

40 TEPELNÉ VLASTNOSTI

Molová tepla látek, fonony

Teplotní roztažnost látek

Šíření tepla - tepelná vodivost látek

Fázové přechody

Reálné plyny

Ve 14. kapitole jsme v rámci části týkající se tepelného pohybu probrali základní veličiny charakterizující tento pohyb a důsledky z něho vyplývající, avšak zatím bez zřetele na konkrétní strukturu látky. Nyní si všimneme jednak některých dalších tepelných vlastností látek souvisejících např. s přenosem tepla a to, jak se jednotlivé tepelné a teplotní charakteristiky modifikují, jestliže místo ideálního prostředí (ideálního plynu) uvážíme reálné látky, tj. reálné plyny, kapaliny a pevné látky.

40.1 Molová tepla látek, fonony

Důležitou charakteristikou procesu výměny tepla mezi látkami je měrné teplo, resp. molové teplo. S přihlédnutím na to, že při změně teploty látky se obecně mění i její objem a tlak, je potřebné rozlišovat dvojí měrná, resp. molová tepla: při stálém tlaku a při stálém objemu. Jelikož měrná tepla můžeme pomocí molových tepel lehce vypočítat, budeme se v dalším zabývat jen molovými tepley. Nejdůležitější s tím související poznatky přinášejí věty 40.1 až 40.4.

40.1

Ekvipartiční teorém: Na každý stupeň volnosti částice připadá střední hodnota tepelné energie

$$W_s = \frac{1}{2} kT. \quad (40.1)$$

40.2

Molové teplo při stálém objemu C_v , molové teplo při stálém tlaku C_p a Poissonova konstanta plynů κ jsou určeny vztahy

$$C_v = \frac{s}{2} R, \quad (40.2)$$

Vyjádření molových tepel plynů a částečně i pevných látek nám umožňuje tzv. ekvipartiční teorém formulovaný větou 40.1. Spočívá na zavedení pojmu tzv. stupně volnosti. Určuje ho nezávislá souřadnice potřebná k popisu částice. Počet stupňů volnosti je potom určen počtem nezávislých souřadnic úplně popisujících pohyb částice. Volná částice má podle toho 3 stupně volnosti. Pohyb dvojatomové molekuly je v obecnosti určen 6 souřadnicemi, avšak jestliže se vzdálenost mezi jejími atomy nemění, redukuje se tento počet na 5 (mezi šesti souřadnicemi existuje jeden vztah vyjadřující stálost vzájemné polohy atomů). Analogicky můžeme lehce ukázat, že troj- a víceatomové molekuly mají 6 stupňů volnosti (obr. 40.1). Jestliže však částice vykonává kmitavý pohyb kolem rovnovážné polohy v

$$C_p = \frac{s+2}{2}R, \quad (40.3)$$

$$\kappa = \frac{s+2}{s}, \quad (40.4)$$

kde s je počet stupňů volnosti molekuly plynu a R je obecná plynová konstanta.

40.3

Dulonovo - Petitovo pravidlo: Molové teplo pavných látek je přibližně

$$C_V = 3R \doteq 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (40.5)$$

40.4

Teplotní závislost molového tepla pevných látek vysvětluje Einsteinova, resp. Debyeova teorie, podle které Dulonovo - Petitovo pravidlo platí jen pro teploty vyšší než teplota

$$T_d = \frac{h\nu_m}{k}, \quad (40.6)$$

kde ν je maximální kmitočet kmitů v pevné látce. teplota T_d se nazývá Debyeova teplota.

40.5

Fonony jsou kvazičástice o energii $W = \hbar\omega$ a hybnosti $p = \hbar\omega/v$, kde ω je úhlový kmitočet a k fázová rychlost vlnění v "systému oscilátorů". Představují kvanta energie, o které se může měnit energie hypoteticky navzájem nezávislých oscilátorů nahrazujících systém reálných

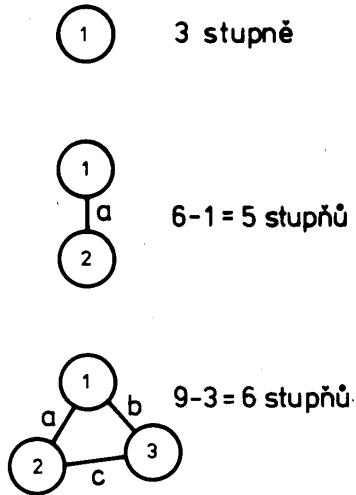
prostoru, je její pohyb určen 3 souřadnicemi polohy a 3 složkami hybnosti, proto má obecně rovněž 6 stupňů volnosti.

Vztah (14.6) můžeme potom interpretovat i tak, že na každý ze tří stupňů volnosti volné částice připadá energie $kT/2$. Částice přítomné v jednom molu plynu tedy mají energii $U = N_A s k T / 2$, kde N_A je Avogardovo číslo a s je počet stupňů volnosti částice plynu, takže příslušné molové teplo při stálém objemu je $C_V = (dU/dT)_V = N_A s k / 2 = sR / 2$, což je vztah (40.2). Další dva vztahy dostaneme lehce na základě Mayerovy rovnice $C_p = C_V + R$ a definice Poissonovy konstanty $\kappa = C_p / C_V$. Podle těchto výsledků by tedy Poissonova konstanta jednoatomových plynů měla být 1,67, dvojeatomových 1,40, troj a víceatomových 1,33. Tabulka ukazuje, že souhlas s naměřenými hodnotami je velmi dobrý.

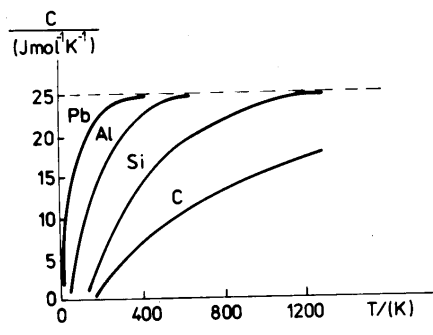
Chceme-li rozšířit výpočet měrných tepel i na pevné látky, musíme zvážit, že v nich vykonávají atomy kmitavý pohyb kolem rovnovážných poloh a vyznačují se proto nejen kinetickou, ale i potenciální energií. V poznámce (v závěru článku 29.2) jsme dokázali, že střední energie takových oscilátorů je $3kT$. Ke stejnému výsledku dojdeme i na základě ekvipartičního teorému jestliže uvážíme, že takový oscilátor má jak jsme výše uvedli, šest stupňů volnosti. Jeho střední energie je proto $W_s = 6kT/2 = 3kT$ a střední hodnota energie částic přítomných v jednom molu látky je $U = N_A 3kT = 3RT$, takže molové teplo pevné látky je $C_V = (dU/dT)_V = 3R$ skutečně určeno Dulonovým - Petitovým pravidlem (věta 40.2). Tento zákon však dobře vystihuje poměry jen při vysokých teplotách, jak vyplývá z obr. 40.2. Při nízkých teplotách molová tepla všech látek klesají k nule.

Uvedený nesoulad částečně odstranil

vzájemně vázaných oscilátorů (atomů) pevné látky.



Obr. 40.1 Počet stupňů volnosti molekul s různým počtem atomů



Obr. 40.2 Závislost měrného tepla některých pevných látek na teplotě

Einstein tím, že nahradil klasické oscilátory kvantovými. Již při odvození zákonů záření černého tělesa (ve článku 29.2) jsme viděli, že úsilí uplatnit vztah $W_s = kT$ pro střední energii v přímce kmitajícího oscilátoru na celý interval teplot vedlo k rozporu se skutečností. Správný výsledek se docílil tak, že se za střední hodnotu energie takového oscilátoru vzala hodnota

$$W_s = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (40.7)$$

Jelikož každý v prostoru kmitající oscilátor je ekvivalentní třem oscilátorům kmitajícím ve třech na sobě kolmých přímkách, je celková energie jednoho molu pevné látky vyjádřena vztahem

$$U = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (40.8)$$

z čeho vyplývá pro molové teplo vztah

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (40.9)$$

Tento vztah dává pro vysoké teploty, při kterých je $kT \gg h\nu$ a při kterých můžeme proto použít aproximaci $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$, skutečně Dulongovo - Petitovo pravidlo a pro velmi nízké teploty hodnotu $C_V \rightarrow 0$, avšak sklon křivky se v této oblasti ještě vždy odchyloval od naměřené závislosti.

Nedostatek Einsteinovy teorie je zřejmý: pevnou látku Einstein považoval za soustavu nezávislých harmonických (i když kvantových) oscilátorů kmitajících stejnými frekvencemi. Již při

zkoumání pohybu kmitajícího řetězce jsme viděli, že v tomto procesu se může vyskytnout tolik diskretních a vzájemně odlišných kmitočtů, kolik částic tvoří řetězec. Soustavu vázaných oscilátorů nemůžeme proto nahradit souborem stejně kmitajících nezávislých harmonických oscilátorů. V tomto smyslu zdokonalil Einsteinovu teorii Debye. Jeho teorii se do fyziky pevných látek dostal velmi užitečný pojem - fonon. Objasníme si jeho smysl na příkladě kmitajícího lineárního řetězce.

Podle výsledku (23.42) můžeme pohyb částic řetězce tvořeného L částicemi vyjádřit funkcí

$$y_n = \sum_{i=1}^L [A_i e^{-j(\omega_i t - q_i n a)} + B_i e^{j(\omega_i t - q_i n a)}], \quad (40.10)$$

kde ω_i jsou dovolené úhlové kmitočty určené disperzním vztahem (23.39), q_i je parametr určený podmínkou $q_i = 2i\pi/La$, přičemž $i = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L/2$.

Celková energie systému se skládá z kinetické a potenciální energie jednotlivých částic. Aby nebyl výpočet příliš zdouhavý, uvážíme, že celková energie každého oscilátoru je určena např. jen kinetickou energií v místě s nulovou potenciální energií, tj. ve stavech pro které podle vztahu (40.10) platí rovnice ($y_n = 0$)

$$\sum_{i=1}^L A_i e^{-j(\omega_i t - q_i n a)} = - \sum_{i=1}^L B_i e^{j(\omega_i t - q_i n a)} \quad (40.11)$$

Dále při výpočtu využijeme z matematiky známou poučku

$$\sum_{n \neq m}^{\infty} e^{jnx} e^{jmx} = 0. \quad (40.12)$$

Jestliže ještě pro zkrácení zápisu označíme $A_i^* = A_i e^{-j\omega_i t}$ a $B_i^* = B_i e^{+j\omega_i t}$, můžeme psát

$$U = \frac{1}{2} m \sum_{n=1}^L \left(\frac{dy_n}{dt} \right)_{y_n=0}^2 = - \frac{1}{2} m \sum_{n=1}^L \sum_i \omega_i^2 (A_i^* e^{jq_i n a} - B_i^* e^{-jq_i n a})^2.$$

Na základě podmínek (40.11) a (40.12) můžeme však tuto sumu rozepsat takto

$$\begin{aligned} U &= - \frac{1}{2} m \sum_n (2 \sum_i \omega_i A_i^* e^{jq_i n a})^2 = - 2m \sum_n (\sum_i \omega_i A_i^* e^{jq_i n a} \sum_i \omega_i A_i^* e^{jq_i n a}) = \\ &= 2m \sum_m \sum_i \omega_i^2 A_i B_i = 2mL \sum_i \omega_i^2 A_i B_i, \end{aligned}$$

takže celková potenciální energie systému oscilátorů je

$$U = 2m \sum_i \omega_i^2 a_i b_i, \quad (40.13)$$

kde jsme zavedli nové charakteristické veličiny $a_i = A_i \sqrt{L}$ a $b_i = B_i \sqrt{L}$. Veličiny a_i a b_i můžeme považovat za souřadnice určující energii systému. Nic nám však nebrání, abychom je zaměnili jinou dvojicí souřadnic, ve kterých energie U bude vyjádřena vhodnějším výrazem. Označíme je záměrně znaky p a x a budeme je definovat těmito transformacemi

$$a_i = \frac{1}{2} \left(x_i + \frac{jp_i}{m\omega_i} \right),$$

$$b_i = \frac{1}{2} \left(x_i - \frac{jp_i}{m\omega_i} \right).$$

Jejich dosazením do vyjádření celkové energie systému (40.13) dostaneme vztah

$$U = \sum_i \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \right). \quad (40.14)$$

Porovnáním tohoto vztahu s vyjádřením celkové energie harmonického oscilátoru zjistíme, že nové souřadnice p_i a x_i mají význam hybností, resp. výchylek fiktivních navzájem nezávislých oscilátorů, které mají tu vlastnost, že podle právě odvozeného vztahu dává součet jejich energií celkovou energii soustavy reálných vzájemně vázaných oscilátorů pevné látky. Podle výsledku z kvantové mechaniky přísluší každému z nich energie $W_i = (n+0,5)\hbar\omega_i$, takže se tedy může měnit jen po kvantech $W_{01} = \hbar\omega_i$, které nazýváme fonony. Můžeme tedy tvrdit, že fonon je kvazičástice s energií odpovídající monochromatické vlně s úhlovým kmitočtem ω_i a podle vztahu (29.2) i hybností $p_i = \hbar\omega_i/v$. Aproximací disperzního vztahu (23.39) pro dlouhé vlny ($\sin(..a/2) \doteq ..a/2$) můžeme dokázat, že rychlost jim odpovídajícím fononům se ztotožní s rychlostí podélných zvukových vln v a tvrdíme, že fonony jsou "kvazičástice", které se v krystale pohybuji (přibližně) rychlostí zvuku.

Debye v teorii molových tepel předpokládal, že počet fononů v intervalu v a $v+dv$, tj počet monochromatických vln v objemové jednotce pevné látky (jakožto kontinua), je vyjádřen stejným vztahem jako počet stojatých elektromagnetických vln v dutině černého tělesa, tj. vztahem (29.22) s ohledem na to, že uvedený vztah přihlíží k polarizaci, děleným ještě dvěma

$$dn_o = n(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \frac{4\pi v^2}{c^3}d\mathbf{v}. \quad (40.15)$$

Jelikož rychlosti příčných a podélných vln nejsou stejné, Debye použil aproximaci

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3}. \quad (40.16)$$

Dále ještě využil poznatek, jehož platnost jsme dokázali pro kmitající řetězec, že totiž počet možných kmitavých stavů se rovnal počtu atomů řetězce. V trojrozměrné mřížce mohou vzniknout dvě příčné a jedna podélná vlna, což se odráží již ve vztahu (40.16), proto počet všech dovolených vln v jednom molu látky musí být $3N$. Z podmínky

$$V_o = \int_0^{v_m} n(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 4\pi V_o c^{\frac{1}{3}} \int_0^{v_m} v^2 d\mathbf{v} = 3N.$$

ve které V_o značí objem jednoho molu a v_m maximální kmitočet, je možné vypočítat maximální kmitočet v_m a pro celkovou energii systému oscilátorů, s přihlédnutím na fakt, že střední energie fotonů je rovněž určená vztahem (40.7), odvodit vztah

$$U = V_o \int_0^{v_m} n(\mathbf{v}) \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\mathbf{v} = \frac{9N}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\mathbf{v}. \quad (40.17)$$

Tento vztah upravený ještě zavedením tzv. Debyeovy teploty definicí (viz. věta 40.16) slouží jako základní vztah pro výpočet molového tepla pevných látek $C_V = dU/dT$, který velmi dobře souhlasí s naměřenými hodnotami.

Poznámka: Bylo by možné namítat, že při výpočtu měrného tepla pevných látek jsme zanedbali elektrony, které, jestliže jsou volné, rovněž disponují energií odpovídající ekviparčnímu teorému. V izolantech a polovodičích je však počet takových elektronů v porovnání s počtem atomů mřížky zanedbatelně malý a v kovech, kde je jich přibližně tolik, jak atomů je jejich příspěvek k měrnému teplu zanedbatelný, protože v důsledku Pauliho principu obsazují dovolené energetické hladiny od nejnižší až po nejvyšší (určenou tzv. Fermiho hladinou) a jen nevelký počet elektronů s nejvyššími energiemi se může zúčastnit i tepelných procesů.

DEBYE Peter Joseph (debaj), 1884-1966, holandský fyzik. Působil na více univerzitách v Evropě, později se usadil v USA. Spektrum jeho vědecké práce bylo velmi široké. Zabýval se difrakcí světla, vypracoval interferenční metodu rentgenové strukturní analýzy vhodné pro práškové a pevné látky (spolu s P.Schererem), vybudoval kvantovou teorii měrného tepla a krystalů a dipólovou teorii tepelné vodivosti krystalů aj. Jeho nemalý vědecký přínos byl oceněn Nobelovou cenou za chemii v roce 1936.

TABULKA

plyn	typ molekuly	α
He	1-atomová	1,66
Ar	1-atomová	1,66
H ₂	2-atomová	1,81
N ₂	2-atomová	1,41
O ₂	2-atomová	1,40
Cl ₂	2-atomová	1,34
CO ₂	3-atomová	1,30
CH ₄	5-atomová	1,32

40.2 Teplotní roztažnost látek

Skutečnost, že všechny látky se se vzrůstem teploty (až na vzácné anomálie) roztahují, se zdá být jednoduchým důsledkem toho, že atomy a molekuly při vyšších teplotách kmitají intenzivněji, tj. s větším kmitočtem a amplitudou. Lehce však ukážeme, že atomy a molekuly kmitají jako lineární oscilátory (jak jsme to udělali v teorii molových tepel v minulém článku). Příčinou teplotní roztažnosti je skutečnost, že reálné atomy a molekuly se obecně nepohybují jako lineární, ale jako nelineární oscilátory. Výsledky vyplývající z této představy jsou obsahem vět 40.6 až 40.9.

40.6

Nelineárnost harmonických oscilátorů se projevuje v tom, že vazebná síla je úměrná i vyšším mocninám výchylky než první mocnině a energie oscilátoru je úměrná i vyšším mocninám amplitudy než druhé. Jestliže v zájmu stručného zápisu příslušné kladné konstanty vhodně označíme, můžeme psát

$$F = -2k_2x + 3k_3x^2 - 4k_4x^3 + \dots \quad (40.18)$$

Lineární harmonický oscilátor je charakterizovaný stejnými výchylkami na obě strany (obr. 40.3), proto střední hodnota výchylek je rovna nule. Kdyby se tedy atomy a molekuly při všech teplotách pohybovaly jako lineární oscilátory, naměřila by látka svůj objem s teplotou. Skutečný průběh závislosti energie kovalentně i iontově, nebo i jinak vázaných atomů se však odlišuje od kvadratické závislosti (obr. 40.3), proto skutečné rozložení amplitud při různých teplotách vypadá tak, jako na obr. 40.4. Reálnější přiblížení skutečnosti je

$$W = k_2 x^2 - k_3 x^3 + k_4 x^4 - \dots \quad (40.19)$$

Pro objasnění teplotní roztažnosti musíme uvážit alespoň prvé dva členy uvedených závislostí.

40.7

Součinitel délkové roztažnosti α definujeme vztahem

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}, \quad (40.20)$$

kde l je délka tělesa ve zkoumaném směru.

40.8

Délkovou teplotní roztažnost látek můžeme v prvním přiblížení aproximovat lineární závislostí

$$l = l_0 [1 + \alpha (T - T')], \quad (40.21)$$

kde l_0 je délka při teplotě T' a α je součinitel délkové roztažnosti.

40.9

Plošnou a objemovou teplotní roztažnost můžeme v prvním přiblížení vyjádřit vztahy

$$S = S_0 [1 + \beta (T - T')], \quad (40.22)$$

$$V = V_0 [1 + \gamma (T - T')], \quad (40.23)$$

proto vyjádření energie obsahující kromě kvadratického členu (vyjadřujícího symetrii odchylek) vyjádření (40.18) obsahující i další členy. Často již uvážení druhého členu v uvedeném rozvoji nám poskytuje kvalitativní a přibližně i kvantitativní souhlas se skutečností, proto se v dalším zaměříme na takovou aproximaci. Pro jednoduchost budeme zkoumat jen kmitání jednoho atomu v blízkosti jiného nepohyblivého atomu. Takový atom kmitá při určité teplotě v ustáleném stavu tak, že maximální výchylka na jednu stranu x_+ odpovídá stejné energii jako maximální výchylka na opačnou stranu x_- . V aproximaci dvěma členy v řadě (40.19) můžeme napsat rovnici

$$k_2 x_+^2 - k_3 x_+^3 = k_2 x_-^2 + k_3 x_-^3$$

tj. rovnici

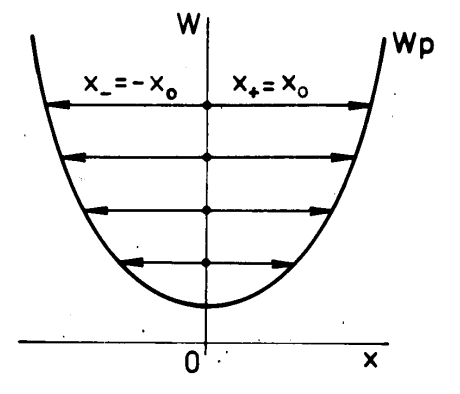
$$k_2 (x_+^2 - x_-^2) = k_3 (x_+^3 + x_-^3). \quad (40.24)$$

Rozdíly ve výchylkách na opačnou stranu jsou však velmi malé, proto jestliže použijeme vyjádření $x_+ = x_- + \Delta x$ a po dosazení do rovnice (40.24) se zanedbáním všech členů obsahující Δx s vyšší mocninou než 1, dostaneme vztah

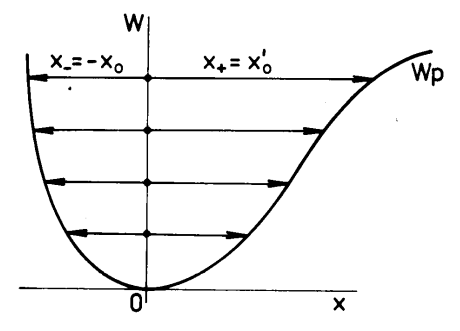
$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{2k_3 x_-^3}{2k_2 x_- - 3k_3 x_-^2} \doteq \frac{k_3}{k_2} x_-^2 = \\ &= \frac{k_3}{k_2} \left(2 \frac{1}{2} k_2 x_-^2 \right). \end{aligned}$$

Za výraz $k_2 x_-^2 / 2$ vyjadřující celkovou energii harmonického oscilátoru kmitajícího v přímce,

kde součinitel plošné β resp. objemové γ roztažnosti souvisí se součinitelem délkové roztažnosti α přibližně podle vztahu $\beta=2\alpha$ a $\gamma=3\alpha$.



Obr. 40.3 Kmitavé stavy lineárního oscilátoru (závislosti celkové energie oscilátoru na jeho výchylce)



Obr. 40.4 Kmitavé stavy nelineárního oscilátoru

můžeme dosadit střední hodnotu energie kT , proto vztah pro Δx můžeme napsat i ve tvaru

$$\Delta x = 2 \frac{k_3}{k_2} kT.$$

V ustáleném stavu při teplotě T je tedy střední vzdálenost mezi zkoumanými dvěma atomy $d_s = a_0 + \Delta x/2$, kde a_0 je meziatomová vzdálenost při absolutní nule. Součinitel lineární teplotní roztažnosti definovaný vztahem (40.20) je proto určen výrazem

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} = \frac{1}{a_0} \frac{d(d_s)}{dT} = \frac{k}{a_0} \frac{k_3}{k_2}. \quad (40.25)$$

Je tedy v prvním přiblížení konstantní, proto prodloužení látky s teplotou můžeme skutečně vyjádřit funkcí (40.21).

Dostaneme ji jednoduchým dosazením za $\Delta l = l - l_0$ a $T = T - T'$ do definičního vztahu. Nalezení hodnot součinitele teplotní roztažnosti předpokládá však výpočet obou konstant v rozvoji (40.19), což není jednoduchá úloha. V případech, ve kterých se to podařilo vypočítat, se dosáhlo dobrého souhlasu s naměřenými hodnotami. Pro několik důležitých látek jsou α uvedeny v tabulce.

Zobecnění na případ plošné resp. objemové roztažnosti ukážeme na případě jednoduchých geometrických útvarů: obdélníka o rozměrech a, b a hranolu o rozměrech a, b, c . V prvním případě je plocha $S=ab$, ve druhém případě objem $V=abc$, přičemž každý z rozměrů a, b, c se mění s teplotou podle vztahu (40.21). Platí proto vztahy

$$S = a_0 b_0 [1 + \alpha (T - T')]^2 = S_0 [1 + \alpha (T - T')]^2$$

$$V = a_o b_o c_o [1 + \alpha (T - T')]^3 = V_o [1 + \alpha (T - T')]^3$$

Z tabulky vyplývá, že součinitel α a proto i jeho součin s rozdílem teplot ($T - T'$) je veličina vždy značně menší než 1, proto, jestliže použijeme známou aproximaci $(1+x)^2 \doteq 1+2x$ a dále $(1+x)^3 \doteq 1+3x$, dostaneme vztahy

$$S = S_o [1 + 2\alpha (T - T')],$$

$$V = V_o [1 + 3\alpha (T - T')].$$

Tyto vztahy můžeme napsat i ve tvaru (40.22) a (40.23), takže je skutečně splněno $\beta \doteq 2\alpha$ a $\gamma \doteq 3\alpha$, jak se tvrdí ve větě 40.9.

Uvážení i dalších členů v rozvoji (40.19) kromě prvních dvou vede k výsledku, že v závislostech (40.21-40.23) se objeví i další, tj. kvadratický, kubický, atd. členy. Při přesných měřeních je potřebné vzít tyto členy rovněž do úvahy.

TABULKA

součinitel délkové roztažnosti různých pevných látek

látka	$\alpha \cdot 10^6$ (K ⁻¹)
tavený křemen	0,5
invar	1,6
porcelán	3,0
sklo "pyrex"	3,0
sklo (obyčejné)	8,5
platina	8,9
železo	11,0

látka	$\alpha \cdot 10^6$ (K ⁻¹)
nikl	12,7
měď	16,7
stříbro	18,8
mosaz	18,9
cín	21,č
zinek	26,6
olovo	27,7

40.3 Šíření tepla - tepelná vodivost látek

Teplo se může šířit všemi medii, tj. plynem, kapalinou a pevnou látkou. Ve vakuu se může jednat jen o přenos energie prostřednictvím elektromagnetických vln. V praxi rozlišujeme šíření tepla sáláním (zářením), prouděním (prostřednictvím volných částic plynů a jiných drobných tělísek v něm rozptýlených) a vedením (v pevných a kapalných látkách). Samotný proces šíření tepla je velmi složitý. Pro jeho popis se zavádí několik nových veličin (věty 40.10 až 40.12).

40.10

Měrná tepelná vodivost je definována tzv. Fourierovým zákonem

$$\mathbf{j} = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (40.26)$$

kde \mathbf{j} je vektor hustoty tepelného toku (hustota tepelného toku je podíl tepelného toku, procházejícího danou plochou kolmou na směr šíření tepla a obsahu této plochy, $[\mathbf{j}] = \text{Wm}^{-2}$). Jednotka měření tepelné vodivosti je $[\lambda] = \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$.

40.11

Měrná teplotní vodivost a se definuje vztahem

$$a = \frac{\lambda}{sc}, \quad (40.27)$$

kde s je hustota a c je měrné teplo látky. Jednotka měrné teplotní vodivosti je $[a] = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

40.12

Obecná diferenciální rovnice pro vedení tepla v homogenním a izotropním prostředí má tvar

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T + \frac{w}{sc}, \quad (40.28)$$

kde Δ je Laplaceův operátor a w je výkon tepelných zdrojů vztažený na jednotku objemu látky.

Fourierův zákon (40.26) je zobecněním experimentálně získaných údajů. Konstanta úměrnosti λ se nazývá měrná tepelná vodivost látky. Závisí složitým způsobem na parametrech charakterizujících látku. Má hodnoty kolem $(10^2 - 10^0) \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ pro kovy, $(10^1 - 10^{-1}) \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ pro polovodiče a nevodivé $(10^{-1}$ a $10^{-2}) \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ pro amorfni látky a kapaliny. Ve srovnání s elektrickou vodivostí látek, která se mění v rozpětí až 20 řádů, se měrná tepelná vodivost mění v podstatně menším intervalu - jen asi 5 řádů. To způsobuje značné těžkosti při přesných měřeních tepelné vodivosti metodami založenými na definičním vztahu (40.26).

Šíření tepla sáláním je popsáno Stefanovým-Boltzmannovým zákonem (29.15), šířením tepla prouděním se může popsat rovnicemi platnými pro procesy proudění tekutin a pro šíření tepla vedením můžeme odvodit rovnici (40.28).

Uvažujme o látce uzavřené do objemu $d\tau$ libovolného tvaru (obr. 40.5), ve které mohou existovat případně i objemové zdroje tepla, jejichž výkon vztažený na jednotku objemu je w . Tyto zdroje vytvoří ve zkoumaném objemu za čas dt teplo.

$$dQ_z = \int_{\tau} dt w d\tau.$$

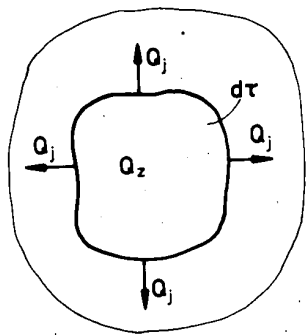
Část tohoto tepla se spotřebuje na zvýšení teploty celého objemu o dT

40.13

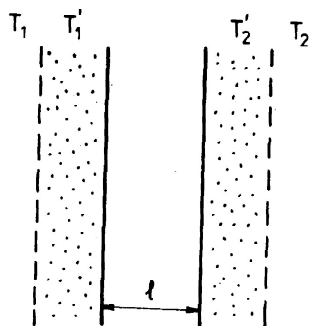
Součinitel přestupu tepla α je definován vztahem

$$j = \alpha (T - T'), \quad (40.29)$$

kde j je hustota tepelného toku z povrchu tělesa do okolí, T je teplota tělesa a T' je teplota okolí. Jednotka součinitele přestupu tepla je $[\alpha] = \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$.



Obr. 40.5 K odvození diferenciální rovnice pro vedení tepla



Obr. 40.6 Průchod tepla stěnou

$$dQ_T = \int_{\tau} dT c s d\tau$$

a část odejde do okolí. Tuto část tepla můžeme s ohledem na Fourierův zákon (40.26) vyjádřit vztahem

$$dQ_j = \oint_s \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} dt = - \oint_s \lambda \text{grad} T \cdot d\mathbf{S} dt$$

Zákon zachování energie vyžaduje splnění rovnice $dQ_z = dQ_T + dQ_j$, tj. rovnice

$$\int_{\tau} dt w d\tau + \oint_s \lambda \text{grad} T \cdot d\mathbf{S} dt = \int_{\tau} dT c s d\tau,$$

kteřou použitím Gaussovy-Ostrogradského věty a porovnáním integrovaných funkcí můžeme napsat ve tvaru

$$\text{div}(\lambda \text{grad} T) dt + w dt = c s dT. \quad (40.30)$$

Jestliže předpokládáme, že tepelná vodivost je konstantní v celém zkoumaném objemu a uvážíme, že $\text{div grad} T = \Delta T$, dostaneme z rovnice (40.30) diferenciální rovnici pro vedení tepla ve tvaru (40.28). Při $w=0$ je tato rovnice formálně totožná s diferenciální rovnicí popisující difúzi, proto má při stejných okrajových a počátečních podmínkách i stejné řešení. Tvar hraničních podmínek závisí na typu rozhraní.

Jestliže se jedná o rozhraní s tepelně izolujícím prostředím, je všude na povrchu $j=0$, jestliže se jedná o rozhraní dvou různých pevných látek, můžeme požadovat rovnost teplot i splnění rovnice $\lambda_1 \text{grad}_n T(1)$

$= \lambda_2 \text{grad}_n T(2)$ (v opačném případě by bylo na rozhraní $j \rightarrow \infty$, resp. $j_1 = j_2$). V případě kontaktu s kapalnou a plynnou fází, ve které přestup tepla z pevné látky může být komplikován případným makroskopickým pohybem atomů a molekul (jejich prouděním), zahrnujeme neznámé faktory do tzv. součinitele přestupu tepla definovaného vztahem (40.29).

Jako příklad použití vztahů (40.26) a (40.29) najdeme množství tepla, které prochází v ustáleném stavu z jednoho prostředí do druhého (obr. 40.6). Tento proces, tzv. přestup tepla stěnou, je zpravidla doprovázen tím, že na obou površích stěny se vytváří vrstva absorbovaných plynů, která ztěžuje přechod tepla. Rozdíl skutečných teplot na povrchu stěny není proto určen rozdílem teplot prostředí $T_1 - T_2$, ale rozdílem teplot v absorbovaných vrstvách $T'_1 - T'_2$ (obr. 40.6). Na základě vztahů (40.26) a (40.29) můžeme pro ustálený stav psát

$$j = \alpha_1 (T_1 - T'_1) = \lambda \frac{T'_1 - T'_2}{l} = \alpha_2 (T'_2 - T_2), \quad (40.31)$$

kde α_1 a α_2 jsou příslušné součinitele přestupu tepla, l je tloušťka stěny. Vyloučením neznámých teplot T'_1 a T'_2 z těchto rovnic dostaneme vztah

$$j = \alpha (T_1 - T_2), \quad (40.32)$$

kde

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{l}{\lambda}. \quad (40.33)$$

V porovnání s doposud probranými látkovými charakteristikami (mechanickými konstantami, měrnými tepla apod.) je měrná tepelná vodivost složitějším parametrem, protože se jedná o tzv. transportní charakteristiku. Ta závisí nejen na koncentraci "nosičů", ale i na mechanismu jejich pohybu látkou. Nosiči tepelné energie v pevných látkách jsou volné elektrony a fonony. Pro výpočet tepelných vodivostí souvisejících s uvedenými nosiči se používají Debyeovy vztahy

$$\lambda_e = \frac{1}{3} c_e l_e v_e, \quad (40.34)$$

$$\lambda_f = \frac{1}{3} c_f l_f v_f \quad (40.35)$$

kde c_e a c_f jsou příslušná měrná objemová tepla, v_e a v_f jsou střední rychlosti elektronů a fononů a l_e resp. l_f jejich střední volné dráhy, tj. dráhy uražené v průměru mezi dvěma srážkami. Ukážeme si později, že elektronovou složku tepelné vodivosti, můžeme vyjádřit pomocí lehce měřitelné elektrické vodivosti, pro složku λ_f vychází na základě experimentálních známých údajů ($c \doteq 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $v_f \doteq 10^7 \text{ m s}^{-1}$ a $l_f \in (1; 10) \text{ nm}$) hodnota $\lambda_f \in (10^0; 10^{-2}) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Přesnější hodnoty tepelných vodivostí některých nejznámějších látek jsou uvedeny v tabulce na str. 511.

40.4 Fázové přechody

Ze zkušenosti víme, že každá chemicky definovaná látka může za různých podmínek tvořit různá uspořádání, která nazýváme fázemi. Tak rozeznáváme plynnou, kapalnou a pevnou fázi (skupenství), krystalickou a nekrystalickou fázi a s přihlédnutím na další fyzikální charakteristiky (např. magnetické) i paramagnetickou nebo feromagnetickou fázi, atd. Změnou určitých vnějších činitelů, např. teploty, můžeme často uskutečnit přeměnu jedné fáze na druhou. Tyto přeměny nazýváme fázové přechody. Jsou to jevy zajímavé jak z teoretického, tak i praktického hlediska, proto je potřebné se s nimi podrobněji zabývat. Nejdůležitější fakta jsou uvedena ve větách 40.14 až 40.19.

40.14

Gibbsův zákon fází: počet stupňů volnosti soustavy n_v (tj. počet stavových veličin určujících rovnovážný stav soustavy), počet nezávislých složek tvořících soustavu n_s a počet fází v rovnováze n_f splňují rovnici

$$n_v = n_s - n_f + 2. \quad (40.36)$$

40.15

Fázové přechody I. druhu jsou takové přechody, při kterých se vnitřní energie soustavy a hustota mění skokem. Veličiny určené derivací vnitřní energie (např. měrné teplo) mají v oblasti přechodu singularitu.

Fázové přechody II. druhu jsou takové přechody, při kterých nedochází ke skokové

Již v článku 38.1 jsme zdůraznili, že fáze látky je determinovaná mikrofyzikálními interakcemi, především vazebními silami a tepelným pohybem. Při zkoumání existence konkrétní fáze látky a jejich fázových přeměn však zjišťujeme, že kromě uvedených činitelů jsou rozhodující ještě i jiné faktory, např. to, zda daný plyn zkondenzuje nebo závisí při dané velikosti vazebních sil nejen na intenzitě tepelného pohybu, ale i na tom, v jaké vzájemné blízkosti se jednotlivé atomy nebo molekuly nacházejí. Jestliže bychom tedy chtěli zkoumat existenci různých fází a jejich vzájemné přeměny přímo na základě mikrofyzikálních představ, setkali bychom se s velkými potížemi. Výhodnější je proto zkoumat uvedené jevy pomocí makroskopických projevů (teploty, tlaku atd.) metodami termodynamiky. První činitel v uváděném případě můžeme

změně vnitřní energie a hustoty, avšak měrné teplo, součinitel roztažnosti a součinitel stlačitelnosti se mění skokem.

40.17

Volná energie F a termodynamická potenciální energie G jsou definovány pomocí vnitřní energie U a entropie S vztahy

$$F = U - TS \quad (40.37)$$

$$G = U + pV - TS = F + pV, \quad (40.38)$$

Termodynamický (nebo rovněž chemický) potenciál je veličina definovaná vztahem

$$g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T}, \quad (40.39)$$

kde n_i je počet molů i -té složky.

40.18

Při fázových přeměnách probíhajících za stálého objemu a stálé teploty je

$$(dF)_{V,T} = 0. \quad (40.40)$$

a při fázových přechodech, ve kterých se zachovává tlak a teplota platí rovnice

$$(dG)_{p,T} = 0. \quad (40.41)$$

40.19

charakterizovat teplotou, druhý tlakem. Rovnovážný stav soustavy atomů je tedy v takovém případě určen dvěma nezávislými termodynamickými veličinami teplotou a tlakem. (Můžeme však vybrat i jinou dvojici termodynamických veličin). Nazýváme je stupně volnosti soustavy. Podle právě zjištěného výsledku má čistá látka v jedné stabilní fázi dva stupně volnosti. Můžeme je měnit v určitém intervalu bez toho, aby došlo k fázové přeměně.

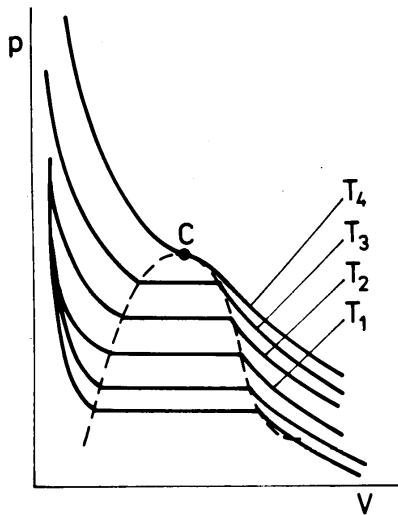
Ve složitějších soustavách a ve složitějších případech může být stupňů volnosti více i méně než 2. Jejich počet závisí na počtu složek tvořících soustavu a na počtu fází existujících vedle sebe (např. voda + pára) udává jej tzv. Gibbsův zákon fází (věta 40.14). Podle něho čistá látka v rovnovážném stavu tvořící jedinou fázi má v souladu s výše uvedeným závěrem dva stupně volnosti. Jestliže existují vedle sebe dvě fáze (kapalina + její pára, pevná látka + kapalina) má soustava jen jeden stupeň volnosti a jestliže vedle sebe existují všechna tři fáze (pevná látka + kapalina + pára) nemá soustava žádný stupeň volnosti. Jinými slovy v tomto posledním případě nastává rovnováha jen při zcela přesně určených hodnotách stavových veličin (objemu, tlaku a teploty).

Při důkazu Gibbsova zákona fází se vychází z termodynamického potenciálu definovaného ve větě 40.17. Z vlastnosti diferenciálu veličiny $(dG)_{p,T}=0$ bezprostředně vyplývá, že za rovnováhy soustavy obsahující n_s složek a n_f fází je chemický potenciál téže složky ve všech fázích stejný. To umožňuje napsat $n_s(n_f-1)$ rovnic pro $n_f(n_s-1)+2$ neznámých. Stav fáze určuje totiž její složení, tj. n_s-1 poměrových čísel a kromě toho teplota a tlak, tj. skutečně $n_f(n_s-1)+2$ proměnných. Stupeň volnosti soustavy n_v je určen rozdílem

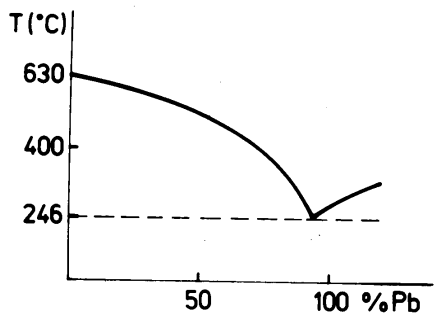
Clausiova-Clapeyronova rovnice: změna teploty tání (vypařování) látky souvisí se změnou tlaku podle vztahu

$$dT = \frac{T(v_1 - v_2)}{l} dp, \quad (40.42)$$

kde v_1 a v_2 jsou měrné objemy látky před skupenskou změnou a po ní a l je latentní teplo, tj. teplo, které se při fázové změně spotřebuje jednotkovou hmotností látky.



Obr. 40.7 Fázový diagram soustavy kapalin + plyn



Obr. 40.8 Diagram tuhnutí slitiny Sb-Pb

počtu proměnných a počtu rovnic, tj.

$$\begin{aligned} n_v &= n_f(n_s - 1) + 2 - n_s(n_f - 1) = \\ &= n_s - n_f + 2, \end{aligned}$$

což tvrdí Gibbsovo pravidlo fází (věta 40.14).

Již jsme uvedli, že změnou hodnoty veličiny představující stupeň volnosti za dovolené hranice dochází k fázové přeměně. Tak např. změnou tlaku při určité teplotě můžeme vyvolat zkapalnění plynu, tuhnutí kapaliny apod. a změnou teploty můžeme např. přeměnit feromagnetický stav látky na paramagnetický. Jestliže je změna provázená uvolněním resp. spotřebou tepla (tzv. latentního tepla), hovoříme o fázových přeměnách I. druhu, jestliže se vnitřní energie nemění skokem, hovoříme o fázových přeměnách II. druhu. Nejznámějšími fázovými přechody I. druhu jsou skupenské přeměny, tj. přeměna pevného skupenství na kapalné a kapalného na plynné, resp. naopak. Teploty, při kterých uvedené přeměny vznikají, nazýváme bod tání (tuhnutí) a bod varu (zkapalnění) a příslušná tepla, která se přitom spotřebují (uvolňují) přepočítaná na jednotkovou hmotnost látky nazýváme měrné skupenské teplo tání (tuhnutí), resp. vypařovací (kondenzační).

V souladu s Gibbsovým fázovým pravidlem nemohou být obecně uvedené teploty materiálovými konstantami. Čistá látka v jedné fázi má totiž dva stupně volnosti. V plynu můžeme proto měnit v určitém intervalu teplotu a např. ještě i tlak, aniž by došlo k fázové přeměně. Jestliže již však při určité kombinaci těchto veličin vznikly prvé kapky kapaliny (začala kondenzace), máme co činit se soustavou dvou fází a ta má již jen jeden stupeň volnosti, např. objem. Odebíráním tepla

teplotě a nezměněném tlaku zvětšujeme množství kapaliny na úkor páry, tj. zmenšujeme celkový objem, dodáváním tepla naopak zvětšujeme množství páry na úkor kapaliny. Tato situace je graficky znázorněná na obr.40.7. Rovné úseky v čárkovane vyznačené oblasti značí oblast fázové proměny - napravo od ní existuje taková teplota (křivka procházející bodem C), nad kterou již plyn nemůžeme zkapalnit ani použitím extrémně velkých tlaků. Jelikož některé plyny mají velmi nízké kritické teploty (tabulka), trvalo dost dlouho než se podařilo zkapalnit všechny plyny.

Je zvykem nazvat systém volných částic, tj. atomů a molekul, pod kritickou teplotou parou a nad touto teplotou plynem. Tlak páry, která je v rovnováze s kapalinou se nazývá napětí nasycených par. Při takové hodnotě tlaku páry nad kapalinou při dodávání tepla kapalina vře, tj. mění se na páru v celém svém objemu. Zvýšením tohoto tlaku (v uzavřeném objemu) můžeme dosáhnout toho, že kapalina vře při vyšší teplotě, naopak snížením tlaku páry nad kapalinou (při vaření v otevřeném hrnci např. ve větších výškách) dosáhneme varu již při relativně nízké teplotě. Kvantitativní řešení souvislosti těchto veličin (a dalších důležitých charakteristik) umožňují vhodně zavedené termodynamické funkce. Větou 40.17 jsou definovány tři nejvýznamnější z nich: volná energie, termodynamická potenciální energie a termodynamický potenciál. Prvá z nich je vhodná na řešení problémů fázových přeměn probíhajících při stálém objemu a stálé teplotě, protože v takovém případě je její změna nulová (vztah 40.40), druhá je vhodná k popisu fázových přeměn probíhajících při stálé teplotě a stálém tlaku, protože potom zase platí vztah (40.41). Jejich platnost dokážeme tak, že vypočítáme diferenciály obou veličin a využijeme I. termodynamickou větu ve tvaru uvedeném (v článku 14.7) a ve vztahu (14.51).

$$dF = dU - TdS - SdT = dQ - pdV - SdT - T\frac{dQ}{T} = -pdV - SdT, \quad (40.43)$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = dQ - pdV + pdV + Vdp - SdT - T\frac{dQ}{T} = Vdp - SdT. \quad (40.44)$$

Je vidět, že při $dV=dT=0$ je skutečně $dF=0$ a při $dp=dT=0$ zase $dG=0$. Jako příklad užití těchto funkcí odvodíme výše uváděnou souvislost mezi změnou teploty varu a změnou tlaku. Jelikož tato změna probíhá při stálém tlaku a stálé teplotě, zůstává při ní podle vztahu (40.41) nezměněná termodynamická potenciální energie, tj. $G_1=G_2$. Jestliže však změníme teplotu a současně i tlak tak, aby se rovnováha mezi fázemi neporušila, bude splněna rovnice $dG_1=dG_2$, tj. rovnice

$$\frac{\partial G_1}{\partial T} dT + \frac{\partial G_1}{\partial p} dp = \frac{\partial G_2}{\partial T} dT + \frac{\partial G_2}{\partial p} dp.$$

Můžeme ji napsat i ve tvaru

$$-\left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T}\right]_p dT = \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial p}\right]_T dp. \quad (40.45)$$

Ze vztahu (40.44) však vyplývá jednak vyjádření $S = -(\partial G / \partial T)_p$, jednak vztah $V = (\partial G / \partial p)_T$, kde S je entropie a V objem. Rovnice (40.45) je proto možno psát

$$(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dp. \quad (40.46)$$

Podle definice entropie $S = dQ/T$ můžeme však psát $S_2 - S_1 = Q/T$, přičemž symbolem Q jsme označili spotřebované teplo. Jestliže uvážíme 1 mol látky, potom zřejmě jde o skupenské teplo, které označíme písmenkem l . Z rovnice (40.46) dostaneme pro tuto veličinu vztah $l = T(dp/dT)(V_2 - V_1)$, ve kterém V_1 a V_2 již značí objemy molů dané látky v jednotlivých skupenstvích. Z této rovnice již přímo vyplývá Clausiova-Clapeyronova rovnice (40.42).

Kondenzace páry a tuhnutí kapaliny jsou procesy, které lehce probíhají jen tehdy, jestliže se již vytvořila tzv. kondenzační jádra. Při pomalém chlazení můžeme proto udržet páru i při teplotě nižší než je bod varu (podchlazená pára) a kapalinu při teplotě nižší než je bod zkapalnění (podchlazená kapalina). V některých látkách je tvorba kondenzačních jader znemožněná natolik, že vůbec nevykrytalizují, jen "ztuhnou". Nazývají se skla a proto je někdy klasifikujeme jako ztuhnuté podchlazené kapaliny.

Fázové změny ve složitějších soustavách probíhají komplikovaněji. Tak např. roztoky, tj. soustavy skládající se ze vzájemně mísitelných kapalin a slitin, tj. soustavy skládající se z kovů, které jsou v roztaveném stavu dokonale mísitelné, tuhnou tak, že v případě dvou složek začne nejprve tuhnout čisté "rozpuštědlo". Tím však vzroste koncentrace rozpuštěné látky ve zbývajícím roztoku a teplota tuhnutí začne klesat dokud nevznikne tzv. nasycený roztok. Při dalším odebírání tepla již teplota tuhnutí neklesá a celý roztok (slitina) ztuhne v určitém stálém poměru rozpuštědla a rozpustné látky. Tuto soustavu nazýváme eutektikum a příslušnou teplotu eutektickou teplotou. Jestliže roztok obsahuje rozpuštěnou látku ve vyšší koncentraci než je eutektická, probíhá opačný proces: nejprve vykrytalizuje rozpuštěná látka, čímž se její koncentrace ve zbývajícím roztoku sníží, až dosáhne eutektické koncentrace. Tato situace je znázorněná na obr. 40.8, na kterém je zobrazen diagram tuhnutí slitiny Sb-Pb.

Eutektická teplota je vždy nižší než je teplota tuhnutí jednotlivých složek. Tento poznatek se využívá při výrobě tzv. chladících směsí a nízkotavitelných pájek.

TABULKA
tepelných vodivostí látek

látka	$\lambda(W m^{-1} K^{-1})$	látka	$\lambda(W m^{-1} K^{-1})$
stříbro	422,4	olovo	35,1
měď	384,7	rtuť	6,3
hliník	201,2	mramor	1,3
zinek	112,9	cihla	0,76
mosaz	108,7	sklo	1,3-0,1
cín	62,7	voda	0,59
železo	61,9	vzduch	0,025

TABULKA
teploty tání a varu některých látek při normálním tlaku

látka	teplota tání (°C)	teplota varu (°C)
helium		-268,9
kyslík		-183,0
voda	0,0	100
rtuť	-38,9	357,0
olovo	327	1 747,8
zinek	419,4	

látka	teplota tání (°C)	teplota varu (°C)
hliník	658	
stříbro	960,5	
zlato	1 063	
měď	1 083	
nikl	1 451	
platina	1 764	

Poznámka

V tomto článku jsme se přesvědčili o tom, že existují fázové přeměny, ale na jednu otázku nemáme odpověď: proč tyto přeměny neprobíhají při změně teploty kontinuálně, ale při určité kritické teplotě skokem. Jestli je stav látky určený poměrem mezi “strukturotvornou”(chemickou) silou a destrukční

silou představovanou tepelným pohybem, potom by se dalo přirozeně očekávat, že při postupném klesání teploty, kdy se destruktivní činitel kontinuálně zmenšuje, bude se látka postupně uspořádávat. Takto to však neprobíhá. Voda jako by vůbec neregistrovala pokles teploty pod 100°C, až pokud nedosáhne 0°C- potom najednou zmrzne. Proč je to tak ? Příčina je v nelineární dynamice příslušných procesů. Ozřejmíme si to na názorném příkladu změny feromagnetické látky na paramagnetickou při určité kritické (Curieho) teplotě.

Z teoretické analýzy vyplývá, že časová změna vektoru výsledné magnetizace látky (M) je určená rovnicí

$$\frac{dM}{dT} = aM - bM^3 .$$

Z ní vyplývá, že v ustáleném režimu mohou existovat tři stavy vyplývající z rovnice $dM/dt = 0$, t.j. z rovnice $M/a - bM^2 = 0$. Jsou to stavy

$$M_{1S} = 0, \quad M_{2S} = +\sqrt{a/b}, \quad M_{3S} = -\sqrt{a/b} .$$

O tom, který z nich se opravdu realizuje, rozhoduje jejich stabilita, t.j. odolnost vůči malým poruchám. Tuto odolnost prozkoumáme tak, že uplatníme malou poruchu y $M = M_s + y$ a dosadíme do výsledné rovnice. Po zanedbání členů obsahujících y ve vyšší mocnině jak první, dostaneme rovnici

$$\frac{dy}{dt} = (a - 3bM_s^2)y = py, \quad p = a - 3bM_s^2 .$$

Tato rovnice má obecné řešení

$$y = y_0 e^{pt} .$$

Vidíme, že pro $p < 0$ se všechny poruchy spontánně utlumí(řešení je stabilní) a pro $p > 0$ odchylky začnou exponenciálně růst (řešení je nestabilní) . Pro stav $M_{1S} = 0$ je $p = a$, pro M_{2S} a M_{3S} je $p = -2a$, pak je M_{1S} stabilní, další dvě řešení jsou nestabilní. Konstanta závisí na teplotě a podle vztahu $a = a_0 (T_0 - T)$, takže lehce zjistíme, že pro všechny teploty $T > T_0$ je stabilním řešením $M_{1S} = 0$, zatímco pro teploty $T < T_0$ stabilním stávají řešení M_{2S} a M_{3S} . (Rozdílné znaménko můžeme interpretovat jako dva možné směry výsledné magnetizace). Existuje tedy kritická teplota $T = T_0$, pod kterou je systém magnetických dipólů uspořádaný a nad kterou je tento systém neuspořádaný. Tak jsme vysvětlili proč se při zvyšování teploty při určité její kritické hodnotě skokem mění feromagnetický stav na paramagnetický. Podobný proces s menšími změnami nastává také při ostatních fázových přechodech.

40.5 Reálné plyny

O ideálních plynech se předpokládá, že částice, které je tvoří, jsou bodové a že navzájem reagují jen při srážkách, jinak však na sebe nepůsobí žádnými silami. Víme však, že v reálném plynu nemohou být takové podmínky ani přibližně splněny. Atomy a molekuly mají jednak svůj vlastní (konečný) objem a navíc se mohou vyznačovat permanentním nebo indukovaným elektrickým momentem, následkem čehož vznikají vždy mezi nimi přitažlivé (kohézní) Van der Waalsovy síly. Tuto mikrofyzikální skutečnost můžeme ve fenomenologické teorii (termodynamice) respektovat úpravou základní rovnice ideálního plynu. Nejčastěji užívanou formulaci stavové rovnice reálného plynu je Van der Waalsova formulace (40.47). Z ní vyplývá nejen existence kritických stavů plynů (obr. 40.7), ale např. i významný Jouleův-Thomsonův jev, který se využívá na získání nízkých teplot.

40.20

Van der Waalsova rovnice reálného plynu pro jeden mol látky má tvar

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (40.47)$$

kde a , b jsou konstanty charakteristické pro vyšetřovaný plyn (viz. 20.21).

40.21

Změnu vnitřní energie reálného plynu dU' můžeme vyjádřit vztahem

$$dU' = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (40.48)$$

Závisí tedy nejen na teplotě, ale i na objemu plynu.

40.22

Jouleův-Thomsonův jev: při adiabatické expanzi reálného plynu úzkým otvorem nebo pórovitou stěnou z tlaku p_1 na tlak p_2 (přičemž $p_2 < p_1$) se mění teplota plynu. Jouleův-Thomsonův koeficient μ definujeme vztahem

Tvar Van der Waalsovy rovnice (40.47)

vyplývá ze zavedení korekcí charakterizující reálný plyn do stavové rovnice ideálního plynu. Objem reálného plynu nemůžeme zmenšit na nulu, proto jestliže vlastní objem molekul označíme b , je zřejmé, že tlakem měnitelnou veličinou může být jen objem

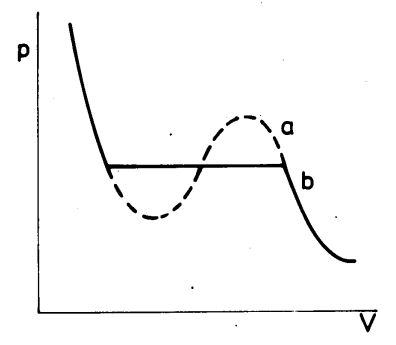
$$V' = V - b. \quad (40.50)$$

Ten tedy musí vystupovat ve stavové rovnici reálného plynu. Kohézní síly způsobují, že tlak v reálném plynu p' je při jinak stejných podmínkách vždy větší než v ideálním plynu p . Příslušnou opravu najdeme nejjednodušeji tak, že si uvědomíme, že přitažlivá síla mezi jednotlivými molekulami je tím větší, čím jsou k sobě blíže, tj. čím je menší objem. Dále, jelikož tlak v plynu závisí na koncentraci částic a ta je opět nepřímo úměrná objemu V , musí být výsledná korekce nepřímo úměrná V^2 . Můžeme proto psát

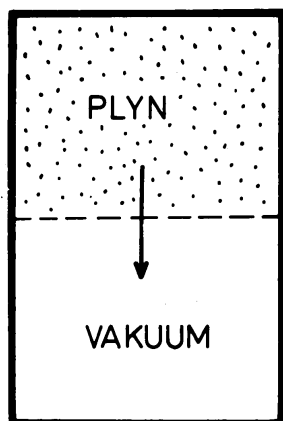
$$p' = p + \frac{a}{V^2}. \quad (40.51)$$

$$\mu = \lim_{p_1 \rightarrow p_2} \left[\frac{(T_1 - T_2)}{(p_1 - p_2)} \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad (40.49)$$

kde H je entalpie. Pro většinu reálných plynů je tento koeficient kladný, tj. při expanzi nastává ochlazení.



Obr. 40.9 Porovnání Van der Waalovy teorie (a) fázového přechodu plyn-kapalina a měření (b)



Obr. 40.10 Rozpínání plynu do vakua

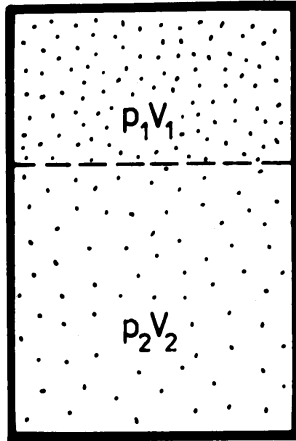
Dosazením vztahů (40.50) a (40.51) do stavové rovnice ideálního plynu $pV=RT$ dostaneme Van der Waalsovou rovnici reálného plynu ve tvaru (40.47).

Jelikož Van der Waalsova rovnice přihlíží k reálným činitelům působících v plynu při tlakových změnách v libovolném rozsahu, očekávali bychom, že by měla přirozeně vysvětlit průběh závislostí znázorněných na obr. 40.7, neboli popsat fázové přechody. Toto očekávání se splnilo jen částečně. Vzhledem k tomu, že pro proměnnou V je rovnice třetího stupně, má při daném tlaku obecně tři řešení. Mohou být všechna tři reálná, nebo jedno reálné a dvě komplexně sdružené. Druhý z uvedených případů odpovídá přítomnosti jen jedné fáze, plynu nebo kapaliny. Prvý případ by měl charakterizovat soustavu pára-kapalina, avšak průběh naměřené závislosti tlaku na objemu se v této oblasti liší od průběhu předpovězeného Van der Waalsovou rovnicí (obr. 40.9). I z toho vyplývá, že Van der Waalsova rovnice není vhodná pro zkoumání fázových přechodů. Na druhé straně umožňuje však nejen vysvětlit tzv. kritické stavy plynů znázorněné bodem C na obr. 40.7. Z hlediska matematického vyjádření se jedná o inflexní bod určený podmínkami

$$\frac{dp}{dV} = 0, \quad (40.52)$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = 0. \quad (40.53)$$

Jestliže tyto podmínky aplikujeme na Van der Waalsovou rovnici, dostaneme dvě algebraické rovnice. na jejich



Obr. 40.11 Jouleův-Thomsonův jev

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3},$$

$$\frac{2RT}{(V-b)^3} = \frac{6a}{V^4}.$$

Vydělením druhé rovnice první dostaneme pro kritický objem vztah $V_k=3b$ a jeho dosazením do první z uvedených rovnic resp. přímo Van der Waalsovy rovnice i vztahy pro kritický tlak a kritickou teplotu: $p_k=a/27 b^2$ a $T_k=8a/27 bR$.

V případě ideálních plynů jsme zdůraznili jejich vlastnost, že jejich vnitřní energie závisí jen na teplotě a ne např. objemu, resp. tlaku. V reálném plynu bude situace jiná, protože např. při konání práce vnější silou a tím při dodávání příslušné energie plynu dochází ke změně jeho objemu a tím i ke změně kohézních sil s čímž musí souviset dodatečná změna jeho vnitřní energie. Najdeme tuto změnu pro jeden mol látky s přihlédnutím na vyjádření tlaku vztahem (40.51). Celková změna vnitřní energie ideálního plynu při změně objemu o dV je

$$dU = C_V dT = dQ - pdV. \quad (40.54)$$

Při konání práce vnější silou nám kohézní síly "pomáhají", tj. k dosažení stejné změny objemu jako u ideálního plynu stačí působit vnější silou $F'=S(p-a/V^2)$, čímž se vykonává práce $dA'=-pdV+(a/V^2)dV$. Z toho vyplývá, že zvenku dodanému teplu a dodané práci odpovídá následující změna vnitřní energie reálného plynu

$$dU' = dQ - pdV + \frac{a}{V^2} dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV, \quad (40.55)$$

čímž jsme dokázali tvrzení 40.21. Užitím tohoto vyjádření jednoduše dokážeme, že při rozpínání reálného plynu v uzavřené a od okolí izolované nádobě do vakua (obr. 40.10) musí dojít k jeho ochlazení.

Jestliže nádoba je tepelně od okolí izolovaná, je $dQ=0$ a protože se zvenku nedodává ani navenek nevykonává žádná práce, je $i A=0$, proto je $i dU'=dQ+dA=0$. Z rovnice (40.55) pak vyplývá vztah

$$dT = - \frac{a}{C_V V^2} dV, \quad (40.56)$$

který stanoví, že při $dV>0$, tj. při rozpínání, je vždy $dT<0$, neboli nastane ochlazení. Tento jev je dílčím případem obecnějšího tzv. Jouleova-Thomsonova jevu, při kterém se reálný plyn adiabaticky rozpíná z tlaku p_1 na tlak p_2 (obr. 40.11).

Uvažujme o 1 molu plynu, který při tlaku p_1 zaujímá objem V_1 a který přejde pórovitou stěnou do oblasti tlaku p_2 , kde zaujme objem V_2 . Na straně vyššího tlaku p_1 se vykoná práce $p_1 V_1$, na straně menšího tlaku se získá práce $p_2 V_2$ a protože výměna tepla mezi nádobou a okolím neexistuje, rozdíl těchto prací je roven zvětšení vnitřní energie, tj.

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = U_2 - U_1$$

nebo

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (40.57)$$

Podle definice je součet vnitřní energie U a součinu pV entalpie H , proto rovnice (40.57) vyjadřuje okolnost, že rozpínání plynu se děje při konstantní entalpii. To se odráží i při definici Jouleova-Thomsonova koeficientu vztahem (40.49). Již při jeho definici jsme uvedli, že má převážně kladné znaménko, takže adiabatické rozpínání reálného plynu je zpravidla doprovázeno jeho ochlazením. I v těch případech, ve kterých je jeho hodnota při vyšších teplotách záporná (H, He), můžeme jeho hodnotu změnit na kladnou snížením teploty pod tzv. inverzní teplotu. Tohoto jevu se využívá při získání nízkých teplot. Je však vázán jen na vlastnosti reálných plynů. Využitím normálního jevu ochlazování plynu vykonáním vnější práce adiabatickým rozpínáním (tzv. Kapicův detander) můžeme však ochladit plyny, které se svými vlastnostmi blíží ideálnímu plynu.

WAALS Johannes Diderik (váls), 1837-1923, holandský fyzik, profesor na universitě v Amsterdamu. Zabýval se problematikou kapalin a plynů. Určil charakter přitažlivosti sil mezi molekulami, zformuloval společnou stavovou rovnici plyné a kapalně fáze, která dobře vystihuje vlastnosti reálných plynů nad kritickou teplotou. Objasnil přechod mezi plynou a kapalnou fází a vypracoval termodynamickou teorii kapilárních jevů. Oceněním jeho vědecké práce byla Nobelova cena za fyziku v roce 1910.

KAPICA Piotr Leonidovič, nar. 1849, sovětský fyzik. Zabýval se zejména fyzikou silných magnetických polí a fyzikou nízkých teplot. Sestrojil výkonné zařízení na zkapaňování helia. Objevil supratekutost helia.