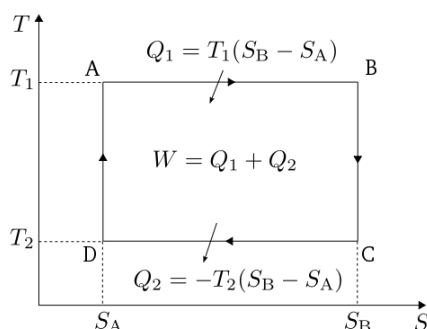
d) Děj adiabatický: Jde o izolovanou soustavu, $Q = \text{konst}$, $\partial Q = 0$ a změna entropie je

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{S_0}^S \frac{\partial Q}{T} = 0. \quad (3.81)$$

Při vratných adiabatických dějích se entropie soustavy nemění. Adiabatický děj je děj izentropický ($S = \text{konst}$).

Vzhledem k tomu, že entropie je stavovou veličinou, lze ji proto ve spojení s jinou stavovou veličinou (např. teplotou) použít k popisu stavu soustavy, obdobně jako popisujeme stav soustavy tlakem a objemem. Při grafickém vyjádření zde nanášíme v tzv. T - S diagramu na vodorovnou osu veličinu S a na svislou osu veličinu T . Užijeme nyní T - S diagramu pro znázornění dějů ve vratném Carnotově cyklu. Každý bod tohoto diagramu bude zobrazovat určitý stav soustavy, průběh změny stavu soustavy pak bude znázorněn křivkou. V našem případě oba izotermické děje budou znázorněny úsečkami rovnoběžnými s osou S ($T_1 = \text{konst}$; $T_2 = \text{konst}$).

Při adiabatických dějích se entropie nemění ($S_A = \text{konst}$, $S_B = \text{konst}$), adiabatické děje budou znázorněny úsečkami rovnoběžnými s osou T . Práce, kterou plyn vykoná během jednoho cyklu je rovna ploše obdélníka 1,2,3,4 (obr. 24).



Obr. 24 Carnotův cyklus v T - S diagramu

Aplikujeme nyní na jednotlivé vratné děje v Carnotově cyklu vztahy pro změnu entropie. Při izotermické expanzi je $\Delta S > 0$, entropie roste při konstantní teplotě T a při změně objemu z V_1 na V_2 ($V_2 > V_1$) je změna entropie

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 = R_m \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.82)$$

Při izotermické kompresi je $\Delta S < 0$, entropie klesá při stálé teplotě T_0 a při změně objemu z V_3 na V_4 ($V_3 > V_4$), je změna entropie

$$\Delta S_2 = R_m \ln \frac{V_4}{V_3} = -R_m \ln \frac{V_3}{V_4}$$

a užitím vztahu (3.57) dostaneme

$$\Delta S_2 = -R_m \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Celková změna entropie (vzhledem k tomu, že adiabatické děje jsou izentropické) je

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R_m \ln \frac{V_2}{V_1} - R_m \ln \frac{V_2}{V_1} = 0. \quad (3.83)$$

Dostáváme důležitý výsledek, že celková změna entropie při jednom cyklu je rovna nule bez ohledu na to, jaký druh a jaké množství pracovní látky bylo použito. To znamená, že při vratných kruhových dějích zůstává suma entropie v přírodě zachována, což lze vyjádřit rovnicí

$$\oint_{\text{vrat}} \frac{\partial Q}{T} = 0. \quad (3.84)$$

Rovnice (3.74)

$$T dS = dU + \partial A. \quad (3.85)$$

Spojuje první a druhou větu termodynamiky a nazývá se základní rovnicí termodynamiky pro vratné děje. Pro úplný diferenciál vnitřní energie pak plyne

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.86)$$

Změna entropie při nevratném ději

Kruhový děj je nevratný, je-li aspoň jedna jeho část nevratná. Platí pro něj

$$\int_{\text{nevrat.}} \frac{\partial Q}{T} < 0.$$

Uvažujme děj, při kterém soustava přejde ze stavu A nevratně do stavu B a ze stavu B vratně do stavu A.

Děj jako celek je nevratný a platí

$$\oint \frac{\partial Q}{T} = \int_{\text{Anevrat.}}^B \frac{\partial Q}{T} + \int_{\text{Bvrat.}}^A \frac{\partial Q}{T} < 0. \quad (3.87)$$

Odtud

$$\int_{\text{Anevrat.}}^B \frac{\partial Q}{T} < \int_{\text{Avrat.}}^B \frac{\partial Q}{T}. \quad (3.88)$$

Integrál po vratné cestě $\int_{\text{Avrat.}}^B \frac{\partial Q}{T} = S_B - S_A$ a rovnici (3.88) lze psát

$$S_B - S_A > \int_{\text{Anevrat.}}^B \frac{\partial Q}{T}, \quad (3.89)$$

neboli

$$(S_B - S_A) - \int_{\text{Anevrat.}}^B \frac{\partial Q}{T} > 0. \quad (3.90)$$

Je tedy zřejmé, že entropie při kruhovém ději, jehož jedna část je nevratná, roste. Přírůstek entropie je kladný a je mírou nevratnosti děje.

Pro izolovanou soustavu ($\partial Q = 0$), kde mohou probíhat pouze adiabatické děje, je podle rovnice (3.90) $S_B - S_A > 0$ a tedy

$$S_B > S_A. \quad (3.91)$$

V izolované soustavě, kde probíhají nevratné děje, entropie roste ($\Delta S > 0$). Ve shodě s tímto tvrzením lze říci, že entropie roste, jestliže jakýkoliv nevratný děj probíhá v adiabaticky izolované soustavě.

Uvažujeme-li izolovanou soustavu, která není v rovnovážném stavu, tj. v soustavě existují rozdílné tlaky a teploty – v soustavě začnou probíhat samovolné děje a tlaky a teploty se vyrovnávají, soustava spěje k rovnovážnému stavu. Proces bude probíhat tak dlouho, dokud entropie nebude mít největší možnou hodnotu za daných podmínek. Další nevratné děje pak již nemohou probíhat, soustava je v rovnováze. Rovnovážný stav soustavy se vyznačuje tím, že za daných podmínek má entropie největší hodnotu.

Jak víme, při nevratných kruhových dějích nejsou oba možné průběhy děje rovnocenné. V jednom směru probíhají samovolně, v druhém samovolně neprobíhají. Pomocí pojmu entropie můžeme odpovědět na otázku, ve kterém z obou směrů bude nevratný děj probíhat. V adiabaticky izolované soustavě probíhají samovolné děje v tom směru, ve kterém entropie vzrůstá. Jsou-li všechny cesty kruhového děje vratné, entropie se nemění.

Lze tedy říci obecně, že entropie při nevratných dějích roste. Lze pak formulovat druhou větu termodynamiky také tak, že všechny samovolné (spontánní) děje jsou spojeny se vzrůstem entropie celku složeného ze soustavy a jejího okolí.

Obecně lze tedy entropii považovat za kritérium směrů dějů. Samovolně probíhají jen ty děje, které směřují od nižší entropie soustav uvažovaných i se svým okolím k vyšší entropii, tj. děje, které entropii v přírodě zvyšují. Entropie je kritérium rovnováhy. Pro rovnováhu ustavující se mezi soustavou a okolím je charakteristický nulový rozdíl entropie mezi oběma stavy. Dokonale vratný děj je tedy takový, při kterém se soustava v každém bodě či okamžiku své cesty z jednoho stavu do druhého nachází v rovnováze se svým okolím. Jinými slovy: Vratný děj je nepřetržitý sled rovnovážných dějů.

Entropie je tedy jednou z nejdůležitějších funkcí v termodynamice, je to veličina univerzální a důležitá pro formulaci dalších funkcí. Je též relativistickým invariantem.

Entropie a pravděpodobnost soustavy

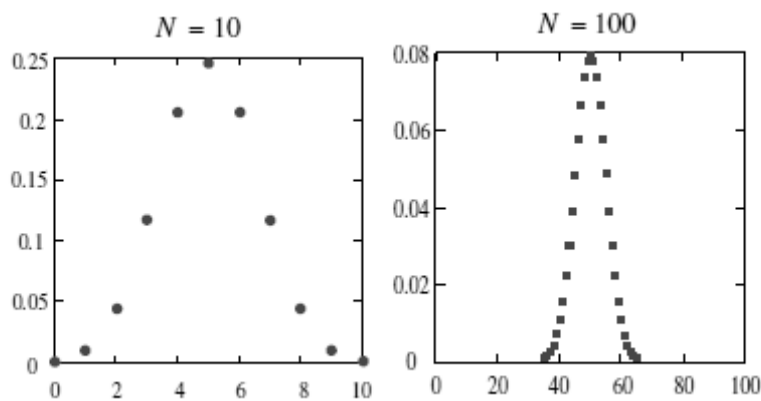
Jak je zřejmé z předchozího, představují termodynamika a molekulární fyzika dvě odlišné metody zkoumání soustav, které se nacházejí v rovnováze. Vzhledem k tomu, že všechny reálné procesy jsou v podstatě nevratné, pokusme se uvést nevratnost skutečných jevů do souladu s jednoduchými představami s molekulární strukturou soustavy. Z tohoto hlediska si představujeme plyn jako soubor chaoticky se pohybujících molekul, které si pro jednoduchost představujeme jako pružné kuličky. Pohyb každé molekuly je vratný. Vzniká proto otázka, proč se pohyb souboru molekul jeví jako děj nevratný. Při odpovědi na danou otázku je třeba užít pojmu pravděpodobnosti jednotlivých dějů a zákony statistiky. Odtud vyplývá, že makroskopické veličiny (např. tlak, teplota), které charakterizují stav soustavy, bezprostředně souvisí se středními hodnotami veličin, které popisují neuspořádaný pohyb jednotlivých molekul. Ve skutečnosti nemůžeme sledovat pohyb jednotlivé molekuly samostatně a v tom smyslu je její pohyb nahodilý. Vzhledem k tomu, že počet molekul soustavy je velmi vysoký, střední hodnoty veličin

charakterizující pohyb molekul neobsahují prvky nahodilosti a mají za daných podmínek určité hodnoty.

Předpokládejme soustavu, která má N molekul a jejíž vnitřní energie je U . Její stav jako celku je z termodynamického hlediska charakterizovaný několika experimentálně určenými hodnotami jako teplota T , tlak p , objem V . Uvedené veličiny charakterizují makrostav soustavy. Avšak při dané teplotě, tlaku, objemu můžeme molekuly rozdělit rozličným způsobem do skupin s příslušnými energiemi, přičemž celková energie soustavy je stejná. Každý stav soustavy s určitým rozložením částic v prostoru a příslušnou energií nazýváme mikrostavem soustavy. Je zřejmé, že jednomu makrostavu soustavy odpovídá velký počet mikrostavů soustavy. Uvažujme soustavu tvořenou 4 molekulami, které jsou nejdříve v prostoru A. Odstraníme-li přepážku C, pak některé molekuly vlivem chaotického pohybu vniknou do prostoru B, což značí, že plyn zvětšil svůj objem. Při chaotickém pohybu v celém prostoru A+B však nemusí být v každé části prostoru dvě molekuly. Může nastat případ, kdy v části A budou tři molekuly a v části B jedna molekula a naopak. Může však nastat případ, že všechny čtyři molekuly se náhodou po krátký okamžik objeví opět v části A. Kdybychom v tomto okamžiku zasunuli přepážku, bude plyn soustředěn opět v části A prostoru. Tedy plyn svůj objem samovolně zmenší. Při daném počtu čtyř molekul je tedy možné, že „plyn“ nejdříve samovolně zvětšil svůj objem a samovolně se opět vrátil do původního stavu. Rozpínání plynu se zde jeví jako vratný děj. Avšak stav, kdy se molekuly při chaotickém pohybu objeví jen v jedné části prostoru (např. A) je méně pravděpodobný než stav, kdy jsou molekuly rozložené rovnoměrně v obou částech prostoru. Za předpokladu, že jde o rozlišitelné částice, označme molekuly čísly 1, 2, 3, 4. Pak se mohou podle předchozího seskupit celkem 16 způsoby, čili seskupit do 16 mikrostavů, které se vyskytují stejně často. Případů, kdy jsou molekuly v obou částech prostoru je 14; naproti tomu jen ve dvou případech je jeden z prostorů A nebo B prázdný. Stejný počet molekul v obou prostorech A a B se dosáhne při 6 mikrostavech. Mikrostav, při kterém jsou všechny čtyři molekuly v části A prostoru je jen jeden ze 16 možných mikrostavů. Jeho pravděpodobnost je $1/16$. Vzhledem k velké rychlosti molekul však jeden mikrostav následuje rychle za druhým a není třeba při 4 molekulách dlouho čekat, až se „rozepnutý“ plyn znovu smrští.

Jak jsme ukázali, N molekul lze seskupit do prostorů A a B 2^N možnými způsoby. Mezi všemi seskupeními je však jen jeden takový, že všechny molekuly jsou v části A prostoru. Plyn obsahuje vždy velký počet molekul. Za předpokladu, že prostor A má objem 1 cm^3 a obsahuje plyn za normálních podmínek, pak $N = 3 \cdot 10^{19}$ a všech možných seskupení molekul do obou částí prostoru A i B je $2^{3 \cdot 10^{19}}$. Avšak jen při jednom z těchto seskupení mohou být molekuly soustředěny v části A. Pravděpodobnost je zde $\frac{1}{2^{3 \cdot 10^{19}}} = 1,25 \cdot 10^{-20}$ a je tedy nepatrná, prakticky rovna

nule. Můžeme tedy učinit závěr: Rozpínání plynu z menšího objemu do většího je nevratný děj, je to však děj statistický, protože opačný děj, tj. samovolné smrštění plynu, je velmi málo pravděpodobné. Odtud plyne: Děj je nevratný za předpokladu, že opačný děj je velmi málo pravděpodobný. Opačný děj však není principiálně vyloučen, v prostoru A a B může nastat výjimečný děj, kdy všechny molekuly budou soustředěny v prostoru A. Tento děj však nezpozorujeme právě pro jeho malou pravděpodobnost. Všechny děje v izolované soustavě tedy probíhají tak, že samovolně směřují do rovnovážného stavu, do stavu s největší pravděpodobností.



Obr. 25 Pík pravděpodobnosti pro různý počet částic

Obdobně lze také uvažovat o přeměně mechanické práce na teplo. V tomto případě jde o proces, kdy uspořádaný makroskopický pohyb tělesa (který je realizován prostřednictvím vnějších sil) se mění na neuspořádaný pohyb molekul soustavy. Tento děj je pravděpodobnější než děj, při kterém jde o přeměnu tepla v mechanickou práci. Zde jde o přeměnu neuspořádaného pohybu molekul na uspořádaný pohyb makroskopického tělesa. Soustava spěje do uspořádaného stavu a tento děj je méně pravděpodobný.

Druhá věta termodynamiky souvisí tedy s faktem, že přeměna tepla na mechanickou práci je přechodem ze stavu pravděpodobnějšího na méně pravděpodobný. Tím je dán statistický ráz druhé věty. Zde je třeba poznamenat, že statistická zákonitost se liší od dynamické zákonitosti klasické mechaniky. Zde je možné pro každý děj ze známých fyzikálních veličin v daném čase určit jednoznačně hodnoty stejných veličin v libovolném jiném okamžiku. Statistická zákonitost vyjadřuje chování celé soustavy a v tomto smyslu charakterizuje její objektivní vlastnosti. Jde o zákonitost přibližnou a závěry z ní vyplývající se tím lépe shodují s výsledky pozorování, čím větší je počet jednotlivých dějů, ze kterých se určují střední hodnoty příslušných veličin. Z toho plyne, že pojem nevratnosti děje má smysl jen pro makroskopické soustavy, tj. takové, které se skládají z velkého počtu molekul. Při souborech s malým počtem molekul nemá smysl o nevratnosti dějů hovořit. Na příkladu se čtyřmi molekulami jsme viděli, že je možné samovolné smrštění „plynu“ (pravděpodobnost není malá), může tedy probíhat vratný děj.

Při malém počtu molekul soustavy se však mohou vyskytovat určité odchylky od nejpravděpodobnějšího stavu. Z makroskopického hlediska přisuzujeme nejpravděpodobnějšímu makrostavu plynu stejnou hustotu plynu ve všech místech objemu. Vybereme-li však v daném objemu dva malé objemy, které obsahují stejný počet molekul, objeví se odchylky od rovnoměrného rozdělení molekul. V naší soustavě se čtyřmi molekulami se také častěji vyskytují mikrostavy, kde v jednom prostoru jsou tři molekuly a v druhém jedna molekula, než mikrostavy, kdy v každém z prostorů A i B jsou dvě molekuly – tedy jde o nejpravděpodobnější rozdělení. Takové odchylky od středních hodnot, které se vždy objevují, jde-li o malé rozměry, se nazývají fluktuace. Každá fyzikální veličina, která je střední hodnotou veličin charakterizujících působení velkého souboru molekul, podléhá fluktuacím. Např. nerovnoměrnost nárazů molekul na jiné částice elementárních rozměrů způsobuje fluktuaci tlaku. Tak vzniká např. Brownův pohyb.

Jak již bylo řečeno, nevratnost procesů v přírodě zdůvodňujeme tím, že každý nevratný proces je přechodem z méně pravděpodobného stavu do stavu s větší pravděpodobností. Přechod všech druhů energie makroskopických soustav v konečné fázi do stavu s rovnoměrně rozloženou vnitřní energií vysvětlujeme tím, že neuspořádaný pohyb molekul je nejpravděpodobnější.

Z tohoto hlediska můžeme obsah druhé věty termodynamiky formulovat: Každá izolovaná soustava přechází ze stavu méně pravděpodobného do stavu pravděpodobnějšího. Tedy soustava ponechána sama sobě mění spontánně svůj stav tak, že přechází do stavu maximálně neuspořádaného. Při samovolném ději však soustava přechází od nižší entropie k vyšší entropii. Tedy v izolované soustavě probíhají samovolně jen takové děje, při nichž entropie roste. Z toho plyne, že mezi entropií a pravděpodobností stavu soustavy existuje souvislost a to taková, která ukazuje na přímou závislost těchto veličin. Boltzman ukázal, že entropie je přímo úměrná logaritmu pravděpodobnosti W :

$$S = k \ln W \quad (3.92)$$

Konstanta úměrnosti k je univerzální Boltzmanova konstanta $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Pro molární entropii, tedy pro entropii souboru částic, jejichž počet je dán Avogadrovým číslem, bude konstantou úměrnost plynová konstanta R_m . Tedy změna entropie při přechodu systému z makrostavu A do makrostavu B pak bude

$$\Delta S = S_B - S_A = k (\ln W_B - \ln W_A) = k \ln \frac{W_B}{W_A}, \quad (3.93)$$

kde W_A a W_B jsou termodynamické pravděpodobnosti obou stavů.

Pozn. Pojmem termodynamická pravděpodobnost W rozumíme počet mikrostavů (tj. počet izoenergetických kvantových stavů) daného systému, neboli počet způsobů, jak lze pomocí různých mikroskopicky odlišitelných uspořádání určitý makrostav realizovat. Čím je hodnota termodynamické pravděpodobnosti vyšší, tím je makrostav pravděpodobnější (W není normována na 1, může být vyjádřena libovolným číslem).

Výpočet pravděpodobnosti pomocí násobnosti mikrostavů

$$W = \frac{N!}{2^N n!(N-n)!}.$$

Shrnutí:

Soustava uspořádaná – maximální uspořádanost, minimální chaotičnost, minimální pravděpodobnost, minimální entropie.

Soustava neuspořádaná (rovnovážný stav) – minimální uspořádanost, maximální chaotičnost, maximální pravděpodobnost, maximální entropie.

Entropie a informace

Vyložíme pojem termodynamické pravděpodobnosti ještě další úvahou, která bude názorná pro výklad entropie a informace. Představme si sazbu stránky určité knihy, která je sestavena z jednotlivých písmen rozložených na dně krabice. Text této stránky je vytvořen jedinou kombinací písmen v dané větě a slova. Oproti tomu lze dosáhnout zcela náhodně rozdělení jednotlivých písmen na dně krabice mnoha způsoby. Rozházíme-li potřásáním krabici písmenka na jejím dně, zjistíme, že při každém potřesu dojde ke zcela náhodnému seskupení písmen. Je velmi málo pravděpodobné, že se nám podaří i při velkém počtu pokusů vytvořit jednou na dně krabice původní sazbu stránky, nebo aspoň některá slova či slabiky. Existuje větší pravděpo-

dobnost vzniku delších slov či vět a prakticky zanedbatelná pravděpodobnost vzniku dlouhých vět či odstavců.

Dno krabice představuje systém a jednotlivá písmena částice (molekuly), z nichž se systém skládá. Jak plyne z naší úvahy, udává pravděpodobnost stavu systému četnost výskytu daného rozložení částic při mnohokrát opakovaných pokusech, resp. počet způsobů, kterými lze dané rozložení částic uskutečnit. Vidíme, že existuje úplný vztah mezi pravděpodobnostmi systému a stupněm jeho neuspořádanosti; stavy s pravidelným uspořádáním (maximální uspořádání soustavy) mají malou pravděpodobnost výskytu, stavy s nahodilým uspořádáním se budou vyskytovat často, mají tedy velkou pravděpodobnost.

Pokud jde o stupeň informace, pak uspořádaná stránka do slov a vět nám dává určitou informaci. Rozházením sazby poklesne uspořádanost a také stupeň informace. Protože podle Boltzmannovy rovnice (3.92) existuje úměrnost mezi entropií a pravděpodobnostmi, nabízí se možnost pomocí entropie stanovit míru informace soustavy. Vztah mezi entropií a informací byl odvozen Shanonem (1956) a stal se jedním ze základů teorie informace. Podle této teorie je informace obsažená v nějaké zprávě dána poklesem entropie příjemce a naopak. Informaci lze tedy použít k poklesu entropie systému a poklesu entropie k zisku informace. Systém o entropii S_1 přijetím zprávy obsahující informaci I sníží svou entropii na S_2 , tedy

$$-\Delta S = \text{konst. } I. \quad (3.94)$$

Hodnotu konstanty ze vztahu (3.94) stanovíme následovně. Množství informace obsažené v nějaké zprávě je dáno logaritmem podílu pravděpodobnosti jevu po získání informace W_1 a pravděpodobností téhož jevu před získáním informace. Tedy

$$I = -\log_2 \frac{W_1}{W}, \quad (3.95)$$

kde $\log_2$ je logaritmus při základu 2. Změna entropie odpovídající změně pravděpodobnosti z W na W_1 je podle (3.93)

$$\Delta S = k \ln \frac{W_1}{W}. \quad (3.96)$$

Za jednotku informace bylo zvoleno množství informace, které je obsaženo v odpovídající zprávě o jevu, jehož pravděpodobnost W je rovna $1/2$. Tato jednotka dostala název „bit“ (z angl. *binary digits*). Odpovídá zápisu zprávy v binárním kódu 0,1, který je výhodný pro počítačové zpracování, kde základem je spínací prvek, který je buď zapnut (1) nebo vypnut (0). Jeden bit tedy udává informaci nutnou k vybrání prvku ze dvou možných.

Ze vztahů (3.95) a (3.96) je zřejmé, že k převedení množství informace, vyjádřené v informačních bitech, na změnu entropie, vyjádřené v jednotkách energie, je třeba převést logaritmus při základu 2 na přirozený logaritmus a provést vynásobení Boltzmannovou konstantou. Ze vztahu (3.95)

$$I = \log_2 \frac{W}{W_1}, \frac{W}{W_1} = 2^I.$$

Po dosazení do vztahu (3.96) máme:

$$-\Delta S = k \ln \frac{W}{W_1} = k \ln 2^I = k I \ln 2 = 1,380\,662 \cdot 10^{-23} \cdot 0,693\,147\,1 \cdot I = 0,957 \cdot 10^{-23} I$$

Tedy pro hodnotu konstanty ze vztahu (3.94) plyne

$$-\Delta S = 10^{-23} I, \quad (3.97)$$

kde $-\Delta S$ je úbytek entropie soustavy v $[J \cdot K^{-1}]$, I informace v [bitech].

Vypočteme např., jaký pokles entropie odpovídá vytvoření lidského těla z jeho asi 10^{13} buněk. Počet možností, jak lze daný počet buněk uspořádat je $10^{13}!$, ze vztahu (3.95) plyne pro $W_1 = 1$, $W = 10^{13}!$.

$$I = \log_2 \frac{W}{W_1} = \log_2 10^{13}, -\Delta S = 10^{-23} \cdot \log_2 10^{13}!$$

Je třeba určit funkci $y = \log_2 10^{13}!$. Odtud

$$2^y = 10^{13}!$$

a logaritmováním máme

$$y \ln 2 = \ln (10^{13}!).$$

Odtud

$$y = \frac{1}{\ln 2} \ln (10^{13}!)$$

a užitím Stirlingova vztahu $\ln N! = N \ln N - N$ dostaneme

$$\log_2 10^{13}! = \frac{1}{\ln 2} [10^{13} \ln 10^{13} - 10^{13}] = \frac{1}{\ln 2} [10^{13} \cdot 13 \cdot \ln 10^{13} - 10^{13}] = 41,74 \cdot 10^{13}.$$

Tedy

$$\Delta S = 10^{-23} \cdot 41,74 \cdot 10^{13} = 4,17 \cdot 10^{-9} J \cdot K^{-1}.$$

Z výsledku je zřejmé, že pokles entropie odpovídající vytvoření lidského těla uspořádáním 10^{13} buněk je jen $4 \cdot 10^{-9} J \cdot K^{-1}$. Vznik biologické organizace by podle tohoto výsledku byl prakticky „zadarmo“. Odtud je vidět, že biologická struktura je kvalitativně odlišný pořádek, který lze měřit jednotkami entropie, ale nelze tím postihnout kvalitu organizovanosti živého organismu. Specifickým rysem biologické organizace je účelnost. Lze tedy konstatovat, že pro biologické systémy s účelným uspořádáním není určující množství, ale kvalita informace. Pro postižení hlediska organizovanosti však zatím nemá prostředky ani termodynamika ani teorie informace.

Třetí věta termodynamiky

Jak jsme poznali z první věty termodynamiky, lze určit přírůstek vnitřní energie dU soustavy, nikoliv její absolutní hodnotu. Obdobně podle druhé věty termodynamiky lze určit jen rozdíl entropie mezi počátečním a konečným stavem. Tedy funkce, které jsme podle I. a II. věty zavedli a ještě dále zavedeme, jsou definovány tak, že jejich absolutní hodnota není známa. Existovala proto snaha nalézt stav nějakého systému, v němž by některá z termodynamických funkcí měla nulovou hodnotu. Rozvinutí statistických představ o povaze entropie a studiu jejích energetických změn umožnilo nalézt pro tuto stavovou veličinu nulový bod. Při absolutní nule, kdy ustávají molekulární pohyby, mají všechny částice ideálního krystalu stejnou energii a to energii nulového bodu. Zde je jen jedna možnost realizace tohoto stavu, a to $W = 1$. Dosazením do vztahu (3.96) vychází, že za těchto podmínek bude entropie nulová. Tedy

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (3.98)$$

pro ideální krystal nebo čistou látku.

Lze tedy vyslovit větu, která je získána empiricky a nevyplývá proto z jiných termodynamických vět, bývá označována jako třetí věta termodynamiky: *Entropie ideálního krystalu čisté látky je při teplotě absolutní nuly ($T = 0 \text{ K} = -273,15 \text{ °C}$) nulová.*

Tato věta platí pro pevnou a kapalnou fázi, neplatí pro plyny a zejména pro model ideálního plynu. Má-li mít třetí věta termodynamická obecnou platnost, je třeba předpokládat, že každý plyn při stálém ochlazování přechází do kapalně nebo pevné fáze, nebo že všechny plyny vykazují v blízkosti absolutní nuly odchylky od zákonů klasické fyziky.

Z definičního vztahu pro entropii $dS = \frac{\partial Q}{T}$ vyplývá, že její závislost na teplotě při konstantním tlaku bude dána vzorcem

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{dT}\right)_p. \quad (3.99)$$

Protože platí $dQ = C dT$ je zřejmé, že poměr $\frac{dQ}{dT} = C_p$.

Integrací rovnice (3.99) dostaneme vztah, podle kterého lze vypočítat absolutní hodnotu entropie při požadované teplotě (použitím závislosti C_p na teplotě, kterou dovedeme kalorimetricky měřit s použitím hodnoty $S_{T=0} = 0$). Hodnoty absolutních entropií pro některé látky jsou tabulovány (např. vodík 114,7; kyslík 205,1; voda 188,9).

Existují systémy se zápornou teplotou T (systémy magnetických spinů) – nedosáhnou se přechodem $T = 0$, ale přes $T \Rightarrow \infty$ (max. entropie $\frac{\partial S}{\partial U} = 0$).

Protože teplota u systémů, které jsme zkoumali, byla určena střední kvadratickou rychlostí molekul a protože ta je v základním stavu rovna nule, je v základním stavu nulová i teplota: $T = 0$, tzv. absolutní nula.

Při absolutní nule je i entropie systému nulová. Je-li $T = 0$, je i $S = 0$.

Z toho plynou další hluboké důsledky, zejména nedosažitelnost teploty absolutní nuly: *Teploty absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem kroků.*

Již mnohem dříve bylo známo, že další ochlazování látky je tím obtížnější, čím nižší teplotu už látka má. Jak se blížíme k absolutní teplotě, mění se vlastnosti látek. Jak zjistil a v r. 1906 formuloval W. Nernst, v blízkosti absolutní nuly se adiabatický děj přibližuje izotermickému. Tím se ztrácí účinnost libovolné ochlazovací metody založené na střídání těchto dějů, např. Carnotovy chladničky. V současné době jsme se přiblížili k absolutní nule až na 280 pK (spinová teplota jader rhenia, Helsinky 1994). Dosáhnout ji nebudeme moci nikdy.

Poznámky k pojmu entropie

Entropie černé díry

Jednoduchá úvaha ukazuje, že černé díry by měly obsahovat entropii. Dáme krabici, ve které je uzavřeno tepelné záření, do blízkosti černé díry a vyprázdníme toto záření do černé díry. Potom je třeba vynaložit práci, která je zmenšena o energii tohoto záření, abychom krabici odtáhli zpět proti síle gravitačního pole. Teplo bylo přeměněno v mechanickou energii bez toho, že by byla zvýšena entropie okolí. Tato situace je slučitelná s II. větou termodynamiky jen když teplo mizící v černé díře zvýší její entropii. S. W. Hawking dokázal, že horizontální povrch černé díry se nikdy nemůže zmenšit. J. D. Bekenstein navrhuje, aby plocha A byla

výrazem pro obsah entropie S_{BH} . První hypotetické řešení bylo podáno 1975, kdy veličina S_{BH} má představovat počet různých možných vnitřních konfigurací černé díry.

$$S_{BH} = \beta k A/L^2,$$

kde A je povrch černé díry, k je Boltzmannova konstanta, $L = hG/c^3$ je Planck-Wheelerova délka, β je neurčité číslo, pozdější odhady stanovily hodnotu $1/4$.

Je-li dané množství energie soustředěno do velké hmotnosti, je entropie nízká, je-li disipace na mnoho malých částic, je entropie vysoká.

Země dostává energii ve formě záření Slunce, teplota Slunce je velmi vysoká (velké T), energie absorbovaná Zemí je malá, entropie dQ/T je malá. Radiace obsahuje energii v jednotkách fotony o velké frekvenci, tak vysoce energetické fotony mají malou entropii. Země se dlouhodobě neohřívá, energie musí být emitována do okolního prostoru. Země je relativně chladná, emitovaná entropie dQ/T musí být vysoká. Studená radiace obsahuje energii o malých jednotkách (fotony nízké frekvence) – mají vysokou entropii. Tok energie na Zemi – od nízké k vysoké entropii.

Entropie a evoluce

Darwin – vývoj od jednodušších (nižších) k vyšším (komplexnějším) formám. Evoluce znamená růst uspořádanosti a snížení entropie, což je rozpor s II. větou TD. Snahy o vysvětlení podali Dollo (evoluční proces je v TD smyslu ireverzibilní), Schrödinger – žijící organismus není uzavřený, izolovaný systém.

Uspořádání a entropie

Vesmír vždy přechází od „uspořádání“ k neuspořádání, takže entropie vždy roste. Pokud víme, všechny základní fyzikální zákony, tak jako Newtonovy rovnice, jsou vratné. Odkud potom pochází nevratnost? Pochází z přechodu od uspořádání k neuspořádání, ale to nepochopíme, dokud nepoznáme důvod uspořádání. Čím to je, že situace, s nimiž se setkáváme v každodenním životě, jsou vždy nerovnovážné? Jedno možné vysvětlení je toto. Všimněme si opět nádoby se směsí bílých a černých molekul. Je možné, že při dost dlouhém čekání, by čistou náhodou, velmi nepravděpodobně, ale přece jen možná vzniklo takové rozdělení molekul, že na jedné straně by byly většinou bílé a na druhé straně většinou černé molekuly. Pak, postupem času a vývojem událostí by se molekuly opět promísily. Jedním z možných vysvětlení vysokého stupně uspořádání v současném světě je prostě šťastná náhoda. V našem vesmíru možná v minulosti došlo ke vzniku určitého druhu fluktuace, kdy se věci poněkud oddělily a nyní se vrací k původnímu stavu. Taková teorie není nesymetrická, protože si můžeme položit otázku, jak budou oddělené plyny vypadat v blízké budoucnosti a jak vypadaly v nedávné minulosti. V obou případech bychom viděli šedivou skvrnu na rozhraní, protože molekuly se opět mísí. Plyny by se mísily bez ohledu na to, kterým směrem by plynul čas. Taková teorie by nevratnost vysvětlovala jako jednu z náhod života. Vynasnažíme se ukázat, že věci se mají jinak. Předpokládejme, že nevidíme celou nádobu najednou, ale pouze její část a v určitém okamžiku objevíme v této části určitou míru uspořádání. V této malé části jsou bílé a černé molekuly odděleny. Co můžeme soudit o podmínkách v místech, kam jsme se ještě nepodívali? Věříme-li opravdu, že uspořádání vzniklo z úplného neuspořádání jako fluktuace, musíme vzít nejpravděpodobnější fluktuaci z těch, které mohou v pozorované části nastolit uspořádání. Ta však neodpovídá podmínce, že v ostatních částech panuje uspořádání. Z hypotézy, že svět je fluktuace, by vyplývalo, že podíváme-li se na tu část světa, kterou jsme nikdy předtím neviděli, musí být neuspořádaná, a ne taková, jako je ta část, kterou již známe. Kdyby bylo naše uspořádání důsledkem fluktuace, nemohli bychom čekat uspořádání v jiných místech, než jsou ta, na nichž jsme ho už objevili.

Nyní předpokládejme, že rozdělení je důsledkem toho, že v minulosti byl vesmír skutečně uspořádaný. Nejde tedy o důsledek fluktuace, ale původně vypadalo všechno tak, že bílé a černé bylo odděleno. Taková teorie předpovídá, že uspořádání bude i na jiných místech, která jsme zatím ještě neviděli. Např. astronomové pozorovali zatím jen některé z hvězd. Každý den obraťují své teleskopy k jiným hvězdám a nové hvězdy se chovají jako ostatní. Z toho usuzujeme, že vesmír není fluktuace a uspořádání je památkou na ty podmínky, kdy vše začalo. To však neznamená, že chápeme logiku tohoto děje. Z nějakých důvodů měl vesmír v určitém okamžiku velmi malou entropii vzhledem ke svému energetickému obsahu a od té doby entropie roste. Taková je cesta do budoucna. Takový je původ vši nevratnosti procesů růstu a zániku, proto si pamatujeme věci, které jsou blíže k tomu okamžiku v historii vesmíru, kdy bylo uspořádání vyšší než je nyní, a proto si nemůžeme pamatovat věci, kdy je neuspořádání vyšší než teď, což nazýváme budoucností.

Termodynamická funkce

Jak jsme viděli, entropie je stavová veličina, která je kritériem pro samovolnost dějů (resp. kritériem rovnováhy). Entropie je však jednoduše použitelná pouze pro izolované systémy, zatímco často musíme do našich úvah zahrnout i okolí soustavy, s nímž interaguje. Kritérium rovnováhy na základě entropie je příliš obecné. V praxi konáme obvykle měření, při němž soustava komunikuje s okolím. Proto, aby mohla být definována rovnováha i za těchto okolností, byly hledány vhodnější termodynamické funkce, než je entropie. Jde o funkce, které by byly nezávislé na okolních systémech, tj. které by byly použitelné pro uzavřené soustavy, tj. takové, které si mohou navzájem vyměňovat energii.

Přijímá-li soustava z okolí energii prostřednictvím tepelného přenosu, mění se vnitřní energie soustavy. Tepelný obsah soustavy obsahující 1 mol plynu můžeme charakterizovat molární tepelnou kapacitou C , kterou lze vyjádřit pomocí I. věty takto:

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad (3.100)$$

Molární tepelná kapacita je však závislá na tom, jaký děj soustava probíhá.

Zvolme izochorický děj ($V = \text{konst.}$, $dV = 0$). Vztah pro molární tepelnou kapacitu při tomto ději odvodíme, zvolíme-li stavové proměnné T a V . Pro vnitřní energii soustavy platí

$$U = U(T, V) \quad (3.101)$$

a molární tepelná kapacita při konstantním objemu je podle (3.100)

$$C_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}. \quad (3.102)$$

Vzhledem k tomu, že vnitřní energie je úplný diferenciál, lze psát s přihlédnutím k (3.101)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.103)$$

Po dosazení (3.103) do (3.102) dostaneme

$$C_v = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right]$$

a s přihlédnutím k tomu, že při izochorickém ději je $dV = 0$ máme

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.104)$$

Odtud je zřejmé, že molární tepelnou kapacitu při stálém tlaku odvodíme analogicky. Zvolme izobarický děj ($p = \text{konst.}$, $dp = 0$), kde soustava je charakterizována proměnnými T a p . Pro vnitřní energii platí

$$U = U(T, p) \quad (3.105)$$

a molární tepelná kapacita při konstantním tlaku je podle (3.100)

$$C_p = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}. \quad (3.106)$$

Vyjádříme úplné diferenciály dU a dV :

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned}$$

Po dosazení do (3.106) pro molární tepelnou kapacitu máme

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} + p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} \right]$$

a s přihlédnutím, že pro izobarický děj je $dp = 0$ je

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial (U + pV)}{\partial T}, \quad (3.107)$$

kde $(U + pV)$ je nová stavová funkce, kterou nazýváme tepelný obsah soustavy, neboli **entalpie** H . Jde o stavovou funkci, která má pro izobarické děje podobný význam jako vnitřní energie pro děje izochorické. Tedy

$$H = U + pV. \quad (3.108)$$

Pro molární teplo při stálém tlaku je:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.109)$$

Fyzikální interpretaci entalpie můžeme provést následující úvahou. Má-li být parametrem soustavy tlak, nesmí jeho hodnota záviset na vlastnostech plynu. Toho lze dosáhnout tak, že soustavu realizujeme nádobou uzavřenou pístem, na který položíme závaží o hmotnosti m (obr.28). Tlak plynu v nádobě $p = mg/S$ pak závisí jen na vnějších podmínkách, tj. na hmotnosti závaží m , ploše pístu S a na tíhovém zrychlení g . Entalpie plynu v nádobě je

$$H = U + pV = U + \frac{mg}{S} Sh = U + mgh. \quad (3.110)$$

Entalpie plynu v nádobě se skládá z vnitřní energie plynu U a z potenciální energie závaží. Energii, kterou plyn získá tepelným přenosem z okolí, zde spotřebuje nejen na zvýšení vnitřní energie soustavy plynu, ale také na zvětšení potenciální energie závaží; plyn koná práci. Proto

entalpii nazýváme též energií rozšířeného systému, která je dána energií plynu a potenciální energií závaží.

Vyjádříme-li první větu termodynamiky pomocí entropie, máme

$$T dS = dU + \partial A$$

a pro úplný diferenciál vnitřní energie je

$$dU = T dS - \partial A \quad (3.111)$$

(Gibbsova rovnice).

První větu termodynamiky lze však také vyjádřit pomocí entalpie. Z rovnice (3.108) plyne

$$U = H - pV$$

a po diferenciaci a dosazení do první věty je

$$\partial Q = dH - p dV - V dp + p dV, \quad (3.112)$$

$$\partial Q = dH - V dp.$$

Při izobarickém ději ($dp = 0$) se všechna dodaná energie tepelným přenosem spotřebuje na zvýšení entalpie soustavy.

Další funkce, které splňují podmínku, že platí pro uzavřené systémy, jsou:

Helmholtzova energie

$$A = U - TS \text{ (volná energie)} \quad (3.113)$$

Gibbsova energie

$$G = H - TS \text{ (volná entalpie)} \quad (3.114)$$

Absolutní hodnoty funkcí A a G nelze stanovit, měřit lze pouze změny, odpovídající přechodu systému z jednoho stavu do druhého.

Tedy

$$dA = dU - TdS \quad (3.115)$$

a analogicky

$$dG = dH - TdS. \quad (3.116)$$

Uvedené termodynamické funkce mají význam v teoretické termodynamice a existují mezi nimi významné vztahy popisující otevřené systémy.

Helmholtzova volná energie

$$F = U - TS \quad (3.117)$$

Pro ideální plyn:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV \right)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}, p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} - T \frac{\partial S}{\partial V} \right)$$

Zavedením

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}.$$

Pro danou funkci $F = U - TS$ lze najít relace diferenciací F , tzv. termodynamické potenciály, jejichž existence plyne z Gibbsovy rovnice. Jiná vyjádření TD potenciálů dostaneme z rovnice

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

transformací stavových proměnných:

$$(T, V) \rightarrow (T, p) \Rightarrow d(U - TS + p dV) = -S dT + V dp, \quad G = U - TS + pV = G(T, p)$$

$$\Rightarrow S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}$$

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p}$$

$$(T, V) \rightarrow (S, p) \Rightarrow d(U + pV) = T dS + V dp$$

$$H = U + pV = H(S, p)$$

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \quad V = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad U = H - p \frac{\partial H}{\partial p}$$

Tj. význam Legendrových transformací v termodynamice.

Při zavedení entalpie jsme vyřešili problém přechodu mezi různými proměnnými. Od proměnné V vyskytující se ve vnitřní energii U jsme přešli k p tím, že jsme provedli tzv. Legendrovu transformaci, kterou jsme zavedli místo vnitřní energie $U(S, V)$ entalpii $H(S, p) = U + pV$. Podobně můžeme vytvořit další TD potenciály, vyjádřené v jiných proměnných – volnou energii a Gibbsův potenciál. Význam těchto potenciálů je analogický významu vnitřní energie $U(S, V)$ pro adiabaticky izolovaný systém ($\partial Q = 0$, $S = \text{konst.}$) nekonající práci ($p dV = 0$, tedy $V = \text{konst.}$). Jsou to vesměs stavové veličiny a jejich změny vystihují změny tepla či práce (tedy dějových veličin) při speciálních dějích – takových, při nichž jsou nezávislými proměnnými jejich tzv. přirozené proměnné.

Značka	přirozené proměnné	název	definice	diferenciál
F	V, T	volná energie, Helmholtzova funkce	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$
G	T, p	Gibbsův potenciál, volná entalpie	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$
H	p, S	entalpie (zastaralé tepelný obsah)	$H = U + pV$	$dH = TdS - Vdp$
U	V, S	vnitřní energie	$U = H - pV$	$dU = TdS - pdV$

Změna ΔF volné energie $F(V, T)$ udává při vratném izotermickém ději ($T = T_{0\text{konst}}$) dodanou práci A (resp. záporně vzatou vykonanou práci $-A' = A$). Tato práce se liší o teplo vyměněné s lázní teploty T_0 od práce, která by se vykonala při vratném adiabatickém ději ($S - S_0 = \text{konst}$) a která by byla rovna změně ΔU vnitřní energie $U(T, S)$.

Pokud pracujeme při konstantním tlaku a nikoli objemu (např. za atmosférického tlaku), může se měnit objem systému a konat tím práci; toto je typická situace pro chemické reakce. Pro takové případy je vhodné brát jako nezávisle proměnnou tlak p a udávat změny práce či tepla změnou Gibbsova potenciálu $G(p, T)$, či entalpie $H(p, S)$ podle toho, zda jde o děj izotermický či vratný adiabatický.

Volná energie F je velmi významná ve statistické fyzice, neboť její proměnné V, T jsou výhodné parametry při mikroskopickém popisu (pravděpodobnost typu $\exp(-E/kT)$). Gibbsův potenciál je výhodný pro systémy s proměnným počtem částic, tzv. otevřených systémech, molární Gibbsův potenciál je přímo roven chemickému potenciálu.

Termín „potenciál“ je analogií k potenciálu v mechanice či v poli; derivací potenciálu podle (obecné) souřadnice získáváme intenzitu resp. (obecnou sílu).

4 Transportní děje

Soustavy, kterými jsme se dosud zabývali, se nacházely v rovnovážném stavu, kdy např. teplota jako makroskopická veličina byla v celé soustavě stejná a také ostatní veličiny (tlak, objem) popisovaly rovnovážný stav.

V nerovnovážném stavu, kdy na soustavu působí vnější vlivy (např. silové pole, velký přísun energie apod.) se však některé parametry soustavy liší od rovnovážných hodnot. Z hlediska molekulární struktury mohou molekuly soustavy vlivem chaotického pohybu pronikat z jednoho místa soustavy na jiné, přičemž přenášejí hmotnost, energii, hybnost, a soustava má tendenci přejít opět do rovnovážného stavu. Působí-li vnější vlivy na soustavu nepřetržitě, pak se soustava stále nachází v nerovnovážném stavu a dochází ke stálému přenosu energie a dalších veličin. Tyto děje řadíme obecně mezi transportní děje. Patří sem transport tepla jako míry energie, kterou při tepelné výměně odevzdá teplejší soustava soustavě chladnější. Zde rozlišujeme tyto způsoby transportu:

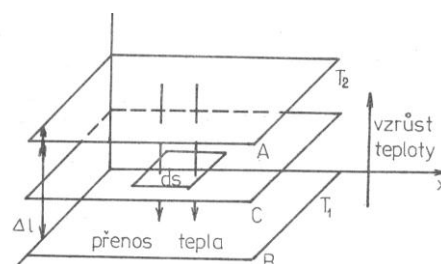
- a) **Vedení (konduktce)** – zde dochází k výměně energie mezi sousedními částicemi soustavy (látky) vlivem jejich chaotického pohybu. Poloha částic se při tom nemění, nejde o přenos hmotnosti. Vedením se může teplo šířit v látkách všech skupenství.
- b) **Proudění (konvekce)** – zde se poloha částic mění ve větším měřítku, částice sebou unášejí energii, ale samy se také přemísťují – jde zde současně o přenos energie i hmotnosti. Prouděním se teplo může šířit jen v tekutinách, tj. v kapalinách a plynech.
- c) **Záření (radiace)** – zde je energie přenášena prostřednictvím elektromagnetických vln, které se šíří také ve vakuu. Jejich přeměna v teplo nastává teprve při absorpci v látkovém prostředí, při interakci elektromagnetických vln s látkou.

Dále mezi transportní jevy řadíme přenos koncentrace, kdy molekuly látky difundují z prostředí o vyšší koncentraci na místo o nižší koncentraci. Tento samovolný transport látky se nazývá difuze. Dále zde patří jevy, při kterých se vyrovnávají rychlosti molekul v různých vrstvách proudících tekutin. Zde jde o přenos hybnosti, který se uplatňuje při procesu, který nazýváme vnitřní tření (viskozita) tekutin.

Vedení (konduktce) tepla

Ze zkušenosti víme, že zahříváním nějaké látky na jednom místě se teplo šíří do ostatních míst látky. Proces lze vysvětlit tepelným pohybem molekul (atomů) látky, které si navzájem předávají energii. V tomto případě jde o transport energie. Uvažujme v souřadnicovém systému látku (v libovolném skupenství) a v ní dvě myšlené rovnoběžné roviny A, B vzdálené od sebe o Δl , které mají trvale rozdílné teploty, jejich rozdíl $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$ je stálý (obr. 27).

Následkem pohybu molekul přichází neustále energie z hladiny o vyšší teplotě na hladinu o nižší teplotě, dochází k přenosu tepla ve směru osy y , aniž dochází k přenosu hmotnosti. Zvolíme-li hladinu C mezi hladinami A a B a v ní plošku ΔS , pak přenesené teplo bude přímo úměrné velikosti ΔS , rozdílu teplot ΔT a času Δt a nepřímo úměrné vzdálenosti hladin Δl . Matematicky to lze vyjádřit vztahem



Obr. 27 Vedení tepla

$$\Delta Q = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{\Delta l} \Delta S \Delta t, \quad (4.1)$$

kde λ je koeficient tepelné vodivosti. Znaménko minus zde vyjadřuje, že transport tepla se děje v opačném směru, než vzrůst teploty.

Rovnici (4.1) lze psát v diferenciálním tvaru

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dl} dS dt \quad (4.2)$$

kde dT/dl je *teplotní gradient*.

Zavádíme dále pojem **tepelného toku** Φ , který je definován vztahem

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dl} dS. \quad (4.3)$$

Velmi často užíváme pojmu **hustoty tepelného toku** q , který je definován jako teplo prošlé ploškou dS za dobu dt (tepelný tok prošlý plochou dS). Tedy

$$q = \frac{dQ}{dS dt} = \frac{d\Phi}{dS} = -\lambda \frac{dT}{dl}. \quad (4.4)$$

Koeficient prostupu tepla k

Při zavádění veličiny k vycházíme ze vztahu pro výpočet toku tepla stěnou Φ , který zapisujeme ve tvaru $\Phi = kS(t_{vu} - t_{vv})$, kde S je plocha stěny, t_{vu} je teplota vzduchu uvnitř prostoru, t_{vv} je teplota vzduchu vně prostoru a konstanta úměrnosti je tzv. koeficient k . Uvedený vztah lze přepsat ve tvaru $\Phi = \frac{\lambda}{d} S(t_{su} - t_{sv})$, kde λ je koeficient tepelné vodivosti, d je tloušťka stěny, S je plocha stěny, t_{su} je teplota stěny uvnitř, t_{sv} je teplota stěny vně prostoru. Odtud $k = \Phi/(S(t_{vu} - t_{vv}))$

Hodnota koeficientu k je pro různé materiály a typy stěn dána ve stavitelství normativními předpisy. Daná hodnota koeficientu je vztažena k určité tloušťce materiálu. Některé příklady jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2:

část stavby	koeficient k ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
vnější zeď	1,56
okna	5,2
střecha	0,8
stropy sklepů	1,02

V inženýrské praxi se dále setkáme s poměrem $\frac{d}{\lambda}$, který označujeme jako tepelný odpor R .

Určujeme tok tepla složenou deskou, sestávající ze dvou vrstev z různých materiálů o tloušťkách d_1 a d_2 s různými součiniteli tepelné vodivosti λ_1 a λ_2 . Teploty vnějších povrchů desky jsou T_H a T_S , velikost jejich plochy S . V dalším odvodíme výraz pro rychlost přenosu tepla (neboli tok tepla) deskou za předpokladu, že přenos je ustálený, neboli že jde o stacionární děj. Při takovém ději zůstává teplota a tok tepla v libovolném místě desky stejné

a nemění se s časem. V ustálené situaci jsou tepelné toky oběma vrstvami stejné. To je totéž, jako kdybychom řekli, že teplo přivedené jednou vrstvou za jistou dobu k rozhraní je stejné jako teplo druhou vrstvou za stejnou dobu odvedené. Pokud by to nebyla pravda, musela by se teplota desky měnit a deska by nebyla v ustáleném stavu. Označíme-li T_X teplotu rozhraní mezi oběma vrstvami, lze psát

$$\Phi = \frac{\lambda_2 S (T_H - T_X)}{d_2} = \frac{\lambda_1 S (T_X - T_S)}{d_1}.$$

Rovnici řešíme pro T_X a po úpravě máme

$$T_X = \frac{\lambda_1 d_2 T_S + \lambda_2 d_1 T_H}{\lambda_1 d_2 + \lambda_2 d_1}.$$

Dosadíme-li za T_X do rovnice pro výpočet tepelného toku, dostaneme

$$\Phi = \frac{S (T_H - T_S)}{\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2}} \quad (\text{připomínáme, že } \frac{d}{\lambda} = R).$$

Rovnici můžeme rozšířit na libovolný počet n vrstev různých materiálů vytvářejících desku

$$\Phi = \frac{S (T_H - T_S)}{\sum \left(\frac{d}{\lambda} \right)} = \frac{S (T_H - T_S)}{\sum R},$$

tzn., že odpory R všech vrstev se sčítají.

Rovnice hustoty tepelného toku

Uvažujeme-li přenos tepla jednotkovou plochou za jednotku času a zavedeme-li teplotní gradient $\frac{dT}{dy}$ vyjadřující vzrůst teploty v elementárním intervalu dy , pak podle vztahu (4.4) je

$$q = -\lambda \frac{dT}{dy}. \quad (4.5)$$

Rovnice udává hustotu tepelného toku q v daném místě prostoru mezi teplotami T_2 a T_1 při vzrůstu teploty ve směru kladné osy y .

Vztah (4.5) lze zobecnit, uvažujeme-li prostor, ve kterém dochází k přenosu tepla ve všech směrech; teplotní pole je pak funkcí všech tří souřadnic $T = T(x, y, z)$. Pro hustoty tepelných toků ve směrech souřadnic máme

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}, \quad q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (4.6)$$

Rovnice (4.6) jsou složkovými rovnicemi celkové hustoty tepelného toku, kterou dostaneme postupným vynásobením rovnic (4.6) jednotkovými vektory a sečtením

$$\vec{q}(x, y, z) = \vec{i}q_x + \vec{j}q_y + \vec{k}q_z = -\lambda \left[\vec{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right], \quad (4.7)$$

neboli

$$q = -\lambda \text{ grad } T, \quad (4.8)$$

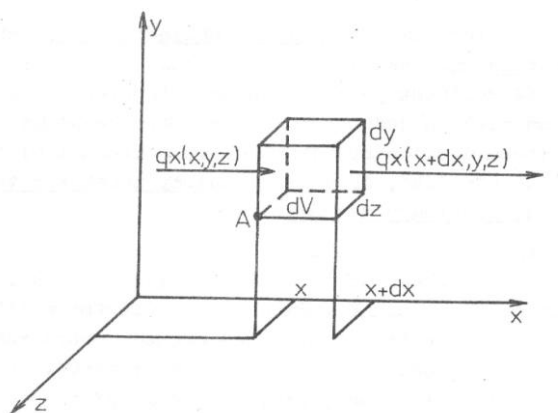
což je vektorová rovnice pro hustotu tepelného toku, nebo tzv. **Fourierův zákon**. Hustota tepelného toku je vektorová veličina, jejíž velikost je dána hodnotou tepelného toku připadající na plošnou jednotku, směr vektoru je kolmý na příslušnou plochu a orientace je ve směru poklesu teploty. Fourierův zákon nám říká, že vektor hustoty tepelného toku je přímo úměrný gradientu teploty.

Koeficient tepelné vodivosti λ má jednotku $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Podle koeficientu vodivosti dělíme látky na dobré a špatné vodiče tepla. Dobrymi vodiči jsou kovy (vedou dobře také elektrický proud). Dobrá tepelná i elektrická vodivost souvisí s vnitřní stavbou látky. Kovy obsahují volné elektrony, které se podílejí na vedení elektrického proudu a podílejí se také značnou měrou na vedení tepla. Koeficient tepelné vodivosti kapalin je podstatně menší než u kovů. Z tohoto hlediska je můžeme zařadit mezi izolátory. Ještě menší tepelnou vodivost mají plyny.

Fourierova rovnice pro vedení tepla

Teplotní pole je obecně funkcí souřadnic a času. Jde o tzv. pole nestacionární $T = T(x, y, z, t)$. V případě, že nezávisí na čase, jde o pole stacionární $T = T(x, y, z)$. Odvodíme dále diferenciální rovnici pro vedení tepla, nazývanou Fourierovou rovnicí, která popisuje obecně rozdělení teploty v uvažované soustavě.

Pro daný účel zvolme v kartézském souřadnicovém systému v bodě A objemový element $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ (obr. 28).



Obr. 28 Vedení tepla – odvození Fourierovy rovnice

Při přenosu tepla protéká tepelný tok objemovým elementem. V nerovnovážném stavu energie, který vstupuje do elementu např. stěnou dydz není rovná energii, která stěnou $(x + dx)(y + dy)$ vystupuje. Pro tepelný tok vstupující stěnou dydz do elementu v bodě x platí

$$d\Phi_x = q_x dy dz = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} dy dz. \quad (4.9)$$

Tepelný tok vystupující stěnou dydz v bodě $(x + dx)$ je

$$d\Phi_{x+dx} = q(x + dx) dy dz = -\lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) dy dz, \quad (4.10)$$

protože v místě $(x + dx)$ se změní teplota o hodnotu $\frac{\partial T}{\partial x} dx$.

Vtok tepla do elementu oběma ploškami ve směru osy x je pak

$$d\Phi_x - d\Phi_{x+dx} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} dy dz + \lambda \frac{\partial T}{\partial x} dy dz + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx dy dz$$

a odtud

$$d\Phi_x - d\Phi_{x+dx} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dV.$$

Obdobné výrazy dostaneme pro tepelné vtoky do elementu ve směrech os y a z . Tedy

$$d\Phi_y - d\Phi_{y+dy} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} dV,$$

$$d\Phi_z - d\Phi_{z+dz} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} dV.$$

Celkový tepelný tok je

$$d\Phi = \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] dV. \quad (4.12)$$

Předpokládejme dále, že vedení tepla probíhá izobaricky, tedy při $p = \text{konst.}$ Přírůstek entalpie v elementárním objemu dV je podle (3.108)

$$dH = dU + pdV + Vdp,$$

kde pro děj izobarický je $dp = 0$. Pak $dH = dQ$ a teplo dodané systému v čase dt při izobarickém ději se spotřebuje na zvýšení entalpie soustavy. Tedy přírůstek entalpie lze vyjádřit stejně jako přírůstek tepla

$$dH = dQ = c_p dmdT = \rho c_p dVdT = \rho c_p dV \frac{\partial T}{\partial t} dt, \quad (4.13)$$

kde $\frac{\partial T}{\partial t} dt$ je změna teploty v čase dt .

Pro přírůstek toku entalpie pak je

$$d\Phi_H \frac{dH}{dt} = \rho c_p dV \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (4.14)$$

Porovnáním rovnice (4.14) a (4.12) dostaneme

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad (4.15)$$

a označíme-li $a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$, je

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T. \quad (4.16)$$

Vztah (4.16) je **Fourierova rovnice**, která patří mezi nejdůležitější rovnice fyziky. Veličina κ je teplotní vodivost látky. Popisuje vlastnosti prostředí, v němž se teplo šíří. K řešení uvedené rovnice musí být ještě známy okrajové podmínky, tj. hodnoty teploty na okraji teplotního pole a počáteční podmínky, které určují hodnoty teploty soustavy v čase $t = 0$.

Proudění (konvekce) tepla

Přenos tepla v tekutinách (kapalinách a plynech) bývá vždy spojen s konvekcí. Výpočty proudění tepla jsou podstatně obtížnější než výpočty vedení tepla. Exaktním způsobem bylo vy počteno jen málo jednoduchých případů. Při složitějších výpočtech často užíváme empiricky získané závislosti. Rozeznáváme dva typy konvekce tepla:

- a) **Nucená konvekce** – proudění je způsobeno tlakovým rozdílem (např. použitím čerpadla); v tekutinách existuje rychlostní pole nezávislé na poli teplotním
- b) **Volná konvekce** – proudění nastane změnou měrné hmotnosti látky při jejím zahřátí. Vznikají tak teplotní rozdíly, které určují teplotní pole a to je příčinou proudění.

Matematicky lze popsat konvekci obdobnou parciální diferenciální rovnicí jako kondukcí. Je však třeba si uvědomit zásadní rozdíly mezi oběma způsoby transportu tepla. Je zřejmé, že vedením (kondukcí) se teplo sdílí nezávisle na proudění (konvekci). Při proudění musí kromě rozdílů teplot (teplotních gradientů) udávajících teplotní pole, existovat ještě pole rychlostní, které způsobuje usměrněný pohyb částic (nastává přenos hmotnosti) a tato pole se vzájemně ovlivňují. Konvekce je tedy účinnější přenos tepla než kondukcce a to proto, že při konvekci se kromě přenosu energie kondukcí zúčastní přenosu ještě hmotnost částic, které při pohybu přenášejí teplo.

Např. při ohřívání tekutin se konvekce uplatňuje podstatným způsobem. Ohříváme-li tekutinu zdola, spodní vrstvy zvyšují teplotu, zvětšuje se jejich objem. Což má za následek zmenšení hustoty a tekutina proudí nahoru. Na její místo proudí shora chladnější tekutina a tak vzniká volná konvekce. Bez konvekce by vznikaly potíže při zahřívání kapaliny, protože mají malou tepelnou vodivost. O tom je možné se přesvědčit při zahřívání kapaliny shora, kdy vrchní vrstvy je možné uvést do varu, a spodní vrstvy kapaliny zůstávají chladné.

Šíření tepla radiací

Oba předchozí způsoby přenosu tepla (kondukcce i konvekce) jsou podmíněny přítomností látkového prostředí, které přenos umožňuje.

Přenos tepla radiací se děje prostřednictvím elektromagnetických vln s vlnovou délkou od $10\ \mu\text{m}$ – $340\ \mu\text{m}$, které se mohou šířit i ve vakuu. Šíření elektromagnetických vln popisují Maxwellovy rovnice. Kvantový charakter elektromagnetických vln se projevuje až při jejich interakci s látkovým prostředím, tj. při emisi nebo absorpci záření, kdy se také projevují tepelné účinky záření.

Elektromagnetické vlny vysílá každé těleso s teplotou různou od absolutní nuly. Rozdělení energie v závislosti na vlnových délkách je dáno Planckovým zákonem, podle něhož vlnová délka, které přísluší maximum energie, je nepřímo úměrná termodynamické teplotě tělesa. Celková energie vyzářená tělesem je pak úměrná velikosti jeho povrchu, druhu povrchu a velmi rychle vzrůstá s rostoucí termodynamickou teplotou tělesa. Při postupném zahřívání vyzařuje těleso nejprve teplo sáláním, při vyšších teplotách začíná vyzařovat také ve viditelné oblasti spektra – má nejdříve tmavě rudou barvu, která přechází do oranžové, žluté, bílé až modrobílé.

Pro studium zákonů záření byl zaveden pojem absolutně černého tělesa, což je idealizované těleso, které beze zbytku pohlcuje elektromagnetické záření všech vlnových délek. Takové těleso pak vyzařuje největší množství energie. Výkon vyzařený jednotkovou ploškou povrchu černého tělesa v oblasti všech vlnových délek je intenzita vyzařování H_0 , pro kterou platí Stefanův-Boltzmannův vztah

$$H_0 = \sigma T^4, \quad (4.17)$$

kde σ je konstanta ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$).

Stefanův-Boltzmannův zákon lze zapsat i v jiné podobě, a to jako výkon P_r vyzařujícího předmětu (tj. rychlost, s jakou vyzařuje energii prostřednictvím elektromagnetických vln)

$$P_r = \sigma \varepsilon S T^4,$$

kde ε označuje emisivitu povrchu předmětu a nabývá hodnot mezi 0 a 1 podle složení a provedení povrchu. Předmět s největší emisivitou 1,0 je tzv. černý zářič (černé těleso); je to teoretický model. Při teplotě absolutní nuly k tepelnému záření nedochází, každý předmět s teplotou vyšší než 0 K (včetně lidí) tepelně vyzařuje.

Výkon P_a , s jakým předmět absorbuje energii formou tepelného záření z jiného zdroje (o teplotě T_0), je

$$P_a = \sigma \varepsilon S T_0^4.$$

Emisivita je též jako v předchozí rovnici. Ideální případ, černé těleso s $\varepsilon = 1$, by pohlcovalo všechnu dopadající energii.

Předmět teploty T vyzařuje energii do svého okolí a současně energii z okolí přijímá. Neuvažujeme-li přínos záření odraženého, je úhrnný výkon P_c dodaný tepelným zářením roven

$$P_c = P_a - P_r = \sigma \varepsilon S (T_0^4 - T^4).$$

Emisivita černého oblečení je větší než bílého; proto bude černý oblek pohlcovat více energie ze slunečního záření ($T_0 \approx 6\,000 \text{ K}$) než bílý, takže bude mít i vyšší teplotu. Výzkumy ukázaly, že v horké poušti může být černý plášť beduínů až o $6 \text{ }^\circ\text{C}$ teplejší než stejný v bílé barvě. Proč by tedy měl nosit černý plášť ten, kdo chce zabránit přehřátí a přežít v drsné poušti?

Odpověď spočívá v tom, že černý plášť, který je sám teplejší než plášť bílé barvy, opravdu zahřívá vzduch pod sebou více. Tento teplejší vzduch stoupá rychleji a odchází ven porézní látkou, zatímco vnější vzduch je zezdola vtahován pod plášť. Černá látka tedy podporuje cirkulaci vzduchu pod pláštěm a brání beduínům v přehřátí více než bílé pláště ostatních. Stálý vánek proudící pod pláštěm podél těla je beduínovi příjemnější.

Difuze

Difuze je děj, který může probíhat v látkách všech skupenství. Hnací silou děje je rozdíl koncentrací difundující látky na dvou různých místech soustavy. Jde o samovolný přenos látky z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí o nižší koncentraci, tedy ve směru poklesu koncentrace. Difuze je důsledkem tepelného pohybu částic látky, který je sice chaotický, ale následkem spádu koncentrace převládá v látce tok částic směrem klesající koncentrace, jde tedy o přenos hmotnosti. Děj probíhá tak dlouho, až se dosáhne rovnováhy, tj. vyrovnání koncentrací.

Uvažujme dále plynnou soustavu, která je tvořena směsí dvou plynů, kde v celé soustavě je stejný tlak, takže nemůže vzniknout proudění, ale v různých místech soustavy jsou různé koncentrace plynů. Koncentrací rozumíme hmotnost plynu v objemové jednotce, tj. jeho hustotu $k = mn_0$. Proces spočívá v tom, že se molekuly obou plynných složek pohybují ve směru spádu koncentrace, což vede k postupnému vyrovnávání koncentrací, až po určitém čase se stane směs plynů homogenní.

První Fickův zákon

Omezme se na jednoduchý případ jedné složky plynu, jehož koncentrace se mění s výškou tak, že směrem vzhůru klesá. Proces difuze pak probíhá směrem nahoru. Při difuzi jde o přenos hmotnosti a platí

$$dM = -D \frac{dk}{dl} dS dt, \quad (4.18)$$

kde D je koeficient difuze.

Znaménko minus je zde proto, že směr difuze (přenos hmotnosti) je opačný, než vzrůst koncentrace. Gradient koncentrace

$$\frac{dk}{dl} = \frac{d(mn_0)}{dl} = m \frac{dn_0}{dl} < 0. \quad (4.19)$$

Zavádíme opět veličinu difuzní tok Φ , který je dán vztahem

$$\Phi_d = \frac{dM}{dt} = -D \frac{dk}{dl} dS, \quad (4.20)$$

a dále hustotu difuzního toku vztahem

$$h = -D \frac{dk}{dl} \quad (4.21)$$

Zobecníme-li difuzní děje pro směry souřadnicových os, pak pro příslušné hodnoty difuzních toků máme

$$h_x = -D \frac{\partial k}{\partial x}, h_y = -D \frac{\partial k}{\partial y}, h_z = -D \frac{\partial k}{\partial z}$$

a platí

$$\vec{h} = -D \text{grad } k. \quad (4.23)$$

což je rovnice hustoty difuzního toku, která říká, že hustota difuzního toku je přímo úměrná gradientu koncentrace. Hustota difuzního toku je vektorová veličina, jejíž velikost je dána hodnotou difuzního toku připadajícího na plošnou jednotku, směr vektoru je kolmý na příslušnou plochu a orientace je ve směru poklesu koncentrace. Rovnice (4.23) se nazývá **I. Fickův zákon**. Koeficient difuze D má jednotku $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Druhý Fickův zákon

Gradient koncentrace se během difuze mění (pokud nedojde k rovnovážnému stavu) s časem – je tedy funkcí času. Protože I. Fickův zákon je pouze funkcí souřadnic a nevyjadřuje závislost koncentrace difundující látky na čase, je třeba získat rovnici, kde závisle proměnnou bude

koncentrace a nezávislými čas a prostorové souřadnice. Tuto rovnici získáme obdobně jako rovnici Fourierovu, zvolíme-li v souřadnicovém systému objemový element dV (obdobně jako na obr. 28) a vyjádříme příslušné difuzní toky za předpokladu, že při difuzi se celkový počet částic soustavy zachovává.

Pro difuzní tok ve směru osy x , který projde ploškou $dydz$ máme podle (4.20)

$$d\Phi_x = -D \frac{\partial k}{\partial x} dy dz. \quad (4.24)$$

Pro difuzní tok vystupující z elementu je

$$d\Phi_{x+dx} = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(k + \frac{\partial k}{\partial x} dx \right) dy dz, \quad (4.25)$$

protože koncentrace v místě $(x + dx)$ se změní o hodnotu $\frac{\partial k}{\partial x} dx$.

Celkový difuzní tok ve směru osy x je

$$d\Phi_x - d\Phi_{x+dx} = D \frac{\partial^2 k}{\partial x^2} dV \quad (4.26)$$

a ve směru osy y a z

$$d\Phi_y - d\Phi_{y+dy} = D \frac{\partial^2 k}{\partial y^2} dV,$$

$$d\Phi_z - d\Phi_{z+dz} = D \frac{\partial^2 k}{\partial z^2} dV.$$

Celkový difuzní tok je pak

$$d\Phi = D \left[\frac{\partial^2 k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 k}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 k}{\partial z^2} \right] dV. \quad (4.27)$$

Difuzní tok je však podle (4.20) $\Phi = \frac{dM}{dt}$ a protože hmotnost přenášená v elementárním objemu je $dM = \rho dV$ a tedy pro změnu difuzního toku v čase dt je

$$d\Phi = \frac{\rho dV}{dt} = \frac{mn_0}{dt} dV = \frac{\partial k}{\partial t} dV. \quad (4.28)$$

Porovnáním (4.28) a (4.27) dostaneme

$$\frac{\partial k}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 k}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 k}{\partial z^2} \right], \quad (4.29)$$

nebo

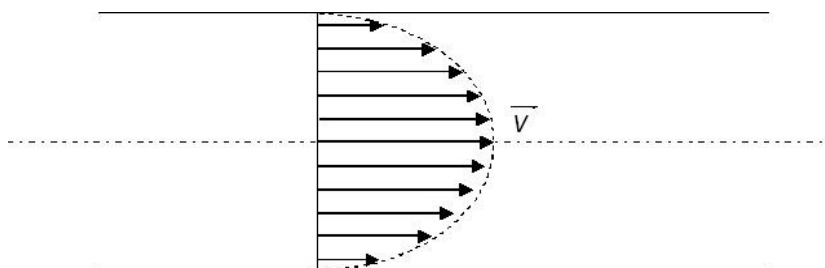
$$\frac{\partial k}{\partial t} = D \nabla^2 k, \quad (4.30)$$

kde $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ je Laplaceův operátor.

Rovnice (4.30) je matematickým vyjádřením **II. Fickova zákona**, který umožňuje vyjádřit průběh koncentrace v závislosti na souřadnicích a časový průběh koncentrace v jednotlivých místech soustavy. K řešení rovnice opět přistupují okrajové a počáteční podmínky charakterizující konkrétní řešený případ.

Vnitřní tření

Vnitřní tření (viskozita) tekutin tj. kapalin i plynů je proces, při kterém se vyrovnávají rychlosti pohybu molekul v různých vrstvách tekutiny. Při tom z vrstvy, která se pohybuje rychleji, se přenáší hybnost na vrstvu, která se pohybuje pomaleji. Uvažujeme-li rozdíl rychlostí sousedních vrstev, např. rozdílem tlaků konstantní, pak tok hybnosti od vrstvy k vrstvě bude stálý (stacionární tok) a bude probíhat ve směru poklesu rychlostí. Uvažujeme-li proudění tekutiny v trubici, pak největší rychlostí se pohybuje střední vrstva, rychlosti ubývá ve vrstvách směrem ke stěně trubice a vrstva, která je ve styku s trubicí má rychlost nulovou (obr. 30).



Obr. 31 Přenos hybnosti

Při proudění tekutiny se přenáší hybnost směrem od střední vrstvy k vrstvám pomalejším a mezi vrstvami působí síly, kterým říkáme síly vnitřního tření. Z hlediska molekulární struktury tekutin pronikají molekuly z rychlejší vrstvy do pomalejší a tím ji zrychlují a naopak. Rychlost proudění zde chápeme jako rychlost uspořádaného pohybu molekul, která je způsobena rozdílem tlaků $p_2 - p_1$. Předpokládáme-li, že rychlosti jednotlivých vrstev jsou jen funkcí y , pak můžeme změnu hybnosti při jejím přenosu vyjádřit vztahem

$$dp = -\eta \frac{dv}{dy} dS dt, \quad (4.31)$$

kde $\frac{dv}{dy}$ je gradient rychlosti, η je koeficient vnitřního tření (koeficient dynamické viskozity).

Znaménko minus vyjadřuje, že přenos hybnosti probíhá opačným směrem než vzrůst rychlosti. Tedy při přenosu hybnosti od vrstvy k vrstvě se mění (zmenšuje, resp. zvětšuje) hybnost jednotlivých vrstev a podle zákona síly musí na každou vrstvu působit síla, která se rovná změně její hybnosti za jednotku času. Jde o sílu tření mezi sousedními vrstvami tekutiny.

Veličina určující tok hybnosti je tedy

$$\Phi_p = \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dy} dS = dF_t \quad (4.32)$$

a rovná se síle tření mezi vrstvami tekutiny.

Zavedeme-li hustotu toku hybnosti vztahem

$$g_p = \frac{d\Phi_p}{dS} = -\eta \frac{dv}{dy} = \frac{dF_t}{dS} = \sigma_t \quad (4.33)$$

jde o tečnou sílu mezi vrstvami vztaženou na jednotku plochy, což je tečné napětí σ_t mezi vrstvami tekutiny. Existence tečného napětí σ_t je příčinou vnitřního tření tekutin.

Viskozita

Rychlost proudění tekutiny v celém průřezu trubice není stejná. Přímě při stěně je rovna nule a s rostoucí vzdáleností od stěny se zvětšuje – v proudící kapalině nebo plynu vznikají tečné (tangenciální) síly, tzv. síly vnitřního tření, vazkosti, viskozity.

Velikost vnitřního tření můžeme měřit silou F , které je zapotřebí, aby se deska plochy S pohybovala rovnoměrnou rychlostí v ve vzdálenosti z od klidné desky (stěny), je-li mezi nimi vyšetřovaná kapalina. $F = \eta S \frac{v}{z}$, konstanta úměrnosti η se nazývá dynamický součinitel vnitřního tření (dynamická viskozita), jt. Newtonův vzorec.

Změnu rychlostí jednotlivých vrstev kapaliny vyjadřujeme rychlostním spádem, tzv. gradientem rychlosti, který udává změnu rychlosti v připadající na jednotku délky ve směru kolmém na rychlost pohybu. Vyjadřuje se $F = \eta S \frac{dv}{dz}$, $\frac{F}{S} = \tau$ určuje sílu připadající na jednotku plochy desky a udává tečné (tangenciální) napětí, které vzniká uvnitř tekutiny při jejím pohybu.

Tangenciální napětí $\tau = \eta \frac{dv}{dz}$ je přímo úměrné rychlostnímu spádu v daném místě. Konstantou úměrnosti je dynamická viskozita, která závisí jen na druhu tekutiny a na teplotě. Jednotkou je $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = \text{Pa} \cdot \text{s}$. Hodnota dynamické viskozity u kapalin s rostoucí teplotou klesá, u plynů stoupá. Vzduch má asi 100krát menší viskozitu než voda.

Podíl součinitele vnitřního tření a hustoty ρ se nazývá kinematický součinitel vnitřního tření (kinematická viskozita) $\nu = \frac{\eta}{\rho}$.

Víme, že rychlost proudění skutečné kapaliny je největší v ose trubice a nejmenší u stěn. Zavádíme tzv. střední rychlost proudu, tj. rychlost, jakou by měla tekutina tekoucí v celém průřezu stejnou rychlostí tak, že by za jednotku času proteklo průřezem trubice stejné množství kapaliny, jaké proteče ve skutečnosti. Pokud střední rychlost nepřekročí určitou hranici a při proudění jsou všechny proudnice rovnoběžné s osou trubice, je proudění tzv. laminární. Mezní hodnota závisí na kinematické viskozitě a na poloměru trubice. Klesá-li poloměr, mezní hodnota roste. Tekutina teče jako duté válce, které se po sobě posouvají.

Pro objem Q tekutiny, která projde za laminárního proudění kapilárou, platí

$$Q = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta p}{l} r^4,$$

tj. Poiseuilleův (Hagenův) zákon. Množství tekutiny, jež projde kruhovým průřezem za jednotku času, je přímo úměrné tlakovému spádu, čtvrté mocnině poloměru trubice a je nepřímo úměrné dynamické viskozitě. Pro příliš velký tlakový spád – velká rychlost, proudění přestane být laminární a zákon neplatí.

Důsledkem vnitřního tření je odpor, který kapaliny kladou pohybu tuhých těles. Je-li těleso obtékáno kapalinou laminárně, platí pro odpor Stokesův zákon: pro kouli má tvar $F = 6\pi\eta r v$.

V případě padající kuličky v tekutině dosáhne kulička určité mezní rychlosti, při níž se síla zrychlující (G – vztlaková) rovná síle brzdící. Je-li ρ hustota koule a ρ_k hustota kapaliny, pak platí $6\pi\eta r v_m = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_k)g$, $\eta = \frac{2g}{9v_m}(\rho - \rho_k)r^2 \dots$ (měření viskozity metodou padající kuličky).

Viskozimetry:

- absolutní měření – z Poiseuilleova zákona, měříme všechny ostatní veličiny,
- relativní měření – srovnání s kapalinou, jejíž dynamická viskozita je známa – Ostwaldův viskozimetr, Höpplerův viskozimetr.

Rychlost tekutiny v určitém bodě se nepravidelně mění co do velikosti i směru – turbulence. Anglický fyzik Reynolds konal pokusy se skleněnými trubicemi různého průřezu při různém tlakovém spádu – zjistil, že o druhu proudění rozhoduje bezrozměrná veličina – Reynoldsovo

číslo R , jež charakterizuje každý tok $R = \frac{d\rho v}{\eta} = \frac{dv}{\nu}$, kde d je délka charakteristického rozmě-

ru tělesa (např. průměr trubice), ρ je hustota kapaliny, η dynamická viskozita, v střední rychlost kapaliny, ν kinematická viskozita.

Podle pokusů laminární proudění v hladkých trubicích přechází v turbulentní tehdy, když Reynoldsovo číslo dosáhne kritické hodnoty R_k . Měření ukázala, že R_k je asi 2 000 (2 400),

tomu odpovídá kritická rychlost $v_k = \frac{R_k \eta}{d\rho} = \frac{R_k \nu}{d} \approx \frac{2\,000}{d} \approx \frac{1\,000}{r}$.

Př. Při 20 °C je pro vodu $\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, tedy v kapiláře o průměru $d = 0,02 \text{ cm}$ je rychlost $v_k = 2\,400 \cdot 0,01/0,02 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Tak velké rychlosti v kapiláře nedosáhneme. Je-li průměr trubice 2 cm, je $v_k = 12 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, při $d = 20 \text{ cm}$, je $v_k = 1,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Z toho je patrné, že ve velkých průmyslových potrubích nastává pohyb turbulentní, neboť tekutina proudí rychleji, než je rychlost kritická.

Význam čísla R není omezen jen na proudění tekutin v trubicích. Ale má základní význam pro proudění tekutiny v prostorech obecnějšího tvaru a při pohybu pevných těles v tekutinách.

Stejně zákonitosti platí i pro vzduch, pokud je rychlost značně menší než rychlost zvuku.

Při otáčivém pohybu tekutin následkem snadné posunutelnosti jejich částic a vnitřního tření nastávají jiné poměry než při otáčení pevného tělesa. Známým příkladem otáčivého pohybu tekutin jsou víry, které lze pozorovat např. nad výtakovým otvorem vany, kouřové kroužky ve vzduchu. Víry vznikají při proudění vlivem vnitřního tření, ve vrstvě, která odděluje dvě proudění různých rychlostí, víry vznikají za pevnými tělesy, která jsou v klidu nebo se pohybují (pilíře mostů), víry z láhve – mohou se dostat až do vzdálenosti několika metrů a zhasnout např. svíčku. Víry představují útvar značné stability, jsou vázány na hmotu, jsou vázány na mezní vrstvu.

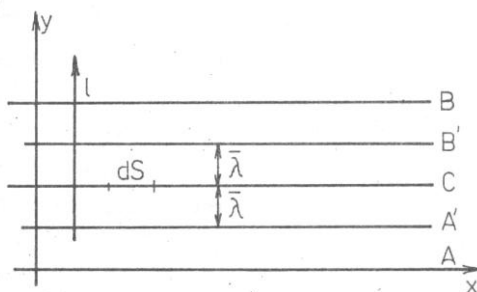
Při pohybu tuhého tělesa v kapalině nebo plynu, působí na těleso síla, která se nazývá odpor prostředí. Tento odpor závisí na relativním pohybu tělesa a prostředí. Pohybující se těleso musí odstraňovat klidnou tekutinu, jež mu stojí v cestě. Je-li průřez tělesa ve směru kolmém na směr jeho pohybu S , rychlost tělesa v , hustota tekutiny ρ , pak podle zákona zachování energie musí se práce, kterou koná těleso přemáháním odporu prostředí, tj. síly F , za jistou dobu rovnat kinetické energii, kterou za tutéž dobu nabude odstraněné, původně klidná tekutina, jejíž objem odstraněný za daný čas je Sv . Platí $Fv = \frac{1}{2}\rho v^2 Sv \Rightarrow F = S \frac{1}{2}\rho v^2 \dots$ Newto-

nův vzorec pro odpor prostředí. Vzorec vyhovuje jen přibližně – při větších rychlostech závisí na geometrických vlastnostech pohybujícího se tělesa: $F = CS \frac{1}{2} \rho v^2$

Odvození Maxwellovy rovnice pro transport veličiny plynem

Z předchozího vyplývá, že molekuly soustavy, která je v rovnovážném stavu, mohou při svém pohybu přecházet z jednoho místa na druhé, přičemž je přenášena veličina jako energie, hmotnost, hybnost. Označme transportovanou veličinu obecně G . Při studiu přenosu této veličiny se významně uplatňuje střední volná dráha molekuly.

Uvažujme soustavu, jejíž každá molekula přenáší veličinu G . Je zřejmé, že tato veličina bude mít v každém místě soustavy jinou hodnotu, tím je vytvořeno pole veličiny G . Pro zjednodušení úvah předpokládejme změnu veličiny jen v jednom směru. Uvažujeme-li změnu veličiny ve svislém směru l , pak za předpokladu homogenního pole existují vodorovné hladiny, ve kterých je veličina G stálá (obráz. 32).



Obr. 32 Transport veličiny

Pak $G = G(l)$. Uvažujeme-li dvě vodorovné hladiny A, B, pak existuje v kolmém směru l gradient veličiny $\frac{dG}{dl}$ a protože veličina je přenášena molekulami, zavedme dále gradient počtu molekul v objemové jednotce $\frac{dn_0}{dl}$.

Hladinou C, ležící mezi hladinami A a B pak procházejí molekuly v obou směrech a dochází tak k přenosu veličiny. Při stanovení hodnoty přenosu veličiny hladinou C určíme nejdříve transport veličiny elementární ploškou dS v obou směrech po dobu dt a z jejich rozdílu pak čistý přenos veličiny G .

Vlivem pohybu molekul se hodnoty G a n_0 stále mění, avšak lze říci, že ploškou dS projdou oběma směry molekuly v témž stavu, jakého nabyly po poslední srážce. To znamená, že ploškou dS prochází molekuly a přenáší veličinu G , jejichž stav je stejný jako v rovinách A' a B', které jsou rovnoběžné s C a jsou ve vzdálenosti rovné střední volné dráze molekuly $\bar{\lambda}$. Na základě předpokladu, že všechny směry rychlostí molekul soustavy jsou stejně oprávněné, lze uvažovat, že z celkového počtu N molekul připadá na svislý směr (ve kterém sledujeme transport veličiny) $N/3$ molekul. Dále zavedme zjednodušující předpoklad, že všechny molekuly se pohybují střední rychlostí $\bar{v}$ (2.56). Tedy ve svislém směru se $N/6$ molekul pohybuje směrem nahoru a $N/6$ molekul směrem dolů. Počet molekul prošlý ploškou dS za dobu dt je pak

$$dn = \frac{N}{6} \bar{v} dS dt. \quad (4.44)$$

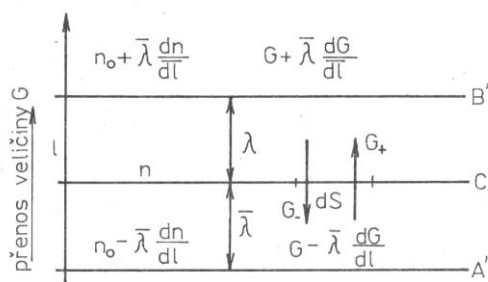
Každá molekula přenáší veličinu G , takže pro přenos veličiny platí

$$dG = \frac{N}{6} G \bar{v} dS dt. \quad (4.45)$$

Uřídíme dále hodnoty n a G v rovinách A' a B' . Je-li počet molekul v rovině C rovný n_0 , pak v hladině A' je tento počet zmenšen o hodnotu $\bar{\lambda} \frac{dn_0}{dl}$ a je zde tedy $\left(n_0 - \bar{\lambda} \frac{dn_0}{dl}\right)$ molekul.

V hladině B' je pak počet molekul n_0 zvětšen o hodnotu $\bar{\lambda} \frac{dn_0}{dl}$ a je zde tedy $\left(n_0 + \bar{\lambda} \frac{dn_0}{dl}\right)$ molekul. Obdobně pro hodnotu přenášené veličiny G v hladině A' máme

a v hladině B' : $G + \bar{\lambda} \frac{dG}{dl}$ (obr. 33).



Obr. 33 Přenos veličiny

Gradientsy dn/dl , dG/dl jsou kladné, když roste n , resp. G s rostoucím l .

Přenos veličiny směrem vzhůru je pak

$$G_+ = \left(G - \bar{\lambda} \frac{dG}{dl}\right) \cdot \left(n_0 - \bar{\lambda} \frac{dn_0}{dl}\right) \frac{\bar{v}}{6} dS dt \quad (4.46)$$

a směrem dolů

$$G_- = \left(G + \bar{\lambda} \frac{dG}{dl}\right) \cdot \left(n_0 + \bar{\lambda} \frac{dn_0}{dl}\right) \frac{\bar{v}}{6} dS dt. \quad (4.47)$$

Pro čistý přenos veličiny zdola nahoru je

$$dG = G_+ - G_- = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left[n_0 \frac{dG}{dl} + G \frac{dn_0}{dl} \right] dS dt. \quad (4.48)$$

Vztah (4.48) je **Maxwellova zobecněná rovnice pro transport veličiny plynem**, který budeme dále aplikovat na konvekci, difuzi a vnitřní tření plynů při stanovení příslušných koeficientů.

Kondukce tepla v plynech

Protože při vedení tepla v plynu nedochází k proudění, je počet molekul v objemové jednotce stálý. Tedy $n_0 = \text{konst.}$, $dn_0 = 0$ a přenášená veličina je kinetická energie molekuly, která pro ideální plyn je podle (2.21) dána

$$W_k = G = \frac{3}{2} kT.$$

Pak

$$\frac{dG}{dl} = \frac{3}{2} k \frac{dT}{dl}.$$

Volíme-li vzrůst teploty směrem nahoru, pak $\frac{dT}{dl} > 0$ a přenos veličiny $\frac{dG}{dl} < 0$. Tedy podle (4.48)

$$dG = dQ = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 \frac{3}{2} k \frac{dT}{dl} dS dt \quad (4.49)$$

a přenos veličiny je shora dolů, tedy z míst vyšší teploty na místa nižší teploty.

Pak

$$dG = -\frac{1}{2} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 k \frac{dT}{dl} dS dt. \quad (4.50)$$

Porovnáním s (4.2) dostaneme pro koeficient tepelné vodivosti

$$\lambda = \frac{1}{2} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 k \quad (4.50a)$$

a po dosazení za $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0}$ je

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{\bar{v} k}{\pi \sqrt{2} d^2}. \quad (4.51)$$

Pro víceatomové molekuly je pak kinetická energie $W_k = \frac{i}{2} kT$ (kde i je počet stupňů volnosti) a tedy

$$\frac{dG}{dl} = \frac{i}{2} k \frac{dT}{dl}.$$

Pak

$$dG = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 \frac{i}{2} k \frac{dT}{dl} dS dt$$

a porovnáním s (4.2) plyne pro koeficient tepelné vodivosti

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 \frac{i}{2} k = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 \frac{i}{2} \frac{R_m}{N_A} = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 \frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 \frac{M_m c_V}{N_A} = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 m c_V = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho c_V,$$

kde jsme užili vztahy

$$k = \frac{R_m}{N_A}, \quad C_v = \frac{i}{2} R, \quad C_v = M_m c_v, \quad m = \frac{M_m}{N_A}, \quad \rho = m_0 n.$$

Tedy

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho c_v. \quad (4.52)$$

Koeficient tepelné vodivosti λ nezávisí na počtu molekul v objemové jednotce. Hodnoty určené podle (4.51) platí pro ideální plyn, dobře se shodují s naměřenými hodnotami pro jednoatomový plyn. Pro víceatomové plyny dostáváme pro λ větší hodnoty.

Pro teplotní vodivost plynu při konstantním tlaku dostaneme podle (4.15)

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} = \frac{\bar{v} k}{2\pi\sqrt{2} d^2 \rho c_p}. \quad (4.53)$$

Difuze plynu

Koeficient difuze D určíme podle (4.48). Při difuzi je přenášenu veličinou hmotnost m přenášena každou molekulou za předpokladu, že při procesu difuze se celkový počet molekul N soustavy zachovává. Tedy $G = M = mN$ a $\frac{dG}{dl} = m \frac{dN}{dl}$. Pro $N = \text{konst.}$ je $dN = 0$ a tedy

$$\frac{dG}{dl} = 0. \text{ Koncentrace objemové jednotky je } k = \rho = mn_0 \text{ a } \frac{dk}{dl} = m \frac{dn_0}{dl}.$$

Tedy z rovnice (4.48) dostaneme

$$dM = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} m \frac{1}{m} \frac{dk}{dl} dS dt \quad (4.54)$$

a srovnáním s (4.18) dostaneme pro koeficient difuze vztah

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (4.55)$$

Ze vztahu (4.55) je zřejmé, že koeficient difuze se zvyšuje s rostoucí teplotou (střední rychlost je podle (2.57) přímo úměrná odmocnině z teploty), při vyšších teplotách probíhá proces difuze rychleji. Střední volná dráha $\bar{\lambda}$ je podle (2.67) nepřímo úměrná tlaku a tedy ve zředěných plynech je proces difuze rovněž rychlejší. Koeficient difuze klesá s rostoucím poloměrem molekuly. Uvedené výsledky dobře souhlasí s pozorováním.

V praxi se obvykle vyskytuje případ, kdy plyn (1) difunduje do směsi plynů (1) a (2). Jsou-li k_1 a k_2 koncentrace plynů, je koeficient difuze dán

$$D_{1,2} = \frac{1}{3} \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 \bar{v}_1 \bar{\lambda}_1 + k_1 \bar{v}_2 \bar{\lambda}_2).$$

Vnitřní tření plynu

Zde je přenášenu veličinou hybnost $G = p = mv$, kde v je rychlost uspořádaného pohybu molekul. Pak $\frac{dG}{dl} = m \frac{dv}{dl}$ a vzhledem k tomu, že hustota částic v objemové jednotce je konstantní ($n_0 = \text{konst}$) je $dn_0 = 0$ a

$$dG = d(mv) = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 m \frac{dv}{dl} dS dt.$$

Srovnáním se vztahem (4.31) dostaneme pro koeficient dynamické viskozity plynu $\left(\frac{dv}{dy} = \frac{dv}{dl} \right)$ vztah

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 m = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho. \quad (4.56)$$

Koeficient dynamické viskozity plynu není závislý na tlaku, s rostoucím tlakem roste hustota plynu, ale současně klesá střední dráha molekul, takže součin $\rho \bar{\lambda}$ je za stálé teploty konstantní. Protože $\bar{v}$ je podle (2.56) přímo úměrná odmocnině z teploty, koeficient η roste se zvyšující se teplotou.

Objem plynu V , který projde potrubím za jednotku času vlivem rozdílu tlaků Δp je dán Poiseuillovým vztahem

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{l},$$

který byl odvozen v mechanice.

Ze vztahů (4.56) a (4.52) plyne pro koeficienty λ , D , η :

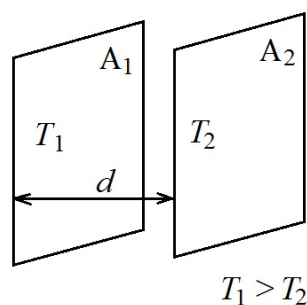
$$\begin{aligned} \eta &= \rho D, \lambda = \eta c_v = \rho c_v D \\ \bar{\lambda} &= \frac{3D}{\bar{v}} = \frac{3\eta}{\rho \bar{v}} = \frac{3\lambda}{\rho \bar{v} c_v} \end{aligned} \quad (4.57), (4.58)$$

Děje v silně zředěných plynech

Výsledky odvozené pro tepelnou vodivost a vnitřní tření plynů neplatí při nízkých tlacích plynu. Ukazuje se, že při nízkých tlacích plynu se začíná uplatňovat závislost na tlaku.

a) tepelná vodivost

Uvažujme dvě rovnoběžné desky A_1 a A_2 o teplotách $T_1 > T_2$, které jsou od sebe ve vzdálenosti d (obr. 34).



Obr. 34 Pohyb molekul v silně zředěném plynu

Pokud je vzdálenost d mnohem větší než střední volná dráha molekuly $\bar{\lambda}$, probíhá proces kondukce tepla normálně, tj. vzájemnými srážkami molekul. Jakmile je však $\bar{\lambda} > d$, nastane jiná situace. Molekula, která se odrazí od teplejší stěny A_1 s větší kinetickou energií W_1 letí bez srážky až ke stěně A_2 a odevzdá zde část své energie. Po odraze od stěny A_2 má nižší energii W_2 , se kterou narazí opět na stěnu A_1 . Zde odebere zase energii a proces se opakuje. Tedy snižujeme-li tlak plynu, klesá počet molekul přenášejících teplo a klesá také tepelná vodivost. Koeficient tepelné vodivosti pak závisí na tlaku, za předpokladu, že střední volná dráha molekuly $\bar{\lambda}$ je téhož řádu nebo větší, než vzdálenost stěn. Při $\bar{\lambda} > d$ je koeficient tepelné vodivosti nepřímo úměrný tlaku plynu. Tohoto jevu je využito u Dewarových nádob.

b) vnitřní tření

Situace je obdobná. Je-li vzdálenost stěn d , mezi nimiž plyn proudí, menší než střední volná dráha ($d < \bar{\lambda}$), začne koeficient η záviset na tlaku plynu a to tak, že klesá s klesajícím tlakem.

5 Fázové přechody

Pojem fáze a fázové přechody prvního druhu

Látka nebo soustava látek se může vyskytovat v různých modifikacích, které jsou fyzikálně homogenní a navzájem se liší. Taková modifikace se nazývá fáze. Jinak řečeno, fáze je soubor jednotlivých částí určitého termodynamického systému, který má stejné fyzikální a chemické vlastnosti nezávislé na množství látky. Např. jednoduchá látka se může při určitém tlaku a teplotě vyskytovat ve třech fázích – skupenstvích. Skupenství pevné, kapalné a plynné jsou různé fáze téže látky. V případě soustavy látek je situace složitější. Např. roztok kuchyňské soli se může nacházet ve fázích led, pevná sůl, roztok a vodní pára. Také pevná látka se může nacházet ve více fázích, které se liší různou krystalickou modifikací (např. známe 5 různých fází vody v pevném skupenství). Existence více fází určité tuhé látky nazýváme polymorfismem. Polymorfismus se vykytuje také u kapalin, které se odlišují různou strukturou molekulových grup (polymerizace) nebo různou stavbou samotných molekul (izomerie).

Kromě fází rozeznáváme v soustavě látek tzv. složky. Složky soustavy jsou chemicky čisté látky, z nichž se soustava skládá. Např. roztok kuchyňské soli se skládá ze dvou složek – vody a NaCl.

Počet složek n a počet fází f v dané soustavě látek, která je v termodynamické rovnováze, určuje počet stupňů volnosti s soustavy (počet nezávislých veličin). Platí

$$s = n - f + 2. \quad (5.1)$$

Vztah (5.1) je tzv. **Gibbsovo fázové pravidlo**.

Např. soustava tvořená jednou fází ($f = 1$) o jedné složce ($n = 1$) má podle (5.1) $s = 1 - 1 + 2 = 2$ stupně volnosti. Příkladem může být např. kyslík O_2 . Takovou soustavu nazýváme bivariantní. Její stav je určen nezávislými veličinami tlakem a teplotou s třetí veličina objem je s původními dvěma vázána stavovou rovnicí. Má-li soustava dvě fáze jedné složky ($f = 2$, $n = 1$), pak $s = 1 - 2 + 2 = 1$ a soustava má jeden stupeň volnosti. Takovou soustavu tvoří rovnovážný stav vody a její syté páry, zde je jedna veličina nezávislá, tedy každé hodnotě teploty přísluší určitý tlak syté páry. Soustava o třech fázích jedné složky ($f = 3$, $n = 1$) nemá žádný stupeň volnosti ($s = 1 - 3 + 2 = 0$). Rovnováha zde nastane při určitých hodnotách tlaku a teploty. V takovém stavu je plynná, kapalná i pevná fáze v rovnováze a jde o trojný bod látky. Např. trojný bod vody je při teplotě 273,16 K a tlaku 509,95 Pa. Roztok kuchyňské soli (NaCl) ve vodě spolu s vodní parou nad roztokem tvoří soustavu o dvou složkách a dvou fázích ($f = 2$, $n = 2$). Tady soustava má $s = 2 - 2 + 2 = 2$ stupně volnosti. Zde jsou nezávislé dvě proměnné, např. teplota a koncentrace roztoku, kterými je určen tlak syté páry nad roztokem.

Změny teploty a tlaku umožňují přechod látky z jedné fáze do druhé, jde o tzv. fázový přechod. Fázové přechody rozdělujeme do dvou skupin – fázové přechody prvního druhu a fázové přechody druhého druhu.

Fázový přechod prvního druhu se vyznačuje tím, že

- a) vnitřní energie, měrný objem a entropie se mění skokem
- b) teplota látky je po dobu přechodu konstantní.

Při těchto přechodech se vždy uvolňuje nebo absorbuje teplo. Do této kategorie patří změny skupenství, např. přechod látky skupenství pevného do kapalného a ze skupenství kapalného do plynného, ale také přechod z jedné krystalické modifikace do druhé (přechod síry ze sou-

stavy kosočtverečné do jednoklonné), nebo přechod kovu z feromagnetického do paramagnetického stavu apod.

V dalším se budeme zabývat skupenskými fázovými přechody, které jsou charakterizovány příslušnými teplotami přechodu:

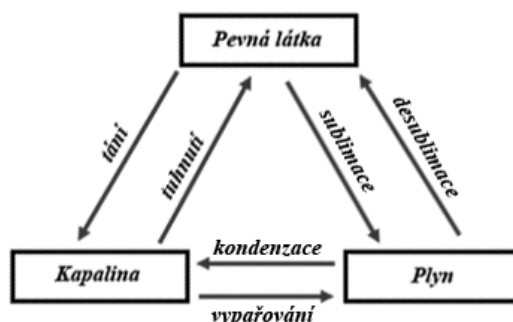
teplota tání (tuhnutí)

teplota vypařování

teplota sublimace.

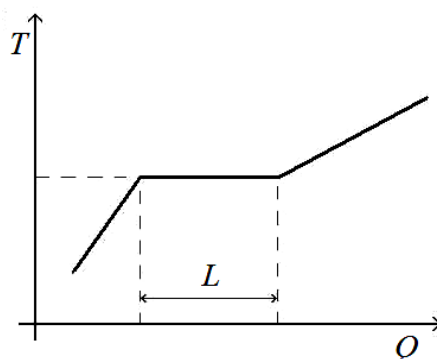
Uvedené teploty jsou závislé na tlaku. Zahříváme-li chemicky čistou pevnou látku při normálním tlaku ($1,013 \cdot 10^5$ Pa), který se po dobu přechodu nemění, pak se po určité době začne měnit v kapalinu, probíhá proces tání a příslušná teplota se nazývá teplota tání (bod tání). Při ochlazování kapaliny jde o proces tuhnutí a příslušná teplota se nazývá teplota tuhnutí (bod tuhnutí).

Kapalina se za každé teploty mění v páru, dochází k procesu **vypařování**. Opačný proces nazýváme kondenzací. Jestliže však kapalinu zahřejeme až na teplotu varu (bod varu), nastává změna kapalné fáze ve fázi plynnou a to nejen na povrchu, ale v celém objemu kapaliny, jde o **var**. Látky pevné mohou také při každé teplotě přecházet přímo ve skupenství plynné, jde o vypařování tuhé látky, tzv. **sublimace**. Opačný proces se nazývá **desublimace**. Uvedené děje jsou v přehledu na obr. 35.



Obr. 35 Fázové přechody

Jak bylo řečeno, při fázových přechodech prvního druhu je teplota po dobu přechodu konstantní. Vyjádřeme uvedené fázové přechody graficky (obr. 36).



Obr. 36 Grafické znázornění závislosti teploty a tepla při fázových přechodech

Zahříváme-li chemicky čistou pevnou látku při konstantním tlaku, která má určitou teplotu (např. led), pak dodané teplo způsobuje vzrůst teploty látky v závislosti na měrném teple a hmotnosti látky. Vzroste-li teplota na hodnotu bodu tání (bod A), nastane změna fáze pevné ve fázi kapalnou, a i když látce stále dodáváme teplo, teplota zůstává konstantní a to tak dlouho, dokud všechna látka neroztaje. Dodané teplo se spotřebuje na práci spojenou s rozrušením krystalické struktury pevné látky a k překonání přitažlivých sil mezi molekulami. Proces tání je na obr. 36 znázorněn úsečkou AB. Dodané teplo L_t se spotřebuje na skupenský fázový přechod a jde o tzv. skupenské teplo tání. Jakmile všechna látka roztaje, počne teplota opět vzrůstat a při dosažení bodu varu, kdy začne probíhat změna fáze kapalně ve fázi plynnou, se dále nezvyšuje (bod C). Dodané teplo L_v se spotřebuje na skupenský fázový přechod a jde o skupenské teplo varu L_v . Teprve když se všechna kapalina vypaří, vzrůstá dále teplota páry (plynu). Proces vypařování při bodu varu je na obr. 36 znázorněn úsečkou CD.

Podobně probíhají procesy v opačném směru, kdy ochlazujeme látku v plynném stavu. Dosáhneme-li bodu varu, nastává proces kondenzace, přičemž se uvolňuje skupenské teplo kondenzační a podobně při dosažení bodu tuhnutí se uvolňuje skupenské teplo tuhnutí. Skupenské teplo tuhnutí je totožné se skupenským teplem tání, skupenské teplo vypařování je totožné se skupenským teplem kondenzačním.

Přesné hodnoty bodů tání (tuhnutí) a varu jsou definovány pro látky chemicky čisté. Látky amorfni při rostoucí teplotě nejprve měknou a pak teprve přechází do fáze kapalně, nemají pevné hodnoty bodů tání (tuhnutí). Látky amorfni můžeme považovat za silně přechlazené kapaliny, jejichž viskozita při přechlazení je tak velká, že se jejich molekuly nemohou uspořádat do pravidelných prostorových mřížek (nemohou krystalizovat), ale jsou uspořádány nepravidelně, takže jejich struktura odpovídá uspořádání molekul kapaliny.

Vypařování (kondenzace)

Jde o jednosložkovou soustavu, která se v rovnovážném stavu nachází ve dvou fázích – kapalně a plynně. Proces vypařování z hlediska kinetické teorie spočívá v tom, že na molekuly uvnitř kapaliny působí ze všech stran průměrně stejné síly, kdežto na molekuly na povrchu kapaliny působí větší přitažlivé síly od molekul uvnitř kapaliny než od molekul vzduchu, které mají menší koncentraci. Následkem toho se při pohybu molekul kapaliny k jejímu povrchu jejich rychlost zmenšuje, neboť jejich energie se spotřebuje na překonání přitažlivých sil molekul uvnitř kapaliny. Energie potřebná na překonání přitažlivých sil je za normální teploty několikrát větší než jaká odpovídá hodnotě střední kinetické energie.

Proces vypařování je doprovázen ochlazováním, neboť molekuly opouštějící kapalinu zmenšují její celkovou vnitřní energii, což má za následek pokles teploty. Teplota vypařující se kapaliny je proto poněkud nižší než je teplota okolí.

Obecně lze říci, že kapaliny se vypařují při každé teplotě, proces vypařování roste se zvyšující se teplotou, přičemž se mění objem kapaliny a entropie.

Chceme-li, aby teplota vypařující se kapaliny neklesala, je nutné nahradit energii uniknuvších molekul přívodem tepla zvnějšku. Dodané teplo nezvyšuje teplotu kapaliny, ale spotřebuje se jen na udržení teploty na původní hodnotě. Jde o skupenské teplo vypařování L_v , kterým rozumíme teplo potřebné k tomu, aby se kapalina dané hmotnosti při určité teplotě změnila v páru téže teploty. Veličina

$$l_v = \frac{L_v}{m} \quad (5.2)$$

definuje *měrné skupenské teplo vypařování*. Jednotkou je $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Obrácený děj k vypařování je kondenzace. Při tomto ději látka odevzdá okolí měrné skupenské teplo kondenzační, které se rovná měrnému skupenskému teplu vypařování.

Obecně platí pro libovolný fázový přechod prvního druhu jakékoliv látky Clausiova-Clapeyronova rovnice, která bude odvozena na základě termodynamických úvah. Lze ji zapsat ve tvaru

$$dT = \frac{T(v_2 - v_1)}{l} dp, \quad (5.3)$$

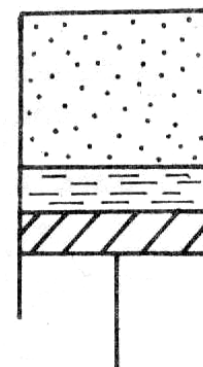
kde T je teplota přechodu, v_1 je měrný objem určitého množství látky první fáze, v_2 je měrný objem téhož množství látky druhé fáze, l je skupenské teplo fázového přechodu. Veličiny l , v_1 , v_2 se vztahují na určité množství látky, např. 1 mol, 1 kg apod. Rovnice umožňuje určit změnu teploty fázového přechodu dT , který je vyvolán změnou tlaku dp . (Měrný objem je definován jako podíl objemu látky a její hmotnosti, $v = V/m$).

Páry syté a přehřáté

Páry, které jsou v rovnovážném stavu se svou kapalinou, se nazývají páry syté. V rovnovážném stavu kapaliny s její sytou parou dochází k tzv. dynamické rovnováze, která je charakterizována tím, že počet molekul, které za jednotku času opustí kapalinu a přejdou do plynného skupenství je stejný, jako počet molekul, které se ve stejném čase vrátí z plynné fáze do kapaliny. Jde tedy o rovnováhu mezi procesem vypařování při dané teplotě a procesem kondenzace. Tlak sytých par nad kapalinou označujeme jako napětí (tenzi) sytých par.

Mějme kapalinu určité teploty v nádobě uzavřené pístem (obr. 37).

Uvažujeme-li konstantní objem, nad kapalinou se vytvoří syté páry., jejichž tenze odpovídá dané teplotě. Zvýší-li se teplota při nezměněném objemu, pak se také zvýší napětí sytých par. Napětí sytých par však s rostoucí teplotou roste urychleně. To lze vysvětlit následujícím způsobem. U plynů roste tlak při izochorickém ději přímo úměrně s teplotou podle zákona Charlesova. Při zahřívání soustavy kapalina-její sytá pára se zvětšuje hustota páry nad kapalinou vlivem vypařování. Napětí syté páry při zvyšování teploty roste jednak vlivem větší střední rychlosti molekul, ale také vlivem rostoucí hustoty páry, která roste se zvětšováním počtu molekul plynné fáze.

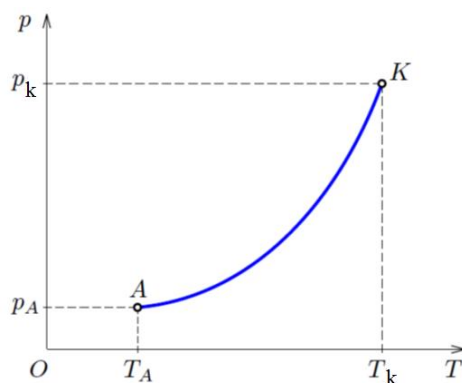


Obr. 37 Kapalina v nádobě uzavřené pístem

Uvažujme nyní situaci, kdy při dané konstantní teplotě zvětšíme její objem posunutím pístu směrem dolů. Zvětšení objemu nad kapalinou má za následek pokles napětí sytých par, avšak okamžitě nastává další vypařování kapaliny, které trvá tak dlouho, dokud nenastane opět dynamická rovnováha a napětí sytých par dosáhne opět původní hodnoty odpovídající dané teplotě. Obdobná situace nastane při zmenšení objemu. Lze tedy říci, že napětí sytých par nezávisí na objemu.

Napětí sytých par roste urychleně se zvyšující se teplotou a nezávisí na změně objemu. Vyplyývá to také z Gibbsova fázového pravidla. Soustava kapalina a její sytá pára tvoří soustavu o jedné složce a dvou fázích a má v rovnovážném stavu jeden stupeň volnosti.

Vyjádříme-li graficky závislost napětí syté páry na teplotě, dostaneme křivku sytých par (obr. 38).



Obr. 38 Křivka sytých par

Každý bod křivky udává svými souřadnicemi teplotu a tlak, kdy jsou fáze kapalná a plynná spolu v rovnováze. Křivka sytých par je omezena body A a K. Vzhledem k tomu, že napětí syté páry roste urychleně s teplotou, dosáhne napětí při tzv. *kritické teplotě* T_k nejvyšší kritické hodnoty. Kritické napětí je tedy největší tlak sytých par. Při teplotě vyšší než je teploty kritická může být tlak nad kapalinou velký, ale nejde zde již o sytou páru, která je v rovnováze s fází kapalnou. Při kritické teplotě vzroste hustota par nad kapalinou tak, že se neliší od hustoty kapaliny, zmizí zde rozhraní mezi fází kapalnou a plynnou a celý prostor je vyplněn stejnorodou látkou, která již není sytou parou. Křivka sytých par je tedy omezena shora tzv. kritickým bodem K, jemuž odpovídající stav nazýváme **stavem kritickým**. Je určen kritickou teplotou T_k , kritickým tlakem p_k a kritickou hustotou ρ_k . Měrné skupenské teplo l_v se v tomto stavu rovná nule.

Jestliže budeme ochlazovat sytou páru, klesá její napětí až po určitou hodnotu. Při dalším ochlazování nebude již klesat teplota ani napětí sytých par a úbytek tepla způsobuje tuhnutí kapalně fáze. Křivka sytých par je zde omezena bodem T, který nazýváme trojným bodem. Při dostatečně nízké teplotě mají syté páry tak malou hustotu, že se blíží svými vlastnostmi ideálnímu plynu. Za těchto okolností můžeme odvodit vztah pro teplotní závislost tlaku sytých par. Vyjděme z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice, kterou přepíšeme na tvar

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}. \quad (5.4)$$

Protože měrný objem plynné fáze látky v_2 je hodně větší než měrný objem kapalně fáze v_1 , je $v_2 \gg v_1$ a poměr $\frac{v_1}{v_2} \rightarrow 0$, lze rovnici (5.4) psát

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{Tv_2 \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right)} = \frac{l}{v_2 T}. \quad (5.5)$$

Uvažujeme-li látkové množství 1 molu, pak pro objem plynné fáze platí $p v_2 = R_m T$ a tedy

$$\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2}. \quad (5.6)$$

Považujeme-li v daném teplotním intervalu skupenské teplo za konstantní (což je i v poměrně velkých intervalech teploty možné), lze rovnici (5.6) psát

$$\frac{dp}{p} = \frac{l}{R_m} \frac{1}{T^2} dT,$$

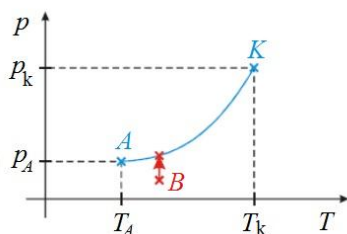
$$\ln p - \ln p_0 = \frac{l}{R_m} (-1) \frac{1}{T}$$

a odlogaritmováním

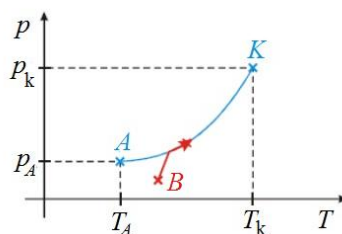
$$p = p_0 e^{-\frac{l}{RT}}, \quad (5.7)$$

kde p_0 je konstanta. Tento vztah udává *závislost napětí nasycených par na teplotě*.

Sledujme dále, jak se bude chovat pára bez přítomnosti kapaliny. Uvažujme nádobu s pístem (obr. 37), kde máme rovnovážný stav kapaliny a její syté páry. Zvětšujeme-li nyní pohybem pístu izotermicky objem tak dlouho, až se všechna kapalina vypaří, pak při dalším zvětšení objemu nemohou páry být parami sytými, neboť objem při přítomnosti kapaliny by mohl pojmout další množství páry. Páry nyní mají menší hustotu a jejich napětí při dané konstantní teplotě bude menší než by bylo napětí sytých par při téže teplotě (obr. 39).



Obr. 39 Přeřátá pára



Obr. 40 Izochorické zahřátí

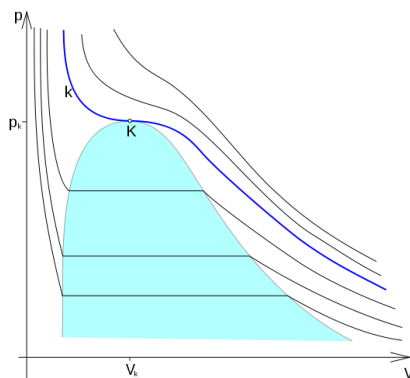
Bod A vyjadřuje rovnovážný stav kapaliny a její syté páry při teplotě T a bod B stav nenasyčené páry s nižší tenzí při stejné teplotě. Izotermickým zvětšováním objemu obdržíme tzv. **páry přeřáté**. Oblast pod křivkou na obr. 39 odpovídá přeřátým parám, oblast nad křivkou odpovídá skupenství kapalnému.

Uvažujme ještě kapalinu, ve které je rovnovážný stav kapaliny a její syté páry, a zvětšujeme izochoricky teplotu. Napětí sytých par se bude zvyšovat podle oblouku křivky (obr. 40) až do bodu A, kdy nastane situace, že se všechna kapalina vypaří.

Při dalším zvyšování teploty roste napětí par pomaleji, neboť se již nemůže bez přítomnosti kapaliny zvyšovat hustota par. Zvyšování tlaku nyní probíhá podle zákona Charlesova, tj. podél úsečky AB. Tlak par odpovídající teplotě T bude mít hodnotu p' , který je nižší než napětí p , které by při téže teplotě odpovídalo sytým parám. Tedy izochorickým zvyšováním teploty opět obdržíme přeřáté páry.

Přeřáté páry mají vyšší teplotu, než je teploty sytých par stejného napětí. Přeřáté páry se chovají jako plyny, jejich vlastnosti odpovídají ideálnímu plynu tím lépe, čím dále jsou od stavu nasycenosti. Pak pro ně platí stavová rovnice $pV = R_m T$. Z Gibbsova fázového pravidla plyne pro přeřátou páru ($s = 1, f = 1$), že má dva stupně volnosti. Tedy tlak přeřátých par je funkcí teploty a objemu. Plyny lze považovat za vysoce přeřáté páry.

Uvažujme ještě izotermickou kompresi přeřátých par (obr. 41).



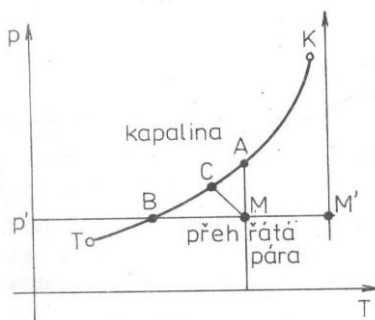
Obr. 41,42 Izotermická komprese přehřátých par

V diagramu p - V je počáteční stav přehřáté páry dán bodem A . Zmenšujeme-li objem, roste tlak páry podle izoterm AB . V bodě B se přehřátá pára stává parou sytou. Nyní tlak není závislý na objemu, a proto při dalším zmenšování objemu zůstává tlak stejný a sytá pára přechází z fáze plynné do fáze kapalné. Zkapalňování páry odpovídá úsečka BC . V bodě C je proces zkapalňování ukončen. Další část izoterm CD představuje změnu tlaku kapaliny se zmenšením jejího objemu.

Strmost této křivky ukazuje, že vysoké tlaky způsobují jen nepatrné změny objemu kapaliny. Izoterm syté páry jsou tedy rovnoběžky s osou úseček odpovídající daným teplotám (obr. 42).

Kritický stav látky.

Zodpovězme si otázku, jakým způsobem lze přehřátou páru (plyn) převést v sytou páru a tedy zkapalnit. Lze to provést třemi způsoby, jak je zřejmé z obr. 43.

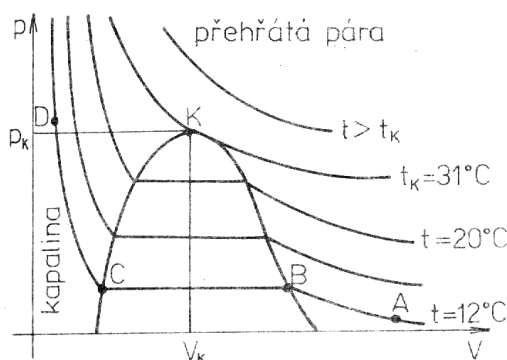


Obr. 43 Vznik syté páry

- Uvažujme přehřátou páru (plyn) ve stavu, který je dán bodem M . Zvyšujeme-li izotermicky tlak přehřáté páry, pak se dostaneme na křivku sytých par (úsečka MA). Přehřáté páry se stanou parami sytými a počnou kapalnit.
- Jestliže izobaricky snižujeme teplotu, pak dojdeme také na křivku sytých par (úsečka MB) a páry kapalní.

c) Nejvýhodnější cesta je kombinace obou způsobů. Tedy při současném ochlazování a stlačování přehřátých par lze vždycky převést páry do stavu nasycenosti a zkapalnit (úsečka MC).

Z obr. 44 je zřejmé, že přehřátou páru (plyn), která je ve stavu daném bodem M', nelze sebevětším izotermickým zvyšováním tlaku převést do stavu nasycenosti a zkapalnit.



Obr. 44 Podmínky zkapalnění

Chceme-li zjistit obecné podmínky, při kterých lze plyny převést do kapalného stavu, sledujeme tento proces u plynu, který již při laboratorních podmínkách se může vyskytovat ve skupenství plynném i kapalném. Takovým plynem je např. oxid uhličitý CO_2 . Uvažujme určité množství CO_2 ve válci uzavřeném pístem. Provedme nyní izotermickou kompresi např. při teplotě 12°C . Dostaneme izotermu obdobnou jako na obr. 41. Část izotermu AB odpovídá přehřáté páře, část BC kondenzaci a část CD kapalině. Opakujme dále izotermickou kompresi při jiných teplotách. Při vyšší teplotě, např. 20°C , dostaneme výše položenou izotermu, neboť s teplotou roste tlak téhož objemu páry (obr. 44). Přímková část izotermu je kratší, neboť při vyšší teplotě musí být plyn více stlačen, aby dosáhl stavu nasycenosti a také kapalina z plynu vzniklá má při vyšší teplotě větší objem. S rostoucí teplotou se přímkové části izoterm odpovídající kondenzaci zkracují, body B a C se sobě přibližují a následkem toho se sbližují fyzikální vlastnosti páry a kapaliny. Při určité teplotě nazývané kritická teplota T_k oba body B a C splynou, kapalina se neliší od plynu. Látka ve válci je ve stejnorodém stavu a mizí rozdíl mezi fází kapalnou a plynnou. Při dalším zvyšování teploty nad teplotu kritickou obdržíme izotermu ve tvaru hyperbol jako u ideálního plynu. Příslušný stav označený bodem K se nazývá stav kritický. Je charakterizován kritickou teplotou, kritickým tlakem a kritickým objemem. Pro CO_2 nabývají tyto kritické veličiny hodnot: $t_k = 31^\circ\text{C}$, $p_k = 37,49 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a množství CO_2 , které má za normálních podmínek objem 1 cm^3 , má v kritickém stavu objem $0,0044 \text{ cm}^3$.

Izoterma obsahující kritický bod odděluje izotermu plynného stavu od izoterm, na kterých nastává přechod fáze plynné v kapalnou. Na kritické izotermě a na izotermách pro vyšší teploty $t > t_k$ není stav syté páry, a nelze tedy při teplotách vyšších než je teplota kritická zkapalnit plyn sebevětšími tlaky. Bod K je inflexním bodem křivky.

Shrnutí:

a) Nad kritickou teplotou existuje látka jen ve stavu plynném. Plyn, jehož teplota je vyšší než kritická, nemůže být sebevětším tlakem zkapalněn.

- b) Pod kritickou teplotou může látka existovat ve fázi plynné nebo současně ve fázi kapalné a plynné, popř. kapalné a pevné fázi. V určitém případě mohou vedle sebe existovat v tzv. trojném bodě všechny tři fáze látky.
- c) Tlak sytých par nemůže být větší než tlak kritický p_K .
- d) Objem látky ve fázi kapalné nemůže být větší než kritický objem V_K daného množství látky.

Var kapaliny

Jak víme, vypařování kapaliny probíhá za každé teploty, přičemž se teplota kapaliny snižuje. Má-li teplota zůstat konstantní, je nutné dodávat teplo a to skupenské teplo vypařování L_v . Vypařování probíhá tak dlouho, až nastane dynamická rovnováha, kdy páry nad kapalinou se stanou sytými a dosáhnou napětí, které odpovídá dané teplotě. Ve většině případů je nad povrchem kapaliny kromě jejích sytých par také atmosférický vzduch, který proces vypařování ovlivňuje. Průběh procesu vypařování při dané teplotě pak závisí na tom, zda napětí sytých par je menší nebo větší než atmosférický tlak vzduchu, který kapalinu obklopuje. V prvním případě se bezprostředně nad kapalinou vytvoří syté páry, jejichž tenze odpovídá teplotě, za které proces vypařování probíhá. Tyto syté páry se pak do okolního prostoru dostávají procesem difuze, takže další vypařování kapaliny je možné jen v takovém rozsahu, v jakém se sytá pára dostává difuzí do okolního prostoru. Jestliže vzniklé páry nad povrchem kapaliny odstraňujeme, proces vypařování urychlujeme.

Ráz procesu vypařování se změní, jestliže se napětí sytých par vyrovná atmosférickému tlaku okolního vzduchu nebo jej o něco převyší. Pak nastane bouřlivé vypařování kapaliny, které nazýváme varem. Páry se nyní od volného povrchu kapaliny rozšiřuje do okolní atmosféry velmi rychle a to proto, že její napětí je rovné (nebo větší) atmosférickému tlaku okolního vzduchu. Z toho je zřejmé, že teplota varu je výrazně závislá na atmosférickém tlaku. Se vzrůstajícím tlakem na kapalinu se teplota varu (bod varu) zvyšuje a naopak. Vyplývá to z rovnice Clausiusovy-Clapeyronovy – při vypařování se měrný objem všech látek zvyšuje, proto teplota s rostoucím tlakem roste. Teplota varu je za daného tlaku pro chemicky čisté kapaliny pevná neproměnná hodnota. Pokud kapalina vaří, má konstantní teplotu a dodané teplo se spotřebuje na skupenskou přeměnu. Skupenské teplo varu L_v je teplo potřebné k tomu, aby se vroucí kapalina dané hmotnosti změnila na sytou páru téže teploty. Veličina

$$l_v = \frac{L_v}{m} \quad (5.8)$$

je měrné skupenské teplo varu.

Základní rozdíl mezi vypařováním a varem je ten, že vypařování je jev povrchový, kdežto var probíhá v celém objemu kapaliny. Zárodky plynné fáze kapaliny jsou bublinky vzduchu, které vzniknou při stěnách nádoby hned při nalití kapaliny, nebo vznikají při ohřívání kapaliny z plynů v kapalině absorbovaných. Při zahřívání kapaliny se do těchto bublinek vypařuje okolní kapaliny, avšak tlak okolní kapaliny brání jejich růstu. Při bodu varu, když tlak sytých par nad kapalinou se vyrovná atmosférickému tlaku, se bublinky rychle zvětšují a stoupají k povrchu kapaliny.

Pečlivým očištěním stěn nádoby můžeme prakticky odstranit zárodky vzniku par v kapalině a při zahřívání může dojít k přehřátí kapaliny. Přehřátá kapalina má v kapalné fázi teplotu vyšší než je bod varu. Jde však o metastabilní stav, který není stálý. Dostanou-li se do kapaliny zárodky par, kapalina začne vařit a ochladí se na teplotu bodu varu.

Tání a tuhnutí

Tání a tuhnutí je důležitý fázový přechod prvního druhu, při kterém probíhá proces přechodu z pevné fáze do fáze kapalné a naopak. Nejčastější případ tuhnutí je krystalizace. Při ohřívání pevné látky v krystalickém stavu vzrůstá jak kinetická, tak potenciální energie molekul. Zvětšují se amplitudy kmitavého pohybu molekul a zvětšuje se vzdálenost mezi molekulami. Následkem toho se zvětšuje objem tělesa. Při určité teplotě dosáhnou molekuly tak velké amplitudy, že se narušují vazby mezi molekulami a krystalická struktura pevné látky se začne rozpadávat. Nastane proces tání krystalu, který probíhá při konstantní teplotě nazývané teplota tání (bod tání). Teplota zůstává stálá po celou dobu procesu tání, pokud se celý krystal nezmění v kapalinu. Teprve pak při dalším ohřívání začne růst teplota kapalné fáze. Teplo dodané pevné látce (krystalu) dané hmotnosti po dobu tání se nazývá skupenské teplo tání L_T . Veličina

$$l_T = \frac{L_T}{m} \quad (5.9)$$

definuje měrné skupenské teplo tání.

Při ochlazování kapaliny probíhá proces tuhnutí, kdy kapalina krystalizuje. Tento proces nastává při určité teplotě tuhnutí, která se po dobu krystalizace nemění. Teplo odebrané kapalině určité hmotnosti po dobu tuhnutí se nazývá skupenské teplo tuhnutí L_T . Definujeme pak podle (5.9) měrné skupenské teplo tuhnutí, které se rovná měrnému skupenskému teplu tání.

Při tání se zpravidla mění objem látky, nejčastěji nastává zvětšení objemu a při tuhnutí zmenšení objemu. Při tání dochází k destrukci krystalické stavby látky, vzdálenosti mezi molekulami se zvětšují, látka zvětšuje svůj objem a zmenšuje svoji hustotu. Některé látky při tání svůj objem zmenšují a při tuhnutí zvětšují. Zde patří např. led, který táním zmenšuje svůj objem asi o 9 %, naopak voda při tuhnutí objem zvětšuje – anomálie vody. Podobně se chová šedá litina, antimon, bismut.

Z rovnice Clausiusovy-Clapeyronovy plyne **pravidlo Le Chatelierovo**: Látky, které při tání svůj objem zvětšují, zvyšují s tlakem teplotu tání; látky, které při tání svůj objem zmenšují, s tlakem bod tání snižují. Led tedy s rostoucím tlakem snižuje bod tání. S touto okolností souvisí pohyblivost bruslaře na ledě, pomalý sesuv ledovců apod.

Podle Gibbsova pravidla má soustava složená z pevné a kapalné fáze téže látky ($f = 2, n = 1$) jeden stupeň volnosti. Protože rovnováha může existovat při různých tlacích, přísluší každému tlaku jediná teplota (bod) tání, jejíž změnu s tlakem určíme podle Clausiusovy-Clapeyronovy rovnice. V této rovnici je T a l_T vždy kladné tedy látky, kde je měrný objem látky ve fázi kapalné v_2 větší než ve fázi pevné v_1 ($v_2 > v_1$), zvýšením tlaku $dp > 0$ zvětší teplotu tání o $dT > 0$.

Proces krystalizace je v určitém směru podobný kondenzaci. Krystalizace může začít probíhat jen tehdy, jsou-li v kapalné fázi zárodky pevné fáze ve formě drobných krystalků zvaných krystalizační jádra. Nejsou-li v kapalině krystalizační jádra, může teplota kapaliny klesnout pod teplotu tuhnutí. Říkáme, že jsme kapalinu podchladili. Při silném podchlazení se v kapalině začnou spontánně tvořit krystalizační jádra, kapalina přejde do krystalického stavu, teplota vzroste a ustálí se na hodnotě teploty tuhnutí a to na tak dlouho, dokud neproběhne celý proces tuhnutí (krystalizace).

Všimněme si tání látek amorfních. Při zahřívání takové látky nenastane tání při určité teplotě, látka měkne v celém rozsahu, její viskozita se zmenšuje, až nakonec přejde v kapalinu. Při ochlazování amorfni látky vzrůstá její viskozita, až látka pozvolna přejde v pevnou fázi. Látku

amorfni lze považovat za silně podchlazenou kapalinu s velkou viskozitou. U amorfních látek nemá smysl hovořit o bodu tání (tuhnutí) a skupenském teple tání (tuhnutí).

V souvislosti s fázovým přechodem kapaliny do krystalického stavu vystupuje do popředí zvláštní stav kapaliny, známý pod pojmem kapalný krystal. Kapalina se svými fyzikálními vlastnostmi jeví jako izotropní. Přechodem do pevné fáze se však zpravidla projevují anizotropní vlastnosti. Některé kapaliny však v úzkém teplotním intervalu mohou vykazovat anizotropii, např. dvojlom. Takové kapaliny s typickými vlastnostmi krystalu (anizotropií) nazýváme kapalně krystaly.

Sublimace a desublimace

Látka může přecházet ze skupenství pevného do plynného přímým únikem molekul pevné látky do okolí. Tento proces se nazývá sublimací. Opačná přeměna z plynného skupenství do pevného se nazývá desublimací. Je-li prostor nad sublimující látkou uzavřen, pak v tomto prostoru vzniknou při určité teplotě syté páry a nastane stav dynamické rovnováhy. Závislost tlaku syté páry nad pevnou látkou vyjadřuje sublimační křivka, jejíž každý bod vyjadřuje rovnovážný stav pevné látky a její syté páry. Z hlediska kinetické teorie probíhá proces sublimace obdobně jako vypařování. Nejrychlejší molekuly překonávají přitažlivé síly ostatních molekul pevné látky, opouští látku a vytváří nad ní sytou páru, která při dané teplotě je s pevnou látkou v dynamické rovnováze.

K sublimaci pevné látky je nutné dodat látce určité teplo, které nazýváme skupenské teplo sublimační L_s . Veličina

$$l_s = \frac{L_s}{m} \quad (5.10)$$

definuje měrné skupenské teplo sublimační. Při desublimaci se uvolňuje teplo, které je rovné teplu sublimačnímu.

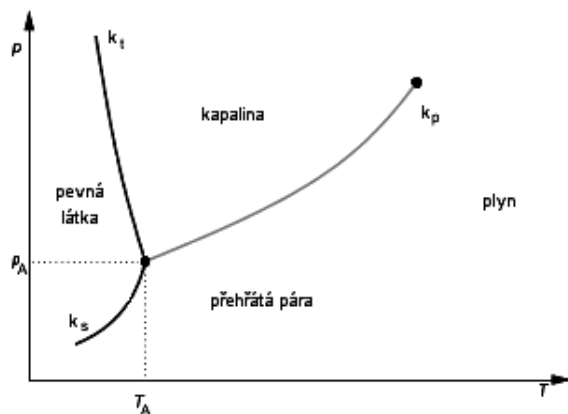
Sublimace, obdobně jako vypařování, probíhá za každé teploty, tlak syté páry nad pevnou látkou je však velmi malý. Proces sublimace probíhá velmi pomalu, takže jej v mnoha případech vůbec nepozorujeme. Jsou však pevné látky, které sublimují rychleji a také tlak sytých par je větší. Jsou to např. jód, naftalen, led, sníh apod. Vlivem sublimace např. vysvětlujeme uschnutí zmrzlého prádla. Zápach pevných látek je také způsoben sublimací. Příkladem desublimace může být vznik sněhových vloček z vodních par nebo vznik krystalků jódu z jódových par.

Fázový diagram

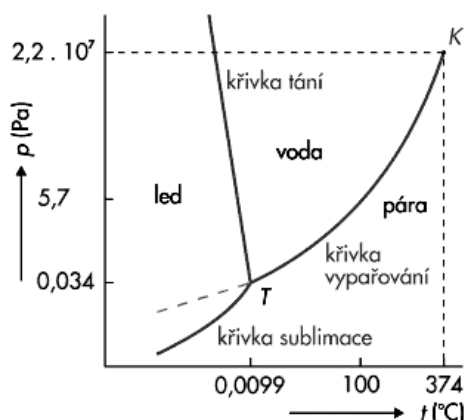
Z předchozího jsme poznali, že látka může současně existovat ve fázi tuhé a kapalně, kapalně a plynně, pevně a plynně. Často pro popis vlastností probíhajících fázových přeměn užíváme fázový diagram. Protože se změnou tlaku se mění také teplota fázového přechodu, vynášíme fázový diagram jako závislost tlaku a teploty. Na obr. 45 je fázový diagram běžné látky.

Křivka TK odpovídá rovnovážnému stavu kapaliny a plynné fáze, jde o křivku vypařování znázorňující tlak syté páry. Pripomeňme, že tato křivka je omezena trojným bodem T a kritickým bodem K . Křivka TA určuje rovnovážný stav mezi pevnou a kapalnou fází látky, znázorňuje závislost teploty tání látky na vnějším tlaku. Jde o křivku tání, která není ze strany vysokých tlaků ohraničená. Křivka ST udává rovnovážný stav pevné látky a její páry, jde o křivku sublimační. Všechny tři křivky se protínají v jednom bodě T , ve kterém mohou při určitém tlaku a teplotě existovat v rovnovážném stavu současně tři fáze látky. Podle Gibbsova fázové-

ho pravidla nemá látka v trojném bodě žádný stupeň volnosti ($n = 1$, $f = 3$, $s = 1 - 3 + 2 = 0$), tedy koexistence všech tří skupenství může být jen při jediné hodnotě tlaku a teploty, také objem daného množství látky má pro trojný bod zcela určitou hodnotu. Tři křivky rozdělují fázový diagram na tři oblasti – oblast pevné látky, oblast kapaliny a oblast plynu. Stavy v jednotlivých oblastech příslušejí vždy jen jedné fázi ($n = 1$, $f = 1$), látka má v každé oblasti dva stupně volnosti, můžeme měnit tlak a teplotu. Body na křivkách představují koexistenci dvou fází v dynamické rovnováze ($n = 1$, $f = 2$). Látka zde má jen jeden stupeň volnosti, teplotou je určen tlak nebo naopak tlakem je určena teplota.



Obr. 45 Fázový diagram látky



Obr. 46 Fázový diagram vody

http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser

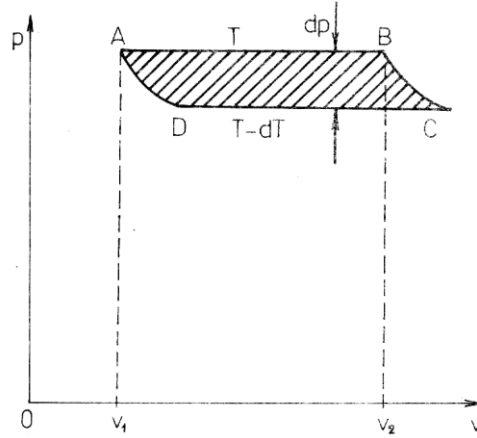
Z fázového diagramu lze přehledněnout chování látky. Máme-li pevnou látku ve stavu A, pak při izobarickém zvyšování teploty přejde látka do fáze kapalné (bod B) a dále plynné (bod C). Nachází-li se pevná látka při tlaku, který je menší než tlak trojného bodu, např. v bodě D, pak při izobarickém zvyšování teploty přechází přímo do plynné fáze – látka sublimuje. Látky, které mají při nízkých tlacích extrémně nízký tlak sytých par, jsou výhodné jako materiály pro vakuové aparatury – neznehodnocují dosažené vakuum.

Pro úplnost je na obr. 46 fázový diagram vody. Jde o látku, která při tání svůj objem zmenšuje. Křivka tání má jiný průběh než u běžných látek. Pro vodu jsou hodnoty v trojném bodě $p = 613,3 \text{ Pa}$, $t = 0,01 \text{ °C} = 273,16 \text{ K}$.

Clausiova-Clapeyronova rovnice

Obecně platí pro libovolný fázový přechod prvního druhu jakékoliv látky C-C rovnice, kterou lze odvodit z termodynamických úvah následujícím způsobem. Omezíme se na přeměnu kapalné fáze ve fázi plynnou, tedy na děj vypařování nebo var kapaliny.

Uvažujme 1 kg kapaliny a provedme s tímto množstvím Carnotův ideální kruhový děj, který je znázorněn v diagramu, kde na vodorovnou osu vynášíme měrný objem ($v = V/m$) a na svislou osu tlak p (obr. 47).



Obr. 47 Carnotův kruhový děj

Počáteční stav kapaliny při teplotě T je určen bodem $A(p_1, v_1, T)$. Kapalinu necháme vypařit při konstantní teplotě. Proběhne izotermický děj, při kterém je třeba kapalině dodat měrné skupenské teplo l_v a měrný objem kapaliny v_1 se změní na v_2 , kde v_2 je objem syté páry. Tento děj je v diagramu znázorněn úsečkou AB . Nyní necháme proběhnout děj, kdy sytá pára se adiabaticky rozepne, což je doprovázeno poklesem teploty na hodnotu $T - dT$ a tlaku na hodnotu $p - dp$. Děj je v diagramu zobrazen adiabatou BC . Při této teplotě a tlaku páru zkapalníme, což odpovídá v diagramu úsečce CD a adiabatickou kompresí uvedeme kapalinu do původního stavu – úsečka DA .

Práce vykonaná při kruhovém ději je dána plochou obrazce $ABCD$, která vzhledem k tomu, že dp je velmi malý, je dána $dA = (v_2 - v_1)dp$. Dodané teplo je měrné skupenské teplo l_v , takže pro účinnost Carnotova cyklu máme

$$\eta = \frac{dA}{l_v} = \frac{(v_2 - v_1)dp}{l_v}. \quad (5.11)$$

Účinnost Carnotova cyklu je však podle (3.61) dána vztahem

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}, \quad (5.12)$$

kde T a $T - dT$ jsou teploty, mezi nimiž cyklus probíhá.

Srovnáním vztahů (5.11) a (5.12) máme

$$\frac{dT}{T} = \frac{(v_2 - v_1)dp}{l_v},$$

nebo

$$dT = T \frac{(v_2 - v_1)dp}{l_v}, \quad (5.13)$$

což je rovnice Clausiusova-Clapeyronova.

Ačkoliv rovnice (5.13) byla odvozena pro vypařování (var) kapaliny, platí také pro přeměnu skupenství pevného v kapalně a naopak (tání a tuhnutí). Zde je však T teplota tání, v_1 měrný

objem skupenství pevného a v_2 měrný objem kapaliny. Skupenské teplo je zde měrné skupenské teplo tání l_t . Vztah platí také pro sublimaci a desublimaci.

Fázové přechody druhého druhu

Při fázových přechodech druhého druhu nedochází ke skokové změně veličin, které charakterizují tepelný stav látky, např. entropie, vnitřní energie, spojitě se mění měrný objem látky, teplo se neuvolňuje ani nepohlcuje. Při teplotě přechodu se však mění skokem tepelná kapacita, součinitel roztažnosti, součinitel stlačitelnosti. Jako příklady fázových přeměn druhého druhu jsou: přechod látky z feromagnetického do paramagnetického stavu při Curieově teplotě, přechod kovů do supravodivého stavu při nízkých teplotách, dále přechody z jedné krystalické modifikace pevné látky do druhé apod.

6 Reálné plyny

Síly mezi molekulami reálného plynu

V předchozích úvahách jsme zavedli model ideálního plynu, pro jehož jeden mol platí stavová rovnice $pV = R_m T$. Ideální plyn je dokonale stlačitelný a dokonale tekutý. Molekuly jsme zde uvažovali jako hmotné body a vnitřní energie ideálního plynu byla dána kinetickou energií translačního pohybu molekul.

Reálný plyn se však vzhledem ke složité struktuře molekul podstatně liší od modelu ideálního plynu a to zvláště při vysokých tlacích a nízkých teplotách. Z rovnice $V = \frac{R_m T}{p}$ pro $p \rightarrow \infty$

plyne $V \rightarrow 0$. Tedy pro vysoké tlaky by měl objem plynu klesat k nule. To však vzhledem k vlastnímu nenulovému objemu molekul není možné. Vlastní objem molekuly (který je dán sférou molekulárního působení) je při malých tlacích zanedbatelný vzhledem k mezimolekulárnímu prostoru, avšak při velkých tlacích se molekuly navzájem přiblíží tak, že se začnou uplatňovat síly soudržnosti (kohesní síly) a vlivem potenciální energie se začnou uplatňovat odpudivé síly (obr. 3). Proto je třeba ve stavové rovnici pro ideální plyn zavést korekce na vlastní objem molekul a na existenci kohesních sil.

Rovnice van der Waalsova

Pro reálný plyn byla odvozena van der Waalsova poloempirická rovnice, kterou lze pro látkové množství jednoho molu psát

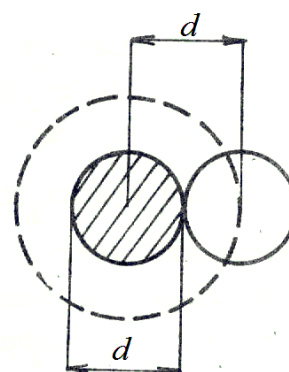
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R_m T, \quad (6.1)$$

kde a , b jsou konstanty, které pro konkrétní plyn je třeba určit experimentálně.

Konstanta b koriguje vlastní objem molekul v 1 molu plynu a člen $\frac{a}{V_m^2}$ kohesní tlak plynu; o tuto hodnotu je tlak plynu větší než tlak p na stěny nádoby.

a) Oprava na vlastní objem molekul

Uvažujme molekulu o průměru d . Tzn., že okolní molekuly se mohou k dané molekule přiblížit jen na vzdálenost d ; vnitřek koule o poloměru d je pro středy ostatních molekul nepřístupný (obr. 48).



Obr. 48 Vlastní objem molekul

Molární objem V_m musíme proto zmenšit o součet objemů všech těchto koulí. Uvažujeme-li v objemu V_m jednu molekulu, pak její střed může být kdekoli v uvažovaném objemu. Jsou-li v objemu V_m dvě molekuly, pak poloha středu druhé molekuly má k dispozici prostor $(V_m - v)$, kde $v = \frac{4}{3}\pi d^3$. Pro střed třetí molekuly je pak vymezen prostor

$(V_m - 2v)$, pro čtvrtou molekulu prostor $(V_m - 3v)$ atd. Obecně pro k -tou molekulu je vymezen prostor $[V_m - (k - 1)v]$.

Vzhledem k tomu, že 1 mol plynu obsahuje N_A molekul (N_A je Avogadrova konstanta), pak průměrný objem přístupný středu kterékoli z celkového počtu molekul je

$$\begin{aligned} V' &= \frac{1}{N_A} [V_m + V_m - v + V_m - 2v + V_m - 3v + \dots + V_m - (N_A - 1)v] = \\ &= \frac{1}{N_A} \left[N_A V_m - \frac{N_A - 1}{2} N_A v \right] = V_m - \frac{N_A - 1}{2} v. \end{aligned}$$

Tedy korekce na objem jednoho molu plynu je

$$b = \frac{N_A - 1}{2} v = N_A \frac{v}{2} - \frac{v}{2}$$

a zanedbáme-li $v/2$ oproti $N_A v/2$ dostaneme

$$b = \frac{N_A}{2} v = \frac{4N_A}{3 \cdot 2} \pi d^3 = N_A \frac{2}{3} \pi d^3. \quad (6.2)$$

Považujeme-li molekuly za koule o průměru d , pak celkový objem v jednom molu plynu je

$$N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = N_A \frac{1}{6} \pi d^3. \quad (6.3)$$

Korekční člen b představuje čtyřnásobný vlastní objem molekul.

b) Oprava na kohesní tlak

U ideálního plynu jsme předpokládali dokonalou tekutost, nepřehlíželi jsme k přitažlivým silám molekul, které se při vysokých tlacích (tj. při malých vzdálenostech molekul) počnou uplatňovat. Libovolná molekula je pak přitahována všemi ostatními molekulami, které jsou ve sféře jejího molekulárního působení. Na molekulu uvnitř plynu působí ostatní molekuly, které jsou ve sféře jejího molekulárního působení. Tyto molekuly jsou zde rozloženy rovnoměrně, takže jejich přitažlivé síly se navzájem ruší. Avšak pro molekuly u stěn nádoby mají přitažlivé síly výslednici směřující dovnitř plynu a způsobují kohesní tlak. Uvnitř plynu je pak tlak větší než při stěně nádoby.

Je-li F výslednice přitažlivých sil, které působí na jednu molekulu u stěny, pak tato výslednice bude tím větší, čím více bude okolních molekul ve sféře jejího molekulárního působení. Síla F je pak úměrná počtu molekul v objemové jednotce, neboli nepřímo úměrná objemu

$$F = k \frac{1}{V_m}. \quad (6.4)$$

Kohesní tlak je pak dán celkovou kohesní silou působící na všechny molekuly obsažené ve vrstvičce o tloušťce rovné poloměru sféry molekulárního působení a o jednotkovém obsahu. Počet těchto molekul je opět úměrný počtu molekul v objemové jednotce, tedy nepřímo úměrný objemu plynu. Pro kohesní tlak pak platí

$$p' = k' \frac{F}{V_m} = k' k \frac{1}{V_m^2} = \frac{a}{V_m^2}. \quad (6.5)$$

Celkový tlak uvnitř plynu je

$$p + p' = p + \frac{a}{V_m^2}. \quad (6.6)$$

Konstanty a , b ve van der Waalsově rovnici se vztahují na látkové množství jednoho molu plynu. Pro n molů má rovnice tvar

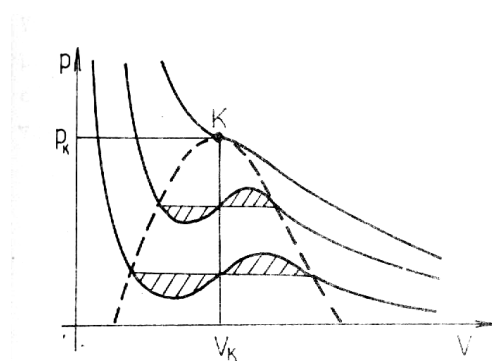
$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nR_m T. \quad (6.7)$$

Kritický bod

Přepíšme rovnici (6.1) na tvar

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0. \quad (6.8)$$

Izotermly vyjadřující závislost tlaku a objemu při konstantní teplotě, vypočtené podle rovnice (6.8) jsou křivky třetího stupně a mají tvar naznačený na obr. 49.



Obr. 49 Izotermly vypočtené z Van der Waalsovy rovnice

Rovnice (6.8) má pro zvolený tlak při vyšších teplotách jeden reálný kořen (dva jsou komplexní); při určité teplotě zvaná kritická teplota má jeden trojnásobný kořen (na obr. 49) označen K. Při nižších teplotách než je kritická teplota má tři různé reálné kořeny. Porovnáme-li

experimentální křivky např. pro CO_2 na obr. 44 a teoretické izotermy na obr. 49 vidíme, že při teplotách vyšších, než je kritická teplota, je shoda velmi dobrá. Je zřejmé, že van der Waalsova rovnice dobře vyjadřuje vlastnosti plynů nad jejich kritickou teplotou, při teplotách podkritických je shoda jen v těch stavech, kde existuje jen jedna fáze (při větších objemech plynné fáze – průběh izoterm v pravé části obrázku, při menších objemech kapalné fáze – průběh v levé části obrázku). V oblastech, kdy existují vedle sebe dvě fáze, je průběh teoretické izotermy odlišný. Zatímco na experimentálních izotermách máme pro dané teploty vodorovné úseky, které odpovídají kondenzaci (nebo vypařování) při konstantním tlaku, teoretické izotermy mají v této oblasti maximum a minimum. Podle Maxwella je třeba nahradit tuto část teoretických izoterm vodorovnou úsečkou tak, aby plochy nad a pod úsečkou ohraničené izotermou byly stejné. Při kritické teplotě je teoretická izoterma shodná s experimentální a má v bodě K inflexní bod s vodorovnou tečnou. Pro tento bod musí být splněny podmínky

$$\frac{dp}{dV_m} = 0, \quad \frac{d^2 p}{dV_m^2} = 0. \quad (6.9)$$

Podle van der Waalsovy rovnice platí

$$p = \frac{R_m T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad (6.10)$$

ze kterých po derivaci můžeme podmínky vyjádřit ve tvaru:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dV_m} &= -R_m T (V_m - b)^{-2} + 2aV_m^{-3} = 0 \\ \frac{d^2 p}{dV_m^2} &= 2R_m T (V_m - b)^{-3} - 6aV_m^{-4} = 0 \end{aligned} \quad (6.11)$$

První i druhá derivace tlaku podle objemu jsou v kritickém bodě rovny nule a pro kritický objem a teplotu dostáváme:

$$\frac{R_m T_k}{(V_{mk} - b)^2} = \frac{2a}{V_{mk}^3} \quad (6.12)$$

$$\frac{R_m T_k}{(V_{mk} - b)^3} = \frac{3a}{V_{mk}^4} \quad (6.13)$$

Po vydělení obou předchozích rovnic dostaneme

$$V_{mk} - b = \frac{2}{3} V_{mk}$$

a odtud

$$V_{mk} = 3b. \quad (6.14)$$

Po dosazení (6.14) do (6.12) máme

$$\frac{R_m T_k}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \quad (6.15)$$

a odtud

$$T_k = \frac{8a}{27bR_m} . \quad (6.16)$$

Hodnotu kritického tlaku dostaneme dosazením za T_k a V_k do rovnice (6.10). Tedy

$$p_k = \frac{a}{27b^2} . \quad (6.17)$$

Vztahy (6.16) a (6.17) určují souřadnice kritického bodu pomocí konstant a , b . Naopak můžeme z těchto rovnic pomocí kritických veličin vyjádřit van der Waalovy konstanty vztahy:

$$a = \frac{27R_m^2 T_k^2}{64 p_k}, \quad b = \frac{R_m T_k}{8 p_k} \quad (6.18)$$

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 mnoho, mají omezenou platnost. Konečné 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. Např. tzv. tlakový rozvoj je vyjádřen řadou s mocninami tlaku, koeficienty jsou závislé na teplotě.

Nejvýznamnější je rozvoj, který navrhl 1901 H. Kamerlingh-Onnes (Nizozemec 1853–1926). Představuje jej řada, v níž je nezávisle proměnnou reciprokový molární objem $1/V_m$:

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots$$

Tento vztah se nazývá viriálním rozvojem. Koeficienty u mocnin $1/V_m$ jsou obecně závislé na teplotě a nazývají se druhý, třetí atd. viriální koeficient. První viriální koeficient je roven jedné. Je pochopitelné, že čím větší počet vhodně volených viriálních koeficientů zahrneme do výpočtu, čím přesněji popíšeme chování reálného plynu. Teoreticky můžeme popsat stavové chování plynu viriálním rozvojem libovolně přesně. Pro praktické užití však postačuje rozvoj s druhým, popř. i třetím viriálním koeficientem.

Přesnost viriální rovnice s různým počtem viriálních koeficientů lze pro běžný obor tlaků a teplot odečíst z obrázku. Na obrázky jsou vyneseny tři křivky konstantní relativní chyby $\delta_i = 1\%$. Index i určuje, kolik členů řady je nutno při výpočtu použít. V oblasti nad křivkami je přesnost stanovení kompresibilitního faktoru lepší než 1% , pod nimi horší. Nad křivkou δ_1 můžeme používat stavové rovnice ideálního plynu s přesností $\pm 1\%$.

Viriálním rozvojem můžeme vystihnout nejen skutečné stavové chování plynů 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 Waalovy rovnice následující výrazy pro druhý a třetí viriální koeficient: $B(T) = b - a/RT$, $C(T) = b^2$. Nenulové jsou i další viriální koeficienty, a sice rovné vyšším mocninám koeficientu b .

Kompresibilitní faktor: $z = \frac{pV}{RT}$

Pro kritické hodnoty: $z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375$

$\Rightarrow$ neplatí přesně $\Rightarrow$ van der Waalsova rovnice nepopisuje chování reálného plynu přesně

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}.$$

V kritickém bodě musí být první dvě derivace tlaku podle objemu rovny nule

$$\left(\frac{\partial^n p}{\partial V^n} \right)_T \Big|_0; \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \dots = \left(\frac{\partial^{n-1} p}{\partial V^{n-1}} \right)_T = 0.$$

Nesplnění vztahu výše je příčinou, že získáme různé hodnoty pro koeficienty a , b van der Waalsovy rovnice podle toho, ze kterých stavových veličin je určíme.

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:

$$a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}, \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}$$

Z toho, co jsme zatím napsali o viriální rovnici, neplyne 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 interakce 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. Platí, že původně intuitivní představa byla exaktně potvrzena.

Uvedeme výraz pro druhý viriální koeficient látek s prostorově i nábojově symetrickými molekulami

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \{1 - \exp(-u(r)/kT)\} r^2 dr.$$

Zde r je vzdálenost molekul, N_A Avogadrova konstanta, k Boltzmannova konstanta, T termodynamická teplota.

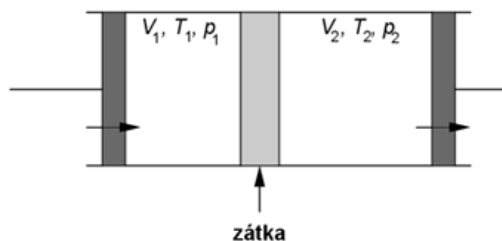
Tento vztah je mimořádně důležitý. Tvoří můstek mezi fenomenologickým a strukturním popisem stavového chování plynu. Z experimentálních dat můžeme stanovit druhý viriální koeficient a porovnat jeho hodnotu s hodnotou stanovenou z tohoto vztahu. Užívá se zpravidla následujícího postupu. Pro konstantní teploty se vypočítá veličina $(z - 1)V_m$ a vynese se v závislosti na $1/V_m$. V oblasti nízkých hustot, kdy 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

rozdílů ve stanovených hodnotách druhého viriálního koeficientu se korigují veličiny určující energii vzájemného mezimolekulárního působení.

Jouleův-Thomsonův jev

Jak víme, vnitřní energie reálného plynu je tvořena všemi formami energie molekul, tj. energií translačního pohybu, rotačního a vibračního pohybu včetně potenciální energie molekul na rozdíl od vnitřní energie ideálního plynu, kde vnitřní energie plynu je dána pouze kinetickou energií translačního pohybu molekul. Ze vztahu (2.23) je zřejmé, že vnitřní energie ideálního plynu závisí jen na teplotě a nezávisí na objemu. V reálném plynu však přispívá k vnitřní energii také potenciální energie molekul a v tomto případě, na rozdíl od ideálního plynu, je vnitřní energie také funkce objemu.

Vliv mezimolekulárních sil reálného plynu na jeho tepelné vlastnosti lze objasnit pomocí Joule Thomsonova jevu, který nastává při protlačování reálného plynu v tepelně izolované trubici přes pórovitou zátku. Schématické znázornění procesu je na obr. 50.



Obr. 50 Jouleův-Thomsonův jev

http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=382

Tlak $p_1 > p_2$ způsobí protlačení plynu přes škrtící zátku, jejíž pórovitá struktura způsobuje škrcení plynu, takže nevzniká vírové proudění a také rychlost proudění je tak malá, že lze zanedbat jeho kinetickou energii. Při ustáleném proudění (tj. při konstantních tlacích p_1 a p_2) lze pozorovat, že plyn při expanzi přes zátku bude mít na obou stranách zátky různé teploty. Jev, při kterém plyn při expanzi přes zátku mění teplotu při změně objemu, se nazývá Jouleův-Thomsonův jev.

Popsaný jev lze stručně vysvětlit takto.

Uvažujeme nejprve, že se plyn nachází mezi pístem (1) a zátkou, tedy v objemu V_1 . Posouváme-li pístem (1) směrem k zátce a pístem (2) směrem od zátky tak, aby tlaky p_1 a p_2 zůstaly zachovány, zaujme plyn při expanzi přes zátku objem V_2 při tlaku p_2 . Při posouvání pístu (1) dodáváme plynu energii zevnějšku prostřednictvím práce $A_1 = p_1 V_1$. Při posouvání pístu (2) plyn koná práci $A_2 = p_2 V_2$. Rozdíl prací $A_1 - A_2$ přispívá ke zvýšení vnitřní energie plynu, tedy

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (6.19)$$

a odtud

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (6.20)$$

a vzhledem k (3.108) je

$$H_1 = H_2, \quad \Delta H = 0. \quad (6.21)$$

Při expanzi plynu škrtkící zátkou se mění vnitřní energie, avšak entalpie při Jouleovu-Thomsonovu procesu zůstává konstantní.

Jak víme, v případě ideálního plynu je vnitřní energie U vzhledem k (2.23) jen funkcí teploty, a také entalpie H vzhledem k rovnici $pV = R_m T$ je jen funkcí teploty. Tedy

$$U = U(T), \quad H = H(T). \quad (6.22)$$

Z rovnosti entalpií při Jouleovu-Thomsonovu jevu vyplývá také rovnost teploty. Při uvedeném jevu s ideálním plynem se teplota plynu nemění ($T_1 = T_2$).

V případě reálného plynu je vlivem mezimolekulárního působení vnitřní energie i entalpie nejen funkcí teploty, ale také funkcí objemu. Tedy

$$U = U(T, V), \quad H = H(T, V). \quad (6.23)$$

Což má za následek, že při Jouleovu-Thomsonovu jevu reálný plyn při průchodu zátkou výrazně mění teplotu při změně objemu ($T_1 \neq T_2$).

Experimentálně bylo zjištěno, že všechny reálné plyny se při dostatečně vysokých teplotách při Jouleovu-Thomsonovu procesu ohřívají ($T_2 > T_1$), při dostatečně nízkých teplotách (a ne příliš vysokých tlacích) se ochlazují ($T_2 < T_1$). Musí existovat tzv. inverzní teplota, při které $T_1 = T_2$ a při níž Jouleův-Thomsonův jev mění znaménko. Inverzní teplota závisí na tlaku plynu a má pro různé plyny různé hodnoty. Pro vodík je tato teplota asi -80°C ; nad touto teplotou se expandující vodík zahřívá, pod ní se ochlazuje. U helia je inverzní teplota asi -258°C . U vzduchu, kyslíku, dusíku je inverzní teplota několik set stupňů Celsia, takže za normálních teplot se při expanzi vždy ochlazuje.

Dá se ukázat, že změna znaménka (inverze) Jouleova-Thomsonova jevu souvisí s konstantami a, b van der Waalsovy rovnice. V případě ideálního plynu pro vnitřní energii platí

$$dU = dW_k = C_v dT.$$

U reálného plynu zde přistupuje ještě potenciální energie W_p vznikající v důsledku mezimolekulárního působení. Tedy

$$dU = dW_k + dW_p. \quad (6.24)$$

Potenciální energie molekul plynu však závisí na jejich vzájemné vzdálenosti, která se mění v závislosti na objemu plynu. U reálného plynu je tedy dW_p závislá na objemu. Vzhledem k tomu, že Joule-Thomsonův proces probíhá v izolované soustavě (adiabatický děj), je $U = \text{konst.}$ a $dU = 0$. Pak

$$dW_p = -dW_k = -C_v dT. \quad (6.25)$$

Z van der Waalsovy rovnice (6.1) vyplývá, že korekce a souvisí s kohesními silami a korekce b s vlastním objemem molekul. Vliv obou korekcí se uplatňuje různě a to v závislosti na tlaku a teplotě plynu.

Uvažujme dva krajní případy:

- a) Předpokládejme, že se neuplatňuje korekce a , tj. přitažlivé síly mezi molekulami jsou zanedbatelné. Převládá zde vliv korekce b , tj. převládá vliv odpudivých sil mezi molekulami plynu. Vzroste-li při expanzi plynu jeho měrný objem, zvětší se také vzdálenosti mezi molekulami a podle obr. 5 nastane pokles střední potenciální energie vzájemného působení mezi molekulami. Tedy $dW_p < 0$ a podle (6.25) je $dT > 0$ při $dp < 0$. Úbytek potenciální energie molekul se nemůže projevit jinak než přírůstkem střední kinetické energie molekul a tedy ohřátím plynu, neboť předpokládáme izolovanou soustavu a tedy adiaba-

tický děj. Lze vyslovit závěr: Při působení odpuzivých sil se při zvětšení objemu a snížení tlaku rychlost molekul zvětšuje a v důsledku toho se zvětšuje teplota plynu.

b) Uvažujme druhý extrém, kdy zanedbáme korekci b , tj. převažuje vliv korekce a . V plynu převládají přitažlivé síly mezi molekulami a při zvětšení měrného objemu se zvětší vzdálenosti mezi molekulami plynu a podle obr. 5 vzroste střední hodnota potenciální energie molekul. Tedy $dW_p > 0$ a podle (6.25) je $dT < 0$ při $dp < 0$. Přírůstek potenciální energie se musí nutně projevit poklesem střední kinetické energie molekul a plyn se ochladí.

Uvažujeme-li působení obou korekcí současně, pak působí proti sobě. Při inverzní teplotě se oba vlivy korekcí kompenzují a teplota plynu se nemění. Při expanzi se plyn ani neohřeje ani neochladí. Ze vztahů (6.18) plyne vztah mezi kritickou teplotou a korekcemi a , b :

$$R_m T_k = \frac{8a}{27b} \quad (6.26)$$

Zavedeme-li poměrem $\frac{dT}{dp}$ tzv. **Jouleův-Thomsonův koeficient**, který udává změnu teploty plynu při expanzi škrtkící zátkou z vyššího tlaku na nižší, dělenou rozdílem tlaku, pak koeficient nabývá hodnoty pro

$$a) \quad dp \langle 0, dT \rangle 0 \Rightarrow \frac{dT}{dp} < 0$$

a dochází při expanzi k ohřátí plynu

$$b) \quad dp \langle 0, dT \rangle 0 \Rightarrow \frac{dT}{dp} > 0$$

a dochází při expanzi k ochlazení plynu.

Zkapalňování plynů

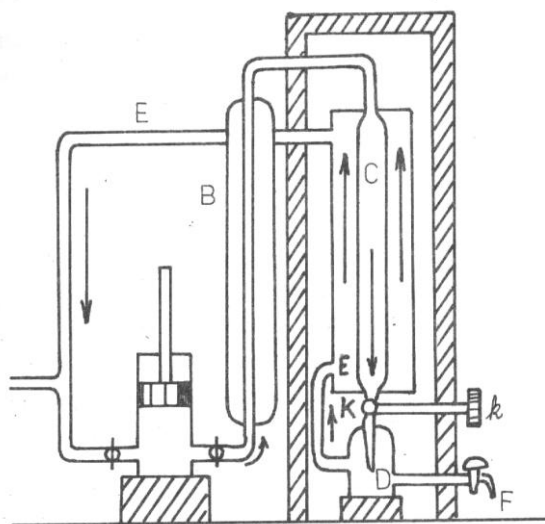
Poznali jsme z předešlého, že zkapalnění plynu není možné, dokud má plyn vyšší teplotu než je jeho kritická teplota, ať zvyšujeme tlak jakkoli, neboť nadkritická izoterma (obr. 49) nemá vodorovnou oblast, v níž by mohla probíhat kondenzace. Má-li být plyn zkapalněn, je třeba jej ochladit před kompresí pod kritickou teplotu. Plyny, jako např. vzduch, dusík, kyslík, vodík, helium mají velmi nízkou kritickou teplotu a pod tuto hodnotu je třeba plyn nejprve ochladit. Problém zkapalňování plynů je tedy spojen s metodami, kterými můžeme dosáhnout nízkých teplot. Metodikami získávání nízkých teplot se zabývá kryogenní technika.

Uvedme některé způsoby získávání nízkých teplot:

- Mrazivé směsi – směs NaCl a sněhu nebo ledu dává teplotu až $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, směs zchlazeného chloridu vápenatého a sněhu teplotu $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Vypařování – nízkých teplot lze dosáhnout prudkým vypařováním např. CO_2 , NH_3 , C_2H_4 apod.
- Adiabatický děj – zde je využito skutečnosti, že při prudké adiabatické expanzi dojde ke snížení teploty.
- Jouleův-Thomsonův jev – zde místo pórovité škrtkící zátky je pro snížení rychlosti expandujícího plynu užito škrtkícího ventilu, se s výhodou používá pro zkapalňování plynů.

Popišme zařízení založené na Jouleovu-Thomsonovu jevu pro zkapalňování vzduchu. Jde o Lindeův stroj, jehož principiální schéma je na obr. 51.

Vzduch stlačený na $1,6 \cdot 10^7$ Pa (200 atm) pomocí kompresoru proudí přes chladič B, kde je ochlazený studenou vodou. Ochlazený a stlačený vzduch pak prochází spirálovitou měděnou trubicí C. Na konci této trubice je škrticí ventil K a malá tryska D. Vzduch ventilem expanduje na tlak asi $1,6 \cdot 10^5$ Pa (20 atm) a přitom se silně ochladí. Takto ochlazený vzduch proudí trubicí E zpět kolem spirálovité trubice C a vrací se zpět do kompresoru. Kompresorem se vzduch udržuje v trvalé cirkulaci. Škrčením a prudkou expanzí v D se silně ochladí a při proudění kolem spirálovité trubice ochlazuje vzduch, který je kompresorem znovu proháněn spirálovitou trubicí. Opakováním tohoto pochodu se vzduch postupně ochladí na takovou teplotu, že při expanzi škrticím ventilem kapalní a vytéká trubicí F do Dewarovy nádoby.



Obr. 51 Lindeův stroj

Kapalný vzduch je směsí dvou kapalin – dusíku a kyslíku. Bod varu obou kapalin je různý. Za normálního tlaku je bod varu dusíku $-195,7$ °C a bod varu kyslíku -183 °C. Odpařováním se tedy kapalný vzduch stává bohatším na kyslík, protože kyslík má nižší bod varu. Odpaří-li se tři čtvrtiny kapalného vzduchu, zbytek obsahuje 53 % kyslíku.

Vodík a helium se při obyčejných teplotách expanzí škrticím ventilem neochladí, ale naopak ohřejí, a proto popsaneho způsobu nelze použít pro jejich zkapalnění. Vodík je třeba nejprve tekutým vzduchem (helium tekutým vodíkem) ochladit pod hodnotu inverzní teploty, kdy se při expanzi škrčením ochlazuje a pak již lze použít popsaneho způsobu pro jejich zkapalnění.

K měření vlastností látek za nízkých a velmi nízkých teplot používáme kryostatů. Pro dosažení nízkých teplot užíváme chladících směsí, pro dosažení velmi nízkých teplot jako kryostatických kapalin užíváme zkapalněných plynů, nejčastěji dusíku, vodíku a helia.

7 Látky pevné

Vlastnosti pevných látek, jako pružnost, pevnost, tepelná vodivost, elektrické, magnetické a optické vlastnosti, jsou určeny jejich vnitřní částicovou strukturou. Studium vlastností pevných látek se zabývá fyzika pevné fáze, která je jedním z nejrozsáhlejších a nejvíce rozvíjených oborů fyziky. Fyzika pevné fáze se zabývá studiem pevných těles, která na rozdíl od těles tuhých podléhají deformacím

Látky krystalické a amorfní

Pevné látky lze rozdělit do dvou skupin, které se od sebe liší svými fyzikálními vlastnostmi. Jsou to látky krystalické a amorfní. Obě látky se vzájemně liší uspořádáním svých částic (molekul, atomů, iontů).

Amorfní látky, např. sklo, asfalt, pryskyřice, plastické látky, nemají částice pravidelně uspořádány v celém objemu. Amorfní látky proto považujeme za velmi viskózní kapaliny. V dalším se budeme zabývat látkami krystalickými, mezi které patří většina pevných látek.

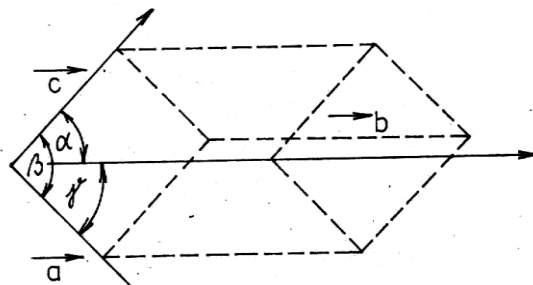
Základním rysem krystalu je anizotropie, která vyjadřuje skutečnost, že v homogenním krystalu jsou jeho vlastnosti v každém místě závislé na směru. Např. rychlost šíření světla, modul pružnosti, koeficient teplotní vodivosti jsou rozdílné v různých směrech. Krystalová struktura se jeví navenek tím, že krystaly jsou omezeny rovinnými stěnami a mají určité geometrické vlastnosti. Krystaly narůstají aposicí, tj. připojováním dalších vrstev částic na jeho přirozené stěny a při jejich tvorbě je splněna podmínka, že jeho potenciální energie je minimální. Je-li u krystalické látky zřejmá její krystalická struktura, pak jednotlivé krystaly, které látku tvoří, nazýváme monokrystaly. Četné látky, u kterých přímo nepozorujeme jejich vnější pravidelný tvar krystalu, mají mikrokrytalickou strukturu. Jsou tvořeny velkým počtem mikroskopických i submikroskopických krystalů zvaných krystality, které nejsou prostorově pravidelně orientovány a jsou seskupeny zcela nahodile. Hovoříme pak o jemné krystalické struktuře látky nebo o polykrystalické struktuře. Ačkoli jednotlivé krystalky jsou samy o sobě anizotropní, látka polykrystalická jako celek nevykazuje anizotropii vzhledem k tomu, že jednotlivé krystalky jsou zde orientovány zcela nahodile. Polykrystalickou strukturu mají téměř všechny kovy.

Částice krystalu zaujímají určité předepsané polohy, avšak působením vnějších vlivů konají kolem těchto rovnovážných poloh složité kmitavé pohyby. Např. při rovnoměrném ohřátí krystalu se vzdálenost těchto poloh zvětší v poměru daném teplotní roztažností látky. Podobně je tomu při působení jiných vlivů – mechanických, elektrických, magnetických. Těmito vlivy nebývá porušena pravidelnost stavby krystalu, pokud nedojde k tání nebo poškození nadměrným tlakem nebo napětím.

Krystalická mřížka

Stavba krystalu je definována, je-li dána elementární buňka, vymezená v prostoru stěnami rovnoběžnostěnu a obsazená předepsaným způsobem částicemi. Krystal konečné velikosti vznikne řazením velkého počtu elementárních buněk podle prodloužených hran rovnoběžnostěnu, kterými jsou určeny tři krystalografické osy. Soustava elementárních buněk pak tvoří tzv. krystalickou mřížku a místa, ve kterých jsou částice umístěny, se nazývají uzly krystalické mřížky. Nejmenší vzdálenost částic v mřížce je řádově 10^{-10} m. Délka hrany elementární buňky se nazývá mřížková konstanta krystalové mřížky ve směru dané hrany. Osy krystalu je

možné definovat pomocí tří nekomplanárních vektorů $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, které vzniknou prodloužením hran elementární buňky. Pro popis krystalické mřížky je nutné též znát úhly α, β, γ mezi osami. Podle uspořádání částic v krystalické mřížce rozlišujeme 7 krystalografických soustav (obr. 52).



Obr. 52 Krystalická mřížka

- | | |
|--|--|
| 1. Soustava trojklonná (triklinická) | $\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| 2. Soustava jednoklonná (monoklinická) | $\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ |
| 3. Soustava kosočtverečná (rombická) | $\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 4. Soustava čtverečná (tetragonální) | $\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 5. Soustava šesterečná (hexagonální) | $\vec{a} \neq \vec{b} = \vec{c}, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| 6. Soustava krychlová (kubická) | $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 7. Soustava klencová (trigonální) | $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |

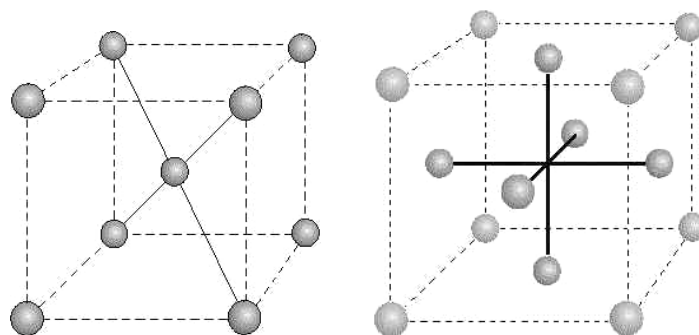
Má-li elementární buňka ve tvaru kosoúhlého rovnoběžnostěnu je 8 částic ve svých vrcholech, jde o tzv. primitivní buňku. Složitější útvary mohou mít uzly také ve stěnách nebo v objemu rovnoběžnostěnu.

Stavba krystalické mřížky – její parametry

Elementární buňka rovnoběžnostěnu je jednoznačně určena, známe-li úhly, které spolu svírají vždy dvě její hrany, které jsou určeny některými z vektorů $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, a délky hran, což jsou současně mřížkové konstanty ve směru všech tří hran.

Důležitá je soustava krychlová, u níž elementární buňkou je krychle. Setkáváme se zde s mřížkami dvojího druhu:

- a) Mřížka prostorově středěná (prostorově centrovaná, stereocentrická kubická mřížka, obr. 53). Zde je obsazeno částicemi všech 8 rohů (uzlů) a prostorový střed krychlové buňky.



Obr. 53, 54 Mřížka stereocentrická a planicentrická

b) Mřížka plošně středěná (planicentrická) (obr. 54). Zde je částicemi obsazeno všech 8 rohů a středy všech šesti stěn elementární buňky. Prostorový střed buňky není obsazen

Určíme dále počet částic připadajících na jednu elementární buňku (krychli). Je-li d mřížková konstanta, pak objem krychle je d^3 . V případě stereocentrické mřížky je uprostřed jedna částice a v rozích je vždy $1/8$ částice. Tedy celkem je zde $n = 1 + 1/8 \cdot 8 = 2$ částice. Každá částice je obklopena osmi sousedními částicemi. V případě planicentrické mřížky je v osmi rozích po $1/8$ částice a v šesti stěnách po polovině částice. Tedy celkem $n = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$ částice. Každá částice je obklopena dvanácti sousedními částicemi.

Planicentrická mřížka má v elementární buňce dvojnásobný počet částic a tedy dvojnásobně větší hustotu než stereocentrická mřížka o stejných rozměrech. Planicentrická mřížka představuje nejtěsnější uspořádání částic v krychlové soustavě.

V krychlové soustavě krystalizuje např. železo ve dvou modifikacích. Jeho modifikace $\text{Fe}(\alpha)$ má stereocentrickou mřížku s mřížkovou konstantou

$$d_{\text{Fe}(\alpha)} = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Modifikace $\text{Fe}(\gamma)$ má planicentrickou mřížku s mřížkovou konstantou

$$d_{\text{Fe}(\gamma)} = 3,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

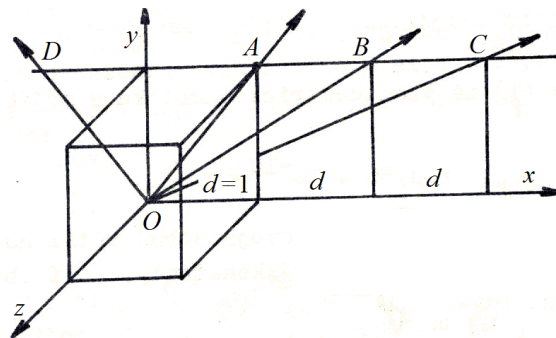
I když planicentrická mřížka má dvojnásobně větší hustotu vzhledem k větší hodnotě mřížkové konstanty, mají obě modifikace přibližně stejnou hustotu.

Železo $\text{Fe}(\alpha)$, kde je každý atom obklopen osmi sousedními atomy, je železo měkké. Železo $\text{Fe}(\gamma)$, jehož každý atom je obklopen dvanácti sousedními atomy, je tvrdé a obvykle existuje při vysokých teplotách. Může však existovat i při běžných teplotách, čehož dosáhneme tzv. kalením. Jde zde o ohřev železa $\text{Fe}(\alpha)$ nad teplotu, kdy nastává překrystalizace z typu $\text{Fe}(\alpha)$ na $\text{Fe}(\gamma)$. Při rychlém ochlazení se zpětná změna mřížky nestačí uskutečnit a povrch jinak měkkého železa je tvrdý, má strukturu $\text{Fe}(\gamma)$.

V krychlové soustavě krystalizují také soli, např. NaCl . Jeho mřížka je tvořena průnikem dvou planicentrických mřížek se stejnou mřížkovou konstantou $d = 5,642 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, takže vzdálenost dvou různých iontů je zde poloviční, tj. $2,821 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Krystalografické strukturní směry a roviny se určují podle parametrů, které nazýváme Millerovy indexy. Např. v krychlové soustavě volíme tři vzájemně kolmé osy, které jsou rovnoběžné s krystalografickými osami a na každé volíme jednotku délky úměrnou mřížkové konstantě d (obr. 55). Pak lze každý směr, daný některou strukturní řadou částic mřížky, jednoznačně charakterizovat vektorem, jehož složky do souřadnicových os jsou v poměru celých čísel.

Např. složky vektoru OA v osách xyz jsou (1,1,0), obdobně vektor OB má složky (2,1,0) a vektor OC (3,1,0). Je-li složka vektoru orientována v záporném směru souřadnicové osy, píšeme nad příslušný index čárku. Např. vektor OD má indexy $(\bar{1},1,0)$. Obecně značíme tato čísla (m, n, p) a nazýváme je Millerovy indexy. Je třeba si uvědomit, že indexy (m, n, p) neurčují směr jen jednoho vektoru, ale celé soustavy vektorů rovnoběžných.



Obr. 55 Millerovy indexy

Energie krystalové mřížky

Základní otázkou fyziky krystalů je otázka sil, které k sobě poutají částice krystalu a určují tak podmínky jejich pravidelné struktury. Síly mezi částicemi jsou jednak elektrické povahy (coulombovské síly), mohou však být i povahy jiné. Obecně nazýváme tyto síly jako síly vazbové. Mohou být přitažlivé (např. coulombovské síly mezi jádry atomů v pevné molekule a zápornými elektrony v ostatních molekulách) nebo odpudivé (coulombovské síly mezi jádry nebo elektrony dvou sousedních molekul). Oba druhy sil působí současně.

Uvažujeme-li dvě molekuly ve vzdálenosti r , pak tato soustava má potenciální energii (obr. 5). Křivka c charakterizující výslednou potenciální energii, má minimum a bod M je nejnižším místem „potenciálové jámy“. Dvě molekuly, jejichž vzájemná potenciální energie je rovna potenciální energii odpovídající minimu křivky, setrvávají stále ve vzdálenosti r_0 , přičemž vykonávají kolem těchto rovnovážných poloh kmitavé pohyby.

Uvažujeme-li nyní molekuly, které tvoří krystalickou mřížku, pak nastává obdobná situace; molekuly ve větších vzdálenostech se přitahují, v menších vzdálenostech se odpuzují. Odpuzování se projevuje navenek jako odpor, který krystal klade stlačování. Nepůsobí-li na krystal žádné vnější síly, jsou molekuly v rovnovážných polohách ve vzdálenostech r_0 a kolem těchto poloh konají tepelné kmity s malou amplitudou, takže zůstávají v oblasti potenciálové jámy.

Uveďme pro ilustraci přibližný výpočet kubické krystalické mřížky pro NaCl. Jde o mřížku, jak uvidíme dále, s iontovou vazbou, neboť je tvořena ionty Na^+ a Cl^- . Kdybychom uvažovali pouze dva osamocené ionty (s nábojem $+e$ a $-e$) ve vzdálenosti r_0 , pak jejich potenciální energie je dána

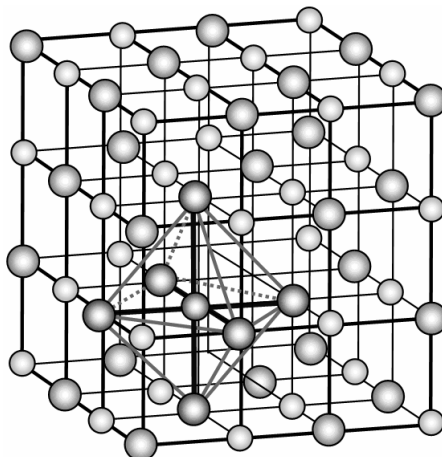
$$W_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0}. \quad (7.1)$$

Jsou-li však uvažované ionty uvnitř mřížky, mají potenciální energii větší než W_p , neboť na každý iont působí nejen sousední ale i ostatní ionty mřížky. Z teorie plyne, že vztah (7.1) je nutné vynásobit konstantním faktorem 0,2582, takže

$$W_p = -0,2582 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0}. \quad (7.2)$$

Hodnota W_p zde znamená práci, kterou musí vykonat přitažlivé síly mezi dvěma ionty, mají-li se ionty k sobě přiblížit z nekonečně velké vzdálenosti do vzdálenosti r_0 a usadit se v sousedních uzlových bodech mřížky. Stejná hodnoty, ale s kladným znaménkem, znamená naopak energii, která je potřebná k vytržení dvou sousedních iontů z mřížky, neboli je to energie potřebná k přerušení vazby mezi sousedními ionty mřížky.

V jednom molu krystalu NaCl je N_A párů iontů (N_A – Avogadrova konstanta). Každý iont je obklopen šesti okolními ionty a existuje tedy u každého iontu šest vazeb (obr. 56). Aby se uvolnily všechny ionty jednoho molu krystalu a rozptýlily se do nekonečně velkých vzdáleností, je nutné přerušit celkem $6 N_A$ vazeb.



Obr. 56 Krystal NaCl (<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:NaCl-Ionengitter.png>)

Celková potenciální energie jednoho molu mřížky je

$$W'_p = 6N_A W_p = 0,2582 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0} 6N_A \quad (7.3)$$

Mřížkovou konstantu (vzdálenost r_0) určíme takto: Je-li hustota krystalu ρ , molární hmotnost M_m a molární objem V_m , pak $V_m = M_m/\rho$. Dělíme-li V_m počtem elementárních krychlíček v jednom molu (tj. počtem iontů) jichž je $2 N_A$, dostaneme objem V připadající na jednu elementární krychličku, čili na jeden iont, tedy $V = r_0^3$. Máme tedy

$$V = r_0^3 = \frac{V_m}{2N_A} = \frac{M_m}{2N_A\rho}$$

a odtud

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{M_m}{2N_A\rho}}. \quad (7.4)$$

Pro NaCl plyne výpočtem $r_0 = 2,78 \cdot 10^{-10}$ m, měřením dostaneme hodnotu o něco vyšší $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-10}$ m.

Dosadíme-li do rovnice (7.3) výraz pro r_0 ze vztahu (7.4), dostaneme pro potenciální energii 1 molu mřížky NaCl

$$W_p = 0,2582 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} 6N_A e^2 \sqrt{\frac{2\rho N_A}{M_m}},$$

neboli

$$W_p = K \sqrt{\frac{\rho}{M_m}}, \quad (7.5)$$

kde K je konstanta. Výpočtem plyne pro potenciální energii 1 molu krystalu NaCl hodnota $W_p = 773 \text{ kJ/mol}$.

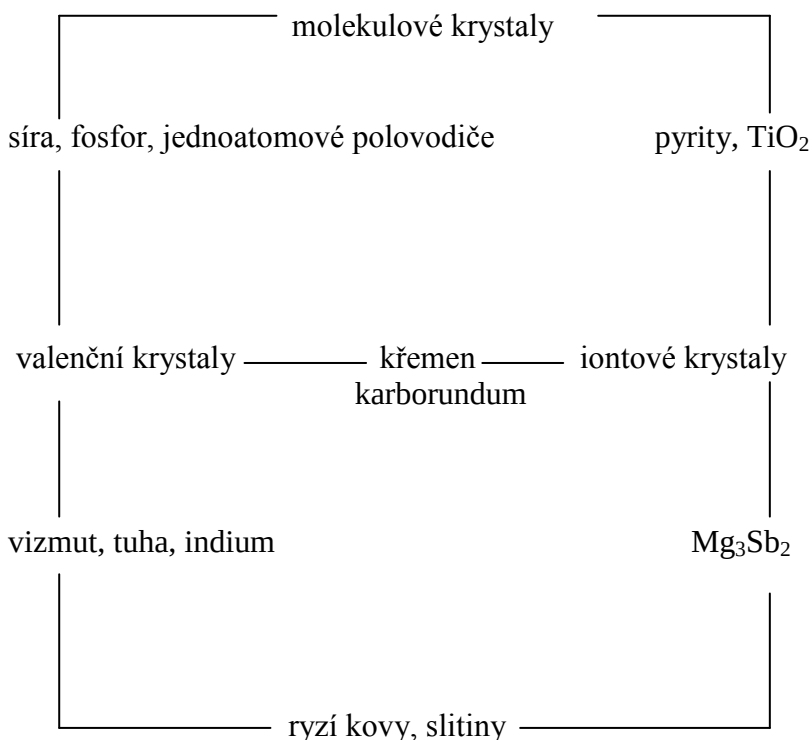
Stejný typ krystalové mřížky jako NaCl mají četné iontové sloučeniny, např. halogenidy sodíku, draslíku, rubidia, dále MgO, SrO, BaO. Energie jejich mřížek je dána vztahem (7.5), avšak konstanta K má vždy jinou hodnotu.

Klasifikace krystalů

Bližší studium krystalů vede k poznatku, že vazebné síly mohou být několika druhů a podle toho lze také krystaly třídit. Celková klasifikace krystalů obsahuje 4 typy pevných látek:

- a) molekulové krystaly
- b) valenční krystaly
- c) iontové krystaly
- d) kovy.

Některé látky však nelze jednoznačně zařadit do uvedených typů. Tyto látky mají smíšené vlastnosti a tvoří přechod mezi jednotlivými typy. Na obr. 57 jsou vyznačeny čtyři hlavní typy krystalů a uvedeny nejdůležitější látky tvořící mezi nimi přechod.



Obr. 57 Typy krystalů

První tři kategorie krystalů mají společné vlastnosti, kterými se liší zvláště od kovů.

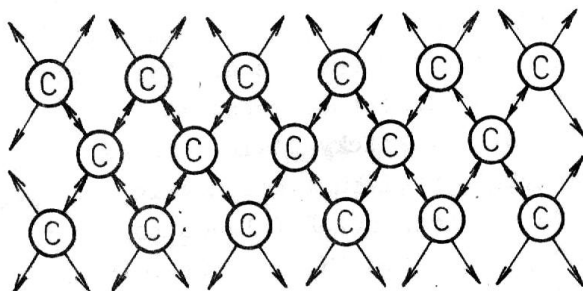
Molekulové krystaly

Mřížka molekulového krystalu je tvořena stabilními molekulami nebo neutrálními atomy a úplnými elektronovými slupkami, které jsou vázány malými silami van der Waalsovými, takže jejich vlastnosti jsou spíše určeny vnitřní strukturou molekul, než molekulární krystalickou stavbou. Tyto krystaly mají malou soudržnost, jsou mechanicky málo odolné. S velmi malou hodnotou energie mřížky souvisí také nízký bod tání a varu a nízké sublimační teplo. Všechny molekulové krystaly jsou prakticky diamagnetické vzhledem k nulovému spinu molekul. Výjimku tvoří kyslík, který je v pevné fázi silně paramagnetický. Patří sem např. HCl, CO₂, NH₃, led (H₂O), molekuly plynů převedené ochlazením do pevné fáze (He, A, ... H₂, O₂, N₂).

Valenční krystaly

Valenční krystaly (kovalentní) jsou tvořeny neutrálními atomy středně lehkých prvků, které jsou k sobě poutány vazbami označovanými jako vazba kovová neboli kovalentní (homeopolární). Pojem kovalentní vazby je dobře patrný na stavbě molekuly vodíku H₂. Pokud jsou dva atomy vodíku osamocené, má každý z nich svůj vlastní elektron. Dostanou-li se však atomy blízko k sobě, pak oba elektrony tvoří elektronovou dvojici, která náleží oběma jádrům současně. Tato společná elektronová dvojice je fyzikální příčinou vazby obou vodíkových atomů v molekule H₂ a nazývá se vazbou kovalentní.

Dokonalé valenční krystaly jsou elektricky nevodivé, vysoce kohesní a velmi tvrdé. Prototypem je modifikace uhlíku – diamant, jehož krystal je tvořen z neutrálních atomů čtyřmocného uhlíku. Každý atom je poután kovalentní vazbou se čtyřmi sousedními atomy (obr. 58). Základním elementem krystalu diamantu je čtyřstěn, kde jednotlivé kovalentní vazby jsou na obr. 58 vyznačeny dvojími šipkami. Jednoduchými šipkami jsou vyznačeny volné valenční elektrony. Dokonalý krystal diamantu je nevodivý, je-li však pravidelnost mřížky narušena, může se stát vodivým. Diamant vyniká velkou tvrdostí.



Obr. 58 Struktura diamantu

Druhá modifikace uhlíku – grafit (tuha) má zcela odlišnou strukturu. Krystalizuje v soustavě šesterečné. Atomy uhlíku jsou zde seskupeny v rovinách, v nichž tvoří velmi pevnou síť pravidelných šestiúhelníků o straně $1,45 \cdot 10^{-10}$ m, kde jsou sousední atomy poutány kovalentní vazbou. Naproti tomu vazba mezi atomy jednotlivých rovin je volnější – roviny jsou od sebe vzdáleny $3,345 \cdot 10^{-10}$ m. Tyto roviny se proto snadno přesouvají, což vysvětluje nepatrnou tvrdost a mazivost grafitu. Volná vazba mezi rovinami umožňuje značnou elektrickou vodivost tuhy, která na rozdíl od vodivosti kovů roste s teplotou. Tuha tak tvoří přechodový typ mezi valenčními krystaly a kovy.

Iontové krystaly

Iontové krystaly mají mřížku tvořenou ionty. Je dána průnikem mřížky složené z kladných iontů a mřížky složené ze záporných iontů, které jsou k sobě poutány elektrostatickými Coulombovskými silami. Příkladem může být krystal kamenné soli NaCl, jehož mřížka je tvořena stejným počtem iontů Na^+ a Cl^- . Iontové krystaly tvoří především soli vysoce elektropozitivních prvků, jako jsou prvky halové, síra a selen. Ionty v mřížce nemusí být vždy jednoduché, některé látky mají ve svých mřížkách ionty složené, např. $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{CO}_3)^-$, v nichž jsou atomy poutány kovalentními vazbami.

Ionty v mřížce vykonávají neustálý kmitavý pohyb kolem rovnovážných poloh (uzlů), jehož amplitudy rostou se vzrůstající teplotou. Bod tání u iontových krystalů je značně vysoký, např. NaCl taje při 804 °C – kohesní síly u iontů opačných znamének jsou značné.

Krystaly kovů

Kovy jsou polykrystalické látky krystalizující nejčastěji v soustavě krychlové a mající kubickou mřížku buď stereocentrickou nebo planicentrickou. Uzlové body krystalové mříže jsou obsazeny kladnými ionty kovů, které vzniknou z neutrálních atomů tak, že slabě poutané valenční elektrony jsou uvolněny z elektronového obalu. Ionty jsou pak tvořeny jádrem obklopenými jen vnitřními elektrony a uvolněné valenční elektrony (volné elektrony) tvoří v prostoru mříže tzv. elektronový plyn. Ionty kovu jsou vzájemně poutány kovovou vazbou, která je zprostředkována volnými elektrony. Elektronový plyn v kovech způsobuje velmi dobrou elektrickou i tepelnou vodivost kovů. Pokud jde o elektrickou vodivost, jsou nejlepšími vodiči ušlechtilé jednomocné kovy (Ag, Cu, Au). Alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs) jsou středně vodivé a nejmenší vodivost a tedy největší měrný odpor, mají vícemocné kovy (As, Sb, Bi, Ga). Kovy, jejichž krystalické mřížky obsahují ionty jediného prvku, jsou kovy ryzí. Kovy, jejichž mřížka obsahuje dva nebo více různých prvků, se nazývají **slitiny**.

Slitiny lze rozdělit na dva druhy:

- slitiny substituční (vznikají tak, že některé ionty kovu jsou v krystalické mřížce nahrazeny ionty jiného kovu. Platí zde pravidlo, podle kterého mohou tvořit substituční ionty jen atomy, jejichž průměry se neliší od daného kovu o více než 15 %)
- slitiny interstiční (vznikají tak, že se do mezer mezi ionty krystalové mříže vsunou atomy jiných prvků. Aby se tyto atomy mohly vměstnat do mezer krystalické mřížky, musí mít menší rozměry než atomy kovu, které mřížku tvoří. Průměr vsunutého atomu nesmí přesáhnout asi 59 % průměru atomu tvořícího mřížku.

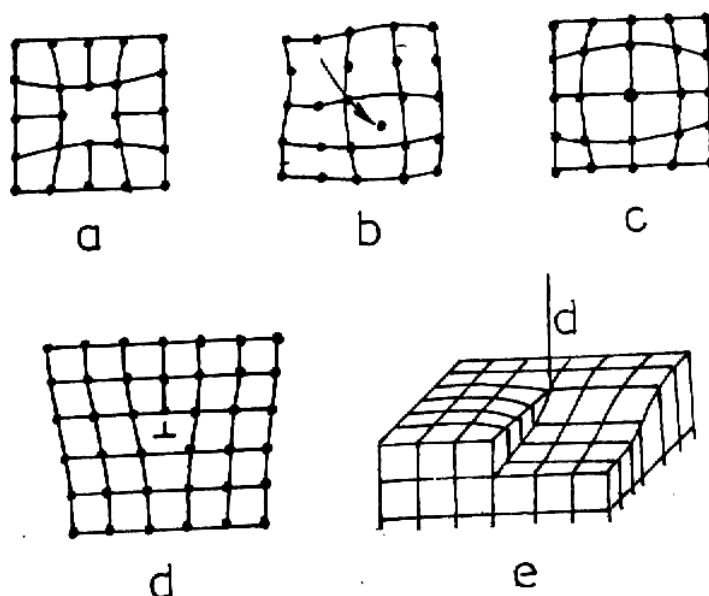
Defekty v krystalech

Všechny dosavadní úvahy se týkaly krystalů s ideální mřížkou, kde všechny uzlové body jsou správně obsazeny příslušnými částicemi a strukturní roviny jsou ve správných vzájemných polohách. Reálné krystaly se však liší v pravidelnosti stavby. Odchyłky od ideální struktury krystalu nazýváme poruchami nebo defekty krystalu.

Nejjednodušší poruchy jsou:

- Schottkyho porucha – vakance
- Frenkelova porucha
- Nečistota mříže

Schottkyho porucha spočívá v tom, že některý z uzlů mřížky zůstane neobsazen. Tato porucha způsobí posunutí okolních atomů z jejich normální polohy, což se projeví porušením pravidelné struktury mřížky krystalu (obr. 59a).



Obr. 59 Mřížkové poruchy

Frenkelova porucha vznikne tehdy, když částice opustí svoje místo v uzlovém bodě mřížky a zaujme polohu někde v prostoru mřížky. Zde vzniknou vlastně poruchy dvě. První je způsobena přítomností částice mezi uzly mřížky; druhá vzniká neobsazeným uzlem mřížky (obr. 59b).

Nečistoty mřížky vzniknou tehdy, jsou-li v některých uzlech nahrazeny atomy krystalu jinými atomy, které tvoří v krystalu nepatrnou příměs (obr. 59c). Takové poruchy mohou silně ovlivnit vlastnosti krystalu. Tak je tomu v případě polovodičů, kdy nepatrné příměsi způsobí elektrickou vodivost krystalů, která je velmi malá při nízkých teplotách a s rostoucí teplotou vzrůstá.

Velký vliv na mechanické vlastnosti pevných látek mají poruchy, které se nazývají dislokace. Jsou to poruchy, kdy krystalická mřížka zůstává celkem homogenní, ale je víceméně geometricky deformována. Obecná dislokace je značně složitá, ale lze ji rozložit na dvě dislokace jednoduché: dislokaci hranovou a dislokaci šroubovou.

Dislokace hranová spočívá v deformaci mřížky v tom smyslu, že v určité oblasti krystalu je o jednu strukturní rovinu více (obr. 59d).

Dislokace šroubová spočívá v posunutí celého bloku krystalu oproti jeho celku o jednu mezirovinovou vzdálenost, ale ne v celém rozsahu krystalu, nýbrž jen od přímky d dopředu. (obr. 59e). Největší porucha je v místě přímky d , kterou nazýváme dislokační přímkou.

Tepelné vlastnosti pevných látek

Částice pevného tělesa jsou umístěny v uzlech krystalové mříže a mohou vykonávat kolem těchto poloh kmitavý pohyb, který nazýváme pohybem tepelným. Látka může existovat v pevné fázi jen při dostatečně nízkých teplotách, při kterých je energie tepelného pohybu

částic značně menší, než potenciální energie vzájemného působení částic, čili energie vazby. Kmitavý pohyb částic má relativně malou amplitudu. Energie těchto kmitů tvoří vnitřní energii U látky, která bezprostředně souvisí s její teplotou.

Při nulové absolutní teplotě ustane tepelný pohyb částic, krystal se jeví maximálně uspořádaný a jeho vnitřní energie by byla rovna nule. Z kvantové teorie však plyne, že i při teplotě absolutní nuly by měly částice pevného tělesa určitou energii, která je tím větší, čím menší je hmotnost částic. Tuto energii nazýváme nulovou energií a její existence není v rozporu s tím, že při $T \rightarrow 0$ se entropie rovná nule, protože entropie souvisí s chaotickým tepelným pohybem, kdežto nulová energie s tepelným pohybem částic pevné látky nesouvisí.

Zahříváme-li pevné těleso, tj. dodáváme mu energii tepelnou výměnou, zvětšuje se také energie tepelného pohybu částic a zvětšuje se amplituda kmitů. Tepelné kmity jsou obecně různosměrné a anharmonické. Makroskopicky se tyto procesy projevují jako růst objemu (délky) látky s teplotou.

Délková roztažnost pevných látek

Určit délkovou roztažnost znamená stanovit závislost $l = f(t)$. Uvažujeme-li homogenní tyč, která při teplotě 0°C má délku l_0 a při teplotě t délku l_t , pak prodloužení tyče $\Delta l = l_t - l_0$ je přímo úměrné délce l_0 a teplotě t . Tedy

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta t, \quad (7.6)$$

kde α je součinitel délkové roztažnosti udávající závislost na druhu látky, pro který platí

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta t}. \quad (7.7)$$

Ze vztahu (7.7) plyne, že součinitel délkové roztažnosti je roven relativní změně délky $\frac{\Delta l}{l_0}$ při ohřátí o $\Delta t = 1^\circ\text{C}$. Jeho jednotka je K^{-1} .

Délku tyče při teplotě t lze pak vyjádřit vztahem

$$l_t = l_0 (1 + \alpha t). \quad (7.8)$$

Hodnota součinitele α je číslo velmi malé, řádově 10^{-6} .

Objemová roztažnost pevných látek

Předpokládejme, že jde o látku homogenní a izotropní. Uvažujeme-li hranol, který při teplotě 0°C a při teplotě t má rozměry a , b , c , pak podle (7.8) platí:

$$\begin{aligned} a &= a_0 (1 + \alpha t) \\ b &= b_0 (1 + \alpha t) \\ c &= c_0 (1 + \alpha t) \end{aligned} \quad (7.9)$$

Po vynásobení (7.9) máme

$$a \cdot b \cdot c = a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha t)^3$$

neboli

$$V = V_0(1 + 3\alpha t + 3\alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3). \quad (7.10)$$

Vzhledem k tomu, že α je malé číslo, lze jeho druhou a třetí mocninu zanedbat a máme

$$V = V_0(1 + 3\alpha t). \quad (7.11)$$

Položíme-li $\beta = 3\alpha$, lze psát

$$V = V_0(1 + \beta t). \quad (7.12)$$

Těleso duté zvětšuje svůj objem tak, jako by dutina byla vyplněna látkou stěn. Při změně objemu látky se změní také její hustota. Je-li při teplotě 0°C hustota $\rho_0 = \frac{m}{V_0}$ a při teplotě t hustota $\rho = \frac{m}{V}$, pak po dosazení za V a V_0 do (7.12) dostaneme:

$$\begin{aligned} \frac{m}{\rho} &= \frac{m}{\rho_0}(1 + \beta t) \\ \rho &= \frac{\rho_0}{(1 + \beta t)} \end{aligned} \quad (7.13)$$

Molární tepelná kapacita pevných látek

Vnitřní energie reálného plynu je dána celkovou energií všech molekul tvořících soustavu. U pevných látek je situace složitější, protože částice zde nejsou volné, ale jsou v krystalové mřížce poutány silami vzájemného působení, mají potenciální energii vazby. Při malých teplotách můžeme však považovat částice pevné látky za harmonické oscilátory a vlivem vazeb za oscilátory vázané. Vlivem vazeb se kmity částic postupně přenášejí od jednoho oscilátoru ke druhému a lze mluvit o vlnění. Vlnění se odráží od povrchu krystalu a superpozicí dochází ke vzniku stojatých vln. Je tedy možné se dívat na tepelné kmity mřížky jako na soubor vln, kde kmitová energie mřížky je rozložena na všechny vlny, které jsou součástí daného souboru vln. Tuto problematiku studuje v celém komplexu kvantová teorie.

Pro naše zjednodušené úvahy uvažujme částice jako samostatné harmonické oscilátory, kde dochází k neustálé přeměně potenciální energie v kinetickou a naopak. Celková energie částic je pak v každém okamžiku dána součtem okamžitých hodnot obou energií. Označíme-li střední hodnotu kinetické energie částice při teplotě T písmenem $\bar{w}_0$, pak střední hodnota potenciální energie je stejně velká, takže pro celkovou energii částice máme

$$W = 2\bar{w}_0. \quad (7.14)$$

Jak víme, na jeden stupeň volnosti částice připadá při teplotě T střední energie

$$\bar{w}_0 = \frac{1}{2}kT.$$

Protože částice může kmitat v libovolném směru, má každá částice střední kinetickou energii $\bar{w}_0 = \frac{3}{2}kT$. Celková energie částice je pak vzhledem k (7.14)

$$W = 3kT. \quad (7.15)$$

Vnitřní energie jednoho molu krystalové mřížky při teplotě T je pak

$$U = N_A W = N_A 3 \frac{R}{N_A} T = 3RT. \quad (7.16)$$

U plynů rozeznáváme molární tepelnou kapacitu C_V a C_p , kde C_p je větší než C_V o práci, kterou musí 1 mol plynu vykonat proti vnějším silám při zahřátí o 1 K. V případě pevných látek jsou změny objemu nepatrné, a práci proti vnějším silám můžeme zanedbat. Proto se zde C_p a C_V prakticky neliší a není je třeba od sebe odlišovat.

Energie, kterou prostřednictvím tepla dodáváme pevnému tělesu při konstantním objemu, se tak celá spotřebuje na zvýšení vnitřní energie tělesa, tj. na energii kmitavého pohybu částic pevné látky. Protože změna vnitřní energie jednoho molu plynu je podle (3.9) $dU = C_V dT$, dostaneme po dosazení do vztahu (7.16) psaného pro přírůstek vnitřní energie $dU = 3RdT$ výraz $C_V dT = 3RdT$. Odtud pro molární tepelnou kapacitu pevných látek dostaneme

$$C_V = 3R \quad (7.17)$$

a číselně $C_V = 24,943 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vztah (7.17) je matematickým vyjádřením pravidla, které nazýváme **pravidlem Dulongo-vým–Petitovým**. Říká, že molární tepelné kapacity většiny pevných látek jsou konstantní a nezávisí na teplotě.

Existují však výjimky. Pro chemicky čisté látky (beryllium, bór, křemík, diamant) je molární tepelná kapacita při běžných teplotách podstatně menší než hodnota $3R$ a je výrazně závislá na teplotě; s rostoucí teplotou molární tepelná kapacita roste a konverguje k hodnotě $3R$. Naproti tomu 1 mol krystalického NaCl má vnitřní energii $U = 6RT$ a molární tepelnou kapacitu $C_V = 6R$. Plyne to z toho, že jeden mol NaCl obsahuje $2N_A$ částic, tj. N_A iontů Na^+ a N_A iontů Cl^- (N_A je Avogadrova konstanta).

Další vlastností molární tepelné kapacity pevných látek je, že při nízkých teplotách velmi rychle klesá. V okolí absolutní nuly klesají hodnoty molárních tepelných kapacit k nule. V blízkosti absolutní nuly je teplotní závislost molárních tepelných kapacit velmi výrazná a molární tepelné kapacity jsou zde úměrné třetí mocnině absolutní teploty. Uvedené vlastnosti nedovedla klasická mechanika vysvětlit, správný výklad molárních tepelných kapacit pevných látek podala kvantová teorie (A. Einstein, P. Debye).

Transportní děje v pevných látkách

Existuje-li v pevném tělese teplotní rozdíl mezi jeho různými místy, je v těchto místech také různá energie pohybu částic a analogicky jako v plynech se teplo přenáší z míst teplejších na místa chladnější. Tento proces nazýváme teplotní vodivostí.

Mechanismus vedení tepla v pevných látkách vyplývá z charakteru tepelného pohybu částic krystalové mřížky pevné látky. Jak bylo řečeno, částice v uzlových bodech mřížky nutno chápat jako spřažené oscilátory, takže kmitavý pohyb se šíří rychlostí zvuku od jedné částice ke druhé. Vzniká tak vlna, která přenáší energii a tímto způsobem je realizován proces přenosu tepla v pevné látce.

Z makroskopického hlediska můžeme přenos tepla kvantitativně popsat obdobně jako v plynech rovnicí

$$dQ = -\kappa \frac{dT}{dl} dS dt, \quad (7.18)$$

kde κ je koeficient tepelné vodivosti, $\frac{dT}{dl}$ je teplotní gradient, t je čas. Tepelný tok je analogicky definován vztahem

$$\Phi = -\kappa \frac{dT}{dl} dS \quad (7.19)$$

a pro hustotu tepelného toku q máme

$$q = -\kappa \frac{dT}{dl}. \quad (7.20)$$

Platí zde rovněž rovnice hustoty tepelného toku

$$q = -\kappa \text{ grad } T. \quad (7.21)$$

Výpočet koeficientu teplotní vodivosti pro pevné látky je složitý a vyplývá z představ kvantové teorie.

Na základě kvantové mechanických představ můžeme vlnám, které realizují přenos tepla v pevných látkách, přiřadit částicový ráz a nazývat je **fonony**. Fononům lze přiřadit energii

$$W = h\nu, \quad (7.22)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence tepelných kmitů. Při teplotě absolutní nuly kmity částic v mřížce ustávají, a proto zde neexistují ani fonony. Se zvyšující se teplotou vzrůstá počet fononů a roste tepelná vodivost látky. Při vyšších teplotách se fonony chovají jako částice ideálního plynu. Mluvíme pak o tzv. fononovém plynu a o fononovém mechanismu vedení tepla. Na základě těchto představ lze koeficient tepelné vodivosti pevného tělesa psát analogicky jako v případě plynů, tedy podle rovnice (4.50a)

$$\kappa = \frac{1}{2} \bar{v} \bar{\lambda} n_0 k, \quad (7.23)$$

kde $\bar{v}$ je rychlost zvuku v dané látce, $\bar{\lambda}$ je střední volná dráha fononů, n_0 je počet fononů v objemové jednotce látky, k je Boltzmannova konstanta.

Pro střední volnou dráhu $\bar{\lambda}$ pak z teorie plyne, že je nepřímo úměrná teplotě a tedy i koeficient teplotní vodivosti je nepřímo úměrný teplotě T , tedy

$$\kappa = \frac{a}{T}, \quad (7.24)$$

kde a je konstanta dané látky.

V kovech se přenosu energie zúčastňují kromě fononů také volné elektrony, které jsou nositeli elektrického proudu. V porovnání s nekovy mají kovy značně větší tepelnou vodivost, až 10^2 krát větší. Při vysokých teplotách tepelná vodivost způsobená elektrony značně převyšuje vodivost fononovou.

8 Látky kapalné

Kapalná fáze tvoří přechod mezi fází plynnou a pevnou a má některé vlastnosti společné oběma fázím. Např. v blízkosti kritického bodu se vlastnosti kapalin blíží vlastnostem plynů, rozdíly mezi oběma stavy látky jsou nepatrné a v kritickém stavu tyto rozdíly mizí. Hustota sytých par nad kapalinou je stejná jako hustota kapaliny, jsou stejné také vnitřní energie a kapalina i pára představují jediný stav látky. Zmizí též rozhraní mezi fází kapalnou a plynnou, protože indexy lomu obou fází se vyrovnají.

Struktura kapalin

Všimněme si dále uspořádání a tepelného pohybu molekul v kapalině. Uspořádání molekul v kapalinách je analogické struktuře pevných látek. Podle teorie kapalin jsou v malém objemu sousední molekuly kolem uvažované molekuly rozloženy přibližně pravidelně a tvoří tak náznak prostorové krystalové mřížky, která je typická pro krystaly. Tedy po stránce uspořádání se struktura malého okolí zvolené molekuly neliší od struktury krystalu. Tyto malé objemy obsahují řádově jen desítky molekul, jsou však v mezích většího objemu uspořádány zcela nepravidelně, a tedy na rozdíl od krystalu, je zde porušena pravidelnost uspořádání ve větších vzdálenostech. Je to důsledek schopnosti molekul kapaliny se vůči sobě posouvat, což se navenek projevuje jako tekutost kapaliny.

Tepelný pohyb molekul kapaliny je odlišný od pohybu molekul plynu. V plynech převládá translační pohyb molekul, kdežto v kapalinách je tepelný pohyb tvořen kmitavým pohybem molekul kolem rovnovážných poloh, pohyb translační je zde značně omezen. Molekuly se zde přemísťují jen do okolních míst, odkud vytlačují jiné molekuly kapaliny. Lze tedy říci, že tepelný pohyb molekul kapaliny se při obvyklých teplotách podobá do jisté míry pohybu částic pevné látky.

Pohyb molekul kapaliny je možné si představit takto:

Molekula v daném místě koná po určitý průměrný čas $\bar{\tau}$ kmitavý pohyb kolem své rovnovážné polohy. Po tomto čase se přemísťí do sousední rovnovážné polohy, která je vzdálená o délku $\bar{\delta}$, což je v podstatě střední vzdálenost mezi molekulami. Střední vzdálenost mezi molekulami odpovídá do jisté míry střední volné dráze molekul plynu. Rozdíl je v tom, že molekula kapaliny po proběhnutí dráhy $\bar{\delta}$ setrvává v rovnovážné poloze určitý průměrný čas $\bar{\tau}$. Hodnota $\bar{\delta}$ je dána vlastnostmi kapaliny a je jen málo závislá na teplotě. Zavedeme-li střední rychlost translačního pohybu molekul vztahem

$$\bar{v} = \frac{\bar{\delta}}{\bar{\tau}}, \quad (8.1)$$

pak rychlost $\bar{v}$ je závislá na teplotě a s rostoucí teplotou velmi rychle vzrůstá. Vzrůst rychlosti při zvyšování teploty souvisí s rychlým zkracováním času $\bar{\tau}$, po který molekula zůstává v rovnovážné poloze. Ke změně rovnovážné polohy molekuly dojde tehdy, vzroste-li amplituda jejího kmitavého pohybu nad určitou kritickou hodnotu. Kritická hodnota amplitudy je závislá na teplotě. Pro střední čas $\bar{\tau}$ platí

$$\tau = \bar{\tau}_0 e^{-\frac{W_a}{kT}}, \quad (8.2)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, $\bar{\tau}_0$ je perioda kmitavého pohybu molekul kolem rovnovážné polohy, W_a je tzv. **aktivační energie** potřebná k tomu, aby se molekula vzdálila natolik od rovnovážného stavu, že se do něj již nevrátí.

Transportní jevy v kapalinách

Mezi transportní jevy v kapalinách patří:

- a) difuze kapalin a osmóza
- b) tepelná vodivost kapalin
- c) vnitřní tření kapalin

Difuze kapalin

Difuze kapalin spočívá v pronikání molekul jedné kapalné složky mezi molekuly druhé kapalné složky a naopak, např. pronikání molekul rozpuštěné látky v roztoku do čistého rozpouštědla, a to bez působení vnějších sil. Proces difuze kapalin je obdobný jako u plynů; jde o pronikání molekul obou kapalných složek z míst vyšší koncentrace do míst o nižší koncentraci, např. pronikání rozpuštěné látky v roztoku do rozpouštědla. Platí zde vztah (4.18)

$$dM = -D \frac{dk}{dl} dS dt, \quad (8.3)$$

kde D je koeficient difuze kapaliny. Vztah pro koeficient difuze kapalin najdeme ze vztahu (4.55), nahradíme-li $\bar{\lambda}$ střední vzdáleností mezi molekulami $\bar{\delta}$. Pod střední rychlostí $\bar{v}$ budeme rozumět rychlost translačního pohybu molekul v kapalině, tedy

$$D = \text{konst.} \cdot \bar{v} \bar{\delta} \quad (8.4)$$

a s přihlédnutím ke vztahu (8.1) je

$$D = \text{konst.} \cdot \frac{\bar{\delta}}{\bar{\tau}}. \quad (8.5)$$

Odtud vyplývá, že koeficient difuze kapaliny je mnohem menší než koeficient difuze plynu, řádově 10^4 krát nižší. Malé hodnoty koeficientu difuze u kapalin (při teplotách podstatně nižších než je teplota varu kapaliny) je možné vysvětlit tím, že molekuly setrvávají v rovnovážných polohách po dlouhý čas $\bar{\tau}$ a v důsledku toho velmi pomalu mění svoji polohu, což vede k pomalému vyrovnávání koncentrací různých molekul v kapalině. Ze vztahu (8.2) a (8.5) je dále zřejmé, že koeficient difuze rychle roste se vzrůstající teplotou.

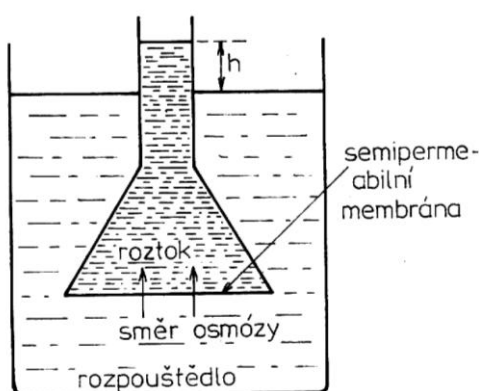
Osmóza kapalin, osmotický tlak

Uvažujme případ, kdy v nádobě opatrně navrstvíme na roztok čisté rozpouštědlo (nebo méně koncentrovaný roztok) tak, aby jejich rozhraní bylo ostré. Dojde k samovolnému vyrovnávání koncentrací způsobené průnikem molekul rozpuštěné látky v roztoku do rozpouštědla, tedy k jevu difuze. K difuzi dojde i v případě, když roztok a rozpouštědlo oddělíme průlinčitou blanou, např. filtračním papírem. Opět dojde k vyrovnávání koncentrací průnikem molekul rozpuštěné látky do rozpouštědla.

Nahradíme nyní průlinčitou stěnu polopropustnou (semipermeabilní) membránou, která má tu vlastnost, že propouští jen molekuly rozpouštědla, nikoliv však molekuly rozpuštěné látky.

V tomto případě mohou difundovat jen molekuly rozpouštědla. Proces vyrovnávání koncentrací mezi roztokem a rozpouštědlem (nebo mezi dvěma různě koncentrovanými roztoky) povede tedy k toku rozpouštědla směrem do koncentrovanějšího roztoku, tedy opačným směrem, než probíhala difuze rozpuštěné látky, bylo-li rozhraní mezi roztokem a rozpouštědlem volně průchodné nebo tvořené průlinčitou stěnou. Tomuto samovolnému zředování roztoku pronikáním molekul čistého rozpouštědla semipermeabilní membránou říkáme osmóza.

Jev osmózy lze jednoduše demonstrovat následujícím způsobem. Na rozšířenou část nálevky připevníme semipermeabilní membránu a nálevku naplníme např. koncentrovaným roztokem sacharózy a ponoříme do nádoby s vodou (obr. 60). Vlivem osmózy začnou pronikat molekuly rozpouštědla do roztoku, což způsobí vzestup hladiny ve stonku nálevky. Roztok bude stoupat tak dlouho, až bude dosaženo rovnováhy, tj. až rychlost pronikání molekul vody do roztoku v nálevce účinkem osmózy bude stejná jako rychlost pronikání vody opačným směrem vlivem tlaku hydrostatického sloupce kapaliny ve stonku nálevky.



Obr. 60 Princip osmózy

Je tedy zřejmé, že k zastavení procesu osmózy (tj. pronikání vody do rozpouštědla) musíme na roztok působit přídavným tlakem, který se nazývá osmotický tlak π . Hydrostatický tlak sloupce kapaliny ve stonku nálevky je tedy rovný osmotickému tlaku. Osmotický tlak je mírou mohutnosti osmózy, obdobně jako difuzní koeficient je mírou mohutnosti difuze. Osmotický tlak se však vztahuje na roztok v rovnováze s rozpouštědlem, není tedy osmotický tlakem původního roztoku před zředováním pronikáním molekul rozpouštědla.

Osmotický tlak je třeba chápat jako termodynamickou vlastnost roztoku. Říkáme-li, že roztok má osmotický tlak 1 MPa neznámá to, že roztok vykazuje tento tlak, ale znamená to, že roztok by byl v rovnováze s rozpouštědlem odděleným semipermeabilní membránou, kdyby byl na roztok vyvinut dodatečný tlak této velikosti.

Holandský chemik van 't Hoff vycházel z představy, že roztok nějaké látky se liší od téže látky v plynné fázi jen tím, že v roztoku je prostor mezi molekulami rozpuštěné látky vyplněn molekulami rozpouštědla, kdežto v plynu je tento prostor prázdný. Dokázal, že zákony plynů platí kvantitativně i pro zředěné roztoky a pro osmotický tlak lze psát

$$\pi V = nR_m T, \quad (8.6)$$

kde π je osmotický tlak, V je objem roztoku v dm^3 , T je absolutní teplota, n je látkové množství rozpuštěné látky v roztoku. Tedy

$$\pi = \frac{n}{V} R_m T. \quad (8.7)$$

Platí zákon van 't Hoffův: Osmotický tlak roztoku o dané koncentraci je roven tlaku, který by rozpuštěná látka měla, kdyby při téže teplotě zaujímala objem roztoku jako plyn.

Osmotický tlak je tedy přímým důsledkem přítomnosti rozpuštěné látky a existuje v každém roztoku. Projeví se však až tehdy, může-li docházet k osmóze, tj. je-li roztok oddělen od roztoku s jinou koncentrací semipermeabilní membránou. Zákon van 't Hoffův platí pro zředěné roztoky, pro koncentrované roztoky se projevují odchylky.

Význam osmózy v biofyzice

Membrány oddělující v biologických systémech prostředí o různém složení, mají různou propustnost. Semipermeabilní membránu si lze představit jako blánu s velkým počtem průchodů o nepatrných průřezích ale takových, že molekuly např. vody projdou, ale molekuly rozpuštěné látky, které jsou zpravidla větší a navíc ještě hydratovány, již neprojdou. Existují membrány s dostatečně velkými průchody, které propustí molekuly určité rozpuštěné látky v roztoku, ale větší molekuly dalších látek v roztoku zadržují. Molekuly látky, které takovou membránou projdou, nazýváme krystaloidy a látky, které neprojdou, koloidy. Popsaný proces se nazývá dialýza, pomocí níž lze oddělovat krystaloidy od koloidů.

Buněčné stěny živých organismů jsou většinou volně propustné pro vodu i většinu rozpuštěných látek. Avšak vlastnosti blan ohraničujících cytoplasmu a některé orgány mají vlastnosti semipermeabilních membrán; voda a určité rozpuštěné látky jimi procházejí snadněji, než jiné rozpuštěné látky. Osmóza a její mechanismus mají proto velký význam pro biologické objekty, zejména pro jejich vodní regulaci. Ve vysoce organizovaných živých organismech je osmotický tlak tělních tekutin udržován pomocí osmoreceptorů na konstantní hodnotě s velkou přesností. K vyjádření osmotického tlaku zde užíváme názvu tonicity. Roztok, který má stejný osmotický tlak jako zvolené prostředí (standard) – v lidské fyziologii je jím krevní plazma – se nazývá izotonický. Roztok s nižším osmotickým tlakem je hypotonický a s vyšším tlakem hypertonický.

Např. krev je tvořena kapalným médiem (plasmou) a v něm suspendovaných krevních buněk – erytrocytů, leukocytů a trombocytů. Nejhojnější jsou erytrocyty, které obsahují za normálních podmínek roztok, jehož osmotický tlak je asi $8,5 \cdot 10^5$ Pa (8,4 atm), který se rovná osmotickému tlaku 0,31 molárního roztoku sacharózy nebo 0,1555 molárního roztoku NaCl. Krevní plazma má osmotický tlak $7,55 \cdot 10^5$ Pa (7,65 atm) a je tedy pro erytrocyty (červené krvinky) slabě hypotonická. Přeneseme-li erytrocyty do prostředí s nižším osmotickým tlakem, dochází k pronikání vody do nitra krvinek, nastává zvětšování jejich objemu a při osmotickém tlaku 0,4 MPa (4 atm) dojde k destrukci membrán erytrocytů a uvolňuje se krevní barvivo hemoglobin. Tento děj se nazývá hemolýza. Hypotonické prostředí vede naopak ke scvrkávání krvinek.

Osmóza se v živých organismech uplatňuje při vstřebávání látek z potravin střevními stěnami do krevního oběhu. Povrch v lidském těle sloužící k uplatňování osmózy má velikost 6 000 m².

Tepelná vodivost kapalin

Pro vedení tepla v kapalinách platí vztah (4.2)

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dl} dS dt. \quad (8.8)$$

Přenos energie molekulami kapaliny může obdobně jako v plynech existovat jen při gradientu teploty $\frac{dT}{dl}$. Rozdíl spočívá v tom, že v plynech se přenáší energie při „srážkách“ částic, které vykonávají translační pohyb a v kapalinách při srážkách kmitajících molekul. Molekuly s větší energií vykonávají kmity s větší amplitudou a při srážkách se sousedními molekulami je rozkmitávají a předávají jim energii. Tento mechanismus umožňuje dostatečně rychlý přenos energie. V důsledku toho je koeficient tepelné vodivosti λ velmi malý a jen nepatrně převyšuje koeficient tepelné vodivosti plynů.

Výjimku zde tvoří koeficient tepelné vodivosti roztavených kovů, který se prakticky neliší od koeficientu tepelné vodivosti kovů v pevné fázi. Vysvětlení spočívá v tom, že v tekutých kovech je přenos energie, kromě přenosu při srážkách molekul, způsoben také volnými elektrony, jejichž koncentrace je velká. Volné elektrony však nejsou v nekovových kapalinách.

Vnitřní tření kapalin

Vnitřní tření kapalin (viskozita) je vlastně přenos hybnosti mezi dvěma sousedními vrstvami kapaliny realizovaný molekulami, které v porovnání s plyny mají velmi omezený tepelný pohyb. Při nízkých teplotách se děje přechod molekuly kapaliny z její rovnovážné polohy do sousední polohy velmi zřídka, a proto je viskozita kapalin ve srovnání s plyny vysoká. Pro kapaliny je charakteristická závislost koeficientu dynamické viskozity η na teplotě. Na rozdíl od plynů dynamická viskozita kapalin s rostoucí teplotou exponenciálně klesá podle vztahu

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{W_a}{kT}}. \quad (8.9)$$

Porovnáním vztahu (8.9) s rovnicí (8.2) je zřejmé, že koeficient dynamické viskozity je úměrný času τ , kdy molekula setrvává v rovnovážné poloze. Při teplotách blízkých kritické teplotě se blíží koeficient dynamické viskozity kapaliny k hodnotám koeficientu viskozity pro její syté páry.

Při běžných tlacích je koeficient dynamické viskozity, obdobně jako u plynů, na tlaku téměř nezávislý. Avšak při vysokých tlacích, řádově ($10^8 - 10^9$) Pa, koeficient dynamické viskozity s tlakem prudce roste. Lze to vysvětlit tím, že ve velmi stlačených kapalinách je podstatně omezen tepelný pohyb molekul a mohou jen obtížně měnit svoji rovnovážnou polohu. Prakticky to znamená, že při vysokých tlacích musí mít molekula vysokou aktivační energii W_a a tím se zvětšuje také čas τ , kdy molekula setrvává v rovnovážné poloze.

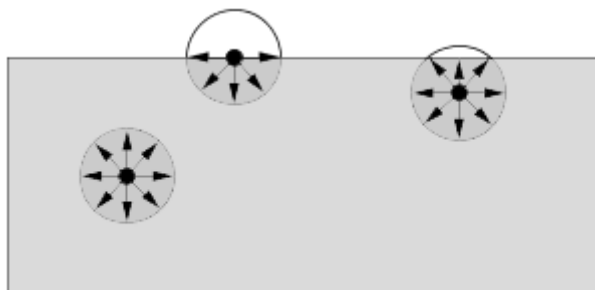
Vlastnosti povrchu kapaliny

Vlastnosti povrchu kapaliny a jeho fyzikální vlastnosti jsou odlišné, než vlastnosti uvnitř kapaliny. V dalším se budeme zabývat vlastnostmi molekul tvořící povrch kapaliny a důsledky z toho vyplývající.

Povrchová vrstva kapaliny

Volný povrch kapaliny se chová obdobně jako pružná tenká blána. Její existenci lze vysvětlit na základě kohesních sil, kterými na sebe molekuly vzájemně působí. Kohesní síly však působí jen do vzdálenosti řádově 10^{-9} m, což je poloměr sféry molekulárního působení.

Uvažujme molekulu, která leží pod rovinným povrchem kapaliny hlouběji, než je poloměr ρ jejího molekulárního působení. Tato molekula působí jen na molekuly nacházející se uvnitř sféry, a naopak podléhá působení stejných molekul. Protože celkové působení přitažlivých sil molekul uvnitř sféry je vlivem jejich izotropního rozdělení nulové, nepůsobí na uvažovanou molekulu žádná výsledná síla. Jiná situace je v případě, když vzdálenost molekuly od povrchu kapaliny je menší než poloměr sféry molekulárního působení (obr. 61).



Obr. 61 Povrchová vrstva kapaliny

(http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=605)

V tomto případě není výslednice sil působících na molekulu nulová. Síly rovnoběžné s povrchem se sice ruší, ale svislé síly dávají výslednici, která má směr kolmý k povrchu kapaliny a je orientována dovnitř kapaliny. Je to způsobeno tím, že vliv molekuly kapaliny v objemu V_1 kulové úseče není kompenzován stejnorodými molekulami, ale pouze molekulami páry nebo vzduchu v objemu V_2 nad kapalinou. Tato síla působí na každou molekulu, která se nachází ve vrstvě o hloubce ρ pod povrchem kapaliny a je tím větší, čím se molekula nachází blíže povrchu kapaliny. Výsledek je ten, že všechny molekuly v povrchové vrstvě o hloubce 10^{-9} m působí na celou kapalinu tlakem, který nazýváme **kohesní tlak**.

Kohesní tlak nelze přímo měřit, lze jej teoreticky vypočítat. Pro vodu byla určena hodnota 10^9 Pa, což je tlak překvapivě veliký. Kohesním tlakem si vysvětlujeme malou stlačitelnost kapalin, protože vnější tlaky, kterými na kapalinu působíme, jsou zanedbatelné ve srovnání s kohesním tlakem.

Povrchová vrstva má tloušťku řádově 10^{-9} m a její fyzikální vlastnosti jsou jiné, než vlastnosti uvnitř kapaliny. Povrchová vrstva se chová jako pružná blána, která má větší soudržnost než ostatní vrstvy kapaliny. Nepůsobí-li na kapalinu vnější síly, pak kapalina zaujme takový tvar, kdy molekulový tlak je všude kolmý na povrch kapaliny, tedy kapalina zaujme (je-li v malém množství) kulový tvar. Při větších množstvích převládá tíhové působení. Povrch kapaliny ve větší nádobě je rovinný s výjimkou oblasti styku kapaliny se stěnami nádoby.

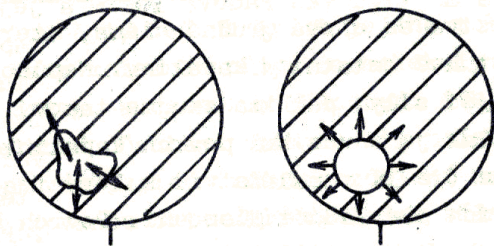
Povrchové napětí

Jak bylo řečeno, složky molekulových sil jsou kolmé k povrchu kapaliny a vyvolávají kohesní tlak. Naopak molekulové síly rovnoběžné s povrchem kapaliny vyvolávají snahu kapaliny změnit svůj povrch. Tyto síly vyvolávají povrchové napětí kapaliny. Pro kvantitativní popis užíváme síly, která působí na jednotkovou délku okraje povrchu kapaliny, je kolmá k této délce a leží v rovině povrchu kapaliny (u zakřivených povrchů ve směru tečny k povrchu). Na element délky okraje povrchu kapaliny dl pak působí povrchová síla dF . Podíl

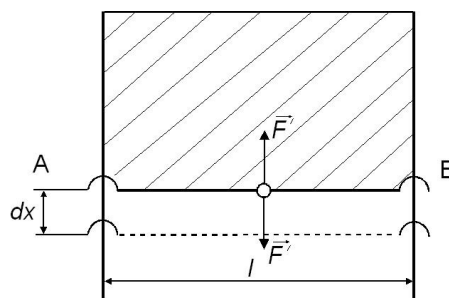
$$\sigma = \frac{dF}{dl} \quad (8.10)$$

je povrchové napětí kapaliny. Jednotkou je $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Povrchové síly se projevují zřetelně např. při pokusech s mýdlovými blánami. Položíme-li na blánu v kovovém rámečku smyčku z nitě, pak podrží svůj tvar, neboť síly působící z každé strany nitě jsou stejné a jejich účinek se ruší. Propíchneme-li však blánu uvnitř smyčky, síly uvnitř zaniknou a vnější síly, které jsou v každém bodě kolmé ke smyčce, ji vypnou do kruhového tvaru. (obr. 62).



Obr. 62 Vliv vnějších sil



Obr. 63 Povrchové napětí

Povrchová blána kapaliny obsahuje vlivem povrchového napětí určitou povrchovou energii. Souvislost povrchového napětí s povrchovou energií lze kvantitativně zkoumat na mýdlové bláně vytvořené v drátěném rámečku obdélníkového tvaru s jednou posuvnou stranou AB (obr. 63).

Mýdlová blána má snahu zaujmout vlivem povrchového napětí co nejmenší povrch. Aby pohyblivá strana rámečku AB o délce l nezměnila svoji polohu, je na ni třeba působit silou F . Tato síla je v rovnováze se silou F' blány, která má však dva povrchy. Celková síla, kterou působí na stranu AB oba povrchy blány je

$$F' = F = 2\sigma l. \quad (8.11)$$

Posuneme-li stranu AB o délku dx ve směru síly F , vykoná síla práci

$$dA = Fdx = 2\sigma ldx \quad (8.12)$$

a povrch blány se přitom zvětší na obou stranách o hodnotu

$$dS = 2ldx. \quad (8.13)$$

Práce vykonaná silou F se projeví jako zvětšení energie povrchové blány o hodnotu dW . Tedy pro plošnou energii povrchu blány máme

$$dW = dA = 2\sigma ldx = \sigma dS \quad (8.14)$$

Výraz

$$\sigma = \frac{dW}{dS} \quad (8.15)$$

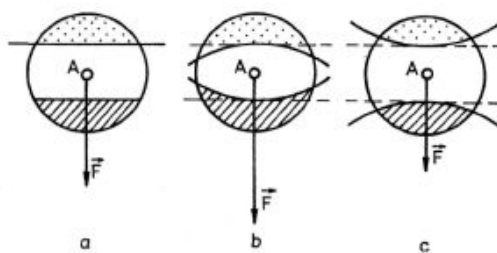
je pak plošná hustota energie, zvaná také *kapilární konstanta*. Její jednotka je $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$. Protože však $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ je plošná hustota energie rovna povrchovému napětí.

Ze vztahu (8.14) je zřejmé, že pro danou hodnotu povrchového napětí ($\sigma = \text{konst.}$) je plošná energie povrchu úměrná jeho plošnému obsahu. Nepůsobí-li vnější síly, pak kapalina zaujme takový tvar, při němž má nejmenší povrchovou energii a tedy také nejmenší povrch.

Protože povrch kapaliny vytváří rozhraní mezi kapalinou a jiným prostředím, nezávisí vlastnosti povrchové vrstvy jen na samotné kapalině, ale také na sousedním prostředí. Jedině v případě, kdy je nad kapalinou plyn. Který s kapalinou nereaguje, pak povrchové napětí kapaliny nezávisí na vlastnostech plynu. Povrchové napětí je závislé na teplotě, s rostoucí teplotou klesá.

Tlak pod zakřiveným povrchem kapaliny

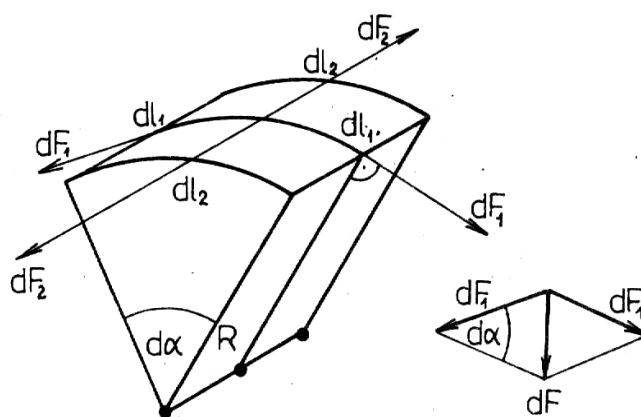
Při zakřiveném povrchu kapaliny je působení povrchové vrstvy na kapalinu jiné než v případě rovinného povrchu. Ukažme to na molekule, která je ve stejné hloubce pod povrchem kapaliny a) rovinným, b) vypuklým, c) vydutým (obr. 64).



Obr. 64 Zakřivený povrch kapaliny

Vyšrafovaná část sféry molekulárního působení představuje tu část objemu vyplněného molekulami kapaliny, jejichž silové působení je kompenzováno pouze stejnorodými molekulami vzduchu a páry, které jsou ve stejném objemu nad kapalinou. Vzhledem k tomu, že v případě b) je tento objem větší než u povrchu rovinného a v případě c) menší, je výslednice molekulových sil u vypuklého povrchu větší a u vydutého povrchu menší ve srovnání s povrchem rovinným. Tento dodatkový tlak, který je způsoben zakřivením povrchu, se nazývá kapilární tlak, který se ke kohesnímu tlaku při vypuklém povrchu přičítá a při vydutém povrchu odečítá.

Uurčíme kapilární tlak pro válcový povrch kapaliny s povrchovým napětím σ_0 . Uvažujme povrchové síly, které působí na element válcové plochy o rozměrech dl_1 a dl_2 (obr. 65).



Obr. 65 Řez válcovou plochou

Síly $dF_2 = \sigma dl_2$ jsou stejně velké, opačně orientované a jejich výslednice je rovna nule. Síly $dF_1 = \sigma dl_1$ svírají úhel $d\alpha$. Jejich výslednice je kolmá k povrchu kapaliny a má velikost

$$dF = \sigma dl_1 \sin d\alpha. \quad (8.16)$$

Vzhledem k tomu, že $d\alpha$ je velmi malý, je $\sin d\alpha = d\alpha$ a $dF = \sigma dl_1 d\alpha$. Z obr. 65 plyne

$$dl_2 = R d\alpha, \quad (8.17)$$

kde R je poloměr křivosti válcové plochy.

Tedy

$$dF = \frac{\sigma dl_1 dl_2}{R} = \frac{\sigma dS}{R} \quad (8.18)$$

a kapilární tlak

$$p = \frac{dF}{dS} = \frac{\sigma}{R}. \quad (8.19)$$

V případě libovolně zakřiveného povrchu je možné vést v každém jeho bodě dva k sobě kolmé normálové řezy a to tak, aby poloměr křivosti R_1 jednoho řezu byl nejmenší a poloměr křivosti R_2 druhého řezu největší ze všech možných normálových řezů vedených bodem A (obr. 66).

Pak podle předchozí úvahy je kapilární tlak vyvolaný zakřivením o poloměru R_1 dán

$$p_1 = \frac{\sigma}{R_1} \text{ a tlak vyvolaný křivostí s poloměrem křivosti } R_2 \text{ je}$$

$$p_2 = \frac{\sigma}{R_2}. \text{ Výsledný kapilární tlak je pak dán součtem obou tlaků}$$

p_1 a p_2 , tedy

$$p = p_1 + p_2 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (8.20)$$

Tento vztah odvodil Laplace.

Má-li povrch kapaliny tvar kulového vrchlíku o poloměru R , pak $R_1 = R_2 = R$ a kapilární tlak je dán

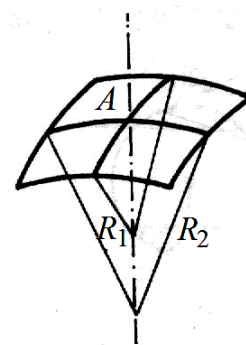
$$p = \frac{2\sigma}{R}. \quad (8.21)$$

Pro mýdlovou bublinu, která má vnější a vnitřní povrch, je kapilární tlak dvojnásobný

$$p = \frac{4\sigma}{R}. \quad (8.22)$$

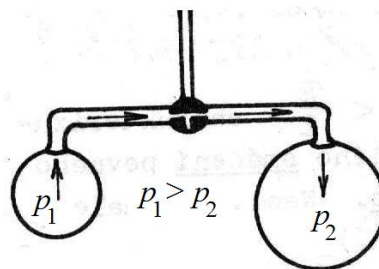
Pro rovinný povrch je $R_1 = R_2 \rightarrow \infty$ a kapilární tlak je roven nule. Zde neexistuje dodatkový kapilární tlak a působí zde jen tlak kohesí.

Ze vztahu (8.19) je zřejmé, že kapilární tlak je nepřímo úměrný poloměru křivosti plochy. Lze to ukázat pokusem znázorněným na obr. 67.



Obr. 66 Normálové řezy

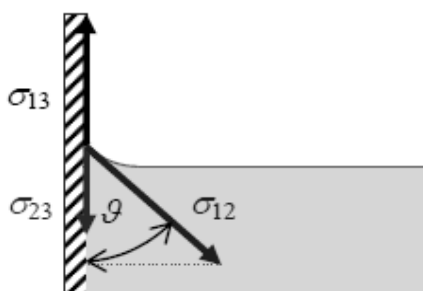
Vyfoukneme-li pomocí trojcestného kohoutu na koncích trubice dvě nestejně velké mýdlové bubliny, pak při propojení obou bublin bude podle (8.22) proudit vzduch z míst většího tlaku do míst tlaku menšího, tedy z menší bubliny do větší. Menší bublina se bude zmenšovat, větší zvětšovat.



Obr. 67 Demonstrace kapilárního tlaku

Jevy na rozhraní tří prostředí

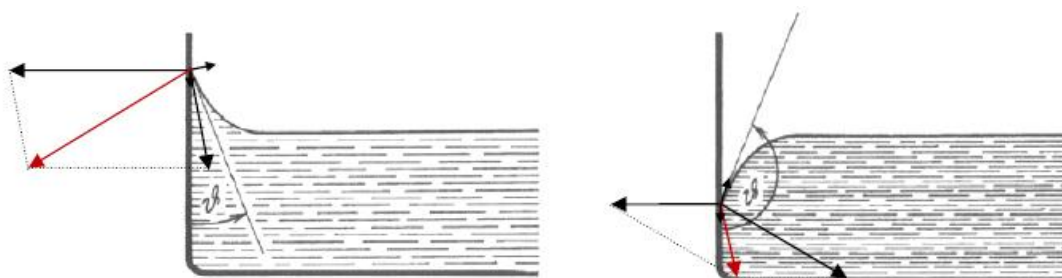
Kapalina v nádobě představuje styk tří prostředí – kapaliny, vzduchu nebo páry, stěny nádoby (pevná látka) (obr. 68).



Obr. 68 Rozhraní tří prostředí (<http://imhfyzikafbi.wz.cz/prednaskyAFpdf/kapilarita.pdf>)

V bodě A se pak stýkají tři povrchové vrstvy: vrstva kapalina – pevná látka, vzduch – pevná látka, vzduch – kapalina. Působí zde tedy také tři povrchová napětí: σ_{12} – mezi vzduchem a kapalinou, σ_{13} – mezi vzduchem a pevnou látkou, σ_{23} – mezi kapalinou a pevnou látkou. Uvedená tři napětí nejsou obecně v rovnováze. Vzhledem k tomu, že při stěně nádoby (pevná látka) se molekuly mohou pohybovat jen podél ní, rovnováha nastane tehdy, když složky povrchových napětí rovnoběžných se stěnou se budou vzájemně kompenzovat. Mohou nastat tyto případy:

- a) Je-li $\sigma_{13} > \sigma_{23}$, posunou se molekuly kapaliny po stěně nádoby směrem vzhůru a povrch kapaliny svírá se stěnou nádoby úhel δ , tzv. krajní úhel (obr. 69).



Obr. 69, 70 Krajní úhly (<http://imhfyzikafbi.wz.cz/prednaskyAFpdf/kapilarita.pdf>)

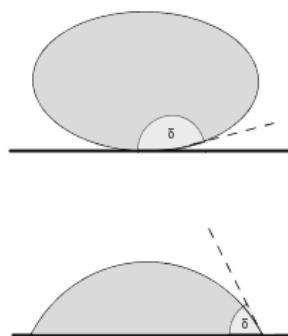
Pro podmínku rovnováhy platí

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \delta. \quad (8.23)$$

Pro hodnotu krajního úhlu $0 < \delta < \pi/2$ charakterizuje nerovnost (8.23) případ dokonalého smáčení pevného tělesa kapalinou a nastává elevace. Např. dokonale smáčí čistý povrch skla voda nebo líh.

b) Je-li $\sigma_{23} > \sigma_{13}$, posunou se molekuly po stěně nádoby směrem dolů (obr. 70). Podmínka rovnováhy je opět dána vztahem (8.23). Kapalina však svírá se stěnou nádoby tupý úhel a pro hodnotu $\pi/2 < \delta < \pi$ nastává případ, kdy kapaliny nesmáčí pevné těleso, jde o depresi (např. sklo-rtuť).

V případě kapky kapaliny na povrchu pevného tělesa nastává obdobná situace (obr. 71 – rtuť a voda na skle).

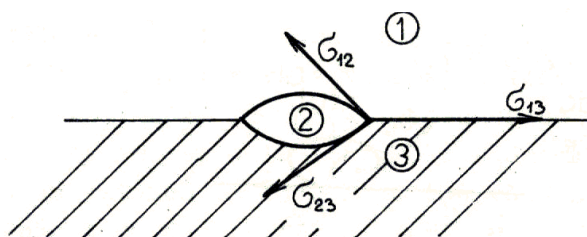


Obr. 71 Kapka kapaliny na pevném povrchu

Pro rovnováhu platí $\sigma_{13} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \delta$. Je-li $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$ ($\delta = 0$), kapka se roztéká po povrchu pevné látky, až se vytvoří monomolekulární vrstva. Jde o dokonalé smáčení pevného tělesa kapalinou. Je-li úhel δ ostrý, pak jde o tzv. nedokonalé smáčení; je-li úhel δ tupý, napětí σ_{23} a průmět napětí $\sigma_{12} \cos \delta$ mají snahu dát kapce kulový tvar. Pro rovnováhu platí $\sigma_{13} < \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \delta$. Krajní případ může nastat pro malé kapičky rtuti, kdy $\delta = \pi$ a $\cos \pi = -1$.

Krajní úhel závisí jen na jakosti tří prostředí, které se stýkají, a má pro tato prostředí vždy stejnou hodnotu. Pro vodu, vzduch a sklo je $\delta = 8^\circ$; pro rtuť, vzduch a sklo je $\delta = 128^\circ$.

Zkoumejme ještě kapku kapaliny na povrchu jiné kapaliny, které se spolu nemísí (např. kapka oleje na vodě). Zde vznikají rovněž tři povrchové vrstvy a tři povrchová napětí, která se skládají (obr. 72).



Obr. 72 Kapka kapaliny na povrchu jiné kapaliny

Složka σ_{13} se snaží kapku roztáhnout a zmenšit povrch kapaliny (3), naopak složky σ_{12} , σ_{23} mají snahu kapku stáhnout a zmenšit její celkový povrch. Aby kapka udržela svůj tvar, musí být splněna podmínka

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}. \quad (8.24)$$

Platí-li $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$ kapka se roztáhne po povrchu kapaliny a vytvoří na povrchu kapaliny (3) tenkou až monomolekulární vrstvu.

Kapilarita

Se smáčivostí kapaliny velmi úzce souvisí tzv. kapilární jevy. Ponoříme-li trubičku o velmi malém průřezu, tzv. kapiláru, do kapaliny, pak při styku kapaliny s pevným tělesem dojde k zakřivení povrchu kapaliny. V kapiláře vznikne meniskus, který lze pokládat za část kulové plochy s poloměrem R . Při ponoření kapiláry do kapaliny, která nesmáčí stěny kapiláry, projeví se v ní pokles kapaliny a meniskus je vypuklý (obr. 73a). Smáčí-li kapalina povrch kapiláry, vystoupí kapalina v kapiláře do určité výše a meniskus je dutý (obr. 73b).

Vzhledem k tomu, že při zakřiveném povrchu kapaliny vzniká kapilární tlak, mohou nastat dva případy: V případě nesmáčející kapaliny je kapilární tlak kladný a způsobí zvýšení tlaku v kapalině. Kapalina v kapiláře poklesne níže, než je hladina okolní kapaliny. Dochází k tzv. kapilární depresi. V případě smáčející kapaliny je kapilární tlak záporný a způsobí snížení tlaku v kapalině. Kapalina v kapiláře vystoupí výše než je hladina okolní kapaliny a dojde k tzv. kapilární elevaci. Kapalina v kapiláře vystoupí do takové výšky h , v níž je hydrostatický tlak kapalinového sloupce v rovnováze s kapilárním tlakem daným vztahem (8.21). Tedy

$$\frac{2\sigma}{R} = h\rho g, \quad (8.25)$$

kde ρ je hustota kapaliny, R poloměr křivosti menisku, g tíhové zrychlení. Odtud

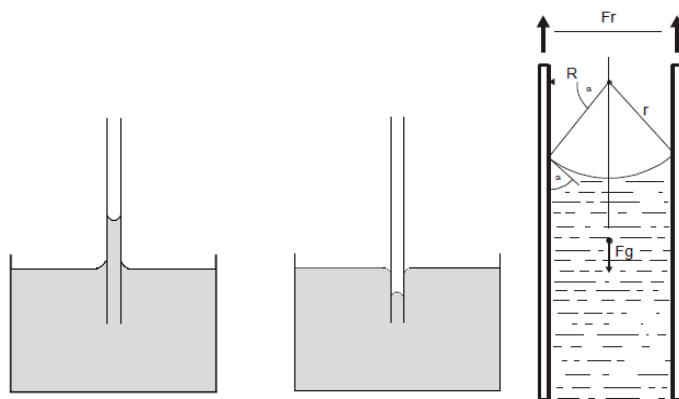
$$h = \frac{2\sigma}{R\rho g}. \quad (8.26)$$

Z obr. 73c plyne $R = \frac{r}{\cos \delta}$ a tedy pro výšku výstupu je

$$h = \frac{2\sigma \cos \delta}{r\rho g}. \quad (8.27)$$

Je zřejmé, výška výstupu kapaliny je nepřímo úměrná poloměru kapiláry r . Protože však povrchové napětí kapaliny je závislé na teplotě a s rostoucí teplotou klesá rychleji než hustota kapaliny, zmenšuje se také v závislosti na teplotě kapilární elevace resp. deprese.

Kapilarita hraje v přírodě, ve vědě i technice důležitou úlohu (vnikání vody z půdy do kořenů rostlin, oddělování rudy od horniny, tzv. flotace atd.).



Obr. 73 Kapilární elevace a deprese

Objemové vlastnosti kapalin

Vzhledem k uvedené molekulární struktuře kapaliny se zde projevují síly vzájemného působení molekul daleko více než v plynech. Vnitřní molekulová tlak van der Waalsův – čili kohesní tlak $p' = a/V^2$ je velmi vysoký (pro vodu 10^9 Pa). Vnější tlaky ve srovnání s touto hodnotou jsou zanedbatelně malé, a proto van der Waalsova rovnice (6.1) přejde pro kapaliny v jednoduchý tvar

$$\frac{a(V_m - b)}{V_m^2} = RT, \quad (8.28)$$

kde a , b jsou van der Waalsovy konstanty.

Velká hodnota kohesního tlaku vysvětluje malou stlačitelnost kapalin. Dále je třeba si uvědomit, že v rovnovážném stavu neexistují v kapalině tečná napětí, kapalina vlivem působení vnějších tečných sil okamžitě mění tvar, a tedy modul pružnosti ve smyku je rovný nule. Protože zde neexistují síly pružnosti, nemohou se v kapalině šířit příčné mechanické vlny, které jsou těmito silami podmíněny, ale jen vlny podélné.

Stlačitelnost kapalin

Vysokým kohesním tlakem vysvětlujeme velmi malou stlačitelnost kapalin. Tlaky řádově ($10^6 - 10^7$) Pa nezpůsobí prakticky změnu objemu kapaliny. Při působení vnějšího tlaku na kapalinu je tlaková síla vždy kolmá k povrchu kapaliny a ve všech místech kapaliny stejná.

Změna objemu kapaliny dV při zvýšení vnějšího tlaku o dp je dána

$$dV = -\gamma V dp, \quad (8.29)$$

kde γ je koeficient stlačitelnosti kapaliny. Koeficient stlačitelnosti kapaliny je dán

$$\gamma = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp},$$

kde $-dV$ udává zmenšení původního objemu při zvýšení tlaku o dp . Koeficient γ závisí na tlaku, ale pro malé tlakové intervaly jej můžeme považovat za konstantní. Pro většinu kapalin má hodnotu 10^{-10} až 10^{-11} Pa $^{-1}$ a s rostoucím tlakem se zmenšuje. Koeficient γ závisí také na teplotě, se vzrůstající teplotou roste. Jeho převrácená hodnota

$$K = \frac{1}{\gamma} \quad (8.30)$$

se nazývá modul objemové pružnosti kapaliny. Jednotka je Pa.

Stlačitelnost kapalin je pro různé kapaliny různá, je však větší než stlačitelnost kovů. Kapaliny jsou látky dokonale pružné, neexistuje zde trvalá deformace.

Teplotní roztažnost kapalin

Kapaliny mění s teplotou svůj objem, a to méně než plyny a více než pevné látky. Pro malé teplotní rozdíly platí vztah

$$V = V_0(1 + \beta' t) \quad (8.31)$$

kde β' je koeficient objemové roztažnosti kapaliny. Obecně však závislost objemu kapaliny na vzrůstu teploty není lineární a je nutné užít empirických složitějších vztahů, které mají obvykle tvar

$$V = V_0(1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \dots), \quad (8.32)$$

kde $A, B, C \dots$ jsou konstanty, které je nutno určit měřením.

Číselné hodnoty koeficientu β' ve vztahu (8.31) závisí jednak na druhu kapaliny, jednak na teplotě a tlaku. S rostoucí teplotou se prudce zvětšuje a s tlakem prudce zmenšuje. Souvisí to s tím, že se vzrůstající teplotou se zvětšuje kmitavý pohyb molekul kapaliny, následkem čehož se zeslabují přitažlivé síly mezi molekulami a zvětšuje se jejich střední vzdálenost, což způsobí zvětšení objemu kapaliny. Většina kapalin se vzrůstající teplotou zvětšuje svůj objem a zmenšuje svou hustotu.

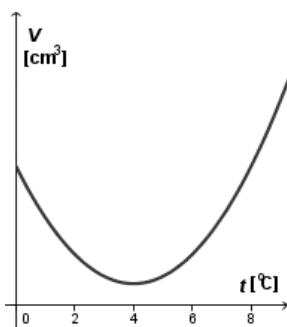
Další charakteristickou veličinou pro kapaliny je tepelná kapacita, resp. molární tepelná kapacita. Molární tepelná kapacita závisí na molekulární hmotnosti a na struktuře molekul. Kapaliny s větší molekulovou hmotností mají také větší molární tepelné kapacity. Molární tepelné kapacity kapalin vzrůstají se zvětšováním počtu stupňů volnosti molekul, který je větší pro složitější molekuly.

Molární tepelná kapacita dále závisí na teplotě a to tak, že pro většinu kapalin s rostoucí teplotou vzrůstá. Např. molární tepelná kapacita organických kapalin závisí lineárně na teplotě; molární tepelná kapacita rtuti naopak s rostoucí teplotou klesá.

Obdobně jako v plynech rozlišujeme pro kapaliny molární tepelnou kapacitu při stálém tlaku C_p a molární tepelnou kapacitu při stálém objemu C_v . jejich rozdíl $C_p - C_v$ se však nerovná R , ale má menší hodnotu závislou na koeficientu β' . V důsledku toho také poměr $\frac{C_p}{C_v}$ je v kapalinách blízký jedničce.

Anomálie vody

Nejdůležitější kapalinou, která projevuje odchylky, je voda. Jde o tzv. anomálii vody, která se projevuje tím, že v intervalu teplot $(0 - 3,98)^\circ\text{C}$ má anomální teplotní roztažnost. Ohříváme-li vodu v tomto teplotním intervalu, zmenšuje svůj objem a při $3,98^\circ\text{C}$ má největší hustotu (obr. 74).



Obr. 74 Anomálie vody

(http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=607)

Při této teplotě je $\beta' = 0$. Teplota, při které má voda maximální hustotu, je závislá na tlaku. Se zvyšováním tlaku se snižuje podle vztahu

$$t_{\rho_{\max}} [^{\circ}\text{C}] = 3,98 - 2,25 \cdot 10^{-7} (p - 10^5), \quad (8.33)$$

kde p je tlak v Pa.

Příčinou anomálie vody je její složení z různých molekul, a to H_2O , $2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$. Relativní množství těchto molekul se mění s teplotou a tlakem. Při teplotě $3,98^{\circ}\text{C}$ je vzájemný poměr uvedených molekul takový, že mají nejmenší molární objem. Také hodnota molární tepelné kapacity se vzrůstající teplotou nejdříve klesá, má minimum při $3,98^{\circ}\text{C}$ a pak roste.

Anomálie vody má velký význam v přírodě. Vzhledem k tomu, že led má menší hustotu než voda, způsobuje anomálie vody při jejím ochlazování přirozenou cirkulaci. Např. v rybníce klesají povrchové vrstvy vody ke dnu a jsou vyměněny vrstvami spodními, které při vyšší teplotě mají menší hustotu. Ochlazená voda pod hodnotu $3,98^{\circ}\text{C}$ je však lehčí, neklesá ke dnu, zamrzá, spodní vrstvy vody však mohou mít teplotu od 0°C – $3,98^{\circ}\text{C}$.

Literatura:

Svoboda, E., Bakule, R. *Molekulová fyzika*. Academia Praha, 1992.

Feynman R. P. a kol. *Feynmanovy přednášky z fyziky I*. Fragment, Praha, 2000.

Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. *Fyzika – část 2*. VUT Brno–VUTIAM–PROMETHEUS, 2000.

Holubová, R. *Molekulová fyzika a termodynamika*. (available online at <http://exfyz.upol.cz/didaktika/ourst.html>).

Kolesnikov, V. *Molekulová fyzika a termodynamika*. UP Olomouc, 1999.

http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_2%20Fazove%20prechody.pdf

http://fikus.omska.cz/~bojkovsm/termodynamika/zakladni_pojmy.html

<http://www.realisticky.cz/ucebnice/>

<http://cz.wikipedia.org/wiki/>