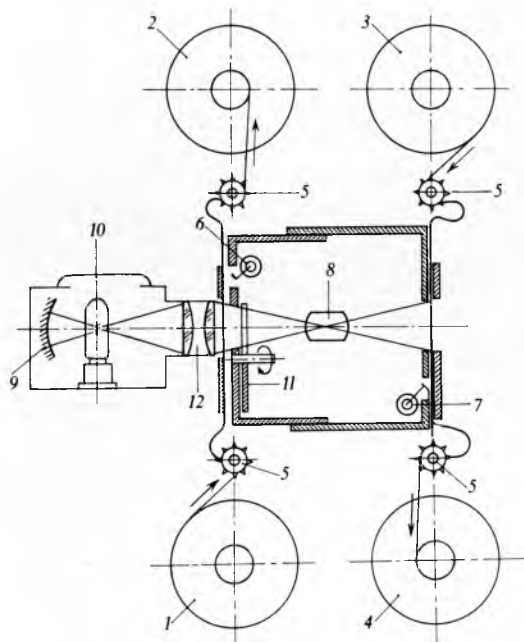


vrpce: jedan prolaz za kopiranje slike i drugi prolaz za kopiranje tona. Takva kopirka ima prednost jer se vrpce kreću kontinuirano, što je osnovni uvjet za kopiranje optičkog tonskog zapisa. Pomak je između zapisa slike i tona na standardnoj 35-milimetarskoj vrpici fiksiran sa 20 slika, pa se zbog toga na svakom negativnom kolutu nalaze obilježene oznake početka zapisa tona i slike.

Brzina je kopiranja u kontaktnim kopirkama u kojima se vrpca kreće u trzajima, slika za slikom, manja i iznosi 600...1200 m/h. Taj tip kopirke radi na principu koji je potpuno analogan principu rada filmskog projektor, s tom razlikom da su negativna i pozitivna filmska vrpca u stalnom tijesnom kontaktu. Vrpce se kreću pomoću hvataljke koja obje vrpce pomiče za visinu jedne slike. Za vrijeme transporta objiju vrpca prekida se snop zraka svjetla pomoću zaslona, odnosno sektora. Kao i u svim vrstama kopirki, i tu se brzina kopiranja i jakost izvora svjetla mogu po volji regulirati.

**Optička kopirka.** Pojednostavnjeni presjek optičke kopirke prikazan je na sl. 54. S obje strane kućišta nalaze se dva



Sl. 54. Optička kopirka. 1 kolut za odmatanje negativne filmske vrpce, 2 kolut za namatanje negativne filmske vrpce, 3 kasetna s kolutom za odmatanje pozitivne filmske vrpce, 4 kasetna s kolutom za namatanje pozitivne filmske vrpce, 5 transportni ozubljeni bubnjići, 6 hvataljka za pomak negativne vrpce, 7 hvataljka za pomak pozitivne vrpce, 8 objektiv, 9 konkavno sferno zrcalo, 10 projekcijska žarulja, 11 sjenilo (sektor), 12 kondenzor

prolaza s prozorima ispred kojih prolaze negativna i pozitivna vrpca. Objе vrpce pokreću se pomoću mehanizma hvataljki (6 i 7). Vrpce u optičkoj kopirci nisu u kontaktu, negativna se vrpca pokreće odozdo prema gore, a pozitivna u suprotnom smjeru. Budući da se kopira pomoću objektiv (8 na sl. 54), potrebno je da se obje vrpce gibaju u obrnutim smjerovima, jer se negativna slika pomoću objektiv preokrenuto projicira na pozitivnu vrpca. Snop za osvjetljavanje negativne vrpce izlazi iz prozora kućišta, unutar kojega se nalazi projekcijska žarulja 10, konkavno sferno zrcalo 9 i kondenzor 12. Unutar kućišta nalazi se sektor 11 koji prekida snop svjetla za vrijeme transportiranja objiju vrpca, tj. pomaka vrpca za visinu jedne slike.

Optičke kopirke imaju različite primjene. Na njihovu principu konstruirani su uređaji kojima je moguće obavljati različite filmske trikove. Kućište unutar kojega se nalazi objektiv izvedeno je od dva dijela, tako da se prolazi za obje vrpce mogu više ili manje razmicati. Uz primjenu objektiv primjerene žarišne daljine moguće je smanjiti ili povećati sliku projiciranu

na pozitivnu vrpca. Kad se razdvoje mehanizmi za transportiranje objiju vrpca, moguće je kopirati na pozitivnu vrpca tako da se kopira jedna slika na dvije, ili jedna slika na tri itd. Isto tako je moguće da se uzastopno ista negativna slika ponovi proizvoljno mnogo puta. Tada se zaustavi mehanizam za transport negativne vrpce, dok se pozitivna vrpca istodobno normalno transportira. Pomoću optičkih kopirki kopira se optičkom redukcijom s normalnih negativnih vrpca širine 35 mm na pozitivne vrpce širine 16, 9,5 i 8 mm. Rjeđi je obrnuti postupak, tj. povećavanje supstandardnih na normalne 35-milimetarske vrpce.

A. Aleksijević

LIT.: H. Weise. Die kinematografische Kamera. Springer Verlag, Wien-New York 1955. — W. S. Sharps, Dictionary of cinematography and sound recording. Fountain Press, London 1959. — C. W. Ceram, Archeology of the cinema Thames and Hudson, London 1965. — Levenberg-Gorokhovskii, General sensitometrije (prijevod s ruskog). Focal Press, London 1965. — R. Fielding, The technique of special effects cinematography. Focal Press, London 1965. — H. M. R. Souto, The technique of the motion picture camera. Focal Press, London 1969. — L. J. Wheeler, Principles of cinematography. Fountain Press, London 1969. — Encyclopaedia of film and television. Focal Press, London 1969. — E. Walter, Film cutting room. Focal Press, London 1969. — R. Campbell, Photographic theory for the motion picture cameraman. A. Zwemmer, London; A. S. Barnes and Co., New York 1970. — R. Campbell, Practical motion picture photography. A. Zwemmer, London; A. S. Barnes and Co., New York 1970. — H. Mehnert, Filmfotografie, Fernsehfilmfotografie. VEB Fotokinoverlag, Leipzig 1971. — F. Young, P. Petzold, The work of the motion picture cameraman. Focal Press, London; Hastings House, New York 1972. — L. B. Happé, Your film and the lab. Focal Press, London 1974. — D. W. Samuelson, Motion picture camera and lighting equipment. Focal Press, London 1977. — The American Cinematographer. ASC Agency, Inc., Hollywood, California. — Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers. SMPTE, New York, N. Y.

A. Aleksijević N. Tanhofer

**KINETIČKA TEORIJA MATERIJE**, grana fizike koja proučava zakonitosti transportnih procesa koji nastaju u čvrstim tijelima, kapljevinama (tekućinama u običnom smislu) i plinovima zbog devijacije sustava od stanja termodinamičke ravnoteže. Takvi su procesi npr. prijenos topline (toplinska vodljivost), prijenos naboja (električna vodljivost), prijenos tvari (difuzija), prijenos količine gibanja odnosno impulsa (viskoznost ili unutrašnje trenje) itd.

U plinu, na primjer, kojemu je temperatura na jednom kraju veća nego na drugom, gibanjem molekula plina prenosit će se toplina s područja više temperature u područje niže temperature sve dok se temperature ne izjednače i sustav iz neravnotežnog stanja ne prijeđe u stanje termodinamičke ravnoteže. Taj je proces ireverzibilan. Neravnotežno stanje sustava može se učiniti stacionarnim ako se npr. krajevi sustava spoje s termostatima različite temperature i tako stvori konstantni temperaturni gradijent, koji uzrokuje konstantnu toplinsku struju.

#### MAKROSKOPSKI OPIS TRANSPORTNIH PROCESA

U stanju ravnoteže temperatura  $T$  i kemijski potencijal  $\xi$  uvijek moraju biti jednaki u svim točkama sustava. Male devijacije od termodinamičke ravnoteže mogu se karakterizirati gradijentom temperature  $\nabla T$  i gradijentom kemijskog potencijala  $\nabla \xi$ . Općenito, postojanje gradijenta potencijala  $\phi$  uzrokuje transport, tj. nastanak struje:

$$\vec{j} = -L \text{ grad } \Phi, \quad (1)$$

koja teče sve dok se potencijal ne izjednači i sustav iz neravnotežnog stanja ne prijeđe u stanje termodinamičke ravnoteže.

Tu je  $\vec{j}$  poopcena gustoća struje,  $\Phi$  poopceni potencijal, a  $L$  tenzor kinetičkih koeficijenata. U izotropnim tvarima  $L$  postaje skalarna veličina. Gradijent poopcenog potencijala  $\Phi$  uzrokuje termodinamičku silu. Linearna veza (1) između poopcene struje  $\vec{j}$  i poopcene sile pridružene potencijalu  $\Phi$  vrijedi samo ako sila nije previše velika.

**Električna vodljivost.** Kemijski potencijal sustava u kojem ima nabijenih čestica, u prisutnosti vanjskog električnog polja, dan je izrazom:

$$\xi = \xi_0 + e\varphi, \quad (2)$$

gdje je  $\xi_0$  kemijski potencijal u odsutnosti polja,  $\varphi$  potencijal električnog polja, a  $e$  naboj čestica. Gustoća električne struje proporcionalna je gradijentu kemijskog potencijala, što pri  $\xi_0 = \text{const.}$  dovodi do Ohmova zakona:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (3)$$

tj. gustoća električne struje proporcionalna je vanjskom električnom polju  $\vec{E} = -\text{grad}\varphi$ . Ohmov zakon vrijedi u ne previše jakim poljima. Konstanta proporcionalnosti  $\sigma$  naziva se električna provodnost ili specifična električna vodljivost. Gustoća struje jednaka je naboju koji u jediničnom vremenu prođe kroz jediničnu površinu okomito na smjer gibanja. Utjecaj termičkog gibanja nabijenih čestica jednak je nuli jer se zbog izotropne raspodjele brzina čestica naboj prenesen u jednom smjeru kompenzira nabojem prenesenim u suprotnom smjeru. Mjerodavna je samo srednja vrijednost usmjerene brzine  $\vec{v}$  nastale djelovanjem električnog polja:

$$\vec{j} = ne\vec{v}, \quad (4)$$

gdje je  $n$  koncentracija nabijenih čestica. Uvrštavajući (3) u (4), dobiva se veza između srednje vrijednosti brzine nabijenih čestica u smjeru električnog polja i jakosti polja:

$$\vec{v} = \frac{\sigma}{ne} \vec{E} = \mu \vec{E}. \quad (5)$$

Konstanta proporcionalnosti  $\mu$  naziva se pokretljivost čestica. Usmjerena brzina elektrona u metalima znatno je manja od termičke brzine elektrona. Za  $n \approx 10^{28} \text{ m}^{-3}$  i  $E = 1 \text{ V/m}$  u dobrom je vodiču na sobnoj temperaturi  $|\vec{v}| \approx 10^{-4}$ ,  $10^{-2} \text{ m/s}$ , a srednje su termičke brzine elektrona  $v \approx 10^5 \text{ m/s}$ . Kad se u sredstvu nalazi više različitih tipova nabijenih čestica (kao npr. u elektrolitima, ionskim dielektricima, poluvodičima itd.), tada vrijedi:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i, \quad (6)$$

gdje  $n_i$ ,  $e_i$  i  $\mu_i$  znače koncentraciju, naboj i pokretljivost čestica tipa  $i$ .

**Viskoznost.** Unutrašnje trenje (viskoznost) tekućine (kapljevine ili plina) kojoj se slojevi giblju paralelno, različitim brzinama, kroz neku cijev jest posljedica struje impulsa koja teče u smjeru okomitom na smjer gibanja tekućine. Zbog termičkog gibanja molekule prelaze iz sloja u sloj, a svaka molekula prenosi impuls određen makroskopskom brzinom gibanja sloja. Prijelaz molekula mijenja relativnu brzinu slojeva i stvara sile unutrašnjeg trenja.

Kad se tekućina giba u smjeru osi  $x$ , a brzina slojeva raste u smjeru osi  $y$  tako da je  $v_x = v_x(y)$ , struja je:

$$j_y = -\eta \frac{dv_x}{dy}. \quad (7a)$$

Koeficijent proporcionalnosti  $\eta$  zove se viskoznost. Smjer gustoće struje impulsa  $j$  suprotan je smjeru gradijenta brzine slojeva. Gustoća sile unutrašnjeg trenja kojom jedan paralelni sloj djeluje na drugi jest  $F/S = j_y$ . U općem primjeru prijenosa impulsa mogu se komponente tenzora viskozne napetosti  $\sigma_{ik}$  napisati u obliku:

$$\sigma_{ik} = \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \text{div} \vec{v} \delta_{ik} \right) + \zeta \delta_{ik} \text{div} \vec{v}, \quad (7b)$$

gdje je  $\zeta$  koeficijent tzv. druge viskoznosti, a  $\delta_{ik}$  je Krockerov simbol.

**Difuzija.** U nehomogenom sustavu gradijent koncentracije prouzrokuje gradijent kemijskog potencijala. Kao posljedica termičkog gibanja početna će se razlika u koncentraciji, u odsut-

nosti vanjskih sila i pri konstantnoj temperaturi, s vremenom smanjivati, tj. nastat će difuzija čestica, i sustav će prijeći u stanje termičke ravnoteže, u kojem koncentracija ne ovisi o položaju. Gustoća masene struje proporcionalna je gradijentu koncentracije (Fickov zakon):

$$\vec{j} = -D \text{grad} n, \quad (8)$$

gdje je  $D$  koeficijent difuzije. Izraz (8) opisuje vlastitu difuziju u jednokomponentnom sustavu. U višekomponentnom sustavu treba izraz (8) poopćiti:

$$\vec{j}_i = -D_i \text{grad} n_i. \quad (9)$$

Primjenom jednadžbe kontinuiteta:

$$\text{div} \vec{j}_i + \frac{\partial N_i}{\partial t} = 0, \quad (10a)$$

$$N_i = \int n_i dV, \quad (10b)$$

dobiva se diferencijalna jednadžba difuzije:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 n_i, \quad (11)$$

koja se po obliku podudara s jednadžbom toplinske vodljivosti.

**Toplinska vodljivost.** Gustoća toplinske struje proporcionalna je gradijentu temperature:

$$\vec{j} = -\lambda \text{grad} T, \quad (12)$$

gdje je koeficijent proporcionalnosti  $\lambda$  toplinska provodnost ili specifična toplinska vodljivost. Negativni predznak u (12) znači da termička energija teče u smjeru u kojem se temperatura snizuje. Budući da je vremenska promjena količine unutrašnje energije u nekom području vezana s toplinskim strujama koje iz tog područja izlaze:

$$\text{div} \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial t} = 0, \quad (13a)$$

$$U = \int \rho c_v T dV, \quad (13b)$$

dobiva se diferencijalna jednadžba toplinske vodljivosti:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c_v} \nabla^2 T, \quad (14)$$

gdje je  $\rho$  masena gustoća a  $c_v$  specifični toplinski kapacitet.

**Termodifuzija i drugi unakrsni transportni procesi.** Zbog jednostavnosti su se do sada promatrali samo direktni transportni procesi kao izotermna difuzija, tj. difuzija u sustavu u kojem su temperatura  $T$  i tlak  $p$  svuda isti, a samo koncentracija čestica ovisi o koordinatama. Osim direktnih transportnih procesa ima i unakrsnih (konkurentnih) procesa, npr. elektroforeza, elektroosmoza, termodifuzija i drugi. U prisutnosti gradijenta temperature i gradijenta tlaka dana je gustoća struje čestica u višekomponentnom plinu izrazom:

$$\vec{j} = -D n_0 \left( \text{grad} c + \frac{k_T}{T} \text{grad} T + \frac{k_p}{p} \text{grad} p \right), \quad (15)$$

gdje je  $c$  koncentracija jedne od komponenata,  $n_0 = p/(kT)$  ( $k$  je Boltzmannova konstanta),  $k_T D$  koeficijent termičke difuzije i  $k_p D$  koeficijent difuzije inducirane tlakom. Vidi se da za  $\text{grad} c = \text{grad} p = 0$  vrijedi:

$$\vec{j} = -D n_0 \frac{k_T}{T} \text{grad} T. \quad (16a)$$

To znači da gradijent temperature u homogenoj smjesi plinova uzrokuje termodifuzijsku struju, koja rezultira gradijentom koncentracije.

U stacionarnom stanju nema struje, pa vrijedi:

$$\text{grad } c = -\frac{k_T}{T} \text{grad } T. \quad (16b)$$

Termodifuzija se praktički primjenjuje za separiranje lakih i teških izotopa (npr.  $^{235}\text{UF}_6$  i  $^{238}\text{UF}_6$ ).

Vrijedi i obrnuto: gradijent gustoće ili koncentracije (grad  $c$ ) uzrokuje struju toplinske energije (difuzijska toplinska vodljivost, Dufourov efekt).

Analogno može u sustavu s nabijenim česticama gradijent temperature rezultirati električnom strujom,  $\alpha \text{grad } T$ . Struja će teći sve dok ne bude kompenzirana električnim poljem obrnutog smjera, koje je posljedica sakupljanja naboja na površini tijela. Općenito je

$$\vec{j} = \sigma E + \alpha \text{grad } T. \quad (17a)$$

Za  $\vec{j} = 0$  dobiva se termoelektrično polje

$$\vec{E} = -\frac{\alpha}{\sigma} \text{grad } T, \quad (17b)$$

koje se može praktički primijeniti za mjerenje temperaturnih razlika (Seebeckov efekt, termoelementi). U spojnim točkama nejednakih metala ili poluvodiča kroz koje prolazi električna struja nastaje (ovisno o smjeru struje) apsorpcija ili evolucija topline (Peltierov efekt), koja linearno ovisi o električnoj struji. Slično nastaje apsorpcija ili evolucija topline kad električna struja teče kroz metal ili poluvodič u kojima je gradijent temperature u smjeru struje (Thomsonov efekt). Termoelektrični efekti u metalima (Seebeckov, Peltierov i Thomsonov efekt) posljedica su djelovanja što električne naboje i energiju prenose isti nosioci.

### SIMETRIJA KINETIČKIH KOEFICIJENATA

U teoriji transportnih procesa važan je princip simetrije kinetičkih koeficijenata, što ga je prvi formulirao L. Onsager.

Neka entropija  $S$  promatranog sustava ovisi o parametrima  $C_i$  koji karakteriziraju makroskopsko stanje toga sustava:

$$S = S(C_i), \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

U termodinamičkoj ravnoteži entropija je ekstremna i vrijedi:

$$\frac{\partial S}{\partial C_i} = 0. \quad (18a)$$

Ravnotežno stanje sustava ne mijenja se s vremenom, dakle:

$$\frac{dC_i}{dt} = 0. \quad (18b)$$

Uz male devijacije iz stanja termodinamičke ravnoteže,

$\frac{dC_i}{dt} \neq 0$ ,  $\frac{\partial S_i}{\partial C_i} \neq 0$ , i između njih postoji linearna veza:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} \frac{\partial S}{\partial C_k}. \quad (19)$$

Relacija (19) može se napisati u obliku linearne veze između poopćenih struja  $j_i$  i poopćenih sila  $X_k$ :

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (20a)$$

u analogiji s relacijom (1). Ako u sustavu istodobno postoje dva transportna procesa, vrijedi:

$$j_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \quad (20b)$$

$$j_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \quad (20c)$$

Koeficijenti  $L_{11}$  i  $L_{22}$  mjere direktne, a koeficijenti  $L_{12}$  i  $L_{21}$  unakrsne transportne procese. Iz invarijantnosti hamiltonijana sustava prema promjeni predznaka vremena  $t \rightarrow -t$  slijedi:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (21)$$

(i  $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$ ) ako nema vanjskog magnetskog polja. Za svaki unakrsni transportni proces postoji i inverzni proces.

U prisutnosti vanjskog magnetskog polja  $\vec{H}$  ili ako se sustav giba kutnom brzinom  $\vec{\Omega}$ , vrijedi:

$$L_{ik}(\vec{H}) = L_{ki}(-\vec{H}), \quad L_{ik}(\vec{\Omega}) = L_{ki}(-\vec{\Omega}). \quad (22)$$

Ireverzibilni procesi, tj. struje koje su posljedica poopćenih sila u termodinamički neravnotežnim sustavima, prouzrokuju povećanje entropije

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i j_i X_i \geq 0 \quad (23)$$

u procesu približavanja ravnoteži, gdje entropija zatvorenog sustava postiže maksimalne vrijednosti. Kao primjer neka posluži sustav u kojem postoji gradijent temperature  $T$  i gradijent kemijskog potencijala  $\xi$ . Termodinamičke sile su  $X_1 = -\vec{\nabla} \frac{\xi}{T}$  i  $X_2 = \vec{\nabla} \frac{1}{T}$ . Gustoća struja čestica  $j_N$  i energije  $j_U$  kad nema vanjskoga magnetskog polja dane su relacijama:

$$j_N = -L_{11} \vec{\nabla} \frac{\xi}{T} + L_{12} \vec{\nabla} \frac{1}{T}, \quad (24a)$$

$$j_U = -L_{21} \vec{\nabla} \frac{\xi}{T} + L_{22} \vec{\nabla} \frac{1}{T}, \quad (24b)$$

gdje vrijedi  $L_{12} = L_{21}$ . Vidi se da gradijent temperature uzrokuje struju čestica (termodifuziju). Postoji obrnuti proces da gradijent kemijskog potencijala (ili gustoće) uzrokuje struju energije. Za gustoću čestica  $n$  i za  $\vec{\nabla} T = 0$  difuzijska struja je

$$j_N = -L_{11} \vec{\nabla} \frac{\xi}{T} = -\frac{L_{11}}{T} \vec{\nabla} \xi = -D \vec{\nabla} n, \quad (25a)$$

gdje je difuzijski koeficijent  $D$  dan izrazom:

$$D = \frac{L_{11} \partial \xi}{T \partial n}. \quad (25b)$$

Ako je  $\vec{\nabla} \xi = 0$ , onda je struja energije

$$j_U = -\left( L_{21} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi}{T} + \frac{L_{22}}{T^2} \right) \vec{\nabla} T = -\lambda \vec{\nabla} T, \quad (26a)$$

gdje je

$$\lambda = L_{21} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi}{T} + \frac{L_{22}}{T^2}. \quad (26b)$$

### MIKROSKOPSKI OPIS TRANSPORTNIH PROCESA

Za mikroskopsku interpretaciju i kvantitativno određivanje kinetičkih koeficijenata potrebno je poznavati statističku raspodjelu čestica po energijskim razinama u neravnotežnom stanju. Funkcija raspodjele  $f$ , koja se dobiva rješavanjem Boltzmannove transportne jednačbe, reflektira spektar mogućih ekscitacija sustava što ga termičko gibanje može pobuditi. U idealnom plinu takve ekscitacije predstavljaju translacijsko gibanje molekula plina, koje je određeno impulsom  $\vec{p}$  i energijom  $E(p) = \frac{1}{2} p^2/m$ , te pobuđenje unutarnjih stupnjeva slobode molekula — vibracijskih i rotacijskih ekscitacija. U kondenziranim sustavima, gdje su interakcije među česticama toliko jake da nema smisla govoriti o spektru ekscitacija slobodnih čestica, važan je spektar kolektivnih ekscitacija, tj. slobodnih kvazičestica, pomoću kojeg se može konstruirati Boltzmannova transportna jednačba i odrediti kinetički koeficijenti. U kristalima kod kojih vibracije kristalne rešetke nisu suviše anharmoničke, takve kolektivne ekscitacije koje imaju sve karakteristike slobodnih kvazičestica jesu fononi. U feromagnetnim i antiferomagnetnim sustavima može se govoriti o spektru kolektivnih spinskih ekscitacija, a odgovarajuće kvazičestice jesu magnoni. Spektri vibracija u jako anharmoničkim kristalima mogu se opisati kao spektri pseudospinskih ekscitacija. U plazmi, gdje

postoje jake elektrostatičke interakcije među ionima, važan je spektar *plazmona*, tj. kolektivnih ekscitacija u plazmi. U metalima i poluvodičima važan je spektar *slobodnih elektrona* i *šupljina*, a u dielektricima spektar *polarona*. Među najtežim problemima je određivanje funkcije raspodjele u kapljevinama, gdje nema ni, uvjetno rečeno, slobodnih čestica kao u plinu ni slobodnih kvazičestica kao u kristalima. Pri određivanju kinetičkih koeficijenata u kapljevinama pomoću korelacijskih funkcija već je uspjeh ako se dobiva pravi red veličine.

H. Mori, R. Kubo i drugi izgradili su opću mikroskopsku teoriju transportnih procesa. U okviru te teorije mogu se kinetički koeficijenti  $L_{ik}$  izraziti vremenskim korelacijskim funkcijama između strujā  $j_i$  i  $j_k$ :

$$L_{ik} = \int_0^\beta \int_0^\beta \langle j_i j_k(t + i\hbar\tau) \rangle d\tau dt, \quad (27)$$

gdje je  $\beta = 1/(kT)$ ,  $\hbar$  je Planckova konstanta podijeljena sa  $2\pi$ , a

$$j_k(t) = \exp(i\mathcal{H}t/\hbar)j_k \exp(-i\mathcal{H}t/\hbar) \quad (28)$$

predstavlja zapis operatora struje  $j_n$  u Heisenbergovoj reprezentaciji,  $\langle \rangle$  znači da se srednja vrijednost računa za sustav u termičkoj ravnoteži, a  $\mathcal{H}$  je hamiltonijan sustava.

**Boltzmannova transportna jednadžba** jest integralno-diferencijalna jednadžba za jednočestičnu neravnotežnu funkciju raspodjele  $f$  sustava mnoštva čestica, kao npr. molekula u razrijeđenim plinovima, elektronā u metalima, fononā u kristalima itd.

Za razrijeđeni plin jednakih čestica može se Boltzmannova transportna jednadžba napisati u obliku:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \right) + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ras}}, \quad (29)$$

gdje  $f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v} d\vec{r}$  znači srednji broj čestica u elementu faznog prostora  $d^3\vec{v} d^3\vec{r} = dv_x dv_y dv_z dx dy dz$  u vremenu  $t$ ,  $\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \left( \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right)$ , a  $\vec{F} = \vec{F}(\vec{r}, t)$  jest vanjska sila koja djeluje na česticu. Izraz  $\vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}}$  znači promjenu funkcije raspodjele

zbog djelovanja vanjske sile kad nema raspršenja, a  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ras}}$  mjeri promjenu funkcije raspodjele zbog sudara molekula plina.

U kondenziranoj materiji  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  označuje broj kvazičestica u elementu faznog prostora  $d\vec{r} d\vec{v}$  u vremenu  $t$ , npr. broj fonona u kristalima ili broj elektrona u metalima. Već prema karakteru kvazičestica  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  se zbog raspršavanja i interakcija među kvazičesticama približava ravnotežnoj raspodjeli  $f_0(\vec{v}, \vec{r}, t)$  koja je dana za fermione Fermi-Diracovom, a za bozone Bose-Einsteinovom raspodjelom. U nizu problema kvantna statistička fizika daje iste rezultate kao klasična statistika i  $f_0(\vec{v}, \vec{r}, t)$  može se popisati Boltzmannovom raspodjelom.

U stacionarnom stanju vrijedi:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad (30)$$

a promjena  $f$  se kompenzira zbog vanjske sile i raspršavanja. Devijacija sustava od stanja termodinamičke ravnoteže dana je izrazom:

$$\Delta f(\vec{v}, \vec{r}, t) = f(\vec{v}, \vec{r}, t) - f_0(\vec{v}, \vec{r}, t). \quad (31)$$

Ako su devijacije od ravnoteže malene, može se u jednadžbi (29) na lijevoj strani zamijeniti  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  sa  $f_0(\vec{v}, \vec{r}, t)$ , dok

$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ras}}$  linearno ovisi o  $\Delta f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  i iščezava u stanju ravnoteže.

Za klasični razrijeđeni plin vrijedi:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ras}} = \int \int [f' f'_1 - f f_1] |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma d\Omega d^3\vec{v}_1, \quad (32)$$

gdje  $\sigma$  znači diferencijalni presjek za raspršavanje u ugao  $d\Omega$ ,  $f = f(\vec{v}, \vec{r}, t)$ ,  $f_1 = f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)$ ,  $f' = f(\vec{v}', \vec{r}, t)$  i  $f'_1 = f(\vec{v}'_1, \vec{r}, t)$ ,  $\vec{v}$  i  $\vec{v}_1$  su brzine čestica prije, a  $\vec{v}'$  i  $\vec{v}'_1$  brzine nakon sudara. Za kvantni plin identičnih čestica treba izraz  $[f' f'_1 - f f_1]$  zamijeniti sa

$$[f' f'_1 (1 \mp f)(1 \mp f_1) - f f_1 (1 \mp f')(1 \mp f'_1)], \quad (33)$$

gdje znak minus odgovara Fermi-Diracovoj, a znak plus Bose-Einsteinovoj statistici. Vjerojatnost raspršavanja povećava se za bozone, a smanjuje za fermione.

U najjednostavnijem slučaju može se za male devijacije od ravnoteže upotrijebiti relaksacijska aproksimacija:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ras}} = -(f - f_0)/\tau_c, \quad (34)$$

gdje parametar  $\tau_c = \tau_c(\vec{r}, \vec{v})$  znači vrijeme relaksacije (relaksacijsko vrijeme). Ako je  $\tau_c$  konstanta, onda se sustav u odsutnosti vanjskih sila eksponencijalno približava ravnoteži:

$$f(t) - f_0 = (f(0) - f_0) \exp(-t/\tau_c). \quad (35)$$

Veličina  $\tau_c$  može se ocijeniti pomoću izraza (32) i (33). Kao primjer neka posluži Sommerfeldova teorija električne vodljivosti plina slobodnih elektrona u metalima. Broj elektronskih stanja, uključujući spin, na jedinicu obujma u intervalu između  $\vec{p}$  i  $\vec{p} + d\vec{p}$  jest  $(2/\hbar^3) d p_x d p_y d p_z$ . Srednji broj zauzetih (popunjenih) stanja između  $\vec{p}$  i  $\vec{p} + d\vec{p}$  po jedinici obujma u termodinamičkoj ravnoteži jest

$$(2/\hbar^3) f_0(\vec{p}) d p_x d p_y d p_z, \quad (36)$$

gdje  $f_0(\vec{p})$  znači Fermi-Diracovu funkciju raspodjele:  $f(E) = [\exp(E - E_F)/(kT) + 1]^{-1}$  i  $E = \frac{1}{2} p^2/m$ . U prisutnosti vanjskog električnog polja  $\mathcal{E}_x$  u smjeru osi  $x$  broj zauzetih stanja na jedinicu obujma u intervalu između  $\vec{p}$  i  $\vec{p} + d\vec{p}$  nije više dan izrazom (36) u kojem dolazi  $f_0(\vec{p})$ , nego analognim izrazom s neravnotežnom funkcijom raspodjele  $f(\vec{p})$ . Gustoća električne struje dobiva se po analogiji s izrazom  $\vec{j} = ne\vec{v}$  kao:

$$j_x = -\frac{2}{\hbar^3} e \iiint v_x (f - f_0) d p_x d p_y d p_z. \quad (37)$$

Nepoznata se funkcija  $f$  dobiva pomoću Boltzmannove transportne jednadžbe. Za stacionarno stanje vrijedi:

$$\vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ras}}. \quad (38)$$

Uzevši u obzir jednadžbu (34) i  $\vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -e\mathcal{E}_x \frac{\partial f}{\partial p_x}$ , dobiva se

$$\frac{f - f_0}{\tau_c} = e\mathcal{E}_x \frac{\partial f}{\partial p_x} \approx e\mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial p_x} = e v_x \mathcal{E}_x \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \quad (39)$$

Ovdje  $\tau_c$  znači srednje vrijeme između sudara elektrona s defektima u kristalnoj rešetki ili, pri dovoljno visokim temperaturama, s fononima.

Supstitucijom izraza za  $(f - f_0)$  iz jednadžbe (39) u jednadžbu (37) dobiva se gustoća električne struje u izotropnim metalima:

$$j_x = \frac{-2e^2}{\hbar^3} \mathcal{E}_x \iiint v_x^2 \tau_c \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d p_x d p_y d p_z = \sigma \mathcal{E}_x, \quad (40a)$$

sa

$$\sigma \approx \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m}, \quad (40b)$$

gdje je  $n$  broj elektrona u jedinici obujma, a  $\tau(E_F)$  vrijeme relaksacije elektrona na Fermijevoj energetskej plohi koja je definirana kao površina konstantne energije  $E_F$  u impulsnom prostoru. Svi sudari obuhvaćaju samo elektrone u blizini Fermijeve površine. Kad se usporedi izraz (40a) s izrazom (5), dobiva se pokretljivost elektrona u metalima (koja ne ovisi o gustoći nosilaca električnog naboja):

$$\mu = \frac{e\tau(E_F)}{m}. \quad (40c)$$

izrazi (40b) i (40c) vrijede ne samo u Sommerfeldovu modelu metala (gdje se elektroni u metalima aproksimiraju slobodnim

Fermijevim plinom) nego i u modelu energijskih vrpca (gdje se uzima u obzir da se elektron giba u periodičkom potencijalu iona) ako se masa elektrona  $m$  zamijeni efektivnom masom  $m^*$ .

Električna provodnost  $\sigma$  može se izraziti i srednjim slobodnim putem  $\bar{l}$  provodnog elektrona:

$$\bar{l} = v_F \tau(E_F), \quad (41a)$$

gdje je  $v_F$  brzina elektrona na Fermijevoj površini. Dobiva se

$$\sigma = \frac{ne^2 \bar{l}}{mv_F}. \quad (41b)$$

Za bakar je  $v_F \approx \sqrt{E_F/m} = 1,56 \cdot 10^6$  m/s i  $\bar{l}(4\text{ K}) = 3 \cdot 10^{-3}$  m;  $\bar{l}(300\text{ K}) = 3 \cdot 10^{-8}$  m. U poluvodičima, gdje za elektrone vrijedi Boltzmannova klasična statistika, slobodni put  $\bar{l}$  dan je izrazom

$$\bar{l} = \bar{v} \tau, \quad (42a)$$

a srednja je brzina elektrona:

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (42b)$$

Budući da je  $E_F \approx 100kT$ ,  $v_F$  je u metalima za red veličine veće od  $\bar{v}$ , a pokretljivost za red veličine manja od one u poluvodičima. Zbog faktora  $n$  u izrazu (40b) električna provodnost metala uvijek je mnogo veća od provodnosti poluvodiča. U metalima može doći i do difuzije elektrona pod utjecajem gradijenta koncentracije.

Difuzijski koeficijent približno je jednak:

$$D \approx v_F \bar{l}. \quad (43)$$

Pod utjecajem gradijenta temperature elektroni u metalima prenose i toplinu. Toplinska provodnost elektronskog plina dana je izrazom:

$$\lambda \approx \rho C v_F \bar{l}, \quad (44a)$$

gdje  $\rho C$  predstavlja toplinski kapacitet elektronskog plina u jedinici obujma. Uvrštavajući u (44) poznati izraz za  $C_V$  elektronskog plina,  $C_V \approx 4nk^2T/E_F$ , dobiva se

$$\lambda \approx n \frac{k^2 T}{E_F} v_F \bar{l}, \quad (44b)$$

gdje  $n$  opet znači broj elektrona u jedinici obujma a  $k$  je Boltzmannova konstanta. Omjer električne i toplinske provodnosti elektronskog plina

$$\lambda/\sigma \approx (k/e)^2 T = KT \quad (45a)$$

poznat je kao Wiedemann-Franzov omjer i ne ovisi o specifičnim svojstvima danog metala. U egzaktnoj teoriji konstanta je  $K$  jednaka:

$$K = (\pi^2/3)(k/e)^2. \quad (45b)$$

Vidi se da su električna i toplinska provodnost metala proporcionalne.

## KINETIČKA TEORIJA PLINOVA

Kinetička teorija plinova povezuje statističkim metodama makroskopska svojstva plinova s mikroskopskim gibanjem pojedinih plinskih molekula ili atoma. Termičko gibanje molekula ili atoma plina bitno se razlikuje od termičkog gibanja u kapljevinama i kristalima. Plin se sastoji od mnogo molekula koje se gibaju i međusobno sudaraju, pri čemu je srednje vrijeme između sudara mnogo veće od vremena sudara. Brzina pojedinih molekula naglo se mijenja u sudarima, a u vremenu između sudara molekule se gotovo slobodno gibaju. Strogo govoreći, međumolekularne sile nisu nikada sasvim jednake nuli. Ipak se mogu zanemariti u dovoljno rijetkim plinovima, gdje je srednji razmak između susjednih čestica veći od udaljenosti na kojoj međumolekularne sile efektivno iščezavaju. Takvi sustavi gdje je svaka molekula nezavisna jedinka nazivaju se *idealni plin*.

U svakom sustavu s mnogo čestica može se odrediti srednja vrijednost neke fizikalne veličine tako da se njezine moguće

vrijednosti pomnože s odgovarajućom vjerojatnošću i zbroje. U kinetičkoj teoriji plinova bitna je raspodjela molekula po brzini, položaju i vremenu,  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$ . Određivanje funkcije raspodjele  $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$  osnovni je zadatak kinetičke teorije plinova.

**Homogeni stacionarni plinovi** karakterizirani su time što funkcija raspodjele ne ovisi o položaju ili vremenu i funkcija je samo brzina molekula. Homogenost plina moguća je samo ako se zanemare efekti stijenki posude u kojoj je plin zatvoren i efekti nehomogenih vanjskih potencijala (npr. gravitacijskog potencijala).

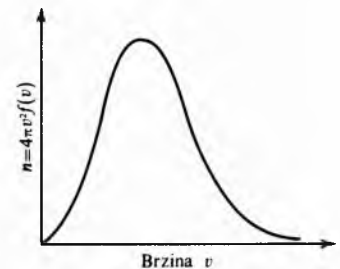
Funkcija raspodjele brzine  $f(v_x, v_y, v_z) = f(\vec{v})$  definirana je time što  $f(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$  predstavlja broj molekula u jedinici obujma sa  $x$ ,  $y$  i  $z$  komponentama brzine između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  i  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  i  $v_z + dv_z$ . Totalni je broj molekula u jedinici obujma:

$$n = \frac{N}{V} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z. \quad (46)$$

**Maxwellova raspodjela brzina.** Stacionarnu raspodjelu brzina translacijskog gibanja molekula klasičnog homogenog plina u termodinamičkoj ravnoteži u odsutnosti vanjskih sila opisuje tzv. Maxwellova raspodjela brzina:

$$f(\vec{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right], \quad (47)$$

gdje je  $n = N/V$  broj čestica u jedinici obujma,  $m$  masa čestica plina,  $k$  Boltzmannova konstanta i  $T$  apsolutna temperatura. Maxwellova raspodjela predstavlja poseban primjer kanonske raspodjele za klasični plin i pretpostavlja nezavisnost raspodjele po impulsima od raspodjele po koordinatama molekula.



Sl. 1. Maxwellova raspodjela vjerojatnosti brzina molekula plina

Svi su smjerovi gibanja čestica u plinu jednako vjerojatni ( $\vec{v} = 0$ ), a funkcija raspodjele je izotropna. Broj čestica plina u jedinici obujma kojima su brzine između  $v$  i  $v + dv$  jednak je:

$$dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv, \quad (48)$$

gdje je  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Raspodjela čestica prema iznosu brzina ilustrirana je na sl. 1. Vidi se da je vjerojatnost da čestica ima brzinu 0 ili  $\infty$  jednaka nuli. Raspodjela poprima maksimum za

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (49)$$

tako da je  $v_m$  najvjerojatnija brzina čestica u plinu. Što je temperatura viša, to se  $v_m$  više pomiče prema većim brzinama. Srednja vrijednost brzine je

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (50)$$

a srednja vrijednost kvadrata brzine

$$\bar{v}^2 = 3 \frac{kT}{m}. \quad (51)$$

U tabl. 1 prikazane su srednje vrijednosti brzina čestica u nekim plinovima na  $T = 300$  K.

Tablica 1  
SREDNJE VRIJEDNOSTI MOLEKULSKIH BRZINA  
U NEKIM PLINOVIMA PRI  $T = 300$  K

Plin	$\bar{v}$ $10^3$ m/s	Plin	$\bar{v}$ $10^3$ m/s
H <sub>2</sub>	1,77	zrak	0,445
He	1,26	Kr	0,28
Ne	0,56	Xe	0,22
N <sub>2</sub>	0,48	elektronski plin	108
O <sub>2</sub>	0,45		

Iz izraza za srednju vrijednost kvadrata brzine slijedi da je srednja kinetička energija translacijskog gibanja čestica plina jednaka:

$$\bar{E}_k = m \frac{\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (52)$$

Time je dana kinetička definicija temperature, koja je konzistentna s definicijom temperature iz ravnotežne statističke mehanike i termodinamike. Apsolutna temperatura  $T$  mjerilo je srednje kinetičke energije translacijskog gibanja molekula plina. Svakom čistom kvadratnom članu u izrazu za energiju odgovara u prosjeku  $\frac{1}{2} kT$ . Izraz (52), koji se naziva i *ekviparticijski teorem*, vrijedi ne samo za plin nego i za srednju energiju atoma u kondenziranoj materiji sve dok se može upotrijebiti klasična mehanika. Izraz vrijedi za temperature  $T$  koje su mnogo više od temperature tzv. kvantne degeneracije plina  $T_0$ :

$$T \gg T_0 = \frac{h^2 n^{2/3}}{2\pi mk}. \quad (53)$$

Za  $T \leq T_0$  zauzetost kvantnih ćelija faznog prostora nije više zanemariva i zbog toga se ne može više upotrijebiti klasična Boltzmannova statistika. Kod veoma niskih temperatura ili veoma velikih gustoća treba uzeti u obzir kvantne efekte i umjesto klasične raspodjele računati s Fermi-Diracovom raspodjelom za čestice s neparnim spinom, a s Bose-Einsteinovom raspodjelom za čestice s parnim spinom. Za  $T \gg T_0$  plin nije degeneriran i Fermi-Diracova kao i Bose-Einsteinova raspodjela prelaze u klasičnu Boltzmann-Maxwellovu raspodjelu. Za obične je plinove temperatura degeneracije veoma niska. Za protonski plin sa  $n = 10^{28} \text{ m}^{-3}$  i  $m = 2 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  vrijedi:  $T_0 \approx 1 \text{ K}$ . Za teže plinove  $T_0$  je još manje i kvantni se efekti mogu uvijek zanemariti pri standardnim uvjetima.

Situacija je sasvim drugačija kod elektronskoga i fotoniskog plina. Za elektronski plin u metalima dobiva se za  $n = 10^{28} \dots 10^{29} \text{ m}^{-3}$  temperatura degeneracije  $T_0 = (16 \cdot 20) \cdot 10^3 \text{ K}$ . Elektronski je plin u metalima zbog male mase elektrona uvijek degeneriran i za njega vrijedi Fermi-Diracova raspodjela. Fotoniski plin je također uvijek degeneriran ( $T_0 = \infty$ ) jer je masa mirovanja fotona jednaka nuli. Za njega vrijedi Bose-Einsteinova raspodjela.

**Tlak idealnog plina.** Rezultat sudara molekula plina sa stijen-kama posude jest tlak. Fizikalna veličina koja se tu prenosi jest impuls. Ako je  $x$  normala na stijenku posude, onda je komponenta  $x$  sile  $F_x$  na element površine stijenke dana prijenosom komponente  $x$  impulsa u jedinici vremena:

$$p = \frac{dF_x}{dS} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m v_x f(\vec{v}) v_x dv_x dv_y dv_z = n m \bar{v}_x^2. \quad (54)$$

Budući da je  $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \bar{v}^2/3$ , dobiva se za tlak idealnoga klasičnog plina:

$$p = n m \frac{\bar{v}^2}{3} = \frac{2}{3} n m \frac{\bar{v}^2}{2} = n k T. \quad (55)$$

Kako je  $n = N/V$ , može se jednadžba stanja idealnoga plina napisati u obliku

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{E}_k = \frac{2}{3} \bar{E}_{k,T} \quad (56a)$$

ili

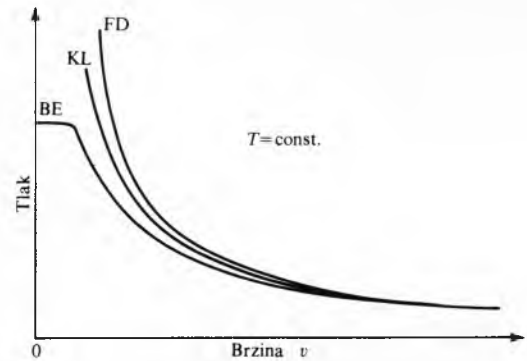
$$pV = NkT, \quad (56b)$$

gdje je  $p$  tlak plina,  $V$  obujam, a  $\bar{E}_{k,T} = \sum_{i=1}^N \bar{E}_{k,i}$  totalna prosječna kinetička energija translacijskog gibanja molekula plina u obujmu  $V$ .

Za klasični idealni plin dobivaju se elementi tenzora napetosti kao

$$p_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m v_i v_j f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = \delta_{ij} p, \quad (57)$$

gdje je  $i, j = x, y, z$ , a  $\delta_{ij} = 1$  za  $i = j$  te  $\delta_{ij} = 0$  za  $i \neq j$ . Dija-gonalni elementi tenzora napetosti svi su jednaki, a izvan-dija-gonalni elementi su jednaki nuli. Tenzor unutarnjeg tlaka plina ima hidrostatički oblik.



Sl. 2. Izoterme idealnoga klasičnoga (KL), idealnoga Bose-Einsteinova (BE) i idealnoga Fermi-Diracova (FD) plina

Na sl. 2 prikazane su izoterme idealnoga klasičnog (KL) plina, idealnoga Fermi-Diracova (FD) plina i idealnoga Bose-Einsteinova (BE) plina. Vidi se da je kod malih obujmova tlak Fermi-Diracova plina veći, a tlak Bose-Einsteinova plina manji od tlaka klasičnog plina za koji vrijedi Boltzmann-Maxwellova raspodjela. U Bose-Einsteinovu plinu za gustoće koje su veće od neke kritične vrijednosti tlak ovisi samo o temperaturi, a ne i o gustoći. Pojava se naziva *Bose-Einsteinova kondenzacija* i upotrebljava se kao model za fazni prijelaz ukapljenog He u suprafluidno stanje kod  $T_c = 2,19 \text{ K}$ .

**Srednji slobodni put i elementarna teorija transportnih koeficijenata.** Srednji slobodni put  $\bar{l}$  definiran je kao srednji put molekule između dva uzastopna sudara s ostalim molekulama plina ili kao omjer srednjeg puta molekule  $\bar{v}t$  i broja sudara  $vt$  na tom putu:

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{v}, \quad (58)$$

gdje je  $v$  broj sudara u jedinici vremena. Za idealni je plin slobodni put određen koncentracijom molekula  $n$  i udarnim presjekom molekula  $\sigma$ . Ako se zamisle molekule kao čvrste kuglice danog promjera  $d$ , molekularni je udarni presjek

$$\sigma = \pi d^2. \quad (59)$$

Prema prvoj definiciji dobiva se

$$\bar{l} = 0,677 \frac{n}{\pi d^2}, \quad (60a)$$

a prema drugoj

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{n}{\pi d^2}, \quad (60b)$$

gdje je kao i prije  $n = N/V$ .

U plinu gdje je  $d \approx 0,2 \text{ nm}$  i koji sadrži  $\sim 10^{26}$  molekula u kubnom metru srednji je slobodni put  $\bar{l} \approx 100 \text{ nm}$ . To jest, srednji je slobodni put u normalnim uvjetima u plinu tisuću puta veći od polumjera molekula. Pri tlaku  $0,133 \text{ Pa}$  ( $10^{-3} \text{ mmHg}$ )  $\bar{l}$  je već  $0,05 \text{ m}$ , a kod tisuću puta nižeg tlaka  $\bar{l}$  je  $50 \text{ m}$ .

Treba napomenuti da od mnoštva molekula u plinu neće sve doživjeti sudar baš na putu  $\bar{l}$ ; neke će doživjeti sudar prije, a neke kasnije. Vjerojatnost da će molekula doživjeti sudar na putu  $ds$  jednaka je  $ds/\bar{l}$ . Broj molekula koje će doživjeti sudar na putu  $ds$  je tako

$$dN = -\frac{N ds}{\bar{l}}, \quad (61)$$

gdje  $N$  znači broj molekula koje nisu doživjele sudar. Vidi se da taj broj eksponencijalno opada s porastom  $s$ :

$$N(s) = N_0 \exp\left(-\frac{s}{\bar{l}}\right). \quad (62)$$

Prikladno je uvesti i pojam relaksacijskog vremena  $\tau$ , to jest vremena u kojem molekula prijeđe duljinu slobodnog puta kad se giba brzinom  $v$ :

$$\tau = \frac{\bar{l}}{v}. \quad (63)$$

Za  $\bar{l} \approx 10^{-7} \text{ m}$  i  $\bar{v} \approx 10^3 \text{ m/s}$  bit će  $\tau \approx 10^{-10} \text{ s}$ . Pojam slobodnog puta vrijedi, strogo uzevši, samo za idealni plin. U realnim plinovima udarni je presjek određen međumolekularnim silama i ne može se definirati početak i kraj sudara.

Pomoću pojma srednjeg slobodnog puta i Maxwellove raspodjele brzina može se ocijeniti red veličine transportnih koeficijenata za idealni plin za male devijacije od termodinamičke ravnoteže. Za primjer da je srednji slobodni put  $\bar{l}$  mnogo manji od linearnih dimenzija posude u kojoj je plin zatvoren, može se iz jednadžbi za prijenos impulsa, energije i tvari kroz plohu jedinične površine u jedinici vremena odrediti koeficijent viskoznosti  $\eta$ , toplinska provodnost  $\lambda$  i koeficijent uzajamne difuzije  $D_{12}$  jedne komponente plinske smjese (1 i 2) u drugu:

$$\eta = \frac{1}{2} \kappa \rho \bar{v} \bar{l}, \quad (64a)$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \kappa \rho \bar{v} \bar{l} c_v = \frac{1}{2} \kappa \bar{v} \bar{l} C_v, \quad (64b)$$

$$D_{12} = \frac{1}{2} \kappa_1 \bar{v}_1 \bar{l}_1 = \frac{1}{2} \kappa_2 \bar{v}_2 \bar{l}_2. \quad (64c)$$

Ovdje je  $\rho = mn$  gustoća plina,  $m$  masa molekule plina,

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  srednja vrijednost termičke brzine molekula plina,  $c_v$  specifični toplinski kapacitet (specifična toplina) plina pri konstantnom obujmu,  $C_v = \rho c_v$  toplinski kapacitet jediničnog obujma plina, a  $\kappa$ ,  $\kappa_1$  i  $\kappa_2$  su numerički faktori reda veličine jedan.

Iz tih relacija slijedi da su u plinu (ali ne i u kapljevinama ili kristalima)  $D$ ,  $\frac{\eta}{\rho}$  i  $\frac{\lambda}{\rho c_v}$  istog reda veličine:

$$D_{12} \approx \frac{\eta}{\rho} \approx \frac{\lambda}{\rho c_v} \approx \frac{1}{2} \bar{v} \bar{l}. \quad (65)$$

Ako se zna jedan transportni koeficijent i  $\rho$  i  $c_v$ , mogu se pomoću relacija (64) odrediti i drugi transportni koeficijenti. Pomoću ovih relacija može se odrediti i srednji slobodni put  $\bar{l}$ .

**Iznos transportnih koeficijenata.** Uvrštavajući tipične vrijednosti za plin kod normalnih uvjeta,  $\bar{l} \approx 60 \text{ nm}$ ,  $\bar{v} = 400 \text{ m/s}$  i  $c_v = \frac{3}{2} k/m \approx 3 \cdot 10^2 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ , za argon se dobiva:

$$D \approx \bar{v} \bar{l} = 0,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s},$$

$$\eta \approx \rho D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}, \quad (66)$$

$$\lambda \approx \eta c_v \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}.$$

Tipični difuzijski koeficijenti za kapljevine na sobnoj temperaturi jesu  $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , a za kristale  $D \leq 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . Unatoč tome što su difuzijski koeficijenti plinova veliki u usporedbi s onima kod kapljevine i čvrstih tijela, difuzija je u plinu još uvijek sporija u usporedbi s konvekcijom.

Viskoznost plinova je oko sto puta manja od viskoznosti kapljevine. Zbog toga imaju tzv. zračni ležaji manje trenje od običnih ležaja koji se podmazuju uljem.

Toplinska provodnost plinova također je deset do sto puta manja od toplinske provodnosti kapljevine ili čvrstih tvari, a do  $10^5$  puta manja od toplinske provodnosti metala. Ipak plinovi sami po sebi nisu dobri izolatori topline ako se ne spriječi konvekcija.

Prema navedenim relacijama viskoznost i toplinska provodnost plina ne ovise o koncentraciji molekula ili o tlaku, a rastu s temperaturom:

$$\eta = \text{const.} \sqrt{T}. \quad (67)$$

Za razliku od  $\lambda$  i  $\eta$ , koeficijent difuzije  $D$  obrnuto je proporcionalan tlaku. Pri  $p = \text{const.}$  on ovisi o temperaturi:

$$D = \text{const.} T^{3/2}. \quad (68)$$

**Transportni koeficijenti razrijeđenog plina.** U razrijeđenim plinovima gdje srednji slobodni put  $\bar{l}$  postaje jednak ili veći od linearnih dimenzija posude  $d$ , dakle  $\bar{l} \geq d$ , srednji slobodni put određen je dimenzijama posude. Smanjivanjem gustoće plina ne mijenja se  $\bar{l} = d$ , nego samo broj molekula koje sudjeluju u transportu impulsa ili energije. Viskoznost i toplinska provodnost razrijeđenog plina direktno su proporcionalne gustoći plina  $\rho$ . Ta relacija tipično vrijedi u području tlaka  $10^{-1} \dots 10^{-5} \text{ Pa}$ . Kod još nižih tlakova viskoznost i toplinska vodljivost praktički iščezavaju.

Treba spomenuti da u razrijeđenim plinovima obična jednadžba za transport topline  $j = -\lambda \text{ grad } T$  više ne vrijedi, jer toplinski tok ovisi samo o temperaturnoj razlici stijena posude  $\Delta T$ , a ne o razmaku stijena  $d$ . Također ne vrijedi više ni Poiseuilleov zakon za tok plina u cijevi.

Svojstva razrijeđenih plinova praktički se primjenjuju za termičko izoliranje (Dewarove posude), za postizanje vakuuma (difuzijske sisaljke) i mjerenje vakuuma, odnosno podtlaka (vakuum-metri).

**Plin u gravitacijskom polju.** U vanjskom je polju gustoća plina funkcija položaja. Za izotermnu atmosferu u homogenom gravitacijskom polju Zemlje vrijedi tzv. barometarska formula:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-U_{\text{pot}}}{kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{-mgz}{kT}\right), \quad (69)$$

koja opisuje pad atmosferskog tlaka s porastom nadmorske visine  $z$ . Ovdje je  $g \approx 10 \text{ m/s}^2$  gravitacijska akceleracija. Barometarska formula poseban je primjer kanonske raspodjele.

**Jednadžba stanja realnih plinova.** U dovoljno razrijeđenim sustavima svojstva realnih plinova su relativno dobro opisana modelom idealnog plina. Za veće gustoće jednadžba stanja idealnog plina ne može se više primijeniti, nego se moraju uzeti u obzir međumolekularne sile konačnog doseg, a ne samo kontaktne interakcije koje djeluju za vrijeme sudara.

Tada treba tlaku idealnog plina koji je rezultat prijenosa impulsa u sudarima (i zbog toga se naziva kinetički tlak  $p_k$ ) dodati još statički tlak  $p_s$  koji je posljedica međumolekularnih sila:

$$p = p_k + p_s. \quad (70)$$

Statički tlak se može napisati kao razvoj u red po potencijama gustoće plina:

$$p_s = \frac{NkT}{V} \left[ B \frac{N}{V} + C \left( \frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right], \quad (71)$$

gdje  $B = B(T)$  i  $C = C(T)$  predstavljaju virijalne koeficijente koji opisuju binarne, ternarne itd. interakcije među molekulama. Za jednadžbu stanja se dobiva:

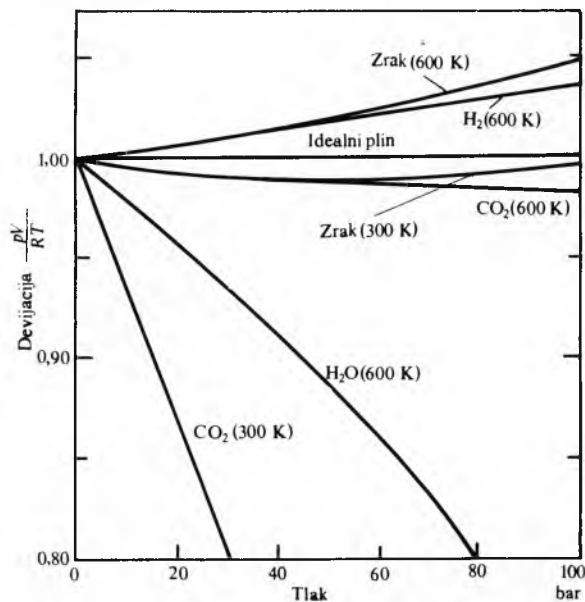
$$\frac{pV}{NkT} = 1 + B\frac{N}{V} + C\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \quad (72)$$

Drugi virijalni koeficijent  $B$  izražava se kao

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right) \right] dV, \quad (73)$$

gdje je  $U_{12} = U_{12}(r_{12})$  energija binarnih međumolekularnih interakcija kratkog doseg a dviju susjednih molekula.

Na sl. 3 prikazana su, kao funkcije tlaka, odstupanja od jednadžbe stanja idealnog plina za zrak,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (pri 600 K). Treba spomenuti da postoji više empirijskih jednadžbi stanja realnih plinova, među kojima je najpoznatija van der Waalsova jednadžba (v. *Plinovi*).



Sl. 3. Odstupanja od jednadžbe stanja idealnog plina

Treba istaknuti da su promatrani samo električki neutralni plinovi. Svojstva ioniziranih plinova, gdje su važne Coulombove interakcije među nabijenim česticama, znatno se razlikuju (v. *Plazma*).

LIT.: J. H. Jeans, An introduction to the kinetic theory of gases. The University Press, Cambridge 1946. — S. Chapman, T. G. Gowing, The mathematical theory of non-uniform gases. The University Press, Cambridge 1952. — R. E. Peierls, Quantum theory of solids. Clarendon Press, Oxford 1955. — L. Landau, E. Lifshitz, Statistical physics. Pergamon Press, London 1958. — R. Kubo, Statistical mechanics. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1965. — Л. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика. Наука, Москва 1971.

R. Blinc

**KISELINE, BAZE I SOLI**, kemijski spojevi od neobične važnosti, posebno u kemiji anorganskih spojeva. Ogromna većina anorganskih spojeva jesu soli, koje nastaju reakcijom kiselina s bazama (neutralizacijom). Ti se spojevi ubrajaju među osnovne i najvažnije produkte velike kemijske industrije. Kiseline i baze, kao reaktivni spojevi, najviše se upotrebljavaju u metalurgiji, proizvodnji umjetnih vlakana, u tekstilnoj industriji, proizvodnji sapuna, papira, bojila itd. Soli nalaze mnogostruku direktnu primjenu, a upotrebljavaju se i u nebrojenim industrijskim proizvodnim procesima.

Među najvažnijim anorganskim (mineralnim) kiselinama nalaze se kloridna kiselina  $\text{HCl}$ , sulfatna kiselina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nitratna kiselina  $\text{HNO}_3$ , fosfatna kiselina  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i druge, a najvažnije anorganske baze jesu amonijak  $\text{NH}_3$ , natrij-hidroksid  $\text{NaOH}$ , kalij-hidroksid  $\text{KOH}$  itd. U usporedbi s anorganskim, organske kiseline, baze i soli nemaju među organskim spojevima tako istaknuto mjesto.

O svojstvima, proizvodnji i upotrebi važnijih anorganskih kiselina, baza i soli v. članke o odgovarajućim elementima i njihovim spojevima, npr. za nitratnu kiselinu članak *Dužik*, TE3, str. 490, za kalij-hidroksid članak *Kalij*, TE6, str. 644, za fosfat *Fosfor*, TE5, str. 507, itd. O organskim kiselinama v. *Karboksilne kiseline*, TE6, str. 661.

## POJAM KISELOSTI I BAZIČNOSTI

Teorije koje su nastojale objasniti i povezati reakcije kiselina i baza potječu iz doba alkemista. Alkemisti su smatrali da su kiseline i baze dvije kemijski oprečne tvari te da se njihovom međusobnom reakcijom gube njihova karakteristična svojstva: kiselini ili lužnati okus, najedanje metala i minerala, mijenjanje boja biljnih ekstrakta. J. Liebig 1835. godine prvi je definirao kiseline kao agense koji sadrže vodik, koji se može nadomjestiti metalom. Iste je godine M. Faraday ustanovio da otopine kiselina i baza provode električnu struju, te ih nazvao *elektrolitima*. Švedski kemičar S. Arrhenius postavio je 1887. godine *teoriju vode*. On je utvrdio da jaki elektroliti u vodenim otopinama disociraju, tj. da se nalaze uglavnom u ionskom obliku, a manje u obliku molekula. Kiseline je definirao kao tvari  $\text{HA}$  koje u vodenoj otopini daju vodik-ione  $\text{H}^+$  i anione  $\text{A}^-$ , a baze kao tvari tipa  $\text{MOH}$  koje daju katione  $\text{M}^+$  i hidroksid-ione  $\text{OH}^-$ . Njihovom reakcijom dolazi do *neutralizacije* i stvaranja soli. Ustanovio je da stupanj disocijacije ovisi o razrjeđenju i polarnosti otapala. To djelomično objašnjenje kiselina i baza proširili su J. N. Brønsted i T. M. Lowry 1923. godine svojom *teorijom protona*. Oni definiraju kao kiselinu svaku tvar koja daje proton  $\text{H}^+$  (donor protona), a bazom svaku tvar koja prima proton (akceptor protona). Reakcije između kiselina i baza nazvali su protolitičkim reakcijama. Kiselina može biti donor protona samo ako je prisutna baza, koja će taj proton primiti. Voda može biti i baza i kiselina. Ona može davati proton nekoj bazi, a slobodan par elektrona u molekuli vode omogućuje joj i da primi proton od neke kiselina. Kiselina (ili baza) može biti kation ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), anion ( $\text{HSO}_4^-$ ) ili molekula ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Jakost vezanja i otpuštanja protona odgovara jakosti kiselina i baze. K. Fajans nastojao je 1923. godine povezati fizikalna svojstva kiselina i baza s njihovom strukturom i dao je kvalitativna mjerila polarizacije molekule kiselina. E. C. Franklin svojom je teorijom otapalo-otapalo, proširio teoriju kiselina-baza na amonijak. Između 1915. i 1938. godine razradio je G. N. Lewis svoju *elektronsku teoriju* kiselina i baza. On smatra da kiseline ili baze karakterizira način stvaranja veze. Kiselina je svaka tvar koja može primiti par elektrona (akceptor para elektrona), a baza može dati par elektrona (donor para elektrona). Švicarski kemičar G. Schwarzenbach dopunio je Lewisovu interpretaciju definicijom prema kojoj je kiselina svaka koordinacijski nezasićena molekulska vrsta koja zbog toga ima sklonost da se poveže s ligandom elektron-donorom, tj. bazom. Prema tome je svaki kation kiselina, a anion baza. Kiseli karakter kationa to je jače izražen što je njegov naboj viši i što je kation manji. Analogno je anion to jača baza što mu je pokretljiviji elektronski par (elektronski oblak), tj. što je anion veći.

**Kiseline.** Osnovni strukturni tipovi kiselina jesu jednostavne kiseline, oksikiseline, polikiseline, pirokiseline i perkiseline (tabl. 1). Najvažnije anorganske kiseline jesu *oksikiseline*. Te kiseline stupaju u međureakcije različitih stupnjeva, a molekule su međusobno povezane vodikovom vezom. Jaka vodikova veza reflektira se u velikoj viskoznosti kiselina (npr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Drugi razlog viskoznosti jest kondenzacija molekula u lančanu strukturu i stvaranje polimernih kiselina, npr.  $(\text{HPO}_3)_n$ . Zbog toga otopine oksikiselina pokazuju manje sniženje tlaka para otapala iznad otopine, manje molarno sniženje leđišta i povišenje vrelišta,