

# Termodynamika

Krzysztof Golec–Biernat  
Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie

(27 czerwca 2022)

Rzeszów/Kraków  
2016–20



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Pojęcia podstawowe</b>	<b>6</b>
1.1	Przedmiot zainteresowania termodynamiki . . . . .	6
1.2	Procesy termodynamiczne . . . . .	7
1.3	Gaz doskonały i temperatura . . . . .	8
1.4	Zerowa zasada termodynamiki . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Pierwsza zasada termodynamiki</b>	<b>10</b>
2.1	Energia wewnętrzna . . . . .	10
2.2	Praca i ciepło jako formy energii . . . . .	11
2.3	Uzupełnienie matematyczne . . . . .	12
2.4	Praca przy rozprężaniu gazu . . . . .	13
2.5	Ciepło właściwe i pojemność cieplna . . . . .	15
2.6	Proces adiabatyczny . . . . .	16
2.7	Mechanizmy przekazywania ciepła . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Druga zasada termodynamiki</b>	<b>19</b>
3.1	Procesy nieodwracalne . . . . .	19
3.2	Sformułowania drugiej zasady termodynamiki . . . . .	19
3.3	Silnik Carnota . . . . .	20
3.3.1	Dowód relacji (3.6) . . . . .	23
3.4	Maksymalna wydajność silnika Carnota . . . . .	24
3.5	Entropia . . . . .	26
3.6	Entropia jako funkcja stanu . . . . .	27
3.7	Forma różniczkowa entropii . . . . .	28

<i>SPIS TREŚCI</i>	4
3.8 Druga zasada termodynamiki a entropia . . . . .	29
3.8.1 Dowód nierówności Clausiusa (3.42) . . . . .	31
<b>4 Zastosowania</b>	<b>33</b>
4.1 Rozprężanie gazu doskonałego . . . . .	33
4.2 Przewodnictwo cieplne . . . . .	35
4.3 Nieodwracalność przepływu ciepła . . . . .	38
4.4 Przepływ ciepła w procesie Carnota . . . . .	39
4.5 Entropia gazu doskonałego . . . . .	40
4.6 Wielkości i parametry ekstensywne . . . . .	41
<b>5 Potencjały termodynamiczne</b>	<b>43</b>
5.1 Entropia . . . . .	43
5.2 Energia wewnętrzna . . . . .	44
5.3 Entalpia . . . . .	44
5.4 Energia swobodna Helmholtza . . . . .	45
5.5 Potencjał Gibbsa . . . . .	46
5.6 Potencjał chemiczny . . . . .	47
5.7 Wielki potencjał Gibbsa . . . . .	48
5.8 Warunki równowagi termodynamicznej . . . . .	49
<b>6 Entropia Boltzmana</b>	<b>51</b>
6.1 Trzecia zasada termodynamiki . . . . .	51
6.2 Statystyczna definicja entropii . . . . .	52
6.3 Przykład . . . . .	53
6.4 Uogólnienie dla dowolnej liczby komórek . . . . .	54
6.5 Układ w stanie równowagi . . . . .	55
6.6 Fluktuacje wokół wartości średniej . . . . .	57
<b>7 Przykłady obliczeń entropii</b>	<b>59</b>
7.1 Cząstki nierozróżnialne . . . . .	59
7.2 Cząstki rozróżnialne . . . . .	60
7.3 Entropia mieszania . . . . .	61
7.4 Mieszanie układów różnych cząstek . . . . .	63

<b>8</b>	<b>Metoda Gibbsa</b>	<b>65</b>
8.1	Zespól Gibbsa . . . . .	65
8.2	Rozkład najbardziej prawdopodobny . . . . .	66
8.3	Średnia energia układu . . . . .	68
8.4	Średnia entropia układu . . . . .	68
8.5	Związek z termodynamiką . . . . .	69
8.6	Średnie ciśnienie . . . . .	70
8.7	Średnia energia swobodna . . . . .	70
8.8	Pojemność cieplna . . . . .	71
8.9	Fluktuacje energii . . . . .	72
8.10	Entropia a pojemność cieplna . . . . .	72
8.11	Zespól mikrokanoniczny . . . . .	73
8.12	Entropia von Neumanna . . . . .	74
<b>9</b>	<b>Gaz doskonały raz jeszcze</b>	<b>76</b>
9.1	Funkcja rozkładu . . . . .	76
9.2	Funkcje stanu . . . . .	77
9.3	Pojemność cieplna . . . . .	79
<b>10</b>	<b>Entropia gazu doskonałego</b>	<b>81</b>
10.1	Zachowanie dla $T \rightarrow 0$ . . . . .	81
10.2	Zakres stosowalności . . . . .	82
10.3	Interpretacja wzoru na entropię . . . . .	83
10.4	Rozprężanie w próżnię . . . . .	85
	10.4.1 Entropiczna strzałka czasu . . . . .	87
10.5	Przepływ ciepła . . . . .	87
	10.5.1 Nieporuszająca się bariera . . . . .	89
	10.5.2 Dwa procesy adiabatyczne . . . . .	90
<b>A</b>	<b>Dowód relacji (4.19) i (4.20)</b>	<b>91</b>
<b>B</b>	<b>Wyprowadzenie wzoru (4.35)</b>	<b>93</b>

# Rozdział 1

## Pojęcia podstawowe

### 1.1 Przedmiot zainteresowania termodynamiki

Przedmiotem zainteresowania termodynamiki jest zachowanie układów makroskopowych o bardzo dużej liczbie cząstek (stopni swobody). Układy te nazywamy **układami termodynamicznymi**. Rząd liczby cząstek w takich układach jest dany przez **stałą Avogadra**<sup>1</sup>

$$N_A \approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.1)$$

określającą liczbę atomów w jednym molu substancji. Jeden **mol** substancji to taka liczba gramów tej substancji, która jest równa w przybliżeniu jej masie atomowej<sup>2</sup>. Na przykład, 1 mol wodoru to w przybliżeniu 1g, natomiast jeden mol helu to w przybliżeniu 4g.

Gdybyśmy chcieli znać pełny **stan mikroskopowy** układu, musielibyśmy wyspecyfikować położenie i pęd każdej cząstki w dowolnej chwili czasu. Mielibyśmy więc  $6N$  **parametrów mikroskopowych**, gdzie  $N \sim N_A$ . Jest to w praktyce niemożliwe, nie mówiąc o tym, że niepotrzebne, gdyż zainteresowani jesteśmy jedynie **parametrami makroskopowymi** układu, takimi jak

- objętość  $V$
- ciśnienie  $p$

---

<sup>1</sup>Amadeo Avogadro (1776-1856) - fizyk włoski.

<sup>2</sup>Od 2019 roku jeden mol substancji określa się układzie jednostek SI jako dokładnie  $6.0224076 \times 10^{23}$  obiektów danej substancji. Jest to związane z przyjęciem dokładnej wartości stałej Avogadra  $N_A = 6.0224076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

- temperatura  $T$
- liczba cząstek  $N$ .

Stan układu, w którym parametry makroskopowe nie zmieniają się w sposób zauważalny nazywamy **stanem równowagi**. Termodynamika zajmuje się opisem układów termodynamicznych w stanach równowagi, w których określone są parametry makroskopowe.

Parametry termodynamiczne układu w stanie równowagi nie są od siebie niezależne. Wiąże je **równanie stanu**

$$f(p, V, T, N) = 0 \quad (1.2)$$

z którego można wyliczyć dowolny z parametrów jako funkcję pozostałych, na przykład  $p = p(V, T, N)$ .

Każdą funkcję parametrów termodynamicznych nazywamy **funkcją stanu**.

## 1.2 Procesy termodynamiczne

Rozróżnia się układ od **otoczenia**. Układ jest oddzielony od otoczenia poprzez swoją powierzchnię. Ciepło przepływa z układu do otoczenia, lub odwrotnie, poprzez tę powierzchnię. Praca objętościowa wykonywana na lub przez układ zmienia jego powierzchnię.

**Proces termodynamiczny** jest zmianą stanu układu. Jeżeli stan początkowy jest stanem równowagi, to proces może nastąpić tylko na skutek zmiany warunków zewnętrznych. Jeżeli warunki zewnętrzne zmieniają się tak wolno, że w każdej chwili układ jest dowolnie blisko stanu równowagi to proces taki nazywamy **kwazistatycznym**. Innymi słowy proces zmiany stanu następuje poprzez przejścia przez kolejne stany równowagi.

Proces **odwracalny** to taki proces, który może wrócić do stanu początkowego poprzez odwrócenie warunków zewnętrznych bez zmiany w otoczeniu. Poprzez zaprzeczenie, proces **nieodwracalny** to taki proces, który nie może powrócić do stanu początkowego bez zmiany w otoczeniu. Przykładem procesu nieodwracalnego jest gwałtowne rozprężanie gazu ściśniętego w połowie naczynia w zbiorniku w próżnię wytworzona w drugiej części zbiornika. Nie można przywrócić stanu początkowego z próżnią bez ingerencji z zewnątrz, która prowadzi do zmian w otoczeniu zbiornika z gazem.

W procesach termodynamicznych wykonywana jest praca  $W$  i pobierane lub oddawane jest ciepło  $Q$ . **Praca** jest na przykład wykonywana przez

układ przy infinitezymalnie małym zwiększaniu jego objętości

$$W = p dV \quad (1.3)$$

gdzie  $p$  jest chwilowym ciśnieniem gazu, a  $dV$  zmianą objętości. **Ciepło** jest energią pobieraną lub oddawaną przez układ bez wykonywania pracy. Może to prowadzić do zmiany temperatury układu lub zmiany jego struktury wewnętrznej.

Układ jest **izolowany cieplnie**, gdy nie pobiera, ani nie oddaje ciepła. Dowolny proces w takim układzie nazywamy **adiabaticznym**. Polega on wyłącznie na wykonaniu pracy.

### 1.3 Gaz doskonały i temperatura

Z doświadczenia wiadomo, że wszystkie gazy dostatecznie rozrzedzone zachowują się w ten sam sposób, tzn. przy tym samym ciśnieniu  $p$  i temperaturze  $T$  w stałej objętości  $V$  znajduje się taka sama liczba cząstek gazu  $N$ . Gaz doskonały jest idealizacją tego granicznego zachowania.

Równanie stanu gazu doskonałego jest określone przez prawo Boyle'a<sup>3</sup>. Przy ustalonej temperaturze zachodzi

$$\frac{pV}{N} = \text{const} \quad (1.4)$$

Oznacza to, że prawa strona zależy od temperatury. Dokładna forma tej zależności definiuje pewną skalę temperatury. Temperatura gazu doskonałego  $T$ , tożsama z absolutną skalą temperatury, określona jest następującym wyborem zależności stałej od  $T$

$$\text{const} = kT \quad (1.5)$$

gdzie  $k \approx 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K jest **stałą Boltzmana**. Tak więc równanie stanu gazu doskonałego to

$$pV = NkT \quad (1.6)$$

Uniwersalny charakter temperatury  $T$  wynika z uniwersalności gazu doskonałego. Jednostka temperatury, 1 K, jest określona poprzez liniowy wykres  $pV/(Nk)$  w funkcji  $T$ . Mierząc  $pV/(Nk)$  dla gazu doskonałego w temperaturze krzepnięcia  $T_k$  i wrzenia wody  $T_w$  oraz dzieląc odcinek  $[T_k, T_w]$  na sto części znajdujemy poszukiwaną wielkość jednostki temperatury.

<sup>3</sup>Robert Boyle (1627-91) - chemik i fizyk brytyjski pochodzenia irlandzkiego.



Jeżeli  $n$  jest liczbą moli gazu doskonałego to liczba cząstek w tym gazie wynosi  $N = nN_A$ . Wielkość

$$R = kN_A \approx 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (1.7)$$

nazywa się **stałą gazową**, a równanie stanu przyjmuje postać

$$pV = nRT \quad (1.8)$$

Najprostsze procesy termodynamiczne z udziałem gazu doskonałego to

- proces izotermiczny  $T = \text{const}$  - równanie stanu to  $pV = \text{const}$
- proces izobaryczny  $p = \text{const}$  - równanie stanu to  $V/T = \text{const}$
- proces izochoryczny  $V = \text{const}$  - równanie stanu to  $p/T = \text{const}$
- proces adiabatyczny - gaz nie wymienia ciepła z otoczeniem.

## 1.4 Zerowa zasada termodynamiki

Określenie temperatury ciała polega na doprowadzeniu do kontaktu cieplnego ciała z termometrem i poczekaniu na ustalenie się stanu równowagi termometru. Termometrem może być zbiornik z gazem doskonałym. Mierząc ciśnienie i objętość gazu po osiągnięciu stanu równowagi, a następnie obliczając  $pV/(Nk)$  znajdujemy temperaturę ciała będącego w kontakcie cieplnym z gazem doskonałym.

Pomiaru temperatury możemy też dokonywać przy pomocy termometrów działających na innej zasadzie, na przykład rozszerzalności liniowej lub objętościowej pod wpływem dostarczonego ciepła.

Przedstawiona procedura znajdowania temperatury pokazuje, że w swej istocie temperatura jest parametrem określającym warunek równowagi termicznej ciał. Uważamy, że w stanie równowagi zarówno ciało jak i termometr mają tę samą temperaturę. Termometr pozwala jedynie na liczbowe określenie temperatury w przyjętej skali.

Uniwersalność tak zdefiniowanego pomiaru temperatury zapewnia **zero-wa zasada termodynamiki**.

*Jeżeli ciało A jest w równowadze termicznej z ciałem B oraz z ciałem C to ciała B i C też są w równowadze termicznej między sobą.*

## Rozdział 2

# Pierwsza zasada termodynamiki

### 2.1 Energia wewnętrzna

Pierwsza zasada termodynamiki opiera się na założeniu, że dowolny układ termodynamiczny w stanie równowagi posiada energię wewnętrzną  $U$ , która jest funkcją stanu,

$$U = U(A) \tag{2.1}$$

gdzie na przykład stan  $A = (p_A, V_A)$ .

Konsekwencją tego założenia jest stwierdzenie, że zmiana energii układu  $\Delta U$  w dowolnym procesie (niekoniecznie zachodzącym poprzez osiągnięcie kolejnych stanów równowagi termodynamicznej), prowadzącym od stanu  $A$  do stanu  $B$ , jest równa różnicy energii w tych stanach

$$\Delta U = U(B) - U(A) \tag{2.2}$$

W szczególności dla procesu kołowego, w którym  $A = B$ , mamy

$$\Delta U = 0 \tag{2.3}$$

Słuszność przyjętego założenia co do energii wewnętrznej układu jest potwierdzona na drodze doświadczalnej.

Ważnym wnioskiem z założenia, że energia  $U$  jest funkcją stanu jest stwierdzenie, iż infinitezymalna zmiana energii wewnętrznej  $dU$  jest różniczką zupełną. Obliczając zmianę energii pomiędzy dowolnymi stanami  $A$  i  $B$

otrzymujemy wynik (2.2), niezależny od drogi w przestrzeni stanów łączącej te punkty,

$$\int_A^B dU = U(B) - U(A) \quad (2.4)$$

W szczególności dla procesu kołowego otrzymujemy

$$\oint dU = 0 \quad (2.5)$$

Niezależność zmiany energii wewnętrznej od drogi (procesu termodynamicznego) jest kluczowa dla zrozumienia równoważności pracy i ciepła jako dwóch różnych form energii prowadzących do tej zmiany. Uogólnienie tej obserwacji jest podstawą sformułowania pierwszej zasady termodynamiki.

## 2.2 Praca i ciepło jako formy energii

Założmy, że układ jest izolowany cieplnie od otoczenia. Jego energia nie ulega zmianie, chyba, że układ wykonuje pracę  $W > 0$ . Wtedy

$$\Delta U = -W \quad (2.6)$$

Znak minus jest konieczny, gdyż przyjęliśmy konwencję, iż **praca wykonana przez układ jest dodatnia**, co prowadzi do zmniejszenia energii wewnętrznej ciała. Jeżeli nad układem jest wykonywana praca to  $W < 0$  i zmiana energii wewnętrznej jest dodatnia.

Doświadczenie Joule'a<sup>1</sup> pokazało, że przejście układu od stanu  $A$  do stanu  $B$  można osiągnąć zarówno poprzez wykonanie pracy jak i dostarczenie do układu ciepła. W doświadczeniu Joule'a temperatura stałej objętości wody pod ciśnieniem atmosferycznym została zmieniona o  $1^\circ C$  (od  $14.5^\circ C$  do  $15.5^\circ C$ ) na dwa sposoby: podgrzewając ją lub wykonując pracę kręcąc mieszadłem zanurzonym w wodzie. W pierwszym wypadku zmiana energii wewnętrznej została osiągnięta przez dostarczenie ciepła  $Q$ ,

$$\Delta U = Q \quad (2.7)$$

a w drugim poprzez wykonanie pracy  $W$ , zgodnie z równaniem (2.6).

Dla 1 g wody ciepło  $Q$  określone w tym doświadczeniu definiuje energię cieplną równą 1 calorii (cal). Ilość wykonanej pracy by osiągnąć ten sam efekt to 4.184 joula (J). Stąd cieplny równoważnik pracy

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \quad (2.8)$$

<sup>1</sup>James Prescott Joule (1818-89) - fizyk brytyjski.

Łącząc oba sposoby zmiany energii wewnętrznej układu termodynamicznego otrzymujemy **pierwszą zasadę termodynamiki**

$$\Delta U = Q - W \quad (2.9)$$

przy czym przyjęliśmy konwencje, że ciepło  $Q > 0$ , gdy jest dostarczone do układu, natomiast praca  $W > 0$ , gdy układ wykonuje pracę. Innymi słowy

*Energię wewnętrzną układu można zmienić na dwa sposoby, mechaniczny, poprzez wykonanie pracy oraz niemechaniczny, poprzez wymianę energii w formie ciepła.*

W procesie kołowym  $\Delta U = 0$  i wtedy

$$Q = W \quad (2.10)$$

Infinityzalnie małe ciepło i praca,  $DQ$  i  $DW$ , nie są różniczkami zupełnymi, co oznacza, że całki w przestrzeni parametrów z tych wielkości zależą od drogi łączącej stan początkowy i końcowy. Dopiero ich różnica jest różniczką zupełną. Tak więc, **pierwsza zasada termodynamiki w postaci różniczkowej** to równość

$$dU = DQ - DW \quad (2.11)$$

### 2.3 Uzupełnienie matematyczne

Ciepło  $DQ$  i praca  $DW$  są przykładami form różniczkowych. Zdefiniujmy dowolną formę różniczkową  $DZ$ , określoną na dwuwymiarowej przestrzeni stanów  $(x, y)$ ,

$$DZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (2.12)$$

Forma różniczkowa  $DZ$  jest różniczką zupełną gdy istnieje funkcja różniczkowalna  $Z = Z(x, y)$  taka, że

$$M = \frac{\partial Z}{\partial x} \quad N = \frac{\partial Z}{\partial y} \quad (2.13)$$

Wtedy

$$DZ = \frac{\partial Z}{\partial x} dx + \frac{\partial Z}{\partial y} dy \equiv dZ \quad (2.14)$$

Warunkiem koniecznym i wystarczającym by  $DZ$  była różniczką zupełną jest spełnienie równania

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial M}{\partial y} \quad (2.15)$$

Łatwo sprawdzić, że warunek (2.13) pozwala je spełnić ze względu na przemienność pochodnych cząstkowych słuszną, gdy funkcja  $Z$  jest dwukrotnie różniczkowalna w sposób ciągły.

Pokażemy, że całka po krzywej zamkniętej  $C$  z różniczki zupełnej znika. Na mocy całkowego twierdzenia Greena na płaszczyźnie mamy

$$\oint_C dZ = \oint_C Mdx + Ndy = \int_S \left( \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y} \right) dx dy \quad (2.16)$$

gdzie  $S$  jest powierzchnią ograniczoną krzywą  $C$ . Warunek zupełności różniczki (2.15) prowadzi do znikania całki po krzywej zamkniętej

$$\oint_C dZ = 0 \quad (2.17)$$

Wnika stąd, że całka z różniczki zupełnej nie zależy od drogi pomiędzy ustalonymi punktami A i B. Rozważmy dowolne dwie takie drogi,  $C_1$  i  $C_2$ , i utwórzmy krzywą zamkniętą  $C = C_1 \cup (-C_2)$ , gdzie  $(-C_2)$  oznacza krzywą zorientowaną przeciwnie do krzywej  $C_2$ . Wtedy

$$\oint_C dZ = \int_{C_1} dZ + \int_{-C_2} dZ = \int_{C_1} dZ - \int_{C_2} dZ = 0 \quad (2.18)$$

i stąd

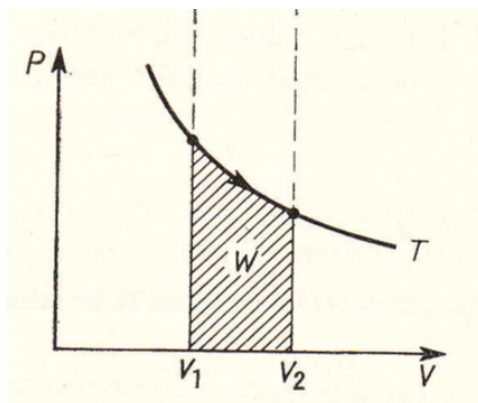
$$\int_{C_1} dZ = \int_{C_2} dZ \quad (2.19)$$

## 2.4 Praca przy rozprężaniu gazu

Policzmy pracę wykonaną przez gaz w procesie kwasistatycznym odwracalnym w trakcie rozprężania od objętości  $V_1$  do objętości  $V_2 > V_1$ .

Niech gaz znajduje się w cylindrze o polu przekroju podstawy  $S$ , zakończonego ruchomym tłokiem. Kwasistatyczność procesu oznacza, że w każdej chwili ciśnienie na tłok ze strony gazu  $p$  jest równoważone przez ciśnienie zewnętrzne  $P$ . Proces rozprężania następuje poprzez przejścia przez kolejne stany równowagi z ciśnieniem gazu  $p = p(V, T)$ . Tak więc praca wykonana przez gaz

$$DW = F_g dx = (F_g/S)(Sdx) = p dV > 0 \quad (2.20)$$



Rys. 2.1: Odwracalne izotermiczne rozprężanie gazu.

gdzie  $F_g$  jest siłą wywierana na tłok przez gaz (równoważoną przez siłę zewnętrzną). Całkowita praca to

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.21)$$

Wartość całki po prawej stronie zależy do krzywej  $p = p(V)$ , łączącej punkty  $(V_1, p_1)$  i  $(V_2, p_2)$ , i jest równa liczbowo polu powierzchni pomiędzy tą krzywą a osią poziomą  $V$ . Jest to ilustracja faktu, że  $DW$  nie jest różniczką zupełną. Przy sprężaniu gazu  $dV < 0$  i  $DW = p dV < 0$ . Stąd całkowita praca  $W$  jest ujemna i równa liczbowo polu pod krzywą  $p = p(V)$  wziętym ze znakiem minus. Zakładając, że gaz jest gazem doskonałym o równaniu stanu

$$pV = RT \quad (2.22)$$

a proces jest izotermiczny ( $T$  jest stałe), otrzymujemy

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.23)$$

W procesie **kołowym**, gdy wracamy do stanu początkowego, praca  $W$  jest dodatnia dla obiegu procesu na płaszczyźnie  $(V, p)$  zgodnym z ruchem wskazówek zegara i ujemna dla obiegu przeciwnego. Praca  $W$  jest równa sumarycznemu ciepłu pochłoniętemu i oddanemu przez układ  $Q$ , gdyż w procesie kołowym  $W = Q$ .

## 2.5 Ciepło właściwe i pojemność cieplna

Zakładając, że mamy do czynienia jedynie z pracą objętościową, pierwsza zasada termodynamiki przyjmuje postać

$$dU = DQ - pdV \quad (2.24)$$

gdzie  $p$  jest ciśnieniem układu termodynamicznego w stanie równowagi.

**Pojemność cieplna** układu  $C_x$  przy stałym parametrze  $x$  definiujemy jako stosunek

$$C_x = \left. \frac{DQ}{dT} \right|_x \quad (2.25)$$

Definicja ta ma sens tylko wtedy gdy  $DQ$  jest różniczką zupełną. W przeciwnym wypadku ilość ciepła potrzebna do ogrzania układu o  $dT$  stopni zależałaby od drogi po jakiej przebiega proces dostarczania ciepła i definicja powyższa byłaby niejednoznaczna.

**Ciepło właściwe**  $c_x$  to stosunek pojemności cieplnej układu termodynamicznego do jego masy.

$$c_x = \frac{C_x}{m} \quad (2.26)$$

Z równania (2.24) znajdujemy dwa procesy kwasistatyczne, w których ciepło jest różniczką zupełną, przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości,

$$(DQ)_V = dU \quad i \quad (DQ)_p = dU + pdV = d(U + pV) \quad (2.27)$$

i wtedy **pojemność cieplna przy stałej objętości** to

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.28)$$

natomiast **pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu** to

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.29)$$

gdzie wielkość  $H = U + pV$  nazywamy entalpią.

Aby znaleźć ogólny związek pomiędzy zdefiniowanymi pojemnościami cieplnymi zapiszmy równanie (2.24) w postaci

$$DQ = dU + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \quad (2.30)$$

i stąd na podstawie (2.28)

$$DQ = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (2.31)$$

Dzieląc obie strony przez  $dT$ , otrzymujemy w procesie przy stałym ciśnieniu

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.32)$$

Ponieważ zarówno energia wewnętrzna  $U$  jak i objętość  $V$  rosną z temperaturą, obie pochodne po prawej stronie są dodatnie i

$$C_p > C_V \quad (2.33)$$

Jest to oczywiste, gdyż część ciepła w procesie przy stałym ciśnieniu przekształca się na pracę objętościową, której nie ma w procesie o stałej objętości.

Policzmy ciepło właściwe gazu doskonałego dla masy jednego mola gazu, gdy  $V = RT/p$ . Wiemy, że energia gazu doskonałego zależy tylko od temperatury, tak więc z równania (2.32) otrzymujemy przy stałym ciśnieniu

$$c_p = c_V + p \frac{R}{p} = c_V + R \quad (2.34)$$

Przy zmianie fazy substancji, na przykład z formy ciekłej w gazową (parowanie) lub z formy stałej w ciekłą (topnienie), a także z formy stałej w gazową (sublimacja), nie towarzyszy zmiana temperatury substancji mimo, że pochłaniane jest ciepło. Jest to tzw **ciepło ukryte**, które służy do zmiany struktury wewnętrznej substancji w procesie przejścia fazowego. Ilość ciepła potrzebna do przekształcenia jednostki masy substancji w tym procesie nazywa się odpowiednio **ciepłem parowania, topnienia i sublimacji**.

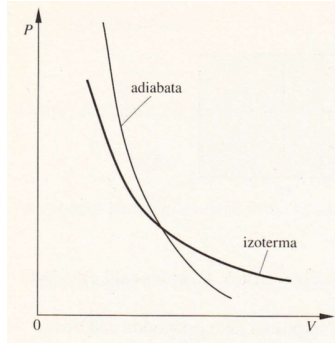
## 2.6 Proces adiabatyczny

Proces adiabatyczny to proces, w którym nie ma wymiany ciepła pomiędzy układem i otoczeniem,  $DQ = 0$ . Wtedy

$$dU = -DW \quad (2.35)$$

i  $DW$  jest różniczką zupełną.





Rys. 2.2: Adiabata jest bardziej stroma niż izoterma.

Znajdziemy równanie dla tego procesu dla jednego mola gazu doskonałego. Rozważając kwasistatyczny proces adiabatyczny z pracą objętościową dostajemy z równania (2.35)

$$c_V dT = -pdV \quad (2.36)$$

Podstawiając równanie stanu gazu doskonałego,  $p = RT/V$ , otrzymujemy

$$c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.37)$$

i stąd wynika

$$d(\ln T + (R/c_V) \ln V) = 0 \quad (2.38)$$

Całkując, dostajemy następujące równanie dla kwasistatycznego adiabatycznego procesu z gazem doskonałym

$$TV^{R/c_V} = \text{const} \quad (2.39)$$

Podstawiając natomiast równanie stanu  $T = pV/R$ , znajdujemy

$$pV^\kappa = \text{const} \quad (2.40)$$

gdzie  $\kappa$  to stosunek molowych ciepł właściwych gazu doskonałego

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} > 1 \quad (2.41)$$

Adiabata jest więc bardziej stroma niż izoterma  $pV = \text{const}$

## 2.7 Mechanizmy przekazywania ciepła

Istnieją trzy mechanizmy przekazywania ciepła:

- przewodnictwo cieplne
- konwekcja
- promieniowanie.

**Przewodnictwo cieplne** polega na przekazywaniu energii wewnętrznej ciała w formie ciepła przez ciało cieplejsze do ciała zimniejszego poprzez wspólną powierzchnię  $S$  ciała przewodzącego (płytki przewodzącej) o długości  $L$ . Strumień ciepła (moc)  $P_{przew}$  obliczymy ze wzoru

$$P_{przew} = \frac{Q}{t} = kS \frac{T_{high} - T_{low}}{L} \quad (2.42)$$

gdzie  $k[W/(m \cdot K)]$  współczynnik przewodności cieplnej właściwej ciała przewodzącego. Przykładowe wartości tego współczynnika to 0.026 dla suchego powietrza, 0.024 dla pianki polituretanowej, 1.0 dla szkła okiennego, 14 dla stali, 401 dla miedzi i 428 dla srebra.

**Konwekcja** polega na przemieszczaniu się gazu lub cieczy wynikającego z kontaktu z cieplejszym ciałem. Proces taki obserwujemy w atmosferze w postaci prądów termicznych, w oceanie w postaci prądów oceanicznych, czy w Słońcu w postaci prądów konwekcyjnych przenoszących energię reakcji termojądrowych w stronę powierzchni Słońca.

**Promieniowanie** to wymiana energii w postaci ciepła między ciałem a jego otoczeniem przy pomocy fal elektromagnetycznych, które jako układ termodynamiczny niosą energię i entropię. Moc promieniowania  $P_{prom}$  zależy od powierzchni  $S$  i temperatury ciała  $T$ ,

$$P_{prom} = \sigma \epsilon S T^4 \quad (2.43)$$

gdzie  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} W/(m^2 \cdot K^4)$  to stała Stefana-Boltzmana. Parametr  $\epsilon \in [0, 1]$  wyraża zdolność emisyjną ciała. Wartość  $\epsilon = 1$  charakteryzuje ciało doskonale czarne. Pochłania ono całkowicie padającą na niego promieniowanie.

## Rozdział 3

# Druga zasada termodynamiki

### 3.1 Procesy nieodwracalne

Druga zasada termodynamiki jest wywnioskowana na podstawie obserwacji, że w przyrodzie istnieją procesy zachodzące tylko w jednym kierunku. Takie procesy nazywamy **nieodwracalnymi**. Przykładami są

- tasowanie kart - powrót do stanu początkowego z określonym ułożeniem kart jest nieobserwowany. Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia to  $1/52! \approx 1/(8 \cdot 10^{67})$
- rozprężenie gazu w zbiorniku podzielonym na dwie części - powrót do stanu początkowego, w którym gaz znajduje się tylko w jednej części zbiornika jest nieobserwowany
- spadający kamień nigdy nie podniesie się uzyskując energię potencjalną kosztem ciepła, chociaż byłoby to zgodne z zasadą zachowania energii.

Przykłady te pokazują, że **nieodwracalność procesu jest pojęciem statystycznym**, gdyż powrót układu do stanu początkowego nie jest w zasadzie niemożliwy, a jedynie bardzo mało prawdopodobny.

### 3.2 Sformułowania drugiej zasady termodynamiki

Powyższe obserwacje doprowadziły historycznie do następujących dwóch równoważnych sformułowań drugiej zasady termodynamiki.

**Sformułowanie Kelvina**<sup>1</sup> - nie istnieje proces termodynamiczny, którego *jedynym* wynikiem jest pobranie ciepła z danego zbiornika i całkowita zamiana go na pracę.

**Sformułowanie Clausiusa**<sup>2</sup> - nie istnieje proces termodynamiczny, którego *jedynym* wynikiem jest pobranie ciepła ze zbiornika chłodniejszego i przekazania go do zbiornika cieplejszego.

Na podstawie powyższych sformułowań można wyrazić drugą zasadę termodynamiki przy pomocy *nowej funkcji stanu* - **entropii**

$$S = S(A) \quad (3.1)$$

gdzie na przykład stan  $A = (p_A, V_A)$ .

**Sformułowanie przy pomocy entropii** - entropia układu *izolowanego cieplnie* nigdy nie maleje

$$\Delta S \equiv S(B) - S(A) \geq 0 \quad (3.2)$$

gdzie  $A$  to stan początkowy, a  $B$  to stan końcowy. Wynika stąd, że stan równowagi termodynamicznej izolowanego cieplnie układu jest stanem o maksymalnej entropii.

### 3.3 Silnik Carnota

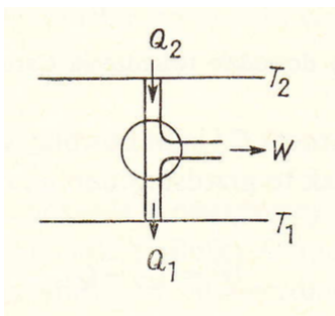
Pojęcie entropii jako nowej funkcji stanu narodziło się na podstawie analizy wydajności silników cieplnych. Pytanie o maksymalną wydajność zamiany ciepła na pracę w procesie cyklicznym prowadzi do procesu rozważanego przez Carnota.

Zdefiniujmy jednak wcześniej **silnik cieplny** jako układ termodynamiczny podlegający *procesowi kołowemu* (w którym stan początkowy jest identyczny ze stanem końcowym) o następujących krokach

- silnik pobiera ciepło  $Q_2 > 0$  z grzejnicy o temperaturze  $T_2$
- silnik oddaje ciepło  $Q_1 > 0$  do chłodnicy o temperaturze  $T_1 < T_2$
- silnik wykonuje pracę  $W > 0$ .

<sup>1</sup>William Thomson, Baron Kelvin (1824-1907) - fizyk brytyjski.

<sup>2</sup>Rudolf Clausius (1822-88) - fizyk niemiecki, urodzony w Koszalinie.



Rys. 3.1: Proces Carnota.

Ponieważ proces jest kołowy, po jego wykonaniu całkowita energia układu  $U$  nie ulega zmianie,  $\Delta U = 0$ . Stąd z zasady zachowania energii wynika

$$\Delta U = Q_2 - Q_1 - W = 0 \quad (3.3)$$

Stąd całkowita praca wykonana przez silnik jest równa różnicy ciepła pobranego i oddanego przez silnik

$$W = Q_2 - Q_1 \quad (3.4)$$

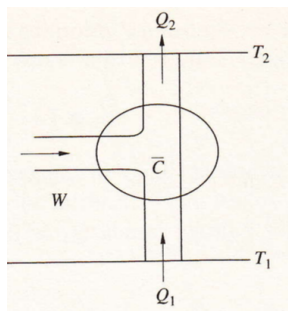
Zdefiniujemy wydajność silnika  $\eta$  jako stosunek wykonanej przez silnik pracy do pobranego ciepła

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (3.5)$$

Carnot<sup>3</sup> pokazał, że maksymalna wydajność jest osiągana przez silnik pracujący w **cyklu odwracalnym** złożonym z następujących kroków:

- izotermiczne rozprężanie gazu przy stałej temperaturze  $T_2$ , związane z pobraniem ciepła  $Q_2$  z grzejnicy i wykonaniu pracy przez gaz (AB)
- adiabatyczne rozprężanie gazu bez wymiany ciepła z otoczeniem, związane ze spadkiem temperatury gazu do wartości  $T_1$  i wykonaniem pracy przez gaz (BC)
- izotermiczne sprężanie substancji przy stałej temperaturze  $T_1$ , związane z oddaniem przez gaz ciepła  $Q_1$  do chłodnicy i wykonaniem nad gazem pracy (CD)

<sup>3</sup>Sadi Carnot (1776-1832) - fizyk i matematyk francuski.



Rys. 3.2: Odwrotny proces Carnota.

- adiabatyczne sprężanie gazu do stanu początkowego, związane z powrotem temperatury gazu do wartości  $T_2$  i wykonaniem nad gazem pracy (DA).

Stosując rozumowanie dla gazu doskonałego, patrz rozdział (3.3.1), można otrzymać następujący wynik co do stosunku ciepła oddanego  $Q_1$  do ciepła pobranego  $Q_2$  we wzorze na wydajność silnika (3.5)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3.6)$$

Stąd wydajność silnika cieplnego Carnota

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.7)$$

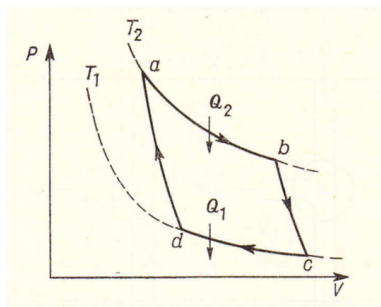
Ponieważ  $T_1 < T_2$  to wydajność

$$0 < \eta_C < 1 \quad (3.8)$$

Zauważy, że 100% wydajność osiągnęlibyśmy dla temperatury chłodnicy  $T_1 = 0K$ . Byłoby to jednak sprzeczne ze sformułowaniem Kelvina drugiej zasady termodynamiki co oznacza, że temperatura zera bezwzględnego jest tylko wartością asymptotyczną, do której dąży temperatura układu termodynamicznego.

Odwracalność procesu Carnota oznacza, że silnik może również pracować w **cyklu odwrotnym**, pobierając ciepło  $Q_1 > 0$  z chłodnicy przy pomocy wykonanej na silniku pracy  $W > 0$ , a następnie oddając ciepło  $Q_2 > 0$  do grzejnicy. Jest to cykl chłodziarki, w którym z zasady zachowania energii

$$Q_1 + W = Q_2 \quad (3.9)$$



Rys. 3.3: Proces Carnota przy pomocy gazu doskonałego.

Definiując sprawność chłodziarki tak jak dla silnika pracującego w cyklu normalnym

$$\eta = \frac{W}{Q_2} \quad (3.10)$$

widzimy, że jest ona stosunkiem wykonanej na układzie pracy do ciepła oddanego do grzejnicy.

### 3.3.1 Dowód relacji (3.6)

Niech substancją czynną w silniku Carnota będzie gaz idealny. Energia wewnętrzna gazu idealnego zależy tylko od temperatury, tak więc nie ulega zmianie w procesie izotermicznym  $ab$  i  $cd$ . Stąd praca wykonana przez gaz na odcinku  $ab$  jest równa pobranemu ciepłu  $Q_2$  i zgodnie ze wzorem (2.23) wynosi,

$$W_{ab} = Q_2 = RT_2 \ln(V_b/V_a). \quad (3.11)$$

Natomiast na odcinku  $cd$  praca wykonana nad gazem jest równa oddanemu ciepłu  $Q_1$ ,

$$|W_{cd}| = Q_1 = RT_1 \ln(V_c/V_d) \quad (3.12)$$

Tym samym

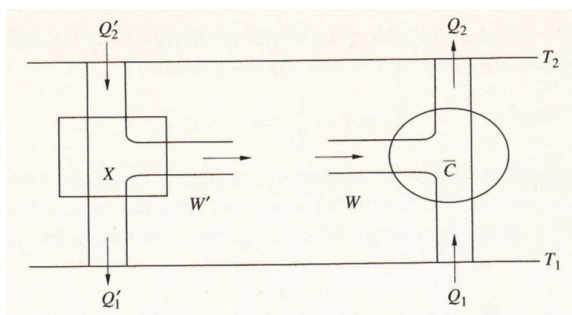
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln(V_c/V_d)}{T_2 \ln(V_b/V_a)} \quad (3.13)$$

Z równania (2.39) otrzymujemy dla procesu adiabatycznego  $bc$

$$T_2(V_b)^{\kappa-1} = T_1(V_c)^{\kappa-1} \quad (3.14)$$

oraz dla procesu adiabatycznego  $da$

$$T_2(V_a)^{\kappa-1} = T_1(V_d)^{\kappa-1} \quad (3.15)$$



Rys. 3.4: Dowlolny silnik  $X$  oraz silnik Carnota  $\bar{C}$  pracujący w cyklu odwrotnym.

Dzieląc stronami obie równości otrzymujemy

$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\kappa-1} \quad (3.16)$$

czyli

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad (3.17)$$

Tak więc iloraz logarytmów we wzorze (3.13) wynosi 1 i stąd wzór (3.6)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3.18)$$

### 3.4 Maksymalna wydajność silnika Carnota

Istotą dowodu, iż silnik Carnota jest silnikiem o maksymalnej możliwej wydajności jest **odwracalność** procesu Carnota, tzn. może on pracować w cyklu **odwrotnym** pobierając ciepło z chłodnicy przy pomocy pracy i przekazując je do grzejnicy.

Załóżmy bowiem, że istnieje silnik  $X$  pracujący w cyklu **normalnym** pomiędzy temperaturami grzejnicy o temperaturze  $T_2$  i chłodnicy o temperaturze  $T_1 < T_2$ , którego wydajność  $\eta'$  jest większa od wydajności silnika Carnota  $\bar{C}$  pracującego w cyklu **odwrotnym** w tych samych warunkach, tzn.  $\eta' > \eta_C$ .

Niech silnik wydajniejszy wykona pracę  $W' > 0$ . Z definicji wydajności



wynika, że ciepło pobrane przez silnik to

$$Q'_2 = \frac{W'}{\eta'} \quad (3.19)$$

a ciepło oddane to

$$Q'_1 = Q'_2 - W' = W' \left( \frac{1}{\eta'} - 1 \right) \quad (3.20)$$

Niech praca  $W'$  zostanie zużyta w cyklu odwrotnym Carnota  $\bar{C}$  na pobranie ciepła z chłodnicy. Ciepło pobrane przez silnik Carnota to

$$Q_1 = W' \left( \frac{1}{\eta_C} - 1 \right), \quad (3.21)$$

a oddane to

$$Q_2 = \frac{W'}{\eta_C} \quad (3.22)$$

Przy założeniu, że  $\eta' > \eta_C$  grzejnica zyskała ciepło gdyż sumaryczny bilans cieplny jest dodatni,

$$Q_2 - Q'_2 = W' \left( \frac{1}{\eta_C} - \frac{1}{\eta'} \right) > 0, \quad (3.23)$$

natomiast chłodnica utraciła taką samą wielkość ciepła, gdyż jej bilans cieplny to

$$Q'_1 - Q_1 = -W' \left( \frac{1}{\eta_C} - \frac{1}{\eta'} \right) \quad (3.24)$$

Jedynym więc efektem działania obu silników jest przeniesienia ciepła z ciała zimniejszego do cieplejszego, co jest sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki w sformułowaniu Clausiusa. Tym samym założenie o istnieniu silnika o wydajności większej niż wydajność silnika Carnota prowadzi do sprzeczności z przyjętą zasadą i musi zachodzić

$$\eta' \leq \eta_C \quad (3.25)$$

Podobnie można udowodnić, że każdy inny **silnik odwracalny ma wydajność równą wydajności silnika Carnota**  $\eta_C$ . Gdyby bowiem miał wydajność mniejszą,  $\eta' < \eta_C$ , to stosując powyższe rozważania z silnikiem Carnota pracującym w cyklu normalnym i **silnikiem mniej wydajnym w cyklu odwrotnym**, popadlibyśmy w sprzeczność z drugą zasadą termodynamiki, tak jak poprzednio. Stąd wynika, że założenie o gazie doskonałym jako substancji czynnej w silniku Carnota jest czysto techniczne i nie ma znaczenia dla otrzymanego wyniku.

Podsumowaniem powyższych rozumowań jest stwierdzenie.

*Tylko silniki pracujące w cyklu odwracalnym osiągają maksymalną sprawność równą  $\eta_C = 1 - T_1/T_2$ , gdzie  $T_1$  to temperatura chłodnicy, a  $T_2$  to temperatura grzejnicy*

### 3.5 Entropia

Zauważmy, że równanie (3.6) dla procesu odwracalnego można zapisać w postaci

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (3.26)$$

Stosunek pobranego lub oddanego ciepła do temperatury, w której to następuje został nazwany przez Clausiusa **entropią** układu. Ścisłe rzecz biorąc jest to zmiana entropii układu, gdyż entropia w termodynamice jest określona jedynie z dokładnością do stałej. Warunek (3.26) dla silników pracujących w cyklu odwracalnym oznacza, że entropia  $S_2$  pobrana z grzejnicy jest **w całości oddana** do chłodnicy,

$$S_2 = S_1 \quad (3.27)$$

Ponieważ  $T_2 > T_1$ , różnica  $Q_2 - Q_1$  jest dodatnia i równa wykonanej pracy na podstawie zasady zachowania energii (pierwszej zasady termodynamiki).

Dla silników pracujących w cyklu nieodwracalnym oddane ciepło  $Q_1$  jest większe niż dla silników odwracalnych przy tym samym cieple pobranym  $Q_2$ . Sprawność takiego silnika jest mniejsza, gdyż wykonana praca  $W = Q_2 - Q_1$  jest mniejsza niż dla silnika odwracalnego, tzn.

$$\frac{Q_1}{Q_2} > \frac{T_1}{T_2} \quad (3.28)$$

Zapisując tę relację w postaci

$$\frac{Q_1}{T_1} > \frac{Q_2}{T_2} \quad (3.29)$$

widzimy, że entropia przekazana do chłodnicy  $S_1$  przez silnik nieodwracalny jest większa niż entropia pobrana z grzejnicy

$$S_1 > S_2 \quad (3.30)$$

Tym samym silnik nieodwracalny zwiększa entropię Wszechświata (chłodnicy+grzejnicy).

Relacja (3.29) jest szczególnym przypadkiem nierówności Clausiusa dla procesów kołowych

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{(-Q_1)}{T_1} \leq 0 \quad (3.31)$$

gdzie  $Q_2$  to dodatnie ciepło pobrane do układu, natomiast  $-Q_1$  to ujemne ciepło pobrane, czyli oddane, przez układ. Równość zachodzi tylko dla silników odwracalnych.

### 3.6 Entropia jako funkcja stanu

W ogólności, dla dowolnego **odwracalnego** kołowego procesu zachodzi

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \Big|_{\text{odw}} = 0 \quad (3.32)$$

Wynik ten można wyrazić w następujący sposób - suma ciepł pobranych i oddanych przez układ (odpowiednio, dodatnich lub ujemnych) podzielona przez temperaturę układu, w której to nastąpiło jest równa zero w **procesie kołowym**. Zauważmy, że z zasady zachowania energii dla takiego procesu całkowita energia nie ulega zmianie i stąd relacja

$$\Delta U = \sum_i Q_i - W = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i Q_i = W \neq 0 \quad (3.33)$$

Oznacza ona, że ciepło **nie jest** zachowane w procesie kołowym. Całkowita zmiana ciepła jest równa dodatniej lub ujemnej pracy.

W granicy  $i \rightarrow \infty$ , równanie (3.32) przyjmuje postać

$$\oint \frac{DQ}{T} \Big|_{\text{odw}} = 0 \quad (3.34)$$

Pozwala ono zdefiniować entropię jako funkcję stanu. Rozważmy bowiem różnicę entropii pomiędzy stanami  $A$  i  $B$  w procesie odwracalnym. Jest ona równa sumie wymian ciepła podzielonego przez temperaturę, zadaną w granicy  $i \rightarrow \infty$  całką

$$\Delta S_{AB} \equiv S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{DQ}{T} \Big|_{\text{odw}} \quad (3.35)$$

Dla procesu kołowego, gdy  $A = B$ , otrzymujemy warunek (3.34).

Pokażemy, że zmiana entropii  $\Delta S_{AB}$  nie zależy od stanów pośrednich, które prowadzą od stanu  $A$  do stanu  $B$ . Innymi słowy całka we wzorze (3.35)

nie zależy od drogi. W tym celu rozważmy dwie drogi,  $C_1$  i  $C_2$ , prowadzące od stanu  $A$  do stanu  $B$  i policzmy różnicę całek po tych drogach. Otrzymujemy

$$\int_{C_1} \frac{DQ}{T} \Big|_{\text{odw}} - \int_{C_2} \frac{DQ}{T} \Big|_{\text{odw}} = \int_{C_1} + \int_{-C_2} = \oint \frac{DQ}{T} \Big|_{\text{odw}} = 0 \quad (3.36)$$

co oznacza naszą tezę. Możliwość zamiany drogi  $C_2$  na drogę przebieganą w kierunku przeciwnym  $-C_2$  wynika z odwracalności procesu. Tak więc entropia w dowolnym stanie  $B$  jest określona jednoznacznie przez wzór

$$S(B) = \int_A^B \frac{DQ}{T} \Big|_{\text{odw}} + S(A) \quad (3.37)$$

pod warunkiem, że znamy entropię stanu referencyjnego  $A$ . Termodynamika nie pozwala na określenie wartości entropii w stanie referencyjnym bez dodatkowej umowy - potrafimy obliczyć jedynie zmianę entropii. Tym niemniej entropia jest funkcją stanu, a nie drogi po której stan jest osiągnięty.

### 3.7 Forma różniczkowa entropii

Warunek (3.34) oznacza, że różniczka entropii

$$dS = \frac{DQ}{T} \quad (3.38)$$

dla procesów odwracalnych jest różniczką zupełną. Pierwsza zasada termodynamiki z pracą objętościową przyjmuje zatem postać

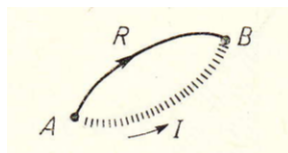
$$dU = TdS - pdV \quad (3.39)$$

z której wynika relacja

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (3.40)$$

Traktując entropię jako funkcję energii wewnętrznej i objętości,  $S = S(U, V)$ , otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \quad (3.41)$$

Rys. 3.5: Proces odwracalny  $R$  i nieodwracalny  $I$ .

### 3.8 Druga zasada termodynamiki a entropia

Na podstawie drugiej zasady termodynamiki w sformułowaniu Kelwina można pokazać, że dla dowolnych procesów, w których określona jest temperatura, zachodzi **nierówność Clausiusa**

$$\oint \frac{DQ}{T} \leq 0, \quad (3.42)$$

gdzie **równość ma miejsce tylko dla procesów odwracalnych**. Dowód tej nierówności przeprowadzimy w rozdziale (3.8.1). Szczególny przykład jej zastosowania do silników cieplnych omówiliśmy w poprzednim rozdziale. W tym rozdziale pokażemy, że nierówność Clausiusa pozwala sformułować drugą zasadę termodynamiki przy pomocy entropii.

W tym celu rozważmy dwie drogi łączące stan początkowy  $A$  i końcowy  $B$ , które odpowiadają procesowi odwracalnemu  $R$  i nieodwracalnemu  $I$ . Utwórzmy proces kołowy  $I \cup (-R)$ , którego możliwość realizacji po drodze  $-R$  wynika z jego odwracalności. Z nierówności Clausiusa dostajemy

$$\int_I \frac{DQ}{T} - \int_R \frac{DQ}{T} \leq 0 \quad (3.43)$$

Dla procesu odwracalnego zachodzi

$$\int_R \frac{DQ}{T} = S(B) - S(A) \equiv \Delta S \quad (3.44)$$

i stąd relacja dla dowolnego procesu  $I$

$$\Delta S \geq \int_I \frac{DQ}{T} \quad (3.45)$$

gdzie równość zachodzi tylko wtedy gdy  $I$  jest procesem odwracalnym. Dla układu **izolowanego cieplnie**  $DQ = 0$  i zmiana entropii układu jest nieujemna

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.46)$$

Otrzymujemy w ten sposób **drugą zasadę termodynamiki** sformułowaną przy pomocy entropii.

*Entropia układu izolowanego cieplnie nigdy nie maleje, osiągając w stanie równowagi termodynamicznej maksymalną wartość.*

Ważne są następujące uwagi.

- Zasada wzrostu entropii **nie stosuje się do układów nieizolowanych**, dla których entropia może rosnąć lub maleć ze względu na jej przepływy do lub z otoczenia.
- Zmiana entropii jest równa różnicy  $S(B) - S(A)$  **niezależnie od tego w jaki sposób przebiegał proces** pomiędzy stanami  $A$  i  $B$ , gdyż entropia jest funkcją stanu.
- Wzór na zmianę entropii układu termodynamicznego

$$\Delta S = \int_C \frac{DQ}{T} \quad (3.47)$$

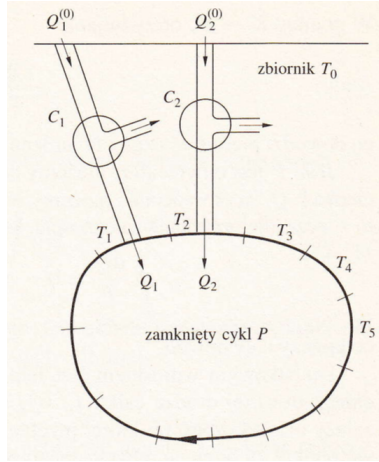
jest słuszny **tylko dla procesów odwracalnych**, niezależnie od drogi  $C$ , po której przebiega proces w przestrzeni stanów.

- Dla procesów nieodwracalnych **zmiana sumarycznej entropii układu i otoczenia jest zazwyczaj większa niż całka (3.47)** - patrz przykład w rozdziale 4.1.
- Entropia jest funkcją **ekstensywną**, tzn. entropia dwóch układów jest sumą entropii każdego układu

$$S_{1+2} = S_1 + S_2 \quad (3.48)$$

Układem izolowanym cieplnie jest nasz Wszechświat, a więc *entropia Wszechświata nigdy nie maleje*. Powstaje przy tej okazji pytanie czy Wszechświat dąży do stanu o maksymalnej entropii, określanej jako śmierć cieplna Wszechświata i co ten stan w praktyce oznacza.

Innym pytaniem jest jak pogodzić odwracalność w czasie klasycznych praw fizyki, ze strzałką czasu wyróżniająca kierunek ewolucji Wszechświata do stanu o maksymalnej entropii. Łączy się z tym zagadnienie łamania symetrii względem odwrócenia w czasie przez oddziaływania słabe w mikroświecie.



Rys. 3.6: Proces używany w dowodzie nierówności Clausiusa.

### 3.8.1 Dowód nierówności Clausiusa (3.42)

Rozważmy dowolny układ termodynamiczny pracujący w cyklu kołowym, w którym jest określona temperatura. Podzielmy go na infinitezymalnie małe kawałki numerowane indeksem  $i$ . Dla dowolnego  $i$  zachodzi na podstawie pierwszej zasady termodynamiki

$$dU_i = DQ_i - DW_i \quad (3.49)$$

W procesie kołowym  $\sum_i dU_i = 0$  i stąd równość ciepła i pracy układu

$$\sum_i DQ_i = \sum_i DW_i \quad (3.50)$$

Niech ciepło  $DQ_i$  będzie dostarczone przez silnik Carnota  $C_i$  pracujący w **cyklu odwrotnym** pomiędzy chłodnicą o stałej temperaturze  $T_0$  a układem o temperaturze  $T_i$ . Mamy wtedy

$$DQ_i = DQ_i^{(0)} + DW_i^{(0)} \quad (3.51)$$

gdzie  $DQ_i^{(0)}$  jest ciepłem pobranym z chłodnicy, a  $DW_i^{(0)}$  jest pracą wykonaną nad silnikiem Carnota. Z równania (3.6) wynika

$$\frac{DQ_i}{T_i} = \frac{DQ_i^{(0)}}{T_0} \quad (3.52)$$

i stąd

$$\sum_i \frac{DQ_i}{T_i} = \sum_i \frac{DQ_i^{(0)}}{T_0} = \frac{1}{T_0} \sum_i DQ_i^{(0)} \quad (3.53)$$

gdzie ostatnia suma po prawej stronie to sumaryczne ciepło pobrane z lub oddane do chłodnicy. Licząc je na podstawie (3.50) i ((3.51) otrzymujemy

$$\sum_i DQ_i^{(0)} = \sum_i (DQ_i - DW_i^{(0)}) = \sum_i DW_i - \sum_i DW_i^{(0)} \quad (3.54)$$

Ostatnia wyrażenie po prawej stronie jest sumaryczną pracą (dodatnią lub ujemną) układu i silników Carnota.

Zarówno układ jak i silniki Carnota pracują w cyklach kołowych, powracając do stanu początkowego. Jeżeli prawa strona równania (3.54) jest dodatnia oznacza to, że jedynym efektem po wykonaniu cyklu jest pobranie ciepła z chłodnicy i całkowita zamiana go na pracę. Jest to sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki w ujęciu Kelvina i stąd  $\sum_i DQ_i^{(0)} \leq 0$ . Tak więc z równania (3.53) otrzymujemy

$$\sum_i \frac{DQ_i}{T_i} \leq 0 \quad (3.55)$$

co w granicy  $i \rightarrow \infty$  prowadzi do nierówności Clausiusa (3.42).

Jeżeli proces kołowy układu jest odwracalny to odwracając go otrzymujemy równanie (3.54), w którym  $\sum_i DQ_i^{(0)}$  jest ciepłem oddanym do chłodnicy. Aby nie popaść w sprzeczność z drugą zasadą termodynamiki musimy założyć, że ciepło jest rzeczywiście oddane, tzn.  $\sum_i DQ_i^{(0)} \geq 0$ , a układ+silniki wykonały pracę. Tym samym

$$\sum_i \frac{DQ_i}{T_i} \geq 0 \quad (3.56)$$

Łącząc to równanie z równaniem (3.55) otrzymujemy dla odwracalnego procesu kołowego

$$\sum_i \frac{DQ_i}{T_i} = 0 \quad (3.57)$$

co ostatecznie kończy dowód twierdzenia (3.42).



## Rozdział 4

# Zastosowania

### 4.1 Rozprężanie gazu doskonałego

Niech<sup>1</sup> gaz doskonały zamknięty w **izolowanym termicznie od otoczenia pojemniku**, zgromadzony w objętości  $V_1$ , rozpręży się w **próżnię** zajmując objętość  $V_2 > V_1$ . Rozprężenie następuje poprzez gwałtowne usunięcie przegrody oddzielającej gaz w próżnię. Jest to proces **adiabatyyczny**, gdyż izolowany termicznie gaz nie wymienił ciepła z otoczeniem. Nie jest to jednak proces kwasistatyczny ze względu na gwałtowne usunięcie przegrody. Gaz doskonały nie wykonał przy rozprężeniu w próżnię pracy, a więc jego energia wewnętrzna  $U$  nie zmieniła się i w konsekwencji temperatura  $T$  nie uległa zmianie.

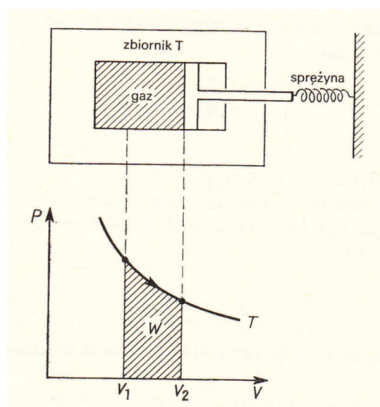
Aby obliczyć zmianę entropii gazu rozważmy quasistatyczne **izotermiczne** rozprężanie gazu od objętości  $V_1$  do objętości  $V_2 > V_1$ , patrz rozdział 2.4. Gaz w tym procesie nie jest izolowany termicznie od otoczenia, gdyż w każdym kroku procesu następuje przepływ ciepła pomiędzy otoczeniem i gazem, który utrzymuje gaz w stałej temperaturze  $T$ . Entropia jest funkcją stanu, a więc różnica entropii pomiędzy stanami początkowym i końcowym w tym procesie jest taka sama jak w procesie rozprężania gazu w próżnię.

Energia wewnętrzna w quasistatycznym procesie izotermicznym nie ulega zmianie, więc praca  $W$  wykonana przez gaz jest równa ciepłu pobranemu przez gaz z otoczenia  $Q_{pobrane}$

$$W = Q_{pobrane} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4.1)$$

---

<sup>1</sup>Rozdziały 4.1 - 4.6 powstały we współpracy z Adamem Bzdakiem.



Rys. 4.1: Odwracalne izotermiczne rozprężanie gazu

Stąd zmiana entropii gazu

$$(\Delta S)_{\text{gaz}} = \frac{Q_{\text{pobrane}}}{T} = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad (4.2)$$

Entropia gazu wzrosła, jednocześnie o tą samą wartość zmalała entropia otoczenia, dlatego

$$(\Delta S)_{\text{gaz}} + (\Delta S)_{\text{otoczenie}} = 0 \quad (4.3)$$

Całkowita entropia układu gaz+otoczenie dla quasistatycznego procesu izotermicznego pozostała więc stała, nastąpił tylko przepływ entropii. Stąd wynika, że jest to proces odwracalny.

W procesie rozprężania gazu w próżnię zmiana entropii gazu jest dana wzorem (4.2), natomiast entropia otoczenia nie uległa zmianie ze względu na izolację termiczną pojemnika z gazem. Tym samym całkowita entropia układu+otoczenia wzrosła ze względu na wzrost entropii gazu

$$(\Delta S)_{\text{gaz}} + (\Delta S)_{\text{otoczenie}} = (\Delta S)_{\text{gaz}} > 0 \quad (4.4)$$

Rozprężanie gazu w próżnię jest więc procesem **nieodwracalnym**.

Ważne są następujące uwagi.

- Wzrost (4.2) entropii gazu w procesie adiabaticznego rozprężania gazu w próżnię **bez wykonywania pracy** ma charakter czysto geometryczny, gdyż wynika ze zwiększenia objętości przestrzeni konfiguracyjnej dostępnej dla gazu. Tym niemniej, jedyną metodą obliczenia

zmiany entropii w termodynamice fenomenologicznej jest posłużenie się odwracalnym procesem izotermicznym, w którym zmiana entropii zachodzi na skutek przepływu ciepła, zgodnie ze wzorem  $dS = DQ/T$ .

- Jeżeli proces rozprężania izolowanego od otoczenia gazu w próżnię jest procesem adiabatycznym kwasistatycznym, przechodzącym przez kolejne stany równowagi, to gaz wykonuje pracę. Jego energia wewnętrzna zmniejsza się, natomiast entropia **nie ulega zmianie**, gdyż  $DQ = 0$  i stąd

$$(\Delta S)_{gaz} = 0 \quad (4.5)$$

Jest to proces odwracalny, gdyż można powrócić do stanu początkowego sprężając kwasistatycznie gaz bez zmian zachodzących w otoczeniu.

## 4.2 Przewodnictwo ciepłe

Rozważmy dwa ciała o temperaturach odpowiednio  $T_1$  i  $T_2$ , które są w kontakcie termicznym między sobą, ale jako całość są izolowane od otoczenia. Całkowita energia wewnętrzna tych ciał pozostaje więc stała

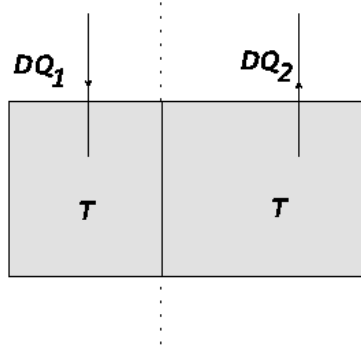
$$d(U_1 + U_2) = 0 \quad (4.6)$$

Jedynym zachodzącym procesem jest wymiana ciepła między ciałami, która na ogół nie jest procesem równowagowym.

Wystarczy wyobrazić sobie co się dzieje po zetknięciu dwóch ciał o temperaturze na przykład 100 K i 1000 K. Proces jest gwałtowny, ale po pewnym czasie ustali się stan równowagi termodynamicznej, w którym przepływy ciepła ustaną, a oba ciała będą miały tę samą temperaturę równowagi  $T_*$ . Z drugiej zasady termodynamiki, która mówi, że nie jest możliwy przepływ ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego, wynika, że  $T_*$  znajduje się pomiędzy  $T_1$  i  $T_2$ .

Aby obliczyć temperaturę równowagi  $T_*$  posłużymy się rozumowaniem, w którym stan początkowy oraz stan końcowy ciał łączymy trajektorią w przestrzeni stanów równowagowych. W tym celu rozważmy dla każdego ciała z osobna dwa procesy kwasistatyczne, w których wymieniane jest **jedynie ciepło** pomiędzy ciałami a kolejno dołączanymi nieskończonymi<sup>2</sup> zbiornikami ciepła, o temperaturach różniącymi się o wartość  $\pm dT$  od aktualnych wartości temperatury ciał.

<sup>2</sup>To znaczy, że pojemność cieplna zbiornika jest tak duża, iż przepływ ciepła pomiędzy zbiornikiem a ciałem nie zmienia temperatury zbiornika z dokładnością liniową w  $dT$ .



Rys. 4.2: Pierwszy krok w procesie wyrównania temperatur (4.9) dla  $T_2 > T_1$ .

W każdym kroku procesu, do ciała zimniejszego wpływa ze zbiornika ciepło

$$DQ_1 = C_V dT_1 \quad (4.7)$$

powodując wzrost temperatury ciała o infinytezymalną wartość  $dT_1$ , do wartości temperatury zbiornika. Podobnie, z ciała cieplejszego odpływa do zbiornika taka sama wartość ciepła

$$DQ_2 = C_V dT_2 \quad (4.8)$$

powodując obniżenie temperatury ciała o  $dT_2$ . Realizowane są więc dwa ciągi procesów równowagowych. Na przykład, dla  $T_1 < T_2$  zachodzi

$$\begin{aligned} T_1 &\rightarrow (T_1 + dT_1) \rightarrow (T_1 + 2dT_1) \rightarrow \dots \rightarrow T_* \\ T_2 &\rightarrow (T_2 - dT_2) \rightarrow (T_2 - 2dT_2) \rightarrow \dots \rightarrow T_* \end{aligned} \quad (4.9)$$

natomiast dla  $T_1 > T_2$  zamieniamy znaki w ciągu procesów. Pierwszy krok w tych procesach jest pokazany na rysunku 4.2.

Dla  $T_1 < T_* < T_2$ , ciepło pobrane w sumarycznym procesie to

$$\Delta Q_1 = \int_{T_1}^{T_*} C_V dT > 0 \quad (4.10)$$

natomiast ciepło oddane to

$$\Delta Q_2 = \int_{T_2}^{T_*} C_V dT < 0 \quad (4.11)$$

Sumarycznej bilans wymiany ciepła dla całego procesu wynosi

$$\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \quad (4.12)$$

co dla stałego ciepła właściwego,  $C_V = \text{const}$ , daje równanie

$$C_V(T_* - T_1) = C_V(T_2 - T_*) \quad (4.13)$$

z którego wyliczamy temperaturę równowagi

$$T_* = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (4.14)$$

Policzmy całkowitą zmianę entropii w całym procesie (4.9). Wymaga to sumowania (całkowania) po niezależnych wymianach ciepła

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_*} \frac{C_V dT}{T} + \int_{T_2}^{T_*} \frac{C_V dT}{T} \quad (4.15)$$

Dla stałego  $C_V$ , znajdujemy

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_*}{T_1}\right) + C_V \ln\left(\frac{T_*}{T_2}\right) = C_V \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\right) \quad (4.16)$$

Ponieważ argument logarytmu jest większy od jedyńki, gdyż

$$(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2, \quad (4.17)$$

otrzymujemy wzrost entropii

$$\Delta S > 0 \quad (4.18)$$

Proces wyrównania temperatur w układach izolowanych od otoczenia jest **nieodwracalny**. Studząc szklankę z gorącą herbatą zwiększamy entropię Wszechświata!

Wzór (4.16) jest symetryczny ze względu na zamianę temperatur. Nieodwracalny kierunek procesu jest więc zakodowany w takiej samej dodatniej zmianie entropii dla obu przypadków,  $T_2 > T_1$  oraz  $T_1 > T_2$ .

Warunek wzrostu entropii pozostaje prawdziwy dla różnych pojemności cieplnych  $C_V$  obu ciał, które mogą zależeć od temperatury, gdyż słuszne jest twierdzenie.

### Twierdzenie

Dla całkownych i dodatnich funkcji  $C_{V1}(T)$  i  $C_{V2}(T)$  istnieje **dokładnie jedna** wartość  $T^* \in (T_1, T_2)$ , dla której zachodzi

$$\int_{T_1}^{T^*} C_{V1}(T) dT = \int_{T^*}^{T_2} C_{V2}(T) dT \quad (4.19)$$

Dla tak otrzymanej wartości  $T^*$  zachodzi

$$\int_{T_1}^{T^*} \frac{C_{V1}(T)}{T} dT > \int_{T^*}^{T_2} \frac{C_{V2}(T)}{T} dT \quad (4.20)$$

W powyższym twierdzeniu  $T_*$  jest temperaturą równowagi termodynamicznej, wynikającą z warunku (4.12) zapisanego dla dowolnych ciepł właściwych. Nierówność (4.20) jest warunkiem wzrostu entropii (4.15) w takim przypadku. Po dowód tego twierdzenia odsyłamy czytelnika od Dodatku A.

### 4.3 Nieodwracalność przepływu ciepła

Aby lepiej zrozumieć wynik (4.16), rozważmy dwa ciała będących w kontakcie termicznym i izolowanych od otoczenia o temperaturach

$$T_1 = T - \Delta T, \quad T_2 = T + \Delta T \quad (4.21)$$

gdzie różnica temperatur jest **skończona**, ale mała,  $|\Delta T| \ll T$ , a znak  $\Delta T$  pozostaje nieokreślony. Wtedy zmiany entropii w procesie wyrównania temperatur do wartości  $T$  dla obu układów wynoszą z dokładnością do członów kwadratowych w  $\Delta T$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= C_V \int_{T-\Delta T}^T \frac{dT}{T} \approx C_V \left( \frac{\Delta T}{T} + \frac{(\Delta T)^2}{2T^2} \right) \\ \Delta S_2 &= C_V \int_{T+\Delta T}^T \frac{dT}{T} \approx C_V \left( -\frac{\Delta T}{T} + \frac{(\Delta T)^2}{2T^2} \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Dla **infinitymalnych** wartości  $\Delta T \equiv dT \rightarrow 0$ , zachowujemy tylko wyrazy liniowe i stąd infinitezymalne zmiany entropii ciał

$$dS_1 = \frac{C_V dT}{T} = -dS_2 \quad (4.23)$$

Możemy zinterpretować tę relację jako bezpośredni przepływ entropii pomiędzy ciałami różniącymi się o infinitezymalną wartość temperatury. Będzie to proces odwracalny poprzez zmianę znaku  $dT$ . Dlatego całkowita entropia dwóch ciał pozostaje stała,

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (4.24)$$

Dla **skończonych**, ale małych wartości  $\Delta T$ , zatrzymujemy wyrazy kwadratowe w (4.22), otrzymując dla całkowitej zmiany entropii

$$\Delta S = C_V \frac{(\Delta T)^2}{T^2} > 0 \quad (4.25)$$

co oznacza, że w układzie dwóch ciał została wyprodukowana entropia.

Kwadratowa zależność od  $\Delta T$  w powyższym wzorze oznacza, że produkcja entropii jest taka sama dla obu kierunków przepływu ciepła:  $\pm \Delta T$ . Ze względu na wzrost entropii, proces ten jest nieodwracalny. Można go jednak zinterpretować jako złożenie odwracalnego przepływu entropii pomiędzy ciałami i produkcji entropii w obu ciałach. Mechanizm takiej produkcji nie może być jednak wyjaśniony w ramach termodynamiki równowagowej.

#### 4.4 Przepływ ciepła w procesie Carnota

Rozważmy proces występujący w analizie silnika Carnota, gdy mamy do czynienia z dwoma nieskończonymi zbiornikami ciepła o ustalonych temperaturach,  $T_2 > T_1$  (grzejnica i chłodnica). Przepływowi ciepła  $\Delta Q > 0$  od grzejnicy do chłodnicy towarzyszy dodatnia zmiana entropii obu zbiorników

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_2} + \frac{\Delta Q}{T_1} = \Delta Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad (4.26)$$

co oznacza, że proces jest nieodwracalny.

Dodając do tego procesu odwracalny silnik Carnota, który wykonuje prace  $W > 0$  z maksymalną sprawnością

$$\eta = \frac{W}{\Delta Q} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4.27)$$

powodujemy, że **proces staje się odwracalny**. Z zasady zachowania energii wynika bowiem, że ciepło oddane do chłodnicy wynosi teraz

$$\Delta Q_1 = (\Delta Q - W) < \Delta Q \quad (4.28)$$

i całkowita zmiana entropii to

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} = \Delta Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{W}{T_1} \quad (4.29)$$

Wyliczając z warunku (4.27),

$$\frac{W}{T_1} = \Delta Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.30)$$

otrzymujemy

$$\Delta S = 0 \quad (4.31)$$

Proces przepływu ciepła połączony z wykonaniem pracy przez odwracalny silnik Carnota stał się odwracalny!

Możemy więc w odwrotnym cyklu Carnota pobrać ciepło z chłodnicy i przenieść je do grzejnicy. Nie narusza to drugiej zasady termodynamiki w sformułowaniu Clausiusa, gdyż odbywa się to kosztem dodatkowej pracy dostarczonej do silnika Carnota z zewnątrz.

Powyższe rozumowanie pozwala popatrzeć na odwracalny cykl Carnota jako proces, w którym w sposób maksymalnie możliwy w świetle drugiej zasady termodynamiki zamieniana jest część pobranego ciepła na pracę poprzez redukcję do zera zmiany entropii zbiorników w cyklu.

## 4.5 Entropia gazu doskonałego

Korzystając ze wzoru (2.30),

$$DQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV, \quad (4.32)$$

otrzymujemy wzór na zmianę entropii w procesie odwracalnym

$$dS = \frac{DQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad (4.33)$$

Warunek dla entropii  $S = S(T, V)$  jako różniczki zupełnej w rozważanym przypadku to

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) \right] \quad (4.34)$$

Traktując wielkości w nawiasach kwadratowych jako funkcje dwóch niezależnych parametrów  $(T, V)$ , otrzymujemy po wykonaniu różniczkowań następujące równanie

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} \quad (4.35)$$

Wzór ten wiąże własności energii wewnętrznej układu termodynamicznego z równaniem stanu. W Dodatku B przedstawimy wyprowadzenie Feynmana tego wzoru.



Wykorzystując równanie stanu gazu doskonałego  $p = nRT/V$  po prawej stronie równania dostajemy

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{nRT}{V} - p = 0 \quad (4.36)$$

Jako wniosek

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (4.37)$$

co oznacza, że energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od objętości i jest jedynie funkcją temperatury,  $U = U(T)$ . Jest to konsekwencją założenia, że entropia  $S$  jest funkcją stanu oraz równania stanu gazu doskonałego.

Korzystając z równania (4.33) i równania stanu gazu doskonałego, otrzymujemy

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (4.38)$$

gdzie  $c_V$  jest molowym ciepłem właściwym. Stąd entropia przy założeniu, że  $c_V$  nie zależy od temperatury

$$S = n c_V \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (4.39)$$

gdzie stała  $S_0$  pozostaje nieokreślona. Logarytm objętości otrzymaliśmy już rozważając przemianę izotermiczną gazu doskonałego, teraz znajdujemy podobną zależność od temperatury.

## 4.6 Wielkości i parametry ekstensywne

Załóżmy, że mamy do czynienia z układem termodynamicznym złożonym z  $n$  moli substancji w objętości  $V$ . Zwiększmy taki układ dwukrotnie dodając do niego identyczny układ w tym samym stanie co wyjściowy. Jeżeli założymy, że układy nie oddziałują ze sobą to energia wewnętrzna nowego układu jest równa sumie energii podukładów

$$U(2n, 2V) = U(n, V) + U(n, V) = 2U(n, V) \quad (4.40)$$

Oznacza to w szczególności, że energia jest proporcjonalna do masy układu, która w tym przypadku wzrosła dwukrotnie. Tak samo wzrosła objętość układu  $V$  przy zachowaniu stałej gęstości  $n/V$ .

Zarówno wielkości jak i parametry termodynamiczne, które są proporcjonalne do masy układu nazywamy **ekstensywnymi**. Wielkością ekstensywną jest też entropia, gdyż w przykładzie powyżej

$$S(2n, 2V) = S(n, V) + S(n, V) = 2S(n, V) \quad (4.41)$$

W ogólności warunek ekstensywności możemy zapisać jako warunek skalowania dla dowolnego  $\lambda > 0$ ,

$$S(\lambda n, \lambda V) = \lambda S(n, V) \quad (4.42)$$

Jeżeli założymy, że  $S_0$  we wzorze (4.39) jest stałą to wzór na entropię gazu doskonałego nie spełnia tego warunku, gdyż zachodzi

$$(\lambda n) c_V \ln T + (\lambda n) R \ln(\lambda V) + S_0 \neq \lambda(n c_V \ln T + n R \ln V + S_0) \quad (4.43)$$

Prowadzi to do paradoksu Gibbsa, gdyż dzieląc myślowo układ gazu doskonałego na mniejsze nieoddziałujące między sobą podukłady nie dostaniemy własności ekstensywności entropii. Aby to otrzymać  $S_0$  musi mieć postać

$$S_0 = -nR \ln n + nS'_0 \quad (4.44)$$

gdzie  $S'_0$  jest niezależna od liczby cząstek stała. Wtedy entropia gazu doskonałego

$$S = n c_V \ln T + n R \ln(V/n) + nS'_0 \quad (4.45)$$

ma własność (4.42). Mechanika statystyczna, patrz rozdział 9, prowadzi do takiego rozwiązania.

## Rozdział 5

# Potencjały termodynamiczne

### 5.1 Entropia

Z nierówności (3.45) zapisanej w postaci różniczkowej

$$dS \geq \frac{DQ}{T} \quad (5.1)$$

wynika następująca relacja dla różniczki zupełnej energii

$$dU = DQ - pdV \leq TdS - pdV \quad (5.2)$$

i stąd dla różniczki entropii otrzymujemy

$$dS \geq \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (5.3)$$

Dla układów izolowanych od otoczenia ( $dU = 0$ ) oraz nie wykonujących pracy ( $dV = 0$ ) **entropia nie maleje**, osiągając w stanie równowagi maksimum,

$$dS \geq 0 \quad (5.4)$$

co jest treścią drugiej zasady termodynamiki.

Dla infinitesimalnych zmian odwracalnych zachodzi

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (5.5)$$

Traktując entropię jako funkcję  $S = S(U, V)$  mamy

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad (5.6)$$

i stąd otrzymujemy

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad (5.7)$$

Z równań tych po wyeliminowaniu  $U$  wynika równanie stanu

$$f(T, p, V) = 0 \quad (5.8)$$

## 5.2 Energia wewnętrzna

Z warunku

$$dU \leq TdS - pdV \quad (5.9)$$

wynika, że dla układu izolowanego termicznie i mechanicznie ( $dS = dV = 0$ ), **energia wewnętrzna nie wzrasta**, osiągając w stanie równowagi minimum,

$$dU \leq 0 \quad (5.10)$$

Dla infinitesimalnych zmian odwracalnych zachodzi

$$dU = TdS - pdV \quad (5.11)$$

Traktując energię jako funkcję entropii i objętości,  $U = U(S, V)$ , mamy

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (5.12)$$

i stąd otrzymujemy *równania Maxwella*<sup>1</sup>, z których można otrzymać wszystkie własności termodynamiczne układu

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (5.13)$$

Z równań tych po wyeliminowaniu  $S$  wynika równanie stanu,  $f(T, p, V) = 0$ .

## 5.3 Entalpia

Dodając do obu stron relacji (5.9) różniczkę zupełną

$$d(pV) = pdV + Vdp \quad (5.14)$$

---

<sup>1</sup>James Clerk Maxwell (1831-79) - fizyk i matematyk szkocki.

otrzymujemy

$$dH \leq TdS + Vdp \quad (5.15)$$

gdzie wprowadziliśmy nową funkcją stanu, *entalpię*

$$H = U + pV \quad (5.16)$$

Dla układu izolowanego termicznie, w stałym ciśnieniu ( $dS = dp = 0$ ) **entalpia nie wzrasta**, osiągając w stanie równowagi minimum,

$$dH \leq 0 \quad (5.17)$$

Dla infinitesimalnych zmian odwracalnych

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.18)$$

Znając  $H = H(S, p)$ , mamy

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (5.19)$$

skąd otrzymujemy z relacji Maxwella

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (5.20)$$

Z równań tych po wyeliminowaniu  $S$  wynika równanie stanu,  $f(T, p, V) = 0$ .

## 5.4 Energia swobodna Helmholtza

W praktyce nie kontrolujemy entropii, jedynie temperaturę. Odejmując od obu stron relacji (5.9) różniczkę zupełną

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (5.21)$$

otrzymujemy

$$dF \leq -SdT - pdV \quad (5.22)$$

gdzie

$$F = U - TS \quad (5.23)$$

jest *energiją swobodną Helmholtza*<sup>2</sup>. Dla układu izolowanego mechanicznie w stałej temperaturze ( $dV = dT = 0$ ) **energia swobodna nie wzrasta**, osiągając w stanie równowagi minimum,

$$dF \leq 0 \quad (5.24)$$

---

<sup>2</sup>Hermann von Helmholtz (1821-94) - fizyk niemiecki.

Dla infinitesimalnych zmian odwracalnych

$$dF = -SdT - pdV \quad (5.25)$$

Znając  $F = F(T, V)$ , mamy

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.26)$$

skąd wynikają równania Maxwella

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (5.27)$$

Ostatnie równanie jest równaniem stanu,  $f(T, p, V) = 0$ .

## 5.5 Potencjał Gibbsa

Zwykle reakcje chemiczne zachodzą przy stałym ciśnieniu atmosferycznym. W związku z tym potrzebujemy nową funkcję, która osiąga minimum w stanie równowagi. Dodając różniczkę zupełną

$$d(pV) = pdV + Vdp \quad (5.28)$$

do obu stron nierówności (5.22) dostajemy

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad (5.29)$$

gdzie

$$G = F + pV \quad (5.30)$$

jest *potencjałem Gibbsa*<sup>3</sup> lub *entalpią swobodną*. Dla procesów w stałym ciśnieniu i temperaturze ( $dp = dT = 0$ ) **potencjał Gibbsa nie wzrasta**, osiągając w stanie równowagi minimum,

$$dG \leq 0 \quad (5.31)$$

Dla infinitesimalnych zmian odwracalnych

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.32)$$

---

<sup>3</sup>Josiah Willard Gibbs (1839-1903) - fizyk amerykański.

Nazwa	Potencjał	Równanie	Proces	Warunek
entropia	$S = S(U, V)$	$dS \geq dU/T + (p/T)dV$	$dU = dV = 0$	$dS \geq 0$
energia	$U = U(S, V)$	$dU \leq TdS - pdV$	$dS = dV = 0$	$dU \leq 0$
entalpia	$H = U + pV$	$dH \leq TdS + Vdp$	$dS = dp = 0$	$dH \leq 0$
energia swobodna	$F = U - TS$	$dF \leq -SdT - pdV$	$dT = dV = 0$	$dF \leq 0$
entalpia swobodna	$G = F + pV$	$dG \leq -SdT + Vdp$	$dT = dp = 0$	$dG \leq 0$

Tablica 5.1: Potencjały termodynamiczne i odpowiadające im procesy, w których osiągają one minimum lub maksimum.

i jeżeli znamy  $G = G(T, p)$  to

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (5.33)$$

skąd otrzymujemy równania Maxwella

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (5.34)$$

Ostatnie równanie jest równaniem stanu.

## 5.6 Potencjał chemiczny

Jeżeli liczba cząstek w układzie ulega zmianie to pierwszą zasadę termodynamiki dla procesów odwracalnych można uogólnić do

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (5.35)$$

gdzie  $\mu$  nazywamy potencjałem chemicznym. Zmiana energii  $dU$  jest różniczką zupełną, tak więc

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (5.36)$$

Potencjał chemiczny jest więc równy energii potrzebnej do dodania jednej cząstki do układu izolowanego cieplnie o stałej objętości.

Zmiana energii swobodnej dla procesów odwracalnych jest dana przez

$$dF = -SdT - p dV + \mu dN \quad (5.37)$$

co prowadzi do równania Maxwella dla procesu przy stałym  $T$  i  $V$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (5.38)$$

Podobnie, zmiana potencjału Gibbsa w procesie odwracalnym to

$$dG = -SdT + V dp + \mu dN \quad (5.39)$$

i stąd dla procesów ze stałym  $T$  i  $p$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (5.40)$$

## 5.7 Wielki potencjał Gibbsa

W wielu układach relatywistycznych liczba cząstek nie jest zachowana. Nie możemy wtedy ustalić liczby  $N$ ; możemy jednak ustalić  $\mu$ . W związku z tym wprowadza się *wielki potencjał Gibbsa*

$$\mathcal{G} = G - \mu N \quad (5.41)$$

Odejmując różniczkę  $d(\mu N) = \mu dN + N d\mu$  od obu stron równania (5.39), dostajemy dla procesów odwracalnych

$$d\mathcal{G} = -SdT + V dp - N d\mu \quad (5.42)$$

Z nierówności Clausiusa wynika warunek

$$d\mathcal{G} \leq 0 \quad (5.43)$$

który mówi, że w procesach z  $dT = dp = d\mu$  wielki potencjał Gibbsa **osiąga minimum**.



Znając  $\mathcal{G} = \mathcal{G}(T, p, \mu)$  obliczymy

$$d\mathcal{G} = - \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{V, \mu} dT + \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p} \right)_{T, \mu} dp + \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mu} \right)_{S, V} d\mu \quad (5.44)$$

i stąd zachodzi na podstawie porównania z równaniem (5.42)

$$S = - \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad V = \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial p} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left( \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mu} \right)_{S, V} \quad (5.45)$$

Z dwóch ostatnich równań po wyeliminowaniu  $\mu$  otrzymujemy równanie stanu

$$f(T, p, V, N) = 0 \quad (5.46)$$

## 5.8 Warunki równowagi termodynamicznej

Zapiszmy równanie (5.35) w postaci

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (5.47)$$

Jeżeli potraktujemy entropię jako funkcję energii, objętości i liczby cząstek,  $S = S(U, V, N)$ , to z warunku różniczki zupełnej otrzymujemy

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{p}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.48)$$

Rozważmy dwa zbiorniki kontaktujące się z sobą termicznie oraz mechanicznie, ale pozostające odizolowane od otoczenia. Po osiągnięciu stanu równowagi termodynamicznej entropia całego układu wynosi

$$S(U, V, N) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) \quad (5.49)$$

oraz zachodzą warunki

$$U = U_1 + U_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2 \quad (5.50)$$

W stanie równowagi całkowita entropia układu izolowanego osiąga maksimum. W związku z tym zmiana entropii przy infinytymalnych zmianach energii, objętości i liczby cząstek obu układów wynosi zero

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0$$

przy spełnieniu warunków wynikających z izolacji układu i zachowanej liczby cząstek

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0, \quad \delta N_1 + \delta N_2 = 0 \quad (5.51)$$

Na ich podstawie oraz przy wykorzystaniu relacji (5.48), otrzymujemy

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0 \quad (5.52)$$

Z dowolności  $\delta U_1, \delta V_1, \delta N_1$  wynika

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \quad (5.53)$$

i stąd równość temperatur, ciśnień i potencjałów chemicznych jako warunek równowagi termodynamicznej układów

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (5.54)$$

## Rozdział 6

# Entropia Boltzmannna

### 6.1 Trzecia zasada termodynamiki

Entropia jest określona z dokładnością do stałej, a w procesach termodynamicznych określamy jedynie jej zmiany. Czy istnieje bezwzględna wartość entropii, którą można przyporządkować każdemu układowi termodynamicznemu?

Na to pytanie odpowiedział Nernst<sup>1</sup> formułując **trzecią zasadę termodynamiki**.

*W granicy gdy temperatura  $T \rightarrow 0$  entropia  $S$  dąży do stałej uniwersalnej,  $S \rightarrow S_0$ .*

Planck zaproponował wartość  $S_0 = 0$ , która może dotyczyć jedynie faz czystych i skondensowanych, jak przykładowo metale. Czysta faza skondensowana w  $T = 0$  powinna znajdować w równowadze pełnej w ściśle określonym stanie o najniższej energii. W ogólności istnieje jednak **entropia resztkowa**  $S_0$ , do której dąży entropia, gdy  $T \rightarrow 0$ . Przykładem takiej sytuacji jest układ  $N$  identycznych atomów tworzących kryształ domieszkowany jednym atomem innym niż pozostałe. Entropia resztkowa odpowiada temu, że atom ten może znajdować się w różnych węzłach sieci. Nie jest to faza czysta, gdyż układ znajduje się w stanie równowagi niepełnej, gdy domieszkujące atomy zmieniają swoje położenie.

Jednym z wniosków z trzeciej zasady termodynamiki jest odpowiedź na pytanie jak zachowuje się pojemność cieplna układu przy stałej objętości,

---

<sup>1</sup>Walther Nernst (1864-1941) - fizyk niemiecki, urodzony w Wąbrzeźnie.

$C_V(T)$ , w granicy  $T \rightarrow 0$ . Jeżeli podgrzejemy układ o  $dT$  stopni przy stałej objętości  $V$  to pochłonie on ciepło  $DQ = C_V(T) dT$ . Tym samym entropia układu o temperaturze  $T$  jest dana przez

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' + S_0 \quad (6.1)$$

przy założeniu, że całka w powyższym wzorze istnieje. Całka istnieje, gdy

$$C_V(T) \sim T^\alpha, \quad \alpha > 0 \quad (6.2)$$

dla  $T \rightarrow 0$ . Stąd, pojemność cieplna dąży do zera, gdy istnieje entropia dana wzorem (6.1)

$$C_V(T) \rightarrow 0, \quad \text{gdy} \quad T \rightarrow 0 \quad (6.3)$$

Jeżeli pojemność cieplna nie zachowuje się tak jak powyżej (jest tak na przykład dla gazu doskonałego) to jedyne co możemy policzyć przy pomocy wzoru całkowego z pojemnością cieplną to różnica entropii. Zakładając, że znamy entropię  $S(T_0)$  układu w temperaturze  $T_0$ , otrzymujemy

$$S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \quad (6.4)$$

Próba przejścia z  $T_0 \rightarrow 0$  prowadzi do rozbieżnej całki po prawej stronie równania (6.4). Tak samo zachowuje się entropia  $S(T_0)$ , aby  $S(T)$  było skończone. Oznacza to, że entropia układu nie istnieje w tej granicy (tak jest dla gazu doskonałego). Fizyczne powody takiej sytuacji oznaczają najczęściej wyjście poza zakres stosowalności modelu układu termodynamicznego lub przejście fazowe na drodze  $T \rightarrow 0$ , prowadzące do układu termodynamicznego z nowymi stopniami swobody.

## 6.2 Statystyczna definicja entropii

Pełne zrozumienie warunku Nernsta jest możliwe na gruncie statystycznej definicji entropii, wprowadzonej przez Boltzmann<sup>2</sup>.

Niech  $A$  oznacza stan termodynamiczny układu określony przez parametry makroskopowe układu, takie jak temperatura, ciśnienie, objętość czy liczba cząstek. Od tej pory taki stan będziemy nazywać **makrostanem**. Interpretując układ termodynamiczny jako układ mikroskopowy ze składnikami, którymi mogą być klasyczne cząstki punktowe lub cząstki kwantowe,

<sup>2</sup>Ludwig Boltzmann (1844-1906) - fizyk austriacki.

atomy czy cząsteczki chemiczne, wprowadźmy pojęcie **mikrostanu** charakteryzującego taki układ. W przypadku klasycznych cząstek mogłaby to być pełna lub częściowa informacja o położeniu i pędzie każdej cząstki, a dla cząstek kwantowych byłby to stan kwantowy scharakteryzowany przez odpowiednie liczby kwantowe.

Oznaczmy przez  $\Gamma(A)$  całkowitą liczbę mikrostanów układu odpowiadających danemu stanowi makroskopowemu  $A$ . Wtedy **entropia Boltzmannna** stanu  $A$  to

$$S(A) = k \ln \Gamma(A) \quad (6.5)$$

gdzie  $k$  to stała Boltzmannna.

Warunek Nernsta z  $S_0 = 0$  oznacza, że dla  $T \rightarrow 0$  układ dąży do jedynego możliwego mikrostanu w tej temperaturze. Problem czy taki stan istnieje w rzeczywistości fizycznej wymaga szczegółowej analizy opartej o zasady mechaniki kwantowej, co pozostaje poza zakresem tego wykładu.

### 6.3 Przykład

Przydatność takiej definicji entropii zilustrujemy na następującym modelowym przykładzie.

Rozważmy izolowany od otoczenia zbiornik o objętości  $2V$  i podzielmy go **myślowo** na połowę. Po umieszczeniu w zbiorniku  $N$  **rozdzielnych** cząstek, określmy mikrostan takiego układu przez podanie, w której połowce zbiornika znajduje się każda cząstka. Będzie to więc  $N$  wyrazowy ciąg zer i jedynek, na przykład

$$\underbrace{(110 \dots 110)}_N \quad (6.6)$$

gdzie 0 oznacza, że cząstka jest w prawej połowce, natomiast 1 oznacza, że cząstka jest w lewej połowce zbiornika. Całkowita liczba mikrostanów układu wynosi więc  $2^N$ .

Załóżmy, że wszystkie cząstki układu znajdują się w lewej połowce zbiornika, co definiuje **makrostan**  $A$  układu. Taka sytuacja może nastąpić w wyniku sprężenia układu do połowy zbiornika. Otrzymujemy w ten sposób tylko jeden mikrostan z samymi jedynekami

$$(111 \dots 111) \quad (6.7)$$

Stąd entropia stanu  $A$  wynosi

$$S_A = k \ln 1 = 0 \quad (6.8)$$

Niech  $B$  będzie **makrostanem**, dla którego cząstki układu mogą znajdować się w całej objętości zbiornika bez żadnych ograniczeń. Odpowiada to na przykład usunięciu fizycznej przegrody dzielącej zbiornik i rozprężeniu gazu w próżnię. Każdy możliwy mikrostan, łącznie ze stanem (6.7), odpowiada makrostanowi  $B$  i stąd entropia

$$S_B = k \ln 2^N, \quad (6.9)$$

przyjmująca maksymalną wartość. Różnica entropii dla tych stanów

$$\Delta S = S_B - S_A = k \ln 2^N = kN \ln 2 \quad (6.10)$$

jest wynikiem, który otrzymaliśmy z rozważań termodynamicznych dla rozprężenia gazu w próżnię ze zbiornikiem podzielonym przegrodą na dwie części o równej objętości, porównaj wzór (4.2)!

Na podstawie tego przykładu możemy sformułować interpretację fizyczną drugiej zasady termodynamiki, mówiącą o wzroście entropii w procesach zachodzących w układach izolowanych od otoczenia

*Układ izolowany dąży do makrostanu z maksymalną liczbą mikrostanów.*

Zwróćmy uwagę, że entropia jest proporcjonalna do liczby cząstek  $N$ . Dla makroskopowej liczby  $N \sim 10^{23}$ , pomimo małej wartości stałej Boltzmannna,  $k \sim 10^{-23}$  J/K, entropia jest rzędu jedynki w przyjętym układzie jednostek

$$S \sim kN \sim 1 \text{ J/K} \quad (6.11)$$

## 6.4 Uogólnienie dla dowolnej liczby komórek

Przedstawiony przykład można uogólnić wprowadzając podział myślowy zbiornika o objętości  $2V$  na  $2M$  komórek o identycznej objętości, w których umieszczamy  $N$  rozróżnialnych cząstek.

**Mikrostan** układu jest określony przez  $N$  wyrazowy ciąg z elementami ze zbioru  $\{1, 2, \dots, 2M\}$ , określającymi w której komórce znajduje się cząstka. Przykładowo, dla  $2M = 4$  komórek jeden z mikrostanów to ciąg

$$\underbrace{(134 \dots 122)}_N \quad (6.12)$$

Zakładając, że w pojedynczej komórce może znajdować się dowolna liczba rozróżnialnych cząstek, otrzymujemy  $(2M)^N$  możliwych mikrostanów.

Dla stanu  $A$  z cząstkami tylko w lewej połówce zbiornika, mamy następującą liczbę mikrostanów

$$\Gamma_A = M^N \quad (6.13)$$

natomiast dla stanu  $B$  bez żadnych ograniczeń, otrzymujemy

$$\Gamma_B = (2M)^N \quad (6.14)$$

mikrostanów. Stąd zmiana entropii po usunięciu przegrody

$$\Delta S = S_B - S_A = kN \ln(2M) - kN \ln M = kN \ln 2 \quad (6.15)$$

Otrzymujemy więc tę samą zmianę entropii co poprzednio, identyczną ze zmianą wyliczoną z rozważań termodynamicznych!

Jako wniosek, wartość bezwzględna entropii makrostanu układu zależy od definicji mikrostanu - w przykładzie to sposób podziału zbiornika na elementarne komórki. Jednak różnica entropii pomiędzy dwoma stanami makroskopowymi od tej definicji nie zależy. Dlatego entropię Boltzmannna nazywa się *entropią ziarnistą* (po angielsku "*coarse-grained entropy*").

## 6.5 Układ w stanie równowagi

Jak wygląda rozkład cząstek w zbiorniku o objętości  $2V$  po rozprężeniu i ustaleniu stanu równowagi. Podzielmy myślowo zbiornik na połowę i określmy jego **makrostan** poprzez podanie ile cząstek znajduje się w każdym z dwóch podukładów o równych objętościach  $V$

$$(n_1, n_2), \quad \text{gdzie} \quad n_1 + n_2 = N = \text{const} \quad (6.16)$$

gdzie  $N$  dla uproszczenia analizy jest parzyste. Makrostan odpowiada sytuacji, gdy makroskopowo widzimy ile jest cząstek w każdym podukładzie, ale nie potrafimy zobaczyć ich mikroskopowych numerów, które je rozróżniają. Układ jako całość jest izolowany od otoczenia, możemy więc posłużyć się metodą Boltzmannna, w której wszystkie mikrostan są **równoprawdopodobne**, a stan równowagi jest określony przez makrostan z największą liczbą mikrostanów. Interesować nas będą także niewielkie odchylenia od stanu równowagi, nazywane **fluktuacjami**.

Mikrostan określamy poprzez podanie, w którym podukładzie znajduje się dana cząstka, 0 lub 1. Będzie on dany przez  $N$  wyrazowy ciąg zer i jedynek. Liczba mikrostanów  $\Gamma(k)$  dla danego makrostanu  $(k, N - k)$  jest równa liczbie ciągów z  $k$  jedynkami i  $N - k$  zerami. Musimy więc wybrać  $k$  liczb ze

zbioru  $N$  liczb, którym przyporządkujemy jedynki, natomiast pozostałym  $N - k$  liczbom musimy przyporządkować zera. Stąd liczba mikrostanów

$$\Gamma(k) = \binom{N}{k} \quad (6.17)$$

co prowadzi do poniższego wyniku z makrostanami po lewej i liczbą odpowiadających im mikrostanów po prawej stronie

$$\begin{aligned} (N, 0) &\longleftrightarrow \binom{N}{0} = 1 \\ (N-1, 1) &\longleftrightarrow \binom{N}{1} = N \\ &\dots \\ (N/2, N/2) &\longleftrightarrow \binom{N}{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \\ &\dots \\ (1, N-1) &\longleftrightarrow \binom{N}{N-1} = N \\ (0, N) &\longleftrightarrow \binom{N}{N} = 1 \end{aligned}$$

Suma mikrostanów jest równa całkowitej liczbie mikrostanów układu

$$\Gamma_{tot} = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} = 2^N \quad (6.18)$$

Maksymalna liczba mikrostanów odpowiada makrostanowi z równą liczbą cząstek w obu układach

$$\Gamma_{max} = \binom{N}{N/2} = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \quad (6.19)$$

Stosując wzór Stirlinga dla  $N \gg 1$

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad (6.20)$$

otrzymujemy

$$\Gamma_{max} \approx \frac{N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}}{((N/2)^{N/2} e^{-N/2} \sqrt{\pi N})^2} = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \quad (6.21)$$



Dla  $N \gg 1$  mamy

$$\Gamma_{max} \approx 2^N = \Gamma_{tot} \quad (6.22)$$

co oznacza, że maksymalna entropia

$$S_{max} \approx k \ln \Gamma_{max} = kN \ln 2 + \mathcal{O}(\ln N) \quad (6.23)$$

jest w dobrym przybliżeniu równa entropii Boltzmannna określonej przez całkowitą liczbę mikrostanów

$$S_{max} \approx k \ln 2^N = S_{Boltzmann} \quad (6.24)$$

## 6.6 Fluktuacje wokół wartości średniej

Aby zrozumieć fizyczny powód dla relacji (6.24), wprowadźmy prawdopodobieństwo makrostanu  $(n_1, N - n_1)$  dzieląc liczbę mikrostanów dla tego makrostanu przez całkowitą liczbę mikrostanów

$$P_N(n_1) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{n_1} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \quad (6.25)$$

Wykorzystaliśmy tu założenie Boltzmannna o tym, że wszystkie mikrostan są równoprawdopodobne. Dla naszych celów lepszą miarą prawdopodobieństwa makrostanu będzie podanie jaka jest różnica  $r$  cząstek pomiędzy układami

$$r = n_1 - (N - n_1) = 2n_1 - N \quad (6.26)$$

gdzie  $-N \leq r \leq N$ . Wyliczając  $n_1 = (N + r)/2$ , otrzymujemy ze wzoru (6.25) prawdopodobieństwo

$$P_N(r) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{((N - r)/2)!((N + r)/2)!} \quad (6.27)$$

Dla  $r = 0$  mamy równą liczbą cząstek w układach. Dla małych odchyłeń od sytuacji,  $r \ll N$ , i dużej liczby cząstek wykorzystamy wzór Stirlinga (6.20) by otrzymać proporcjonalny do rozkładu Gaussa<sup>3</sup>

$$P_N(r) = \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left\{-\frac{r^2}{2N}\right\} \quad (6.28)$$

<sup>3</sup>W eksponentach w (6.20) rozwijamy wykładnik do rzędu  $r^2/N^2$ .

z wartością średnią i wariancją

$$\langle r \rangle = 0, \quad \sigma^2(r) = N \quad (6.29)$$

co oznacza, że  $r$  fluktuuje wokół wartości  $r = 0$  z odchyleniem standardowym równym  $\sqrt{N}$ . Korzystając z relacji  $n_1 = (N + r)/2 = N - n_2$ , dostajemy

$$n_1 = \frac{1}{2}N \pm \frac{1}{2}\sqrt{N}, \quad n_2 = \frac{1}{2}N \mp \frac{1}{2}\sqrt{N} \quad (6.30)$$

co tym razem oznacza, że liczby cząstek w obu połówkach zbiornika fluktują wokół wartości średniej  $N/2$  z odchyleniem standardowym równym  $\sqrt{N}/2$ . Dla makroskopowej liczby cząstek,  $N \sim 10^{24}$ , otrzymujemy **bardzo małe** fluktuacje,  $\sqrt{N} \sim 10^{11}$ , wokół wartości średniej  $N/2 \sim 10^{23}$ .

Policzmy liczbę mikrostanów dla stanów bliskich równowagi biorąc pod uwagę małe fluktuacje. Dla  $r \approx 0$  otrzymamy następującą liczbę mikrostanów

$$\Gamma_{\text{eq}} = 2^N \cdot P_N(r) \Big|_{r \approx 0} \approx 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} = \Gamma_{\text{max}} \quad (6.31)$$

Dla makroskopowej liczby cząstek,  $N \sim 10^{24}$ , liczba mikrostanów wynosi

$$\Gamma_{\text{eq}} \sim 2^{10^{24}} / 10^{12} \sim 10^{(10^{23} - 12)} \approx 2^{10^{24}} \quad (6.32)$$

i bardzo niewiele się różni od całkowitej liczby stanów  $\Gamma = 2^N$ . Stąd entropia stanów bliskich równowagi jest z dokładnością do członów  $\mathcal{O}(\ln N)$  określona przez wzór Boltzmannna

$$S_{\text{eq}} = k \ln \Gamma_{\text{eq}} \approx S_{\text{Boltzmann}} = k \ln 2^N \quad (6.33)$$

Przyczyną tego jest fakt, iż liczba mikrostanów  $2^N$  jest eksponencjalnie większa niż liczba cząstek  $N$ .

## Rozdział 7

# Przykłady obliczeń entropii

### 7.1 Cząstki nierozróżnialne

Do tej pory rozważaliśmy cząstki rozróżnialne. Załóżmy, że mamy teraz do czynienia z  $N$  **nierozróżnialnymi** cząstkami, które tworzą izolowany od otoczenia układ o stałej objętości  $V$ . Podzielmy tę objętość na  $M$  identycznych **rozróżnialnych** komórek.

Rozważmy prostszą matematycznie sytuację, gdy w komórce może znajdować się **co najwyżej jedna cząstka**, przy założeniu, że liczba komórek jest większa niż liczba cząstek,  $M \geq N$ . Mikrostan będzie określony przez podanie czy dana komórka jest pusta (0) czy zajęta (1). Ponieważ komórki są rozróżnialne, mikrostan to  $M$  wyrazowy ciąg określający stan komórek

$$\underbrace{(110\dots 110)}_M \quad (7.1)$$

Całkowita liczba mikrostanów więc  $\Gamma$  wynosi

$$\Gamma = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (7.2)$$

Jeżeli liczba komórek jest równa liczbie cząstek,  $M = N$ , to mamy tylko jeden mikrostan ze wszystkimi wypełnionymi komórkami i  $\Gamma = 1$ .

W sytuacji, gdy liczba komórek  $M$  jest znacznie większa niż liczba cząstek  $N$  i zachodzi  $M \gg N \gg 1$ , korzystając ze wzoru Stirlinga

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad (7.3)$$

otrzymujemy

$$\Gamma = \frac{M^M}{N^N (M-N)^{M-N}} \sqrt{\frac{M}{2\pi N (M-N)}} \quad (7.4)$$

Dla  $N/M \ll 1$  mamy

$$\Gamma \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{M}{N}\right)^N \left(\frac{M}{M-N}\right)^{M-N} \quad (7.5)$$

Ostatni czynnik wynosi

$$\left(\frac{M}{M-N}\right)^{M-N} = e^{-(M-N)\ln(1-N/M)} \approx e^{N(M-N)/M} \approx e^N \quad (7.6)$$

i ostatecznie otrzymujemy

$$\Gamma \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{M}{N}\right)^N e^N \quad (7.7)$$

Licząc entropię Boltzmana z dokładnością  $\mathcal{O}(\ln N)$ , dostajemy

$$S = k \ln \Gamma = kN \left\{ \ln \left(\frac{M}{N}\right) + 1 \right\} \quad (7.8)$$

Tę postać entropii znajdziemy w rozdziale 9 przy rozważaniach gazu doskonałego za pomocą metody Gibbsa. Pominięte poprawki rzędu  $\mathcal{O}(\ln N)$  we wzorze (7.8) są zanedbywalnie małe w granicy  $N \rightarrow \infty$ , gdyż  $S \sim N$ .

Wzór (7.8) ma własność skalowania (4.42). Zmieniając  $\lambda$ -krotnie liczbę cząstek  $N$  i objętość układu  $V$  przy niezmienionej objętości komórki elementarnej,

$$N \rightarrow \lambda N, \quad V \rightarrow \lambda V \quad (7.9)$$

dostajemy  $\lambda M$  komórek. Stąd wynika

$$S_\lambda = k(\lambda N) \left\{ \ln \left(\frac{M}{N}\right) + 1 \right\} = \lambda S \quad (7.10)$$

co oznacza, że entropia (7.8) jest wielkością ekstensywną.

## 7.2 Cząstki rozróżnialne

Własności skalowania nie ma entropia policzona w ten sam sposób dla cząstek **rozzróżnialnych**. Liczbę mikrostanów (7.2) musimy wtedy pomnożyć

przez liczbę permutacji  $N$  cząstek w zajętych przez nie komórkach

$$\Gamma = \binom{M}{N} N! \quad (7.11)$$

Mnożąc (7.7) przez wartość  $N!$  w przybliżeniu (7.3),

$$\Gamma \approx \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left( \frac{M}{N} \right)^N e^N \right) (N^N e^{-N\sqrt{2\pi N}}), \quad (7.12)$$

otrzymujemy następującą liczbę mikrostanów dla cząstek rozróżnialnych

$$\Gamma \approx M^N \quad (7.13)$$

Stąd entropia

$$S = k \ln \Gamma = kN \ln M \quad (7.14)$$

która nie spełnia warunku skalowania, gdyż

$$S_\lambda = k(\lambda N) \ln(\lambda M) \neq \lambda S \quad (7.15)$$

Entropia cząstek rozróżnialnych nie jest więc wielkością ekstensywną.

Zauważmy, że po podzieleniu liczby mikrostanów (7.11) przez  $N!$  otrzymujemy na powrót układ cząstek nierozróżnialnych z entropią podlegającą skalowaniu. Ta prosta obserwacja pozwoli nam w rozdziale 9 skonstruować model gazu doskonałego z entropią będącą wielkością ekstensywną.

### 7.3 Entropia mieszania

Jak należy rozumieć brak własności ekstensywności entropii dla układu cząstek **rozróżnialnych**? Tropem w kierunku zrozumienia tego problemu jest entropia mieszania<sup>1</sup>.

Połączmy dwa układy cząstek rozróżnialnych złożone z  $N$  cząstek i  $M$  komórek każdy w jeden układ o  $2N$  cząstkach i  $2M$  komórkach. Liczb mikrostanów takiego układu wynosi

$$\Gamma_2 = \binom{2M}{2N} (2N)! \quad (7.16)$$

gdzie pierwszy czynnik po prawej stronie pierwszej równości to liczba sposobów wybrania  $2N$  komórek spośród całkowitej ich liczby  $2M$ , natomiast

<sup>1</sup>Pomysł takiej analizy pochodzi od Adama Bzdaka.

drugi czynnik to liczba sposobów, na który można je wypełnić przez  $2N$  rozróżnialnych cząstek. W przypadku cząstek nierozróżnialnych czynnik z silnią jest nieobecny.

Dla  $M \gg N \gg 1$  zastosujemy przybliżony wzór (7.13) dla podwojonych wartości  $M$  i  $N$ ,

$$\Gamma_2 = (2M)^{2N} = 2^{2N} (M^N)^2 = 2^{2N} (\Gamma_1)^2 \quad (7.17)$$

gdzie  $\Gamma_1$  to liczba mikrostanów każdego układu z osobna.

Połączenie dwóch układów prowadzi więc do eksponencjalnie większej liczby mikrostanów całego układu od iloczynu liczby mikrostanów  $(\Gamma_1)^2$ . Stąd wyrażenie na entropię całości

$$S_2 = k \ln \Gamma_2 = 2k \ln \Gamma_1 + k(2N) \ln 2 = 2S_1 + S_m \quad (7.18)$$

gdzie wyrażenie

$$S_m = k(2N) \ln 2, \quad (7.19)$$

to entropią mieszania. Nie znika ona po podzieleniu przez  $N$  w granicy termodynamicznej,  $N \rightarrow \infty$ , co powoduje, że entropia układu po połączeniu (zmieszaniu) nie spełnia warunku ekstensywności.

Zinterpretowaliśmy więc brak ekstensywności jako rezultat pojawienia się dodatkowej entropii  $S_m$  wynikającej ze zmieszania układów. Entropia mieszaniny

$$S_2 > 2S_1 \quad (7.20)$$

co oznacza, że proces mieszania cząstek rozróżnialnych jest **niedowracalny**. Jest to fizyczny powód braku ekstensywności entropii dla cząstek rozróżnialnych.

Dla cząstek **nierozróżnialnych**, liczba mikrostanów dwóch identycznych układów po połączeniu wynosi

$$\Gamma_2 = \binom{2M}{2N} \quad (7.21)$$

Dla  $M \gg N \gg 1$  stosujemy wzór (7.7) dla podwojonego  $M$  i  $N$ , otrzymując

$$\Gamma_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi(2N)}} \left(\frac{M}{N}\right)^{(2N)} e^{2N} = \sqrt{\pi N} (\Gamma_1)^2 \quad (7.22)$$

gdzie  $\Gamma_1$  to liczba stanów (7.7) dla pojedynczego układu. Tym razem liczba mikrostanów jest tylko potęgowo większa od  $(\Gamma_1)^2$ . Stąd entropia całości

$$S_2 = 2k \ln \Gamma_1 + \frac{1}{2} k \ln(\pi N) = 2S_1 + S_M \quad (7.23)$$

gdzie entropia mieszania wynosi

$$S_m = \frac{1}{2}k \ln(\pi N) \quad (7.24)$$

Po podzieleniu przez  $N$ , entropia mieszania znika w granicy termodynamicznej i entropia układu po zmieszaniu

$$S_2 = 2S_1 \quad (7.25)$$

Mieszanie jest więc procesem **odwracalnym**, gdyż możemy podzielić układ na dwa podukłady takie jak przed zmieszaniem z równą liczbą cząstek  $N$ .

## 7.4 Mieszanie układów różnych cząstek

Pokażemy, że już **dwa** różne układy cząstek **nierozróżnialnych** o tej samej liczbie cząstek  $N$  prowadzą do entropii mieszania jak dla cząstek rozróżnialnych daną wzorem (7.19).

Przykładem niech będą gazy dwóch różnych pierwiastków. Po ich zmieszaniu, dostaniemy następującą liczbę mikrostanów

$$\Gamma_2 = \binom{2M}{N} \binom{2M-N}{N} \quad (7.26)$$

Pierwszy czynnik odpowiada liczbie sposobów wybrania spośród  $2M$  komórek  $N$  z nich do zapełnienia przez układ 1, natomiast drugi czynnik określa liczbę sposobów wybrania spośród pozostałych  $2M - N$  komórek  $N$  z nich do zapełnienia przez układ 2.

Stosując wzór (7.7) do obu czynników we wzorze (7.26) w przybliżeniu  $M \gg N \geq 1$ , dostajemy

$$\Gamma_2 \approx \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left( \frac{2M}{N} \right)^N e^N \right)^2 \quad (7.27)$$

co prowadzi do relacji

$$\Gamma_2 \approx 2^{2N} (\Gamma_1)^2 \quad (7.28)$$

gdzie  $\Gamma_1$  to liczba mikrostanów (7.7) każdego układu przed połączeniem. Stąd entropia całego układu

$$S_2 = 2S_1 + k(2N) \ln 2 \quad (7.29)$$

z identyczną entropią mieszania jak dla cząstek rozróżnialnych

$$S_m = k(2N) \ln 2 \quad (7.30)$$

$S_m$  nie znika po podzieleniu przez  $N$  w granicy termodynamicznej co oznacza, że zmieszanie dwóch różnych układów cząstek nierozróżnialnych jest procesem nieodwracalnym, gdyż

$$S_2 > 2S_1 \quad (7.31)$$



## Rozdział 8

# Metoda Gibbsa

### 8.1 Zespół Gibbsa

Rozważmy myślowo  $n$  **identycznych makroskopowo** układów znajdujących się w równowadze termodynamicznej. Każdy z nich ma więc tę samą liczbę  $N$  identycznych cząstek i objętość  $V$ .

Zespół układów traktowanych jako całość jest izolowany termicznie i mechanicznie od otoczenia, co oznacza, że całkowita energia zespołu  $E$  **pozostaje stała**, a całkowita entropia zespołu  $S$  przyjmuje **maksymalną wartość**,

$$E = \text{const}, \quad S = \max \quad (8.1)$$

Tak zdefiniowany zespół układów nazywamy **zespołem Gibbsa**.

Jak scharakteryzować możliwe konfiguracje układów w zespole Gibbsa? Każdy z nich znajduje się w jednym z stanów  $q$  o energii  $E_q$ . Jeśli mamy do czynienia z układem kwantowym,  $q$  jest oznaczeniem stanu kwantowego układu traktowanego jako całość. Dla izolowanego układu  $N$  cząstek w stałej objętości  $V$ , energie  $E_q$  są wyznaczone jednoznacznie.

Niech  $n_q$  oznacza liczbę układów znajdujących się w stanie  $q$ . Zachodzi wtedy

$$\sum_q n_q = n, \quad \sum_q n_q E_q = E \quad (8.2)$$

gdzie całkowita liczba układów  $n$  oraz energia  $E$  pozostają stałe. Zdefiniujmy makrostan całego zespołu Gibbsa jako ciąg

$$(n_1, n_2, \dots, n_q \dots) \quad (8.3)$$

określając ile układów zespołu  $n_q$  jest w stanach określonych przez  $q$ .

Pozostaje odpowiedzieć na pytanie ile wynosi liczba mikrostanów  $\Gamma$  dla danego makrostanu (8.3). Innymi słowy, ile wynosi liczba różnych przyporządkowań  $n$  układów zespołu Gibbsa do stanów  $q$ ? Ponieważ układy są rozróżnialne, liczba ta wynosi

$$\Gamma = \binom{n}{n_1} \binom{n-n_1}{n_2} \binom{n-n_1-n_2}{n_3} \dots \quad (8.4)$$

Korzystając ze wzoru

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (8.5)$$

otrzymujemy

$$\Gamma = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{n!}{\prod_q n_q!} \quad (8.6)$$

Podkreślmy, że występujący tu iloczyn jest iloczynem po stanach  $q$ , a nie po wartościach energii. Może więc istnieć wiele stanów  $q$  o tej samej energii  $E_q$ .

Stąd wartość entropii Boltzmannna zespołu dla danego rozkładu układów zespołu pomiędzy stany  $q$

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \left( \frac{n!}{\prod_q n_q!} \right) = k \left( \ln n! - \sum_q \ln n_q! \right) \quad (8.7)$$

## 8.2 Rozkład najbardziej prawdopodobny

Najbardziej prawdopodobny rozkład układów w zespole Gibbsa otrzymujemy maksymalizując entropię (8.7) przy zachowaniu więzów (8.2).

W granicy  $n \rightarrow \infty$ , każda z liczb  $n_q$  jest dużo większa od jedynki i można stosować przybliżony wzór Stirlinga

$$\ln(n_q!) \approx n_q \ln n_q - n_q \quad (8.8)$$

Stąd entropia (8.7) zespołu

$$\frac{S}{k} = n \ln n - n - \sum_q (n_q \ln n_q - n_q) \quad (8.9)$$

Korzystając z pierwszego z warunków (8.2), dostajemy

$$\frac{S}{k} = n \ln n - \sum_q n_q \ln n_q \quad (8.10)$$

Zdefiniujemy prawdopodobieństwo, że układ zespołu Gibbsa jest w stanie  $q$

$$p_q = \frac{n_q}{n} \quad (8.11)$$

Więzy (8.2) przyjmują wtedy postać

$$\sum_q p_q = 1, \quad \sum_q p_q E_q = \frac{E}{n} \equiv \bar{E} = \text{const} \quad (8.12)$$

gdzie  $\bar{E}$  to średnia energia przypadająca na jeden układ zespołu Gibbsa, natomiast średnia entropia przypadająca na układ to

$$\bar{S} \equiv \frac{S}{n} = -k \sum_q p_q \ln p_q \quad (8.13)$$

Entropia ta nazywana jest **entropią Gibbsa**.

Chcemy zmaksymalizować to wyrażenie przy zachowaniu warunków (8.12). Stosujemy w tym celu metodę mnożników Lagrange'a wariując wielkość

$$\mathcal{S} = - \sum_q p_q \ln p_q - \alpha \left( \sum_q p_q - 1 \right) - \beta \left( \sum_q p_q E_q - \bar{E} \right) \quad (8.14)$$

gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  to mnożniki Lagrange'a. Dokonując niezależnych wariacji  $\delta p_q$ , tak by z dokładnością do członów liniowych w  $\delta p_q$  zachodziło  $\delta \mathcal{S} = 0$ , otrzymujemy

$$\delta \mathcal{S} = - \sum_q (\ln p_q + \beta E_q + \alpha + 1) \delta p_q = 0 \quad (8.15)$$

Z niezależności  $\delta p_k$ , dostajemy

$$\ln p_q + \beta E_q + \ln Z = 0 \quad (8.16)$$

gdzie  $\ln Z = \alpha + 1$  Stąd otrzymujemy **rozkład Boltzmanna**,

$$p_q = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_q} \quad (8.17)$$

Stałą  $Z$ , zwaną **funkcją rozkładu**, wyliczymy z warunku unormowania

$$\sum_q p_q = \frac{1}{Z} \sum_q e^{-\beta E_q} = 1 \quad (8.18)$$

co daje

$$Z = \sum_q e^{-\beta E_q} \quad (8.19)$$

Zespół Gibbsa opisywany rozkładem Boltzmanna nazywany jest **zespołem kanonicznym**.

### 8.3 Średnia energia układu

Znając rozkład prawdopodobieństwa  $p_q$  możemy policzyć **średnią energię układu** w zespole Gibbsa.

$$\bar{E} = \sum_q p_q E_q \quad (8.20)$$

gdzie  $E_q = E_q(V)$ . Podstawiając rozkład Boltzmana (8.17), znajdujemy

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_q E_q e^{-\beta E_q} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_q e^{-\beta E_q} \right)_V = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V \quad (8.21)$$

Stąd otrzymujemy

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V \quad (8.22)$$

### 8.4 Średnia entropia układu

Podobnie, ze wzoru (8.13) znajdziemy **średnią entropię układu** zespołu Gibbsa dla rozkładu Boltzmana (8.17)

$$\bar{S} = -k \sum_q \frac{e^{-\beta E_q}}{Z} \ln \left( \frac{e^{-\beta E_q}}{Z} \right) \quad (8.23)$$

co prowadzi do

$$\bar{S} = k \ln Z \left( \frac{1}{Z} \sum_q e^{-\beta E_q} \right) + k\beta \left( \frac{1}{Z} \sum_q E_q e^{-\beta E_q} \right), \quad (8.24)$$

Wyrażenie w pierwszym nawiasie jest równe 1, natomiast wyrażenie w drugim nawiasie to średnia energia układu. Stąd relacja

$$\bar{S} = k \ln Z + k\beta \bar{E} \quad (8.25)$$

która może być zapisana przy pomocy (8.22) w postaci

$$\bar{S} = k \left( 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right)_V \ln Z \quad (8.26)$$

## 8.5 Związek z termodynamiką

Poszukiwany związek z termodynamiką fenomenologiczną otrzymamy utożsamiając energię  $U$  i entropię  $S$  układu termodynamicznego ze **średnią** energią  $\bar{E}$  i średnią entropię  $\bar{S}$  układu w zespole Gibbsa

$$U = \bar{E}, \quad S = \bar{S} \quad (8.27)$$

Ten sposób obliczeń funkcji termodynamicznych nazywa się średniowaniem po zespole Gibbsa. Ma ono sens fizyczny, gdy statystyczne odchylenia od wartości średnich, nazywane fluktuacjami, znikają w granicy termodynamicznej:  $N, V \rightarrow \infty$  i  $N/V = \text{const}$ .

Tak więc na podstawie pierwszej zasady termodynamiki zachodzi

$$d\bar{E} = Td\bar{S} - pdV \quad (8.28)$$

co można zapisać w postaci

$$d\bar{S} = \frac{1}{T} d\bar{E} + \frac{p}{T} dV \quad (8.29)$$

Różniczkując relację (8.25), otrzymujemy

$$\frac{d\bar{S}}{k} = d(\ln Z) + \bar{E} d\beta + \beta d\bar{E} \quad (8.30)$$

Ponieważ  $Z = Z(\beta, V)$  znajdujemy

$$\frac{d\bar{S}}{k} = \left[ \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V + \bar{E} \right] d\beta + \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta dV + \beta d\bar{E} \quad (8.31)$$

Wyrażenie w pierwszym nawiasie kwadratowym znika na podstawie (8.22). Stąd otrzymujemy relację

$$d\bar{S} = (k\beta) d\bar{E} + k \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta dV \quad (8.32)$$

i po porównaniu z (8.29) znajdujemy

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (8.33)$$

oraz

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (8.34)$$

## 8.6 Średnie ciśnienie

Ciśnienie  $p$  to średnie ciśnienie układu w zespole Gibbsa. Podstawmy bowiem (8.19) do powyższego wzoru

$$p = kT \frac{1}{Z} \sum_q \left( \frac{\partial e^{-E_q/(kT)}}{\partial V} \right)_T = - \sum_q p_q \frac{dE_q}{dV} \quad (8.35)$$

Z drugiej strony przy stałej temperaturze  $T$ :

$$dE_q = -P_q dV = \frac{dE_q}{dV} dV \quad (8.36)$$

gdzie  $P_q$  to ciśnienie w układzie znajdującym się w stanie  $q$ . Stąd otrzymujemy

$$P_q = - \frac{dE_q}{dV} \quad (8.37)$$

co daje średnie ciśnienie układu w zespole Gibbsa

$$p = \sum_q p_q P_q \quad (8.38)$$

gdzie  $p_q$  to prawdopodobieństwo Boltzmana.

## 8.7 Średnia energia swobodna

Relacja (8.25) przyjmuje teraz postać

$$\bar{S} = k \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \quad (8.39)$$

z której wynika wzór na średnią energię swobodną układu

$$\bar{F} = \bar{E} - T\bar{S} = -kT \ln Z \quad (8.40)$$

Z relacji (8.34) wynika wzór

$$\boxed{p = - \left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \right)_T} \quad (8.41)$$

Ponadto, policzmy

$$\left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \right)_V = -k \ln Z - kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (8.42)$$

Ze wzoru (8.22) wynika

$$\bar{E} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (8.43)$$

co prowadzi do

$$\left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \right)_V = -k \ln Z - \frac{\bar{E}}{T} \quad (8.44)$$

skąd otrzymujemy

$$\boxed{\bar{S} = - \left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \right)_V} \quad (8.45)$$

Wzory (8.41) i (8.45) są zgodne ze wzorami termodynamicznymi, które wynikają z relacji

$$dF = -SdT - pdV \quad (8.46)$$

## 8.8 Pojemność cieplna

Rozważmy pojemność cieplną przy stałej objętości  $V$

$$C_V = \left. \frac{DQ}{dT} \right|_V \quad (8.47)$$

Korzystając z relacji  $d\bar{E} = DQ$  dla  $dV = 0$ , otrzymujemy

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (8.48)$$

Korzystając z (8.22), wyrażenie to możemy zapisać w postaci

$$C_V = \frac{1}{kT^2} \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V \quad (8.49)$$

Pojemność cieplną można również zapisać przy pomocy energii swobodnej  $F$ . Podstawiając (8.43) do (8.48) mamy

$$C_V = 2kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \quad (8.50)$$

Z relacji  $\ln Z = -F/(kT)$  otrzymujemy

$$\boxed{C_V = -T \left( \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial T^2} \right)_V} \quad (8.51)$$

## 8.9 Fluktuacje energii

Pokażemy, że pojemność cieplna przy stałej objętości  $C_V$  jest proporcjonalna do fluktuacji energii, zdefiniowanej jako dyspersja rozkładu prawdopodobieństwa Boltzmana

$$\sigma_E^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 \quad (8.52)$$

Policzmy przy stałej objętości  $V$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \sum_q E_q^2 e^{-\beta E_q} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (8.53)$$

i stąd po wykorzystaniu relacji (8.22), otrzymujemy

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (8.54)$$

co możemy zapisać w następującej formie

$$\sigma_E^2 = \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V \quad (8.55)$$

Porównując powyższą równość z (8.49), znajdujemy

$$C_V = \frac{\sigma_E^2(T)}{kT^2} \quad (8.56)$$

Tak więc pojemność cieplna jest proporcjonalna do fluktuacji energii układu wokół wartości średniej.

## 8.10 Entropia a pojemność cieplna

Znając  $C_V = C_V(T)$ , możemy policzyć średnią entropię dla procesów zachodzących w stałej objętości

$$dS = \frac{DQ}{T} \Big|_V = \frac{C_V(T) dT}{T} \quad (8.57)$$

i stąd

$$\bar{S}(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \quad (8.58)$$



Wykorzystując (8.56), otrzymamy

$$\bar{S}(T) = \frac{1}{k} \int_0^T \frac{\sigma_E^2(T')}{T'^3} dT', \quad (8.59)$$

Średnia entropia układu jest więc bezpośrednio miarą fluktuacją jego energii.

Istnienie całki (8.58) dla dolnej granicy  $T = 0$  wymaga by

$$\sigma_E^2(T) \sim T^{2+\alpha}, \quad T \rightarrow 0 \quad (8.60)$$

gdzie  $\alpha > 0$ , lub

$$C_V(T) \sim T^\alpha, \quad T \rightarrow 0 \quad (8.61)$$

co oznacza, że pojemność cieplna musi być nieosobliwa i znikać dla  $T = 0$ . Warunek (8.61) nie zachodzi dla gazu doskonałego, dla którego  $c_V = \text{const}$ . Stąd wynika logarytmiczna rozbieżność entropii dla  $T \rightarrow 0$ .

## 8.11 Zespół mikrokanoniczny

Założmy, że energia układu w zespole Gibbsa ma stałą wartość dla każdego mikrostanu  $q$ , tzn.  $E_q = \epsilon$ . Drugi z warunków (8.2) przyjmuje teraz postać

$$\sum_q n_q \epsilon = n \epsilon = E \quad (8.62)$$

Rezygnujemy z niego we wzorze (8.15) na funkcję do minimalizacji pozostawiając tylko mnożnik  $\alpha$ , co prowadzi do stałego rozkładu prawdopodobieństwa

$$p_q = \frac{1}{Z} \quad (8.63)$$

Niech liczba układów w zespole Gibbsa  $n$  będzie równa liczbie mikrostanów. Mamy wtedy

$$\sum_{q=1}^n p_q = \frac{n}{Z} = 1 \quad (8.64)$$

co daje  $Z = n$  i stąd

$$p_q = \frac{1}{n} \quad (8.65)$$

Oznacza to, że mikrostan są równo prawdopodobne.

Tak zdefiniowany zespół nazywany jest **zespołem mikrokanonicznym**. Entropia Gibbsa jest wtedy równa entropii Boltzmanna-Plancka

$$\bar{S} = -k \sum_{k=1}^n \frac{1}{n} \ln \left( \frac{1}{n} \right) = k \ln n \quad (8.66)$$

Zwróćmy uwagę, że zespół Gibbsa jest w tym przypadku jedynie wizualizacją układu o zdanych parametrach makroskopowych  $(\epsilon, V, N)$ , znajdującego się we wszystkich możliwych mikrostanach. Można więc nie odwoływać się do idei zespołu Gibbsa, pozostając przy interpretacji Boltzmanna entropii zdefiniowanej dla pojedynczego układu, która wymaga zliczenia wszystkich możliwych mikrostanów dla zadanego makrostanu układu.

## 8.12 Entropia von Neumanna

Odpowiednikiem entropii Gibbsa w mechanice kwantowej jest **entropia von Neumanna** (zwykle definiowana bez stałej wymiarowej  $k$ )

$$S = -\text{Tr} \rho \ln \rho \quad (8.67)$$

gdzie  $\rho$  jest hermitowskim operatorem gęstości, który reprezentuje stan w mechanice kwantowej. W bazie stanów własnych operator gęstości jest diagonalny

$$\rho = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & p_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & p_N \end{pmatrix} \quad (8.68)$$

co pozwala zapisać  $S$  w postaci

$$S = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n \quad (8.69)$$

gdzie wartości własne  $p_n \geq 0$  spełniają warunek normalizacyjny

$$\sum_{n=1}^N p_n = 1 \quad (8.70)$$

na podstawie własności macierzy gęstości  $\text{Tr} \rho = 1$ .

Chociaż układ wartości własnych  $\{p_n\}$  spełnia warunki rozkładu prawdopodobieństwa, odpowiadające im stany własne nie muszą być stanami

własnymi zupełnego układu obserwabli, który pozwala określić jednoznacznie stan kwantowy układu. Liczby  $p_n$  nie określają więc prawdopodobieństwa takiego stanu. Tkwi w tym podstawowa cecha mechaniki kwantowej jaką jest superpozycja stanów i wynikający z niej efekt interferencji przy pomiarze wartości wielkości fizycznych.

## Rozdział 9

# Gaz doskonały raz jeszcze

### 9.1 Funkcja rozkładu

Rozważmy gaz złożony z  $N$  **nierozróżnialnych** klasycznych cząstek o masie  $m$ , które nie oddziałują ze sobą. Oznacza to, że energia każdej cząstki to energia kinetyczna,

$$E_q = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (9.1)$$

gdzie  $(p_x, p_y, p_z)$  to składowe kartezjańskie pędu cząstki. Gaz znajduje się w objętości  $V$ . Funkcja rozkładu dla takiego układu to

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right\} \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i d^3 q_i}{h^{3N}} \quad (9.2)$$

gdzie  $\beta = 1/(kT)$ . Wyrażenie to odpowiada sumowaniu po wszystkich stanach układu  $q$  w definicji (8.19) funkcji rozkładu

$$Z = \sum_q e^{-\beta E_q} \quad (9.3)$$

W naszym przypadku układem jest  $N$  cząstek, natomiast

$$d\Gamma \equiv \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i d^3 q_i}{h^{3N}} \quad (9.4)$$

jest liczbą stanów w elemencie objętości  $\prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 q_i$  przestrzeni fazowej układu  $(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ . Stała  $h$  ma wymiar stałej Plancka i może

być z nią utożsamiona. Czynnikiem  $N!$  uwzględnia **nirozróżnialność cząstek**, gdyż przy ustalonej konfiguracji cząstek w przestrzeni fazowej, stany różniące się permutacją cząstek są utożsamione.

Powyższy wzór można zapisać w postaci

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} dp \right]^{3N} \frac{V^N}{h^{3N}} \quad (9.5)$$

i korzystając ze wzoru

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (9.6)$$

otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} dp = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \quad (9.7)$$

Stąd

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (9.8)$$

## 9.2 Funkcje stanu

Obliczmy średnią **energię swobodną**

$$\bar{F} = -kT \ln Z \quad (9.9)$$

dla gazu doskonałego. Ze wzoru (9.8)

$$\ln Z = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - \ln N! \quad (9.10)$$

Dla  $N \gg 1$  zastosujemy wzór Stirlinga

$$\ln N! = N \ln N - N + \mathcal{O}(\ln N) \quad (9.11)$$

które prowadzi do wzoru

$$\ln Z = N \left\{ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right\} + \mathcal{O}(\ln N) \quad (9.12)$$

W granicy termodynamicznej człon  $\mathcal{O}(\ln N)$  jest zaniedbywalnie mały w stosunku do członu proporcjonalnego do  $N$ . Pomijając go, otrzymujemy

$$\boxed{\bar{F} = -kTN \left\{ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right\}} \quad (9.13)$$

Energia swobodna (9.13) ma własność ekstensywności

$$\bar{F}(\lambda N, \lambda V) = \lambda \bar{F}(N, V) \quad (9.14)$$

Kluczem do tego wyniku jest obecność czynnika  $N!$  wynikającego z nierozróżnialności cząstek. Dostarcza on logarytm  $N \ln N$ , który jest niezbędny by we wzorze (9.13) pojawiła się wielkość intensywna  $v = V/N$ .

Znajomość energii swobodnej pozwala obliczyć **średnie ciśnienie** gazu doskonałego

$$p = - \left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \quad (9.15)$$

Otrzymujemy w ten sposób równanie stanu dla gazu doskonałego, które jest postulowane w termodynamice fenomenologicznej.

Podobnie obliczymy **średnią entropię** gazu doskonałego

$$\bar{S} = - \left( \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} \right)_V = kN \left\{ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (9.16)$$

Otrzymana entropia jest także wielkością ekstensywną spełniającą równanie

$$\bar{S}(\lambda N, \lambda V) = \lambda \bar{S}(N, V) \quad (9.17)$$

dzięki obecności czynnika  $N!$  w funkcji rozkładu. Przypomnijmy, że jest on wynikiem nierozróżnialności cząstek, usuwając w ten sposób **paradoks Gibbsa** w podejściu fenomenologicznym. Łącząc bowiem dwa identyczne układy z gazem doskonałym o tej samej temperaturze, objętości  $V$  i liczbie cząstek  $N$ , otrzymujemy dla nowego układu własność addytywności

$$\bar{S}(2N, 2V) = 2\bar{S}(N, V) = \bar{S}(N, V) + \bar{S}(N, V) \quad (9.18)$$

Dla średniej energii gazu doskonałego otrzymamy

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT \quad (9.19)$$

Średnia energia zależy jedynie od temperatury oraz liczby cząstek gazu doskonałego, a nie zależy od jego objętości. Jest ona wielkością ekstensywną gdyż spełnia relację skalowania

$$\bar{E}(\lambda N, \lambda V) = \lambda \bar{E}(N, V) \quad (9.20)$$

Spełnione relacje skalowania pozwalają rozważać **granice termodynamiczną** dla wielkości ekstensywnych

$$N, V \rightarrow \infty \quad (9.21)$$

tak, że objętość przypadająca na jedną cząstkę (objętość właściwa) jest stała

$$v = \frac{V}{N} = \text{const} \quad (9.22)$$

Uzasadnia to zaniedbanie członów rzędu  $\mathcal{O}(\ln N)$  w wyrażeniach na obliczalne wielkości średnie.

Średnią energią cząstki gazu doskonałego to

$$\langle E \rangle \equiv \frac{\bar{E}}{N} = \frac{3}{2}kT \quad (9.23)$$

Wynik ten ilustruje **zasadę ekwipartycji energii**:

*Średnia energia przypadająca na każdy stopień swobody cząstki, który wchodzi w kwadracie do jej energii całkowitej wynosi  $kT/2$ .*

Trójka we wzorze (9.23) wynika z trzech kwadratów składowych pędu w wyrażeniu na energię kinetyczną.

### 9.3 Pojemność cieplna

Pojemność cieplna przy stałej objętości to

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR \quad (9.24)$$

gdzie  $n$  jest liczba moli gazu. Ponadto

$$C_p = C_V + nR = \frac{5}{2}nR \quad (9.25)$$

i stosunek pojemności właściwych jest stały i wynosi

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} \quad (9.26)$$

Pojemność cieplna  $C_V$  jest miarą fluktuacji energii gazu, wyrażoną wzorem (8.56). Licząc dyspersję z tego wzoru, otrzymujemy

$$\sigma_E^2 = kT^2 C_V = \frac{3}{2}N(kT)^2 \quad (9.27)$$

Średnia energia gazu doskonałego to

$$\bar{E} = \frac{3}{2}NkT \quad (9.28)$$

is stąd stosunek pierwiastka z dyspersji do wartości średniej

$$\frac{\sqrt{\sigma_E^2}}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (9.29)$$

który jest miarą szerokości rozkładu prawdopodobieństwa. Jest on niezależny od objętości gazu  $V$  i temperatury  $T$ , a w granicy termodynamicznej,  $N \rightarrow \infty$ , dąży on do zera. Oznacza to, że gaz doskonały ma z bardzo dobrym przybliżeniem energię równą wartości średniej.

W ogólności, dla układu termodynamicznego opisywanego rozkładem Boltzmanna, dla którego średnia energia zależy od temperatury w następujący sposób

$$\bar{E} = aT^\alpha \quad (9.30)$$

gdzie  $\alpha > 0$ , otrzymujemy

$$C_V = \frac{d\bar{E}}{dT} = a\alpha T^{\alpha-1} \quad (9.31)$$

Stąd wynika miara fluktuacji

$$\frac{\sqrt{\sigma_E^2}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\bar{E}} \sim T^{(1-\alpha)/2} \quad (9.32)$$

Dla  $\alpha > 1$ , miara fluktuacji energii rośnie do nieskończoności przy  $T \rightarrow 0$ .



## Rozdział 10

# Entropia gazu doskonałego

### 10.1 Zachowanie dla $T \rightarrow 0$

Porównajmy entropię gazu doskonałego,

$$\bar{S} = kN \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (10.1)$$

ze wzorem (4.39) otrzymanym na gruncie termodynamiki fenomenologicznej

$$S = n c_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

Przyjmując  $N = nN_A$  we wzorze (10.1) i korzystając z relacji (9.24), otrzymujemy

$$\bar{S} = n c_V \ln T + nR \ln V + nR \ln \left[ \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \frac{e^{5/2}}{N} \right] \quad (10.2)$$

co pozwala nam określić stałą  $S_0$  we wzorze (10.2) po utożsamieniu  $S = \bar{S}$ . Obliczenie tej stałej było jednym z największych sukcesów podejścia statystycznego [1].

Wzór (10.1) jest rozbieżny logarytmicznie w granicy  $T \rightarrow 0$  przy ustalonej objętości  $V$ . Fizyczny powód tej rozbieżności zostanie zanalizowany w następnym rozdziale.

## 10.2 Zakres stosowalności

Założymy, że stała  $h$  we wzorze (9.2) to stała Plancka<sup>1</sup>. Tym samym wprowadziliśmy gruboziarnisty podział przestrzeni fazowej **jednej cząstki** na ziarna o wymiarze liczbowym stałej Plancka. Jest to zgodne z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, która mówi, że nieoznaczoność iloczynu pędu i położenia jest rzędu stałej Plancka.

Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej cząstka o pędzie  $p$  ma długość fali de Broglie'a  $\lambda$  równą

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (10.3)$$

Z zasady ekwipartycji energii (9.23),

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2} kT \quad (10.4)$$

wynika, że średni kwadrat pęd cząstki to

$$\langle p^2 \rangle = 3mkT \quad (10.5)$$

Definiując średnią cieplną długość fali de Broglie'a cząstki jako

$$\lambda_c = \frac{h}{\sqrt{\langle p^2 \rangle}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad (10.6)$$

zapiszemy wzór na entropię (10.1) w postaci

$$\bar{S} = kN \left\{ \ln \left( \frac{v}{\lambda_c^3} \right) + \ln \left( \frac{2\pi e^{5/2}}{3} \right) \right\} \quad (10.7)$$

gdzie

$$v = \frac{V}{N} \quad (10.8)$$

jest średnią objętością zajmowaną przez cząstkę w gazie. Tę postać entropii nazywa się wzorem Sackura-Tetrodego.

Przyjmijmy, że  $\lambda_c$  to wymiar charakterystyczny cząstki gazu doskonałego o temperaturze  $T$ , podczas gdy średnia odległość pomiędzy cząstkami to

$$\Delta = \sqrt[3]{v} \quad (10.9)$$

---

<sup>1</sup>Od 2019 roku stała Plancka w układzie jednostek SI ma dokładną wartość  $h = 6.62607015 \times 10^{-34}$  J·s.

Brak oddziaływania pomiędzy cząstkami oznacza, że cieplna długość fali de Broglia cząstek jest dużo mniejsza niż średnia odległość między nimi

$$\lambda_c \ll \Delta \quad (10.10)$$

Wtedy entropia gazu doskonałego wynosi

$$\bar{S} \approx 3kN \ln\left(\frac{\Delta}{\lambda_c}\right) \gg 1 \quad (10.11)$$

Gdy cieplna długość fali cząstek jest rzędu średniej odległości między nimi,

$$\lambda_c \sim \Delta \quad (10.12)$$

przybliżenie gazu doskonałego załamuje się, gdyż funkcje falowe cząstek przekrywają się. Układ wykazuje własności kwantowe, które mogą prowadzić do kolektywnego stanu kwantowego lub przejść fazowych.

Zachodzi to dla  $T \rightarrow 0$  przy stałej objętości gazu  $V$ , gdyż wtedy

$$\lambda_c \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \rightarrow \infty, \quad (10.13)$$

co tłumaczy sens fizyczny sens rozbieżności entropii w tej granicy. Wynika ona z załamania się klasycznego obrazu nieoddziałujących i niezależnych od siebie cząstek.

Przykładowo, dla gazu złożonego z  $N = 10^{24}$  atomów helu znajdującego się w objętości  $V = 1 \text{ m}^3$  i temperaturze pokojowej  $T = 300 \text{ K}$ , otrzymujemy warunek gazu doskonałego

$$\lambda_c \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ m} \ll \Delta = 10^{-8} \text{ m} \quad (10.14)$$

Obie wielkości są porównywalne w temperaturze  $T \approx 10^{-2} \text{ K}$ .

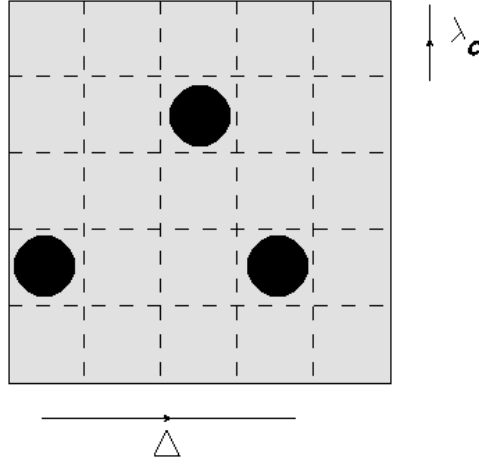
### 10.3 Interpretacja wzoru na entropię

Wprowadźmy komórkę elementarną o objętości  $\lambda_c^3$ . Liczba  $M$  takich komórek w przestrzeni o objętości  $V$  wynosi

$$M = \frac{V}{\lambda_c^3}, \quad (10.15)$$

Warunek dla gazu doskonałego,

$$\Delta = \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \gg \lambda_c \quad (10.16)$$



Rys. 10.1: Gaz doskonały w modelu komórkowym. Liczba komórek  $M$  o wymiarze cząstki  $\lambda_c$  jest dużo większa niż liczba cząstek  $N$ :  $M \gg N$ . Wtedy odległość między cząstkami  $\Delta \gg \lambda_c$ .

oznacza, że

$$M = \frac{V}{\lambda_c^3} = \frac{V}{N\lambda_c^3} N = \left(\frac{\Delta}{\lambda_c}\right)^3 N \gg N \quad (10.17)$$

tzn. liczba komórek  $M$  do zajęcia przez cząstki o wymiarze  $\lambda_c$  jest dużo większa niż liczba cząstek  $N$ . Wzór dla entropii gazu doskonałego (10.7) można wtedy zapisać w postaci (7.8) dla modelu  $N$  nierozróżnialnych cząstek zajmujących  $M$  komórek:

$$\bar{S} \approx kN \ln\left(\frac{M}{N}\right) \quad (10.18)$$

Powstaje więc obraz układu składającego się ze znacznie oddalonych od siebie cząstek, co jest zgodne z założeniem o braku oddziaływań pomiędzy cząstkami gazu doskonałego, patrz Rys. 10.1.

Zależność od temperatury dla entropii (10.18) tkwi w liczbie komórek  $M = V/\lambda_c^3$  poprzez zależność od temperatury ich objętości,

$$\lambda_c^3 \sim T^{-3/2} \quad (10.19)$$

co daje liczbę komórek

$$M \sim T^{3/2} \quad (10.20)$$

Dla  $T \rightarrow \infty$ , komórki zmniejszają swoją objętość, co w stałej objętości  $V$  zajmowanej przez gaz prowadzi do potęgowego wzrostu ich liczby:

$$M \rightarrow \infty \quad (10.21)$$

Prowadzi to do logarytmicznej zależności entropii gazu doskonałego od temperatury. Dla  $T \rightarrow 0$  liczba komórek maleje do zera

$$M \rightarrow 0 \quad (10.22)$$

co prowadzi do logarytmicznej rozbieżności entropii (10.18) w funkcji temperatury. W tej granicy liczba komórek staje się mniejsza niż liczba cząstek

$$M < N \quad (10.23)$$

i przybliżenie gazu doskonałego załamuje się.

## 10.4 Rozprężanie w próżnię

W rozdziale 4.1 rozważyliśmy rozprężanie gazu doskonałego w próżnię od objętości  $V_1$  do objętości

$$V_2 = \alpha V_1 \quad (10.24)$$

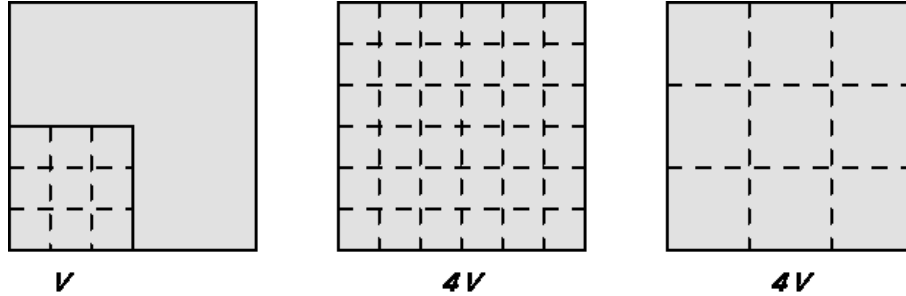
(gdzie  $\alpha > 1$ ) w dwóch procesach adiabatycznych bez wymiany ciepła z otoczeniem. Pierwszy z nich zaszedł w sposób **nierównowagowy** poprzez gwałtowne usunięcie przegrody i uwolnienie gazu w próżnię bez wykonania pracy przez gaz, natomiast w drugim nastąpiło **kwasiestatyczne** rozprężanie, w którym gaz przechodził poprzez kolejne stany równowagi wykonując pracę objętościową. Zmianę entropii w obu procesach można zinterpretować przy pomocy modelu z rozdziału 7.1.

Przy gwałtownym **nierównowagowym** rozprężeniu gazu doskonałego, temperatura gazu nie ulega zmianie co oznacza, że objętość komórki elementarnej  $\lambda_c^3$  pozostaje taka sama. Zmienia się natomiast liczba komórek elementarnych o ten sam czynnik liczbowy  $\alpha$  co zmiana objętości,

$$M_2 = \alpha M_1 \quad (10.25)$$

Zmiana entropii w takim procesie obliczona przy pomocy wzoru (10.18) to

$$\Delta S = kN \ln\left(\frac{\alpha M_1}{N}\right) - kN \ln\left(\frac{M_1}{N}\right) = kN \ln \alpha = kN \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10.26)$$



Rys. 10.2: Rozprężenie gazu w próżnię w dwóch procesach adiabatycznych: nierównowagowym (środek) i kwasistatycznym (na prawo). W procesie nierównowagowym nie zmienia się wymiar komórki, a w procesie kwasistatycznym liczba komórek pozostaje stała.

co jest zgodne ze wzorem (4.2) w przypadku jednego mola gazu.

Środkowy rysunek na Rys. 10.2 ilustruje ten przypadek na przykładzie przestrzeni konfiguracyjnej gazu w dwóch wymiarach. Liczba komórek elementarnych wzrosła 4-krotnie, tak jak objętość końcowa gazu, bez zmiany objętości komórki. Dodatnia zmiana entropii wynika z większej liczby dostępnych komórek (stanów) dla cząstek gazu po rozprężeniu.

W procesie **adiabatycznym kwasistatycznym** objętość i temperatura gazu zmieniają się tak, że liczba komórek pozostaje stała. Udowodnimy to wychodząc z równania procesu adiabatycznego dla gazu doskonałego,

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}, \quad (10.27)$$

gdzie  $\kappa = 5/3$ , z którego otrzymujemy

$$T_1(V_1)^{2/3} = T_2(V_2)^{2/3} \quad (10.28)$$

Podstawiając  $V_2 = \alpha V_1$ , znajdujemy

$$T_1 = \alpha^{2/3} T_2 \quad (10.29)$$

Zgodnie ze wzorem  $\lambda_c \sim T^{-1/2}$ , wymiar komórki elementarnej zmienia się w następujący sposób

$$\lambda_{c1} = \alpha^{-1/3} \lambda_{c2} \quad (10.30)$$

Stąd liczba komórek elementarnych nie ulega więc zmianie

$$M_2 = \frac{V_2}{(\lambda_{c1})^3} = \frac{\alpha V_1}{(\alpha^{1/3} \lambda_{c1})^3} = \frac{V_1}{(\lambda_{c1})^3} = M_1 \quad (10.31)$$

i w rezultacie entropia (10.18) pozostaje stała

$$S_2 = S_1 \quad (10.32)$$

co jest zgodne z wynikiem (4.5).

Prawy rysunek na Rys. 10.2 ilustruje tę sytuację. Objętość końcowa wzrosła 4-krotnie, tak jak objętość elementarnej komórki. Ich liczba nie uległa jednak zmianie. W trakcie kwasistatycznego rozprężania, cząstki nie zmieniają komórek, rośnie jedynie ich objętość cieplna  $\lambda_c^3$ , tak jak objętość dostępnej przestrzeni. W obrazie kwantowomechanicznym, odpowiada to przesuwaniu poziomów energetycznych układu wraz ze znajdującymi się na nich cząstkami bez zmiany liczby obsadzeń poziomów.

### 10.4.1 Entropiczna strzałka czasu

Dwa przykłady z rozprężaniem gazu doskonałego pozwalają nawiązać do zagadnienia strzałki czasu, czyli upływu czasu tylko w jednym kierunku.

Zwykle gwałtowne rozprężanie gazu w próżnię służy jako ilustracja zasady wzrostu entropii, która określa kierunek biegu czasu. Układ termodynamiczny jakim jest Wszechświat ewoluuje tak jak gaz w kierunku stanu z maksymalną entropią. Jest to zasada statystyczna, co oznacza, że zmniejszenie entropii podczas ewolucji (rozumiane jako fluktuacja, czyli odchylenie od wartości średniej) nie jest wykluczone na podstawie zasad pierwszych lecz jedynie tak mało prawdopodobne, że nie realizuje się w obecnej skali ewolucji Wszechświata.

Przykład z kwasistatycznym rozprężaniem gazu, dostarcza innej logicznej możliwości. W ewoluującym w ten sposób Wszechświecie nie ma wyróżnionego kierunku czasu określonego przez zasadę wzrostu entropii, gdyż ta pozostaje stała. Obecne rozumienie ewolucji Wszechświata raczej przeczy takiej możliwości, ale nie jest wykluczone, że była ona lub może być realizowana na którymś z etapów ewolucji. Oznaczałoby to zamrożenie czasu wyznaczonego przez zmianę entropii na takim etapie ewolucji.

## 10.5 Przepływ ciepła

W rozdziałach 4.2 i 4.3 pokazaliśmy, że przepływ ciepła prowadzący do wyrównania temperatur dwóch układów pozostających w kontakcie cieplnym, ale izolowanych od otoczenia jest procesem nieodwracalnym, gdyż entropia w takim procesie rośnie.



Rys. 10.3: Wyrównanie temperatur dla dwóch układów gazu doskonałego izolowanych od otoczenia i oddzieloną od siebie poruszającą się bez tarcia barierą diatermiczną. Warunek równowagi to równość ciśnień i temperatur, a także objętości na podstawie równania stanu.

Zanalizujmy jeszcze raz to zagadnienie przy pomocy dwóch układów gazu doskonałego o tej samej liczbie cząstek  $N$ . W stanie początkowym pierwszy z nich znajduje się w objętości  $V_1$  i temperaturze  $T_1$ , a drugi w temperaturze  $T_2$  i objętości  $V_2$ , patrz Rys. 10.3. Oba układy są **izolowane od otoczenia** i oddzielone od siebie barierą diatermiczną (pozwalającą na przepływ ciepła) i **poruszającą** się bez tarcia.

Stan równowagi odpowiada takiemu położeniu bariery, przy którym po obu jej stronach panuje to samo ciśnienie  $p$  i temperatura  $T$ . Z równania stanu otrzymujemy więc następujący warunek dla gazów doskonałych złożonych z takiej samej liczby cząstek

$$\frac{pV_1'}{T} = \frac{pV_2'}{T} \quad (10.33)$$

otrzymujemy taką samą objętość gazu w stanie równowagi

$$V_1' = V_2' \equiv V \quad (10.34)$$

pokazany na prawym rysunku 10.3. W oczywisty sposób objętość całego układu nie zmienia się

$$V_1 + V_2 = 2V \quad (10.35)$$

Z zasady zachowania energii, mamy

$$\frac{3}{2}NkT_1 + \frac{3}{2}NkT_2 = \frac{3}{2}(2N)kT \quad (10.36)$$

co prowadzi do temperatury otrzymanej w rozdziale 4.2

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (10.37)$$



Policzmy zmianę entropii w tym procesie wykorzystując równanie (10.1), zachowując w zapisie jedynie niekasujące się człony. Różnica entropii stanu końcowego i początkowego to

$$\Delta S = k(2N) \left\{ \ln \left( \frac{2V}{2N} \right) + \frac{3}{2} \ln T \right\} - kN \left\{ \ln \left( \frac{V_1 V_2}{N^2} \right) + \frac{3}{2} \ln(T_1 T_2) \right\} \quad (10.38)$$

co daje

$$\Delta S = kN \left\{ \ln \left( \frac{V^2}{V_1 V_2} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{T^2}{T_1 T_2} \right) \right\} \quad (10.39)$$

Relacje (10.35) i (10.37) prowadzą do wniosku, że oba logarytmy są dodatnie<sup>2</sup> i stąd

$$\Delta S > 0 \quad (10.40)$$

Proces wyrównywania temperatur jest więc nieodwracalny. Wynik (10.39) otrzymamy także w przypadku, gdy gwałtownie usuniemy barierę i pozwolimy układowi osiągnąć identyczny końcowy stan równowagi.

### 10.5.1 Nieporuszająca się bariera

Załóżmy, że diatermiczna bariera oddzielająca dwa zbiorniki gazu **nie porusza się** i jest cały czas w położeniu takim jak na lewym rysunku 10.3.

Po wyrównaniu temperatur i osiągnięciu stanu równowagi, zmiana entropii gazu jest dodatnia. Proces zachodzi bowiem bez zmiany objętości obu układów gazu. Należy zatem podstawić  $V^2 \rightarrow V_1 V_2$  we wzorze (10.39), co daje

$$\Delta S = \frac{3}{2} kN \ln \left( \frac{T^2}{T_1 T_2} \right) > 0 \quad (10.41)$$

Otrzymaliśmy więc wzór (4.16), gdyż dla gazu doskonałego  $C_V = 3kN/2$ . Zmiana entropia jest w tym przypadku mniejsza niż poprzednio o czynnik logarytmiczny w objętościach gazów. Zauważmy, że z równania stanu wynika, iż ciśnienia gazu po obu stronach unieruchomionej bariery są różne. Wynik (10.41) otrzymamy także, gdy  $V_1 = V_2 = V$  w stanie początkowym, niezależnie od tego czy bariera ma możliwość poruszania się.

Przepisując otrzymane wyniki wzrostu entropii przy pomocy modelu z komórkami elementarnymi i entropią zadaną wzorem (10.18) znajdujemy z

<sup>2</sup>Przy spełnieniu warunków (10.35) i (10.37), nie istnieją warunki początkowe  $(V_1, T_1)$  i  $(V_2, T_2)$  dla gazów doskonałych, które prowadzą do  $\Delta S = 0$ .

warunku  $S > S_1 + S_2$ , relację

$$k(2N) \ln\left(\frac{M}{2N}\right) > kN \ln\left(\frac{M_1 M_2}{N^2}\right) \quad (10.42)$$

Stąd relacja dla liczby komórek  $M$  w sumarycznym układzie po wyrównaniu temperatur

$$M > 2\sqrt{M_1 M_2} \quad (10.43)$$

Nieodwracalność procesu manifestuje się więc we wzroście liczby komórek elementarnych, zgodnie z powyższym wzorem.

### 10.5.2 Dwa procesy adiabatyczne

Pozostał jeszcze do rozważenia przypadek, gdy sumaryczna objętość zbiorników z gazem może ulegać zmianie. Zapiszmy więc wzór na entropię (10.39) w postaci, w której dopuszczalna jest zmiana objętości gazów bez zachowania sumarycznej objętości,

$$V_1 \rightarrow V_1', \quad V_2 \rightarrow V_2', \quad (10.44)$$

Otrzymamy

$$\Delta S = kN \left\{ \ln\left(\frac{V_1' T^{3/2}}{V_1 T_1^{3/2}}\right) + \ln\left(\frac{V_2' T^{3/2}}{V_2 T_2^{3/2}}\right) \right\} \quad (10.45)$$

Jeżeli

$$V_1 T_1^{3/2} = V_1' T^{3/2}, \quad V_2 T_2^{3/2} = V_2' T^{3/2} \quad (10.46)$$

to zmiana entropii  $\Delta S = 0$  i proces jest odwracalny. Równania (10.46) odpowiadają dwóm niezależnym, adiabatycznym procesom quasistycznym, zachodzącym w każdym układzie niezależnie. Jednak w takim przypadku układy są izolowane od siebie termicznie i nie wymieniają ciepła między sobą co oznacza, że zachodzące procesy nie ilustrują procesu wyrównywania temperatur, który analizujemy.

Jako ostateczny wniosek, zgodny z drugą zasadą termodynamiki, proces wyrównania temperatur poprzez kontakt termiczny układów izolowanych od otoczenia jest nieodwracalny, gdyż sumaryczna entropia układów zawsze rośnie.

## Dodatek A

### Dowód relacji (4.19) i (4.20)

Zdefiniujmy<sup>1</sup> następującą funkcję temperatury  $T$  dla  $T_1 < T_2$

$$f(T) = \int_{T_1}^T C_{V1}(T') dT' - \int_T^{T_2} C_{V2}(T') dT' \quad (\text{A.1})$$

Na granicach przedziału  $[T_1, T_2]$  otrzymujemy

$$\begin{aligned} f(T_1) &= - \int_{T_1}^{T_2} C_{V2}(T') dT' < 0 \\ f(T_2) &= \int_{T_1}^{T_2} C_{V1}(T') dT' > 0 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Funkcja  $f(T)$  zmienia znak co oznacza na podstawie podstawowego twierdzenia analizy matematycznej, że istnieje  $T^* \in (T_1, T_2)$ , dla którego

$$f(T^*) = 0 \quad (\text{A.3})$$

W przypadku dwóch ciał o pojemnościach cieplnych  $C_{V1}(T)$  i  $C_{V2}(T)$ , pozostających w kontakcie cieplnym,  $T^*$  jest temperaturą równowagi termodynamicznej. Stąd dostajemy równość pobranego i oddanego ciepła w procesie wyrównywania temperatur

$$\Delta Q_1 = \int_{T_1}^{T^*} C_{V1}(T') dT' = \int_{T^*}^{T_2} C_{V2}(T') dT' = -\Delta Q_2 \quad (\text{A.4})$$

Aby pokazać, że istnieje dokładnie jedna wartość temperatury równowagi  $T^*$ , policzmy pochodną

$$\frac{df(T)}{dT} = C_{V1}(T) + C_{V2}(T) > 0 \quad (\text{A.5})$$

---

<sup>1</sup>Dowód twierdzenia powstał w dyskusji z Adamem Bzdakiem.

Funkcja  $f(T)$  jest więc funkcją rosnącą i stąd  $T^*$  jest jedyną wartością, dla której zachodzi (A.3).

Aby udowodnić drugą część twierdzenia mówiącego o wzroście entropii w procesie wyrównywania temperatur, dokonajmy oszacowania dla wielkości

$$g(T^*) = \int_{T_1}^{T^*} \frac{C_{V1}(T')}{T'} dT' - \int_{T^*}^{T_2} \frac{C_{V2}(T')}{T'} dT' \quad (\text{A.6})$$

Z warunku  $T^* \in (T_1, T_2)$  mamy

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T^*} < \frac{1}{T_1} \quad (\text{A.7})$$

Na podstawie tej nierówności otrzymujemy

$$g(T^*) > \frac{1}{T^*} \int_{T_1}^{T^*} C_{V1}(T') dT' - \frac{1}{T^*} \int_{T^*}^{T_2} C_{V2}(T') dT'$$

co możemy zapisać w postaci

$$g(T^*) > \frac{f(T^*)}{T^*} = 0 \quad (\text{A.8})$$

gdzie wykorzystaliśmy równość (A.3). Udowodniliśmy tym samym wzrost entropii w procesie wyrównywania temperatur

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T^*} \frac{C_{V1}(T')}{T'} dT' + \int_{T_2}^{T^*} \frac{C_{V2}(T')}{T'} dT' > 0 \quad (\text{A.9})$$

## Dodatek B

# Wyprowadzenie wzoru (4.35)

Wzór (4.35) jest konsekwencją I i II zasady termodynamiki. Wiąże on energię wewnętrzną układu z równaniem stanu. Jest to tak ważna relacja, że wyprowadzimy ją raz jeszcze posługując się metodą zaproponowaną przez Feynmana w swoich Wykładach z Fizyki.

Rozpocznijmy od I zasady termodynamiki

$$dU = DQ - pdV \quad (\text{B.1})$$

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, a więc  $dU$  jest różniczką zupełną. Przyjmując, że  $(T, V)$  są niezależnymi zmiennym zapiszmy ten warunek

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{B.2})$$

Po prawej stronie relacji (B.1),  $DQ$  jest ogólną formą różniczkową

$$DQ = \left(\frac{DQ}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{DQ}{dV}\right)_T dV \quad (\text{B.3})$$

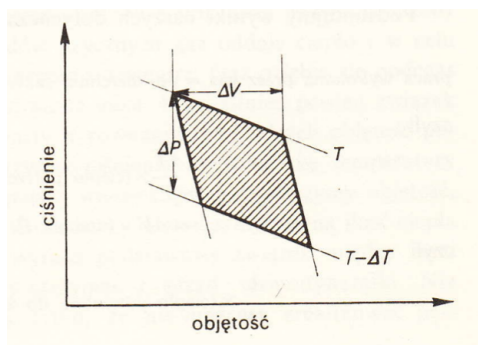
co oznacza, że funkcje po prawej stronie nie są pochodnymi cząstkowymi funkcji  $Q$ , gdyż ciepło  $Q$  nie jest funkcją stanu.

Pierwsza z tych funkcji to pojemność cieplna przy stałej objętości

$$C_V = \left(\frac{DQ}{dT}\right)_V \quad (\text{B.4})$$

Dla procesów z  $V = \text{const}$  z równania (B.1) otrzymujemy

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{DQ}{dT}\right)_V dT \quad (\text{B.5})$$



Rys. B.1: Infinitesimalny cykl Carnota.

i stąd

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{B.6})$$

Druga z funkcji we wzorze (B.3),  $(DQ/dV)_T$ , wymaga większej uwagi. Jej sposób obliczenia, przedstawiony przez Feynmana, wykorzystuje II zasadę termodynamiki dla procesów odwracalnych wyrażoną przy pomocy wzoru Carnota (3.7) na sprawność silników odwracalnych

$$W = Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (\text{B.7})$$

gdzie  $Q_2$  to ciepło pobrane przez silnik z grzejnicy o temperaturze  $T_2$ ,  $T_1$  to temperatura chłodnicy, natomiast  $W$  to praca wykonana przez silnik w jednym cyklu odwracalnym. Cykl ten w przestrzeni  $(p, V)$  jest pokazany na rysunku 3.3.

Idąc za Feynmanem, rozważmy taki cykl dla infinitesimalnej zmiany wartości objętości  $\Delta V$  przy temperaturze grzejnicy  $T_2 = T$ , chłodnicy  $T_1 = T - \Delta T$ , gdy pobrane zostało ciepło  $Q_2 = \Delta Q$  i wykonana została praca  $W = \Delta W$ , patrz rysunek (B.1). Wtedy relacja (B.7) to

$$\Delta W = \Delta Q \frac{\Delta T}{T} \quad (\text{B.8})$$

Zauważmy, że ciepło  $\Delta Q$  zostało pobrane w procesie izotermicznego rozprężania o wartość  $\Delta V$  przy temperaturze  $T$ . Obliczając je będziemy znali poszukiwaną wielkość  $(DQ/dV)_T$ . W tym celu zauważmy, że praca  $\Delta W$ ,

równa zakreskowanemu polu na rysunku (B.1), jest równa polu prostokąta o bokach  $\Delta p$  i  $\Delta V$  przy inifinitezmalnych wartościach tych zmian,

$$\Delta W = \Delta p \Delta V \quad (\text{B.9})$$

Tym samym z (B.8) znajdujemy

$$\Delta p \Delta V = \Delta Q \frac{\Delta T}{T} \quad (\text{B.10})$$

Poszukiwane ciepło to

$$\Delta Q = T \frac{\Delta p}{\Delta T} \Delta V \quad (\text{B.11})$$

i w granicy  $\Delta T \rightarrow 0$  przy inifinitezmalnej zmianie objętości  $dV$  otrzymujemy

$$DQ = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (\text{B.12})$$

Tak więc dla ustalonego  $T$ , z równania (B.2) znajdujemy

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left( T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV \quad (\text{B.13})$$

Poprzez porównanie obu stron otrzymujemy równanie (4.35)

$$\boxed{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p} \quad (\text{B.14})$$

Zwróćmy uwagę, że w wyprowadzeniu nie wykorzystywaliśmy założenia, że gaz doskonały jest substancją czynną silnika Carnota. Wiemy już, że tak nie musi być. Może to być dowolna substancja (układ termodynamiczny), która pozwala zrealizować odwracalny cykl Carnota. Musi ona jednak spełniać wyprowadzone równanie (B.14).

# Literatura

- [1] Kacper Zalewski, *Wykłady z mechaniki i termodynamiki statystycznej dla chemików*, PWN, Warszawa, 1982.
- [2] Kerson Huang, *Podstawy fizyki statystycznej*, PWN, Warszawa, 2006.
- [3] Kerson Huang, *Mechanika statystyczna*, PWN, Warszawa, 1978.
- [4] H. C. Van Ness, *Understanding thermodynamics*, Dover Publications, Inc., New York, 1969.
- [5] Max Planck, *Treatise on thermodynamics*, Dover Publications, Inc., New York, 1945.
- [6] Max Planck, *The theory of heat radiation*, Dover Publications, Inc., New York, 1991.