

WSTĘP DO TERMODYNAMIKI

Termodynamika jest działem fizyki, który zajmuje się statystycznym opisem zachowania się układów dużej ilości cząstek. Ciała makroskopowe składają się z ogromnej ilości cząstek (np. rzędu liczby Avogadro $N_A=6.02 \cdot 10^{23}$) i każda z nich zachowuje się w indywidualny sposób. Niemniej wyliczając wartości średnie dla tych ogromnych wielkich, otrzymujemy zadziwiająco stabilny i powtarzalny sposób opisu własności ciał. Takimi uśrednionymi parametrami dla całego gazu są np. ciśnienie, gęstość czy temperatura. Termodynamika jest bardzo udanym opisem układów wielu cząstek na gruncie mechaniki klasycznej i fizyki statystycznej. Jest ona również podstawą zrozumienia i ścisłego opisu funkcjonowania silników cieplnych, lodówek, pomp cieplnych, pieców, kotłów itp. itp.

Kinetyczna teoria gazów

Z doświadczenia wiemy, że dla gazu (w przybliżeniu tzw. gazu doskonałego) relacja między zmiennymi opisującymi jego stan jest następująca:

$pV = nRT$	(1)
------------	-----

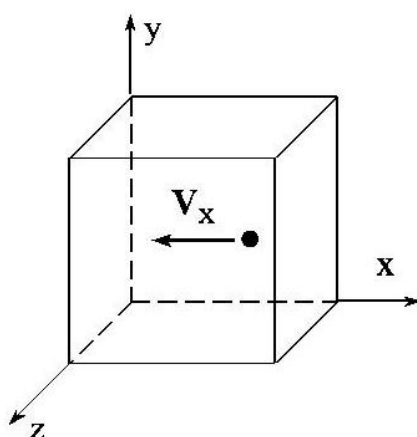
lub

$pV = \frac{M}{\mu}RT$	(2)
------------------------	-----

gdzie $n = \frac{M}{\mu}$ jest ilością moli gazu (M jest masą gazu, μ jego masą molową), zaś R jest uniwersalną stałą gazową, której wartość wynosi: $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$

Relacje powyższe wyrażają *równanie gazu doskonałego* (zwane też równaniem Clapeyrona).

Obliczenie ciśnienia gazu



W sześciennym zbiorniku (o krawędzi l) znajduje się gaz. Rozpatrując zderzenie pojedynczej cząstki gazu ze ścianą (yz) bierzemy pod uwagę składową prędkości v_x

Rozpatrzmy zderzenia pojedynczej cząstki z tylną ścianą zbiornika. Pęd będziemy w rozdziale tym oznaczać przez p' , aby uniknąć kolizji oznaczeń z ciśnieniem (p). Tak więc

zmiana pędu jakiej doznaje cząstka poruszająca się w kierunku $-x$, po zderzeniu sprężystym ze ścianą wynosi:

$$\Delta p' = p_k' - p_p' = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

Zauważmy, że z drugiej zasady dynamiki wynika, że siła:

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{dp'}{dt}, \text{ lub}$$

$$F \cong \frac{\Delta p'}{\Delta t} \quad (3)$$

Czas między dwoma zderzeniami z tą samą tylną ścianką wynosi:

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}$$

gdzie l jest krawędzią sześciennego (dla prostoty rozważań) zbiornika.

A zatem siła F jaką cząstka wywiera na ściankę podczas jednego zderzenia wynosi:

$$F \cong \frac{\Delta p'}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{l}$$

Teraz chcemy znaleźć całkowitą siłę - $F_{\text{całk}}$ - wywieraną na ściankę przez wszystkie cząstki obecne w zbiorniku. Jeśli cząstki ponumerujemy wskaźnikiem „ i ” to siła ta wynosi:

$$F_{\text{całk}} = \sum_{i=1}^N F_i = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta p_i'}{\Delta t} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{l} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2) \quad (4)$$

gdzie N jest całkowitą ilością cząstek w układzie. Ciśnienie wywierane na ściankę:

$$p = \frac{F_{\text{całk}}}{l^2} = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (5)$$

gdzie V jest objętością zbiornika.

Na obecnym etapie rozważań przydatne będzie obliczenie średniej wartości v_x^2 , którą

oznaczymy jako $\overline{v_x^2}$:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

A zatem:

$$\sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = N \overline{v_x^2}$$

Wstawiając powyższy rezultat do Równ. 5 uzyskujemy:

$$p = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2}$$

Definiując koncentrację cząstek (ilość cząstek w jednostce objętości): $n' = N/V$, powyższy wynik możemy także przepisać jako:

$$p = n' m \overline{v_x^2} = \rho \overline{v_x^2} \quad (6)$$

gdzie ρ jest gęstością gazu ($\rho = n'm$).

Zauważmy teraz, że:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

a także:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

Ponadto, z powodu symetrii:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

co daje w efekcie:

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} \quad \text{lub też} \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

Po uwzględnieniu powyższego wyniku w Równ. 6 otrzymujemy:

$$p = \frac{1}{3} n' m \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad (7)$$

Jest to ważny wynik otrzymany z bardzo prostego podejścia, jakim było rozważenie sprężystych zderzeń cząstek gazu ze ściankami naczynia (kinetyczna teoria gazu).

Zdefiniujmy na koniec średnią prędkość kwadratową cząstek gazu:

$$v_{\text{śr.kw.}} = \sqrt{\overline{v^2}} \quad (8)$$

Zgodnie z Równ.7 wynosi ona:

$$v_{\text{śr.kw.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \quad (9)$$

Widzimy, że całkowicie mikroskopowy parametr, jakim jest średnia prędkość kwadratowa można wyznaczyć przez makroskopowe parametry gazu jak ciśnienie i gęstość.

Kinetyczna interpretacja temperatury

Na podstawie Równ.7 możemy napisać:

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{M}{V} \overline{v^2} \quad \text{lub} \quad pV = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$$

gdzie M jest całkowitą masą gazu, zaś V jego objętością. Powyższy rezultat możemy też przepisać jako:

$$pV = \frac{1}{3} n \mu \overline{v^2} \quad (10)$$

gdzie μ jest masą molową, zaś n jest ilością moli.

Porównajmy powyższy wynik z równaniem gazu doskonałego (Równ.2):

$$pV = nRT$$

gdzie: $n = m/\mu$, zaś m jest masą całkowitą gazu.

Przyrównując prawe obu powyższych równań oraz mnożąc je przez $3/2$ otrzymujemy:

$$\frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT \quad \text{lub} \quad \frac{1}{2} N_A m \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT \quad (11)$$

gdyż: $\mu = N_A m$, gdzie N_A jest liczbą Avogadry, czyli liczbą cząsteczek zawartych w jednym molu substancji. Zauważmy na podstawie powyższego równania, że *średnia energia kinetyczna cząstek jednego mola gazu* wynosi:

$$\frac{3}{2} RT$$

Wyliczmy teraz średnią energię kinetyczną przypadającą na jedną cząstkę. W tym celu podzielmy obie strony Równ. 11 przez N_A :

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T$$

Stała $k_B = R/N_A$ nazwana została stałą Boltzmanna. Powtórzmy uzyskany powyżej rezultat:

Średnia energia kinetyczna cząstki w temperaturze T wynosi $\frac{3}{2} k_B T$:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (12)$$

Równanie powyższe dostarcza również interpretacji temperatury:

Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej: $T \propto \overline{E_k}$

Podajmy jeszcze wartości użytych stałych fizycznych:

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ cząstek/mol

$k_B = 1.3 \cdot 10^{-23}$ J/(K*cząstka)

Zasada ekwipartycji energii

Widzieliśmy powyżej, że średnia energia cząstki wynosi:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Zauważmy, że:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Z powodu symetrii, żadna z trzech osi układu współrzędnych nie jest wyróżniona, a zatem:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k_B T \quad (13)$$

Wynik ten możemy zinterpretować następująco. Średnia energia kinetyczna *cząstki* przypadająca *na jeden stopień swobody* (na jedną „składową ruchu”) wynosi:

$$\overline{E_k} / (\text{cząstka} * \text{s.s.}) = \frac{1}{2} k_B T \quad (14)$$

przez „s.s.” oznaczyliśmy stopień swobody.

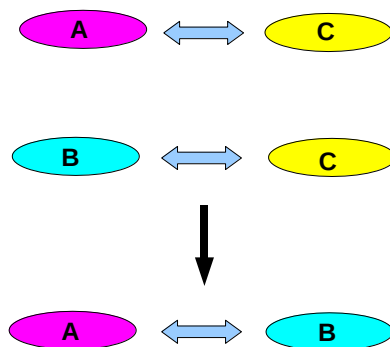
Zauważmy równocześnie, że średnia energia kinetyczna *przypadająca na jeden mol substancji* oraz na jeden stopień swobody wynosi:

$$\overline{E_k} / (\text{mol} * \text{s.s.}) = \frac{1}{2} k_B T * N_A = \frac{1}{2} RT \quad (15)$$

Z codziennego doświadczenia wiemy, że gdy zetkniemy ciało zimne z gorącym, to po jakimś czasie temperatury obu ciał się wyrównają. Towarzyszy temu przekazanie części energii kinetycznej cząstek, czyli energii wewnętrznej od ciała cieplejszego do zimniejszego. O procesie tym mówi się także, iż nastąpił przekaz energii „na sposób ciepła”, albo krócej, że nastąpił przepływ ciepła. Ciała pozostają natomiast w równowadze, gdy posiadają tę samą temperaturę.

Zerowa zasada termodynamiki

Jeśli układy A i C, mogące ze sobą wymieniać ciepło, są ze sobą w równowadze termicznej, i to samo jest prawdą dla układów B i C, to również układy A i B są ze sobą w równowadze termicznej.



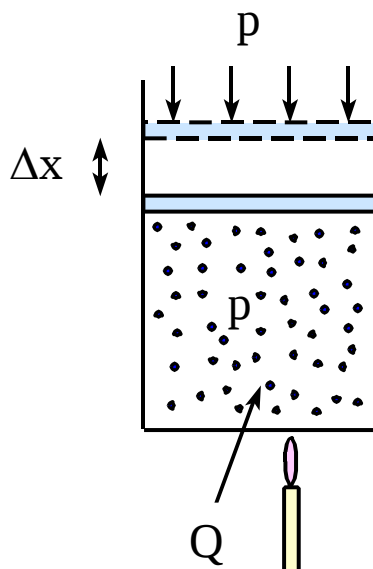
Zerowa zasada termodynamiki: jeśli układ A jest w równowadze termicznej z układem C, równocześnie układ B jest także w równowadze z C, to z tego wynika, że układy A i B będą również ze sobą w równowadze termicznej.

Z zerowej zasady termodynamiki wynika istnienie pewnej wielkości fizycznej, która jest równa dla układów A i B, będących ze sobą w równowadze termicznej. Jest nią temperatura. Zerowa zasada termodynamiki czyni zatem z temperatury obiektywny parametr ciała i wskazuje jak go możemy zmierzyć (np., układem C może być termometr). Z drugiej strony, odczytując wskazania termometru dla układów A i B wiemy z góry czy będą one ze sobą w równowadze termicznej czy nie.

Zerowa zasada termodynamiki stwierdza także, że ciało w równowadze termodynamicznej ma wszędzie tę samą temperaturę

Pierwsza zasada termodynamiki

Wyraża ona zasadę zachowania energii. Wyobraźmy sobie podgrzewanie gazu zamkniętego w cylindrycznym naczyniu zamkniętym od góry tłokiem, który może się poruszać.



Podgrzewany gaz (dostarczone jest ciepło Q) rozpręża się podnosząc tłok o Δx ; zewnętrzne ciśnienie działające na tłok wynosi p

Podgrzewany gaz będzie się rozprężał i podnosił tłok. Jeśli tłok o powierzchni S zostanie podniesiony o Δx , to zostanie wykonana praca:

$$W = F\Delta x = pS\Delta x = p\Delta V$$

Możemy zbilansować energię:

przekaz energii wewnętrznej do cylindra, czyli ciepło Q zostanie zużyte na powiększenie wewnętrznej gazu, czyli powiększenie energii kinetycznej cząstek gazu - ΔU oraz na pracę W przesunięcia tłoka (ilościową definicję energii wewnętrznej poznamy w następnym paragrafie). A zatem:

$Q = \Delta U + W$	(16)
--------------------	------

Wstawiając wyprowadzone wyrażenie na W :

$Q = \Delta U + p\Delta V$	(17)
----------------------------	------

Relacje 16 i 17 choć wprowadzone na podstawie prostego przykładu zilustrowanego powyższym rysunkiem, są prawdziwe ogólnie i wyrażają I zasadę termodynamiki.

Ciepło właściwe gazu doskonałego

Energia wewnętrzna gazu doskonałego jest energią kinetyczną jego cząsteczek. Załóżmy, że gaz zawiera N cząstek oraz rozpatrzmy (na razie) tylko energię kinetyczną ruchu postępowego. Energia wewnętrzna gazu, U , wynosi:

$$U = \frac{3}{2} k_B T N = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T, \text{ gdzie } n \text{ jest ilością moli gazu. Zapamiętajmy ten}$$

wynik:

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad (18)$$

Wyrażenie to będzie przydatne przy wyprowadzeniu wyrażenia na ciepło właściwe gazu doskonałego. Przypomnijmy, czym jest ciepło właściwe (c). Definiujemy je jako ciepło Q , które trzeba dostarczyć do gazu o masie M , aby zwiększyć jego temperaturę o ΔT :

$$c = \frac{Q}{\Delta T M} \quad (19)$$

Podobnie definiujemy molowe ciepło właściwe, C :

$$C = \frac{Q}{\Delta T n} \quad (20)$$

gdzie n jest ilością moli gazu.

Okazuje się w przypadku gazów musimy rozróżnić ciepło właściwe, które gaz wykazuje w warunkach stałej objętości (C_V) oraz ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu (C_P). Poniższe rozważania dotyczą *molowego* ciepła właściwego.

Ciepło właściwe przy stałej objętości: C_V

Warunek $V=\text{const}$ realizowany jest przy podgrzewaniu gazu zamkniętego w naczyniu o stałej objętości (zatem: $\Delta V=0$). Z I zasady termodynamiki wyrażonej Równ.17 wynika, że w takim przypadku:

$$Q = \Delta U \quad (21)$$

czyli całe pobrane przez gaz ciepło idzie na zwiększenie energii wewnętrznej gazu. Z definicji molowego ciepła właściwego (Równ. 20), pobrane przez gaz ciepło Q przy podgrzaniu go o ΔT wynosi:

$$Q = n C_V \Delta T$$

Zauważmy zatem, że:

$$\Delta U = n C_V \Delta T \quad (22)$$

Z definicji energii wewnętrznej gazu (Równ. 18):

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

a zatem:

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

Podstawiając powyższe do Równ. 22:

$$n C_v \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

skąd ostatecznie:

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (23)$$

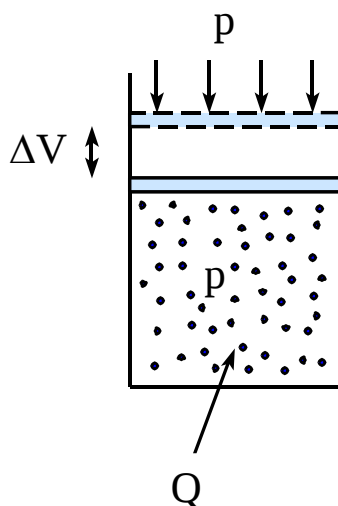
Podkreślmy, że wynik ten jest poprawny, gdy energia kinetyczna cząstek gazu związana jest tylko z ruchem postępowym (a nie np. z obrotowym czy drgającym). Sytuacja taka występuje dla gazu (idealnego) o cząstkach jednoatomowych.

Napiszmy jeszcze jedną, ważną relację. Energię wewnętrzną w świetle Równ. 22 można wyrazić jako:

$$U = n C_v T \quad (24)$$

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu: C_p

Warunek $p = \text{const}$ spełniony jest przy podgrzewaniu gazu w naczyniu (np. cylindrycznym), którego górną ściankę stanowi ruchomy tłok; na tłok ten wywierane zaś jest zewnętrzne stałe ciśnienie p (patrz rysunek poniżej).



Podgrzewanie gazu przy $p = \text{const}$.

Zgodnie z I zasadą termodynamiki:

$$Q = \Delta U + p \Delta V \quad (\text{Równ.17})$$

Zgodnie z definicją molowego ciepła właściwego (Równ. 20), ciepło dostarczone w celu zwiększenia temperatury gazu o ΔT wynosi:

$$Q = n C_p \Delta T \quad (*)$$

Przyrost energii wewnętrznej wynosi (por. Równ.22):

$$\Delta U = n C_v \Delta T \quad (**)$$

Wyliczmy teraz człon $p\Delta V$ biorąc przyrosty obu stron równania stanu gazu doskonałego (Równ. 1) i pamiętając, że $p=\text{const}$; otrzymujemy:

$$p\Delta V = n R \Delta T \quad (***)$$

Podstawiając rezultaty (*), (**) i (***) do Równ. 17, wyrażającego I zasadę termodynamiki, dostajemy:

$$n C_p \Delta T = n C_v \Delta T + n R \Delta T$$

skąd:

$C_p - C_v = R$	(25)
-----------------	------

Otrzymany wynik wiąże molowe ciepła właściwe gazu przy stałej objętości i przy stałym ciśnieniu. Zauważmy, że dla gazu jednoatomowego (dla którego $C_v = 3/2 R$):

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

Zasada ekwipartycji energii (c.d.)

Widzieliśmy wcześniej, że średnia energia kinetyczna cząstki w temperaturze T wynosi:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Z drugiej strony widzieliśmy także, że:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

Możemy zatem zrobić następujące uogólnienie:

$\overline{E_k} = f * \frac{1}{2} k_B T$	(26)
--	------

gdzie f jest ilością stopni swobody ruchu cząstki. Do tej pory mieliśmy $f=3$, tzn. cząstka miała trzy zmienne opisujące jej ruch postępowy, np.: v_x , v_y i v_z .

W ogólnym przypadku liczba f opisuje ilość stopni swobody cząstki, przy czym trzy stopnie swobody opisują ruch postępowy, kolejne trzy opisują ruch obrotowy (obroty wokół osi x , y i z). Dla atomów w kryształach inne trzy stopnie swobody opisują ruch drgający

cząstki wzdłuż osi x, y i z. Oczywiście na ogół nie występują wszystkie stopnie swobody na raz. O tym, ile stopni swobody opisuje energię cząstek gazu, decyduje ich budowa oraz stan skupienia, w którym występują.

Wróćmy teraz do uogólnienia zrobionego przed chwilą i wyliczmy energię wewnętrzną gazu. Dla gazu zawierającego N cząstek całkowita energia wewnętrzna wynosi:

$$U = N \overline{E_k} = N f \frac{1}{2} k_B T$$

Wynik ten możemy wyrazić również jako:

$$U = \frac{1}{2} f n N_A k_B T = \frac{1}{2} f n R T \quad (27)$$

gdzie n jest ilością moli gazu, k_B – stałą Boltzmanna, zaś N_A – liczba Avogadro. Oczywiście przyrost energii wewnętrznej można wyrazić jako:

$$\Delta U = \frac{1}{2} f n R \Delta T \quad (28)$$

W świetle powyższego rezultatu, molowe ciepło właściwe gazu przy stałej objętości, C_V , wynosi:

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T n} = \frac{n f R \Delta T}{2 \Delta T n} = \frac{f}{2} R$$

Zapamiętajmy ten wynik:

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad (29)$$

Ponadto, zgodnie z relacją: $C_p - C_V = R$, molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu wynosi:

$$C_p = \frac{(f + 2)}{2} R \quad (30)$$

Dwa powyższe równania podają ogólne zależności na ciepło właściwe gazu, którego cząsteczki posiadają f stopni swobody. Zróbmy teraz przegląd możliwych sytuacji dla cząstek gazu:

Gaz jednoatomowy (f=3)

Cząstki takiego gazu można rozpatrywać praktycznie jako punktowe, a zatem bierzemy pod uwagę tylko trzy stopnie swobody (f=3) związane z ich ruchem postępowym; a zatem:

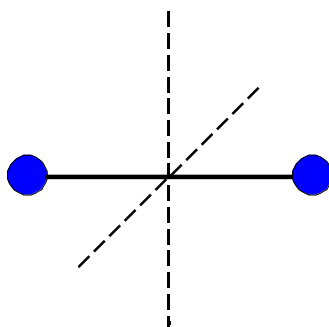
$$C_V = \frac{3}{2} R \quad \text{oraz} \quad C_p = \frac{5}{2} R$$

Gaz dwuatomowy (f=5)

Tutaj oprócz trzech stopni swobody związanych z ruchem postępowym, wystąpią dwa stopnie swobody związane z obrotem wokół dwóch osi (energii ruchu obrotowego wokół trzeciej osi,

przechodzącej przez oba atomy można zaniedbać ze względu na znikomy moment bezwładności względem tej osi) – patrz poniższy rysunek. Tak więc: $f=3+2=5$ i molowe ciepła właściwe wynoszą:

$$C_v = \frac{5}{2}R \quad \text{oraz} \quad C_p = \frac{7}{2}R$$

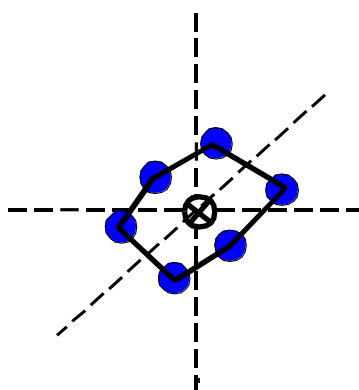


Cząstka dwuatomowa posiada dwa dodatkowe stopnie swobody, którymi są dwie wzajemnie prostopadłe osie obrotu

Gaz o cząstkach wieloatomowych ($f=6$)

W przypadku cząsteczek zawierających wiele atomów, wziąć trzeba pod uwagę trzy stopnie swobody opisujące ruch postępowy oraz trzy stopnie swobody odpowiadające ruchowi obrotowemu wokół trzech, wzajemnie prostopadłych osi. Mamy zatem sześć stopni swobody ($f=6$) i molowe ciepła właściwe wynoszą:

$$C_v = 3R \quad \text{oraz} \quad C_p = 4R$$



Cząstka wieloatomowa posiada trzy dodatkowe stopnie swobody, którymi są trzy, wzajemnie prostopadłe osie obrotu

W powyższych rozważaniach nie uwzględniamy ruchu oscylacyjnego cząstek, który jest charakterystyczny dla stałego stanu skupienia, nie zaś dla gazowego.

W termodynamice używa się charakterystycznego parametru, jakim jest stosunek rozważanych powyżej ciepł właściwych:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (31)$$

I tak w rozpatrzonych przez nas trzech przypadkach wartości γ wynoszą:

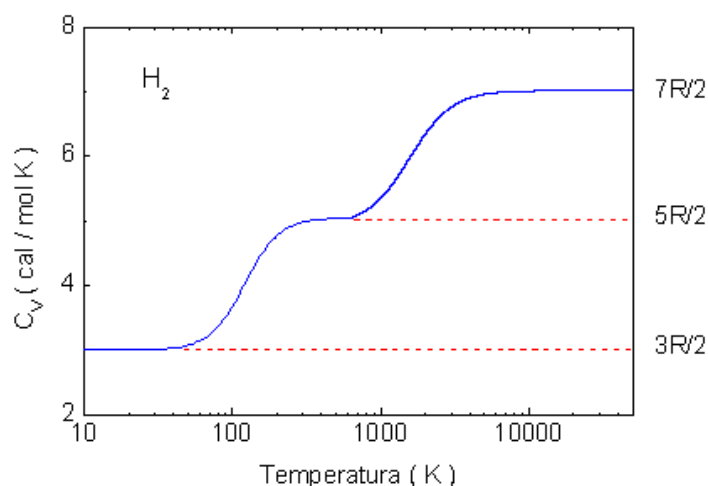
$$\gamma = \frac{5}{3} \quad \text{- dla gazu jednoatomowego,}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} \quad \text{- dla gazu dwuatomowego, oraz}$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \quad \text{- dla gazu wieloatomowego.}$$

Stosunek $\gamma = C_p/C_v$ opisuje zachowanie się gazu np. w przemianie adiabatycznej, którą omówimy w dalszym tekście.

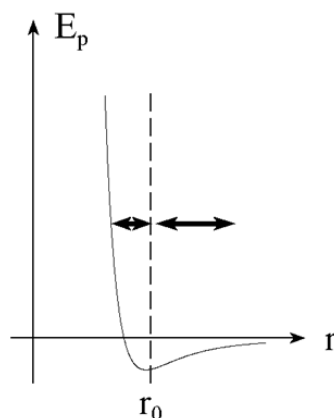
Na rysunku poniższym pokazano jak zmienia się ciepło właściwe gazowego wodoru w funkcji temperatury. Widoczne są wyraźne skoki jego wartości, gdy uruchamiane są kolejne stopnie swobody energii kinetyczne cząstek.



Do temperatury około 100 K obecne są trzy stopnie swobody ($f=3$) związane z ruchem postępowym cząstek, około 1000 K dochodzą dwa stopnie swobody związane z ruchem obrotowym ($f=3+2=5$), zaś w temperaturze około 13000 K uruchamiane są dwa dodatkowe stopnie swobody związane z ruchem drgającym cząstek ($f=5+2=7$).

Temperaturowa rozszerzalność ciał

Zwiększanie rozmiarów ciała podczas jego ogrzewania jest innym przykładem ilustrującym pojęcie temperatury. Podczas wzrostu temperatury rośnie również średnia odległość między atomami. Łatwo można to zrozumieć w sposób jakościowy, jeśli zauważymy, że potencjał oddziaływania między atomami ma wybitnie niesymetryczny kształt – patrz rysunek poniżej.



Wskutek wybitnie asymetrycznego kształtu potencjału międzyatomowego, doznający drgań termicznych atom, ma większą łatwość trwałego przemieszczenia się w prawo niż w lewo. Odpowiada to zwiększeniu odległości międzyatomowych.

Atom, oscylując wokół położenia równowagi, czyli wokół punktu odpowiadającego minimum potencjału, napotyka „ścianę potencjału” po lewej stronie (gdy zbliża się do sąsiedniego atomu), zaś stosunkowo łatwo może się przemieszczać w prawo, czyli powiększać średnią odległość międzyatomową. Ta asymetria potencjału międzyatomowego powoduje właśnie zwiększanie odległości między atomami, a co za tym idzie powiększanie rozmiarów ciał ze wzrostem temperatury.

Stwierdzono na podstawie obserwacji doświadczalnych, że w ograniczonym przedziale temperatury ΔT , zwiększenie wymiaru ciała może być opisane następującą liniową relacją:

$$l(T) = l_0(1 + \alpha \Delta T) \quad \text{albo też:} \quad l(T) - l_0 = \alpha l_0 \Delta T$$

gdzie $l(T)$ jest długością ciała w temperaturze T , l_0 jest długością w temperaturze T_0 , $\Delta T = T - T_0$, natomiast α jest temperaturowym współczynnikiem rozszerzalności liniowej ciała. Oczywiście przybliżenie powyższe tym lepiej opisuje rzeczywistość, im węższy jest zakres temperatur ΔT . Pomijamy tutaj także zjawisko nadprzewodnictwa, które może wystąpić w niektórych ciałach w niskich temperaturach. Napisaną wyżej relację najłatwiej jest zapamiętać w następującej zwartej formie:

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T \quad (32)$$

gdzie oczywiście $\Delta l = l(T) - l_0$.

Podobną relację napisać możemy dla zmian objętości ciała:

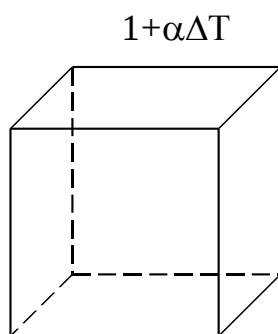
$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \quad (33)$$

gdzie β jest temperaturowym współczynnikiem rozszerzalności objętościowej. Z bardzo dobrym przybliżeniem:

$$\beta \cong 3\alpha \quad (34)$$

Rezultat $\beta=3\alpha$ można łatwo wyjaśnić na poniższym przykładzie. Wyobraźmy sobie, że podgrzewamy o ΔT sześcian o krawędzi o początkowej długości jednostkowej. Po podgrzaniu długość krawędzi wyniesie: $1+\alpha\Delta T$. Zmiana jego objętości:

$\Delta V=(1+\alpha\Delta T)^3-1=1+3\alpha\Delta T+3\alpha^2\Delta T^2+\alpha^3\Delta T^3-1$, co po zaniedbaniu wyrazów zawierających α^2 i α^3 (α jest bardzo małą wartością) daje: $\Delta V=3\alpha\Delta T=\beta\Delta T$ (ΔV jest równocześnie względną zmianą objętości, gdyż objętość początkowa sześcianu wynosiła zero). Z uzyskanej powyżej równości dostajemy właśnie: $\beta=3\alpha$.



Ciało w kształcie sześcianu o jednostkowej początkowej długości krawędzi po zwiększeniu temperatury o ΔT staje się sześcianem o krawędzi długości $1+\alpha\Delta T$.

Dla większości ciał stałych: $\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, dla płynów typowa wartość $\beta \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, zaś typowa wartość dla gazów to: $\beta \approx 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Przemiany gazowe

Powróćmy znów do procesów związanych z gazami. Podstawowym równaniem opisującym zmiany parametrów gazu jest równanie stanu gazu doskonałego (Równ. 1):

$$pV = nRT$$

Z równania tego można wyprowadzić bezpośrednio trzy podstawowe tzw. przemiany gazowe:

- izotermiczną,
- izobaryczną
- izochoryczną.

Przemiana izotermiczna: $T=\text{const}$

Jest to przemiana gazu odbywająca się w stałej temperaturze ($T=\text{const}$). Zgodnie zatem z Równ. 1:

$$pV = \text{const} \quad (35)$$

Przemiana izobaryczna: $p=\text{const}$

W sytuacji $p=\text{const}$ z Równ. 1 mamy:

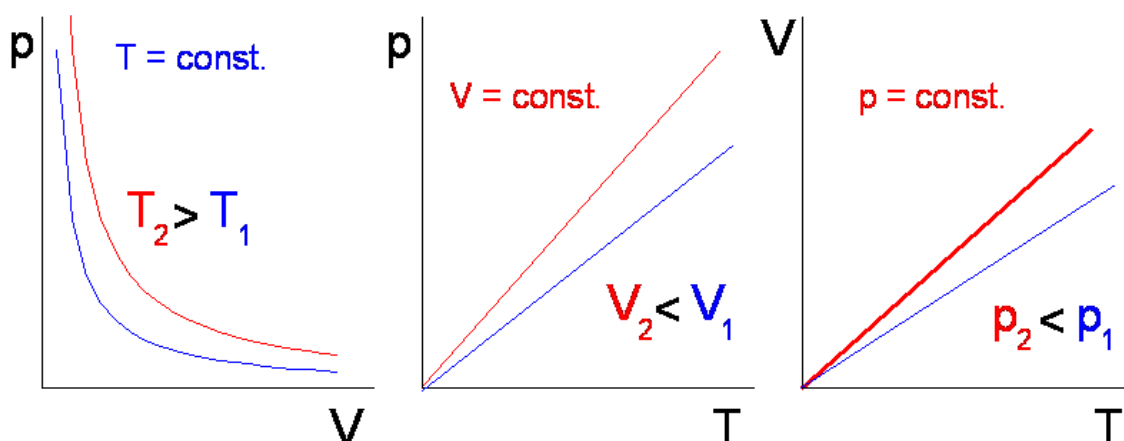
$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (36)$$

Przemiana izochoryczna: $V = \text{const}$

W sytuacji $V = \text{const}$ z Równ. 1 mamy:

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad (37)$$

Trzy wspomniane powyżej przemiany są proste, gdyż w każdej z nich jeden parametr gazu ma stałą wartość. Wykresy ich zależności pokazano poniżej. Są one czytelnikowi dobrze znane ze szkoły średniej.



prawo Boyle'a-Mariotte'a: $T = \text{const.}$; prawo Charlesa: $V = \text{const.}$; prawo Gay-Lussaca: $p = \text{const.}$

Przemiana adiabatyczna

Przemiana adiabatyczna jest procesem, w którym ciepło nie jest wymieniane między rozpatrywanym układem a otoczeniem, a zatem:

$$Q = 0 \quad (38)$$

Przykładem tej przemiany może być szybkie sprężanie powietrza w pompce rowerowej (podczas pompowania). Sprężanie powietrza odbywa się tak szybko, że wytwarzana podczas sprężania energia termiczna cząstek nie zdąża praktycznie opuścić wnętrza pompki (przepływ ciepła jest zbyt wolny).

Wyprowadzimy teraz równanie opisujące tę przemianę. Zmiana energii wewnętrznej wynosi (por. Równ. 22):

$$dU = n C_v dT$$

Z I zasady termodynamiki mamy:

$$Q = dU + p dV$$

Z dwóch powyższych równań otrzymujemy:

$$Q = n C_V dT + p dV$$

Uwzględniając, iż w przemianie adiabatycznej $Q=0$ mamy:

$$dT = -\frac{p}{n C_V} dV \quad (*)$$

Z drugiej strony wyliczmy przyrost obu stron równania gazu doskonałego (Równ.1); uwzględniając iż każdy z trzech parametrów (p , V , T) może się zmieniać; mamy:

$$p dV + V dp = n R dT \quad (**)$$

Podstawiając (*) do (**) i kładąc $R=C_p-C_V$, otrzymujemy:

$$p dV + V dp = -n (C_p - C_V) \frac{p dV}{n C_V} \quad (***)$$

Uwzględniając, że $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$, powyższe równanie możemy przepisać:

$$p dV + V dp = -(\gamma - 1) p dV$$

Po uporządkowaniu:

$$\gamma p dV + V dp = 0$$

Dzieląc obustronnie przez pV :

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

Otrzymaliśmy równanie różniczkowe przemiany adiabatycznej. Całkując je obustronnie otrzymamy:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const}$$

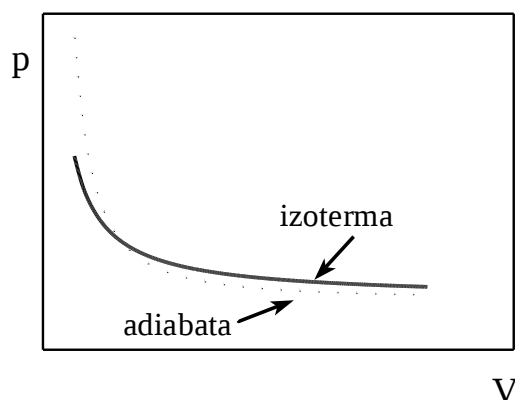
lub:

$$\ln p + \ln V^\gamma = \text{const}$$

oraz w końcu:

$p V^\gamma = \text{const}$	(39)
-----------------------------	------

Uzyskaliśmy równanie opisującą przemianę adiabatyczną. Różni się ona od równania przemiany izotermicznej (Równ.35) wykładnikiem γ .



Porównanie kształtu izotermy i adiabaty (dla $\gamma=5/3$).

Równanie Van der Waalsa

Równanie (1):

$$pV = nRT \quad \text{lub równoważnie:} \quad pv = RT$$

słuszne jest dla gazu idealnego, gdzie v jest tzw. objętością właściwą, czyli objętością jednego mola gazu ($v=V/n'$).

Jeśli jednak średnie odległości pomiędzy cząstkami gazu stają się małe (np. warunki w pobliżu skraplania), równanie powyższe nie opisuje ściśle parametrów gazu. Używamy wtedy równania dla gazu rzeczywistego. Istnieje kilka typów tego równania, najbardziej jednak przyjęło się równanie Van der Waalsa; ma ono postać:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (40)$$

gdzie a i b są odpowiednio dobranymi dla danego gazu stałymi. I tak:

stałą b - można interpretować jako ubytek „objętości swobodnej” gazu wskutek skończonej objętości cząstek gazu (jest to po prostu objętość, którą zajmują same drobiny),
człon a/v^2 - opisuje dodatkowe ciśnienie wytworzone przez bezpośrednie oddziaływanie między cząstkami gazu (a jest odpowiednio dobraną stałą). Człon a/v^2 można wyjaśnić następująco.

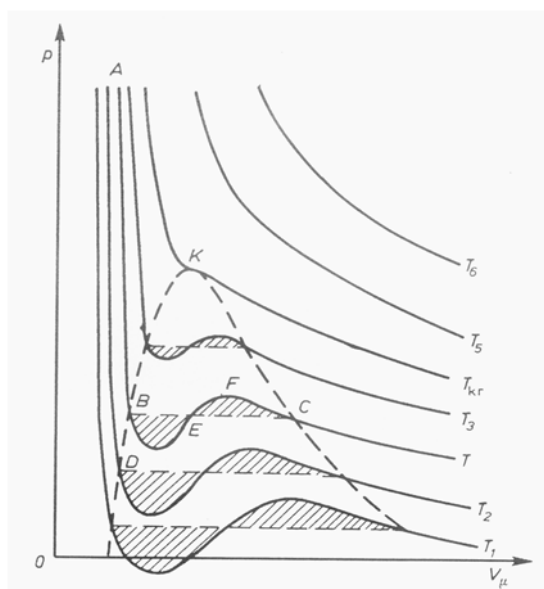
Rozważmy wzajemne oddziaływanie cząstek w jednostkowej objętości gazu (znajduje się w niej n' cząstek, gdzie n' oznacza koncentrację). Zauważmy, że każda cząstka oddziałuje z $n'-1$ pozostałymi; ilość „par” lub też oddziaływań wynosi $\frac{1}{2} n'(n'-1) \cong \frac{1}{2} n'^2$ (n' jest ogromną liczbą). To wzajemne przyciąganie się cząsteczek gazu powoduje, że określona masa gazu rzeczywistego zajmuje mniejszą objętość niż zajmowałaby będąc gazem idealnym. Możemy zatem równoważnie powiedzieć, że powstało pewne dodatkowe ciśnienie (Δp), proporcjonalne do ilości wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami w jednostce objętości ($\propto n'^2$). Biorąc pod uwagę, że $n=N_A/v$ mamy:

$$\Delta p \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2}$$

co wyjaśnia formę Równ. 40.

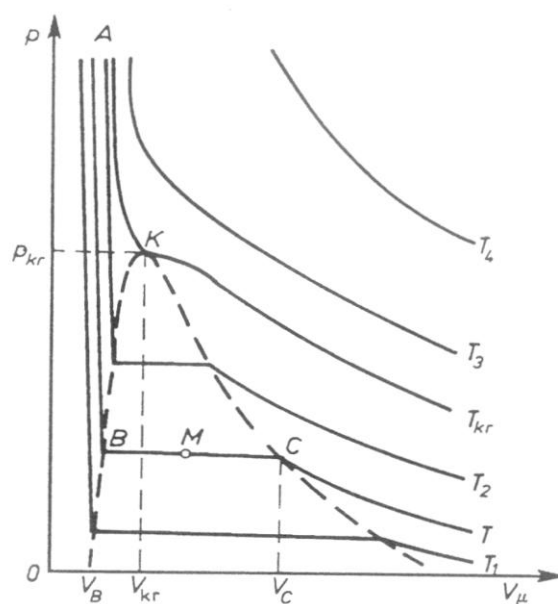
Przykładowe zależności $p(V)$ uzyskane przy pomocy równania Van der Waalsa pokazano na poniższym rysunku. Zauważmy, że kolejne krzywe, odpowiadające malejącym temperaturom coraz bardziej „odstają” od kształtu hiperboli opisującej gaz idealny. Istnieje pewna temperatura, zwana krytyczną (T_k) poniżej której, możemy już skroplić gaz. Dla temperatur niższych od T_k (np. T_3 lub T_2) równanie Van der Waalsa przewiduje podwójne „zafalowanie” każdej krzywej (zakres BDEFC). Odcinek DF jest niedopuszczalny z fizycznego punktu widzenia, gdyż niemożliwy jest równoczesny wzrost ciśnienia i objętości gazu. W istocie, w doświadczalnie wyznaczonych krzywych występuje płaski odcinek BC (patrz następny rysunek); można wykazać, że odcinek BC tak musi być położony, aby zakreskowane pole poniżej niego (BDE) równe było polu powyżej (EFC). Omawiany płaski odcinek opisuje skraplanie pary (patrz poniżej). Objętości większe od V_C odpowiadają parze, objętości mniejsze od V_B odpowiadają ścisanej cieczy, zaś poziomy odcinek BC opisuje skraplanie gazu. Na podstawie tych dwóch rysunków skonstruować możemy diagram fazowy: gaz –obszarowi I, ciec –obszarowi III, zaś w obszarze II mamy współistnienie cieczy i gazu.

Widzimy więc, że równanie Van der Waalsa daje bogate, choć nie w całym zakresie ściśle, przewidywania.

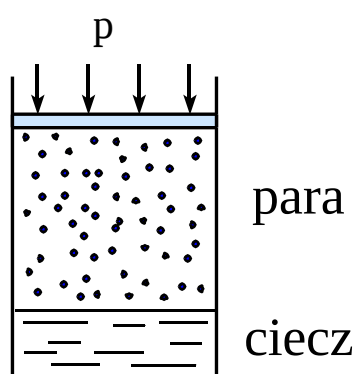


Izotermy przewidziane przez równanie Van der Waalsa. „Zafalowane” fragmenty krzywych, np. BDEFC nie występują w rzeczywistości. Doświadczalnie obserwuje się, że poniżej temperatury T_k (zwanej temperaturą krytyczną) wzdłuż zaznaczonych płaskich odcinków, np. BEC, zachodzi skraplanie pary gazu. Powyżej temperatury T_k niemożliwe jest skroplenie gazu, nawet przy zastosowaniu bardzo wysokiego ciśnienia.

(B.M. Jaworski, A.A. Dietla, Fizyka – Poradnik encyklopedyczny, PWN, Warszawa, 1995)



Skorygowane izotermy przewidziane przez równanie Van der Waalsa. Fragmenty „zafalowane” (z powyższego rysunku) zastąpiono odcinkami prostymi, opisującymi skraplanie pary.
(B.M. Jaworski, A.A. DietlaŃ, *Fizyka – Poradnik encyklopedyczny*, PWN, Warszawa, 1995)



Skraplanie pary w cylindrze przy $p = \text{const}$. Zmniejszając objętość pary, kolejne jej porcje skraplają się i powiększają ilość cieczy na dnie cylindra. Proces ten zachodzi aż do całkowitego skroplenia pary i odpowiada on odcinkowi prostemu z powyższego wykresu (np. BC).

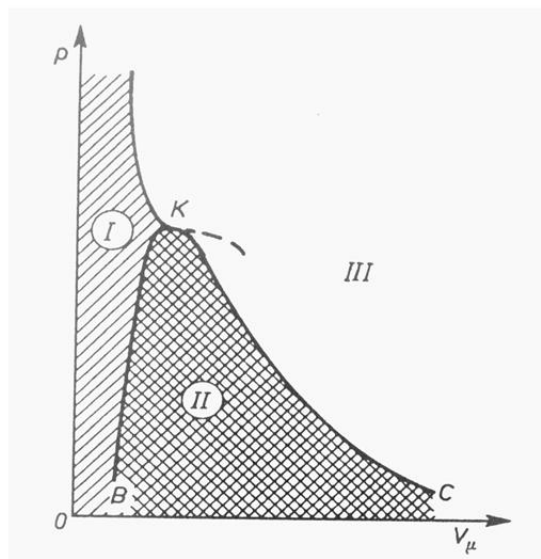


Diagram fazowy cieczer-gaz otrzymany na podstawie przedostatniego wykresu. W obszarze I występuje ciecz, w obszarze III – gaz (lub para), natomiast w obszarze II para i ciecz współistnieją ze sobą. Zaznaczono też kawałek izotermy krytycznej (powyżej temperatury krytycznej nie można skroplić pary).

(B.M. Jaworski, A.A. Dietla, Fizyka – Poradnik encyklopedyczny, PWN, Warszawa, 1995)

Rozkład prędkości cząstek

W typowej makroskopowej ilości gazu, występuje ogromna liczba cząstek, np. rzędu liczby Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ cząstek/mol. Dzięki tak dużej ilości cząstek, opis statystyczny gazu jest pewny i powtarzalny. Wykazuje się, np. że średnia droga swobodna cząstek gazu wynosi:

$$\lambda = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n' d^2} \quad (41)$$

gdzie d jest średnicą cząstek, zaś n' jest ich koncentracją. Typowa wartość to: $\lambda = 10^{-5}$ cm.

Również dobrze zdefiniowana jest średnia prędkość cząstek oraz rozkład ich prędkości; ten ostatni nosi nazwę rozkładu Maxwella. Rozkład ten można w uproszczony sposób uzasadnić opierając się na wyprowadzonym przez nas wcześniej tzw. wzorze barometrycznym:

$$p = p_0 \exp[-g(\rho_0 / p_0)y] \quad (42)$$

gdzie p i ρ jest ciśnieniem i gęstością gazu (powietrza) na wysokości y , zaś p_0 i ρ_0 – są odpowiednimi wartościami na poziomie morza. Z równania Clapeyrona łatwo można wykazać, że:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0} = \frac{k_B T}{m} \quad (*)$$

gdzie indeks „0” dotyczy umownego stanu odniesienia gazu (u nas np. powietrza na poziomie morza), zaś m jest masą pojedynczej cząsteczki.

Wstawiając (*) do Równ. 42 trzymujemy:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \exp[-g(m/k_B T) y]$$

lub:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-\frac{mgy}{k_B T}\right]$$

Biorąc pod uwagę, że: gęstość $\rho = n'm$ oraz energia potencjalna $E_p = mgy$, możemy napisać:

$$n' = C \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T}\right]$$

gdzie C jest stałą. Zauważmy, że koncentracja n' jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa p' znalezienia cząstki na określonej wysokości, a zatem o określonej energii potencjalnej E_p .

Tak więc $n' \propto p'(E_p)$ i konsekwencji:

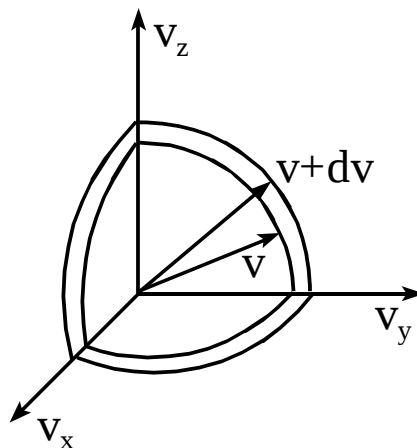
$$p'(E_p) = C \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T}\right]$$

W rozważanym przez nas szczególnym przypadku uzyskany wynik powyższy dotyczy energii potencjalnej. Ogólniejsze rozważania prowadzą jednak do wniosku że wynik ten jest prawdziwy dla energii w ogólności, np. dla energii całkowitej cząstki :

$$p'(E) = C \exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right] \quad (43)$$

Uzyskany wynik znany jest jako rozkład Boltzmanna. Mówi on, jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia cząstki o energii E w układzie bardzo wielu takich samych cząstek w sytuacji stanu równowagi. Rozkład Boltzmanna jest podstawą statystycznego opisu układów w fizyce klasycznej.

A teraz wróćmy do problemu znalezienia rozkładu prędkości cząstek w gazie. Rozważymy przestrzeń prędkości cząstek (biorąc pod uwagę tylko wartość bezwzględną prędkości, czyli moduł prędkości).



Końce wektorów prędkości cząstek o module prędkości zawartym między v i $v+dv$ znajdują się (w przestrzeni prędkości) w objętości zawartej między kulami o tych promieniach. Objętość ta wynosi: $dV = 4\pi v^2 dv$.

Liczbę cząstek dN , których moduł prędkości, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, zawarty jest w przedziale $(v, v+dv)$ znajdziemy w następujący sposób:

$$dN_{v,v+dv} = C' \cdot p'(E(v)) \cdot dV \quad (**)$$

gdzie dV jest objętością sferycznej warstwy zawartej między kulami o promieniach v i $v+dv$ ($dV = 4\pi v^2 dv$), $p'(E(v))$ oznacza prawdopodobieństwo znalezienia cząstki mającej odpowiednią energię E (a zatem i prędkość v), natomiast C' jest stałą. Zdefiniujmy poszukiwaną funkcję rozkładu prędkości cząstek $N(v)$ w następujący sposób:

$$dN_{v,v+dv} = dN = N(v)dv \quad (***)$$

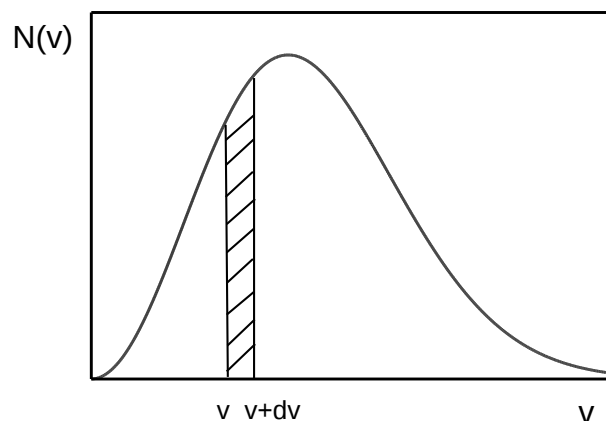
$N(v)$ jest funkcją rozkładu gęstości prawdopodobieństwa. Ma ona następującą interpretację: ilość cząstek, których wartości prędkości zawarte są pomiędzy v a $v+dv$, równa jest polu słupka o szerokości dv (wokół punktu v) pod krzywą rozkładu – patrz rysunek poniżej.

Zakładając, że jedyną formą energii cząstek w gazie jest energia kinetyczna ($E = \frac{1}{2}mv^2$) i

wykorzystując wyrażenie na prawdopodobieństwo dane Równ.43 (rozkład Boltzmanna) oraz pamiętając, że $dV = 4\pi v^2 dv$, relację $(**)$ na $dN_{v,v+dv}$ możemy przepisać jako:

$$N(v)dv = C'' \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 dv \quad (****)$$

Funkcja powyższa jest poszukiwanym rozkładem prędkości cząstek, wyprowadzonym po raz pierwszy (w ściślejszy sposób) przez Maxwella.



Ilość cząstek, których wartości prędkości zawarte są pomiędzy v a $v+dv$, równa jest polu słupka o szerokości dv (wokół punktu v) pod krzywą rozkładu.

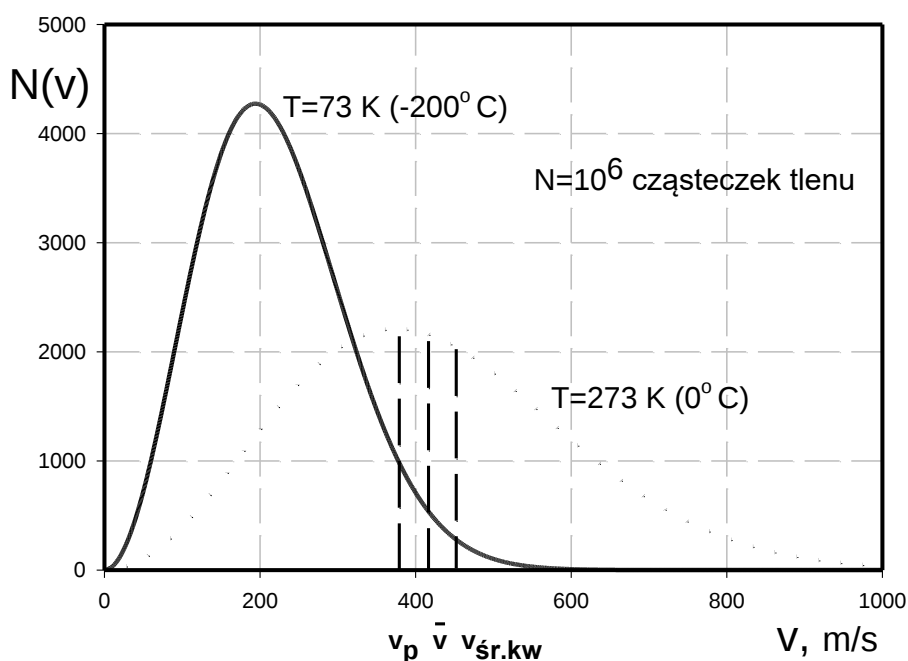
Stałą C'' znajdujemy z warunku normalizacji, który wyraża fakt, że całkowita ilość cząstek gazu wynosi N_0 :

$$\int_0^{\infty} N(v) dv = N_0 \quad (****)$$

Po wyliczeniu stałej C'' otrzymujemy ostateczną postać rozkładu prędkości cząstek:

$$N(v) dv = 4 N \pi_0 \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2 k_B T} \right] dv \quad (44)$$

Kształt uzyskanego rozkładu dla dwóch różnych temperatur pokazany jest poniżej. Zaznaczono na nim również trzy typy wartości średnich prędkości. Prędkość v_p odpowiadająca maksimum krzywej rozkładu nazywana jest prędkością prawdopodobną; zaznaczono tam także wartość średnią modułu prędkości ($\bar{v}$) oraz poznaną już przez nas wcześniej wartość średnią kwadratową ($v_{sr.kw.}$).



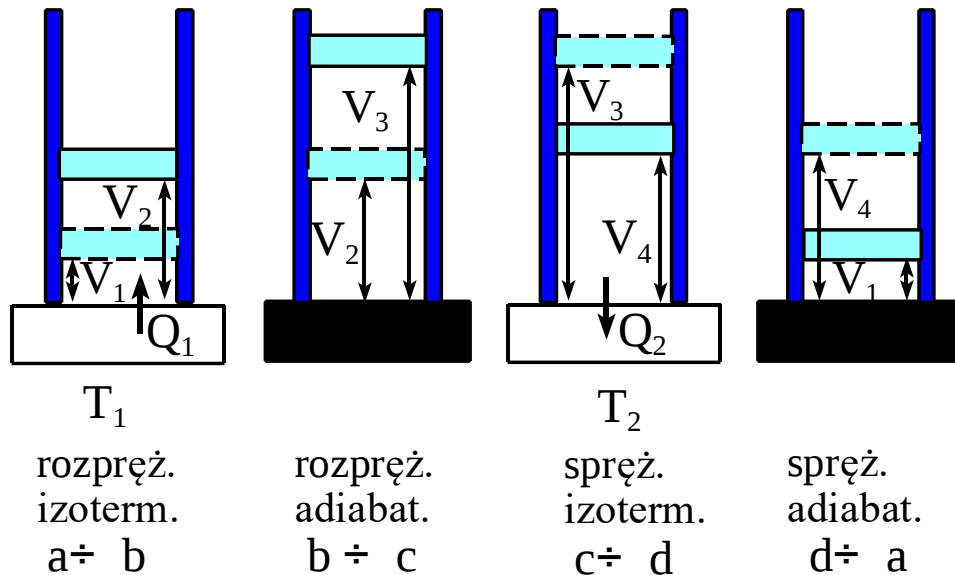
Rozkład Maxwella prędkości cząstek dla miliona cząstek tlenu dla dwóch różnych temperatur: $T=73\text{ K}$ oraz $T=273\text{ K}$. Na tym ostatnim zaznaczono także prędkości: prawdopodobną (v_p), średnią ($\bar{v} = |\bar{\mathbf{v}}|$) oraz średnią prędkość kwadratową $v_{sr.kw.}$

Druga zasada termodynamiki

Jak pamiętamy I zasada termodynamiki wyraża prawo zachowania energii w procesach termodynamicznych, nic nam jednak nie mówi o kierunku zachodzących procesów lub np. o wydajności zamiany energii cieplnej na pracę. Tymi ostatnimi zagadnieniami zajmuje się właśnie II zasada termodynamiki. Tą fundamentalną zasadę wyprowadzimy na przykładzie zamkniętego cyklu przemian gazu, zwanego cyklem Carnota.

Cykl Carnota

Cykl ten zawiera cztery kolejne przemiany gazu idealnego, które doprowadzają w końcu gaz do stanu początkowego. Przedstawiono je schematycznie poniżej:

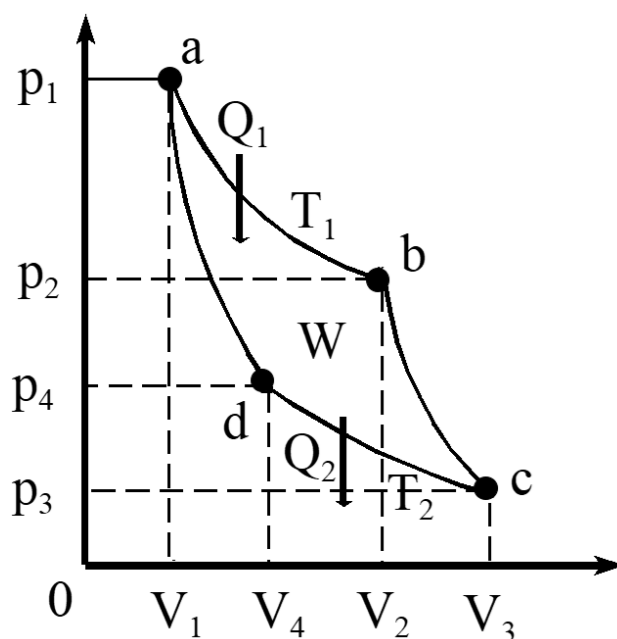


Cykl Carnota: cztery kolejne przemiany gazu w cylindrze (dwie izotermiczne, dwie adiabatyczne). Cykl zaczyna się i kończy w tym samym stanie gazu.

Są to kolejno:

- rozprężanie izotermiczne od objętości V_1 do V_2 przy czym gaz pobiera ciepło Q_1 ze zbiornika ciepła o temperaturze T_1 (z którym jest w kontakcie),
- rozprężanie adiabatyczne od objętości V_2 do V_3 (gaz jest izolowany termicznie od otoczenia),
- sprężanie izotermiczne od objętości V_3 do V_4 , przy czym gaz oddaje ciepło Q_2 do chłodnicy o temperaturze T_2 (z którą jest w kontakcie),
- sprężanie adiabatyczne od objętości V_4 do V_1 (gaz jest znów izolowany termicznie od otoczenia).

Stany i parametry przez które przechodzi gaz widoczne są na poniższym wykresie $p(V)$.



Cykl Carnota z poprzedniego rysunku – wykres $p(V)$

Jak pamiętamy, praca wykonana przez gaz przy rozprężeniu o objętość dV wynosi: $W=pdV$. W związku z tym całkowita praca W wykonana przez gaz w zamkniętym cyklu równa jest polu powierzchni pętli $abcd$ z powyższego rysunku. Z drugiej strony, „wypadkowe” ciepło pobrane przez gaz wynosi: $Q=Q_1-Q_2$ i zgodnie z I zasadą termodynamiki:

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

Sprawność maszyny cieplnej, definiujemy jako stosunek wykonanej przez układ pracy mechanicznej do pobranego „netto” ciepła, czyli:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (45)$$

Można również zrealizować cykl odwrotny: z chłodnicy o temperaturze T_2 usuwa się ciepło Q_2 , zaś do zbiornika ciepła o temperaturze T_1 dostarcza się ciepło Q_1 . Proces taki zachodzi np. w lodówce, tzn. ciepło jest ewakuowane z układu chłodniejszego (wnętrze lodówki) do cieplejszego (pokój, w którym lodówka się znajduje). Ta ewakuacja ciepła (odwrotny cykl Carnota) nie zachodzi w sposób spontaniczny i aby go spowodować - nad układem musi zostać wykonana praca W przez czynnik zewnętrzny (formalnie w odwrotnym cyklu Carnota odpowiednie ciepła i prace zmieniają znak na przeciwny).

Będziemy teraz chcieli wyrazić sprawność η (Równ.45) przez występujące w cyklu Carnota temperatury T_1 i T_2 .

Rozważmy najpierw etap: $a \Rightarrow b$ (izotermiczne rozprężanie). Temperatura wynosi: $T=T_1=\text{const}$, oraz $Q_1=W_1$. Wyliczmy pracę wykonaną przez gaz przy rozprężaniu od V_1 do V_2 . Z równania gazu doskonałego:

$$p = \frac{n R T}{V}$$

oraz:

$$dW = p dV = \frac{n R T dV}{V}$$

A zatem praca:

$$W = n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Podsumujmy:

$$Q_1 = W_1 = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (**)$$

Teraz rozpatrzmy etap $c \Rightarrow d$ (izotermiczne sprężanie). Temperatura wynosi $T=T_2$. Nad gazem wykonana jest praca W_2 (ma ona wartość ujemną) gdyż jest on sprężany od V_3 do V_4 . Gaz oddaje ciepło Q_2 do chłodnicy (Q_2 jest jego wartością bezwzględną). Korzystając z Równ.**, możemy analogicznie napisać:

$$Q_2 = -W_2 = -n R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (***)$$

Na podstawie (**) i (***) mamy:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}} \quad (****)$$

Napiszmy równania opisujące procesy izotermiczne $a \Rightarrow b$ i $c \Rightarrow d$:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$p_3 V_3 = p_4 V_4$$

Podobnie, napiszmy równania adiabat dla etapów $b \Rightarrow c$ i $d \Rightarrow a$:

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$$

Pomnóżmy cztery ostatnie równania stronami:

$$p_1 V_1 p_3 V_3 p_2 V_2^\gamma p_4 V_4^\gamma = p_2 V_2 p_4 V_4 p_3 V_3^\gamma p_1 V_1^\gamma$$

Po uproszczeniu i uporządkowaniu:

$$(V_2 V_4)^{\gamma-1} = (V_1 V_3)^{\gamma-1}$$

czyli:

$$V_2 V_4 = V_1 V_3 \quad \text{lub} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Wstawiając ostatni rezultat do Równ.****, otrzymujemy bardzo prosty wynik na Q_1/Q_2 :

$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$	(46)
-------------------------------------	------

Podstawiając powyższy wynik do Równ.45, otrzymujemy wyrażenie na sprawność η wyrażone przez T_1 i T_2 :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Podkreślmy ten fundamentalny rezultat:

$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$	(47)
--------------------------------	------

Widzimy, że sprawność silnika cieplnego jest tym wyższa, im większa jest różnica temperatur pomiędzy źródłem ciepła a chłodnicą, a szczególnie im niższa jest temperatura chłodnicy T_1 (figuruje ona w mianowniku).

Równoważne sformułowania drugiej zasady termodynamiki:

1. Ciepło można zamienić na pracę z wydajnością nie większą niż $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Powodem dla którego $\eta < 1$ jest fakt, iż zawsze część ciepła (Q_2) silnik oddaje do chłodnicy. Trzeba zauważyć ponadto, że η jest wydajnością silnika wyidealizowanego (brak tarcia, strat ciepła...), a więc wydajność każdego rzeczywistego silnika będzie niższa. W tym sensie η jest wydajnością graniczną, której żaden realny silnik nie może przekroczyć.

2. Nie można przenieść ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego bez wykonania pracy.

Inaczej mówiąc nigdy nie nastąpi to samorzutnie; wymuszamy to dostarczając pracę (jak ma to miejsce np. w lodówce oraz w pompie ciepłej).

Podamy jeszcze jedno, równoważne sformułowanie II zasady termodynamiki, po poznaniu pojęcia entropii.

Działanie lodówki i pompy ciepłej

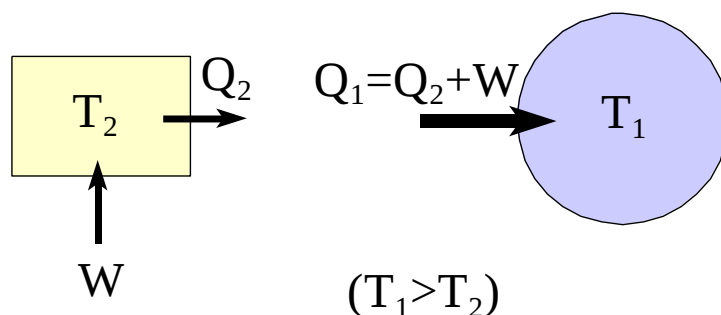
W obu tych urządzeniach wymuszamy przepływ ciepła z obszaru o niższej temperaturze do obszaru o wyższej temperaturze, dokładając do tego pracę. Sprawność takich urządzeń możemy wyliczyć analizując omówiony przed chwilą cykl Carnota, ale realizowany w przeciwnym kierunku, czyli odwrotny cykl Carnota. W ten sposób znaki pracy i kierunki przepływu ciepła zmieniają się na przeciwne, ale wszystkie uzyskane powyżej równania pozostają w mocy.

Wydajność chłodzenia, K , definiujemy następująco:

$$K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (48)$$

W równaniu tym Q_2 jest ciepłem pobranym z chłodnicy (o temperaturze T_2), zaś Q_1 jest ciepłem przekazany źródłu (zbiornikowi) o temperaturze T_1 .

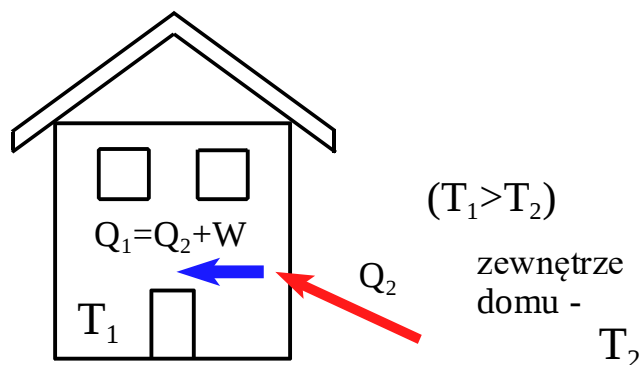
Oto schemat działania lodówki oraz pompy ciepłej:



Schemat działania lodówki i pompy ciepłej. W przypadku lodówki T_2 jest temperaturą w jej wnętrzu, zaś T_1 – temperaturą pokoju, w którym ona pracuje.

Wyliczmy (idealną) wydajność chłodzenia lodówki pracującej pomiędzy typowymi temperaturami: $T_1=293$ K (temperatura pomieszczenia równa 20^0 C) i $T_2=273$ K (temperatura wnętrza lodówki 0^0 C). Zgodnie z Równ.46: $K= 273/20 \cong 13.7$. W rzeczywistych lodówkach (niedoskonała izolacja, rozproszenie energii w agregacie itp.) wydajność ta wynosi około 5-6.

Na podobnej jak lodówka zasadzie działa pompa ciepła. Schemat ogrzewania domu pompą ciepłą przedstawiono poniżej.



Ogrzewanie domu pompą ciepłą. We wnętrzu domu panuje temperatura T_1 , zaś na zewnątrz – T_2 .

Założmy, że wewnątrz domu chcemy zapewnić temperaturę $T_1 = 293 \text{ K}$ (20° C), podczas gdy na zewnątrz panuje temperatura $T_2 = 263 \text{ K}$ (czyli -10° C). Teoretyczna wydajność pompy ciepłej $K = 263/30 \approx 9$. Typowa wydajność rzeczywistych pomp ciepłych to $K = 3 \div 5$. Nie jest to rezultat do pogardzenia, gdyż np. $K = 3$ oznacza, że z 1 J energii elektrycznej, doprowadzonej do pompy ciepłej, uzyskamy 4 J ciepła ($Q_1 = Q_2 + W = K \cdot W + W = (K + 1)W$). Natomiast używając grzejnika elektrycznego do ogrzewania mieszkania, z 1 J energii elektrycznej uzyskujemy tylko 1 J ciepła.

Bezwzględna termodynamiczna skala temperatur

W cyklu Carnota mieliśmy następującą zależność (Równ. 46):

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

gdzie Q_1 i Q_2 są to ciepła pobrane i oddane (przez silnik Carnota) w procesach izotermicznych (w temperaturach T_1 i T_2), zawartych między dwiema adiabatami. Powyższa relacja pozwala sformułować w sposób obiektywny stosunek dwóch temperatur. Jeśli dodatkowo przypiszemy temperaturze w punkcie potrójnym wody wartość $T_{pp} = 273.16 \text{ K}$ - to uzyskujemy bezwzględną, termodynamiczną skalę temperatur.

Komentarz dotyczący $T = 0$.

Jeśli w odwrotnym procesie Carnota (lodówka) natrafilibyśmy na taką sytuację, że $Q_2 \rightarrow 0$ (z chłodziwy nie można już pobierać ciepła), to oznacza to, że ma ona temperaturę $T \rightarrow 0$. Zauważmy, że wtedy wydajność chłodzenia $K = 0$ (por. Równ. 48). Jest to zgodne z pojęciami fizyki klasycznej: w temperaturze $T = 0$ nie powinno już być energii wewnętrznej (jak widzieliśmy wcześniej: $U \propto T$, a zatem wtedy $U = 0$). Nie ma zatem już czego pobierać. (To co powiedziano powyżej nie jest jednak całkiem ścisłe, bo zgodnie z mechaniką kwantową nawet w $T = 0$ układ ma pewną bardzo małą energię; niemniej wniosek końcowy pozostaje słuszny, że nie można już ewakuować energii z takiego układu). Ten fakt daje nam możliwość znalezienia bezwzględnego zera temperatury. Niemniej w żadnym procesie fizycznym nie można sprowadzić temperatury układu dokładnie do zera bezwzględnego. Można się tylko do niego bardzo zbliżyć (np. do temperatury $T = 10^{-12} \text{ K}$).

Ponadto, z definicji sprawności silnika Carnota (Równ. 47) wynika, że jeśli temperatura chłodnicy T_2 wynosiłaby zero K to niezależnie od temperatury źródła ciepła (T_1), silnik taki miałby zawsze 100 % sprawność zamiany ciepła na pracę. Ponieważ nie można osiągnąć dokładnie 0 K – niemożliwe jest też istnienie silnika o sprawności 100 %.

Entropia

W termodynamice wprowadza się ważną funkcję, opisującą stopień nieuporządkowania układu. Jest to entropia. Można ją zdefiniować w sposób mikroskopowy i zarazem statystyczny i wtedy wiąże się ona bezpośrednio ze stopniem chaosu układu. Można też odnieść ją do zmiennych opisujących makroskopowe cechy układu, takie jak ciepło i temperatura (definicja fenomenologiczna). Obie te definicje wiążą się oczywiście ściśle ze sobą. Zaczniemy od definicji statystycznej, a następnie wykażemy, że można z niej otrzymać definicję fenomenologiczną.

Statystyczna definicja entropii jest następująca:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (49)$$

gdzie k jest stałą Boltzmanna, zaś Ω jest tzw. prawdopodobieństwem termodynamicznym, czyli ilością mikrostanów realizujących ten sam stan makroskopowy układu. Zauważmy, że dany stan makroskopowy (np. makroskopowe parametry powietrza wypełniającego pokój) jest tym bardziej prawdopodobny im większa jest ilość konfiguracji w skali mikro (czyli kombinacji położeń i prędkości cząstek gazów wchodzących w skład powietrza) zapewniających np. dane wartości T , p i V .

Rozważmy teraz bardzo prosty układ, dający już niebanalne wyniki. W naczyniu znajdują się trzy cząstki. Podzielmy w myślach naczynie na dwie równe części i zadajmy sobie następujące pytanie:

Jakie jest prawdopodobieństwo, że wszystkie znajdą się w lewej części naczynia ?

Zauważmy, że każda cząstka może przyjmować dwa stany elementarne: L i P (w lewej lub w prawej części naczynia).

1,2,3	1,2,3
1 2,3	2,3 1
2 1,3	1,3 2
3 1,2	1,2 3

Możliwe rozkłady trzech cząstek w dwóch połowach naczynia.

Jeśli przez $\Omega_{L(3)}$ oznaczymy ilość mikrostanów realizujących sytuację, że wszystkie trzy cząstki znajdują się w lewej części naczynia, to mamy: $\Omega_{L(3)}=1$. Z drugiej strony całkowita ilość wszystkich rozkładów rozważanych przez nas trzech cząstek pomiędzy obie połowy naczynia wynosi: $\Omega_0=8$. A zatem prawdopodobieństwo, że trzy cząstki są po lewej stronie wynosi:

$$p_{L(3)} = \frac{\Omega_{L(3)}}{\Omega_0} = \frac{1}{8}$$

Podobnie prawdopodobieństwo tego, że dwie spośród trzech cząstek znajdują się w lewej części naczynia wynosi:

$$p_{L(2)} = \frac{\Omega_{L(2)}}{\Omega_0} = \frac{3}{8}$$

Możemy uogólnić powyższe wyniki i powiedzieć, że prawdopodobieństwo wystąpienia określonego stanu makroskopowego realizowanego przez Ω stanów mikroskopowych wynosi:

$$p = \frac{\Omega}{\Omega_0} \quad (50)$$

gdzie Ω_0 jest całkowitą ilością możliwych stanów jakie mogą być zrealizowane w układzie.

Zauważmy również, że stosunek prawdopodobieństw wystąpienia dwóch różnych stanów makroskopowych układu, zgodnie z powyższym wynosi:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \quad (51)$$

Relacja ta uzasadnia, dlaczego Ω nazywamy też prawdopodobieństwem termodynamicznym.

Przykład 1: Cały gaz w lewej części naczynia

Rozważmy teraz zbiornik z gazem, zawierającym makroskopową ilość cząstek (np. rzędu liczby Avogadro $N_A=6.02 \times 10^{23}$). Zapytajmy znów, jakie jest prawdopodobieństwo, że w sposób spontaniczny wszystkie cząstki zgromadzą się w lewej części naczynia. Moglibyśmy postępować tak jak powyżej, tzn. rozważyć wszystkie możliwe rozkłady cząstek pomiędzy obie połowy naczynia. Byłoby to jednak bardzo trudne, ze względu na ogromną ilość cząstek. Znacznie prościej problem ten możemy rozwiązać zauważywszy, że prawdopodobieństwo znalezienia dowolnej (pojedynczej) cząstki po lewej stronie wynosi: $p'_L = \frac{1}{2}$. Zakładamy, że zachowania poszczególnych cząstek są niezależne, a zatem jeśli gaz składałby się z dwóch cząstek to prawdopodobieństwo tego, że znajdują się one po lewej stronie naczynia wynosi:

$$p_{L(2)} = (p'_L)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

W przypadku gazu zawierającego trzy cząstki, prawdopodobieństwo to wynosi:

$$p_{L(3)} = (p'_L)^3 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$$

Zauważmy, że dostaliśmy identyczny wynik jak w poprzednim podejściu, w którym rozważaliśmy szczegółowo możliwe rozkłady cząstek między obie połówki naczynia. Uzyskana zgodność potwierdza to równoważność obu podejść.

Łatwo jest uogólnić rozważany przykład na gaz zawierający N cząstek; prawdopodobieństwo znalezienia ich wszystkich po lewej stronie wynosi:

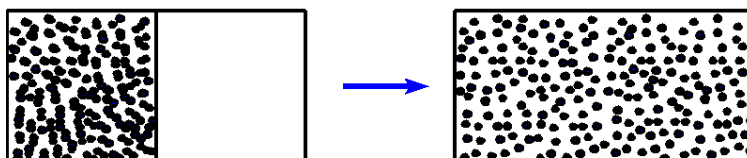
$$P_{L(N)} = (p'_L)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (52)$$

Zauważmy, że prawdopodobieństwo to maleje niesłychanie szybko z N . Dla typowej makroskopowej ilości cząstek, np. $N=N_A=6.02 \times 10^{23}$, prawdopodobieństwo, że wszystkie cząstki gazu zgromadzą się spontanicznie w lewej połowie naczynia jest rzędu $(\frac{1}{2})^{-24}$, czyli jest praktycznie zerowe.

Ogólnie, każdy układ dąży spontanicznie do stanu najbardziej prawdopodobnego, czyli do stanu posiadającego:

$$p = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \max \quad (53)$$

Dlatego zawsze gaz rozłożony jest (z dokładnością do małych fluktuacji) równomiernie w naczyniu, bo jest to sytuacja najbardziej prawdopodobna, czyli realizowana przez największą możliwą ilość stanów mikroskopowych (Ω).



Spontaniczne rozprężenie gazu z połowy naczynia do całej jego objętości

Przykładem może być spontaniczne rozprężenie gazu z połowy naczynia do całej jego objętości, (gdy usuniemy przegrodę). Zauważmy, że to rozprężenie gazu prowadzi do zdecydowanego wzrostu Ω , a zatem i entropii S (zgodnie z Równ. 49). Jest to równocześnie przykład procesu nieodwracalnego (nigdy nie zaobserwujemy, aby gaz sam ponownie zgromadził się w lewej połowie naczynia).

Możemy ten fakt podsumować ogólnym stwierdzeniem:

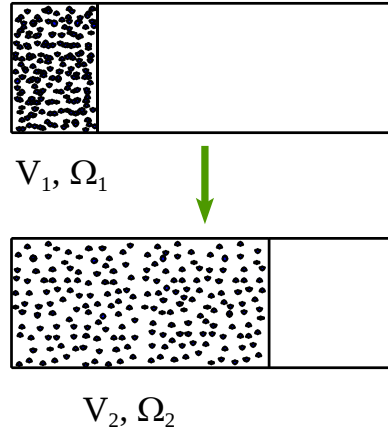
W układzie izolowanym wszystkie procesy zachodzą samorzutnie w ten sposób, że entropia rośnie (a co najmniej nie maleje)

Albo też:

W procesie nieodwracalnym entropia rośnie

Wyrażenie entropii poprzez zmienne makroskopowe

Rozważmy teraz swobodne (spontaniczne) rozprężenie gazu od objętości początkowej V_1 do końcowej V_2 .



Spontaniczne rozprężenie gazu od objętości V_1 do V_2

Przyjmijmy, że stan początkowy gazu (o objętości V_1) może być realizowany przez Ω_1 mikrostanów, zaś stan końcowy (o objętości V_2) – przez Ω_2 mikrostanów. Oczywiście:

$$\Omega_2 > \Omega_1 \quad (54)$$

Zachodząca zmiana entropii wynosi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \quad (55)$$

Analogicznie, jak robiliśmy to wyżej, wyliczmy prawdopodobieństwa spontanicznego zgromadzenia się gazu w objętościach V_1 i V_2 . Prawdopodobieństwa, że jedna cząstka znajdzie się w objętości V_1 lub V_2 wynoszą:

$$p_{V_1(1)} = \frac{V_1}{V_0} \quad \text{oraz} \quad p_{V_2(1)} = \frac{V_2}{V_0} \quad (56)$$

gdzie V_0 jest całkowitą objętością naczynia.

Rozważmy teraz gaz składający się z N cząstek. Prawdopodobieństwa, że wszystkie cząstki zgromadzą się w objętości V_1 lub V_2 wynoszą:

$$p_{V_1(N)} = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N \quad \text{oraz} \quad p_{V_2(N)} = \left(\frac{V_2}{V_0} \right)^N \quad (57)$$

Na podstawie Równ. 51, możemy znaleźć iloraz liczby mikrostanów odpowiadających sytuacjom, gdy gaz zajmuje objętość V_1 lub V_2 :

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{p_{V_1(N)}}{p_{V_2(N)}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N \quad (58)$$

Podstawmy teraz powyższy wynik do formuły na zmianę entropii (Równ. 55); otrzymujemy:

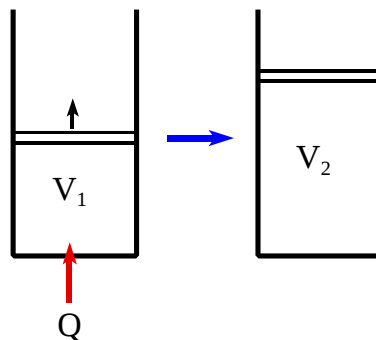
$$\Delta S = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (59)$$

Pomnóżmy licznik i mianownik w powyższym równaniu przez T:

$$\Delta S = \frac{N k_B T \ln(V_2/V_1)}{T} \quad (60)$$

Wykażemy poniżej, że licznik Równ. 62 jest ciepłem Q, jakie trzeba by dostarczyć do gazu, aby przeszedł od objętości V_1 do V_2 na drodze procesu odwracalnego, jakim jest bardzo powolne rozprężanie izotermiczne.

Przykład 2: Wyliczyć ciepło, konieczne do izotermicznego rozprężenia gazu od V_1 do V_2 .



Izotermiczne rozprężanie gazu od objętości V_1 do V_2

Z I zasady termodynamiki:

$\delta Q = dU + p dV$; lecz w przemianie izotermicznej ($T = \text{const}$): $dU = 0$. Zatem: $\delta Q = \delta W = p dV$.

Całkowite dostarczone ciepło:

$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV$; ciśnienie p można wyrazić z równania gazu doskonałego:

$$p = \frac{n R T}{V} = \frac{n N_A k_B T}{V} = \frac{N k_B T}{V}; \text{ zatem:}$$

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = N k_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = N k_B T \ln(V_2/V_1).$$

Powtórzmy zatem: ciepło Q konieczne do izotermicznego rozprężenia gazu od objętości V_1 do V_2 (w nieskończenie powolnym procesie odwracalnym) wynosi:

$$Q = Nk_B T \ln(V_2/V_1) \quad (61)$$

Podstawiając Równ. 61 do Równ. 60, otrzymujemy:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (62)$$

Czyli: przyrost entropii jest ilorazem ciepła pobranego w stałej temperaturze do tej temperatury.

Zauważmy, że w przeprowadzonych obliczeniach wyraziliśmy zmianę ilości mikrostanów (od Ω_1 do Ω_2) jaka zaszła przy spontanicznej (nieodwracalnej) zmianie objętości od V_1 do V_2 - poprzez ciepło pobrane ciepło, realizujące taką samą zmianę objętości gazu, ale w sposób odwracalny.

(Podkreślmy, że w przemianie odwracalnej, proces może zachodzić w jedną lub drugą stronę, przy czym zmieniają się tylko znaki Q i W , zaś ich wartości bezwzględne pozostają te same; ponadto, ważne jest, że przemiana odwracalna zachodzi nieskończenie powoli, przechodząc przez kolejne stany równowagi.)

W przypadku, gdy rozważamy przyrosty nieskończenie małe, zmiana entropii wynosi:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (63)$$

Komentarz:

W powyższych równaniach używaliśmy symboli δQ i δW do oznaczenia nieskończenie małych ilości ciepła i pracy. Bowiem jest to inna sytuacja niż oznaczanie nieskończenie małych przyrostów wielkości, które posiadają stan początkowy i końcowy, np.: dV czy dT . Nie istnieje praca końcowa i początkowa i w tym sensie δW – to tylko jej nieskończenie mała ilość.

Równania 62 i 63 podają tzw. fenomenologiczną definicję entropii, tzn. wyrażona jest ona przez wielkości makroskopowe (Q i T). Jak widzieliśmy jednak, definicja fenomenologiczna entropii jest bezpośrednio związana z definicją statystyczną (Równ. 49), gdyż może być z niej wyprowadzona.

Widzieliśmy już, że:

- w procesie nieodwracalnym: $\Delta S > 0$,

Łatwo można również wykazać (zrobimy to w Przykładach 3 i 4), że:

- w cyklu zamkniętym procesu odwracalnego: $\Delta S = 0$.

Zmianę entropii w dowolnym procesie odwracalnym liczymy jako:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (64)$$

Zastosujmy poznane pojęcia do kilku przykładów.

Przykład 3: Cykl (odwracalny) Carnota opisujący pracę idealnego silnika cieplnego

Zgodnie z Równ. 46, w cyklu Carnota mamy zależność:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Pamiętamy, że Q_1 i Q_2 oznaczały wartości bezwzględne ciepła pobranego i oddanego. Jeśli ciepłom tym przypiszemy znaki, tzn. $Q_1 > 0$ oraz $Q_2 < 0$, to wtedy możemy zapisać:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

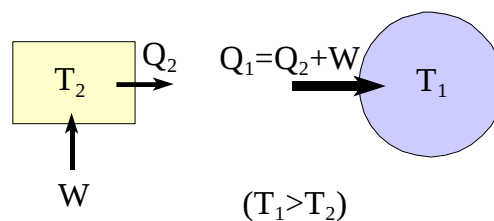
Powyższy wynik oznacza po prostu:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

gdzie ΔS_1 jest wzrostem entropii gazu w trakcie poboru ciepła, zaś ΔS_2 ubytkiem entropii podczas oddawania ciepła. Natomiast sumaryczna zmiana entropii podczas całego zamkniętego cyklu odwracalnego:

$$\Delta S = 0$$

Przykład 4: Cykl (odwracalny) Carnota opisujący pracę idealnego lodówki



Przypomnienie: schemat działania lodówki

Podobnie jak w powyższym przykładzie, możemy napisać:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{lub} \quad \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

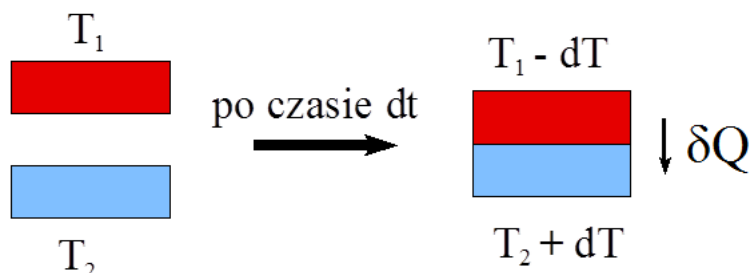
Pierwszy (dodatni) człon w tych równaniach opisuje wzrost entropii pokoju, do którego ewakuowane jest ciepło z wnętrza lodówki, zaś drugi (ujemny) – obniżenie entropii wnętrza lodówki. W bilansie sumarycznym, podobnie jak w poprzednim przykładzie, mamy oczywiście:

$$\Delta S = 0$$

czyli, całkowita zmiana entropii w odwracalnym cyklu zamkniętym wynosi zero.

Przykład 5: Spontaniczne wyrównywanie temperatur

Rozważmy dwa identyczne ciała, które mają na początku różne temperatury: T_1 i T_2 . Załóżmy, że $T_1 > T_2$.



Dwa identyczne ciała mają początkowo temperatury T_1 i T_2 , zaś w chwilę później, po ich zetknięciu temperatury ich wynoszą: $T_1 - dT$ oraz $T_2 + dT$.

Po ich zetknięciu, w nieskończenie krótkim czasie, przepłynęło od ciała cieplejszego do zimniejszego ciepło δQ . Zakładając, że ciepło właściwe tych ciał wynosi c , możemy napisać:

$$\delta Q = mcdT$$

Zmiany entropii tych ciał wynoszą odpowiednio:

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T_1} = -\frac{mcdT}{T_1} \quad \text{oraz} \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{mcdT}{T_2}.$$

Całkowita zmiana entropii w układzie tych dwóch ciał:

$$dS = dS_1 + dS_2 = mcdT \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

gdyż $T_1 > T_2$.

A zatem:

$$dS > 0 \quad \text{oraz} \quad \Delta S > 0$$

gdyż wyrównanie się temperatur jest procesem nieodwracalnym (nie dojdzie nigdy spontanicznie do ponownego zróżnicowania temperatur) i towarzyszy mu zatem nieuchronnie wzrost entropii.

Jeszcze jedno równoważne sformułowanie II zasady termodynamiki

W oparciu o powyższe przykłady możemy II zasadę termodynamiki wyrazić również następująco:

W układzie izolowanym entropia nie maleje: $\Delta S \geq 0$

Znak równości w powyższej relacji dotyczy procesów odwracalnych, zaś znak większości – procesów nieodwracalnych. A zatem w procesach nieodwracalnych entropia zawsze rośnie ($\Delta S > 0$).

III zasada termodynamiki

Na podstawie ogólnych rozważań oraz doświadczenia dochodzi się do następującego wniosku:

gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego to entropia dąży do zera:

(gdy $T \rightarrow 0$ to $S \rightarrow 0$)

Zauważmy też, że zgodnie ze statystyczną definicją entropii ($S = k_B \ln \Omega$) możemy powiedzieć, że temperaturze $T=0$ odpowiada tylko jeden ($\Omega=1$) możliwy mikrostan układu, czyli:

gdy $T=0$ to $\Omega=1$ (czyli: $S=0$)

Jest to stan podstawowy, o najniższej możliwej energii. Rezygnując częściowo ze ścisłości, możemy powiedzieć, że jest to stan, w którym ruchy cząstek są „zamrożone” i nie ma już możliwości innych konfiguracji cząstek.

III zasada termodynamiki daje nam bezwzględny poziom odniesienia w wyliczaniu entropii.