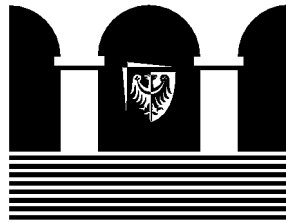


**Politechnika
Wrocławska**



Instytut Fizyki

TERMODYNAMIKA
z elementami termodynamiki statystycznej

Włodzimierz Salejda

Notatki do wykładów z fizyki dla studentów
Wydziału Inżynierii Środowiska PWr.
Rok ak. 2006/07, semestr letni.

Notatki są opublikowane w Internecie w witrynie dydaktycznej Instytutu Fizyki pod adresem <http://www.if.pwr.wroc.pl/dydaktyka> w części pt. *Elektroniczne materiały dydaktyczne*. Po kliknięciu nagłówka *Fizyka dla wyższych szkół technicznych – podręcznik akademicki z fizyki* otwiera się podstrona, z której można pobrać skompresowane pliki z notatkami zapisanymi w formatach *PS* lub *PDF*.

Pliki rozpakować należy za pomocą programów: *pkunzip*, *InfoZip*, *WinZip* itp.

Bezpłatne przeglądarki do plików postscriptowych (o rozszerzeniu *.ps*) oraz zapisanych w formacie *Portable Document File* (o rozszerzeniu *.pdf*) są dostępne w Internecie na stronie z notatkami.

Wrocław, maj 2007

Opracowanie przedstawia podstawy termodynamiki fenomenologicznej, wybrane prawa, zjawiska i procesy termodynamiczne oraz (w uproszczony sposób) podstawy termodynamiki statystycznej.

Opracowanie zbioru finansowane częściowo przez Fundację im. Stefana Batorego.

Skład komputerowy za pomocą systemu em $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ 4b (format L $\text{A}\text{M}_{\text{E}}\text{X}$ 1.05/L $\text{A}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ 2.09) —
M.H. Tyc i W. Salejda

Wersja postscriptowa: dvips 5.83

Wersja PDF: Aladdin Ghostscript 5.10

Wszystkie zastrzeżone znaki towarowe i firmowe występujące w podręczniku są znakami ich właścicieli.

To, co nazywamy fizyką, obejmuje całą grupę nauk przyrodniczych, które opierają swe teorie na pomiarach, i których idee i twierdzenia dają się sformułować za pomocą matematyki. [...]

Fizyka jest zasadniczo nauką opartą na intuicji i konkretnych faktach. Matematyka stanowi jedynie narzędzie dla zapisywania praw, które rządzą zjawiskami w przyrodzie.

Albert Einstein (1879–1955)

Cała nauka to fizyka, reszta to filatelistyka.

Ernest Rutherford (1871–1937)

The laws of Physics are essentially algorithms for calculations.

Rolf Landauer (1927–1999)

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Zerowa zasada termodynamiki	7
2.1. Jednostki temperatury — termometry	7
2.2. Gaz doskonały	9
2.3. Przemiany gazu doskonałego	10
3. Pierwsza zasada termodynamiki	12
3.1. Energia wewnętrzna układu termodynamicznego	12
3.2. Sformułowanie I zasady termodynamiki	14
3.3. Praca i ciepło w przemianach gazu doskonałego	16
4. Druga zasada termodynamiki	19
4.1. Procesy odwracalne i nieodwracalne	19
4.2. Silnik Carnota	22
4.3. Cykl odwrotny Carnota	25
4.4. Entropia	25
4.5. Obliczanie entropii	26
4.6. Sformułowanie II zasady termodynamiki	27
5. Trzecia zasada termodynamiki	30
6. Wybrane prawa, zjawiska i procesy termodynamiczne	31
6.1. Gazy rzeczywiste	31
6.2. Prawo van't Hoffa	32
6.3. Równanie Clausiusa–Clapeyrona	32
6.4. Zjawiska termoelektryczne	34
6.5. Gaz fotonów	36
6.6. Hipoteza śmierci cieplnej Wszechświata	37
6.7. Druga zasada termodynamiki a dynamika Newtona	38
6.8. Przewodnictwo cieplne	39
6.9. Fala temperaturowa	41
6.10. Prawo Wiedemanna–Franza	43
6.11. Termodynamika czarnych dziur	44
6.12. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe	47
7. Termodynamika statystyczna	49
7.1. Entropia Boltzmanna–Plancka	52
7.2. Termodynamika procesorów mikrokomputerowych	54
7.3. Funkcja rozkładu Boltzmanna	55
7.4. Podstawy molekularno-kinetycznej teorii gazów	56
7.5. Demon Maxwella	58
7.6. Równanie Clapeyrona	59
7.7. Zasada ekwipartycji energii cieplnej	60
7.8. Średnia droga swobodna	61
7.9. Kwantowa fizyka statystyczna	62
8. Zakończenie	63
9. Słownik terminologiczny	64
Literatura	66

Historia o tym, jak nauczono się mierzyć temperaturę, jest interesująca i niezwykła. Termometry wymyślono znacznie wcześniej niż zrozumiano, co w rzeczywistości one mierzą.

J.A. Smorodinskij [1]¹

1. Wprowadzenie

Termodynamika to dział fizyki zajmujący się: [2–18]

- prawami rządzącymi przemianami energii z jednej postaci w inną,
- kierunkami przepływu energii,
- sposobami stosowania energii do wykonywania pracy.

Przedmiotem jej zainteresowania są właściwości fizyczne układów makroskopowych (oznaczonych dalej skrótem UM), zawierających ogromną liczbę N atomów (lub cząsteczek), która jest rzędu liczby Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Dlatego też próba mikroskopowego opisu UM w ramach mechaniki Newtona jest pozbawiona praktycznego sensu².

Układ makroskopowy charakteryzuje w danej chwili czasu jego stan³, określony za pomocą parametrów termodynamicznych (zwanymi także parametrami stanu lub parametrami makroskopowymi). Parametrami stanu układu są m.in. temperatura, masa, gęstość masy, koncentracja cząsteczek, objętość, ciśnienie, ciepło właściwe, ciepło molowe, moduł sprężystości, stała dielektryczna, współczynniki: przewodnictwa cieplnego, rozszerzalności cieplnej i wiele innych.

Wszelkie **procesy termodynamiczne**, czyli zmiany parametrów stanu odbywające się w czasie, zachodzą zgodnie z zasadami termodynamiki, a także innymi, specyficznymi dla danego układu lub procesu, prawami (typu równanie stanu, równanie przemiany).

Przytoczone i dość obszernie opisane w tym opracowaniu cztery zasady termodynamiki tworzą zbiór pewników (aksjomatów), na których opiera się termodynamika klasyczna. Obserwowane właściwości termodynamiczne układów są zgodne z zasadami termodynamiki. Inne prawa rządzące zjawiskami termodynamicznymi są otrzymywane zazwyczaj na podstawie doświadczenia (rzeczywistego lub myślowego). Taki sposób podejścia do opisu właściwości układów i zjawisk termodynamicznych przyjęto nazywać **opisem fenomenologicznym**, a termodynamikę klasyczną określać mianem **termodynamiki fenomenologicznej**.

Podstawowymi pojęciami, na których jest oparta termodynamika fenomenologiczna, są: temperatura (rozdział 2), energia wewnętrzna (rozdział 3) oraz entropia (rozdział 4).

Uzasadnienie praw termodynamiki fenomenologicznej można przeprowadzić w ramach fizyki statystycznej. Szczególnie interesująca jest tutaj statystyczna interpretacja II zasady termodynamiki, o której jest mowa w rozdziale 7.

¹Liczby podane w nawiasach kwadratowych wskazują na pozycje znajdujące się w spisie literatury, zamykającym to opracowanie.

²Jednoznaczne określenie mikrostanu układu wymaga podania astronomicznie dużego zbioru liczb, zawierającego $3N_A$ danych określających położenia cząsteczek oraz $3N_A$ liczb określających ich pędy. Chcąc opisać ewolucję czasową takiego układu należałoby określić w każdej chwili czasu (tj. dla $t_0, t_1 = t_0 + \Delta t, t_2 = t_0 + 2\Delta t$, itd., gdzie Δt jest wybranym okresem czasu) zbiór $6N_A$ liczb zadający wartości wektorów położenia i pędu ($\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, i = 1, 2, \dots, N_A$) w poszczególnych chwilach czasu. Jest to zadanie przerastające możliwości obliczeniowe współczesnych komputerów. Spróbujmy oszacować jak długo trwałoby samo *czytanie* ciągu $6N_A$ liczb. W tym celu założymy, że komputer wczytuje 100 milionów liczb na sekundę (obecnie produkowane mikroprocesory firm INTEL i AMD wykonują w ciągu sekundy liczbę operacji rzędu 10^9). Policzymy, ile czasu zajmie przeczytanie $6N_A$ liczb. W ciągu roku nieprzerwanej pracy komputer wczyta około $3,1 \cdot 10^{15}$ liczb. Całe zadanie wykona po upływie około $12 \cdot 10^8$ lat, co odpowiada trzem setnym czasu życia Wszechświata! Wystarczy więc wziąć pod uwagę układ zawierający około $30N_A$ molekuł (a metr sześcienny gazu doskonałego w warunkach normalnych zawiera około $2,6 \cdot 10^{25}$ cząsteczek). Wczytanie przez komputer ciągu $2,6 \cdot 10^{25}$ liczb zajęłoby mu czas porównywalny z wiekiem Wszechświata, który jest oceniany za [19–21] na $15 \cdot 10^9$ lat, tj. $5 \cdot 10^{17} \simeq 10^{18}$ s.

³Znaczenia stosowanych tutaj podstawowych pojęć termodynamicznych są podane w słowniku terminologicznym (rozdział 9).

Energia wewnętrzna to jedno z podstawowych pojęć termodynamiki. W ramach mechaniki Newtona pojęcie energii jest rozumiane bardzo wąsko, mianowicie jako energia mechaniczna⁴. Jest to istotne, ale niepotrzebne, jak dzisiaj wiemy, ograniczenie. Kiedy młot uderza w sztabę żelaza, to ogrzewa ją i nieruchomieje. Mogłoby się więc wydawać, że energia mechaniczna młota gdzieś znika niezauważalnie i bezpowrotnie. Podobnie dwa pocierane o siebie pręty drewniane stają się cieplejsze i mogą się nawet zapalić⁵. W obu przypadkach energia mechaniczna nie znika, lecz zamienia się w inną formę zwaną **energiami cieplną** lub **energiami wewnętrzną** ciała. Jak widzimy na tych prostych przykładach, definicja energii mechanicznej wymaga uogólnienia.

Zadanie 1. Podać kilka przykładów układów termodynamicznych oraz wskazać parametry makroskopowe określające ich stany równowagi.

W dalszym ciągu wykładu przedstawimy i omówimy zasady termodynamiki (rozdziały 2–4). Szczególnie dużo uwagi poświęcimy w rozdziale 4 drugiej zasadzie termodynamiki, która odgrywa bardzo istotną rolę w procesach związanych z wymianą ciepła i ewolucją czasową układów izolowanych. Przedstawimy także fizykę wybranych układów, zjawisk i efektów termodynamicznych mających istotne znaczenie poznawcze i aplikacyjne w inżynierii materiałowej oraz dla procesów technicznych i technologicznych (rozdział 6).

⁴Jest ona sumą energii kinetycznej i potencjalnej danego ciała lub układu ciał.

⁵Prekursorem zapalek był zaostrzony koniec kołka drewnianego, który oparty o suche drewno i obracany szybko za pomocą dłoni powodował jego zapalenie się. (Ta technologia krzesania ognia jest przedmiotem filmu *Walka o ogień*, w którym nie pada żadne artykułowane słowo, chociaż człekokształtni osobnicy wydają wiele dźwięków.)

Eksperyment oznacza obserwację i pomiar. Wymaga stworzenia specjalnych warunków, zapewniających dokonanie najbardziej owocnych obserwacji i precyzyjnych pomiarów.

Leon Lederman, Dick Teresi [22].

2. Zerowa zasada termodynamiki

Opis zjawisk termodynamicznych wymaga poprawnych definicji kilku pojęć. W tym rozdziale zajmiemy się szczegółowo jednym z nich, a mianowicie **temperaturą**.

Pojęcie temperatury utożsamiamy często z naszymi osobistymi odczuciami dotyczącymi *ciepła* lub *zimna* danego obiektu, jest to jednak dość zawodne. Można się o tym przekonać w następującym doświadczeniu: Wkładamy dłonie do dwóch naczyń, wypełnionych wodą o różnych temperaturach. Następnie przenosimy je do naczynia z wodą o temperaturze pośredniej. Wtedy każda z dłoni *informuje* nas o czymś innym — cieplejsza początkowo dłoń czuje zimno, natomiast zimniejsza rejestruje ciepło. W ten sposób nasze zmysły zawodzą nas.

W celu uniknięcia tego typu problemów wprowadzamy **zerową zasadę termodynamiki**, która jest ściśle związana z pojęciem **równowagi termodynamicznej**.

Rozpatrzmy trzy obiekty (układy termodynamiczne) oznaczone jako A, B i C. Chcemy zweryfikować, czy układy te są w równowadze termodynamicznej. Dprowadzamy więc do kontaktu cieplnego obiekty A i C. Odczekujemy⁶, aż układy osiągną stan równowagi termodynamicznej i rejestrujemy (tj. mierzymy) parametry \mathcal{P}_{AC} stanu termodynamicznego układu C. Następnie doprowadzamy do kontaktu cieplnego układy B i C. Ponownie odczekujemy stosowny okres czasu i mierzymy parametry \mathcal{P}_{BC} stanu układu C. Jeśli odczyty parametrów stanów \mathcal{P}_{AC} oraz \mathcal{P}_{BC} są identyczne, to mówimy, że A i B są w równowadze cieplnej.

Podsumujemy te rozważania w postaci aksjomatu.

Zerowa zasada termodynamiki

Jeśli dwa układy A i B są w równowadze cieplnej z trzecim układem C, to są one w równowadze cieplnej ze sobą.

Układ C będziemy nazywali dalej termometrem.

Jak widzimy, zerowa zasada termodynamiki pozwala zdefiniować *operacyjnie* pojęcie **temperatury**⁷. Na podstawie tej zasady mówimy, że obiekty są w równowadze cieplnej, jeśli ich temperatury są takie same. W omówionym powyżej przykładzie $T_A = T_B = T_C$.

2.1. Jednostki temperatury — termometry

W SI jednostką temperatury jest kelwin⁸. Jeden kelwin (K) jest to $1/273,16$ część temperatury T_{pt} punktu potrójnego wody⁹.

Temperatura wyrażana w kelwinach nosi nazwę temperatury bezwzględnej.

W Polsce używamy powszechnie skali Celsjusza, w której 100°C odpowiada temperaturze wrzenia wody, a 0°C — temperaturze zamarzania wody (w warunkach normalnych). Zauważmy,

⁶W pobliżu tzw. *ciągłych* przejść fazowych czas ten może być bardzo długi, ponieważ układ zdąża bardzo wolno do stanu równowagi.

⁷W rzeczywistości stwierdza istnienie mierzalnej wielkości skalarnej, zwanej temperaturą, odnoszącej się do stanu równowagi cieplnej układów makroskopowych.

⁸Dla upamiętnienia wybitnego angielskiego fizyka Wiliama Thompsona (1824–1907), który w roku 1892 otrzymał tytuł lorda Kelvina.

⁹Jest to stan termodynamiczny, w którym współlistnieją ze sobą w równowadze trzy fazy (stany skupienia) wody: stała (lód), ciekła i gazowa (para wodna). Temu stanowi odpowiadają następujące wartości parametrów: ciśnienie $p_{pt} = 613\text{ Pa}$, temperatura w skali bezwzględnej $T_{pt} = 273,16\text{ K}$. Uwaga! W skali Celsjusza $t_{pt} = 0,01^\circ\text{C}$.

że 0°C odpowiada $273,15\text{ K}$. Przeliczanie temperatur z jednej skali na drugą określają podane niżej wzory:

$$t = T - 273,15 \quad (1)$$

lub

$$T = t + 273,15, \quad (2)$$

gdzie t — temperatura w skali Celsjusza, zaś T — temperatura bezwzględna wyrażona w kelwinach.

W krajach anglosaskich jest używana jeszcze inna skala — Fahrenheita¹⁰, na której temperatura topnienia lodu wynosi 32°F , a temperatura wrzenia wody odpowiada 212°F . Stąd otrzymujemy, że

$$t_{\text{F}} = \frac{9}{5}t + 32^\circ\text{F}$$

oraz

$$\Delta T = \Delta t = \frac{5}{9}\Delta t_{\text{F}}.$$

W charakterze układu C stosujemy termometry, które, jak mówimy, mierzą temperaturę zwaną często *temperaturą empiryczną*. Działanie termometrów opiera się na wykorzystaniu zależności od temperatury:

1. Objętości cieczy — przykładem tego jest termometr rtęciowy. Ma on ograniczony zakres stosowalności z uwagi na krzepnięcie rtęci (w temperaturze -39°C). Termometr spirytusowy zawodzi dla temperatur mniejszych od -85°C .
2. Ciśnienia gazu przy stałej objętości — na tej zasadzie działa termometr gazowy. Wykorzystywana jest liniowa zależność pomiędzy ciśnieniem i temperaturą gazu idealnego (patrz rozdział 2.2), którą obserwuje się w przemianie izochorycznej (wtedy $V = \text{const}$; rozdział 2.3). Wykres zależności $p(T)$ jest linią prostą, która przecina oś odciętych, na której odkładamy temperaturę, w punkcie, któremu **w skali bezwzględnej** przypisujemy temperaturę 0 K . W skali Celsjusza temperaturze tej przypisuje się wartość $-273,15^\circ\text{C}$.
3. Objętości gazu przy stałym ciśnieniu — jest to wykorzystywane w innego rodzaju termometrach gazowych.
4. Oporu elektrycznego przewodników prądu — zjawisko to wykorzystuje się np. w platynowym termometrze oporowym, za pomocą którego mierzyć można temperatury w zakresie od 14 K do 630 K .
5. Barwy określonych obiektów — wykorzystane jest to w pirometrach, za pomocą których mierzymy temperatury $T > 1000\text{ K}$.
6. *Elektrycznego napięcia kontaktowego*, które powstaje na złączu dwóch metali (patrz rozdział 6.4). Jest to wykorzystywane w termoparach.

Na zakończenie tego rozdziału przytaczamy temperatury charakterystyczne dla wybranych zjawisk i obiektów fizycznych (tabela 1).

Rozważania dotyczące termodynamiki czarnych dziur (rozdział 6.11) wskazują, że mogą one osiągać najmniejsze i największe ze znanych temperatur we Wszechświecie.

¹⁰Została wprowadzona przez Daniela Gabriela Fahrenheita, który eksperymentował z mieszaninami wody, lodu i soli, m.in. podczas srogiej zimy 1709 roku w Gdańsku.

Tabela 1. Temperatury charakterystyczne dla wybranych zjawisk i obiektów fizycznych we Wszechświecie

10^{12} K	temperatura Wszechświata po czasie $\Delta t = 10^{-4}$ s od Wielkiego Wybuchu temperatura wnętrza czarnych dziur (patrz rozdział 6.11)
10^{11} K	temperatura Wszechświata po czasie $\Delta t = 10^{-2}$ s od Wielkiego Wybuchu
10^{10} K	temperatura Wszechświata po czasie $\Delta t = 1$ s od Wielkiego Wybuchu
10^9 K	temperatura Wszechświata po czasie $\Delta t = 3$ min od Wielkiego Wybuchu
10^8 K	temperatura fuzji lekkich jąder (zachodzi we wnętrzu młodych gwiazd, np. we wnętrzu Słońca lub podczas wybuchu bomby termojądrowej; tego rzędu temperaturę miał Wszechświat 4 minuty po Wielkim Wybuchu)
10^7 K	temperatura wnętrza Słońca
10^6 K	temperatura korony Słońca
10^4 K	temperatura powierzchni Słońca
10^3 K	temperatura topnienia miedzi
77 K	temperatura wrzenia azotu (odpowiada to -196°C)
4 K	temperatura skraplania helu
10^{-6} K	najniższa temperatura osiągalna w warunkach laboratoryjnych

Wszystkie cząstki „materialne”, do których jesteśmy przyzwyczajeni — elektrony, protony, neutrony — są fermionami i bez zasady Pauliego nie byłoby bogactwa i różnorodności pierwiastków chemicznych i wszystkich własności otaczającego nas świata.

John Gribbin [23]

2.2. Gaz doskonały

W bardzo niskich temperaturach obserwowane zachowanie gazów rzeczywistych odbiega od zachowania gazów idealnych (doskonałych), ponieważ istotną rolę zaczynają odgrywać *efekty kwantowe* (patrz np. artykuły [24] i [25]).

W tym opracowaniu skupimy swoją uwagę na gazie idealnym złożonym z klasycznych, tj. rozróżnialnych¹¹ cząstek.

Jeśli założymy, że cząsteczki gazu

- nie oddziałują ze sobą poza krótkimi aktami zderzeń sprężystych,
- są punktami materialnymi, tzn. mają zerową objętość,

to gaz taki będziemy nazywali **gazem doskonałym** (patrz także rozdział 7.4, gdzie przedstawiamy podstawy molekularno-kinetycznej teorii gazów).

Gazy rzeczywiste spełniają te założenia przy niskich ciśnieniach (tj. małych gęstościach), kiedy to odległości między ich molekułami są dostatecznie duże. Większość gazów w warunkach normalnych może być traktowana jak gaz idealny.

Gaz idealny spełnia równanie Clapeyrona (1799–1864) (sformułowane w 1834 r.):

$$pV = nRT, \tag{3}$$

gdzie p — ciśnienie gazu, V — objętość naczynia, które wypełnia gaz, T — temperatura bezwzględna gazu, $n = m/\mu$ — liczba moli gazu o masie m i masie molowej μ , natomiast $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ — uniwersalna stała gazowa.

Równanie (3) wiąże ze sobą parametry stanu gazu p , V , T , z których tylko dwa są niezależne.

¹¹W fizyce kwantowej układów makroskopowych obowiązuje *zasada nierozróżnialności cząstek*, która prowadzi do daleko idących konsekwencji fizycznych.

Zadanie 2. W oparciu o równanie (3) uzasadnić słuszność prawa Avogadra (1776–1856): *Przy jednakowych ciśnieniach i jednakowych temperaturach jednakowe objętości różnych gazów idealnych zawierają jednakowe ilości cząsteczek.*

Mimo wszystko trudno uwierzyć, aby teleportacja¹² — dokładnie w stylu „Star Treka” — była możliwa, ale to właśnie między innymi przewiduje teoria kwantowa.

John Gribbin [26]

2.3. Przemiany gazu doskonałego

Gaz idealny jest układem, który można poddawać różnym przemianom termodynamicznym. Przypomnijmy kilka z nich.

1. **Przemiana izochoryczna**, w której $V = \text{const}$. Równanie tej przemiany (prawo Charlesa (1746–1823)) ma postać

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad (4)$$

Zadanie 3. Wyprowadzić z równania Clapeyrona (3) równanie (4).

Zadanie 4. Przedstawić graficznie równanie izochory (4) na wykresach w zmiennych: **(a)** (p, V) , **(b)** (p, T) , **(c)** (V, T) .

Zadanie 5. Uzasadnić, że w przemianie izochorycznej ciśnienie gazu jest liniową funkcją jego temperatury (na tej zależności oparta jest zasada działania termometru gazowego).

2. **Przemiana izobaryczna**, w której $p = \text{const}$, opisywana odkrytym w roku 1679 prawem Gay-Lussaca (1778–1850):

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad (5)$$

Zadanie 6. Wyprowadzić z równania Clapeyrona (3) równanie (5).

Zadanie 7. Przedstawić graficznie równanie izobary (5) na wykresach w zmiennych: **(a)** (p, V) , **(b)** (p, T) , **(c)** (V, T) .

Zadanie 8. Uzasadnić, że w przemianie izobarycznej objętość gazu jest liniową funkcją jego temperatury (na tej zależności oparta jest zasada działania termometru gazowego).

3. **Przemiana izotermiczna**, w której $T = \text{const}$. Jej równanie (odkryte w 1662 roku prawo Boyle’a (1627–1691)–Mariotte’a (1627–1691)) ma postać

$$pV = \text{const.} \quad (6)$$

Zadanie 9. Wyprowadzić z równania Clapeyrona (3) równanie (6).

Zadanie 10. Przedstawić graficznie równanie izotermy (6) na wykresach w zmiennych: **(a)** (p, V) , **(b)** (p, T) , **(c)** (V, T) .

4. **Przemiana adiabatyczna**, której podlega gaz doskonały, całkowicie izolowany cieplnie (tzw. osłoną adiabatyczną) od otoczenia. Równanie adiabaty ma postać

$$pV^\kappa = \text{const}, \quad (7)$$

gdzie $\kappa > 1$ jest stałym bezwymiarowym parametrem, zależnym od rodzaju gazu, zwanym **wykładnikiem adiabaty**.

¹²Teleportacji jest poświęcony artykuł [27].

Zadanie 11. Przedstawić graficznie równanie adiabaty (7) na wykresach w zmiennych: **(a)** (p, V) , **(b)** (p, T) , **(c)** (V, T) .

W termodynamice technicznej [15] rozpatruje się inne przemiany, które mają duże znaczenie w procesach technologicznych, jakim poddawane są gazy rzeczywiste. Rozważa się m.in. **przemiany politropowe**, w których wielkością stałą jest iloczyn

$$pV^\alpha = \text{const}, \quad (8)$$

gdzie $\alpha = \text{const}$ jest **wykładnikiem politropy**. Jak widzimy, do tej klasy należą przemiany: izobaryczna ($\alpha = 0$), izotermiczna ($\alpha = 1$) oraz adiabatyczna ($\alpha = \kappa$).

Wodny roztwór C₂H₅OH jest od tysięcy lat ulubioną substancją wielu badaczy. Stężone roztwory, takie jak szkocka whisky, są badane głównie przez kadrę profesorską, my natomiast zajmujemy się tylko roztworami słabymi (takimi, jak na przykład piwo).

Dietrich Stauffer, H. Eugene Stanley [28].

3. Pierwsza zasada termodynamiki

Do połowy XIX wieku nauka o cieple (oparta na teorii nieistniejącego fluidu zwanego ciepłikiem) i mechanika były różnymi dziedzinami fizyki, nie mającymi ze sobą wiele wspólnego. Eksperymenty wykonane przez Jamesa Joule'a (1818–1889) pokazały, że energia może być dostarczana układowi termodynamicznemu (lub przezeń oddawana) na dwa sposoby. Jednym z nich jest dostarczenie układowi energii cieplnej (lub oddanie ciepła). Drugi zaś polega na wykonaniu nad układem pracy (lub wykonaniu pracy przez układ). Zmusiło to fizyków i inżynierów do uogólnienia ówczesnego pojmowania energii w taki sposób, aby nowe znaczenie obejmowało także energię cieplną.

W tym rozdziale skupimy naszą uwagę na pojęciach energii wewnętrznej, ciepła i pracy. Sformułujemy I zasadę termodynamiki, która jest zasadą zachowania energii uogólnioną na zjawiska termodynamiczne. Przenalizujemy przemiany gazu doskonałego jako procesy, którym towarzyszy wykonywanie pracy, wymiana ciepła z otoczeniem oraz zmiany energii wewnętrznej.

Gdy w roku 1905 Einstein przedstawił równanie $E = mc^2$, początkowo całkowicie je zignorowano. Wynik ten po prostu nie pasował do niczyich badań. [...]

W 1905 roku, gdy Einstein wyprowadził swoje równanie, był tak odizolowany od społeczności uczonych, że w jego podstawowej pracy o szczególnej teorii względności nie ma w ogóle przypisów. W nauce jest to coś niezwykłego.

David Bodanis [29]

3.1. Energia wewnętrzna układu termodynamicznego

Energia wewnętrzna układu termodynamicznego to całkowita energia układu (jego cząsteczek oraz ich wzajemnego oddziaływania), którą posiada on w warunkach równowagi termodynamicznej. Przyjmujemy, że układ termodynamiczny jest nieruchomy i nie wykonuje ruchu obrotowego. Innymi słowy, tak zdefiniowaną energię wewnętrzną mierzymy w układzie odniesienia, którego początek umieszczamy w środku masy układu termodynamicznego i o którym dodatkowo zakładamy, że nie obraca się. Do energii wewnętrznej układu nie zaliczamy jego energii potencjalnej w polu zewnętrznej siły zachowawczej.

Wkład do energii wewnętrznej wnoszą:

- energia ruchu postępowego cząsteczek (np. ruchu cieplnego),
- energia ruchu obrotowego cząsteczek,
- energia ruchu drgającego cząsteczek (np. energia ruchu drgającego atomów wokół położeń równowagi w wieloatomowych cząsteczkach),
- energia oddziaływań międzycząsteczkowych
- energia wiązań chemicznych,
- energia jądrowa, czyli energia wiązania protonów i neutronów w jądrach atomowych.

Pod pojęciem energii cieplnej układu termodynamicznego (ciała) rozumie się tę część energii wewnętrznej, która ulega zmianie, gdy zmienia się temperatura rozpatrywanego układu lub nad układem jest wykonywana praca.

Jeśli więc ani energia jądrowa, ani chemiczna nie jest uwalniana w rozpatrywanym procesie termodynamicznym, to pod pojęciem energii wewnętrznej układu termodynamicznego w stanie równowagi będziemy rozumieli wielkość U , którą zadaje relacja

$$U = E_{\text{całk}} - E_{\text{kin}}^{(\text{śr})} - E_{\text{kin}}^{(\text{obr})} - E_{\text{pot}}, \quad (9)$$

gdzie $E_{\text{kin}}^{(\text{śr})}$ — energia kinetyczna ruchu postępowego środka masy, $E_{\text{kin}}^{(\text{obr})}$ — energia kinetyczna ruchu obrotowego układu, E_{pot} — energia potencjalna układu termodynamicznego w polu sił zachowawczych. Jak widzimy, wkłady do U dają trzy pierwsze rodzaje energii z wymienionych powyżej¹³.

Energia wewnętrzna U jest przekazywana z jednego do drugiego układu między innymi wtedy, gdy ich temperatury są różne. Ilość przenoszona wówczas energia wewnętrzna nazywamy **ciepłem**. Z tego powodu często energia wewnętrzna nazywana bywa potocznie ciepłem¹⁴.

Zauważmy, że energię wewnętrzną U można zmieniać, wykonując pracę nad układem termodynamicznym. Miarą tej zmiany jest ilość pracy wykonanej nad układem. To, że można przekazywać energię wewnętrzną nie tylko za pomocą wymiany ciepła, widać na prostym przykładzie. Jeśli sprężamy gaz, to wykonujemy nad nim pracę, a jego temperatura rośnie (jak gdybyśmy go ogrzewali). Wzrasta więc także jego energia wewnętrzna, mimo że nie przekazaliśmy mu żadnego ciepła.

Jak widzimy, energię wewnętrzną gazu można zmienić na dwa sposoby: wykonując nad nim pracę lub ogrzewając go. W tym kontekście możemy stwierdzić, że wykonanie pracy i przepływ ciepła są dwoma różnymi **sposobami przekazu** energii wewnętrznej U .

Ciepło i praca są ze sobą powiązane. Doświadczalnie ustalono wartość mechanicznego równoważnika ciepła

$$\mathcal{A} = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{cal}}, \quad 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

oraz cieplny równoważnik pracy

$$\frac{1}{\mathcal{A}} = 0,239 \frac{\text{cal}}{\text{J}}, \quad 1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal},$$

gdzie 1 cal (kaloria) jest ilością ciepła, którą należy dostarczyć jednemu gramowi wody, aby jego temperatura wzrosła od 14,5°C do 15,5°C.

¹³W tym kontekście należy zauważyć, że w niniejszym opracowaniu nie zajmujemy się termodynamiką elektronów atomowych, w których wykorzystuje się energię rozszczepienia jąder ciężkich. U podstaw fizycznych działań tych elektronów leży najsłynniejsze i jedno z najkrótszych równań fizyki XX wieku [29], a mianowicie $E = mc^2$.

¹⁴Znaczenie słowa *ciepło* zależy więc od kontekstu, w jakim jest ono używane.

Następny wiek przyniesie rewolucję znacznie bardziej brzemionną w skutki: zakończy się okres odsłaniania tajemnic Natury, a rozpocznie epoka władania Przyrodą.

Michio Kaku [30]

3.2. Sformułowanie I zasady termodynamiki

Po tych wstępnych stwierdzeniach sformułujemy obecnie treść I zasady termodynamiki.

I zasada termodynamiki

W izolowanym układzie termodynamicznym istnieje funkcja stanu U , zwana energią wewnętrzną. Zmiana energii wewnętrznej ΔU układu termodynamicznego jest równa

$$\Delta U = Q - W, \quad (10)$$

gdzie W jest pracą wykonaną przez układ i Q jest ciepłem dostarczonemu układowi.

Pierwszą zasadę termodynamiki możemy przepisać w postaci

$$Q = \Delta U + W, \quad (11)$$

którą odczytujemy w następujący sposób¹⁵: **Dostarczone układowi termodynamicznemu ciepło w ilości Q jest równe sumie pracy W wykonanej przez układ i zmianie ΔU jego energii wewnętrznej.**

Pokazuje się, że energia wewnętrzna U jest **funkcją stanu**. Oznacza to, że wartość różnicy energii wewnętrznej ΔU w dwóch różnych stanach układu zależy jedynie od wartości parametrów termodynamicznych układu w tych stanach, tj.

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$$

i nie zależy od drogi, po której układ przechodził od stanu A do stanu B. Innymi słowy, przeprowadzając układ od stanu A do stanu B w dowolny sposób (tj. po różnych dopuszczalnych termodynamicznie drogach) i wyznaczając za każdym razem różnicę $\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A$ **otrzymamy zawsze tę samą wartość.**

Dla nieskończenie małej *kwazistacjonarnej* (*kwazirównowagowej*)¹⁶ zmiany stanu układu termodynamicznego, I zasadę termodynamiki możemy zapisać w postaci

$$\delta Q = dU + \delta W,$$

gdzie δQ i δW są elementarną zmianą ciepła i elementarną pracą, które nie są różniczkami zupełnymi, tj. ich wartości zależą od rodzaju przemiany termodynamicznej. Z uwagi na to, ciepło i praca nie są funkcjami stanu. Dla podkreślenia tego używamy symboli δQ i δW .

Dla skończonej przemiany termodynamicznej, na którą składa się ciąg nieskończenie małych kwazistacjonarnych przemian, mamy

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B \delta W, \quad Q_{A \rightarrow B} = \int_A^B \delta Q.$$

Wyznamy obecnie wartość pracy $W_{A \rightarrow B}$. Pokażemy, że jest ona równa $p\Delta V_{A \rightarrow B}$, gdzie $\Delta V_{A \rightarrow B}$ jest zmianą objętości układu, przy przejściu od stanu A do stanu B.

Niech objętość układu w stanie A będzie równa V_A i niech otoczenie działa na układ ciśnieniem p . Na fragment dS_i powierzchni działa siła równa $p dS_i$. Niech dh_i oznacza przesunięcie i -tego fragmentu powierzchni pod wpływem siły $p dS_i$. Wartość pracy wykonanej przez układ wynosi więc

$$\sum_{i=1}^N (p dS_i) dh_i = p \sum_{i=1}^N dS_i dh_i = p(V_B - V_A), \quad (12)$$

¹⁵Jeszcze inne (popularno-naukowe) sformułowanie I zasady termodynamiki przedstawia się następująco: nie istnieje perpetuum mobile pierwszego rodzaju (tzw. wieczny silnik pierwszego rodzaju), to jest urządzenie, które wykonywałoby pracę większą od ilości dostarczonej mu energii.

¹⁶Patrz słownik terminologiczny

gdzie V_B jest objętością układu w stanie B.

Dla nieskończenie małych zmian stanu

$$\delta W = p dV,$$

a dla skończonych przemian mamy

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B p dV.$$

Zadanie 12. zilustrować ostatni wynik na wykresie w zmiennych (p, V) .

Jak widzimy, praca wykonana nad gazem (lub przez gaz, zależnie od kierunku przemiany) jest równa powierzchni zawartej pod wykresem przemiany w zmiennych (p, V) .

W dalszym ciągu wykładu będą nam potrzebne definicje dodatkowych wielkości, które podajemy poniżej.

Pojemnością cieplną C dowolnego układu termodynamicznego nazywamy wielkość

$$C := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{\delta T}, \quad (13)$$

gdzie ΔQ jest ilością ciepła dostarczoną do układu, zaś ΔT jest zmianą jego temperatury.

Molową pojemnością cieplną \mathcal{C} nazywamy wielkość

$$\mathcal{C} := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_\mu}{\Delta T} = \frac{\delta Q_\mu}{\delta T}, \quad (14)$$

gdzie ΔQ_μ jest ilością ciepła dostarczoną do układu zawierającego 1 mol cząstek, zaś ΔT jest zmianą jego temperatury.

Ciepłem właściwym będziemy nazywali wielkość

$$c := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_{m_0}}{\Delta T} = \frac{\delta Q_{m_0}}{\delta T}, \quad (15)$$

gdzie ΔQ_{m_0} jest ilością ciepła dostarczoną jednostce masy układu $m_0 = 1 \text{ kg}$, zaś ΔT_{m_0} jest zmianą jego temperatury.

Z ostatniej definicji wynika, że całkowita ilość ciepła potrzebna do podniesienia temperatury układu od T_A do T_B jest równa

$$Q_{A \rightarrow B} = mc(T_B - T_A) = mc(t_B - t_A). \quad (16)$$

Zadanie 13. Uzasadnić słuszność ostatniej równości w wyrażeniu (16).

Zadanie 14. Uzasadnić równość $\mathcal{C} = \mu c$.

Równanie (16) jest podstawą **kalorymetrii**, gdzie rozpatruje się procesy wymiany energii wewnętrznej pod postacią ciepła pomiędzy różnymi układami termodynamicznymi. Istotną rolę odgrywać może wówczas także **ciepło ukryte**, z którym mamy do czynienia podczas zmian stanów skupienia materii zachodzących w układzie termodynamicznym.

Ciepłem przemiany fazowej nazywamy wielkość

$$\ell = \lim_{\Delta m \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_m}{\Delta m} = \frac{\delta Q_m}{\delta m},$$

gdzie ΔQ_m jest ilością ciepła dostarczoną ilości masy m układu.

Przykładowo, podgrzewanie lodu o temperaturze 0°C nie zmienia jego temperatury, podobnie zmiany temperatury nie wywołuje podgrzewanie gotującej się wody. W trakcie zmiany stanów skupienia ciała jego temperatura nie ulega zmianie, aby jednak tego rodzaju proces termodynamiczny biegł, musimy dostarczać energii. Tę ilość energii nazywamy ciepłem ukrytym.

O kalorymetrii nie będziemy tutaj szerzej mówić.

Za pomocą pojemności cieplnej (13) możemy zapisać ilość ciepła wymienionego przez dany układ termodynamiczny z otoczeniem w następujący sposób:

$$\delta Q = C \delta T,$$

a I zasadę termodynamiki jako

$$\delta Q = C dT = dU + p dV;$$

w ostatniej równości zastąpiono symbole δV i δT różniczkami dV i dT , ponieważ w dalszych rozważaniach objętość i temperatura będą dwoma niezależnymi parametrami stanu, których zmiany determinuje uprzednio określony typ przemiany termodynamicznej.

Zadanie 15. Człowiek spożył obiad o wartości kalorycznej $2 \cdot 10^3$ kalorii żywniowych (jedna kaloria żywniowa jest równa 1 kcal cieplnej). Następnie zapragnął *zrzucić* owe kalorie za pomocą podnoszenia 50-kilogramowego ciężarka. Ile razy powinien podnieść wspomniany ciężarek na wysokość 2 m, aby spalić owe kalorie? (Odp.: około 8500 razy. Wydaje się więc, że lepszym sposobem odchudzania się jest... mniej jeść. Wielu z nas tego już tyle razy próbowało!)

Zadanie 16. Kowboj wystrzelił srebrną 2-gramową kulę w ścianę *saloonu*. Przyjmując, że prędkość kuli w momencie uderzenia o ścianę była równa 200 m/s, oszacować, o ile wzrośnie temperatura kuli. Przyjąć, że ciepło właściwe srebra jest równe $234 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. (Odp.: około 85°C .)

Zadanie 17. Jaką ilość pary wodnej o temperaturze 130°C należy użyć w celu ogrzania 200 g wody od temperatury 20°C do 50°C ? Ciepło właściwe pary wodnej $2,01 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, ciepło skraplania $2,26 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}$, ciepło właściwe wody $4,19 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. (Odp.: około 11 g.)

Zwalisty, rubaszny Nowozelandczyk z sumiastym wąsem i donośnym, huczącym głosem był ogólnie znany z głębokiej wiary, że przeklinanie bardzo pomaga przy wykonywaniu doświadczeń, a biorąc pod uwagę ich wyniki, niewykluczone, że miał rację. Pod tym względem Rutherford był uczniem Marka Twaina, który powiedział kiedyś: „W chwili napięcia przekleństwo przynosi ulgę, której nie potrafi dać nawet modlitwa”.

Richard Brennan [31]

3.3. Praca i ciepło w przemianach gazu doskonałego

Zajmiemy się obecnie *izoprocesami*, jakimi podlega gaz doskonały (patrz także rozdział 2.2), i określimy wartości pracy oraz ciepła w poszczególnych przemianach. Przyjmujemy założenie, że wszystkie rozpatrywane procesy są odwracalne i kwazistacjonarne.

3.3.1. Przemiana izochoryczna

W tej przemianie pojemność cieplna n moli gazu doskonałego wynosi¹⁷

$$nC_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=\text{const}},$$

a praca δW jest równa zeru. (Dlaczego?)

Zatem z I zasady termodynamiki

$$dU = nC_V dT \quad \Rightarrow \quad U(T) = nC_V T + \text{const}, \quad (17)$$

gdzie założono, że C_V nie zależy od temperatury.

Okazuje się, że otrzymana tutaj formuła opisuje poprawnie zależność energii wewnętrznej gazu doskonałego od temperatury (niezależnie od typu przemiany termodynamicznej, której go poddajemy).

Zatem całkowita zmiana energii wewnętrznej w dowolnej przemianie gazu doskonałego wynosi

$$\int_A^B dU_{V=\text{const}} = nC_V (T_B - T_A)$$

¹⁷W dalszym ciągu symbole C_V oraz C_p będą oznaczały odpowiednio ciepło molowe przy stałej objętości oraz pod stałym ciśnieniem.

i jest równa ilości wymienionego w rozpatrywanej przemianie ciepła

$$\int_A^B \delta Q_{V=\text{const}} = nC_V(T_B - T_A),$$

zaś wykonana praca to

$$\int_A^B \delta W_{V=\text{const}} = 0.$$

3.3.2. Przemiana izobaryczna

W tej przemianie pojemność cieplna n moli gazu doskonałego wynosi

$$nC_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p=\text{const}},$$

a praca $\delta W = p dV$. Z I zasady termodynamiki

$$nC_p dT = dU + p dV = nC_V dT + p dV.$$

Ponieważ $p dV = nR dT$ (dlaczego?), to

$$nC_p dT - nC_V dT = nR dT,$$

co prowadzi do **wzoru Mayera** (1814–1878)

$$C_p - C_V = R. \tag{18}$$

Ilość wymienionego w tej przemianie ciepła wynosi

$$\int_A^B \delta Q_{p=\text{const}} = nC_p(T_B - T_A),$$

wykonana praca

$$\int_A^B \delta W_{p=\text{const}} = \int_A^B p dV = p(V_B - V_A),$$

a całkowita zmiana energii wewnętrznej

$$\int_A^B dU_{p=\text{const}} = nC_V(T_B - T_A).$$

3.3.3. Przemiana izotermiczna

Temperatura gazu pozostaje stała, zatem

$$\int_A^B dU_{T=\text{const}} = 0,$$

tj. w tej przemianie $U = \text{const}$.

Zadanie 18. Uzasadnić ostatnią równość.

Z I zasady termodynamiki wynika więc, że

$$\delta W_{T=\text{const}} = \delta Q_{T=\text{const}}.$$

Policzmy wartość pracy w przemianie izotermicznej:

$$W_{T=\text{const}} = \int_A^B p dV = \text{const} \cdot \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = \text{const} \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}, \tag{19}$$

gdzie $\text{const} = nRT$, co wynika z równania Clapeyrona (3).

Zadanie 19. Uzasadnić ostatnią równość.

Całkowita ilość ciepła $Q_{T=\text{const}}$ wymienionego w tej przemianie wynosi

$$Q_{T=\text{const}} = W_{T=\text{const}}. \tag{20}$$

Na przykładzie tej przemiany możemy zrozumieć bliżej pojęcie przemiany kwazistacjonarnej. Gdybyśmy zbyt szybko poruszali tłokiem, pod którym znajduje się gaz, to ciśnienie wywierane przez gaz byłoby nieco mniejsze od ciśnienia wynikającego z równania izotermi. Zatem wykonana przez gaz praca byłaby mniejsza od pracy gazu wykonanej w warunkach równowagowych,

kiedy to rozprężanie zachodzi powoli, co pozwala na wyrównywanie się temperatury gazu. Sprężanie gazu (od stanu końcowego) wymagać będzie włożenia większej ilości pracy. Oznacza to, że proces szybkiego rozprężania nie jest odwracalny.

3.3.4. Przemiana adiabatyczna

W tej przemianie układ jest izolowany cieplnie od otoczenia. Tak więc z I zasady termodynamiki otrzymujemy

$$nC_V dT = -p dV,$$

zaś z równania gazu doskonałego

$$p dV + V dp = nR dT = -\frac{pR dV}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V} p dV = -(\kappa - 1)p dV,$$

gdzie $\kappa = C_p/C_V$. Zatem

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0,$$

z którego to równania, po scałkowaniu, otrzymujemy

$$\ln p + \kappa \ln V = \text{const.}$$

Ostatecznie więc

$$pV^\kappa = \text{const.}$$

Zadanie 20. Pokazać, że w zmiennych (p, T) równanie ma postać $Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{const.}$

Pokażemy teraz, że energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy od jego temperatury i zależność ta ma postać (patrz również wzór (17))

$$U(T) = nC_V T + \text{const.} \quad (21)$$

Obliczymy wielkość W_∞ określającą pracę, jaką trzeba wykonać, aby rozprężyć gaz od objętości $V > 0$ do $V_k = \infty$.

$$W_\infty := U = \int_V^\infty p(V) dV = \int_V^\infty \frac{\text{const}}{V^\kappa} dV = \text{const} \cdot \frac{V^{1-\kappa}}{\kappa - 1}. \quad (22)$$

Z uwagi na to, że $\text{const} = pV^\kappa$, mamy

$$U(T) = \frac{pV^\kappa}{\kappa - 1} V^{1-\kappa} = \frac{pV}{\kappa - 1} = \frac{nRT}{\kappa - 1} = nC_V T.$$

Zadanie 21. Wyprowadzić ostatni wzór.

Jak widzimy, **energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy jedynie od jego temperatury.**

Wartość wymienionego z otoczeniem ciepła Q_{ad} w tej przemianie jest oczywiście równa zeru.

Obliczymy jeszcze wartość pracy wykonanej w omawianej przemianie. Z uwagi na równość (22) mamy

$$\begin{aligned} W_{\text{ad}} = W_{A \rightarrow B} &= - \int_{V_A}^{V_B} p dV = \text{const} \cdot \left(-\frac{1}{\kappa - 1} V_B^{1-\kappa} + \frac{1}{\kappa - 1} V_A^{1-\kappa} \right) = \\ &= \frac{\text{const}}{\kappa - 1} \left(V_A^{1-\kappa} - V_B^{1-\kappa} \right), \end{aligned}$$

ale $\text{const} = p_A V_A^\kappa = p_B V_B^\kappa$, więc

$$W_{\text{ad}} = \frac{p_A V_A}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1-\kappa} \right] = -\Delta U = -nC_V (T_B - T_A). \quad (23)$$

Zadanie 22. Wyprowadzić równanie (23).

Zadanie 23. Pokazać, że w przemianie adiabatycznej

$$W_{\text{ad}} = W_{A \rightarrow B} = \frac{nRT_A}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right].$$

Każdy, kto przez dłuższy czas korzysta z biurka lub jakiegokolwiek pomieszczenia, zauważy, że po jakimś czasie zawsze wkrada się tam bałagan. Ogólnie rzecz biorąc, przyrodę charakteryzuje taka sama tendencja do przechodzenia od początkowego stanu uporządkowania do końcowego stanu bałaganu. Dlatego też musimy znaleźć wielkość, która stanowiłaby miarę tego bałaganu (nieporządku) i wielkość ta jest zwana entropią.

Dietrich Stauffer, H. Eugene Stanley [28]

4. Druga zasada termodynamiki

Pierwsza zasada termodynamiki jest zasadą zachowania energii uogólnioną na przepływ (pod postacią ciepła lub pracy) energii wewnętrznej pomiędzy danym układem termodynamicznym i otoczeniem. Nie dokonuje ona żadnego istotnego rozróżnienia między ciepłem i pracą. Mówi jedynie, że wzrost energii wewnętrznej układu może nastąpić poprzez przekazanie układowi ciepła albo poprzez wykonanie nad układem pracy.

Jednakże w przyrodzie istnieje zasadnicza różnica pomiędzy pracą i ciepłem, która nie znajduje swojego odzwierciedlenia w I zasadzie termodynamiki. Okazuje się, że tylko pewne procesy termodynamiczne, przebiegające zgodnie z I zasadą termodynamiki, są realizowane w rzeczywistości.

4.1. Procesy odwracalne i nieodwracalne

II zasada termodynamiki określa, jakie procesy naturalne mogą mieć miejsce, a jakie nie. Poniżej podajemy przykłady procesów termodynamicznych, które są zgodne z I zasadą i przebiegają także w zgodzie z II zasadą termodynamiki.

1. Po doprowadzeniu do kontaktu cieplnego dwóch ciał o różnych temperaturach, ciepło zawsze przepływa od ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej temperaturze. Nigdy nie obserwujemy procesu przeciwnego do opisanego, ponieważ byłby on sprzeczny z II zasadą termodynamiki (choć zgodny z I zasadą).
2. Gumowa (lub stalowa) kulka opuszczona na twardą powierzchnię odbija się od niej kilkakrotnie i ostatecznie nieruchomieje. Nigdy nie obserwujemy procesu odwrotnego, w którym początkowo spoczywająca na powierzchni kulka nagle zaczyna samoistnie (bez żadnej ingerencji z zewnątrz) podskakiwać nad powierzchnię.
3. Wykonujące drgania wahadło zatrzymuje się w stanie równowagi po dostatecznie długim okresie czasu. Energia kinetyczna wahadła zamienia się na energię cieplną ruchu cząsteczek ośrodka. Nigdy nie obserwujemy sytuacji odwrotnej, tj. zamiany energii cieplnej na kinetyczną, co — jak zobaczymy — byłoby sprzeczne z II zasadą termodynamiki chociaż nie naruszałoby zasady zachowania energii.

Przytoczone tutaj przykłady ilustrują tzw. *procesy nieodwracalne*, tj. procesy termodynamiczne, które w warunkach naturalnych¹⁸ przebiegają tylko w jednym kierunku. Żaden z nieodwracalnych procesów nie może być samoistnie odwrócony w czasie. Gdyby tak było, przeczyłoby to właśnie jednemu z podstawowych praw termodynamiki, tj. II zasadzie.

Dla nauk technicznych najistotniejszą konsekwencją teź zasady są ograniczenia nakładane na obserwowane wartości współczynnika sprawności silnika cieplnego. Uprowadzając nieco tok naszego wykładu, możemy stwierdzić, że zgodnie z II zasadą termodynamiki nie jest możliwe skonstruowanie silnika cieplnego zamieniającego całkowicie w sposób ciągły energię cieplną na

¹⁸Takie procesy nazywamy samoistnymi.

inne formy energii w procesie cyklicznym¹⁹. Ma to daleko idące konsekwencje z punktu widzenia problemu źródeł energii, która jest niezbędna dla funkcjonowania cywilizacji ziemskiej. Dlatego poniżej zamieszczamy obszerną dygresję dotycząca tego zagadnienia.

Podstawowym źródłem energii cieplnej dla Ziemi jest Słońce²⁰. Energia słoneczna idzie głównie na: [4]

- podtrzymanie średniej temperatury biosfery²¹;
- podtrzymywaniu krążeniu wody (ta część energii słonecznej przekształca się w energię potencjalną wód rzek, wykorzystywaną następnie w elektrowniach wodnych);
- energię wiatrów (tę energię wykorzystujemy coraz efektywniej do napędzania ekologicznych elektrowni wiatrowych, których ilość szybko rośnie);
- energię fotosyntezy (wynikiem tego procesu są pokłady węgla kamiennego i brunatnego, gazu ziemnego i ropy naftowej, a także cała energia konsumowana przez ludzi pod postacią żywności).

Ziemskie zasoby energii można podzielić na dwie duże grupy:

1. Zasoby energii makroskopowo uporządkowanej — jej źródłem jest energia wiatrów, wód, przypływów i odpływów mórz, wybuchów wulkanów. Zasoby tej samoregenerującej się energii wykorzystujemy w bardzo małym stopniu (około 10^{-4} części). Termin *energia makroskopowo uporządkowana* oznacza, że cząstki danego układu poruszają się w pełni określony (zeterminowany) i uporządkowany sposób. Przykładowo, energia kinetyczna ciała stałego poruszającego się ze stałą prędkością jest energią uporządkowaną, ponieważ wszystkie punkty ciała poruszają się z taką samą prędkością. Energia kinetyczna ruchu obrotowego ciała obracającego się ze stałą prędkością kątową wokół ustalonej osi jest także przykładem energii uporządkowanej.
2. Zasoby energii makroskopowo nieuporządkowanej — zmagazynowane w ruchu termicznym molekuł biosfery oraz pod postacią wewnątrzcząsteczkowej energii chemicznej oraz jądrowej. Tutaj należy wskazać ogromne ilości energii chemicznej zgromadzonej w paliwach naturalnych (węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny, wodzian metanu²²).

* * *

Około 80% produkowanej na Ziemi energii jest otrzymywanej na drodze chemicznej w wyniku spalania paliw naturalnych. Efektywność takich procesów spalania, mierzona w ilości ułamka energii cieplnej wykorzystywanej do wykonywania pracy, jest stosunkowo niewielka, rzędu 10%–40%.

Zdecydowana większość energii powstającej podczas spalania paliw naturalnych zamienia się w energię bezładnego ruchu cieplnego (energię nieuporządkowaną) cząsteczek paliwa i otoczenia. Wydawać by się mogło, że to nic nie szkodzi — przecież obowiązuje zasada zachowania energii! Procesy spalania powodują jedynie przekształcenie się energii chemicznej w energię cieplną. Można by sądzić, że wyczerpanie się zasobów paliw naturalnych nie jest dla naszej cywilizacji zbyt groźne. Wszak spalając paliwa nie tracimy nic a nic na całkowitej energii, ponieważ jej ilość pozostaje taka sama zgodnie z zasadą zachowania energii. Byłoby tak pod jednym warunkiem, mianowicie że **potrafilibyśmy przekształcać bez żadnych ograniczeń**

¹⁹Jest to sformułowanie II zasady termodynamiki, mówiące o nieistnieniu **perpetuum mobile drugiego rodzaju**.

²⁰Rocznie do powierzchni Ziemi dociera ze Słońca około $3,0 \cdot 10^{24}$ J energii, głównie w postaci promieniowania widzialnego. Mniej więcej tyle samo Ziemia traci w wyniku promieniowania podczerwonego.

²¹Gdyby nie stały dopływ energii słonecznej, Ziemia ostygłaby do temperatury bliskiej zera absolutnego na skutek promieniowania cieplnego.

²²W ostatnich latach odkryto na dnie oceanów ogromne ilości tego surowca, szacowane na 10 bilionów ton. Artykuł [32] omawia ryzyko związane z możliwością wystąpienia kolejnego kryzysu paliwowego.

energii ruchu cieplnego cząsteczek na pracę mechaniczną. Nie istniałby wówczas problem wyczerpywania się paliw naturalnych²³, ponieważ potrzebną energię moglibyśmy czerpać, praktycznie bez ograniczeń, z wód mórz i oceanów²⁴. Można stosunkowo łatwo oszacować, że energia, jaką można byłoby uzyskać z oceanów po obniżeniu ich temperatury o $0,1^\circ\text{C}$, przerażałaby znane obecnie zasoby energii zgromadzonej w paliwach naturalnych.

Czy wobec tego nasze obawy związane z wyczerpywaniem się naturalnych źródeł energii są uzasadnione? Czy powinniśmy znaleźć w najbliższym czasie nowe źródła energii²⁵? Czy nie byłoby taniej i prościej skonstruować silnik cieplny wykorzystujący ogromne i odnawialne zasoby energii wewnętrznej zgromadzonej w wodach mórz i oceanów?

Ciepło zamieniane może być na pracę w urządzeniach zwanych **maszynami (silnikami cieplnymi)**. Szczegółowa analiza działania takich maszyn doprowadziła do bardzo interesujących wniosków. Jeden z nich pochodzi od lorda Kelvina i jest następujący²⁶:

Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem byłaby zamiana na pracę ciepła pobranego z jednego zbiornika energii wewnętrznej o jednakowej wszędzie temperaturze.

Dygresja. Uzasadnimy to stwierdzenie, rozpatrując silnik cieplny z gazem idealnym jako czynnikiem roboczym.

Gdyby jako silnik cieplny potraktować izolowany cieplnie gaz idealny zamknięty pod tłokiem, to układ taki może wykonać pracę w każdym procesie rozprężania, a jej ilość byłaby równa

$$\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

i mogłaby być przekształcona na energię uporządkowaną makroskopowo, np. na zwiększenie energii potencjalnej danego ciała w polu grawitacyjnym (podniesienie go na pewną wysokość). Jednakże zasoby tej energii są niewielkie. Jeden mol gazu doskonałego w temperaturze 300 K ma energię cieplną rzędu $3,0 \cdot 10^3\text{ J}$. Jakkolwiek dużo wzięlibyśmy gazu doskonałego²⁷, zasoby energii cieplnej w nim zgromadzone zostałyby dość szybko wyczerpane. Wtedy stanęlibyśmy przed problemem regeneracji tego źródła energii albo znalezienia innego. Korzystając ze zbiornika z gazem jako układu zamieniającego ciepło na pracę i chcąc zapobiec zmniejszaniu się temperatury gazu moglibyśmy doprowadzić nasz układ do kontaktu cieplnego z ogromnym zbiornikiem np. wody, którego temperatura byłaby stała w czasie. Taki układ będziemy dalej nazywali **termostatem**. Rozprężanie gazu byłoby przemianą izotermiczną. Wtedy energia wewnętrzna gazu nie zmieniałaby się, ponieważ $T = \text{const}$ i pobrane z termostatu ciepło byłoby zamieniane całkowicie na pracę. Ilość tej pracy byłaby równa (patrz wzór (19))

$$nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_A}{p_B} \right).$$

Biorąc teraz dostatecznie dużą wartość stosunku V_B/V_A (lub p_A/p_B) moglibyśmy, jak się wydaje, uzyskać dowolnie dużą ilość pracy. Praktyczne zastosowanie takiego pomysłu napotyka jednak na poważne trudności:

1. Na powierzchni Ziemi gaz możemy rozprężać od p_A tylko do ciśnienia atmosferycznego $p_B = p_{\text{atm}} > 0$, tj. nie do zera. Ponadto, aby rozprężyć gaz, musimy najpierw go sprężyć do ciśnienia $p_A > p_{\text{atm}}$. Jeśli sprężymy go izotermicznie, to włożymy w ten proces pracę taką samą, jaką uzyskujemy w procesie izotermicznego rozprężania, zatem całkowity bilans energetyczny jest co najmniej **równy zeru**. Trudność tę moglibyśmy obejść, gdybyśmy dysponowali układem o temperaturze wyższej od otoczenia (zwanym dalej **grzejnicą**).

²³Świat taki byłby zupełnie odmienny od obserwowanego.

²⁴W takim świecie ogromne znaczenie miałyby dostęp danego państwa do wybrzeża morskiego.

²⁵Takim źródłem może być kontrolowana reakcja fuzji lekkich jąder. Prace nad nią trwają.

²⁶Jest to najstarsze sformułowanie II zasady termodynamiki.

²⁷Ogromne wymiary zbiornika stanowiłyby znaczne utrudnienie w wykorzystywaniu jego zasobów energii.

Po skontaktowaniu naszego gazu z grzejnicą, gaz idealny osiągnie ciśnienie wyższe od atmosferycznego. Następnie rozprężając się do ciśnienia atmosferycznego wykona użyteczną pracę. Tutaj jednak napotykamy na kolejną znacznie poważniejszą trudność.

2. Po rozprężeniu się **gaz traci całkowicie zdolność do wykonywania użytecznej pracy**. W celu przywrócenia mu tej zdolności musimy gaz *zregenerować*, tj. doprowadzić go do stanu początkowego. Możemy tego dokonać izotermicznie lub adiabatycznie. Izotermiczna regeneracja nie wchodzi w rachubę (dlaczego?). Natomiast regeneracja adiabatyczna nie doprowadza gazu do stanu początkowego.

Zadanie 24. Uzasadnić ostatnie zdanie. Wskazówka: Adiabata przecina się z izotermą tylko w jednym punkcie na wykresie (p, V) .

Wniosek z tych rozważań jest następujący: dysponując jednym li tylko termostatem, nie możemy równocześnie uzyskać pracy i zregenerować układu (ciała roboczego) w procesie, którego jedynym rezultatem byłoby wykonanie pracy kosztem ciepła pobranego z termostatu. Nasze rozważania są krótkim uzasadnieniem podanego powyżej twierdzenia lorda Kelvina.

* * *

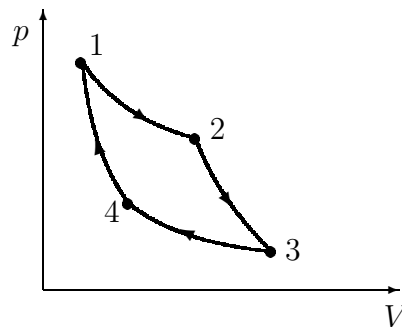
Dysponując dwoma termostatami (zwanymi grzejnicą i chłodnicą) o różnych temperaturach T_1 i $T_2 < T_1$ możemy wykonywać pracę kosztem pobranej energii cieplnej. Modelem takiej maszyny cieplnej jest silnik Carnota²⁸ pracujący w odwracalnym obiegu *prostym*, w którym ciałem roboczym jest gaz idealny. Poniżej przeanalizujemy szczegółowo jego działanie.

Często powtarzamy, że jedno jest tylko pewne w ludzkim społeczeństwie: śmierć i podatki. Dla kosmologa pewne jest jedynie to, że Wszechświat kiedyś umrze.

Michio Kaku [33]

4.2. Silnik Carnota

Czynnikiem roboczym w silniku Carnota jest gaz idealny w ilości n moli zamkniętych w naczyniu. Przeanalizujemy go teraz z punktu widzenia I zasady termodynamiki. Później zrobimy to jeszcze raz z punktu widzenia II zasady. Pełny cykl silnika (rys. 1) składa się z czterech przemian:



Rys. 1. Cykl prosty Carnota w zmiennych (p, V)

1. Odwracalna przemiana izotermiczna (na diagramie przemiana $1 \rightarrow 2$) w temperaturze T_1 . Gaz znajduje się wówczas w kontakcie cieplnym z termostatem, zwanym grzejnicą, i roz-

²⁸Sadi Carnot — żył w latach 1796–1832. Zmarł na cholere. Jego ojciec był dowódcą wojskowym wysoko cenionym przez Napoleona.

pręża się izotermicznie od stanu (p_1, V_1, T_1) do (p_2, V_2, T_1) . Wartość wykonanej pracy w tej przemianie jest na podstawie wzoru (19) równa

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} > 0,$$

a ciepło wymienione z otoczeniem, na mocy I zasady termodynamiki (patrz również wzór (20)), wynosi

$$Q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Dodatnia wartość ciepła i pracy oznacza, że gaz pobrał ciepło i wykonał pracę²⁹.

2. Odwracalna przemiana adiabatyczna (na diagramie przemiana $2 \rightarrow 3$). Gaz rozpręża się adiabatycznie od stanu (p_2, V_2, T_1) do (p_3, V_3, T_2) . Zmiana energii wewnętrznej w tej przemianie

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = nC_V(T_2 - T_1) < 0,$$

ciepło wymienione z otoczeniem $Q_{2 \rightarrow 3} = 0$, zaś praca $W_{2 \rightarrow 3}$ na mocy I zasady termodynamiki wynosi

$$W_{2 \rightarrow 3} = -\Delta U_{2 \rightarrow 3} = -nC_V(T_2 - T_1) = nC_V(T_1 - T_2) > 0.$$

Ponieważ $T_1 > T_2$, to układ wykonał pracę nad otoczeniem.

3. Odwracalna przemiana izotermiczna (na diagramie przemiana $3 \rightarrow 4$) odbywająca się w temperaturze T_2 . Gaz znajduje się w kontakcie cieplnym z termostatem (chłodnicą) i spręża się izotermicznie od stanu (p_3, V_3, T_2) do (p_4, V_4, T_2) . Wartość pracy w tej przemianie

$$W_{3 \rightarrow 4} = nRT \ln \frac{V_4}{V_3} < 0,$$

tzn. praca jest wykonywana nad układem, a ciepło wymienione z otoczeniem na mocy I zasady termodynamiki wynosi

$$Q_{3 \rightarrow 4} = W_{3 \rightarrow 4} = nRT \ln \frac{V_4}{V_3} < 0,$$

co oznacza, że układ pobiera ciepło.

4. Odwracalna przemiana adiabatyczna (na diagramie przemiana $4 \rightarrow 1$). Gaz spręża się adiabatycznie od stanu (p_4, V_4, T_2) do (p_1, V_1, T_1) , zamykając cykl. Zmiana energii wewnętrznej w tej przemianie jest równa

$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = nC_V(T_1 - T_2) > 0,$$

ciepło wymienione z otoczeniem $Q_{4 \rightarrow 1} = 0$, a praca $W_{4 \rightarrow 1}$ na mocy I zasady termodynamiki wynosi

$$W_{4 \rightarrow 1} = -\Delta U_{4 \rightarrow 1} = -nC_V(T_1 - T_2) < 0.$$

Ostatni wyniki oznaczają, że nad silnikiem cieplnym jest wykonywana praca.

Wprowadzimy pojęcie współczynnika sprawności cyklu Carnota.

Współczynnikiem sprawności η silnika nazywamy wielkość

$$\eta := \frac{\text{praca wykonana przez układ}}{\text{ciepło pobrane przez układ}} = \frac{|Q_{\text{pob}}| - |Q_{\text{odd}}|}{|Q_{\text{pob}}|},$$

gdzie $|Q_{\text{pob}}|$ i $|Q_{\text{odd}}|$ są ciepłem pobranym i oddanym w procesie³⁰.

²⁹Przyjmujemy regułę, że ciepło pobrane przez układ jest dodatnie, a oddane — ujemne. Podobnie praca wykonana przez układ jest dodatnia, a wykonana nad układem — ujemna.

³⁰Stosujemy znak wartości bezwzględnej, w celu podkreślenia tego, że wartości odpowiednich ciepł są dodatnie.

Ponieważ całkowita praca wykonana przez układ w cyklu Carnota jest równa

$$W = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3},$$

a pobrane ciepło $Q_{\text{pob}} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ (w pierwszej przemianie izotermicznej $1 \rightarrow 2$), więc sprawność silnika Carnota

$$\eta_C = \frac{nRT_1 \ln(V_2/V_1) + nRT_2 \ln(V_4/V_3)}{nRT_1 \ln(V_2/V_1)} = 1 + \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln(V_4/V_3)}{\ln(V_2/V_1)}.$$

Równania przemian $2 \rightarrow 3$ i $4 \rightarrow 1$ w zmiennych (V, T) mają postać

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}, \quad T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1},$$

skąd wynika, że

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1}.$$

Zatem

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

i ostatecznie

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1, \tag{24}$$

ponieważ $T_1 > T_2$.

Zauważmy, że praca wykonana przez gaz doskonały w jednym cyklu zamkniętym Carnota wynosi $nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$ i jest równa różnicy ciepła $Q_{1 \rightarrow 2} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ oraz $|Q_{3 \rightarrow 4}| = |nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}|$, tj.

$$\begin{aligned} W_{\text{cyklu Carnota}} &= |Q_{1 \rightarrow 2}| - |Q_{3 \rightarrow 4}| = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4} = \\ &= \left| nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \right| - \left| nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right|. \end{aligned}$$

Zatem

$$\eta_C = \frac{|Q_{1 \rightarrow 2}| - |Q_{3 \rightarrow 4}|}{|Q_{1 \rightarrow 2}|} = \frac{W_{\text{cyklu Carnota}}}{|Q_{1 \rightarrow 2}|}.$$

Jak widzimy, maszyna cieplna Carnota zamienia na pracę tylko część (równą $1 - |Q_{\text{odd}}|/|Q_{\text{pob}}|$) pobranego z grzejnicy ciepła. Świadczy to o wyraźnej asymetrii procesów ciepło \rightarrow praca oraz praca \rightarrow ciepło. Zamienić pracę na ciepło możemy całkowicie. W celu zamiany ciepła na pracę musimy dysponować dwoma podukładami o różnych temperaturach³¹ W warunkach naturalnych nie dysponujemy zazwyczaj termostatami o wyraźnie różnych temperaturach. Z tych powodów np. ogromne zasoby energii cieplnej zmagazynowanej w wodach mórz i oceanów są praktycznie bezużyteczne. Dlatego zmuszeni jesteśmy do sztucznego wytwarzania wyraźnych różnic temperatur za pomocą spalania paliw w silnikach spalinowych lub turbinach.

Omówiony tutaj silnik Carnota jest dobrym modelem rzeczywistych silników cieplnych, a jego sprawność jest wyższa niż silników rzeczywistych. Analizując pracę silników cieplnych Carnot sformułował i udowodnił następujące twierdzenia:

1. Wszystkie odwracalne silniki termodynamiczne pracujące między tymi samymi temperaturami grzejnicy oraz chłodnicy mają tę samą sprawność równą η_C .
2. Dowolny niedwracalny silnik termodynamiczny, pracujący pomiędzy tymi samymi temperaturami co silnik Carnota, ma sprawność η nie większą od sprawności silnika odwracalnego, tj. $\eta \leq \eta_C$.

³¹W tym kontekście mówimy, że nie istnieje **perpetuum mobile drugiego rodzaju**, tj. nie istnieje wieczny silnik drugiego rodzaju, który wykonując cykl zamknięty i pobierając ciepło z jednego źródła zamieniałby je całkowicie na pracę i przekazywałby ją innemu ciału. Ponieważ zawsze $\eta < 1$, to II zasadzie termodynamiki można nadać postać Kelvina–Plancka (1858–1947): **Nie można skonstruować silnika cieplnego, który wykonując jeden cykl, zamienia całkowicie na pracę pobrane ciepło i nie wywołuje żadnych innych efektów.**

W praktyce, współczynnik η dla silników spalinowych wynosi od 35% do 40% (o nowych rodzajach silników spalinowych i molekularnych jest mowa w artykułach [34] i [35]).

Brak aprobaty ze strony kolegów może mieć tragiczne konsekwencje, gdy znajduje wyraz w postaci ostrej i gwałtownej krytyki. Ludwig Boltzmann popełnił samobójstwo pod wpływem głębokiej depresji, spowodowanej ostrymi atakami Macha i Ostwalda, skierowanymi przeciw jego koncepcjom.

Subrahmanyan Chandrasekhar [36]

4.3. Cykl odwrotny Carnota

Maszyna Carnota pracująca w cyklu odwrotnym wykonuje przemiany w następującej kolejności: $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Z tego powodu obliczone dla cyklu prostej wielkości mają tę samą wartość bezwzględną, ale przeciwne znaki.

Cykl odwrotny wykonuje idealna chłodziarka (pompa cieplna), która pobiera ciepło z chłodnicy (np. komory chłodziarki lub zamrażarki) o temperaturze T_2 w ilości $Q_{4 \rightarrow 3} = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$, wykonuje pracę $W = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$ i oddaje ciepło $Q_{2 \rightarrow 1} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Sprawność idealnej chłodziarki

$$\eta_{\text{chl}} := \frac{Q_{4 \rightarrow 3}}{W} = \frac{nRT_2 \ln(V_4/V_3)}{-nRT_1 \ln(V_2/V_1) - nRT_2 \ln(V_4/V_3)},$$

co, z uwagi na związek $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$, daje

$$\eta_{\text{chl}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta_C}{\eta_C},$$

gdzie η_C jest sprawnością cyklu prostego silnika Carnota (patrz wzór (24)).

Jedna z reguł naszego świata głosi, że nieuporządkowanie zawsze wzrasta.

Richard P. Feynman (1918–1986) [37]

4.4. Entropia

Wprowadzimy pojęcie **entropii**, która jako funkcja stanu odgrywa szczególnie ważną rolę w termodynamice. Pojęcie to umożliwia eleganckie sformułowanie II zasady termodynamiki oraz zrozumienie tejże zasady na gruncie fizyki statystycznej.

Przypuśćmy, że dany układ poddano określone procesowi termodynamicznemu od stanu początkowego A do stanu końcowego B, w wyniku którego układ ten wykonał pracę $W_{A \rightarrow B} = \int_A^B p(V) dV$. Jak wiemy, elementarna praca jest równa $p dV$ (w tej równości $p = \text{const}$). Pracę tę wykonuje układ nad otoczeniem (dla $dV > 0$) nad otoczeniem, lub otoczenie nad układem (dla $dV < 0$). Czynnikiem aktywnym powodującym wykonanie pracy jest ciśnienie p . Postawmy w tym kontekście pytanie: Jeśli podczas wykonywania elementarnej pracy do układu „wpływa” objętość dV (lub z niego „wypływa” objętość $-dV$), to jaka wielkość fizyczna wpływa lub wypływa z układu podczas dostarczania lub oddawania przez ten układ elementarnej ilości ciepła δQ ? Jak wiemy, aktywnym czynnikiem powodującym przepływ ciepła jest temperatura (a ściślej różnica temperatur). W pełnej analogii do wyrażenia $\delta W = p dV$ można zapytać o wielkość X , która pozwalałaby zapisać δQ w postaci

$$\delta Q = T dX,$$

gdzie dX jest ilością szukanej przez nas (nieznanej na razie) wielkości, którą układ zyskał lub stracił w wyniku oddziaływania cieplnego z otoczeniem.

Pokazuje się, że tak wprowadzoną wielkością jest **entropia** S będąca funkcją stanu:

$$\delta Q = T dS \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (25)$$

Dla skończonej i odwracalnej przemiany termodynamicznej zmiana entropii wynosi

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Zadanie 25. Uzasadnić, że zmiana entropii dla odwracalnej przemiany kołowej jest równa zero.

Korzystając z wyników ostatniego zadania możemy w elementarny sposób przeanalizować cykl Carnota. Całkowita zmiana entropii $\Delta S_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1}$ w tym cyklu jest równa zero. W przemianach adiabatycznych zmiany entropii są równe zero (dlaczego?). Zmiany entropii w przemianach izotermicznych są równe

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_1}, \quad \Delta S_{3 \rightarrow 4} = \frac{Q_{3 \rightarrow 4}}{T_2},$$

skąd

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -\Delta S_{3 \rightarrow 4}.$$

Zatem współczynnik sprawności procesu

$$\eta_C = \frac{\Delta S_{1 \rightarrow 2} T_1 + \Delta S_{3 \rightarrow 4} T_2}{\Delta S_{1 \rightarrow 2} T_1} = \frac{\Delta S_{1 \rightarrow 2} T_1 - \Delta S_{1 \rightarrow 2} T_2}{\Delta S_{1 \rightarrow 2} T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

co pozostaje w zgodzie z wzorem (24).

Intelektualiści o literackiej proweniencji — na jednym biegunie, a na drugim — naukowcy z fizykami na czele. A między tymi dwoma biegunami zieje przepaść wzajemnego niezrozumienia, czasami (zwłaszcza wśród młodych) — wrogości i niechęci, lecz nade wszystko braku zrozumienia.

C.P. Snow [38]

4.5. Obliczanie entropii

Czy potrafimy obliczyć wartość entropii dla danego układu termodynamicznego? Okazuje się, że jest możliwe wyznaczenie **zmian** entropii ΔS (jej wartość bezwzględna określa III zasada termodynamiki).

Policzymy zmianę entropii ΔS w przypadku gazu idealnego wykonującego odwracalną przemianę termodynamiczną. Z I zasady termodynamiki

$$dU = \delta Q - \delta W,$$

co można przepisać w postaci formuły, będącej matematycznym wyrazem I i II zasady termodynamiki.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}.$$

Dla gazu doskonałego $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ oraz $dU = nC_V dT$, więc elementarna zmiana entropii

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (26)$$

Zadanie 26. Pokazać, że skończona wartość zmiany entropii dla gazu doskonałego, który poddano przemianie $(p_A, V_A, T_A) \rightarrow (p_B, V_B, T_B)$, wynosi $\Delta S_{A \rightarrow B} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$.

Po scałkowaniu formuły (26) otrzymujemy

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V + S_0, \quad (27)$$

gdzie S_0 jest stałą całkowania.

Okazuje się, że wyprowadzona zależność (27) nie jest poprawna, ponieważ prowadzi do tzw. **paradoksu Gibbsa** (1839–1903). Rozpatrzmy następującą sytuację fizyczną. Niechaj układ zawiera 2 mole gazu doskonałego znajdujące się w naczyniu przedzielonym przegrodą na dwie równe części o objętości V każda. Jeśli entropia w każdej części wynosi S , to całkowita entropia będzie równa $2S$. Usuńmy obecnie przegrodę, co jest procesem całkowicie odwracalnym. Po usunięciu ścianki entropia gazu wyniesie

$$S' = 2C_V \ln T + 2R \ln 2V + S'_0.$$

Gdyby $S'_0 = 2S_0$, to

$$S' = 2C_V \ln T + 2R \ln V + 2R \ln 2 + 2S_0 = 2S + 2R \ln 2 \neq 2S,$$

co przeczy II zasadzie termodynamiki, zgodnie z którą powinno być $S = S'$ (proces jest odwracalny).

W celu uniknięcia tego typu sprzeczności należy zmodyfikować nieco postać wyrażenia określającego entropię. Poprawne określenie entropii gazu doskonałego zawierającego n moli cząsteczek jest następujące:

$$S = nC_V \ln T + nR \ln \frac{V}{n} + nK, \quad (28)$$

gdzie K jest stałą i V/n jest objętością jednego mola gazu.

Zadanie 27. Korzystając z równania Clapeyrona pokazać, że

$$S(n) = nC_p \ln T - nR \ln p + nR \ln R + nK.$$

Zadanie 28. Pokazać, że paradoks Gibbsa nie występuje, jeśli entropia gazu doskonałego jest zdefiniowana za pomocą wzoru (28).

Zadanie 29. Wyobraźmy sobie, że w rozdzielonych ścianką identycznych objętościach znajduje się po jednym molu różnych gazów. Usunięcie przegrody jest tym razem procesem nieodwracalnym. Pokazać, że zmiana entropii jest równa $2R \ln 2$.

Dodajmy jeszcze w tym miejscu, że zależności ΔS od parametrów termodynamicznych ma podaną stosunkowo prostą postać w termodynamice rozpatrywanego tutaj gazu idealnego. W innych przypadkach zależność ta może przyjmować bardzo niecodzienne postaci (patrz rozdział 6.11 dotyczący termodynamiki czarnych dziur).

Zasada wzrostu entropii jest czasem parafrazowana w powiedzeniu, że nieuporządkowanie świata ciągle wzrasta. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, starożytna świątynia pozostawiona bez opieki nieuchronnie popadnie w ruinę i na koniec stanie się stertą gruzu; nie utrzymywana autostrada powróci do naturalnego stanu gleby.

Roger G. Newton [39]

4.6. Sformułowanie II zasady termodynamiki

Podamy obecnie sformułowanie II zasady termodynamiki za pomocą entropii.

II zasada termodynamiki

W izolowanym układzie termodynamicznym istnieje funkcja stanu S zwana entropią. Entropia S izolowanego układu termodynamicznego nie maleje, tj. $dS \geq 0$.

W powyższym sformułowaniu dS oznacza zmianę entropii izolowanego układu w **dowolnym** nieskończenie małym procesie termodynamicznym.

Dla skończonej przemiany $A \rightarrow B$, jakiej podlega dowolny układ termodynamiczny, spełniona jest relacja $\Delta S_{A \rightarrow B} \geq 0$.

W tym kontekście warto zwrócić uwagę na to, że bardzo prosta operacja matematyczna, jaką jest niewątpliwie podzielenie elementarnej ilości ciepła δQ (wymienionego przez układ z otoczeniem w warunkach kwazistacjonarnych) przez temperaturę bezwzględną T (w procesie kwazistacjonarnym $T = \text{const}$), prowadzi do tego, że wielkość $\delta Q/T$ jest **różniczką zupełną** funkcji stanu układu izolowanego zwanej entropią. Wskazuje to również na wyróżnioną rolę, jaką w termodynamice odgrywa temperatura bezwzględna.

Często mówimy, że I i II zasada termodynamiki określają przebieg procesów termodynamicznych. Pierwsza zasada termodynamiki jest zasadą zachowania energii rozszerzoną na zjawiska termodynamiczne. Wydawać by się mogło, iż dany układ termodynamiczny może samorzutnie wykonywać ogromną liczbę różnych procesów termodynamicznych zgodnych z I zasadą termodynamiki, jednak tak nie jest. Na przeszkodzie temu stoi II zasada termodynamiki, która spośród dopuszczalnych przez I zasadę samoistnych procesów termodynamicznych *wybiera* tylko takie, w których entropia układu nie maleje. W tym kontekście mówimy często, że II zasada termodynamiki określa kierunek przebiegu danego samoistnego procesu termodynamicznego. Zilustrujemy to na przykładach.

1. Do szklanki zawierającej wodę nalewamy substancji barwiącej (np. atramentu lub esencji herbaty). Stan początkowy charakteryzuje pewien stopień porządku w rozkładzie przestrzennym molekuł barwnika, ponieważ zajmują one określone położenia w układzie. Po dostatecznie długim okresie oczekiwania woda w całej szklance zabarwi się w jednakowym stopniu. Stan końcowy charakteryzuje się więc dużym stopniem nieuporządkowania przestrzennego rozkładu cząsteczek barwnika, które znajdują się w każdym punkcie szklanki (wykonując przy tym ruch chaotyczny). W tym sensie stan końcowy, w jakim się znajdują molekuly barwnika, nazywamy **chaosem przestrzennym**. Dzieje się tak wskutek procesu dyfuzji zachodzącego w objętości szklanki. Mówimy, że układ *zrelaksował* do stanu równowagi. W stanie tym koncentracja ν cząsteczek substancji barwiącej jest taka sama w każdej makroskopowej objętości wody zawartej w szklance (zaniedbujemy tutaj ewentualny wpływ pola grawitacyjnego). Proces ten zachodzi zgodnie z zasadą zachowania energii, która pozwala również na procesy odwrotne. Wynikiem takich procesów byłoby odtworzenie stanu początkowego mieszaniny obserwowanego w chwili nalewania barwnika do szklanki (oraz wszystkich stanów dzielących stan wejściowy i stan równowagi termodynamicznej). Czegoś takiego nie obserwujemy i brak ten jest zgodny z II zasadą termodynamiki. Osiąganie stanu równowagi jest tym kierunkiem przemian termodynamicznych, który wymusza na naszym układzie wzrost entropii (w tym przypadku wzrost entropii mieszania). Procesy odwrotne, prowadzące do zróżnicowania się koncentracji barwnika w szklance, nie są obserwowane, ponieważ towarzyszyłyby im zmniejszenie się entropii.
2. Dwa identyczne pręty metalowe o różnych temperaturach doprowadzamy do kontaktu cieplnego. Stan początkowy charakteryzuje pewien stopień uporządkowania, przejawiający się tym, że temperatury obu prętów są różne, co oznacza, że atomy jednego pręta drgają wokół swoich położeń równowagi nieco inaczej, niż atomy drugiego pręta. Po dostatecznie długim okresie czasu, potrzebnym do zakończenia wymiany ciepła, pręty osiągną stan równowagi, w którym ich temperatura jest taka sama (w każdym punkcie). W stanie końcowym mamy do czynienia z **chaosem**, ponieważ wszystkie atomy w prętach drgają w taki sam sposób. Proces wyrównywania się temperatur (a nie ich dalszego różnicowania się) zachodzi przy zachowaniu I zasady termodynamiki (różnicowanie się temperatur także mogłoby zachodzić z poszanowaniem zasady zachowania energii) i właśnie w tym kierunku, który *wymusza* II zasada termodynamiki. Wyrównywaniu się temperatur obu prętów towarzyszy wzrost entropii układu. Z procesem dalszego różnicowania się temperatur związanych jest wzrost entropii (pokazujemy to poniżej). Wobec tego realizowany w rzeczywistości jest pierwszy z procesów.

Jak widzimy, II zasada termodynamiki jest związana z obserwowanym kierunkiem samoist-

nych przemian termodynamicznych, które zachodzą od stanu **porządku** do stanu **chaosu**.

Pokazuje się, że dla każdego nieodwracalnego procesu termodynamicznego, jaki wykonuje izolowany układ termodynamiczny pomiędzy stanami A oraz B, zachodzi nierówność

$$\Delta S_{A \rightarrow B}^{\text{nieodwr}} > 0.$$

Mówimy więc, że z wszystkich możliwych procesów termodynamicznych, które dopuszcza I zasada termodynamiki, realizowane są te, w trakcie których entropia układu nie maleje.

Przykładowo, ciepło płynie od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej, co jest zgodne z II zasadą termodynamiki, ponieważ entropia całego układu rośnie. Spróbujemy to uzasadnić. Doprowadźmy do kontaktu cieplnego dwa identyczne ciała o temperaturach T_1 i $T_2 < T_1$. Jeśli założymy, że od ciała o temperaturze T_1 do ciała o temperaturze T_2 przypłynęła ilość ciepła $\delta Q = mc dT_1$, to ciało o temperaturze T_1 oddało ilość ciepła $\delta Q_1 = -\delta Q$, zaś drugie uzyskało ilość ciepła $\delta Q_2 = mc dT_2$. Zauważmy, że po wymianie ciepła temperatura pierwszego ciała wynosi $T_1 - dT_1$, a drugiego $T_2 + dT_2$. Z bilansu cieplnego wnosimy, że $dT_1 = dT_2 = dT$. Całkowita zmiana entropii jest równa

$$dS_1 + dS_2 = -\frac{mc dT}{T_1} + \frac{mc dT}{T_2},$$

która na mocy II zasady termodynamiki powinna być wielkością nieujemną, tj.

$$dS_1 + dS_2 = mc dT \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

co jest spełnione, jeśli $T_1 > T_2$. Pozostaje to w zgodności z naszym wstępnym założeniem $T_1 > T_2$.

Tak więc nasze przypuszczenie o tym, że ciepło płynie od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej, jest zgodne z II zasadą termodynamiki.

Dodajmy jeszcze, że wyrównywanie się temperatur jest procesem nieodwracalnym, ponieważ entropia układu rośnie. Można pokazać, że całkowita zmiana entropii w naszym przypadku wynosi $\Delta S = mc \ln \frac{T_1}{T_2} > 0$.

Zadanie 30. Pokazać, że temperatura końcowa opisywanego powyżej układu będzie równa $T_k = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$.

Zadanie 31. Pokazać, że całkowita zmiana entropii układu złożonego z dwóch ciał dochodzących do równowagi w temperaturze T_k jest równa

$$\Delta S = mc \int_{T_2}^{T_k} \frac{dT}{T} - mc \int_{T_1}^{T_k} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Gdybyśmy założyli na wstępie, że ciepło płynie od ciała o temperaturze niższej T_2 do ciała o temperaturze wyższej T_1 , tj. w kierunku odwrotnym od obserwowanego, to zmiana entropii byłaby równa

$$dS'_1 + dS'_2 = mc dT \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right),$$

gdzie znak minus postawiono teraz przed $mc dT/T_2$, ponieważ ciepło oddaje teraz ciało o temperaturze początkowej T_2 , co, z uwagi na nierówność $T_1 > T_2$, daje

$$dS'_1 + dS'_2 < 0.$$

Otrzymany wynik jest sprzeczny z II zasadą termodynamiki i dlatego nie jest realizowany w samorzutnie przebiegających procesach termodynamicznych.

Niewątpliwie teoretykom niezastąpienie przypisuje się część zasług za dokonanie pewnych odkryć. Sekwencję „teoretyk, eksperymentator, odkrycie” porównywano czasem do sekwencji „farmer, świnia, trufle”. Farmer prowadzi świnie w okolice, gdzie, być może, rosną trufle. Świnia wytrwale ich szuka, wreszcie znajduje, a gdy zamierza je pożreć, farmer zabiera je dla siebie.

Leon Lederman, Dick Teresi [22]

5. Trzecia zasada termodynamiki

Druga zasada termodynamiki pozwala obliczać jedynie skończone różnice entropii ΔS . W oparciu o nią nie możemy wnosić o wartości bezwzględnej entropii S danego układu termodynamicznego. Trzecia zasada termodynamiki dotyczy wartości bezwzględnej entropii w temperaturze zera bezwzględnego.

III zasada termodynamiki

Entropia S substancji czystych (pierwiastków bez zanieczyszczeń) spełnia relację

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S(T) = 0.$$

Oznacza to, że entropia czystych substancji jest równa zeru w temperaturze zera bezwzględnego.

Entropia innych substancji może mieć niezerową wartość w $T = 0\text{K}$, co wynika z istnienia entropii resztkowej będącej miarą np. przestrzennego nieuporządkowania atomów domieszek.

Przedstawione powyżej sformułowanie III zasady termodynamiki nosi nazwę twierdzenia Nernsta (1864–1941)–Simona (1893–1956).

Pokazuje się, że równoważnymi sformułowaniami III zasady termodynamiki są [3]:

1. **Nieemożliwe jest za pomocą jakiegokolwiek postępowania, niezależnie od stopnia jego wyidealizowania, sprowadzenie dowolnego układu do temperatury zera bezwzględnego poprzez skończony ciąg działań.** To stwierdzenie znane jest jako **zasada nieosiągalności zera bezwzględnego.**
2. **Nieemożliwe jest za pomocą jakiegokolwiek postępowania, niezależnie od stopnia jego wyidealizowania, sprowadzenie wartości entropii dowolnego układu do entropii zera bezwzględnego poprzez skończoną liczbę kroków.**

O III zasadzie termodynamiki jest mowa także w rozdziale 7.9.

Przyroda utrzymuje naturalną równowagę, w ramach której konkurujące i współistniejące ze sobą organizmy tworzą stabilny w czasie system ekologiczny — a przynajmniej tak przez długi czas sądzono. Tymczasem nawet w ekologii owa teoria naturalnej równowagi ustępuje miejsca koncepcji przyznającej, że przyroda znajduje się w rzeczywistości w stanie ciągłej fluktuacji.

Edgar E. Peters [40].

6. Wybrane prawa, zjawiska i procesy termodynamiczne

Dokonyamy obecnie przeglądu wybranych zjawisk i efektów termodynamicznych ważnych w naukach podstawowych oraz technicznych, w których temperatura odgrywa istotną rolę. W szczególności omówimy krótko równanie gazów rzeczywistych (rozdział 6.1), równanie van't Hoffa (rozdział 6.2), równanie Clausiusa–Clapeyrona (rozdział 6.3), scharakteryzujemy zjawiska termoelektryczne (rozdział 6.4), przedstawimy równanie stanu gazu fotonów (rozdział 6.5), zajmujemy się hipotezą śmierci cieplnej Wszechświata (rozdział 6.6) oraz problemem nieodwracalności procesów termodynamicznych w kontekście odwracalności mechaniki Newtona (rozdział 6.7). Zajmiemy się zjawiskiem przewodnictwa cieplnego (rozdział 6.8), scharakteryzujemy zjawisko fali temperaturowej (rozdział 6.9), sformułujemy prawo Wiedemanna–Franza (rozdział 6.10), przedstawimy termodynamikę czarnych dziur³² (rozdział 6.11) i na koniec omówimy zjawisko nadprzewodnictwa (rozdział 6.12).

Nie śmiem przestać myśleć, bo gdybym to zrobił, nie wiedziałbym później, jak znowu zacząć.

Anthony de Mello [41].

6.1. Gazy rzeczywiste

Gazy rzeczywiste wykazują odstępstwa od równania Clapeyrona (3). Jest to spowodowane następującymi względami:

1. Objętość cząsteczek gazu jest większa od zera; eksperymentalnie stwierdzono, że objętość gazu $V \geq 4\Omega$, gdzie Ω jest objętością wszystkich cząsteczek gazu (nie traktujemy ich tutaj jako matematycznych punktów).
2. Do ciśnienia całkowitego wnosi wkład ciśnienie wewnętrzne p_w wytwarzane przez oddziaływanie przyciągające molekuł gazu. Wartość tego ciśnienia $p_w = a/V^2$, gdzie a jest stałą charakteryzującą dany rodzaj gazu.

Uwzględnienie tych poprawek prowadzi do **równania gazu van der Waalsa** (1837–1923)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

gdzie stałe a i b charakteryzują dany gaz.

Izotermy gazu rzeczywistego przypominają izotermy gazu doskonałego dla $T \gg T_k$, gdzie T_k jest **temperaturą krytyczną**.

Punkt krytyczny (T_k, p_k, V_k) to punkt przegięcia na izotermie gazu van der Waalsa:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0,$$

³²Astrofizycy potwierdzają istnienie w centrum naszej galaktyki (Drogi Mlecznej) czarnej dziury, która pochłonęła dotychczas około dwóch milionów gwiazd.

z których wynika, że

$$T_k = 3b, \quad V_k = \frac{a}{27b^2}, \quad p_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

6.2. Prawo van't Hoffa

Warto przytoczyć matematyczną postać prawa van't Hoffa, dotyczącego zjawiska **osmozy**, jako że jest ono bardzo podobne do równania Clapeyrona.

Zjawisko osmozy obserwujemy na granicy trzech ośrodków³³:

roztwór A (substancja rozpuszczona) w B (rozpuszczalnik) | membrana | rozpuszczalnik (B),

gdzie membrana to błona **półprzepuszczalna**, ponieważ przepuszcza jedynie cząsteczki rozpuszczalnika.

W stanie równowagi termodynamicznej ustalającej się w układzie roztwór–membrana–rozpuszczalnik obserwujemy dodatkowe **ciśnienie osmotyczne** p_{osm} , jakie cząsteczki roztworu wywierają na membranę. Jego wartość opisana jest równaniem

$$p_{\text{osm}}V = nRT, \tag{29}$$

gdzie V — objętość roztworu, n — liczba moli substancji A rozpuszczonej w B, T — temperatura roztworu. Wzór (29) jest matematycznym wyrazem **prawa van't Hoffa**, które ma — jak widzimy — postać analogiczną do równania gazu doskonałego.

Wartość p_{osm} określa nadwyżkowe ciśnienie, jakie panuje w roztworze, wywołane przejściem pewnej liczby cząsteczek rozpuszczalnika przez błonę do roztworu³⁴.

Działanie tego prawa obserwujemy po wrzuceniu suszonych owoców do wody (lub gdy gotujemy kompot ze świeżych owoców). Suszone owoce pęcznieją, a niektóre z nich pękają.

Nie jest zalecane picie wody destylowanej, ponieważ jej nadmiar powoduje powstanie szkodliwych międzykomórkowych ciśnień osmotycznych w organizmie człowieka. Ofiarom ciężkich wypadków należy jak najszybciej uzupełnić ubytki płynów fizjologicznych, aby zapobiec szkodom w organizmie człowieka, jakie może wyrządzić zjawisko osmozy.

Wierz mi, tak naprawdę nie ma żadnego znaczenia to, czy zgadzasz się ze mną, czy nie. A to dlatego, że zgoda i niezgoda odnoszą się do słów, koncepcji, teorii. Nie mają nic wspólnego z prawdą. Prawdy nie da się wyrazić słowami [...]

Konieczna jest tu tylko otwartość, chęć odkrywania czegoś nowego [...]

W końcu to, co tutaj przekazuję, to — nie da się ukryć — teorie. Żadna teoria nie pokrywa się całkowicie z rzeczywistością.

Anthony de Mello [41].

6.3. Równanie Clausiusa–Clapeyrona

Substancja (pierwiastek, związek chemiczny, stop) może występować w różnych stanach skupienia. W danym stanie skupienia może istnieć w różnych fazach³⁵. Przykładowo, węgiel w stanie stałym występuje w trzech fazach: grafitu, diamentu lub fullerenowej (tzw. węgiel C₆₀).

³³Omawiana tutaj sytuacja dotyczy mieszanin gazów i roztworów ciekłych.

³⁴Przepływ kończy się po wyrównaniu koncentracji rozpuszczalnika po obu stronach membrany.

³⁵Pojęcie fazy odnosi się do danej substancji, której struktura przestrzenna, czyli rozkład jej cząsteczek w przestrzeni, jest ściśle określony. Metal może znajdować się w fazie normalnej lub nadprzewodzącej. Niektóre substancje, w zależności od temperatury, mogą się znajdować w fazie ferromagnetycznej lub paramagnetycznej itd.

Fullereny zostały odkryte w 1990 roku przez Wolfganga Krätschnera i Konstantinosa Fostiropoulosa (doktoranta tego pierwszego) pracujących w Instytucie Fizyki Jądrowej im. Maxa Plancka w Heidelbergu w Niemczech. Fullerenowa faza węgla ma barwę żółtą, a molekula ma wzór chemiczny C_{60} i rozmiar liniowy około nanometra³⁶. Węgiel C_{60} jest kryształem molekularnym, ponieważ w węzłach kubicznej powierzchniowo centrowanej sieci krystalicznej znajdują się cząsteczki C_{60} . Kryształki te po ściśnięciu tworzą kryształ twardszy od diamentu.

Nanorurki węglowe — dygresja z zakresu inżynierii materiałowej. Na początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku odkryto, badając za pomocą mikroskopu elektronowego próbki rozmazanej sadzy, cienkie i długie nici węglowe o rozmiarach rzędu nanometrów. Nazwano je nanorurkami węglowymi. Są one obecnie przedmiotem zainteresowania inżynierii materiałowej, ponieważ wykazują niezwykle właściwości mechaniczne (gigantyczną wytrzymałość na zginanie i rozciąganie — większą od stali) i elektryczne. Trwają prace nad możliwością zastosowań nanorurek węglowych w mikrorobotyce (do konstrukcji nanorobotów [42]), w przemyśle samochodowym (do produkcji niezniszczalnych, tj. nierdzewnych, karoserii samochodowych), w budownictwie (do konstrukcji budynków odpornych na trzęsienia ziemi), w elektronice (do produkcji trwałych źródeł światła, wyświetlaczy) i w nanotechnologii (do produkcji nanotranzystorów [43]).

* * *

Do powszechnie znanych przemian fazowych należą: topnienie i krzepnięcie (zamarzanie), parowanie i skraplanie, sublimacja i resublimacja.

Poniżej podajemy **regułę faz Gibbsa**, odnoszącą się do układu termodynamicznego zawierającego kilka substancji oraz faz.

Jeśli w układzie termodynamicznym liczba różnych faz w nim zawartych (współistniejących w stanie równowagi termodynamicznej) jest równa F , liczba różnych składników wynosi K , zaś liczba stopni swobody (czyli liczba niezależnych parametrów termodynamicznych określających jednoznacznie stan układu) jest równa I , to słuszna jest równość

$$I = K - F + 2.$$

Rozpatrzmy przypadki szczególne. Weźmy pod uwagę układ zawierający tylko parę wodną. Wtedy $F = K = 1$ i $I = 2$. Tak więc istnieją dwa niezależne parametry termodynamiczne określające stan równowagi termodynamicznej pary, np. ciśnienie i temperatura (a objętość jest wówczas funkcją p i T).

Jeśli układ termodynamiczny zawiera wszystkie trzy fazy wody, tj. ciekłą, stałą i gazową (parę wodną), to $F = 3$, $K = 1$ i z reguły faz Gibbsa wynika, że $I = 0$. Przykładem takiego stanu jest punkt potrójny wody, o którym mówiliśmy w związku z definicją jednostki temperatury (patrz rozdział 2).

Przemianom fazowym towarzyszą istotne zmiany struktury przestrzennej oraz pochłanianie lub wydzielanie ciepła ukrytego przemiany fazowej. W takich przemianach obserwuje się istotne zmiany objętości ciała, ciepła właściwego i współczynników rozszerzalności cieplnej. Tego typu przemiany nazywamy **nieciągłymi przemianami fazowymi**. Są z nimi zawsze związane skokowe zmiany entropii oraz objętości układu.

Eksperymentalnie obserwuje się również **ciągłe przemiany fazowe**, których dobrym przykładem jest przemiana ferromagnetyk \rightarrow paramagnetyk lub metal normalny \rightarrow nadprzewodnik. W tych przemianach objętość oraz entropia są wielkościami ciągłymi. Skokowo zmienia się ciepło właściwe i moduły sprężystości układu.

³⁶Cząsteczka ta ma kształt piłki futbolowej, której powierzchnię tworzy 20 regularnych sześciokątów. Jest najbardziej symetryczną cząstką, jaką można sobie wyobrazić w trójwymiarowej przestrzeni euklidesowej. Mówimy także, że jest najbardziej okrągła z okrągłych.

Zajmiemy się nieco bardziej szczegółowo przemianami nieciągłymi. Wyobraźmy sobie układ dwufazowy będący w równowadze termodynamicznej, np. wodę w równowadze z lodem. Równowaga ta jest możliwa przy określonych wartościach ciśnienia³⁷ ($p_r(T)$ lub objętości $V_r(T)$), które zależą od temperatury.

Równanie Clausiusa–Clapeyrona (RC–C) ustala jednoznacznie zależność ciśnienia przemiany od temperatury i ma postać

$$\frac{dp_r}{dT_r} = \frac{\ell_{12}}{T_r(V'_2 - V'_1)}, \quad (30)$$

gdzie ℓ_{12} jest ukrytym ciepłem przemiany fazowej z fazy 1 do fazy 2, V'_1 , V'_2 są objętościami właściwymi faz³⁸, T_r — temperatura przemiany fazowej. Z równania (30) wynika, że znak pochodnej dp_r/dT_r zależy od znaku mianownika.

W przypadku parowania i sublimacji mamy $V'_2 > V'_1$, co oznacza, że $dp_r/dT_r > 0$.

Topnieniu prawie zawsze odpowiada także $dp_r/dT_r > 0$. Topnienie lodu jest tutaj wyjątkiem³⁹, ponieważ $dp_r/dT_r < 0$.

Zauważmy, że równanie (30) można także przepisać w postaci

$$\frac{dT_r}{dp_r} = \frac{T_r(V'_2 - V'_1)}{\ell_{12}},$$

które pozwala określać, jak zmienia się temperatura przemiany fazowej przy wzroście ciśnienia.

Zadanie 32. Wyjaśnić, dlaczego na dużych wysokościach woda wrze w niższych temperaturach.

Zadanie 33. Temperatury wrzenia lub topnienia roztworów zależą od koncentracji substancji rozpuszczonej.

Zgodnie z **prawem Henry’ego** ciśnienie pary nasyconej p_s substancji rozpuszczonej nad ciekłym roztworem jest proporcjonalne do koncentracji ν_s substancji rozpuszczonej. Z tego między innymi powodu po wrzuceniu soli do wrzącej wody przestaje się ona gotować⁴⁰.

Natomiast **prawo Raoult’a** stwierdza, że ciśnienie pary nasyconej p_r rozpuszczalnika nad ciekłym roztworem jest proporcjonalne do czynnika $1 - \nu_s$.

Odpowiednikiem RC–C dla przejść fazowych ciągłych jest **równanie Ehrenfesta**

$$\frac{dp_r}{dT_r} = \frac{C_{p^+} - C_{p^-}}{T_r V_r (\alpha_+ - \alpha_-)},$$

gdzie C_{p^+} (C_{p^-}) jest pojemnością cieplną układu pod stałym ciśnieniem tuż po (tuż przed) przemianą fazową, α_+ (α_-) jest objętościowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej układu pod stałym ciśnieniem tuż po (tuż przed) przemianą fazową, T_r i V_r to temperatura i objętość.

6.4. Zjawiska termoelektryczne

Pod nazwą **zjawiska termoelektryczne** rozumiemy trzy różne efekty, które opisujemy krótko poniżej.

1. **Zjawisko Seebecka** polega na powstawaniu siły elektromotorycznej (SEM) \mathcal{E}_S w zamkniętym obwodzie elektrycznym, zawierającym dwa identyczne złącza dwóch różnych metali (lub półprzewodników) A i B, które są umieszczone w różnych temperaturach T_A i T_B .

Wartość bezwzględna $|\mathcal{E}_S^{(A,B)}|$ siły elektromotorycznej zależy od rodzaju metali (półprzewodników) oraz od różnicy temperatur złączy

$$|\mathcal{E}_S^{(A,B)}| = \alpha_{AB} |T_A - T_B|, \quad (31)$$

³⁷Jak wynika z reguły faz Gibbsa, jest tylko jeden niezależny parametr termodynamiczny.

³⁸Objętość właściwa to objętość jednostki masy danej fazy. Jeśli objętość fazy wynosi V , a jej masa jest równa m , to masa właściwa $V' = V/m = 1/\rho$, gdzie ρ jest gęstością masy.

³⁹Dla topnienia lodu V'_2 (wody) $<$ V'_1 (lodu) i $\ell_{12} >$ 0.

⁴⁰Dodanie soli obniża ciśnienie pary nasyconej, które staje się więc niższe od ciśnienia atmosferycznego.

gdzie $\alpha_{A,B}$ jest stałą zależną od typu metali. Przykładowo, dla miedzi i żelaza mamy $\alpha_{Cu-Fe} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ V/K}$ [47].

W celu wyjaśnienia tego zjawiska wymagana jest znajomość podstaw kwantowej fizyki⁴¹ metali (lub półprzewodników), która oparta jest na założeniu o istnieniu w metalu **gazu elektronowego**. Tworzą go elektrony walencyjne mogące się poruszać prawie swobodnie w całej objętości metalu. W temperaturach pokojowych i niższych (tj. dla $T \leq 300 \text{ K}$) właściwości fizyczne gazu elektronowego danego metalu są odmienne od właściwości gazu idealnego (patrz rozdziały 2.2, 2.3, 3.3 i 7.4). Z uwagi na swój kwantowy charakter, elektrony w metalu A zapełniają poziomy energetyczne poniżej energii zwanej energią (lub poziomem) Fermiego $E_F^{(A)}$. Innymi słowy, energia elektronu jest zazwyczaj nie większa od maksymalnej energii $E_F^{(A)}$. Wartość ta zależy od koncentracji elektronów w metalu A. Po zetknięciu z sobą dwóch różnych metali A i B powstaje na ich złączu kontaktowa różnica potencjałów (czyli napięcie kontaktowe) spowodowana różnicą poziomów Fermiego metali $E_F^{(A)}$ i $E_F^{(B)}$. Różnica energii Fermiego powoduje dyfuzję (przepływ) elektronów między metalami. Jeśli teraz w układ elektryczny włączymy dwa takie złącza i umieścimy je w różnych temperaturach, to w układzie tym popłynie prąd, który jest wynikiem wytworzenia się różnicy potencjałów (31) między złączami.

Zjawisko Seebecka jest wykorzystywane w termoparach (do pomiaru temperatury). Jest podstawą działania ogniwa termoelektrycznego⁴².

2. **Zjawisko Peltiera** jest efektem w pewnym sensie odwrotnym do zjawiska Seebecka. Obserwuje się je w obwodzie elektrycznym opisanym poprzednio, jeśli płynie w nim prąd elektryczny wywołany zewnętrznym źródłem napięcia. Wtedy obserwujemy, że jedno ze złączy ogrzewa się (wydziela się na nim ciepło), zaś drugie ochładza się (ciepło jest w nim pochłaniane). Wydzielane (pochłaniane) ciepło jest dodatkowym efektem cieplnym w stosunku do ciepła Joule’a–Lenza. Ilość wydzielonego (pochłoniętego) ciepła ΔQ_P na złączu między metalami A i B wynosi

$$\Delta Q_P = \beta_{AB} I t = \beta_{AB} \Delta q, \quad (32)$$

gdzie β_{AB} — współczynnik Peltiera dla metali A i B, I — natężenie prądu płynącego przez złącze, t — czas przepływu prądu, a Δq — ładunek elektryczny, jaki przepłynął w obwodzie w czasie t .

Efekt Peltiera jest także konsekwencją właściwości gazu elektronowego. W każdym z metali średnia energia kinetyczna elektronów jest różna. W zależności od kierunku płynącego prądu przez złącze jego temperatura rośnie (jeśli elektrony płyną od metalu, w którym ich średnia energia jest większa, do metalu o mniejszej średniej energii kinetycznej) lub maleje (jeśli elektrony płyną w przeciwnym kierunku). Zawsze mamy więc do czynienia z sytuacją, w której temperatura jednego złączy rośnie, a drugiego maleje. Przykładowo, gdy prąd w złączu bizmut–miedź płynie od bizmutu do miedzi, to temperatura złączy rośnie.

Zjawisko to jest wykorzystywane w miniaturowych chłodziarkach.

3. **Zjawisko Thompsona** polega na wydzielaniu się ciepła ΔQ_{Th} podczas przepływu prądu elektrycznego w przewodniku, temperatury końców którego są różne.

Ilość wydzielonego ciepła jest równa

$$\Delta Q_{Th} = \gamma I t l \text{ grad } T = \gamma q l \text{ grad } T, \quad (33)$$

gdzie γ — współczynnik Thompsona zależny od rodzaju metalu, I — natężenie płynącego prądu, t — czas przepływu prądu, l — długość przewodnika, $\text{grad } T$ — gradient tempe-

⁴¹W roku 2000 obchodzono stulecie narodzin fizyki kwantowej [44].

⁴²Ogniwa paliwowe i fotowoltaiczne są obszernie omówione, odpowiednio, w [45] i w [46].

ratury (jeśli temperatury końców jednorodnego przewodnika o długości l są niezmiennie w czasie i równe T_1 i T_2 , to $\text{grad } T = (T_1 - T_2)/l$).

Wyjaśniamy to zjawisko także w oparciu o pojęcie średniej energii kinetycznej elektronów, która zależy od temperatury. Ponieważ temperatura w przewodniku zmienia się od punktu do punktu, to średnia energia kinetyczna elektronów także zależy od ich położenia w przewodniku. W obszarach o wyższej temperaturze średnia energia kinetyczna elektronów jest wyższa. Dlatego też, gdy prąd elektryczny płynie w kierunku spadku temperatury, to elektrony oddają nadmiarową energię i przewodnik ogrzewa się. Jeśli prąd elektryczny płynie w kierunku wzrostu temperatury, to przewodnik ochładza się.

Więcej na temat fizyki zjawisk termoelektrycznych można przeczytać w podręczniku [47].

6.5. Gaz fotonów

Dobrym modelem **ciała czarnego** jest zamknięte pudło, którego ścianki są utrzymywane w stałej temperaturze T . Wewnątrz tego pudła znajduje się gaz fotonów (promieniowanie elektromagnetyczne), którego cząstki (fotony) są emitowane i pochłaniane przez ścianki.

W stanie równowagi gęstość energii fal elektromagnetycznych⁴³ (fotonów) wynosi ρ_E , zaś fotony wywierają na ścianki ciśnienie równe p . Można pokazać, że związek pomiędzy tymi dwoma wielkościami jest następujący:

$$p = \frac{1}{3}\rho_E. \quad (34)$$

Dygresja. Uzasadnimy krótko ten związek. Ciśnienie

$$p = \frac{\Delta F}{\Delta A},$$

gdzie ΔF jest siłą wywieraną przez gaz fotonów na powierzchnię ΔA ścianki naczynia. Wartość

$$\Delta F = \frac{\Delta \tilde{p}_\perp}{\Delta t},$$

gdzie $\Delta \tilde{p}_\perp$ jest zmianą pędu wszystkich cząstek gazu fotonowego uderzających w ściankę naczynia o powierzchni ΔA . Wartość $\Delta \tilde{p}_\perp$ wynosi $2m_f c \cdot \frac{1}{6}\nu \Delta A c \Delta t$, gdzie $2m_f c$ — zmiana pędu pojedynczego fotonu (odbitego od powierzchni), a $\frac{1}{6}\nu \Delta A c \Delta t$ jest liczbą uderzeń o ściankę o powierzchni ΔA w czasie Δt , zaś ν — koncentracja fotonów. Zauważmy, że dopisaliśmy czynnik $\frac{1}{6}$ uwzględniający to, że istnieją trzy równoważne kierunki ruchu, oraz to, że foton może się poruszać zarówno „tam” jak i „z powrotem” wzdłuż każdego kierunku. Ostatecznie mamy

$$p = \frac{2m_f c \cdot \frac{1}{6}\nu \Delta A c \Delta t}{\Delta A \Delta t} = \frac{1}{3}\nu \langle m_f \rangle c^2 = \frac{1}{3}\rho_E,$$

gdzie $\langle m_f \rangle$ jest średnią masą fotonu i $\rho_E = \nu \langle m_f \rangle c^2$.

Ponadto można pokazać, że dla gazu fotonów

$$\rho_E = aT^4, \quad (35)$$

gdzie $a = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^2 c^3} = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}^4)$. Ostatnia równość nosi nazwę **prawa Stefana** (1835–1893)–**Boltzmann** (1844–1906). Prawo to zapisuje się zazwyczaj dla strumienia energii Φ_E , czyli ilości energii cieplnej emitowanej w jednostce czasu przez ciało doskonale czarne o temperaturze T z jednostkowej powierzchni. Wtedy ma ono postać

$$\Phi_E = \sigma T^4, \quad (36)$$

gdzie $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ kg}/(\text{s}^3 \cdot \text{K}^4)$.

Związek pomiędzy stałymi a z równania (35) i σ w równaniu (36) jest następujący: $\sigma = \frac{1}{4}ac$.

Wymiarem strumienia (36) jest $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) = \text{W}/\text{m}^2$.

Równanie stanu gazu fotonów, po uwzględnieniu równości (34) i (35), ma postać

$$p = \frac{1}{3}aT^4,$$

⁴³O zastosowaniu koherentnego promieniowania elektromagnetycznego (światła laserowego) w telekomunikacji jest mowa w opracowaniu [48]; patrz również opracowanie [49].

która jest całkowicie odmiennie od równania stanu gazu doskonałego (3).

Energia wewnętrzna rozpatrywanego układu jest równa (porównaj z energią wewnętrzną gazu doskonałego daną relacjami (17) i (21).)

$$U = \rho_E V = 3pV. \quad (37)$$

Założmy, że ścianki naczynia zawierającego gaz fotonów ulegają adiabatycznemu przesunięciu. Wtedy

$$dU + p dV = 0 \quad \Rightarrow \quad 3p dV + 3V dp + p dV = 0 \quad \Rightarrow \quad 4p dV + 3V dp = 0$$

oraz

$$\frac{dp}{p} + \frac{4}{3} \frac{dV}{V} = 0,$$

skąd po scałkowaniu otrzymujemy równanie adiabaty dla gazu fotonów

$$T^3 V = \text{const.}$$

Otrzymany wynik możemy teraz zastosować do ekspansji Wszechświata, której podlegał on we wczesnych stadiach rozwoju. Jeśli potraktować ekspansję Wszechświata jako proces adiabatyczny, to temperatura T promieniowania relikтового zmniejsza się w miarę rozszerzania się Wszechświata. Ponieważ jego objętość $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, gdzie R — promień Wszechświata, to ostatnia równość jest równoważna następującej:

$$TR = \text{const}'.$$

Z ostatniej równości otrzymujemy potwierdzenie faktu obniżania się temperatury promieniowania relikowego wraz ze wzrostem promienia rozszerzającego się adiabatycznie Wszechświata⁴⁴.

6.6. Hipoteza śmierci cieplnej Wszechświata

W tym podrozdziale omówimy krótko *hipotezę śmierci cieplnej Wszechświata*. Założmy, że Wszechświat jest termodynamicznym układem **izolowanym**. Z uwagi na naturalną tendencję układów do osiągania stanu równowagi, czemu towarzyszy wzrost entropii, można byłoby sądzić, że na mocy II zasady termodynamiki izolowany Wszechświat będzie nieodwołalnie ewoluował do globalnego stanu równowagi. Końcowym rezultatem tej ewolucji będzie stan charakteryzujący się jednorodną i bardzo niską temperaturą, przy której nie będzie możliwe istnienie życia⁴⁵. Rozkład każdej wielkości fizycznej będzie w tym stanie jednorodny. Ustaną wówczas wszelkie fizyczne, chemiczne i biologiczne procesy. Wszechświat zastygnie w absolutnym i wszechobecnym bezruchu⁴⁶, ponieważ doskonały nieporządek tego stanu⁴⁷ implikuje brak jakiegokolwiek energii zdolnej wykonać pracę. Stan ten nazwano *stanem śmierci cieplnej Wszechświata*. Z punktu widzenia II zasady termodynamiki, Wszechświat nieuchronnie wcześniej czy później powinien osiągnąć ten stan. Dodajmy jeszcze, że proces zmierzania Wszechświata do stanu śmierci cieplnej jest nieodwracalny.

Powstaje pytanie, czy przedstawione powyżej wnioski są słuszne. Na ograniczony zakres stosowalności II zasady termodynamiki jako pierwszy zwrócił uwagę Boltzmann, który zauważył, że nieodwracalność procesów termodynamicznych ma charakter statystyczny (patrz statystyczna interpretacja entropii w rozdziale 7). Boltzmann podkreślił, że ewolucji układu termodynamicznego mogą towarzyszyć fluktuacje, które naruszają zasadę wzrostu entropii⁴⁸, które są jednak bardzo mało prawdopodobne.

⁴⁴Zmierzona obecnie przez satelitę COBE temperatura promieniowania relikowego jest rzędu 3 K. We wczesnych stadiach Wszechświata była ona większa od 10^{12} K.

⁴⁵Tych zagadnień dotyczy artykuł [50]. Bardzo interesującym problemem jest również istnienie pozaziemskich cywilizacji. Zagadnienie to jest tematem kilku artykułów w [51].

⁴⁶Przy zaniedbaniu efektów kwantowych.

⁴⁷Entropia osiągnie największą wartość.

⁴⁸Przykładowo, prawdopodobieństwo tego, że cząstki zawarte w jednym molu gazu doskonałego skupią się w jednej połowie naczynia, jest równe $1/10^{10^{25}}$. Innymi słowy, jeśli by każdy z mikrostanów był realizowany w ciągu jednej sekundy, to czekalibyśmy około $10^{10^{25}}$ sekund. Czas życia Wszechświata jest rzędu 10^{18} sekund.

Obecnie uważamy, że założenie o tym, że Wszechświat jest izolowany nie jest słuszne, a w każdym razie nie ma na to jednoznacznych dowodów. Pewne wyniki otrzymane w ramach ogólnej teorii względności świadczą o tym, że Wszechświat nie może być traktowany jako układ izolowany. Z tego powodu koncepcja ciepłej śmierci Wszechświata pozostaje jak na razie nieudowodnioną hipotezą.

W tym kontekście warto przytoczyć treść hipotezy Jima Hartle i Stephena Hawkinga sformułowanej w 1983 roku w związku z ich pracami dotyczącymi kwantowej kosmologii [52]:

[...] warunek brzegowy dla Wszechświata stwierdza, że nie ma brzegu. W dalszej części układu wykazę, że hipoteza braku brzegu wyjaśnia strukturę Wszechświata, w którym żyjemy, to znaczy fakt, iż Wszechświat rozszerza się, jest izotropowy i jednorodny z niewielkimi zaburzeniami.

Zatem hipoteza braku brzegu Wszechświata raczej nie pozwala nam zakładać, że jest on izolowanym układem termodynamicznym (o tym i innych interesujących zagadnieniach jest mowa w artykułach [53]).

6.7. Druga zasada termodynamiki a dynamika Newtona

Jednym z paradoksów fizyki jest pozorna sprzeczność między prawami dynamiki Newtona a drugą zasadą termodynamiki.

Klasyczne prawa (chodzi o drugą zasadę dynamiki) ruchu cząstek i atomów tworzących układ makroskopowy są odwracalne w czasie. Oznacza to, że jeśli znane są położenia $\mathbf{r}_i(t)$ i prędkości $\mathbf{v}_i(t)$ jako funkcje czasu, to również $\mathbf{r}_i(-t)$ i $\mathbf{v}_i(-t)$ są rozwiązaniami⁴⁹ odpowiednich klasycznych równań ruchu, w których odwrócono bieg czasu⁵⁰. Z tego powodu mówimy, że prawa dynamiki Newtona są odwracalne względem biegu czasu. Bardziej obrazowo można tę właściwość skomentować w następujący sposób: jeśli sfilmować ruch cząsteczek danego układu i następnie puścić film w przeciwnym kierunku, to oglądane zjawiska będą podlegały także prawom dynamiki Newtona.

Jednakże przy zmianie t na $-t$ entropia obserwowanego procesu termodynamicznego bynajmniej nie rośnie, lecz maleje, tj. zmiana entropii $\Delta S < 0$, co przeczy II zasadzie termodynamiki!

Opisaną tutaj sprzeczność między prawami Newtona i II zasadą termodynamiki najlepiej ilustruje *paradoks powrotu*, który krótko poniżej przedstawiamy.

Rozważmy skończony (ze skończoną objętością) i zachowawczy (energia jest stała) układ. Niechaj w chwili czasu t_0 położenia $\mathbf{r}_i(t_0)$ i prędkości $\mathbf{v}_i(t_0)$ wszystkich N cząstek układu będą znane. Po jakim czasie t_{pow} położenia i prędkości wszystkich N cząstek przyjmą wartości zbliżone do $\mathbf{r}_i(t_0)$ i $\mathbf{v}_i(t_0)$?

Odpowiedzią jest następujące **twierdzenie Poincarégo** zwane także **twierdzeniem powrotu Poincarégo**:

Zawsze istnieje taki skończony czas t_{pow} , zwany cyklem Poincarégo, po upływie którego położenia $\mathbf{r}_i(t_0 + t_{\text{pow}})$ i prędkości $\mathbf{v}_i(t_0 + t_{\text{p}})$ wszystkich N cząstek różnią się dowolnie mało od położen $\mathbf{r}_i(t_0)$ i prędkości $\mathbf{v}_i(t_0)$.

Oznacza to, że ruch cząstek układu zachowawczego ma charakter kwaziperiodyczny (stan początkowy układu jest odtwarzany z dowolną dokładnością po upływie skończonego czasu).

Czy twierdzenie Poincarégo jest rzeczywiście sprzeczne z II zasadą termodynamiki? Pierwszy rozwiązał ten paradoks L. Boltzmann. Rozpatrzył on układ złożony z $N = 10^{18}$ atomów gazu doskonałego, poruszających się z ustalonymi prędkościami 500 m/s w objętości jednego centymetra sześciennego. Jeżeli zażądamy odtworzenia początkowych położeń z dokładnością do 10^{-9} m, a prędkości z dokładnością do 1 m/s, to — jak oszacował Boltzmann — czas oczekiwania t_{pow} na to zdarzenie (tj. czas powrotu Poincarégo) będzie nie mniejszy od $10^{10^{19}}$ sekund!

⁴⁹Opisują one mikroskopową dynamikę układu, w którym czas płynie w odwrotnym kierunku.

⁵⁰Tj. zamieniono t na $-t$.

Jest to astronomicznie długi okres czasu, nawet w porównaniu z czasem istnienia Wszechświata (szacowanym na 10^{18} sekund). Oznacza to, że opisane tutaj teoretycznie możliwe zdarzenie powrotu układu do stanu bliskiego początkowemu, w praktyce **nie zdarzy się nigdy**. W tym właśnie sensie **II zasada termodynamiki jest słuszna zawsze, a możliwe odstępstwa od niej nie są nigdy⁵¹ obserwowane**.

Rzecz jasna, astronomiczne wartości czasu powrotu Poincarégo t_{pow} są konsekwencją ogromnej liczby cząsteczek układu. Dla mniejszych liczb cząsteczek w układzie, czasy te są odpowiednio mniejsze.

Ludzie religijni od tysięcy lat parają się z problemem teodycei, to znaczy z problemem, jaki stwarza istnienie cierpienia w świecie, którym rzekomo rządzi dobry Bóg.

Steven Weinberg [54]

6.8. Przewodnictwo ciepłe

Ciepło (energia wewnętrzna) może przenosić się z jednego miejsca układu do innego w wyniku trzech różnych procesów:

- przewodnictwa — jego mechanizm polega na wymianie energii cieplnej pomiędzy różnymi punktami ośrodka materialnego;
- konwekcji — ciepło jest przenoszone w wyniku ruchu cząsteczek ośrodka materialnego (występuje jedynie w gazach i cieczach);
- promieniowania — ciepło jest przenoszone w postaci promieniowania elektromagnetycznego (patrz rozdział 6.5), co nie wymaga ośrodka materialnego; ilość energii cieplnej E emitowanej przez ciało o temperaturze T i powierzchni całkowitej A w ciągu jednej sekundy jest równa (patrz również wzór (36))

$$P_E = \sigma A \varepsilon T^4,$$

gdzie $0 \leq \varepsilon \leq 1$ — emisyjność danego ciała, $\sigma = 5,6696 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$, a P_E jest mocą promieniowanej energii.

⁵¹Zajmijmy się *inteligentną* małpą, siedzącą za klawiaturą komputera, która wystukuje przypadkowe znaki. Niechaj na klawiaturze znajduje się $n = 44$ znaków obejmujących małe litery alfabetu, znaki przestankowe i inne symbole.

Postawmy pytanie: Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że małpa napisze „Pana Tadeusza”?

Epopeja A. Mickiewicza zawiera liczbę znaków N rzędu $4 \cdot 10^5$. Małpa uderza w klawisze przypadkowo i w sposób nieskorelowany. Prawdopodobieństwo trafienia w dowolny z nich jest równe $p = 1/n = 1/44$. Zatem prawdopodobieństwo wystukania przez małpę „Pana Tadeusza” w N kolejnych uderzeniach jest równe

$$P = p^N = (1/44)^{4 \cdot 10^5} \simeq 10^{-657380},$$

gdzie położono $(1/44) \simeq 10^{-1,64345}$. Przytoczony wynik jest zrozumiały z uwagi na to, że w liczniku stoi jeden (taka liczba prób sprzyja powodzeniu napisania epopei), a w mianowniku znajduje się liczba $N_1 = 44^{4 \cdot 10^5} = 10^{657380}$ różnych *małpopei*, z których każda zawiera $4 \cdot 10^5$ przypadkowych symboli z 44-znakowego zbioru.

Otrzymana wartość prawdopodobieństwa P jest tak mała, że praktycznie małpa nie może popełnić *plagiatu*.

Gdyby założyć, że małpa w ciągu jednej sekundy wprowadza 10 znaków, to prawdopodobieństwo tego, że małpa pracująca nieprzerwanie przez czas istnienia Wszechświata (nie podlegając przy tym biologicznej ewolucji) wystuka „Pana Tadeusza” jest równe

$$p_{\text{wsz.}} = (10 \cdot 10^{18} - 4 \cdot 10^5) \frac{1}{N_1} \simeq \frac{10^{19}}{10^{657380}} = 10^{-657361}.$$

W liczniku ostatniej równości zamieszczono liczbę różnych ciągów $4 \cdot 10^5$ kolejnych znaków, stojących jeden za drugim w słowie złożonym z 10^{19} znaków, które małpa zdążyłaby napisać w czasie istnienia Wszechświata. Jak widzimy, otrzymana wartość prawdopodobieństwa jest praktycznie równa zeru. Dlatego pozbawione sensu są dywagacje dotyczące odtwarzania dzieł sztuki przez zwierzęta w rodzaju małpy lub maszyny.

Zadanie 34. Oszacować ilość energii cieplnej emitowanej przez człowieka w ciągu jednego roku. Ile wynosi moc tego promieniowania?

Omówimy bardziej szczegółowo zjawisko przewodnictwa cieplnego⁵². Przewodnictwo cieplne jest wywołane różnicą temperatur, którą charakteryzujemy za pomocą gradientu temperatury $\partial T/\partial x$, gdzie oś OX wybrano w kierunku występowania zmian temperatury.

Przez jednostkę powierzchni ustawioną prostopadle do osi OX przepływa w jednostce czasu ilość ciepła równa

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x},$$

gdzie λ jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego danej substancji i ma wymiar $W/(m \cdot K)$. Znak minus wskazuje, że przepływ ciepła zachodzi w kierunku przeciwnym do kierunku wzrostu temperatury.

Zatem ilość ciepła $|\Delta Q|$ przepływająca w czasie Δt przez powierzchnię A_{\perp} jest równa

$$|\Delta Q| = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Delta t A_{\perp}. \quad (38)$$

Przykładowe wartości współczynnika λ dla różnych substancji zebrane są w tabeli 2.

Tabela 2. Współczynniki przewodnictwa cieplnego wybranych substancji

substancja	$\lambda [W/(m \cdot K)]$
powietrze	$2,51 \cdot 10^{-2}$
woda	$6,28 \cdot 10^{-1}$
rtęć	$1260 \cdot 10^{-1}$
miedź	$3970 \cdot 10^{-1}$
diamant	$23000 \cdot 10^{-1}$
złoto	$3140 \cdot 10^{-1}$
lód	$347 \cdot 10^{-1}$

Zadanie 35. Dwie prostokątne płytki o grubościach L_1 i L_2 i współczynnikach przewodnictwa cieplnego λ_1 i λ_2 są złączone powierzchniami. Zewnętrzne powierzchnie płytek A są w kontakcie cieplnym z termostatami mającymi temperatury T_1 i $T_2 > T_1$. Określić temperaturę T_x na styku ścianek wewnętrznych oraz ilość ciepła Q przepływającego przez układ płytek. Przyjmując, że gradient temperatury jest równy $dT/dx = \Delta T/L$, gdzie ΔT — różnica temperatur pomiędzy powierzchniami każdej z płytek, a L — ich grubość. (Odp.: $T_x = \frac{\lambda_1 L_2 T_1 + \lambda_2 L_1 T_2}{\lambda_1 L_2 + \lambda_2 L_1}$,

$$Q = \frac{A(T_2 - T_1)}{(L_1/\lambda_1) + (L_2/\lambda_2)}.$$

Z zadania tego wynika ważny wniosek: własności izolacyjne muru pomieszczenia określa wielkość $\sum_{i=1}^N L_i/\lambda_i$, gdzie N — liczba różnych warstw materiałów składających się na mur; im ta suma większa, tym mur mniej przepuszcza energii cieplnej.

Wyprowadzimy teraz równanie przewodnictwa temperaturowego. W tym celu rozważymy, co dzieje się z temperaturą elementu objętości (i masy) ośrodka znajdującą się pomiędzy dwoma punktami o współrzędnych x oraz $x + dx$. Gradient temperatury w tych punktach wynosi odpowiednio (z rozwinięcia w szereg potęgowy)

$$\frac{\partial T}{\partial x}, \quad \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx.$$

⁵²Jest to jedno z kilku zjawisk zwanych **zjawiskami transportu**, związanych z przenoszeniem wielkości fizycznych między różnymi punktami układu termodynamicznego. Innymi przykładami zjawisk transportu są dyfuzja i przewodnictwo elektryczne.

Jak widzimy, wartość gradientu na brzegach wyróżnionego fragmentu ośrodka nie jest taka sama. Oznacza to, że ilość ciepła wpływającego w jednostce czasu w punkcie x jest równa

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_x = -A_{\perp} \lambda \frac{\partial T}{\partial x},$$

zaś ilość ciepła wypływającego w punkcie $x + dx$

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{x+dx} = -A_{\perp} \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx \right)_x.$$

Różnica tych ciepł jest równa ilości ciepła pobranego w jednostce czasu przez rozpatrywany element objętości ośrodka. Jeśli gęstość masy ośrodka wynosi ρ , jego ciepło właściwe c , zaś $\partial T / \partial t$ jest szybkością, z jaką rośnie temperatura rozpatrywanego fragmentu, to bilans cieplny opisuje równanie

$$c\rho dx A_{\perp} \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_x = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{x+dx} - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_x = A_{\perp} \lambda \left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_{x+dx} dx,$$

zatem **równanie przewodnictwa temperaturowego** ma postać

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (39)$$

gdzie wielkość $\lambda / (\rho c)$ jest nazywana **współczynnikiem przewodnictwa temperaturowego**.

Wyprowadzone równanie opisuje m.in. propagację impulsu temperaturowego⁵³ w gruncie lub glebie, które obserwujemy w trakcie roku kalendarzowego, co opisujemy szczegółowo w kolejnym rozdziale.

6.9. Fala temperaturowa

Rozważmy półprzestrzeń, którą tworzy część trójwymiarowej przestrzeni o współrzędnej $z > 0$. Niechaj temperatura Θ w punktach powierzchni o współrzędnych $z = 0$ zmienia się okresowo zgodnie ze wzorem

$$\Theta(z = 0, t) = \Theta_0 e^{i\omega t}, \quad (40)$$

gdzie Θ_0 jest amplitudą temperatury, a ω definiuje okres zmian temperatury równy $2\pi/\omega$.

Postaramy się opisać ilościowo zmiany temperatury w punktach $z > 0$ leżących pod powierzchnią $z = 0$, które są wywołane okresowymi zmianami temperatury (40) powierzchni.

Omawiane zjawisko podlega równaniu przewodnictwa temperaturowego (39)

$$\frac{\partial \Theta(z, t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 \Theta(z, t)}{\partial z^2} = \mathcal{K} \frac{\partial^2 \Theta(z, t)}{\partial z^2}, \quad (41)$$

gdzie $\mathcal{K} = \lambda / (\rho c)$ jest współczynnikiem przewodnictwa temperaturowego.

Poszukajmy rozwiązań (41) dla $z > 0$, w postaci

$$\Theta(z, t) = \Theta(z) \phi(t) = \Theta_0 e^{-z/\delta} e^{i(z/\delta - \omega t)}, \quad (42)$$

gdzie $\Theta_0 e^{-z/\delta}$ jest zależną od z lokalną amplitudą temperatury, a $e^{i(z/\delta - \omega t)}$ opisuje okresową zależność temperatury od czasu.

Nałożymy warunki na stałą δ , tak aby funkcja (42) była rozwiązaniem równania (41). W tym celu wyznaczamy stosowne pochodne:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -i\omega \Theta(z, t), \quad \frac{\partial \Theta}{\partial z} = \frac{i-1}{\delta} \Theta(z, t), \quad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} = \frac{(i-1)^2}{\delta^2} \Theta(z, t) = -\frac{2i}{\delta^2} \Theta(z, t).$$

Po podstawieniu powyższych wzorów do (41) otrzymujemy

$$-i\omega \Theta = -\frac{2i}{\delta^2} \mathcal{K} \Theta,$$

⁵³Zjawisko to odgrywa istotną rolę w inżynierii materiałowej [55].

tj.

$$\delta^2 = \frac{2\mathcal{K}}{\omega} \quad \Rightarrow \quad \delta = \sqrt{\frac{2\mathcal{K}}{\omega}}.$$

Ostatnia równość określa jednoznacznie wartość parametru δ , a rozwiązaniem równania (41) jest funkcja

$$\Theta(z, t) = \Theta_0 \exp\left[\frac{-z}{\sqrt{2\mathcal{K}/\omega}}\right] \exp\left[i\left(\omega t - \frac{z}{\sqrt{2\mathcal{K}/\omega}}\right)\right]. \quad (43)$$

Jaki jest sens wielkości δ ? Jest ona nazywana **głębokością wnikania**, w tym przypadku fali temperaturowej (43). Wielkość tę definiujemy jako odległość (w naszym przypadku głębokość) z_0 , na której amplituda fali temperaturowej maleje e razy, tj. równaniem

$$\frac{\Theta_0}{\Theta_0 \exp\left(-\frac{z_0}{\sqrt{2\mathcal{K}/\omega}}\right)} = \exp(1) = e,$$

z którego widać, że $\delta = z_0$ jest rzeczywiście głębokością wnikania.

Ile wynosi δ dla konkretnych układów fizycznych?

1. Dla piaskowca $\mathcal{K} = 0,014 \text{ cm}^2/\text{s}$. Załóżmy, że w ciągu doby temperatura zmienia się sinusoidalnie osiągając maksimum w południe, a minimum o północy. Wtedy $\omega = \frac{2\pi}{24 \cdot 60 \cdot 60}$,

$$\delta_{\text{piask}}^{(\text{dobowe})} = \sqrt{\frac{0,014 \cdot 2 \cdot 24 \cdot 3600}{2\pi}} \simeq 19,6 \text{ [cm]}.$$

2. Podobnie zakładając, że w ciągu roku temperatura zmienia się okresowo osiągając wartości maksymalne i minimalne latem i zimą mamy

$$\delta_{\text{piask}}^{(\text{roczne})} = \sqrt{\frac{0,014 \cdot 2 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 365}{2\pi}} \simeq 375 \text{ [cm]}.$$

Jak widzimy, roczne zmiany temperatury sięgają głębiej od zmian dobowych. Stosunek

$$\frac{\delta_{\text{piask}}^{(\text{roczne})}}{\delta_{\text{piask}}^{(\text{dobowe})}} = \sqrt{365} \simeq 19$$

świadczy o tym dobitnie.

Dla inżynierów budownictwa płyną stąd bardzo ważne wnioski:

1. Fundamenty budynków muszą być kopane w naszych szerokościach geograficznych do głębokości przemarzania gruntu.
2. W obszarach z wieczną zmarzliną fundamenty muszą sięgać do wiecznej zmarzliny.
3. Głębokość fundamentów zależy od rodzaju gruntu. Zależność tę określa związek $\delta = \sqrt{\frac{2\mathcal{K}}{\omega}}$.

Policzmy jeszcze prędkość fazową v_f fali temperaturowej i czas, po jakim przebędzie ona daną odległość (będzie nas interesowała odległość równa δ).

Prędkość fazowa v_f fali temperaturowej jest równa prędkości propagowania się w ośrodku stałej fazy, tj. wielkości $\omega t - z/\delta$ i wynosi

$$v_f = \frac{dx}{dt} = \delta\omega = \sqrt{2\mathcal{K}\omega}.$$

Dla piaskowca i przypadków opisanych wyżej prędkości fazowe wynoszą:

- dla cyklu dobowego $v_f^{(\text{dobowe})} = \delta_{\text{dobowe}} \omega_{\text{dobowe}} \simeq 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ [cm/s]}$;
- dla cyklu rocznego $v_f^{(\text{roczne})} = \delta_{\text{roczne}} \omega_{\text{roczne}} \simeq 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ [cm/s]}$.

Jak widzimy, odpowiednie prędkości są bardzo małe.

Zapytajmy jeszcze, ile czasu potrzebuje fala temperaturowa na przebycie drogi δ .

Dla piaskowca i przypadków przedstawionych powyżej czasy te wynoszą:

- dla cyklu dobowego $t_{\text{dobowe}} = \frac{\delta_{\text{dobowe}}}{\delta_{\text{dobowe}} \omega_{\text{dobowe}}} \simeq 4 \text{ h}$;

- dla cyklu rocznego $t_{\text{roczne}} = \frac{\delta_{\text{roczne}}}{\delta_{\text{roczne}}\omega_{\text{roczne}}} \simeq 58$ dni.

Otrzymane tutaj rezultaty wskazują na to, że temperatura głębszych warstw ziemi rośnie z kilkumiesięcznym opóźnieniem w stosunku do czasu wzrostu temperatury jej warstw powierzchniowych, co też obserwujemy w warunkach naturalnych [56].

6.10. Prawo Wiedemanna–Franza

Przytoczmy bez wyprowadzenia prawo, które wiąże ze sobą dwa współczynniki dotyczące zjawisk transportu w metalach.

Oznaczmy przez σ przewodnictwo elektryczne metalu, które, jak można pokazać, jest równe

$$\sigma = \frac{e^2\tau\nu}{m^*},$$

gdzie e — ładunek elementarny elektronu, τ — średni czas pomiędzy zderzeniami elektronów w metalu, ν — koncentracja elektronów i m^* — masa elektronu⁵⁴.

Oznaczmy przez λ_e współczynnik elektronowego przewodnictwa cieplnego metalu, który jak można pokazać jest równy

$$\lambda_e = \frac{1}{3}v^2\tau c_V^{(e)},$$

gdzie v — prędkość nośnika prądu (elektronu), τ — średni czas pomiędzy zderzeniami elektronów, $c_V^{(e)}$ — elektronowe ciepło właściwe metalu.

Zgodnie z **prawem Wiedemanna** (1826–1899)–**Franza**(1827–1902) stosunek elektronowego przewodnictwa metalu do jego przewodnictwa elektrycznego jest równy

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = \mathcal{L}T,$$

gdzie $\mathcal{L} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / (\text{A}^2 \cdot \text{K}^2)$ jest **liczbą Lorentza**, a T — temperaturą bezwzględną metalu.

Z tego prawa wynika między innymi, że dobre przewodniki prądu są także dobrymi przewodnikami ciepła.

Pojemność cieplna $C_V^{(\text{diel})}$ dielektryków w niskich temperaturach zależy od temperatury w następujący sposób:

$$C_V^{(\text{diel})} = \beta T^3, \tag{44}$$

gdzie β jest stałym współczynnikiem materiałowym.

Zadanie 36. Wyznaczyć $S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT$ entropię dielektryka, korzystając ze wzoru (44), i obliczyć $\lim_{T \rightarrow 0} S(T)$.

Zależność (44) w przypadku metali ma postać

$$C_V^{(\text{m})} = \gamma T + \beta T^3, \tag{45}$$

gdzie γ i β są stałymi współczynnikami materiałowymi.

Zadanie 37. Wyznaczyć $S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT$ entropię metalu, korzystając ze wzoru (45), i obliczyć $\lim_{T \rightarrow 0} S(T)$.

⁵⁴Masa m^* nie musi być równa masie elektronu. Dlatego nazywa się ją *masą efektywną*.

Jeśli po długim życiu proton w końcu się rozpada, ma to ogromne znaczenie dla przyszłości Wszechświata. W takim przypadku normalna materia byłaby nietrwała i w końcu musiałaby zniknąć.

Paul Davies [57]

6.11. Termodynamika czarnych dziur

Dowolne ciało o masie M zamknięte w kuli o promieniu nie większym od

$$R_{\text{cd}} = \frac{2GM_{\text{cd}}}{c^2}, \quad (46)$$

nazywamy **czarną dziurą** [1].

Z powierzchni czarnej dziury nie może wydostać się na zewnątrz żaden sygnał elektromagnetyczny ani tym bardziej żadna cząstka. W silnym polu grawitacyjnym czarnej dziury zmienia się istotnie częstość fotonów. W odległości R_{cd} od czarnej dziury częstość fotonu staje się równa zeru⁵⁵. Podczas spadania na czarną dziurę dowolne ciało emituje w postaci promieniowania elektromagnetycznego całą swoją energię równą $E = mc^2$. Prowadzi to do **paradoksu czarnej dziury**, ponieważ czarna dziura zachowuje się tak, jak idealna chłodziarka o temperaturze równej absolutnemu zeru, z której nie jest możliwe wydobywanie jakiegokolwiek ilości energii. Innymi słowy, sprawność cyklu Carnota silnika cieplnego, którym jest czarna dziura wynosi 1. Tak więc za pomocą czarnej dziury możemy całkowicie zamieniać energię wewnętrzną na pracę⁵⁶, którą obserwujemy podczas spadania ciała na czarną dziurę pod postacią silnego impulsu promieniowania elektromagnetycznego oraz fal grawitacyjnych. W ten sposób dochodzimy do sprzeczności z II zasadą termodynamiki.

Problem ten rozwiązano rozpatrując termodynamikę czarnych dziur. Zdefiniujemy nowe jednostki określonych wielkości fizycznych, nazywane jednostkami Plancka, które są niezależne od jakichkolwiek wzorców pomiarowych. Tymi jednostkami są⁵⁷:

1. Długość Plancka

$$l_{\text{P}} = \sqrt{\frac{G\hbar}{c^3}} = 5,110 \cdot 10^{-32} \text{ m.}$$

2. Czas Plancka

$$t_{\text{P}} = \sqrt{\frac{G\hbar}{c^5}} = 1,7016 \cdot 10^{-43} \text{ s.}$$

3. Masa Plancka

$$m_{\text{P}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} = 6,189 \cdot 10^{-9} \text{ kg.}$$

4. Częstość Plancka

$$\omega_{\text{P}} = \frac{1}{t_{\text{P}}} = \sqrt{\frac{c^5}{\hbar G}} = 0,5863 \cdot 10^{43} \text{ s}^{-1}.$$

5. Energia Plancka

$$E_{\text{P}} = \sqrt{\frac{\hbar c^5}{G}} = 0,5563 \cdot 10^9 \text{ J.}$$

⁵⁵Wynik ten można rozumieć w następujący sposób: aby wydostać się z pola grawitacyjnego czarnej dziury, foton musi zużyć całą swoją energię, co oznacza, że foton ów znika.

⁵⁶Otrzymałoby więc perpetuum mobile drugiego rodzaju.

⁵⁷Jednostek Plancka używamy w analizie układów i zjawisk, w których istotną rolę odgrywają efekty kwantowe i grawitacyjne. Takim układem są czarne dziury.

6. Temperatura Plancka

$$T_P = \frac{1}{k_B} \sqrt{\frac{\hbar c^5}{G}} = 4,029 \cdot 10^{31} \text{ K.}$$

Zadanie 38. Wyprowadzić, za pomocą analizy wymiarowej, jednostki Plancka; przypomnijmy, że \hbar — stała Plancka o wymiarze $\text{J} \cdot \text{s}$, G — uniwersalna stała grawitacji o wymiarze $\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$, k_B — stała Boltzmanna o wymiarze J/K , c — prędkość światła.

S. Hawking pokazał, że bezwymiarowa wartość entropii \tilde{S}_{cd} czarnej dziury jest równa⁵⁸

$$\tilde{S}_{\text{cd}} = \frac{A_{\text{cd}}}{4l_P^2}, \quad (47)$$

gdzie A_{cd} oznacza powierzchnię horyzontu⁵⁹ czarnej dziury. Wyrazimy \tilde{S}_{cd} za pomocą promienia grawitacyjnego czarnej dziury R_{cd} (patrz wzór (46)):

$$A_{\text{cd}} = 4\pi R_{\text{cd}}^2 = \frac{16\pi G M_{\text{cd}}^2}{c^4}. \quad (48)$$

Zatem

$$\tilde{S}_{\text{cd}} = \frac{A_{\text{cd}}}{4l_P^2} = 4\pi \left(\frac{M_{\text{cd}}}{m_P} \right)^2. \quad (49)$$

Zadanie 39. Wyprowadzić równanie (49) korzystając z (47) i (48) oraz odpowiednich jednostek Plancka.

Znając entropię czarnej dziury potrafimy wyznaczyć jej temperaturę z zależności⁶⁰

$$T_{\text{cd}} = \frac{1}{k_B} \frac{dE_{\text{cd}}}{d\tilde{S}_{\text{cd}}}. \quad (50)$$

Niechaj $E_{\text{cd}} = M_{\text{cd}} c^2$. Wtedy $dE_{\text{cd}} = c^2 dM_{\text{cd}}$ oraz $d\tilde{S}_{\text{cd}} = 8\pi M_{\text{cd}} dM_{\text{cd}}$ (patrz wzór (49)), gdzie M_{cd} — masa czarnej dziury. Temperatura czarnej dziury wynosi więc

$$T_{\text{cd}} = \frac{c^2 m_P^2 dM_{\text{cd}}}{k_B 8\pi M_{\text{cd}} dM_{\text{cd}}} = \frac{1}{k_B} \frac{E_P m_P}{8\pi M_{\text{cd}}} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{cd}} = \frac{1}{k_B} \frac{k_B T_P m_P}{8\pi M_{\text{cd}}} = \frac{1}{8\pi} \frac{m_P}{M_{\text{cd}}} T_P.$$

Z podanych wzorów wynika termodynamiczne równanie stanu czarnej dziury (w jednostkach Plancka $m_P = T_P = 1$)

$$\tilde{S}_{\text{cd}} T_{\text{cd}}^2 = \frac{1}{16\pi}, \quad (51)$$

zaś temperatura

$$T_{\text{cd}} = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{M_{\text{cd}}} \quad (52)$$

Zadanie 40. Wyprowadzić równanie (51) korzystając z (49) i (50).

Są to wysoce zaskakujące wyniki. Z relacji (51) wynika, że im wyższa temperatura, tym niższa entropia (i na odwrót). W temperaturze zera absolutnego entropia czarnej dziury jest nieskończona! Czy jest to wiarygodny wynik? Może w naszych wyprowadzeniach tkwi błąd? W tym kontekście podstawowym pytaniem jest, czy czarne dziury mogą osiągnąć temperaturę absolutnego zera. Odpowiedzi ponownie udzielił S. Hawking, który rozpatrując kwantowe czarne dziury pokazał, że w pobliżu ich horyzontu zachodzi tworzenie się par fotonów. Jeden

⁵⁸Wynik ten otrzymany został w ramach ogólnej teorii względności.

⁵⁹Tj. powierzchni, spod której nie może się wydostać żadna cząstka.

⁶⁰Jest to jedna z podstawowych relacji termodynamicznych, z której korzystamy tutaj. Bardziej szczegółowe rozważania [58,59] dotyczące stanu równowagi dwóch układów makroskopowych o energiach U_1 , U_2 i entropiach S_1 , S_2 będących w kontakcie cieplnym prowadzi do wniosku, że spełniona jest następująca relacja:

$$\frac{\partial U_1}{\partial S_1} = \frac{\partial U_2}{\partial S_2},$$

co pozwala każdą z tych pochodnych utożsamić z temperaturą bezwzględną układów. Warto zauważyć, że wymiarem pochodnej $\frac{\partial U}{\partial S}$ jest temperatura.

z fotonów pozostaje w czarnej dziurze, a drugi oddala się od niej. Zmniejsza to więc masę czarnej dziury oraz jej powierzchnię horyzontu (patrz wzór (48)). Jak widzimy, czarna dziura działa jak bloczek, tj. jeden ciężarek (foton) jest podnoszony do góry (nad horyzont), zaś drugi jest spuszcany w dół (pod horyzont). Mówimy, że kwantowa czarna dziura **paruje**. Ponieważ jej temperatura zależy od masy zgodnie ze wzorem (52), to wraz ze zmniejszaniem się masy czarnej dziury promieniowanie cieplne odpowiada coraz wyższym temperaturom⁶¹ i parowanie będzie zachodzić coraz intensywniej. Otrzymane wyniki pokazują, że kwantowa czarna dziura jest układem niestabilnym i nierównowagowym. Temperatura czarnej dziury rośnie wraz ze zmniejszaniem się jej masy, co jest konsekwencją efektu parowania Hawkinga. Podnoszenie się temperatury czarnej dziury powoduje wzrost intensywności emitowanego promieniowania zabierającego ze sobą coraz więcej masy. Przyczynia się to do wzrostu temperatury itd. W końcu czarna dziura powinna zniknąć (wyparować w przestrzeń) w skończonym czasie τ_{cd} (patrz równanie (53)). Dokładne rachunki pozwalają otrzymać czas życia, który jest równy (w sekundach)

$$\tau_{cd} = 2,0 \cdot 10^{-27} M^3, \quad (53)$$

gdzie M dane jest w gramach. Jeśli $M = 10^{15}$ g, to $\tau_{cd} = 2 \cdot 10^{18}$ s, co odpowiada czasowi życia Wszechświata. Czas życia czarnej dziury o masie Słońca $M_{cd} = 10^{33}$ g jest ogromny, a jej temperatura $T_{cd} = 10^{-7}$ K. Jak widzimy, temperatura gigantycznych czarnych dziur jest bardzo niska, praktycznie równa zero. Takie czarne dziury zachowują się jak idealne chłodnice⁶², które pochłaniają całą padającą nań energię i praktycznie niczego nie emitują⁶³.

Rozważania nad czarnymi dziurami prowadzą do jeszcze innych trudności i paradoksów. Czarne dziury z małymi masami powinny zdążyć „spalić się” w czasie istnienia Wszechświata. Takimi są np. czarne dziury o masach $M_{cd} \simeq \cdot 10^{15}$ g. Zastanówmy się nad losem takiej czarnej dziury. Kwantowe promieniowanie Hawkinga unosi z czarnej dziury masę oraz entropię⁶⁴, a jej temperatura rośnie. Masie 10^{15} g odpowiada temperatura $\sim 10^{11}$ K. W takiej temperaturze istnieją fotony o energii rzędu $k_B T \sim 10$ MeV, które mogą wywoływać reakcję par elektron–antyelektron (pozyton), ponieważ masa takiej pary jest w przybliżeniu równa 1 MeV. Jeśli masa czarnej dziury zmaleje 10^3 razy (tj. do 10^{12} g), to rozpocznie się reakcja cięższych od elektronu cząstek elementarnych. Promień czarnej dziury dla $M = 10^{12}$ g jest rzędu 10^{-16} m, co odpowiada rozmiarowi cząstek elementarnych. W tym miejscu dochodzimy do kolejnego paradoksu. Gdy czarna dziura była dostatecznie duża (chodzi o jej promień R_{cd}), to mogła zawierać dużą liczbę nukleonów (tj. protonów i neutronów). Po osiągnięciu rozmiarów $\sim 10^{-14}$ cm nie ma dla nich miejsca w czarnej dziurze! Ale, jak wiemy, całkowita liczba nukleonów w przyrodzie powinna być zachowana (podobnie jak zachowywana jest liczba elektronów). Przypomnijmy, że liczbę cząstek wyznaczamy w taki sposób, że pary cząstka–antycząstka nie są wliczane. Liczbę nukleonów charakteryzujemy za pomocą ładunku barionowego N_b (zwanego także liczbą barionową) obliczanego jako

$$N_b = N_{\text{nukleonów}} - N_{\text{antynukleonów}}.$$

Jeśli w układzie występują pary nukleon–antynukleon, to dają one zerowy wkład do ładunku barionowego N_b . W przyrodzie obowiązuje zasada zachowania ładunku barionowego, którego wartość została określona na wczesnych stadiach rozwoju Wszechświata. Na jeden metr sześcienny Wszechświata przypada obecnie średnio jeden proton (oraz około 10^9 fotonów), zaś całkowitą liczbę nukleonów szacuje się na $10^{80 \pm 2}$ [8,11,18–20].

Parująca (tj. „spalająca się”) i jednocześnie zmniejszająca się czarna dziura nie może (lub nie powinna, jak sądzimy) zmieniać liczby barionowej, tj. w układzie o rozmiarach liniowych

⁶¹Parująca czarna dziura jest więc źródłem promieniowania elektromagnetycznego o temperaturze danej wzorem (52).

⁶²Spadające na czarną dziurę ciało emituje energię równą całej swojej energii równą $m_0 c^2$

⁶³Jest to słuszne w odcinkach czasu krótkich w stosunku do czasu życia τ_{cd} . Ponieważ czas ten jest ogromny, to możemy twierdzić, że czarne dziury są idealnymi chłodnicami o współczynniku sprawności równym 1.

⁶⁴Malenie masy powoduje wzrost temperatury (patrz 52), a to oznacza spadek entropii (patrz wzór (49)).

rzędu 10^{-16} m powinno się zmieścić tyle samo nukleonów, ile ich było w momencie tworzenia się czarnej dziury. Wydaje się to jednak mało prawdopodobne⁶⁵. Jeszcze trudniej jest zrozumieć, jak mogą w trakcie ewolucji czarnej dziury zniknąć nukleony. Przeczy to zasadzie zachowania ładunku barionowego. Chyba, że **ładunek barionowy nie jest zachowywany**. Spalająca się czarna dziura byłaby więc urządzeniem przerabiającym ciężkie cząstki w promieniowanie. Ale takie rozwiązanie paradoksu wydaje się bardzo dziwne i niezadowalające.

Jeśli ładunek barionowy jest zachowany, to nie bardzo można sobie wyobrazić ewolucję czarnej dziury z ogromnym ładunkiem barionowym oraz małą masą (i małym promieniem krytycznym R_{cd}). Jak się wydaje, rozwiązanie tego problemu wymaga nowych idei. Jedną z hipotez dotyczących możliwego wytłumaczenia tego paradoksu polega na założeniu skończonego czasu życia protonu. Obecne oszacowania czasu rozpadu protonu dają wartość rzędu 10^{31} – 10^{33} lat. Obliczony czas życia protonu przerasta o co najmniej 20 rzędów (!) wiek Wszechświata.

Jak widzimy, termodynamika czarnych dziur odwołuje się do mechaniki kwantowej (promieniowanie czarnych dziur, zaproponowane przez Hawkinga, ma naturę czysto kwantową) oraz do ogólnej teorii względności (uzasadnienie postaci zależności entropii czarnych dziur od powierzchni horyzontu można przeprowadzić w ramach tejże teorii).

Godnymi uwagi popularno-naukowymi pozycjami literaturowymi dotyczącymi fizyki czarnych dziur są książki [60,61] znakomitego popularyzatora nauki Igora Nowikowa. Interesująco o podobnych zagadnieniach piszą autorzy książek [62–64].

Nic nie może być ani prostsze, ani bardziej złożone niż czarna dziura.

Igor Nowikow [60]

6.12. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

W 1911 roku Kamerlingh-Onnes (1853–1926) wykazał doświadczalnie, że opór rtęci w temperaturze niższej od 4,2 K zmniejsza się do niemierzalnej wartości⁶⁶ (nie większej od 10^{-5} Ω). Zjawisko to nazwano **nadprzewodnictwem**⁶⁷.

Nadprzewodnictwo jest makroskopowym efektem kwantowym⁶⁸.

Mechanizm mikroskopowy nadprzewodnictwa polega na tym, że w niektórych metalach (zazwyczaj złych przewodnikach prądu) w niskich temperaturach elektrony zaczynają się przyciągać. W efekcie tworzą **pary Coopera**, tj. związany stan dwóch elektronów. Odległość elektronów w parze Coopera jest duża i wynosi $\sim 10^3$ Å⁶⁹. Stan nadprzewodzący odpowiada makroskopowo dużej liczbie par Coopera tworzących tzw. kondensat, co obserwujemy poniżej temperatury krytycznej⁷⁰.

Warto jeszcze dodać, że nadprzewodniki są **idealnymi diamagnetykami**. Oznacza to, że zewnętrzne pole magnetyczne (dla dostatecznie małych natężeń) nie wnika do wnętrza nadprzewodników. Innymi słowy, pole magnetyczne jest *wypychane* z objętości nadprzewodnika. Zjawisko to nosi nazwę efektu Meissnera (1882–1974). Dzięki temu umieszczony nad magnesem nadprzewodnik może lewitować.

Naukową sensacją 1986 roku było odkrycie przez Georga Bednorza i Alexa Müllera⁷¹ w ceramice $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ nadprzewodnictwa w temperaturze 38 K, która była znacznie wyższa od

⁶⁵W objętości kuli o promieniu 10^{-16} m mieści się wszak tylko jeden nukleon.

⁶⁶Opór nadprzewodnika jest na tyle mały, że jest praktycznie równy zeru.

⁶⁷Prąd płynący w nadprzewodniku będzie płynął w nim wiecznie z uwagi na brak oporu elektrycznego.

⁶⁸Interpretacja tego zjawiska wymaga znajomości mechaniki i statystyki kwantowej.

⁶⁹Odległość ta w nowo odkrytych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych jest znacznie mniejsza.

⁷⁰Temperaturą krytyczną nazywamy temperaturę, poniżej której substancja wykazuje właściwości nadprzewodzące.

⁷¹Za to odkrycie otrzymali w 1987 roku nagrodę Nobla.

temperatur stanu nadprzewodzącego znanych wówczas substancji⁷². W roku następnym odkryte zostały nadprzewodniki o temperaturze krytycznej T_c wyższej od temperatury skraplania azotu. Związkiem tym był $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (w skrócie YBCO), w którym $T_c = 92 \text{ K}$.

W ostatnim latach odkryto inne nadprzewodniki wysokotemperaturowe. Należą do nich tzw. związki BSCCO:

1. Związki $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, nazywane Bi-2212 (temperatura krytyczna $\sim 90 \text{ K}$),
2. Związki $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, nazywane Bi-2223 (temperatura krytyczna $\sim 122 \text{ K}$).

Nadprzewodniki te służą do produkcji nadprzewodzących drutów⁷³ o długości od 100 m do 1000 m, przez które mogą płynąć prądy o gęstości krytycznej $J_c \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ w temperaturze 77 K.

Nadprzewodzące druty japońskiego koncernu Hitachi wyprodukowane na bazie Bi-2212 pozwalają przesyłać prądy o gęstości $J_c \simeq 1,7 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji $B = 30 \text{ T}$ w temperaturze 4,2 K.

Duże perspektywy stwarzają także następujące tlenki:

- talowo-barowo-strontowo-wapniowo-miedziowe, w skrócie TBSCCO, o wzorze ogólnym $\text{Tl}_2\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$, gdzie $A = \text{Sr}, \text{Ba}$,
- typu Tl-2223 ($\text{Tl}_2\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$),
- typu Tl-1223 ($\text{TlBi}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$), mające temperatury krytyczne o wartościach z przedziału 90–128 K,
- rtęciowo-barowo-wapniowo-miedziowe, w skrócie HBCCO, wykazujące obecnie najwyższe temperatury krytyczne $\sim 135 \text{ K}$, o wzorze ogólnym $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{2n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ i temperaturach krytycznych od 96 K do 135 K.

Związki takie i im podobne są obiektem intensywnych badań o charakterze aplikacyjnym prowadzonych przez wiodące firmy komercyjne w USA⁷⁴, Japonii⁷⁵ oraz państwach Unii Europejskiej. Mają one na celu wyprodukowanie nadprzewodzących: drutów, linii przesyłowych, magnesów, transformatorów, silników i generatorów, które mogą być zastosowane m.in. do przesyłania prądu elektrycznego i funkcjonowania lewitujących pociągów oraz pojazdów.

⁷²Związek Nb_3Ga miał najwyższą wówczas temperaturę krytyczną $T_c = 24 \text{ K}$.

⁷³Są to taśmy zawierające dużą liczbę nadprzewodzących włókien (nici).

⁷⁴Wydatki w USA na te cele w 1996 roku osiągnęły 25 mld \$.

⁷⁵Wydatki tego państwa w 1996 szacowane są na 100 mld \$.

Chciałbym zakończyć te krótkie rozważania na temat ograniczeń wolnej woli, cytując uwagę Einsteina. Być może zainteresuje ona tych czytelników, którzy mają czas na myślenie o takich problemach: „Schopenhauer kiedyś zauważył: człowiek może robić co chce, ale nie może swobodnie wybierać, czego chce”.

Igor Nowikow [61]

7. Termodynamika statystyczna

W termodynamice fenomenologicznej stan i procesy termodynamiczne układu makroskopowego charakteryzujemy za pomocą parametrów termodynamicznych, zasad oraz równań stanu.

Obiektem zainteresowania termodynamiki statystycznej są — podobnie jak termodynamiki fenomenologicznej — właściwości układów makroskopowych⁷⁶. Jej podstawowym celem jest powiązanie obserwowanych doświadczalnie właściwości makroskopowych, zasad i praw termodynamiki fenomenologicznej, z budową atomową rozpatrywanego układu.

Innymi słowy, termodynamika statystyczna zajmuje się badaniem właściwości termodynamicznych układów makroskopowych w oparciu o ich atomową (molekularną) naturę. Jej podstawowym zadaniem jest uzasadnienie i wyprowadzenie obserwowanych doświadczalnie właściwości makroskopowych i praw (takich jak np. równanie stanu, zasady termodynamiki, ciśnienie) w oparciu o właściwości atomów lub cząsteczek tworzących dany układ termodynamiczny.

Jest kwestią zrozumiałą, że właściwości fizyczne układu złożonego z wielu atomów lub cząsteczek (rzędu liczby Avogadra) są zdeterminowane przez właściwości materii na poziomie atomowym.

Jak widzimy, problemy, którymi zajmuje się termodynamika statystyczna są znacznie ambitniejsze i trudniejsze, niż zagadnienia będące przedmiotem termodynamiki fenomenologicznej. Ma to daleko idące konsekwencje. Stosowanym aparatem matematycznym termodynamiki statystycznej jest rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna.

W rozdziale 1 uzasadniliśmy, że opis układu makroskopowego na gruncie mechaniki Newtona jest pozbawiony sensu. Znacznie lepszym podejściem jest próba zastosowania metod statystycznych. W układach makroskopowych pierwszoplanową rolę odgrywają prawa posiadające **statystyczną naturę**, których nie obserwuje się w układach złożonych z małej liczby cząsteczek.

W termodynamice statystycznej wielkości fizyczne traktuje się jako zmienne losowe. Dlatego przypomnimy krótko, w rozpatrywanym kontekście fizycznym, podstawy rachunku prawdopodobieństwa.

Daną wielkość fizyczną X nazywamy zmienną losową, jeśli znane są:

1. Wartości x_i przyjmowane przez wielkość fizyczną X ; wartości te mogą być ciągłe lub dyskretne; w przypadku dyskretnym oznacza to, że znane są wartości $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$.
2. Prawdopodobieństwa p_i wszystkich wartości x_i wielkości fizycznej X .

Tak więc wielkość fizyczna X , będąca dyskretną zmienną losową, jest określona za pomocą zbioru liczb

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \dots & p_n \end{pmatrix}.$$

Ciągła zmienna losowa jest zdefiniowana za pomocą ciągłego zbioru jej wartości oraz prawdopodobieństw, z jakimi je przyjmuje. Prawdopodobieństwo $P(a < x < b)$ tego, że wartości

⁷⁶Na gruncie termodynamiki statystycznej pojęcie to można utożsamiać z obiektami lub ciałami, które są dostrzegalne oczami człowieka. Obiekty mniejsze mogą, ale nie muszą, być układami makroskopowymi.

ciągłej zmiennej losowej należą do przedziału $\langle a, b \rangle$, określa relacja

$$P(a < x < b) = \int_a^b \rho_X(x) dx, \quad (54)$$

gdzie $\rho_X(x)$ jest gęstością rozkładu prawdopodobieństwa.

Wartość średnią wielkości fizycznej (którą mierzymy doświadczalnie) obliczamy w następujący sposób:

1. Dla dyskretnej zmiennej losowej, spełniającej relację

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad (55)$$

mamy

$$\bar{X} = \langle X \rangle = \sum_{i=1}^n p_i x_i. \quad (56)$$

2. Dla ciągłej zmiennej losowej spełniającej relację

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_X(x) dx = 1 \quad (57)$$

mamy

$$\bar{X} = \langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_X(x) x dx. \quad (58)$$

O zmiennych spełniających warunki (55) i (57) mówimy, że są unormowane⁷⁷.

Inne wielkości średnie wyznaczamy podobnie. Przykładowo, średnia wartość $\overline{x^m}$, gdzie $|m| \geq 1$ — liczba naturalna, jest równa dla zmiennej dyskretnej

$$\overline{x^m} = \sum_{i=1}^n p_i x_i^m \quad (59)$$

lub, dla zmiennej losowej ciągłej,

$$\overline{x^m} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_X(x) x^m dx. \quad (60)$$

Znajomość wielkości

$$\overline{x^2} = \sum_{i=1}^n p_i x_i^2 \quad (61)$$

jest potrzebna w statystycznej analizie niepewności pomiarowych, o czym szerzej jest mowa w podręcznikach i artykułach [65–71].

Aby zilustrować wprowadzone wyżej pojęcia, rozważymy następujące doświadczenie wykonywane na cząsteczkach gazu idealnego. Załóżmy, że potrafimy za pomocą stosownego przyrządu w miarę precyzyjnie mierzyć energie E_i cząsteczek gazu. Podzielmy całkowity przedział możliwych wartości energii $\langle 0, E_{\max} \rangle$ na N_E podprzedziałów o długości

$$\varepsilon_0 = \frac{E_{\max}}{N_E}$$

każdy, gdzie E_{\max} — największa możliwa wartość energii cząsteczki. Wtedy l -ty przedział energii będzie miał postać

$$\Delta\varepsilon_l = (\varepsilon_0(l-1), \varepsilon_0 l) \quad (62)$$

gdzie $l = 1, 2, \dots, N_E$ jest numerem l -tego przedziału.

Dokonajmy teraz serii K pomiarów energii cząsteczek i wyznaczmy następujące ułamki n_l :

$$n_l = \frac{N_l}{K}, \quad (63)$$

⁷⁷W przypadku nieunormowanych zmiennych losowych średnie wyznaczone wzorami (56) i (58) należy podzielić odpowiednio przez $\sum_{i=1}^n p_i$ i $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_X(x) dx$.

gdzie N_l jest liczbą cząsteczek, których zmierzone energie leżą w l -tym przedziale energii (62). Wartość n_l (patrz wzór (63)) określa, jaki ułamek całkowitej liczby cząsteczek ma energie zawarte w l -tym przedziale. Po zakończeniu każdej serii pomiarów energii poszczególnych cząsteczek sporządzamy następujący wykres: na osi odciętych OX zaznaczamy N_E przedziałów energii, a na osi rzędnych OY odkładamy wartości odpowiadających im ułamków n_l (63). Otrzymany wykres będziemy nazywali *empirycznym histogramem rozkładu cząsteczek gazu względem energii*. Wykonując — w stanie równowagi termodynamicznej — opisany eksperyment wielokrotnie, otrzymamy szereg histogramów wykazujących bardzo duże podobieństwo. Ponadto, jak pokazuje doświadczenie, dla dostatecznie dużej liczby pomiarów empiryczna funkcja rozkładu zmierza do pewnej granicznej funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa $\rho(E)$ zmiennej losowej, którą jest tutaj energia cząsteczek. Funkcje tę nazywamy krótko **funkcją rozkładu energii**, która ma uniwersalną (tj. identyczną) postać matematyczną dla wszystkich gazów idealnych.

Rodzi się pytanie, dlaczego tak jest? Postaramy się krótko to wyjaśnić i uzasadnić. Najpierw zauważmy, że dany stan makroskopowy (określony danymi wartościami parametrów termodynamicznych) realizuje wiele różnych stanów mikroskopowych cząsteczek gazu idealnego, które przyjęto nazywać mikrostanami. Pod tym pojęciem rozumiemy stan gazu, w którym znane są położenia ($\mathbf{r}_i, i = 1, 2, \dots, N$) i pędy ($\mathbf{p}_i, i = 1, 2, \dots, N$) wszystkich N cząsteczek gazu idealnego.

Dany stan makroskopowy realizuje wiele różnych mikrostanów. Wyróżnioną rolę w termodynamice odgrywają te stany makroskopowe, które są realizowane za pomocą dużej liczby mikrostanów. Okazuje się, że istnieje taki rozkład cząsteczek naszego gazu względem energii, który realizuje największa liczba mikrostanów. Oznacza to, że taki rozkład — będziemy go określali mianem **rozkładu najbardziej prawdopodobnego** — jest realizowany częściej niż inne. W tym stanie nasz układ (gaz idealny) przebywa najdłużej. Tłumaczy to, dlaczego w opisanych wyżej doświadczeniach otrzymywaliśmy zbliżone postacie histogramów. Odpowiadały one bowiem rozkładowi najbardziej prawdopodobnemu realizującemu stan równowagi termodynamicznej układu.

Postawimy następne pytanie: Jakimi informacjami o cząsteczkach powinniśmy dysponować, aby wyznaczyć, np. średnią energię cząsteczek lub energię całkowitą układu?

Jak się łatwo domyśleć, wymagane informacje zawarte są w stosownych funkcjach rozkładu, ponieważ znając je możemy, na podstawie wzoru (58), obliczyć średnie wartości wielkości, które mierzymy doświadczalnie. Takimi wielkościami są między innymi: ciśnienie, pęd i prędkość cząsteczek oraz ich energia.

Tak więc, dysponując funkcjami rozkładu odpowiednich wielkości fizycznych, możemy scharakteryzować ilościowo zachowanie układu makroskopowego.

W tym sensie podstawowym zadaniem termodynamiki statystycznej jest wyznaczenie funkcji rozkładu. Za ich pomocą możemy, stosując aparat rachunku prawdopodobieństwa i statystyki matematycznej, opisać właściwości układu makroskopowego. Poniżej przedstawimy i omówimy kilka funkcji rozkładu dotyczących gazu doskonałego.

Jak widzimy, istnieją dwa zasadniczo odmienne podejścia do termodynamiki układów makroskopowych. Jedno z nich urzeczywistnia termodynamika klasyczna, a drugie termodynamika statystyczna. Oba zaś wiąże ze sobą **podstawowy postulat fizyki statystycznej**, zgodnie z którym

Rozkład, który realizuje największa liczba mikrostanów — tzw. najbardziej prawdopodobny rozkład — odpowiada termodynamicznemu stanowi równowagi układu makroskopowego.

Podkreślmy w tym miejscu zasadniczą różnicę pomiędzy termodynamicznym i statystycznym traktowaniem stanu równowagi. Zgodnie z termodynamiką klasyczną, układ znajduje się w stanie równowagi wiecznie. Z punktu widzenia termodynamiki statystycznej stan równowagi to stan, w którym układ przebywa przeważającą część czasu. W związku z tym termodynamika

statystyczna przewiduje konieczność istnienia **fluktuacji**, tj. samoistnych i rzadkich zaburzeń stanu równowagi termodynamicznej, które są przyczyną naruszenia praw i zasad termodynamiki klasycznej. Oznacza to, że mierzone wartości parametrów termodynamicznych stanu makroskopowego gazu idealnego nie mają stałych wartości, lecz fluktuują wokół wartości średnich.

Przypomnijmy, że dany stan makroskopowy gazu, opisywany parametrami termodynamicznymi (p, V, T) , może być zrealizowany na wiele różnych mikrostanów.

Wagę statystyczną (albo **prawdopodobieństwem termodynamicznym**) nazywamy liczbę różnych mikrostanów układu realizujących dany stan makroskopowy.

Przykładowo, niechaj w zamkniętym naczyniu znajduje się N cząsteczek gazu. Podzielmy je na dwie równe części. Mikrostan będzie teraz scharakteryzowany za pomocą pary liczb (N_1, N_2) , gdzie $N_2 = N - N_1$, z których pierwsza określa liczbę cząsteczek w lewej, a druga w prawej części naczynia. Przypiszmy cząsteczkom numery⁷⁸ od 1 do N . Mikrostan opisuje teraz konfiguracja atomowa, określająca, które z cząsteczek są w lewej, a które w prawej części naczynia. Można pokazać, że jeśli n jest liczbą cząsteczek w lewej części, to liczba mikrostanów wynosi

$$L_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Ponadto, prawdopodobieństwo p_n realizacji danego mikrostanu jest równe

$$p(n) = \frac{L_n}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Można się łatwo przekonać, że dla $N \gg 1$ prawdopodobieństwo p_n przyjmuje istotnie niezerowe wartości tylko dla $n \simeq N/2$ i dąży do zera, jeśli $n \rightarrow 0$ lub $n \rightarrow N$.

Zadanie 41. Wyznaczyć za pomocą kalkulatora lub komputera osobistego, wartości p_n dla $N = 10, 20, 30$.

Nauka to raczej sposób myślenia niż zasób wiedzy.

Carl Sagan [72]

7.1. Entropia Boltzmann–Plancka

Wprowadzone wyżej prawdopodobieństwo termodynamiczne pozwala zdefiniować entropię zgodnie z propozycjami Boltzmann i Plancka⁷⁹.

Niechaj Ω będzie termodynamicznym prawdopodobieństwem danego stanu makroskopowego. Wtedy entropia S takiego stanu wynosi

$$S := k_B \ln \Omega. \tag{64}$$

Jak widzimy, wzrost entropii w procesach niedwracalnych (o którym mówi II zasada termodynamiki) jest spowodowany tym, że układ termodynamiczny dążąc do stanu równowagi zmierza do stanu, który jest najbardziej prawdopodobny (tj. którego waga statystyczna Ω jest największa). Najbardziej prawdopodobny jest stan, który może być zrealizowany za pośrednictwem największej liczby sposobów (jest on realizowany przez układ najczęściej). Przytoczona definicja entropii (64) stanowi jej statystyczną interpretację.

Przytoczona wyżej formuła Boltzmann–Plancka (64) dla entropii służy do wyznaczania wartości bezwzględnej entropii oraz statystycznego uzasadnienia III zasady termodynamiki. Jeśli bowiem układ makroskopowy znajduje się przy dostatecznie niskiej temperaturze w stanie podstawowym, którego waga statystyczna $\Omega_p = 1$, to na mocy (64) entropia tego układu jest równa zeru.

⁷⁸Możemy to zrobić, ponieważ milcząco zakładamy, że cząsteczki gazu są cząstkami klasycznymi, co oznacza, że możemy je rozróżniać. W przypadku cząstek kwantowych takie założenie jest niesłuszne.

⁷⁹Wzór (64) został sformułowany przez Maxa Plancka na podstawie wyników otrzymanych wcześniej przez Boltzmann. Formuła ta jest treścią epitafium wyrytego na grobie Boltzmann w Wiedniu.

W wielu przypadkach waga statystyczna stanu podstawowego układu $\Omega_p = \Omega(N) > 1$ i jego entropia nie jest równa zero w temperaturze zera bezwzględnej. W takich przypadkach $\Omega_p = \Omega(N)$ jest co do rzędu jest równa liczbie N cząsteczek układu. Wtedy

$$S(T = 0 \text{ K}) \sim k_B \ln N,$$

podczas gdy w temperaturach pokojowych

$$S(T \geq 300 \text{ K}) \simeq k_B N,$$

gdzie $N \sim 10^{23}$. Zatem stosunek

$$\frac{S(T = 0 \text{ K})}{S(T \geq 300 \text{ K})} \simeq \frac{\ln N}{N},$$

co jest wartością znikomo małą⁸⁰. Dlatego też III zasada termodynamiki jest spełniona.

⁸⁰Dla $N = 10^{23}$ wartość ułamka $\ln N/N \simeq 5,5 \cdot 10^{-23} \simeq N^{-1} = 10^{-23}$.

*Polski i rosyjski sprawiają, że myśl nabiera mocy jak herbata.
Języki słowiańskie skłaniają do zamyślenia, są pełne uczucia,
wylewne, bardziej psychologiczne niż filozoficzne [...]*

Stanisław M. Ulam [73]

7.2. Termodynamika procesorów mikrokomputerowych

Mikrokomputer⁸¹ wymaga chłodzenia, którego wydajność rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości taktowania procesora. Można byłoby spróbować obejść ten problem, konstruując procesory, w których ilość wydzielanego ciepła byłaby znikomo mała lub wręcz równa zero. Okazuje się, że nie jest to możliwe. Na przeszkodzie stoi **zasada Landauera** (1927–1999). Zgodnie z nią podczas pojedynczego aktu zapisu przez procesor jednego bitu informacji do komórki pamięci wydzielana jest ilość energii cieplnej nie mniejsza od $k_B T \ln 2$, gdzie T — temperatura bezwzględna procesora.

Zasadę tę można stosunkowo prosto zrozumieć, posługując się boltzmannowskim pojęciem entropii (64) [80]. Potraktujmy komórkę pamięci jako układ termodynamiczny, który może znajdować się w dwóch stanach: 0 (fałsz) i 1 (prawda). Po zapisaniu pojedynczego bitu do komórki pamięci, stan układu jest jednoznacznie określony (stanem komórki jest więc 0 lub 1). Wyznamy zmianę entropii ΔS_{bit} związaną z zapisem jednego bitu. Jest ona równa różnicy entropii komórki po (S_{po}) i przed zapisem (S_{przed}). Korzystając z definicji Boltzmann entropii (64), otrzymujemy

$$S_{\text{przed}} = k_B \ln 2,$$

gdzie liczba 2 określa liczbę mikrostanów układu termodynamicznego (tj. komórki pamięci), i

$$S_{\text{po}} = k_B \ln 1.$$

Zatem

$$\Delta S_{\text{bit}} = S_{\text{po}} - S_{\text{przed}} = -S_{\text{przed}} = -k_B \ln 2.$$

Otrzymany wynik pokazuje, że podczas zapisu jednego bitu do komórki pamięci jej entropia maleje. Ta zmiana entropii powoduje określony efekt cieplny. W rozpatrywanym przypadku z komórki pamięci wydalanane jest do otoczenia ciepło Q_{bit} w ilości

$$Q_{\text{bit}} = k_B T \ln 2. \tag{65}$$

Ostatni wzór jest konsekwencją ogólnej relacji termodynamicznej postaci $dS = \delta Q/T$, o której mówiliśmy wcześniej (wzór (25)). Tak więc zasada Landauera jest prostą konsekwencją praw termodynamiki statystycznej.

Wartość ciepła $Q_{\text{bit}} = k_B T \ln 2$ jest dolną jego wartością, poniżej której nie uda się nam zejść w żaden technologiczny sposób.

Dodajmy jeszcze, że formuła (65) określa także najmniejszy wydatek energii (tzw. koszt energetyczny), jaki ponosimy dokonując zapisu jednego bitu informacji do komórki pamięci.

Obecnie produkowane procesory [80] wydzielają przy zapisie jednego bitu informacji znacznie więcej energii cieplnej⁸², która jest rzędu $10^9 Q_{\text{bit}}$. Tak duża ilość wydzielanego ciepła ma daleko idące konsekwencje dla funkcjonowania mikroprocesorów i przyszłości przemysłu komputerowego. Z jednej strony zwiększanie szybkości taktowania procesora prowadzi do wzrostu ilości wydzielanego ciepła. Oznacza to konieczność odprowadzania do otoczenia dużej ilości ciepła, co jest trudnym problemem technicznym z uwagi na miniaturyzację układów scalonych⁸³.

⁸¹O przyszłych zastosowaniach komputerów jest mowa m.in. w artykułach [74,75].

⁸²W tym względzie przyroda jest znacznie bardziej efektywna, ponieważ przekazowi jednego bitu informacji genetycznej w strukturze DNA towarzyszy wydzielanie się ciepła rzędu $10^2 Q_{\text{bit}}$. W artykułach [76,77] przedstawiono koncepcję wykorzystania DNA i innych struktur molekularnych jako komputerów; patrz również artykuły [78,79].

⁸³Współczesne procesory mają rozmiary liniowe $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ i zawierają na tej powierzchni rzędu 10^7 tranzystorów.

Z drugiej strony już dzisiaj widać granice rozwoju współczesnej technologii półprzewodnikowej. Stosunkowo proste rozważania [80,81] prowadzą do wniosku, że nie jest możliwe funkcjonowanie procesora wykonującego więcej niż 10^{16} prostych operacji arytmetycznych w ciągu jednej sekundy. Powód tego jest bardzo prosty: procesor wykonujący więcej niż 10^{16} prostych operacji arytmetycznych w ciągu jednej sekundy ulegnie samospaleniu z uwagi na niemożliwość chłodzenia go!

Zainteresowanych fizyką informacji i termodynamiką komputerów odsyłam do publikacji [80,81].

Feynman wierzył w znaczenie zwątpienia, nie jako skazy na naszej wiedzy, ale jako istotnego elementu procesu zdobywania wiedzy. Alternatywą dla niepewności jest autorytet, z którym nauka walczyła przez wieki.

„Wielką zaletą różnych filozofii niewiedzy — zapisał pewnego dnia — jest fakt, iż uczą one, że wątpliwości nie należy się obawiać, lecz się z nich cieszyć.

James Gleick [82]

7.3. Funkcja rozkładu Boltzmann

Niechaj w układzie makroskopowym znajdującym się w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze T liczba molekuł będzie równa N_0 , a układ ten może znajdować się w jednym z mikroskopowych stanów o dyskretnych wartościach energii

$$E_i \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

Zapytajmy o równowagową liczbę $N(E_i)$ molekuł, które znajdują się w poszczególnych stanach energetycznych. Odpowiedź na to pytanie ma postać

$$N(E_i) = N_0 \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (66)$$

gdzie $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K jest stałą Boltzmann. Przytoczoną wyżej formułę można przepisać jako

$$\frac{N(E_i)}{N_0} = f_B(E_i, T) = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (67)$$

gdzie $N(E_i)/N_0$ jest ułamkiem wszystkich cząsteczek, których energia jest równa E_i . Ułamek ten określa funkcja rozkładu Boltzmann $f_B(E_i, T)$.

Układem fizycznym, w którym realizuje się rozkład Boltzmann, są np. cząsteczki zawiesiny znajdujące się w pionowym naczyniu z cieczą o temperaturze T umieszczonym w polu grawitacyjnym Ziemi. Niechaj całkowita liczba cząsteczek zawiesiny wynosi N_0 . Energia potencjalna cząsteczki zawiesiny o masie m_0 , liczona od dna naczynia, wynosi m_0gh . Zatem na wysokości h liczba $N(h)$ cząsteczek zawiesiny jest równa

$$N(h) = N_0 \exp\left(-\frac{m_0gh}{k_B T}\right),$$

gdzie rolę dyskretnego wskaźnika i odgrywa obecnie ciągła wartość zmiennej h .

Jeśli rozważania te odnieść do powietrza, to ostatni wzór można przepisać dla koncentracji w postaci

$$\nu(h) = \nu_0 \exp\left(-\frac{m_0gh}{k_B T}\right), \quad (68)$$

które prowadzi do **wzoru barometrycznego**

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right), \quad (69)$$

gdzie skorzystano z tego, że $N_A k_B = R$ oraz założono, że atmosfera ziemską jest gazem idealnym o stałej temperaturze T ; wielkość $\mu = N_A m_0$ jest masą molową powietrza.

Ostatnia relacja jest konsekwencją równania Clapeyrona (3), z którego wynika, że

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{RT}{N_A} \nu,$$

co prowadzi, po uwzględnieniu relacji (68), do formuły (69).

Dygresja o atmosferze ziemskiej. Ziemia ma stosunkowo gęstą atmosferę, która nie znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej! Cząsteczki powietrza ciągle uciekają w przestrzeń kosmiczną. Przyczyną tego jest niejednorodne pole grawitacyjne Ziemi.

Grawitacyjna energia potencjalna cząstki powietrza o masie m znajdującej się w odległości R od środka Ziemi jest równa

$$E_p(r) = \frac{-GmM_Z}{r},$$

gdzie G — stała grawitacji i M_Z — masa Ziemi. Z uwagi na to rozkład Boltzmanna (68) powinien mieć postać

$$\nu(r) = C \exp\left(\frac{GmM_Z}{rk_B T}\right), \quad (70)$$

gdzie C — stała normująca.

Jeśli jednak, zgodnie ze wszystkimi kanonami rachunku prawdopodobieństwa, spróbujemy unormować (70) za pomocą warunku

$$\int_{r_Z}^{\infty} C \exp\left(\frac{GmM_Z}{rk_B T}\right) 4\pi r^2 dr, \quad (71)$$

to okaże się, że nie jest to możliwe, ponieważ całka (71) jest rozbieżna (dla dostatecznie dużych wartości r mamy $\exp[GmM_Z/(rk_B T)] = 1$ i dlatego całka (71) jest rozbieżna w górnej granicy). Dochodzimy do wniosku, że atmosfera ziemską nie znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Tłumaczy to fakt braku atmosfery na planetach lub ich księżycach, wokół których pole grawitacyjne jest zbyt słabe.

W powyższych rozważaniach nie uwzględniliśmy energii kinetycznej i prędkości ruchu cieplnego cząsteczek powietrza. Z rozkładu Maxwella (patrz rozdział (7.4)) wynika, że w powietrzu znajdują się cząsteczki, których energie kinetyczne są na tyle duże, że umożliwiają im opuszczenie obszaru ziemskiego pola grawitacyjnego. Tym tłumaczymy brak w atmosferze ziemskiej helu. Brak wodoru wynika zapewne z tego, że jego ogromne ilości zostały „uwięzione” w wodzie w procesie długotrwałego formowania się biosfery.

Wszystkie rzeczy wokół nas, od główek kapusty do królów mają taką gęstość i twardość, jaką mają, dzięki pewnym niezmiennym aspektom Wszechświata. Tymi aspektami są stałe przyrody.

John D. Barrow [20]

7.4. Podstawy molekularno-kinetycznej teorii gazów

Zajmiemy się obecnie fizyką statystyczną gazu idealnego. Będziemy go analizować przy następujących założeniach:

1. Molekuły gazu wykonują chaotyczny ruch cieplny. Wszystkie kierunki ruchu cząsteczek gazu są równoważne.
2. Molekuły zderzają się sprężysto ze sobą i ze ściankami naczynia.
3. Pomiedzy zderzeniami cząsteczki poruszają się po liniach prostych i nie oddziałują ze sobą.

4. Objętość cząsteczek jest zanedbywalnie mała.

Dla takiego układu można wprowadzić funkcję rozkładu $f_M(v)$, zwaną **funkcją rozkładu Maxwella**, która określa liczbę $\Delta N(v)$ cząsteczek gazu o prędkościach z przedziału $(v, v + \Delta v)$. Funkcja ta ma postać

$$f_M(v) = \frac{\Delta N(v)}{N\Delta v}, \quad (72)$$

gdzie

$$f_M(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_p^3} \exp\left(-\frac{v^2}{v_p^2}\right), \quad (73)$$

a v_p — prędkość najbardziej prawdopodobna i $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

Jeśli wprowadzimy nową zmienną

$$x = \frac{v}{v_p}, \quad (74)$$

to funkcja rozkładu Maxwella przyjmie bardzo prostą postać

$$f_M(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}. \quad (75)$$

Cząsteczki gazu będące w nieustającym ruchu cieplnym mają określone prędkości. Jedną z nich jest prędkość najbardziej prawdopodobna v_p spełniająca równanie

$$\frac{df_M(v)}{dv} = 0,$$

które prowadzi (po uwzględnieniu równości (73)) do

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (76)$$

Zadanie 42. Wyprowadzić wzór (76).

Jeśli skorzystamy z jawnej postaci dla v_p danej przez (76), to dla funkcji rozkładu Maxwella otrzymamy następujące wyrażenie

$$f_M(v) = \frac{\Delta N(v)}{N\Delta v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2, \quad (77)$$

z którego wynika, że

$$\Delta N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 \Delta v. \quad (78)$$

Sens fizyczny otrzymanej relacji jest następujący: wzór (78) określa, w warunkach równowagi termodynamicznej w temperaturze T , liczbę $\Delta N(v)$ cząsteczek spośród wszystkich N cząsteczek gazu doskonałego, których prędkości należą do przedziału $(v, v + \Delta v)$.

Zauważmy, że w gazie idealnym można znaleźć cząsteczki poruszające się z ogromnymi prędkościami⁸⁴. Jednak w miarę wzrostu prędkości prawdopodobieństwo znalezienia takiej cząsteczki maleje wykładniczo do zera.

Inną prędkością charakteryzującą ruch cieplny cząsteczek gazu idealnego jest średnia prędkość kwadratowa cząsteczek, którą definiuje relacja

$$v_{kw} = \sqrt{\overline{v^2}}, \quad (79)$$

gdzie

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{\mu}.$$

⁸⁴Sensownie jest tutaj mówić o prędkościach z przedziału 10^2 – 10^6 m/s. Dla prędkości niewiele mniejszych od prędkości światła, tj dla $v \leq c$, nie można stosować funkcji rozkładu Maxwella (73) lub (75), ponieważ nie uwzględnia ona konsekwencji szczególnej teorii względności.

Zatem

$$v_{\text{kw}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}T}{m}}. \quad (80)$$

Zadanie 43. Wyprowadzić podane wartości $\overline{v^2}$.

Dla molekuł tlenu O_2 dla $T = 300 \text{ K}$ mamy $v_{\text{kw}} = 482 \text{ m/s}$, a $v_{\text{p}} = 394 \text{ m/s}$.

Ponieważ średnia energia kinetyczna $\overline{E_{\text{k}}}$ jednej molekuly w stanie równowagi w temperaturze T jest równa

$$\overline{E_{\text{k}}} = \frac{m\overline{v^2}}{2}, \quad (81)$$

zaś

$$\overline{v^2} = \frac{3k_{\text{B}}T}{m}, \quad (82)$$

więc

$$\overline{E_{\text{k}}} = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T. \quad (83)$$

Jak widzimy, na jeden stopień swobody, których jest tutaj 3, przypada ilość energii cieplnej równa $\frac{1}{2}k_{\text{B}}T$.

Podane wyżej wzory (80)–(83) są statystyczną interpretacją makroskopowego parametru termodynamicznego, jakim jest temperatura. Jak widzimy, wiążą one ze sobą temperaturę T gazu idealnego z jego mikroskopowymi charakterystykami, którymi są energia kinetyczna i prędkości ruchu postępowego cząsteczek gazu.

W ten sposób na gruncie termodynamiki statystycznej udało się nam zrealizować jej podstawowy cel, którym jest — przypominały — interpretacja właściwości makroskopowych gazu idealnego w oparciu o właściwości cząsteczek tworzących badany układ.

W rozdziale 7.6 nadamy interpretację mikroskopową innemu parametrowi makroskopowemu, jakim jest ciśnienie gazu doskonałego.

7.5. Demon Maxwella

J. Maxwell wysunął w roku 1871 hipotezę o istnieniu mikroskopijnego urządzenia lub istoty umożliwiającej skonstruowanie perpetuum mobile drugiego rodzaju. Miałyby to kolosalne znaczenie techniczne i obalałyby drugą zasadę termodynamiki.

Punktem wyjścia w rozważaniach Maxwella było zauważenie, że gaz idealny jest zbiorem cząsteczek o różnych prędkościach. Wobec tego, być może jest możliwe skonstruowanie urządzenia lub też istnieje *istota o tak wyostrzonych zmysłach, że może ona prześledzić drogę każdej oddzielnej cząsteczki i dlatego może robić to, co jest dla nas obecnie niemożliwe.*

J. Maxwell zaproponował model działania takiej istoty: *wyobraźmy sobie, że naczynie podzielone jest na dwie części A i B przegrodą z małym otworkiem. Niech istota ta, która może obserwować poszczególne cząsteczki zasłania i odsłania otwór tak, że pozwala szybkim cząsteczkom przechodzić z A do B, a tylko powolniejszym — z B do A. Wobec tego istota ta bez wkładu pracy podwyższa temperaturę w B, a obniża w A, co jest sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki*⁸⁵.

Istotę tę nazwano potem **demonem Maxwella** lub **diabłem Maxwella**⁸⁶. Rozwiązywanie tego problemu, nazywane popularnie *egzorcyzmowaniem* diabła, zajęło ponad sto lat.

Przez dość długi okres czasu uważano, że mechaniczny (pozbawiony inteligencji i pamięci) demon Maxwella dla swego efektywnego funkcjonowania powinien mieć także charakterystyki mikroskopowe (masa i rozmiary porównywalne z atomami). Umieszczony w naczyniu w charakterze zastawki będzie uczestniczył w ruchu cieplnym otaczających go i zderzających się z nim

⁸⁵Oba cytaty pochodzą z podręcznika [59].

⁸⁶O zaskakujących paradoksach, do jakich prowadziłoby istnienie demona Maxwella jest także mowa w książce [83].

cząsteczek gazu⁸⁷. Oznacza to, że będzie w sposób chaotyczny otwierał lub zasłaniał szczelinę w przegrodzie. Tym samym nie będzie sprawnie funkcjonował, jako urządzenie segregujące szybkie i wolne cząsteczki.

Skuteczne egzorcyzmy nad inteligentnym demonem Maxwella zostały przeprowadzone przez Landauera i Bennetta [80], którzy pokazali, że działanie takiej istoty ożywionej nie narusza drugiej zasady termodynamiki. Jest to spowodowane koniecznością zapisywania i wymazywania z pamięci demona informacji gromadzonych podczas obserwacji ruchu cząsteczek gazu idealnego. Operacje te pociągają za sobą pobieranie przez demona (z otoczenia) i wydalenie (do otoczenia) ilości energii (patrz również rozdział 7.2, gdzie omówiono termodynamikę mikrokomputera), które kompensują się wzajemnie. W ten sposób pokazano, że inteligentny demon Maxwella nie narusza drugiej zasady termodynamiki i funkcjonuje zgodnie z nią.

Zainteresowanych tym problemem odsyłam do elektronicznego opracowania [80].

*Osobniki nie są bytami stabilnymi, są przemijające [...]
Otóż, bez wątpienia, na poziomie genowym altruizm jest złem,
a egoizm dobrem.*

Richard Dawkins [84]

7.6. Równanie Clapeyrona

Pokażemy, że równanie Clapeyrona (3) jest konsekwencją rozkładu Maxwella.

W tym celu rozpatrzmy zderzenia jednej cząsteczki gazu ze ścianką naczynia o długości L (równoległej do osi OX). Zmiana pędu cząsteczki podczas zderzenia ze ścianką jest równa

$$|\Delta p_x| = 2mv_x.$$

Kolejne zderzenia cząsteczki ze ścianą dzieli przedział czasu

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}.$$

Wartość siły, z jaką pojedyncza cząsteczka działa na ściankę, jest równa

$$F_x^{(1)} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L},$$

a średnia wartość siły

$$\overline{F_x^{(1)}} = \frac{m\overline{v_x^2}}{L} = \frac{1}{3} \frac{m\overline{v^2}}{L}.$$

Średnia siła, z jaką wszystkie cząsteczki gazu idealnego działają na ściankę, jest równa

$$\overline{F} = \overline{F_x^{(1)}} N = \frac{Nm\overline{v^2}}{3L},$$

a wynikające stąd ciśnienie p gazu na ściankę naczynia o powierzchni A zadaje relacja

$$p = \frac{\overline{F}}{A} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3AL} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}. \quad (84)$$

Otrzymana formuła (84) jest mikroskopową interpretacją makroskopowego parametru, jakim jest ciśnienie. Jak widzimy, ciśnienie gazu doskonałego jest funkcją mikroskopowych charakterystyk, którymi w tym przypadku są: średnia prędkość kwadratowa (82), masa pojedynczej cząsteczki m oraz ich całkowita liczba N .

Przejdziemy obecnie do wyprowadzenia równania gazu doskonałego (3). W tym celu przekształcimy równość (84) do postaci

$$pV = \frac{Nm\overline{v^2}}{3},$$

⁸⁷Liczba tych zderzeń w ciągu jednej sekundy jest rzędu 10^9 ; patrz wzór (90 w rozdziale 7.8.

która, z uwagi na związek (82), prowadzi do relacji

$$pV = Nk_B T = \frac{N}{N_A} N_A k_B T = nRT$$

będącej równaniem gazu doskonałego (3).

W ten sposób uzasadniliśmy równanie gazu doskonałego, opierając się na własnościach ruchu cieplnego atomów gazu.

Nanotechnologia [...] mogłaby dokonać wszelkiego rodzaju cudów. Własności danego obiektu są przecież funkcją ułożenia atomów i cząsteczek, z których on się składa. Wynika stąd, że gdyby można było kontrolować ich ułożenie, jednocześnie możliwa stałaby się kontrola wszystkich fizycznych własności tych obiektów [...]

Ed Regis [42]

7.7. Zasada ekwipartycji energii cieplnej

Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii cieplnej, w stanie równowagi termodynamicznej na każdy stopień swobody ruchu postępowego i obrotowego cząsteczki gazu doskonałego przypada energia cieplna równa $\frac{1}{2}k_B T$.

Dla gazów o jednoatomowych cząsteczkach (takimi są gazy szlachetne) liczba stopni swobody $i = 3$ i energia ich ruchu cieplnego jest równa

$$E = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Dla gazów o cząsteczkach dwuatomowych $i = 5$, ich energia ruchu cieplnego

$$E = \frac{5}{2} N k_B T.$$

Dla gazów o cząsteczkach trój- i więcej atomowych $i = 6$ i energia cieplna

$$E = 3 N k_B T.$$

Znając energie ruchu cieplnego gazu idealnego, możemy obliczyć pojemność cieplną tych gazów przy stałej objętości, która jest równa

$$C_V = \frac{dE}{dT}.$$

Biorąc pod uwagę wyżej wyprowadzone formuły dla jedno- i wieloatomowych gazów doskonałych otrzymujemy

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{gaz jednoatomowy}), \quad (85)$$

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad (\text{gaz dwuatomowy}), \quad (86)$$

$$C_V = 3R \quad (\text{gaz trój- i więcej atomowy}), \quad (87)$$

co zapisujemy w postaci jednego wyrażenia

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (88)$$

Z wzoru Mayera (18) możemy teraz policzyć pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu

$$C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (89)$$

Pozwala to także wyznaczać wykładnik adiabaty (7) za pomocą liczby stopni swobody cząsteczek gazu idealnego

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}.$$

Wyprowadzone wyżej pojemności cieplne dane formułami (85)–(88) odnoszą się do właściwości termodynamicznych gazów idealnych w wysokich temperaturach i przy dostatecznie niskich gęstościach.

Obecnie żyjemy wśród popiołów tego piekła, które pozostały po miliardach lat, kiedy Wszechświat rozszerzał się i ochładzał. Ciągłe jednak otaczają nas ślady pierwotnej kuli ognistej.

Alan H. Guth [63]

7.8. Średnia droga swobodna

Jeśli w pewnym miejscu pokoju rozpylimy silny zapach, to po około minucie rozprze-strzeni się on w całej objętości pomieszczenia. Wydaje się, że jest to dość długi czas, ponieważ na podstawie prędkości ruchu cieplnego cząsteczek gazu (będących w warunkach normalnych rzędu 10^2 m/s) można byłoby spodziewać się czegoś innego. Dlaczego dyfuzja cząsteczek trwa tak długo?

Odpowiedzialne za to są zderzenia międzycząsteczkowe, którym podlegają molekuly gazu. Spróbujmy oszacować długość drogi, jaką przelatują cząsteczki gazu pomiędzy kolejnymi zderze-niami, oraz częstotliwość tych zderzeń. Oznaczmy przez d średnicę cząsteczki gazu, jej średnią prędkość przez \bar{v} , a koncentrację gazu przez ν .

Wyobraźmy sobie teraz spoczywającą molekułę o średnicy $2d$. W cząsteczkę tę uderzy w czasie Δt liczba punktowych cząsteczek

$$\pi d^2 \bar{v} \Delta t \nu.$$

Zatem częstość f zderzeń, tj. liczba zderzeń w czasie Δt , wynosi

$$f = \pi d^2 \bar{v} \nu.$$

Wartość średniej drogi swobodnej l jest równa

$$l = \frac{\bar{v} \Delta t}{\pi d^2 \bar{v} \Delta t \nu} = \frac{1}{\pi d^2 \nu}.$$

Uwzględnienie względnego ruchu cząsteczek gazu prowadzi do ostatecznych wyników

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \nu}$$

i

$$f = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} \nu = \frac{\bar{v}}{l}. \quad (90)$$

Proste oszacowania przeprowadzimy dla gazu cząsteczek azotu w temperaturze 20°C i ci-śnieniu atmosferycznym przy założeniu, że $d = 2,0 \cdot 10^{-10}$ m. Koncentracja gazu $\nu = N/V = p/(k_B T) = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

Średnia droga swobodna $l = 1/(\sqrt{2} \pi d^2 \nu) = 2,25 \cdot 10^{-7}$ m jest 1000 razy większa od średnicy cząstki azotu.

Średnia prędkość cząsteczek azotu $\bar{v} = 511$ m/s, więc $l = \bar{v}/f = 511 \text{ m/s}/(2,25 \cdot 10^{-7} \text{ m}) = 2,27 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Oznacza to, że pojedyncza cząstka zderza się dwa miliardy razy (!) w ciągu jednej sekundy.

Średnia droga swobodna l nie jest równa średniej odległości między molekułami gazu, która wynosi $a = 1/n^{1/3} = 1/(2,5 \cdot 10^{25})^{1/3} = 3,4 \cdot 10^{-9}$ m i, jak widzimy, $a \ll l$.

[...]
pełno wrzawy i rwetesu
krzyków „w imię ojca”
bo przywieźli do GS-u
„Ulissesa” Jojca
mieli przywieźć transport misek
i skrzynkę ratafii
a tu nagle ten „Ulisses”,
żeby go szlag trafił.
Andrzej Waligórski

7.9. Kwantowa fizyka statystyczna

Kwantowa fizyka statystyczna to dział fizyki statystycznej, w którym uwzględnia się kwantowy charakter cząsteczek oraz oddziaływań międzycząsteczkowych. Opiera się na następującym postulatcie:

Niechaj dany układ kwantowomechaniczny ma w równowadze termodynamicznej dyskretne stany energetyczne⁸⁸

$$E_i \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (91)$$

Jeśli temperatura układu wynosi T , to znajduje się on z prawdopodobieństwem

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (92)$$

w stanie kwantowym o energii E_i , gdzie symbol \propto oznacza proporcjonalność.

Można pokazać, że entropia takiego układu jest równa

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i. \quad (93)$$

Jeśli p_i jest funkcją dwuwartościową, tj. $p_i = 1$ dla $i = i_0$ oraz $p_i = 0$ dla $i \neq i_0$, gdzie i_0 jest stanem układu w $T = 0$, to $S(T = 0) = 0$. Jest to więc zgodne z III zasadą termodynamiki.

Często III zasadę termodynamiki formułuje się w nieco odmienny sposób — mówiąc, że nie istnieją procesy termodynamiczne pozwalające obniżyć temperatury danego układu do temperatury zera bezwzględnego w skończonym czasie. Oznacza to więc, że w stanie równowagi temperatura bezwzględna T jest zawsze dodatnia.

Z wzoru (92) widać, że dopuszczenie możliwości występowania układów w równowadze o temperaturze ujemnej oznaczałoby, że prawdopodobieństwo występowania stanów o dowolnie dużej energii mogłoby osiągać dowolnie duże wartości, czego, jak wiadomo, nie obserwuje się.

Przytoczone przez nas dwie definicje entropii (64) i (93) są równoważne⁸⁹

⁸⁸Kwantowy charakter przejawia się między innymi w tym, że energia układu przyjmuje dyskretne wartości; mówimy, że jest skwantowana.

⁸⁹Pokażemy tę równoważność w szczególnym przypadku. Niechaj dany będzie zamknięty UM, którego energia wewnętrzna jest stała. Niech Ω_c oznacza liczbę dopuszczalnych stanów tego układu. Wtedy prawdopodobieństwo tego, że układ znajdzie się w jednym z tych stanów jest równe

$$p_i = 1/\Omega_c.$$

Zatem

$$p_i \ln p_i = (1/\Omega_c) \ln(1/\Omega_c) = -(1/\Omega_c) \ln \Omega_c$$

i

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega_c} p_i \ln p_i = k_B \Omega_c (1/\Omega_c) \ln \Omega_c = k_B \ln \Omega_c.$$

Tak więc z postaci entropii Boltzmanna (93) otrzymaliśmy (64). Na gruncie fizyki kwantowej podejście boltzmannowskie jest bardziej naturalne, ponieważ wagę statystyczną określa stopień degeneracji stanu kwantowego układu, czyli liczba kwantowych mikrostanów realizujących stan z określoną energią.

8. Zakończenie

W tym opracowaniu przedstawiono podstawy termodynamiki — działu fizyki zajmującego się właściwościami układów makroskopowych i procesami przemian energii wewnętrznej z jednej postaci w inną, kierunkami jej przepływu oraz sposobami stosowania energii wewnętrznej do wykonywania pracy.

Zasady i prawa fizyczne rządzące tymi procesami mają podstawowe znaczenie aplikacyjne dla technicznych procesów termodynamicznych, które są przedmiotem termodynamiki technicznej [15].

Przedstawiono także, w uproszczony sposób, podstawy termodynamiki statystycznej, której metody zastosowano do uzasadnienia wybranych właściwości i praw makroskopowych dotyczących gazów idealnego.

Kończąc to opracowanie, pozwalam sobie wszystkim tym, których zainteresowała termodynamika i — szerzej — fizyka polecić do czytania książki i artykuły wymienione w spisie literatury, z których pochodzi większość przytoczonych cytatów. Godne polecenia są również pozycje popularno-naukowe [85–93].

Spodziewam się, że lektura tych książek zaintryguje Czytelniczki oraz Czytelników i zachęci do myślenia — najważniejszej czynności życiowej *homo sapiens*, dostarczy rozrywek umysłowych i przyjemności intelektualnej. Mam nadzieję, że proponowana lektura będzie stanowiła konkurencję w stosunku do programów telewizyjnych w rodzaju *reality show*⁹⁰. Umożliwi zdystansowanie się od zauważalnych w naszym kraju tendencji autorytarnych, które najlepiej oddaje stwierdzenie: *W społeczeństwie polskim nad autorytetem prawdy dominuje prawda autorytetu*⁹¹.

Autorzy będą wdzięczni osobom, które po przeczytaniu opracowania zechcą podzielić się z nimi swoimi uwagami.

⁹⁰O przyszłości cyfrowej rozrywki jest mowa w [94].

⁹¹Jest ono parafrazą zdania: *W polskich mediach, upolitycznionych aż do bólu, dominuje prawda autorytetu, a nie autorytet prawdy* pochodzącego z felietonu *Dziennikarskie wyżły czy pudelki?* opublikowanego przez Tomasza Goban-Klasę w serii *Media i okolice* w tygodniku *Przegląd*, numer 29 z 16 lipca 2001 r.

9. Słownik terminologiczny

Układ termodynamiczny — układ zawierający makroskopową liczbę atomów lub cząstek (jonów, elektronów itp.).

Stan układu termodynamicznego — stan określony za pomocą wartości parametrów stanu.

Parametr stanu — mierzalna wielkość fizyczna określająca stan układu termodynamicznego.

Parametr intensywny (lokalny) — parametr stanu opisujący lokalne właściwości układu termodynamicznego; są one określone w każdym punkcie układu i mają zazwyczaj różne wartości w różnych punktach tego układu; np. temperatura T (pole temperatury), ciśnienie p (pole ciśnienia), gęstość masy, gęstość energii.

Parametr ekstensywny (globalny) — parametr stanu opisujący globalne właściwości układu termodynamicznego; jest zazwyczaj proporcjonalny do masy układu; np. energia, ciepło, objętość V .

Temperatura — parametr stanu; wielkość podstawowa w SI.

Funkcja stanu — funkcja parametrów stanu układu termodynamicznego, której zmiana zależy jedynie od wartości parametrów w stanach końcowych i początkowych procesu. Przykładami funkcji stanu są entropia i energia wewnętrzna. Najbardziej znanymi funkcjami stanu są potencjały termodynamiczne [15].

Równanie stanu — relacja (związek matematyczny) zachodząca pomiędzy parametrami stanu zapisywany w postaci $f(p, V, T) = 0$; zależność ta wyznaczana jest w termodynamice fenomenologicznej na podstawie doświadczenia; np. równanie stanu gazu idealnego lub van der Waalsa.

Stan równowagi termodynamicznej — stan termodynamiczny układu makroskopowego, w którym wszystkie parametry makroskopowe mają określone i niezmiennające się w czasie wartości; np. gaz izolowany od otoczenia znajdujący się w naczyniu o stałej objętości ma ustalone wartości ciśnienia i temperatury. Doświadczenie pokazuje, że wszystkie układy izolowane dążą do stanu równowagi termodynamicznej. Proces ten nazywamy relaksacją. Okres czasu potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi nazywamy czasem relaksacji.

Stan metastabilny — stan nierównowagi termodynamicznej; nieskończenie małe zaburzenie takiego stanu powoduje natychmiastowe przejście tego układu do innego stanu będącego zazwyczaj stanem równowagi termodynamicznej⁹².

Układ izolowany (układ odosobniony) — układ termodynamiczny nie oddziałujący z otoczeniem (energia układu oraz liczba cząsteczek układu są stałe w czasie).

Układ izolowany adiabatycznie — układ nie wymieniający ciepła z otoczeniem.

Układ zamknięty — układ termodynamiczny nie wymieniający z otoczeniem masy. W przeciwnym wypadku układ nazywamy **układem otwartym**.

Proces termodynamiczny — proces, w którym parametry stanu układu termodynamicznego zmieniają się w czasie. Przykładowo, ogrzewanie zamkniętego w stałej objętości gazu powoduje wzrost jego ciśnienia i temperatury. Proces termodynamiczny, jakiemu podlega gaz idealny, przyjęto określać mianem przemiany termodynamicznej.

Proces odwracalny — proces termodynamiczny, który dopuszcza możliwość przeprowadzenia układu termodynamicznego w kierunku odwrotnym, tj. ze stanu końcowego przez ten sam ciąg

⁹²Przechłodzona lub przegrzana ciecz po potrząśnięciu nią przechodzi gwałtownie do stanu równowagi, tj. odpowiednio krzepnie lub wrze.

stanów do stanu początkowego, co nie pozostawia jakichkolwiek zmian w otoczeniu. Przedmiotem termodynamiki równowagowej są głównie odwracalne procesy zwane **procesami kwazistacjonarnymi**.

Proces kwazirównowagowy (kwazistacjonarny) — proces termodynamiczny, w którym układ przechodzi przez kolejne stany równowagi termodynamicznej. Innymi słowy, na proces kwazistacjonarny składa się ciąg stanów równowagi, przez które układ płynnie przechodzi. Jest to możliwe, o ile dany proces przebiega stosunkowo wolno.

Proces nieodwracalny — proces termodynamiczny, który nie jest odwracalny w czasie. Wszystkie rzeczywiste procesy termodynamiczne przebiegają ze skończoną szybkością⁹³. Towarzyszą im tarcie, dyfuzja (pomiędzy punktami układu, w których koncentracja (lub gęstość masy) jest różna obserwujemy przyływ masy, i wymiana ciepła (jeśli dwa punkty układu mają różne temperatury, to obserwujemy przepływ energii cieplnej).

Proces kołowy (cykl) — proces termodynamiczny, po wykonaniu którego układ termodynamiczny powraca do stanu początkowego.

Ilość materii (substancji) — wielkość określająca liczbę cząsteczek materii (substancji) w danym układzie. Jednostką ilości substancji jest **mol**, która jest wielkością **pomocniczą** w SI. Przypomnijmy, że 1 mol to ilość substancji, w której zawarta jest liczba $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ jej molekuł.

Masa molowa substancji μ — wielkość określająca masę jednego mola substancji. Jak widzimy, $\mu = N_A m$, gdzie m jest masą jednej molekuly substancji⁹⁴.

Jednostka atomowa masy (j.a.m) — jest to jednostka masy, której wartość jest równa

$$1 \text{ j.a.m.} = \frac{0,012 \text{ kg}}{N_A} \simeq 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

⁹³Dowolny proces nieodwracalny przebiega samoistnie. W celu zrealizowania procesu odwrotnego do procesu nieodwracalnego, w którym układ termodynamiczny powraca do stanu początkowego, niezbędne jest przeprowadzenie tzw. **kompensującego procesu termodynamicznego**, który powoduje trwałe zmiany w otoczeniu. Innymi słowy, proces odwrotny do nieodwracalnego doprowadza stan układu do początkowego, ale końcowy stan termodynamiczny otoczenia jest różny od jego stanu początkowego. Przykładowo, zetknięcie ze sobą dwóch kawałków tego samego metalu o różnych temperaturach powoduje wyrównywanie się ich temperatur. Wyrównywanie się temperatur jest samoistnym i nieodwracalnym procesem termodynamicznym. W celu uzyskania termodynamicznego stanu początkowego obu kawałków metalu musimy zrealizować dodatkowe procesy — polegają one na schłodzeniu (za pomocą chłodziarki) jednego i ogrzaniu (za pomocą wybranej grzejnicy) drugiego kawałka metalu. Prowadzi to do trwałych zmian stanu termodynamicznego otoczenia, w skład którego wchodzi chłodziarka (jeśli metal przyłożyliśmy do lodu (chłodziarki), to w wyniku kontaktu cieplnego jego temperatura wzrosła; jest to właśnie ślad jaki pozostawia w otoczeniu proces kompensujący) i grzejnica (w celu ogrzania kawałka metalu np. spaliliśmy określoną ilość paliwa znajdującą się w otoczeniu; w wyniku tego stan termodynamiczny otoczenia uległ zmianie)

⁹⁴Warto w tym miejscu dokonać prostych oszacowań. Jeden mol wody waży 0,018 kg, a jeden kilogram wody w warunkach normalnych zajmuje objętość $V = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Tak więc na jedną molekułę wody przypada objętość $V_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-6} / N_A \simeq 30 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Zatem liniowy rozmiar cząsteczki wody jest rzędu $l_{\text{H}_2\text{O}} \simeq \sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30}} \simeq 3,0 \cdot 10^{-10} = 3 \text{ \AA}$, gdzie zastosowano jednostkę długości zwaną *angstresem* (jest ona stosowana w fizyce atomowej; $1 \text{ \AA} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$).

Literatura

- [1] J. A. Smorodinskij, *Temperatura*, 12 tom biblioteki *Kwant*, Wydawnictwo Nauka, Moskwa 1987.
- [2] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *Feynmana wykładu z fizyki*, t. I–II, PWN, Warszawa 1971–74.
- [3] D. Elwell, A.J. Pointon, *Termodynamika klasyczna*, WNT, Warszawa 1976.
- [4] Stanisław Dymus, *Termodynamika*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1979.
- [5] J. Orear, *Fizyka*, tom I, WNT, Warszawa 1993.
- [6] I.W. Sawieliew, *Kurs fizyki*, t. I–III, WNT, Warszawa 1989; *Wykłady z fizyki*, t. I–III, WNT, Warszawa, 1993.
- [7] A. Radosz, *Cząstki i pola*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995.
- [8] H. Benson, *University Physics. Revised Edition*, Wiley, 1995.
- [9] L. Jacak, *Krótki wykład z fizyki ogólnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1996.
- [10] D. Halliday, R. Resnick, *Fizyka*, PWN, Warszawa 1996.
- [11] R.A. Serway, *Physics for Scientists and Engineers*, Saunders College Publishing, 1996.
- [12] W. Bogusz, J. Garbarczyk, F. Krok, *Podstawy fizyki*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- [13] Z. Kleszczewski, *Fizyka klasyczna*, Wydawnictwa Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [14] D.C. Giancoli, *Physics: principles with applications*, Prentice Hall, 1998.
- [15] Stefan Wiśniewski, *Termodynamika techniczna*, wydanie V zmienione, seria: *Podręczniki akademickie — mechanika*, WNT, Warszawa 1999.
- [16] P.G. Hewitt, *Fizyka wokół nas*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [17] D.C. Giancoli, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*, Prentice Hall, 2000.
- [18] H.D. Young, R.A. Freedman, *Sears and Zemansky's University Physics with Modern Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, 2000.
- [19] S. Weinberg, *Pierwsze trzy minuty. Współczesne poglądy na początki Wszechświata*, Wydanie II, Prószyński i S-ka, Warszawa 1998.
- [20] John D. Barrow, *Początek Wszechświata*, Wydawnictwo CIS, Warszawa 1995.
- [21] John Gribbin, *Kosmologia*, seria: Prognozy XXI wieku, Prószyński i S-ka, Warszawa 1998.
- [22] Leon Lederman, Dick Teres, *Boska cząstka. Jeśli Wszechświat jest odpowiedzią, jak brzmi pytanie*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1996.
- [23] J. Gribbin, *W poszukiwaniu kota Schrödingera*, Zysk i S-ka, Poznań 1997.
- [24] Graham P. Collins, *Najzimniejszy gaz we Wszechświecie*, Świat Nauki, nr 2, 2001.
- [25] Erich A. Cornell, Carl E. Wieman, *Kondensacja Bosego-Einsteina*, Świat Nauki, nr 5, 1998.
- [26] J. Gribbin, *Kotki Schrödingera*, Zysk i S-ka, Poznań 1999.
- [27] Anton Zeilinger, *Kwantowa teleportacja*, Świat Nauki, nr 7, 2000.
- [28] Dietrich Stauffer, H. Eugene Stanley, *Od Newtona do Mandelbrota. Wstęp do fizyki teoretycznej*, WNT, Warszawa 1996.
- [29] D. Bodanis, $E = mc^2$. *Historia najśłynniejszego równania w dziejach świata*, wyd. FAKTY i wyd. CiS, Warszawa 2001.
- [30] M. Kaku, *Wizje, czyli jak nauka zmieni świat w XXI wieku*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1997.

- [31] R.P. Brennan, *Na ramionach olbrzymów*, WNT, Warszawa 1999.
- [32] Raport specjalny (seria artykułów) pt. *Czy grozi nam kolejny kryzys paliwowy?*, Świat Nauki, nr 5, 1998.
- [33] M. Kaku, *Hiperprzestrzeń. Wszechświaty równoległe, pętle czasowe i dziesiąty wymiar*, Seria: *Na ścieżkach nauki*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1997.
- [34] Steven Ashley, *Spalinowy silnik przyszłości*, Świat Nauki, nr 8, 2001.
- [35] R. Dean Astumian, *Silniki molekularne*, Świat Nauki, nr 9, 2001.
- [36] S. Chandrasekhar, *Prawda i piękno. Estetyka i motywacja w nauce*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1999.
- [37] R. Feynman, *Charakter praw fizycznych*, Prószyński i S-ka, Warszawa 2000.
- [38] C.P. Snow, *Dwie kultury*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1999.
- [39] Roger G. Newton, *Zrozumieć przyrodę*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1996.
- [40] Edgar E. Peters, *Teoria chaosu a rynki kapitałowe. Nowe spojrzenie na cykle, ceny i ryzyko*, WIG-Press, Warszawa 1997.
- [41] Anthony de Mello, *Przebudzenie*, Zysk i S-ka, Poznań 1996.
- [42] E. Regis, *Nanotechnologie. Narodziny nowej nauki, czyli świat cząsteczka po cząsteczce*, Seria: *Na ścieżkach nauki*, Prószyński i S-ka, Warszawa 2001.
- [43] P.G. Collins, P. Avouris, *Nanorurki w elektronice*, Świat Nauki, nr 2, 2001.
- [44] M. Tegmark, J.A. Wheeler, *Stulecie kwantowych zagadek*, Świat Nauki, nr 4, 2001.
- [45] Raport specjalny, Świat Nauki, nr 9, 1999.
- [46] T.J. Coutts, M.C. Fitzgerald, *Termiczne ogniwa fotowoltaiczne*, Świat Nauki, nr 11, 1998.
- [47] R. Poprawski (redaktor tomu), *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki. Mechanika i termodynamika*, tom II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [48] Raport specjalny pt. *Optyczne supersieci*, Świat Nauki, nr 3, 2001.
- [49] Raport specjalny pt. *Telekomunikacja XXI wieku*, Świat Nauki, nr 6, 1998.
- [50] L.M. Krauss, G.D. Sterkman, *Dalsze losy życia we Wszechświecie*, Świat Nauki, nr 2, 2000.
- [51] Cykl artykułów pod wspólnym tytułem: *W poszukiwaniu pozaziemskich cywilizacji*, Świat Nauki, nr 10, 2000.
- [52] S.W. Hawking, R. Penrose, *Natura czasu i przestrzeni*, Rozdział V pt. *Kwantowa kosmologia*, Zysk i S-ka, Poznań 1996.
- [53] Świat Nauki, nr 4, 2001 — zawiera pięć artykułów dotyczących intrygujących właściwości Wszechświata.
- [54] S. Weinberg, *Sen o teorii ostatecznej*, Wydawnictwo Alkazar Sp z.o.o., Warszawa 1994.
- [55] A. Varma, *Powstałe z ognia*, Świat Nauki, nr 10, 2000.
- [56] S. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna*, tom II, *Ciepło i fizyka cząsteczkowa*, PWN, Warszawa 1976.
- [57] P. Davies, *Ostatnie trzy minuty*, Wydawnictwo CIS, Warszawa 1995.
- [58] C. Kittel, *Statystyczna termodynamika*, Nauka, Moskwa 1977.
- [59] A.I. Anselm, *Podstawy fizyki statystycznej i termodynamiki*, PWN, Warszawa 1978.
- [60] I. Nowikow, *Czarne dziury i Wszechświat*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1995.
- [61] I. Nowikow, *Rzeka czasu. Czarne dziury, białe dziury i podróże w czasie*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1998.
- [62] C. Pichover, *Czarne dziury*, Seria: *Tajemnice Nauki*, Wydawnictwo Amber, Warszawa 1997.
- [63] A.H. Guth, *Wszechświat inflacyjny. W poszukiwaniu nowej teorii pochodzenia kosmosu*, Seria: *Na ścieżkach nauki*, Prószyński i S-ka, Warszawa 2000.

- [64] A. Liddle, *Wprowadzenie do kosmologii współczesnej*, Prószyński i S-ka, Warszawa 2000.
- [65] B.N. Taylor and Ch.E. Kuyatt, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. NIST Technical Note 1297* (1994), dokument elektroniczny — adres w Internecie: <http://physics.nist.gov/Pubs/guidelines>.
- [66] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, opracowanie International Organization for Standardization (ISO), Genewa 1995.
- [67] R. Poprawski, W. Salejda, *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki. Część I. Zasady opracowania wyników pomiarów*, Wydanie II poprawione i uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1999.
- [68] W. Klonecki, *Statystyka dla inżynierów*, PWN, Warszawa 1999.
- [69] H. Szydłowski, *Międzynarodowe normy oceny niepewności pomiarów*, Postępy Fizyki, **51**, Zeszyt 2 (2000).
- [70] *Essentials of expressing measurement uncertainty. The National Institute of Standards and Technology (NIST) Reference on Constants, Units, and Uncertainty*, dokument elektroniczny — adres w Internecie: <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty>.
- [71] R. Poprawski, W. Salejda, *Podstawy analizy niepewności pomiarowych w studenckim laboratorium podstaw fizyki*, Wrocław 2001; opracowanie dostępne w Internecie na stronie domowej jednego z autorów: <http://www.if.pwr.wroc.pl/~ssalejda/>.
- [72] M. Gardner (redaktor wydania), *Wielkie eseje w nauce*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1998.
- [73] S.M. Ulam, *Przygody matematyka*, Seria: *Na ścieżkach nauki*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1996.
- [74] Artykuły w numerze **10**, Świat Nauki, 1998.
- [75] Numer specjalny pt. *Nowy bioniczny świat*, Świat Nauki, nr **12**, 1999.
- [76] L.M. Adleman, *DNA — komputerem*, Świat Nauki, nr **10**, 1998.
- [77] N. Gershenfeld, I.L. Chuang, *Molekularne komputery kwantowe*, Świat Nauki, nr **8**, 1998.
- [78] L.V. Hau, *Zamrożone światło*, Świat Nauki, nr **9**, 2001.
- [79] T. Sterling, *Jak zbudować hiperkomputer?*, Świat Nauki, nr **9**, 2001.
- [80] W. Salejda, *Co wiedzieć powinien o fizycznej naturze informacji i procesach jej przetwarzania*, opracowanie elektroniczne dostępne na stronie domowej autora: <http://www.if.pwr.wroc.pl/~ssalejda/>.
- [81] Ł.A. Turski, *Jak szybko może liczyć komputer?*, Wiedza i Życie, nr 1, 42 (1995).
- [82] J. Gleick, *Geniusz. Życie i nauka Richarda Feynmana*, Zysk i S-ka, Poznań, 1999.
- [83] G. Gamow, *Pan Tompkins w krainie czarów*, seria: *Na ścieżkach nauki*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1995.
- [84] R. Dawkins, *Ślepy zegarmistrz, czyli jak ewolucja dowodzi, że świat nie został zaplanowany*, Państwowy Instytut Wydawniczy, Warszawa 1994.
- [85] F. Capra, *Tao fizyki. W poszukiwaniu podobieństw między fizyką współczesną a mistycyzmem Wschodu*, Wydanie II poprawione i uzupełnione, *Biblioteka Nowej Myśli*, Dom Wydawniczy Rebis, Poznań 2001.
- [86] I. Stewart, *Czy Bóg gra w kości? Nowa matematyka chaosu*, PWN, Warszawa 1994.
- [87] R. Penrose, *Nowy umysł cesarza. O komputerach, umyśle i prawach fizyki*, PWN, Warszawa 1995.
- [88] J. Gleick, *Chaos. Narodziny nowej nauki*, Zysk i S-ka, Poznań 1997.
- [89] A. Calaprice, *Einstein w cytatach*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1997.
- [90] A. Einstein, L. Infeld, *Ewolucja fizyki*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1998.
- [91] G. Milburn, *Inżynieria kwantowa*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1999.

- [92] R. Gilmore, *Alicja w krainie kwantów*, Prószyński i S-ka, Warszawa 2000.
- [93] W.D. Hillis, *Wzory na krzemowej płytce*, Wyd. CIS, Warszawa 2000.
- [94] Raport specjalny pt. *Przyszłość cyfrowej rozrywki*, Świat Nauki, nr 1, 2001.
- [95] R. Dawkins, *Samolubny gen*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1996.