



Seriál: Termodynamické potenciály a fotónový plyn

V minulom diele seriálu sme sa venovali náročnej téme, termodynamickým potenciálom. Videli sme, že ak chceme zakódovať všetku informáciu o systéme do jednej funkcie, musíme povedať, aké premenné používame. Pre vnútornú energiu U sú tieto *prírodné premenné* S, V, N . Ak chceme použiť iné premenné, musíme prejsť ku iným funkciám. Výsledky si zosumarizujeme:

- *Vnútorná energia* U má prírodné premenné S, V, N . V týchto premenných platí

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

- *Helmholtzova voľná energia* F je definovaná ako $F = U - TS$ a má prírodné premenné T, V, N . V týchto premenných platí

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN.$$

- *Entalpia* H je definovaná ako $H = U + pV$ a má prírodné premenné S, p, N . V týchto premenných platí

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN.$$

- *Gibbsova energia* G je definovaná ako $G = U - TS + pV$ a má prírodné premenné T, p, N . V týchto premenných platí

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

- *Grandkanonický potenciál* Ω je definovaný ako $\Omega = U - TS - \mu N$ a má prírodné premenné T, V, μ . V týchto premenných platí

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

- Za zmienku stojí aj *entropia*, hoci sa nenazýva termodynamický potenciál (nemá jednotky energie). Má prírodné premenné U, V, N a platí pre ňu

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN.$$

Používanie termodynamických potenciálov ale nemusí byť také zložité, ako bolo ich odvodenie. Pokúsime sa to ukázať na viacerých jednoduchých príkladoch, ako aj na popise úplne nového systému: *fotónového plynu*.

Pretože je tento diel seriálu posledný, vrátíme sa ku niektorým bodom, ktoré vám mohli byť nejasné. Začnime ale so spomínanou aplikáciou termodynamických potenciálov, najprv s entalpiou a fázovými prechodmi.

Skupenské teplo

Pri úvahách s potenciálmi je veľmi dôležité pamätať na podmienky, pri ktorých prebiehajú procesy: podľa toho, aké premenné držíme konštantné, si musíme vybrať i termodynamický potenciál.

Budeme študovať fázové prechody, pre konkrétnosť hovoríme o vyparovaní. Fázové prechody prebiehajú pri konkrétnej teplote a väčšinou nie sú uzavreté do konštantného objemu, ale majú stále konštantný tlak. Pozrieme sa tiež na fázovú premenu, ktorá prebieha kvázistaticky, teda je blízko rovnováhy. Ak umiestnime pohár vody do vákuua, bude búrlivo vriieť. My sa chceme pozrieť na situáciu, keď máme nad hladinou takmer nasýtené pary.

Iný spôsob, ako popísať túto rovnováhu, je pomocou Gibbsovej energie. Spomeňme si, že systém s konštantným tlakom a teplotou sa snaží minimalizovať svoju Gibbsovu energiu. Preto, ak by bola Gibbsova energia (na jednu časticu) nižšia napríklad v pare, tak by systém nebol v rovnováhe, kvapalina by sa vyparovala.

Rovnako by sme mohli rozprávať aj o chemickom potenciáli, ako môžeme vidieť aj vo vzťahu

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

Pri vyparení časti kvapaliny sa nezmení tlak ani teplota, teda celková zmena je priamo úmerná počtu častíc a chemickému potenciálu. V rovnováhe teda musia byť aj chemické potenciály oboch fáz rovnaké.

Pozrieme sa teraz na zmenu *entalpie* pri fázovej zmene. Na to sa bude hodiť vyjadrenie $H = G + TS$. Ak sa vyparí napríklad jeden mol kvapaliny, pričom sme takmer v rovnováhe, tak sa jeho Gibbsova energia takmer nezmení, alebo $G_0 = G_1$. Teplota je konštantná, takže platí

$$\Delta H = H_1 - H_0 = G_1 + TS_1 - G_0 - TS_0 = T(S_1 - S_0) = T\Delta S.$$

Výraz $T\Delta S$ je ale pri konštantnej teplote a kvázistatickom procese rovný prijatému teplu: Zmena entalpie pri fázovom prechode je práve skupenské teplo tohoto prechodu. Ak vypočítame napríklad zmenu entalpie na jeden mol, dostávame molárne skupenské teplo.

Ak je toto teplo kladné, teda pri fázovom prechode látka prijme teplo, nazýva sa tento prechod *endotermický*. Každý má skúsenosť s tým, že vyparovanie vody z pokožky chladí, čo je práve kvôli tomu, že ide o endotermický proces. Ak je naopak $\Delta H < 0$, proces sa nazve *exotermický* a látka pri fázovom prechode odovzdá teplo.

Vzťah $\Delta H = T\Delta S$ súhlasí s predstavou o entropii ako o číse vyjadrujúcom neusporiadanosť. Napríklad pri topení alebo vyparovaní sa výrazne zvyšuje neusporiadanosť systému, ΔS je kladné a ide o endotermický dej.

Gibbsova energia a spontánnosť procesov

Predstavte si teraz podchladenú vodu, teda vodu s teplotou pod teplotou tuhnutia. Na rozdiel od predchádzajúcej časti, voda nie je v rovnováhe s ľadom, ale sama začne rýchlo mrznúť. To môžeme charakterizovať tým, že ľad má nižší chemický potenciál, alebo Gibbsovu energiu. Takýto proces, pri ktorom klesne Gibbsova energia, sa nazve *exergonický* a prebehne *spontánne*. Opačne, ak by pri nejakom procese mala narásť Gibbsova energia, tak sám od seba neprebehne. Vtedy sa proces nazýva *endergonický*.

Nemusíme ale rozprávať len o fázových prechodoch. Často sa napríklad uvádza Gibbsova energia pre rôzne chemické látky a porovnaním celkovej Gibbsovej energie reaktantov a produktov určíme, či reakcia bude prebiehať. Chemické reakcie totiž tiež často prebiehajú v otvorených nádobách, teda s (približne) konštantným tlakom a teplotou.

Treba ešte poznamenať, že spontánnosť reakcie ešte nehovorí nič o jej rýchlosti. Napriek tomu, že reakcia je energeticky výhodná, môže na ňu byť potrebná taká aktivačná energia, že bude prebiehať zanedbateľnou rýchlosťou. Vtedy sa používajú katalyzátory alebo sa napríklad zvýši teplota. Zvýšením teploty totiž zvýšime energiu častíc, ktoré tak ľahšie prekonajú energetickú bariéru.

Všimnime si, že exotermický proces (teda $\Delta H < 0$) nemusí byť automaticky aj exergonický. Zo vzťahu

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

vidíme, že ak pri procese klesá aj entropia, závisí jeho spontánnosť na teplote (ak zanedbáme závislosť G a H na teplote). Podľa rôznych znamienok ΔH a ΔS môžu nastať 4 rôzne situácie

- Pri exotermickom procese $\Delta S > 0$ bude ΔG vždy záporné, teda proces bude exergonický a prebehne spontánne. To je napríklad výbuch alebo horenie: určite ide o exotermický proces a navyše pri ňom rastie entropia: z usporiadanej látky dostaneme menej usporiadaný plyn.
- Ak je pri exotermickom procese $\Delta S < 0$, závisí znamienko ΔG od teploty. Pre malú teplotu preváži záporné ΔH . Ak je ale teplota väčšia ako $\Delta H/\Delta S$, proces už samovoľne neprebehne.

Samozrejme, tuhnutie je pekný príklad, kritická teplota je tu proste teplota tuhnutia. Oplatí sa spomenúť aj polymerizáciu, ktorá je exotermická, ale dostávame sa do usporiadanejšieho stavu. Od istej teploty T_c (z anglického *ceiling temperature*) už tiež nebude prebiehať.

- Naopak, pri endotermickom procese s $\Delta S > 0$ bude ΔG záporné pri dosť vysokých teplotách. Opak tuhnutia, topenie, je príklad takéhoto procesu. Pekná aplikácia je krakovanie ropy, kde potrebujeme rozbiť reťazce uhľovodíkov, čo je proces pri ktorom rastie entropia, no je endotermický. Preto krakovanie nastane až pri zvýšenej teplote.
- Nakoniec proces, pri ktorom by sa zvýšila energia a znížila entropia. Takýto proces je vždy endergonický a spontánne nikdy nenastane, ale nastane jeho opak. Napríklad fotosyntéza potrebuje energiu a znižuje entropiu. To, že prebieha, je vďaka schopnosti rastlín šikovne využívať snečnú energiu.

Skutočnosť je o trochu zložitejšia. Hoci by aj bola nejaká reakcia veľmi entalpicky nevýhodná, napriek tomu vo veľmi malej miere nastane. Takéto správanie je ale schované aj v rovnici $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Napriek tomu, že ak je napríklad chemická reakcia entalpicky nevýhodná v zmysle $\Delta H > 0$, pre dostatočne malý počet zreagovaných častíc bude $T\Delta S$ vždy väčšie ako ΔH .

Je to kvôli takzvanej *zmiešavacej entropii*: pri vzniku novej fázy totiž entropia vždy narastie kvôli miešaniu s pôvodnou fázou. Tento nárast entropie spôsobí, že pre ľubovoľnú teplotu bude aspoň na začiatku ΔG záporné. Reakcia teda vždy aspoň začne.

O čom sme teda doteraz rozprávali? Väčšinou sa porovnávajú Gibbsove energie reaktantov a produktov v takzvaných štandardných podmienkach: teda pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote. Ak majú napríklad reaktanty nižšiu Gibbsovu energiu ako produkty pri štandardných podmienkach, očakávame, že v rovnováhe (pri štandardných podmienkach) bude viac reaktantov. Pri začiatku reakcie ale produkty určite nie sú v štandardných podmienkach, vôbec ani neexistujú! Špeciálne majú nulový tlak.

Kompletná predstava o termodynamickom procese je takáto: na začiatku reakcia začne, pretože tak vieme zvýšiť entropiu. Postupne, ako pribúda produktov, sa ale začína Gibbsova energia blížiť svojej hodnote v štandardných podmienkach. Ak je hodnota v štandardných podmienkach oveľa menšia u reaktantov, tak vznikne len malé množstvo produktov a chemické potenciály sa vyrovnajú veľmi rýchlo. Naopak, ak je Gibbsova energia nižšia u produktov, tak zreaguje väčšina reaktantov a produktov ostane málo.

Najlepšie je všetko ilustrovať na príklade, ktorý všetci poznáte: na vzniku pH vody. Napriek tomu, že voda je oveľa stabilnejšia v molekule H_2O , táto molekula sa vo vode rozpadá na H^+ a OH^- . V rovnováhe je potom jedna takáto rozpadnutá molekula na 10^7 nerozpadnutých molekúl. Toto číslo 7 je práve pH vody – tak je pH definované.

Vidíme, prečo väčšinou nemusíme uvažovať takéto energeticky nevýhodné reakcie: prebiehajú len vo veľmi malom množstve. Rovnaké úvahy samozrejme platia napríklad aj o vyparovaní. Aj pri izbovej teplote sa totiž z vody niečo vyparuje. Pri zvyšovaní teploty sa potom posúva rovnováha ku vyparenej vode, pretože klesá člen $-T\Delta S$, a tak klesá aj rozdiel $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Fotónový plyn

Skočíme teraz na úplne inú tému, a to na popis nového systému, *fotónového plynu*. Predstava množstva fotónov zavretých do krabice nie je úplne presná: fotóny totiž musia byť v rovnováhe so stenou krabice, aby do nej mohli naraziť, byť absorbované a späť vyžiarené. To okrem iného znamená, že ich počet sa mení, lebo počet vyžiarených fotónov nemusí byť rovný počtu tých absorbovaných. Preto sa ani nedá hovoriť o počte fotónov, ten sa stále mení. Na popis fotónového plynu teda stačí len teplota a objem.

V takýchto premenných je najlepšie popísať plyn pomocou Helmholtzovej voľnej energie. Pomocou štatistickej fyziky sa dá odvodiť, že platí

$$F(T, V) = -\alpha VT^4,$$

kde α je odstrašujúco vyzerajúca konštanta

$$\alpha = \frac{k_{\text{B}}^4 \pi^2}{45 \hbar^3 c^3}.$$

Tu je c je rýchlosť svetla a \hbar je redukovaná Planckova konštanta $\hbar = h/(2\pi)$. Pozrieme sa na prvú stranu tohoto dielu seriálu a ľahko si vypočítame napríklad tlak

$$p = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} = \alpha T^4$$

a entropiu

$$S = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} = 4\alpha VT^3.$$

Ak vám pripadá mocnina teploty povedomá, pripadá vám správne: fotónový plyn úzko súvisí s čiernym telesom a jeho vyžarovaním. Fotón s hybnosťou \mathbf{p} nesie energiu $|\mathbf{p}|c$ a vieme, že tlak p na stenu krabice je kvôli odovzdávaniu hybnosti fotónov. Výkon žiarenia dopadajúci na stenu by mal teda byť niečo ako pc . V skutočnosti musíme uvažovať rôzne smery dopadajúcich fotónov, takže nakoniec by sme dostali pre výkon dopadajúci na štvorcový meter, ktorý označíme j , vzťah

$$j = \frac{3}{4}pc.$$

Po dosadení čísel skutočne dostaneme Stefanov-Boltzmannov zákon pre vyžarovanie čierneho telesa.

Fotónový plyn je takzvaný *ultrarelativistický kvantový plyn*. To znamená, že jeho častice musíme popisovať s pomocou relativity (to používame vo vyjadrení energie ako $|\mathbf{p}|c$, nie $\mathbf{p}^2/(2m)$) a že je tvorený bozónmi, kvantovými časticami.

Celý vesmír je vyplnený takýmto fotónovým plynom a jeho teplota je s veľmi vysokou presnosťou rovná 2,73 K. Takto nízka teplota je spôsobená práve rozpínaním fotónového plynu, ktorý sa adiabaticky rozpínal spolu s vesmírom. Ďalej sa s fotónovým plynom zoznámite v seriálovej úlohe.

Poznámky na záver

Jednotky entropie

Pozrime sa opäť na vzťah

$$S(U, V, N) = \frac{s}{2} nR \ln \left(\frac{UV^{\kappa-1}}{\frac{s}{2} Rn^{\kappa}} \right) + nR s_0 .$$

V logaritme máme niečo s jednotkou $\text{m}^{3(\kappa-1)} \cdot \text{mol}^{1-\kappa} \cdot \text{K}$, čo je prinajmenšom podozrivé!

V skutočnosti to je kvôli tomu, že sme konštantu s_0 napísali mimo logaritmus: ak vezmeme $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$, dostaneme vo všeobecnosti rozdiel logaritmov čísel s jednotkou. Poriadne je teda lepšie písať vzťah pre entropiu ako

$$S(U, V, N) = \frac{s}{2} nR \ln \left(\frac{UV^{\kappa-1}}{n^{\kappa} \Phi} \right) ,$$

kde konštanta Φ má rovnaké jednotky ako $UV^{\kappa-1} n^{-\kappa}$.

Hodnota tejto konštanty sa dá určiť s použitím štatistickej fyziky. Pre monoatómový plyn ju udáva tzv. Sackurova-Tetrodeho rovnica ako

$$\Phi = \frac{3\pi\hbar^2 N_A^{\frac{5}{3}}}{m e^{\frac{5}{3}}} ,$$

kde m je hmotnosť jedného atómu plynu.

V minulej seriálovej úlohe ste mali určiť znamienko chemického potenciálu. Po dosadení čísel (v jednotkách SI je rovná približne 1/100) zistíme, že je pri bežných podmienkach oveľa menšia ako súčin $UV^{\kappa-1} n^{-\kappa}$, teda skutočne vyjde chemický potenciál záporný.

Prečo píšeme δQ

Mohli ste sa zaujímať, prečo stále píšeme δQ a nie dQ , hoci používame dS , dU a tak ďalej. Rozdiel medzi Q a napríklad S je, že entropia S je dobre definovaná funkcia od termodynamického stavu: v každom rovnovážnom stave vieme určiť entropiu, napríklad podľa predchádzajúceho vzťahu. Preto píšeme dS , ide skutočne o zmenu funkcie S .

Funkcia Q , ktorá by bola dobre definovaná pre každý stav a jej zmena by bola rovná δQ , ale *neexistuje*! Je to kvôli tomu, že pri rôznych cestách medzi dvoma stavmi môžeme prijať rôzne

teplá: napríklad cyklus v Carnotovom stroji končí v rovnakom stave ako začínal, ale medzi tým prijme teplo $Q_H - Q_C$.

To, že takáto funkcia Q neexistuje, sa dá ľahko dokázať. Podržieme pre jednoduchosť konštantný počet častíc. Potom napríklad vo vyjadrení pre nejakú funkciu $X(T, V)$ dostaneme

$$dX = \frac{\partial X(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial X(T, V)}{\partial V} dV.$$

Tieto dva koeficienty $\partial X(T, V)/\partial T$ a $\partial X(T, V)/\partial V$ sú spolu ale úzko zviazané: ak ich označíme $X_{,T}$ a $X_{,V}$ platí

$$\frac{\partial X_{,T}}{\partial V} = \frac{\partial^2 X}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 X}{\partial T \partial V} = \frac{\partial X_{,V}}{\partial T}. \quad (1)$$

Nie každé dve funkcie, ktoré pridáme pred dT a dV , teda môžu byť získané ako parciálne derivácie jednej funkcie! Pozrime sa ako to bude pre teplo δQ . Z prvého termodynamického zákona vieme, že pre ideálny plyn platí

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV = \frac{s}{2} nRdT + \frac{nRT}{V} dV.$$

Spĺňajú koeficienty $Q_{,T} = snR/2$ a $Q_{,V} = nRT/V$ podmienku (1)? Nie! Platí totiž

$$\frac{\partial Q_{,T}}{\partial V} = 0 \quad \text{a} \quad \frac{\partial Q_{,V}}{\partial T} = \frac{nR}{V}.$$

Preto nemôže existovať funkcia $Q(V, T)$, ktorej zmena je rovná δQ . Platí ale, že existuje funkcia, ktorej zmena je rovná $\delta Q/T$ – vyskúšajte si! Samozrejme, táto funkcia je práve entropia.

To je všetko! Ďakujem, že ste sa dočítali až sem. Okrem riešiteľom a čitateľom seriálu patrí vďaka aj korektorom za pozorné čítanie a Dorotke za pomoc s chémiou.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.