

rekombinaci spojené s vyzářením elektromagnetického kvanta, přičemž existuje mnoho hladin, které emitují fotony ve viditelné oblasti. Současně následuje difúze molekul do prostoru, a tím pádem dochází k rozšíření či rozptylu stopy, ať už po meteoritu či po úštěpku od křemene.

Současně se průletem vzduchem úštěpek brzdí a rozžhuvuje třením o vzduch, v jeho malém okolí dochází k rychlému přenosu tepla a prakticky rovnoměrnému ohřívání, což je rozdílem s analogií od meteorů, kde se odpařuje a ohřívá pouze povrchová vrstvička (u malého úštěpku není dost materiálu k vytvoření povrchové vrstvičky, která by se ohřívala). Po uražení právě asi jednoho centimetru se částice zpomalí natolik, že její rychlost a tudíž i srážková energie je již příliš malá na to, aby docházelo k ionizaci molekul vzduchu, což plyne zejména z pozorování meteorů. Ty když zpomalí pod cca 1000 m/s (odpovídá poměru ionizační energie a změny hybnosti částice, která popisuje změnu energie molekuly vzduchu), přestávají vytvářet ionizační stopu. Dále můžeme říci, že malé částice mají tuto rychlost příliš velkou na to, aby se na této dráze natolik zbrzdily, vlivem přeměny na tepelnou energii třením dochází k jejich rychlému zahřátí a sublimaci. Větší částice se na této dráze a zpomalí a přestanou zářit (částečně se též vypaří). Částice, jejichž rychlost je menší než 1000 m/s nezáří vůbec, pouze se částečně ohřívají. Je zajímavé, že délka zářivé dráhy je pro všechny částice přibližně stejná (vypaření či zpomalení).

5. Dosažené výsledky

Měřením spálené oblasti papíru jsme došli k závěru, že námi vypočtená energie částic velmi dobře odpovídá energii potřebné k spálení daného objemu papíru (cca 70% celkové energie), zbytek se přeměnil v závěru na energii zářivou, z ionizovaných molekul.

6. Diskuse

V průběhu řešení celého problému jsme byli nuceni používat pouze vesměs empirické a přibližné vztahy, které však ve velice širokém spektru řešení problému výborně odpovídají naměřeným experimentálním hodnotám.

7. Závěr

Úderem křemenů se odšlupne malý úlomek, kterému je předána velká energie — jako kinetická. Úlomek se při svém letu brzdí o molekuly vzduchu, které ionizuje a ony září. Úlomek se při svém letu též rozžhuvuje a případně sublimuje.

(12) Název: Kapka

Ročník: 8.; 1994 – 1995

Č. úlohy: 3

Text: Kapka slané vody schnoucí na hladkém povrchu vytváří systém kroužků. Vysvětlete a popište tento jev.

1. Rozbor

Tato úloha před svým vlastním řešením vyžaduje vzhledem k svojí teoretické náročnosti stručný úvod zabývající se matematickým vyjádřením procesů krystalizace, nukleace a jejich rychlostí.

Úvodem několik základních pojmů, které s naším problémem bezprostředně souvisejí. Krystalizace je proces, při kterém se z tuhé, kapalné nebo plynné fáze vylučuje uspořádaná tuhá fáze. Kapalnou fází může být tavenina nebo roztok. V dalším textu budeme uvažovat pouze o krystalizaci z roztoků, avšak hranice mezi krystalizací z roztoku a z taveniny může být někdy velice blízka, ale zároveň i problematičtější. Tuhá fáze se z roztoku vylučuje právě tehdy, když je chemický potenciál tuhé fáze menší než chemický potenciál složky, která se z roztoku vylučuje. Současný stav teorií roztoků však dosud neumožňuje výpočet chemických potenciálů v koncentrovaných roztocích, a proto jsme odkázáni zejména na experimentální měření rozpustnosti.

Abychom mohli v dalším dobře popsat proces krystalizace jako celek a abychom mohli určit rychlosti krystalizace, množství vznikající tuhé fáze a další parametry, musíme se nyní podrobněji věnovat látkové a energetické bilanci krystalizace.

Při sestavování látkové bilance krystalizace vyjděme ze zřejmého vztahu

$$R_0 = R_k + G + W \quad (12.1)$$

a z bilance bezvodého produktu, pro nějž můžeme zapsat

$$R_0 p_0 = R_k p_k + 100\mu G, \quad (12.2)$$

kde je R_0 roztok vstupující do krystalizátoru, R_k krystalizační louh, G je krystalický produkt, W je hmotnost odpařené vody, p je koncentrace v hmotnostních procentech a μ je poměr hmotnosti bezvodého produktu ku jeho hydrátu, čili v našem případě 1.

Řešením těchto dvou vztahů dostáváme základní rovnici pro výpočet množství vzniklého produktu:

$$G = \frac{R_0(p_0 - p_k) + Wp_k}{100\mu - p_k} \quad (12.3)$$

Nežli přikročíme k dalšímu odvozování, uveďme několik informací týkajících se tvorby krystalických zárodků.

Jestliže ochlazujeme nasycený roztok, který neobsahuje žádnou tuhou fázi, začnou se krystalické zárodky vylučovat až po překročení určité kritické hodnoty přesycení. Rozdíl mezi

koncentrací, při níž je roztok již nasycený a nedochází k rozpouštění žádné další tuhé fáze a koncentrací při níž dochází k vzniku nových zárodků krystalické fáze, nazýváme maximální přesycení roztoku.

Toto chování roztoku lze poměrně snadno vysvětlit. Probíhá v něm neustále seskupování částic do menších nebo větších skupinek, které se vzápětí rozpadají. Tyto skupinky se můžou stát stabilními až po dosažení určité velikosti dané jejich rozpustností. Pro rozpustnost částic v závislosti na jejich velikosti se běžně udává vzorec

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma_{sl}M}{RT\rho r}, \quad (12.4)$$

kde c_∞ je rozpustnost velkých krystalů, c_r je rozpustnost krystalů velikosti r , σ_{sl} je měrná povrchová energie, ρ je hustota roztoku a M relativní molekulová hmotnost. Přesnější vztah je možno získat uvažováním repulze. Podle těchto vzorců se menší částice rozpouštějí méně než větší, což známe velmi dobře z praxe. Jestliže shluk částic dosáhne takové velikosti, aby síly působící na jednu v mřížce převažovaly nad silami, které se snaží vrátit tuto částici do roztoku, začne roztok dále krystalizovat samovolně. Hodnota maximální rozpustnosti (existence maxima se projeví při započítání tzv. repulze, opětného rozbourávání zárodků) je zadána empirickým vztahem, který obsahuje vícero specifických, těžko dostupných konstant, a proto jsme ji následně při výpočtu maximálního podchlazení nepoužili. Pro tento výpočet jsme nepoužili ani výše uvedený vzorec pro rozpustnost poněvadž určení konstanty σ_{sl} je možné pouze experimentálně a shody teorie s experimentem se dosahuje pouze kvalitativní, nikoli kvantitativní. Proto jsme, jak bylo uvedeno dále, přistoupili k přímému měření maximálního podchlazení, které nám dalo v rámci našich možností nesmírně přesné a odpovídající hodnoty.

Statistická pravděpodobnost vzniku dostatečně velkého seskupení částic je v okolí křivky nasycených roztoků velice malá a významné hodnoty nabývá už v těsné blízkosti maximálního přesycení.

Krystalizace tedy obecně probíhá v metastabilní oblasti, která se nachází mezi křivkou nasyceného roztoku v c - T diagramu a křivkou maximálního přesycení, která je s ní ve stejném diagramu rovnoběžná.

2. Pracovní hypotéza

Voda se na podložce odpařuje a zvyšuje se koncentrace soli. Toto se děje do té doby, než se hodnota koncentrace dostane do blízkosti maximálního přesycení. Poté vzniknou stabiální zárodky a začne spontánní krystalizace. Stabiální jádra začnou vznikat samozřejmě na rozhraní tří fází, tedy na okraji kapky, který je ve styku s podložkou, vše samozřejmě s vyloučením

heterogenní nukleace. Rozhraní je vždy nestabilnější, poněvadž zde existují dvě význačné povrchové vrstvy, které jsou destabilizovány okolním prostředím.

3. Experimentální měření přesycení roztoku NaCl

Šířka nestabilní oblasti, a tedy i hodnota maximálního přesycení se obecně zjišťuje tak, že se změní teplota, při které je daný roztok nasycený, poté se ochlazuje a změřit se teplota, při níž začínají spontánně vznikat krystaly tuhé fáze. Z rozdílu těchto dvou teplot je možno vypočítat maximální podchlazení podle vztahu

$$P_{\max} = \frac{0,1\rho_l}{(100+a)^2} \cdot \frac{da}{dt} \cdot \Delta t_{\max}, \quad (12.5)$$

kde ρ_l je hustota pevné fáze, da je změna rozpustnosti udaná v hmotnostních procentech, dt je změna teploty na níž máme určenou změnu rozpustnosti a a je rozpustnost na počátku ochlazování, rovněž v hmotnostních procentech.

Pro měření jsme použili velice jednoduchou experimentální aparaturu, která je vlastně popsána již při deskripci principu experimentu. Čistý NaCl jsme rozpouštěli v destilované a filtrované vodě při teplotě 90°C a poté ochlazovali za stálého míchání. Při několika nezávislých měřeních se v roztoku začaly objevovat pozorovatelné krystalky při teplotě 15°C, čili t_{\max} je rovno 75°C.

Dosadíme-li nyní do výše uvedeného vzorce příslušné tabulkové hodnoty vlastností NaCl, dostáváme pro maximální přesycení hodnotu koncentrace cca 0,0326 mol.dm⁻³ (nasycený roztok má koncentraci cca 4,52 mol.dm⁻³, což odpovídá změně rozpustnosti uvedené o 0,19 hmotnostních procent).

4. Dosažené výsledky

Nežli začneme s odvozováním konkrétních pochodů, které probíhají v kapce, musíme zdůraznit některé předpoklady, které jsou pro zdárný průběh a závěr krystalizace podle zadání nezbytné.

Je nutné předpokládat a pro experiment zajistit co nejhladší možný povrch, a to jednak z důvodu, aby na nerovnostech vlivem heterogenní nukleace nevznikala krystalizační jádra, která by mohla dále narušit výsledek celého experimentu a také, aby tvar kapky nebyl ovlivněn právě těmito poruchami. Dále je nutné zajistit co nečistší vodu a rozpouštěný chlorid sodný, rovněž kvůli zamezení heterogenní nukleace, tj. energeticky výhodnějšího vznikání zárodků na nečistotách jakožto nukleačních centrech.

a) Parametry kapky — model

Předpokládejme, pouze pro výpočet objemu kapky, že tato má tvar válce o poloměru 1 cm a výšce 1 mm, což je průměrná kapka, kterou jsme pozorovali při našich experimentech a u

níž bylo dosaženo nejlepší shody se zadáním úlohy. Po dosazení hodnot do známého vzorce dostaneme hodnotu $3,14 \times 10^{-7} \text{ m}^3$. Stejně triviálně zjistíme i hmotnosti této kapky, která tedy je $3,14 \times 10^{-4} \text{ kg}$.

Nyní si uvědomme, jak bude probíhat odpařování kapky. Pro běžnou kapku na pouze relativně hladké podložce platí, že nejprve setrvává na stejném poloměru a ztenčuje se, poněvadž je pro ní energeticky nevýhodné opustit původní pozici, ke které je vázána silami mezi nerovnostmi povrchu podložky a povrchu kapaliny. Naproti tomu ideální kapka bude svůj poloměr (ve styku s podložkou) průběžně zmenšovat, neboť hodnota její povrchové energie nemá lokální výchyly.

b) *Krystalizace*

Podařilo se nám tedy odvodit, že krystalizace začne rovnoměrně na celém okraji kapky. Začne tedy vznikat první kroužek ze systému, který vzniká následně.

Nyní musíme dobře zvážit, co se začne dít po započítání krystalizace. V popsané situaci je stav krystalický stavem s nižší energií, a tedy při vzniku krystalické fáze se začne uvolňovat energie, celý roztok se tedy začne ohřívat. Tento jev můžeme snadno popsat vztahem

$$Q = \frac{m_k}{m_n} h, \quad (12.6)$$

kde m_k je hmotnost vykrytalizované fáze, m_n je molární hmotnost NaCl a h je molární krystalizační teplo. Je-li v kapce o vypočtené hmotnosti nasycený roztok soli docházíme po dosazení do vztahu k závěru, že krystalizací se v kapce uvolní celkové teplo, které je cca $8,364 \text{ J}$.

Dále si je třeba uvědomit, že teplo uvolňované při krystalizaci ohřeje celý roztok a jeho teplota stoupne — a s ní i rozpustnost (zvolíme-li vhodnou podložku, pak přenos tepla je na dalším řádu než je hodnota uvolňovaného tepla, tedy výsledek experimentu není příliš ovlivněn).

Změní-li se rozpustnost roztoku, může dojít až k takové změně rozpustnosti, že současná koncentrace roztoku nebude ani koncentrací aktuálního nasyceného roztoku a krystalizace se zastaví. Voda se musí poté nějakou dobu opět odpařovat (poloměr kapky se zmenšuje), aby dosáhla oné hodnoty přesycení, a poté začne krystalizace nanovo, vzniká nový kroužek.

Pomocí mechanismů provázejících krystalizaci se nám tedy podařilo charakterizovat vznik systému soustředěných kroužků v krystalizující kapce slané vody.

5. **Diskuse**

Pokusme se nyní vypočítat, alespoň přibližně, kolik soustředěných kroužků bude vznikat v naší průměrné kapce. Výpočet bude pouze přibližný, protože se bude měnit hmotnost kapky s jejím odpařováním, čili změna její teploty by měla větší číselnou hodnotu, než je provedena ve

výpočtu, kompenzujícím faktorem je však prakticky nezanedbatelný odvod tepla do okolí a tedy menší změna teploty, než je uvedena ve výpočtu.

Pro změnu maximálního přesycení přibližně platí

$$\Delta c_{\max} = \frac{c_1 - c_2}{\Delta t_c} \cdot \Delta t \quad (12.7)$$

$$\Delta t = \frac{Q}{cm}, \quad (12.8)$$

kde Δc_{\max} je změna koncentrace roztoku, $c_1 - c_2$ je změna rozpustnosti roztoku na rozdíl teplot Δt_c , Q teplo uvolněné krystalizací, c měrná tepelná kapacita roztoku a m hmotnost kapky (viz výše). Po dosažení příslušných hodnot docházíme k závěru, že na „zastavení krystalizace“ je třeba uvolnění tepla cca 6,440 J, tedy dojde k jednomu zastavení krystalizace, a na kapce by měly být pozorovatelné dva soustředěné kroužky. Zbytek tepla bude pravděpodobně odveden do okolí (při praktické realizaci experimentu zcela jistě; část tepla se uvolní při heterogenní nukleaci, kterou nevyloučíme).

6. Závěr

Dva kroužky byly pozorovány, a tedy teoretický výpočet velmi složitého jevu, který nelze řešit standardními metodami byl vyřešen v naprosté shodě s provedenými experimenty.

(13) Název: Seebeckův jev

Ročník: 17.; 2003 – 2004

Č. úlohy: 6

Text: Dva dlouhé kovové proužky jsou ohnuty do oblouku a spojeny na obou koncích. Poté jeden konec zahřejeme. Jaké jsou podmínky, při kterých vykazuje magnetická střelka umístěná mezi proužky největší výchylku?

1. Rozbor — model

Problém spočívá ve zjištění závislosti výchylky střelky na hodnotách parametrů:

1. rozměry pásků
2. použitý materiál
3. teplotní rozdíl spojů
4. kvalita spojů

2. Pracovní hypotéza

Výchylka střelky je dána poměrem intenzit magnetických polí \mathbf{B} obvodu a \mathbf{B}_0 okolního prostřední. \mathbf{B} zjistíme z elektrického proudu pomocí Biotova-Savartova zákona. Ten také