

## KLASICKÁ A STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA

ANATOL MALIJEVSKÝ\*

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
E-mail: Anatol.Malijevsky@vscht.cz

Došlo dne 3.IV. 1997

### Obsah

1. Úvod
2. Postupy klasické termodynamiky a statistické termodynamiky
3. Postuláty klasické termodynamiky
4. Deterministický chaos a postuláty statistické termodynamiky
  - 4.1. Deterministický chaos
  - 4.2. Postuláty statistické termodynamiky
5. Je termodynamika užitečná
  - 5.1. Klasická termodynamika
  - 5.2. Statistická termodynamika
6. Klasická termodynamika očima statistické termodynamiky
  - 6.1. Axiom aditivity vnitřní energie
  - 6.2. Nultá věta termodynamická
  - 6.3. Třetí věta termodynamická
  - 6.4. Druhá věta termodynamická

### 1. Úvod

Obsahem tohoto článku je porovnání dvou sesterských vědních disciplín - klasické termodynamiky a statistické termodynamiky. Význam klasické termodynamiky pro

moderní chemii je nepochybný. Tvoří základ takových oborů jako je stavové chování, termochemie, fázová rovnováha, chemická rovnováha. Ty jsou nezbytné pro racionální interpretaci laboratorních pokusů a pro projektování chemických výrobních a separačních procesů. Proto je klasická termodynamika součástí základní výuky vysokoškolské chemie. Přednáší se obvykle v základním kursu fyzikální chemie, kde však nezbyvá mnoho prostoru pro diskusi některých obecných otázek, kterými se chceme zabývat v tomto článku

Povědomí běžného chemika o statistické termodynamice je pohříchu mnohem menší; tento u nás esoterický obor je doménou úzké skupiny specialistů. Hraje však nezastupitelnou roli při pochopení podstaty klasické termodynamiky. Nejen to. Statistická termodynamika, jak bude ukázáno, řeší již nyní některé praktické úlohy lépe než termodynamika klasická. Autor věří, že s rozvojem výpočetní techniky její význam v blízké budoucnosti značně vzroste.

### 2. Postupy klasické termodynamiky a statistické termodynamiky

Klasická termodynamika a statistická termodynamika mají společný předmět zájmu. Tím je termodynamický systém, makroskopická část světa, u níž studujeme vztahy mezi takovými veličinami jako jsou teplota, tlak, objem, vnitřní energie, entropie, apod. I když objekt zájmu je stejný, způsoby, jakými tyto disciplíny svůj objekt studují, jsou rozdílné. Uvažujme jako příklad 1 mol argonu uzavřený v nádobě o objemu 1 dm<sup>3</sup> při teplotě 300 K a ptejme se, jaký bude tlak tohoto systému. Klasická termodynamika pohlíží na systém jako na černou skříňku; informace o vztazích mezi vstupními a výstupními veličinami získává měřením. Nezajímá ji, proč je tlak právě takový jaký je, ani ji nezajímá

\* **Prof. Ing. Anatol Malijevský, CSc.** (nar. 1943) absolvoval v r. 1965 Fakultu anorganické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, obor fyzikální chemie. V roce 1991 se habilitoval, v roce 1996 byl jmenován profesorem pro obor fyzikální chemie. V současné době působí ve funkci profesora na ústavu fyzikální chemie VŠCHT, kde učí fyzikální chemii a statistickou termodynamiku. Je autorem či spoluautorem dvou monografií, pěti skript, více než 80-ti článků v převážně mezinárodních časopisech a 50-ti příspěvků na konferencích. Je mezinárodně uznávaným odborníkem v oboru statistické termodynamiky tekutin.

vnitřní struktura našeho systému. Proto se často nazývá záměně času  $x$  za  $-T$ . Směr času je dán plynutím nevratných termodynamikou fenomenologickou, tj. popisnou.

Statistická termodynamika pohlíží na stejný systém jako na seskupení ohromného množství molekul. Molekuly se navzájem přitahují i odpuzují. Hodnoty termodynamických veličin jsou pak výsledkem složitého mezimolekulárního působení. Vysvětluje například, že tlak systému je způsoben nárazy molekul na stěny nádoby a disponuje teoretickými prostředky dovolujícími tento tlak vypočítat.

Vraťme se ke klasické termodynamice. Je založena na několika postulátech, jež jsou zobecněním mnoha experimentálních poznatků. Ve své postuláty plně věří a dedukuje z nich řadu důležitých výsledků. Tím je podobná například Euklidově geometrii.

### 3. Postuláty klasické termodynamiky

Z postulátů klasické termodynamiky jsou obecně známy tzv. termodynamické věty: nultá, první, druhá a třetí.

Nultá věta postuluje teplotu jako parametr charakterizující stav systému. Dochází-li mezi dvěma tepelně spojenými systémy k toku tepla, říkáme, že mají různé teploty. Nedochozí-li k toku tepla, mají systémy stejnou teplotu.

První věta postuluje vnitřní energii jako stavovou veličinu, pro níž platí

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (1)$$

Je zobecněním zákona zachování energie, známého z mechaniky, na disipativní soustavy, soustavy vyměňující se svým okolím teplo a práci. Formulováním první věty přispěla klasická termodynamika v polovině minulého století k vytvoření obecného zákona zachování energie.

Druhá věta postuluje entropii jako termodynamickou veličinu vztahy

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad \text{vratný děj,} \quad (2)$$

$$dS > \frac{\delta q}{T} \quad \text{nevratný děj.} \quad (3)$$

Původně vznikla druhá věta na základě studia tepelných strojů a to dříve než první věta. Svým významem však nesmírně přesahuje problematiku tepelných motorů. Je nejdůležitějším postulátem termodynamiky, neboť hovoří o směru, kterým plyne čas. Žádná jiná vědní disciplína, ani teorie relativity, ani kvantová mechanika, nevytvrdí nic o směru času, neboť jejich rovnice jsou invariantní vůči

procesů, tj. nerovnicí (5). V adiabaticky izolované soustavě (kde  $d'q = 0$ ) přechází nerovnice na  $dS > 0$ . Směr času je tedy totožný se směrem růstu entropie v adiabaticky izolovaných systémech.

Druhá věta mluví o tom, že žádná událost nenastane dvakrát. Představme si, že sedíme u ohničku a hraje na kytaru. Dřevo hoří a mění se v popel. K nebi uniká dým a do okolí sálá teplo. Tuto událost nikdy nevrátíme. Můžeme sice druhý den nasbírat nové větve a zapálit je na stejném místě. Okolní svět však bude jiný. Bude obsahovat popel a dým z minulého ohničku. I kdybychom mohli za cenu nesmírných nákladů pochyťat spaliny, smísit je s popelem a vyrobit z nich původní větve, nepomohlo by to. Při těchto procesech bychom ve světě změnili zase něco jiného. Ani my sedící u druhého ohničku bychom nebyli stejní. Pamatovali bychom si první ohniček.

Třetí věta je nejmladší z termodynamických vět. Doplňuje druhou větu o tvrzení, že entropie krystalu se s klesající teplotou blíží k nule

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (4)$$

Důsledkem tohoto postulátu je principiální nedosažitelnost teploty 0 K.

Kromě těchto vět existují ještě dva další postuláty:

Postulát o termodynamické rovnováze říká, že při neměnných vnějších podmínkách se každý systém dříve nebo později dostane do stavu, kdy se termodynamické veličiny nemění časem. Z tohoto stavu se spontánně nemůže vymanit. Postulát aditivity říká, že energie systému je součtem vnitřních energií jeho makroskopických částí.

$$U = U_1 + U_2. \quad (5)$$

Důsledkem je možnost zavedení tzv. intenzivních termodynamických veličin, což hraje v termodynamice významnou roli.

### 4. Deterministický chaos a postuláty statistické termodynamiky

#### 4.1. Deterministický chaos

Jestliže je v klasické termodynamice stav systému určen hodnotami několika málo veličin, například objemem, lát-

kovým množstvím a teplotou, je stav systému ve statistické termodynamice určen ohromným množstvím údajů. Jsou to polohy a rychlosti všech částic (mluvíme-li jazykem Newtonovým). Ty můžeme určit řešením pohybových rovnic

$$F_{x,i} = m \frac{d^2 x_i}{d\tau^2}, \quad F_{y,i} = m \frac{d^2 y_i}{d\tau^2},$$

$$F_{z,i} = m \frac{d^2 z_i}{d\tau^2}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

známe-li síly působící mezi částicemi  $F_i \equiv (F_{x,i}, F_{y,i}, F_{z,i})$  a počáteční podmínky, tj. polohy a rychlosti molekul v čase  $\tau = 0$ . Řešením jsou polohy  $JE_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  a rychlosti

$$v_{x,i} = \frac{dx_i}{d\tau}, \quad v_{y,i} = \frac{dy_i}{d\tau}, \quad v_{z,i} = \frac{dz_i}{d\tau},$$

všech částic v libovolném časovém okamžiku  $x$ .

Pokusme se odhadnout dobu potřebnou na vyřešení soustavy  $3 \times N$  pohybových rovnic pro  $N = 10^{23}$  molekul. Dolní odhad dostaneme, budeme-li uvažovat místo diferenciálních rovnic druhého řádu soustavu lineárních rovnic. Použijeme-li při jejím řešení Gaussovu eliminační metodu, bude počet aritmetických operací (sčítání, odčítání, násobení, dělení) úměrný třetí mocnině počtu rovnic, tj. číslu  $(3 \times 10^{23})^3 \approx 3 \times 10^{70}$ . Předpokládejme, že počítač provede jednu aritmetickou operaci za jednu mikrosekundu. Potom bude dolní odhad doby řešení soustavy roven  $3 \times 10^{64} \text{ s} \approx 10^{57}$  let. To je doba  $10^{47}$ krát delší než věk Vesmíru. Ani kvadriliónkrát rychlejší hypotetický počítač budoucnosti by nedokázal dokončit výpočet dříve, než vychladne naše Slunce.

K podobným astronomickým číslům se dostaneme při odhadu hmotnosti paměti našeho počítače. Matice soustavy  $3 \times 10^{23}$  rovnic je tvořena  $10^{47}$  čísly; v 1 kg paměti lze skladovat  $10^9$  čísel. Potřebná paměť by tedy vážila  $10^{38}$  kg, tj. asi  $10^{13}$ krát více než Země, či chcete-li, 50 000 000 krát více, než je hmotnost sluneční soustavy.

Uvedená šokující čísla ukazují, že lidstvo nemá ani čas ani prostor na to, aby na základě znalostí mezimolekulárních sil získalo řešením pohybových rovnic mechaniky hodnoty termodynamických veličin makroskopických systémů. Z filozofického hlediska nás to nemusí odradit, neboť zmíněné problémy jsou „jen technického rázu“. Můžeme si představit počítač nějaké myšlené kosmické supercivilizace, který by potřebnou práci odvedl.

Hlavní problém při pokusu redukovat termodynamiku na aplikovanou mechaniku (řešením pohybových rovnic) leží jinde a je závažnější, než je problém s dobou výpočtu

nebo hmotností počítače. Soustava pohybových rovnic je totiž numericky nestabilní. Malé nepřesnosti v počátečních podmínkách, v počátečních polohách a rychlostech molekul, vedou k velkým nepřesnostem v polohách a rychlostech v čase  $\tau$  nepříliš vzdáleném od počátku. Za nevelký časový okamžik může být nejistota v určení polohy molekuly větší než jsou rozměry nádoby a výpočet se tudíž stává zbytečným. Tato nestabilita se projevuje již při malém počtu částic. Představme si, že do evakuované nádoby vpustíme deset molekul. Molekuly brzy „zapomenou“ své počáteční polohy a rychlosti. V důsledku vzájemných srážek a srážek se stěnami nádoby se velmi rychle rozmístí více méně náhodně po celém objemu nádoby. Tato skutečnost se nazývá deterministickým chaosem: vzhledem ke zmíněné nestabilitě se stává deterministický popis - jednoznačné určení budoucích poloh molekul - neuskutečnitelným.

Je třeba si uvědomit, že deterministický chaos ve světě velkých souborů molekul je principiální vlastností našeho Vesmíru, stejně principiální jako je Heisenbergův princip neurčitosti v kvantové mechanice. Na druhou stranu však cítíme, že síly působící mezi molekulami determinují chování makroskopických soustav; jejich znalost by nám nějak měla pomoci při určování termodynamických veličin. Co dělat?

Řešení uvedeného dilematu se našlo již na přelomu tohoto století. Je obdobou toho, čemu se v psychologii říká racionalizace problému, či hovorově kyselá hrozny. Sami sebe přesvědčíme, že problém, který nevládneme, nás vlastně neinteresuje. V termodynamice jde přece jen o několik veličin, tlak, vnitřní energii, entropii, ..., a ne o detailní informaci o tom, kde se která molekula v daném okamžiku nachází a jakou má rychlost. Proč lpět na deterministickém popisu v situaci, kdy je chování molekul chaotické? Proč se neuchýlit ke statistickému popisu?

#### 4.2. Postuláty statistické termodynamiky

Statistická termodynamika dělá z nevýhody, velkého počtu částic a nestability pohybových rovnic, výhodu. Pohyby molekul chápe jako stochastický, náhodný proces. Zajímá ji například pravděpodobnost, s jakou se ve vzdálenosti  $r$  od jisté molekuly bude nacházet jiná molekula. K tomu potřebuje dva postuláty:

##### *Postulát o souborovém průměru*

Termodynamické veličiny i ve stavu termodynamické rovnováhy neustále fluktuují, mění své hodnoty s časem.

Například tlak neustále kolísá podle toho, kolik molekul v danou chvíli narazilo na stěny nádoby. To, co nám ukazují měřicí přístroje, nejsou okamžité hodnoty, ale průměry přes časový interval  $t$ , z našeho hlediska třeba krátký, ale z hlediska mikrosvětla dostatečně dlouhý. Za tento interval projde systémem obrovským počtem mikroskopických stavů (charakterizovaných polohami a rychlostmi jednotlivých molekul), takových, které jsou slučitelné s daným termodynamickým stavem systému (charakterizovaným např. teplotou, objemem a látkovým množstvím). Formálně můžeme psát

$$\bar{X}_t = \frac{1}{t} \int_0^t X(\tau) d\tau, \quad (7)$$

kde  $X(x)$  je hodnota termodynamické veličiny  $X$  v čase  $\tau$  a  $\bar{X}_t$  její časový průměr, veličina, kterou ukazuje měřicí přístroj.

Vedle časového průměru termodynamické veličiny můžeme definovat souborový průměr  $\bar{X}_s$  termodynamické veličiny  $X$  jako součet hodnot  $X_i$ , kterých nabývá veličina ve všech mikroskopických stavech  $i$ , násobených pravděpodobností výskytu daného mikrostavu  $P_i$

$$\bar{X}_s = \sum_i P_i X_i. \quad (8)$$

Postulát statistické termodynamiky říká, že časový průměr je roven souborovému průměru

$$\bar{X}_t = \bar{X}_s. \quad (9)$$

Tento postulát předpokládá, že za dostatečně dlouhý časový interval  $t$  projde systémem všemi svými dostupnými mikroskopickými stavy slučitelnými s daným termodynamickým stavem. a látkové množství nejsou nezávislé, ale jsou vázány stavovou rovnicí, kterou pro čistou látku můžeme obecně zapsat vztahem  $p = f(T, V_m)$ . Funkční tvar stavové rovnice však klasická termodynamika neposkytuje; ten se volí empiricky.

#### Postulát o pravděpodobnosti

Druhý postulát říká, že pravděpodobnost výskytu mikrostavu  $i$  závisí jen na energii  $E_i$  tohoto stavu

$$P_i = f(E_i). \quad (10)$$

Z tohoto postulátu okamžitě plyne, že v adiabaticky izolovaném systému jsou všechny mikroskopické stavy stejně pravděpodobné, neboť energie systému je konstantní. Poněkud obtížnější je důkaz, že v systému o konstantní teplotě, objemu a počtu částic platí

$$P_i = \frac{1}{Q} \exp[-E_i/k_B T], \quad (11)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  teplota. Ze vztahu je vidět, že čím vyšší má daný mikrostav energii, tím méně je pravděpodobný. Normalizační konstanta  $Q$  se nazývá partiční funkce. Její znalost postačuje k určení všech termodynamických veličin. Například pro Helmholtzovu energii  $F$  platí

$$F = -k_B T \ln Q. \quad (12)$$

## 5. Je termodynamika užitečná

### 5.1. Klasická termodynamika

Zmínili jsme se již o významu fenomenologické termodynamiky pro praxi. Nyní budeme konkrétnější. Při transportu zemního plynu tranzitním plynovodem je třeba vědět, kolik plynu prošlo přes hranici dvou států. Měří se teplota, tlak a průtok (objem prošlý za jednotku času). Platí se však za látkové množství, které se neměří, ale počítá. Je zřejmé, že při velkých přepravovaných množstvích stojí i malá nepřesnost ve výpočtu miliony dolarů. Jak zde může pomoci termodynamika?

Z nulté věty termodynamické plyne, že všechny termodynamické veličiny systému o daném složení závisí na vnějších parametrech a teplotě. V nepřítomnosti silových polí je jediným vnějším parametrem objem. Ten je v souladu s postulátem o aditivitě vnitřní energie roven molárnímu objemu násobenému látkovým množstvím,  $V = nV_m$ . Speciálním důsledkem je skutečnost, že tlak, teplota, objem rovnice, kterou pro čistou látku můžeme obecně zapsat vztahem  $p = f(T, V_m)$ . Funkční tvar stavové rovnice však klasická termodynamika neposkytuje; ten se volí empiricky.

Jednou z běžně používaných stavových rovnic je vztah navržený Benedictem, Webbem a Rubínem

$$p = \frac{RT}{V_m} + \left( B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} \right) \frac{RT}{V_m^2} + \left( b - \frac{a}{TR} \right) \frac{RT}{V_m^3} + \frac{a\alpha}{V_m^6} + \frac{c(1+\gamma/V_m^2)}{T^2 V_m^3} \exp(-\gamma/V_m^2). \quad (13)$$

Obsahuje osm nastavitelných konstant:  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$ . Jejich číselné hodnoty neumí klasická termodyna-

mika určit jinak než nastavením na naměřená data o stavovém chování.

V praxi se často potřebuje nejen stavová rovnice, ale také například závislost entropie nebo vnitřní energie na molárním objemu. Ze spojení první a druhé věty termodynamické plyne, že

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (14)$$

Ze zvolené stavové rovnice, například z rovnice (13), vypočteme derivaci tlaku podle teploty a tím určíme derivaci entropie podle objemu. Odtud dostaneme

$$S(T, V_2) = S(T, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad (15)$$

$$U(T, V_2) = U(T, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV. \quad (16)$$

Z rovnice (15) je zřejmé, že změnu entropie s objemem při pevné teplotě,  $\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1)$ , můžeme určit jednoduchou integrací. Totéž platí pro změnu vnitřní energie,  $\Delta U = U(T, V_2) - U(T, V_1)$ , viz rovnice (16). Podobné exaktní vzorce jsou také známy pro změny ostatních termodynamických veličin s objemem nebo s tlakem.

Uvedený příklad ilustruje klady i zápory klasické termodynamiky. Její aparát dovoluje výrazně zmenšit množství experimentální práce. Není, například, třeba závislost entropie na objemu měřit, ale lze ji vypočítat ze stavové rovnice (to je samozřejmě klad). Klasická termodynamika však nedává žádný návod k tomu, jak najít vhodný funkční tvar stavové rovnice, například rovnice (13). Nedisponuje ani žádnými prostředky, jež by umožnily výpočet číselných hodnot konstant ve zvolené stavové rovnici. Ty, jak již bylo uvedeno, se získávají nastavením na experimentální data (to je zápor).

## 5.2. Statistická termodynamika

Statistická termodynamika si klade dva hlavní cíle, teoretický a praktický. Prvním z nich (teoretickým) je po-

chopení molekulární podstaty makroskopických jevů, jevů se kterými se setkáváme v každodenním životě. O některých výsledcích dosažených na tomto poli bude pojednáno v následující kapitole. Zde se soustředíme na druhý, praktický cíl oboru. Tím je nahrazení měření termodynamických veličin výpočty v daleko větším měřítku, než dokáže fenomenologická termodynamika.

Na konci minulé kapitoly jsme naznačili, že je to principiálně možné. Známe-li například partiční funkci, můžeme ze vztahu (12) vypočítat Helmholtzovu energii  $F$ . Derivací  $F$  podle objemu dostaneme tlak, tedy stavovou rovnici; derivací podle teploty dostaneme entropii. Kombinací těchto veličin určíme snadno vnitřní energii nebo entalpii; z nich pak tepelné kapacity.

Na druhou stranu víme, že se termodynamické veličiny stále měří (stavové chování, tenze par kapalin, tepelné kapacity). Proč se nepočítají, když výpočty jsou nejen levnější, ale i rychlejší než experimenty?

Hlavní překážkou je nedostatečná znalost vstupních údajů. Těmi jsou ve statistické termodynamice mezimolekulární síly. Stačilo by znát dostatečně přesně síly působící mezi dvěma a třemi molekulami jako funkce jejich vzájemných poloh a orientací. To není úkolem statistické termodynamiky, ale kvantové chemie. Ta dosud neumí počítat mezimolekulární síly s potřebnou přesností ani u nejjednodušších molekul; jde o úlohu výpočetně nesmírně náročnou\*. Statistická termodynamika proto často pracuje se zjednodušenými modely mezimolekulárních sil, například s Lennardovým-Jonesovým potenciálem, jenž kvalitativně správně, ne však kvantitativně přesně, popisuje přitahování a odpuzování na molekulární úrovni. Na takových modelech objasňuje podstatu řady makroskopických jevů. Vysvětluje například fázové přechody nebo adsorpci nebo existenci kapalných krystalů. Tím přispívá k lepšímu poznání světa, ve kterém žijeme.

Přesto současná statistická termodynamika praktický význam má. Především od svého založení ovlivňuje klasickou termodynamiku. Nynější klasická termodynamika je jiná než byla v minulém století. Žádný současný chemik, fenomenologické termodynamiky nevyjímaje, se neobejde bez molekulárního pohledu na systém. Jeden příklad za všechny: mluvíme o polárních látkách jako o systémech, jejichž molekuly mají dipólový moment. Klasická termodynamika tak postupně přejímá mluvu své mladší sestry.

\* Podstata problému je v tom, že je třeba vypočítat energii dvojice molekul, jejichž středy jsou ve vzdálenosti  $r$  a odečíst od výsledku energie dvou izolovaných molekul (tj. dvou molekul ve vzdálenosti  $r = \infty$ ). Rozdíl je relativně malé číslo (100 až 1000 krát menší než je energie chemické vazby) a, naneštěstí, statistická termodynamika jej potřebuje znát jako funkci  $r$  s poměrně vysokou přesností.

Přímý praktický význam má statistická termodynamika v některých speciálních situacích. Pokusme se je vyjmenovat:

1. Výpočet je přesnější než měření
2. Experiment je drahý
3. Experiment je časově náročný
4. Experiment je ze zásadních důvodů nepřesný

Ad 1. V současné době známe dostatečně přesně mezimolekulární síly pro vzácné plyny. Byly získány nastavením konstant vhodných vztahů na data o spektrech dimerů, rozptylu molekulárních paprsků, viskozitě a dalších veličinách (vidíme, že bez jistých experimentů se zatím neobejdeme). Tato znalost dovoluje provést některé termodynamické výpočty stejně přesně nebo dokonce přesněji než měření termodynamických veličin.

Na základě čeho můžeme tvrdit, že výpočet je přesnější než experiment? Uvedu případ, ke kterému skutečně došlo. Pomocí statistické termodynamiky lze poměrně snadno vypočítat druhé viriální koeficienty. Vypočtené hodnoty pro argon se při nízkých teplotách lišily od naměřených více, než činil odhad experimentální chyby. Později se ukázalo, že měření byla zatížena systematickou chybou. Výsledky nových měření se dostaly do souladu s výpočty.

Ad 2. V situacích, kdy je experiment neekonomický, má i málo přesný výpočet své místo. Mám na mysli oblasti vysokých teplot a tlaků, zajímavé například pro geochemii. Měření zde vyžadují náročné aparatury. Na druhou stranu výpočty hodnot termodynamických veličin při vysokých teplotách a tlacích, nejsou výrazně obtížnější než výpočty hodnot při pokojových teplotách a tlacích. Také počítání vlastností vojensky zajímavých látek jako jsou nervově paralytické jedy tabun nebo sarin je nejen levnější, ale též nesrovnatelně příjemnější než jejich měření.

Ad 3. V některých případech by experiment trval neúnosně dlouho. Máme například desetisložkovou směs a chtěli bychom znát fázovou rovnováhu kapalina-pára (složení obou fází) při několika teplotách a tlacích. Kdyby jeden člověk měřil denně deset bodů (jen ustavení fázové rovnováhy trvá nejméně dvě hodiny), pak by při kroku 0,1 v molárním zlomku proměřil celý koncentrační interval při jedné teplotě a jednom tlaku za 37 let. Kdyby začal měřit v 23 letech, mohl by hypotetický nešťastník po provedených měřeních odejít do penze. Měření rovnováhy při deseti teplotách a deseti tlacích by uplynul produktivní věk sta lidí. Krok 0,1 v molárním zlomku je poměrně hrubý. Při

polovičním kroku  $\Delta x_i = 0,05$  bychom potřebovali zaměstnat měření 10 000 lidí na celoživotní úvazek, což je slušné velké město. A to je jedna směs.

Ad 4. Nakonec se zmiňme o případech, kdy je experiment principiálně málo přesný. Jako příklad může sloužit měření rozpustnosti halogenovaných alifatických nebo aromatických uhlovodíků ve vodě. Tato měření jsou žádánajíž pro možné kancerogenní účinky těchto látek v souvislosti s jejich hromaděním v potravinovém řetězci. Rozpustnost derivátů vyšších uhlovodíků ve vodě je velmi nízká. Při měření pak hrají roli jinde málo významné efekty jako je adsorpce na skle, či změny ve složení při manipulaci se vzorkem způsobené rozdílnou těkavostí složek. Výsledky renomovaných světových laboratořích se pak mohou lišit i o několik řádů. Zde potom může i jinak málo přesný výpočet poskytnout užitečné hodnoty.

## 6. Klasická termodynamika očima statistické termodynamiky

Představme si, že žijeme uvnitř zámku, který nikdy nesmíme opustit. Můžeme podrobně prohlížet vnitřní zařízení. Neuvidíme však nikdy zámek jako celek, jeho architekturu, jeho umístění v okolní přírodě. K takovému zámku můžeme přirovnat axiomaticky budovaný vědní obor. Analogií k vnějším zdem a základům jsou axiomy a primární pojmy\*. Vnitřnímu zařízení zámku necht' odpovídají rigorózní výsledky získané deduktivně z axiomů, například rovnice (14) - (16) tohoto článku. Podobně jako nevidíme zvnějšku zámek, ze kterého nevycházíme, nemůžeme uvnitř daného axiomatického systému studovat povahu jeho axiomů.

Pokusme se interpretovat zákony fenomenologické termodynamiky z vnějšku, prostředky statistické termodynamiky. Můžeme namítnout, že statistická termodynamika má také své axiomy. Ty jsou však zcela jiné povahy. Chrám statistické termodynamiky stojí na pevných základech mechaniky.

Níže budeme diskutovat jednotlivé axiomy klasické termodynamiky v pořadí od Jednoduššího ke složitějšímu" (například třetí větu uvedeme před druhou). První věta bude pominuta, neboť o ní nevyovídá statistická termodynamika nic nového, ale jen ji (zákon zachování energie) respektuje.

\* Primární pojmy jsou v termodynamice především teplo a práce, a dále některé pojmy převzaté z jiných oborů (objem z geometrie, tlak z mechaniky,...).

### 6.1. Axiom aditivity vnitřní energie

Rozdělíme-li systém myšlenkově na dvě makroskopické části, pak tento axiom říká, že nedochází k interakci molekul jedné části s molekulami druhé části, viz rovnice (5). K interakci samozřejmě dochází a platí

$$U - U_1 + U_2 + U_{12} > \quad (17)$$

kte  $U_{12}$  je příspěvek k vnitřní energii zahrnující vliv silového působení mezi molekulami podsystemu 1 a molekulami podsystemu 2. Dosah mezimolekulárních sil je však velmi krátký. Například dvě jednoatomové molekuly argonu se přestávají ovlivňovat již při vzdálenostech větších než asi 1 nanometr. Působí na sebe jen molekuly v úzké vrstvě podél myšleného rozhraní. Jejich počet je však zanedbatelný v porovnání s celkovým počtem molekul. Máme-li plyn uzavřený v krychli o hraně 1 dm<sup>3</sup>, bude poměr počtu molekul podél myšleného rozhraní ku celkovému počtu molekul 1 : 100 000 000. Axiom aditivity může být výrazně narušen jen v exotických případech, kdy  $U_{12}$  nemůžeme zanedbat, například v systémech hroutících se v černou díru. Nejzajímavější je souvislost

### 6.2. Nultá věta termodynamická

Nultá věta je axiomem zavádějícím teplotu, jednu ze základních termodynamických veličin. Ve statistické termodynamice se teplota zavádí jinak, jako parametr vystupující ze vztahu pro pravděpodobnost výskytu stavu systému o energii  $E_i$ , viz rovnice (11). To dovolu je rozšířit pojem teploty i pro systémy, které nejsou tvořeny částicemi. Můžeme mluvit o teplotě jaderných spinů (jaderný spin není částicí, ale vlastností částice). U tohoto systému lze nejen teoreticky zdůvodnit, ale též experimentálně prokázat existenci záporných absolutních teplot. Bohužel rozsah tohoto článku nedovoluje podrobněji rozebrat fenomén teploty, veličiny, jež není ani v rámci fenomenologické termodynamiky tak triviální, jak se nás denně snaží přesvědčit televizní zprávy o počasí.

### 6.3. Třetí věta termodynamická

Ve statistické termodynamice se dá odvodit vztah mezi entropií a pravděpodobnostmi výskytu mikrostavů

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (18)$$

Protože při teplotě 0 K se systém nachází v jediném stavu, je pravděpodobnost tohoto stavu rovna jedné. Protože  $\ln 1 = 0$ , je entropie nulová, což je v souladu s rovnicí (4).

### 6.4. Druhá věta termodynamická

Nyní se dostávám k interpretaci druhé věty termodynamické. Relace (18) mezi entropií a pravděpodobností dovolu je přenášet pojem entropie, a tedy druhou větu, na systémy, jež nejsou tvořeny molekulami. Mohu přeneseně hovořit o entropii svého pracovního stolu. Když ho uklidím, entropie stolu klesne, ale entropie okolního světa vzroste. Proč? Považujeme-li Vesmír za adiabaticky izolovanou soustavu, roste jeho entropie s časem. Termodynamika dělí Vesmír na dvě nestejně části - na systém (malý, ale náš) a na jeho okolí. Klesne-li entropie systému, musí nutně vzrůst entropie okolí.

Existuje souvislost mezi entropií a informací. Nulová entropie je maximální informací, maximální entropie je šumem, absencí informace. Rozsah tohoto článku opět nedovoluje podrobnější výklad této problematiky.

mezi entropií a tokem času. Statistická termodynamika vysvětlu je směr nevratných procesů, zároveň je však relativizuje. Skutečnost, že ireverzibilní proces směřuje do rovnováhy, se interpretuje jako směřování od méně pravděpodobných stavů k pravděpodobnějším. To nevylučuje obrácené pochody. Například potok může téci do kopce a čerpat potřebnou energii z okolí. Je to však velmi, velmi málo pravděpodobné.

Klasická termodynamika jednoznačně určuje směrování našeho života, od kolébky k hrobu. Statistická termodynamika nám dovolu je doufat v gigantickou fluktuaci. Pravděpodobnost takové fluktuace je nepatrná. I mizivá šance je však lepší než vůbec žádná.

**A. Malijevský** (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Classical and Statistical Thermodynamics**

The classical (phenomenological) thermodynamics and statistical thermodynamics are compared. The postulates are given on which both branches of science are based and their importance for solving practical problems is explained. The essence of the postulates of classical thermodynamics is discussed in the light of statistical thermodynamics.