

Rozdział 2

Stan termodynamiczny

2.1 Zmienne termodynamiczne

Obiektem zainteresowania termodynamiki są układy makroskopowe. Aby zauważyć w nich coś więcej, niż zbiór cząsteczek czy atomów, trzeba na nie popatrzeć z pewnej perspektywy czasowej i przestrzennej. Makroskopowe procesy fizyczne są powolne w molekularnej skali czasu i rozległe w molekularnej skali odległości. Opis termodynamiczny tych procesów dokonuje uśrednienia zarówno po czasie jak i po zespole statystycznie niezależnych identycznych podukładów, na które rozpada się układ na skutek czasowego zaniku części korelacji przestrzennych.

Tylko bardzo niewiele zmiennych dynamicznych “przeżywa” takie uśrednienie. Wzajemnie niezależne, niezerowe sumy postaci (1.40) jednoznacznie charakteryzują *stan termodynamiczny* układu. Zmienne te nazywać będziemy *zmiennymi termodynamicznymi*. Wartość zmiennej termodynamicznej \mathcal{X} można zastąpić przez jej wartość średnią X , gdyż, poza wyjątkowymi sytuacjami (stan krytyczny, gdy odchylenie standardowe staje się nieskończone, por. rozdz. 4.2), jej względna fluktuacja dąży ze wzrostem liczby składowych podukładów do zera.

Z definicji stan termodynamiczny jest (jak zobaczymy później, tylko w określonej skali czasowej) stanem równowagi termodynamicznej. Wartości zmiennych termodynamicznych powinny więc w odpowiedniej skali czasowej pozostawać stałe. Fizyka zna dwa rodzaje takich stałych (Newton, 1996). Pierwszy to stałe równań ruchu wynikające z *ciągłej symetrii* tych równań. Z niezmienniczości równań mechaniki względem przesunięć w czasie wynika stałość całkowitej *energii*, względem przesunięć w przestrzeni, stałość całkowitego *pędu*, a względem obrotów w przestrzeni, stałość całkowitego *momentu pędu*. Z tych trzech wielkości tylko pierwsza jest dla nas istotna, gdyż zawsze można wybrać układ odniesienia w którym opisywane ciało pozostaje nieruchome. Z bardziej abstrakcyjnej symetrii cechowania równań elektrodynamiki wynika stałość *ładunku elektrycznego*.

Drugi rodzaj stałych wynika ze *spontanicznego złamania* symetrii, np. podczas przemiany fazowej (por. paragraf 2.6). Kondensacja prowadzi do ustalenia *objętości*, zestalenie do ustalenia *długości*, czy ogólniej, *kształtu*, a spontaniczne upo-

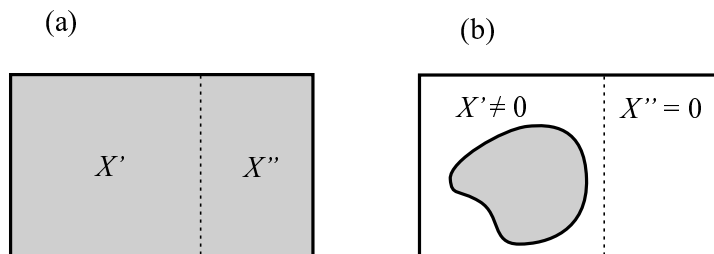
rządkowanie kierunkowe do ustalenia dipolowego momentu elektrycznego (który w odniesieniu do jednostki objętości nazywa się *polaryzacją*) lub magnetycznego (który w odniesieniu do jednostki objętości nazywa się *magnetyzacją*). Ze spontanicznego złamania bardziej abstrakcyjnych symetrii (wykorzystywanych praktycznie w kwantowej teorii pola) wynika stałość dyskretnych zmiennych dynamicznych określających *rodzaj* atomów czy cząsteczek (por. wzór (1.37) w wypadku dwóch stanów monety). W skali makroskopowej otrzymujemy stąd zmienne termodynamiczne takie jak *liczba* atomów czy cząsteczek danego rodzaju. Liczba atomów danego rodzaju pozostaje stała w nieobecności reakcji jądrowych a liczba cząsteczek danego rodzaju, w nieobecności reakcji chemicznych.

Zamiast o abstrakcyjnych nieraz symetriach i złamanym symetriach wygodniej jest zazwyczaj mówić o odpowiednich *więzach* ruchu w trójwymiarowej przestrzeni fizycznej lub w wielowymiarowej przestrzeni stanów wewnętrznych. Jeszcze bardziej obrazowo możemy mówić o *ściankach* ograniczających dany układ.

Niezerowanie się zmiennych termodynamicznych związane jest z ich własnością *addytywności* — jeśli układ składa się z dwóch podukładów, “primowanego” i “bisowanego” (rys. 2.1), to wartości zmiennych charakteryzujących cały układ są równe sumom wartości odpowiednich zmiennych w obu podukładach:

$$X = X' + X'' \quad (2.1)$$

Podział układu na podukłady może być całkiem dowolny, rzeczywisty lub pomysłany. Jedynym warunkiem, który musi być spełniony, jest makroskopowość wyróżnionych podukładów, gdyż inaczej nie miałyby sensu ich opis w języku zmiennych termodynamicznych.

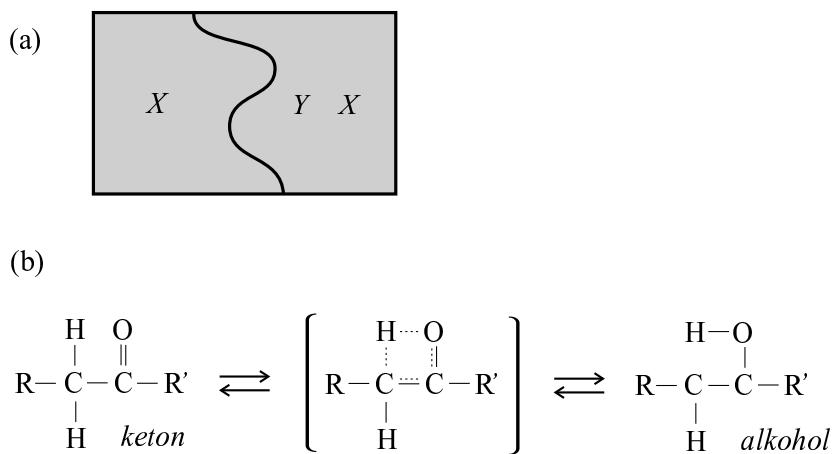


Rys. 2.1. Podział prostego (a) i złożonego (b) układu termodynamicznego na dwa podukłady. W wypadku układu prostego wartość zmiennej termodynamicznej charakteryzującej podukład jest zawsze proporcjonalna do wielkości tego podukładu, natomiast w wypadku układu złożonego może być dowolna. Rysunek (b) przedstawia sytuację, gdy rozpatrywana zmienna przyjmuje wartość różną od zera tylko w wyróżnionym podukładzie ograniczonym przez więzy wewnętrzne.

Jeśli wartość każdej zmiennej charakteryzującej dowolny podukład jest proporcjonalna do wielkości (liczby cząsteczek czy objętości) tego podukładu, czyli każda zmienna jest *ekstensywna*, cały układ termodynamiczny nazywamy *prostym* (rys. 2.1.a). W przeciwnym wypadku mówimy o układzie *złożonym* (rys. 2.1.b). Układy proste są wewnętrznie jednorodne i posiadają tylko więzy *zewnętrzne*

określające wartości zmiennych *globalnych*, charakteryzujących układ jako całość. Układy złożone posiadają wewnętrzną *strukturę* wynikającą z istnienia więzów *wewnętrznych* określających wartości dodatkowych *strukturalnych* zmiennych termodynamicznych.

Więzy wewnętrzne może stanowić ścianka dzieląca naczynie z gazem lub cieczą na dwie części, nieruchoma, nieprzepuszczająca cząsteczek i nieprzewodząca ani energii ani ładunku elektrycznego. Aby scharakteryzować stan układu trzeba określić objętość, liczby cząsteczek poszczególnych rodzajów, energię i ładunek dla każdej części naczynia z osobna lub, wykorzystując własność addytywności (2.1), dla całości i jednej z wybranych części (rys. 2.2.a).

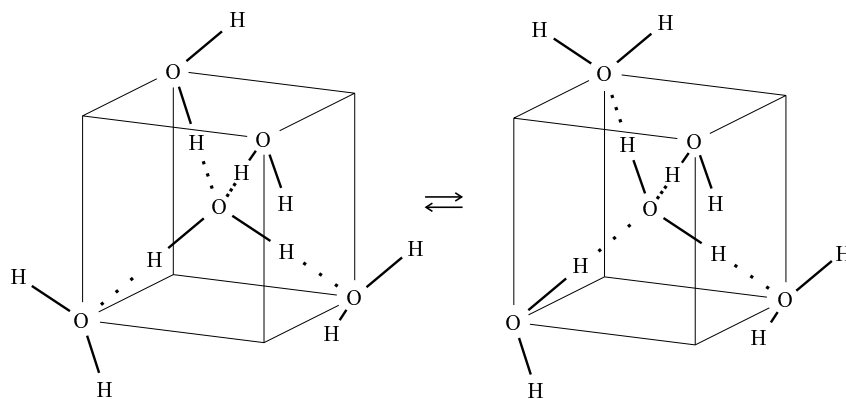


Rys. 2.2. (a) Złożony układ termodynamiczny, w którym więzy wewnętrzne symbolizuje ścianka dzieląca układ na dwie części. Stan termodynamiczny układu określają wartości dwóch zmiennych termodynamicznych: globalnej Y i strukturalnej X . Zmienna strukturalna X charakteryzuje stan jednego z podukładów a wartość analogicznej zmiennej charakteryzującej stan drugiego wynika z prawa addytywności (2.1). (b) Przykład chemicznej reakcji izomeryzacji — cząsteczka związku o sumarycznym wzorze $\text{R}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}-\text{R}'$ (R i R' oznaczają dowolne grupy atomów) może występować w dwóch dyskretnych stanach chemicznych (izomerach) jako *keton* lub *alkohol*. Przejście cząsteczki od jednego stanu chemicznego do drugiego poprzez *stan przejściowy* (struktura w nawiasie) odpowiada przejściu cząsteczki poprzez półprzepuszczalną przegrodę z rysunku (a). Zmiennej globalnej Y odpowiada w tym przypadku liczba wszystkich cząsteczek związku, a zmiennej strukturalnej X , liczba cząsteczek wybranego izomeru. W trakcie reakcji wartość zmiennej X zmienia się aż do osiągnięcia wartości równowagowej, gdy strumień cząsteczek przechodzących z lewej strony na prawą zrównoważy strumień cząsteczek przechodzących z prawej strony na lewą

Rzeczywista ścianka może być jednak lepsza lub gorsza. Co więcej, może być ona specjalnie skonstruowana tak, aby funkcję więzów spełniać tylko w przybliżeniu. Ścianka nie zamocowana na sztywno staje się w ten sposób ruchomym tłokiem, a niezupełnie szczelna dla cząsteczek, przegrodą (błoną) półprzepuszczalną. Ścianka diatermiczna przewodzi formę energii, ciepło, a wykonana z przewodnika ładunków, prąd elektryczny. Więzy mogą więc być *pełne* lub *niepełne*.

Przewodnik elektryczny wcale nie musi mieć fizycznej postaci trójwymiarowej ścianki. Podobnie, przegroda półprzepuszczalna może realizować się niekoniecznie w skali makroskopowej, lecz również w skali mikroskopowej, w przestrzeni stanów wewnętrznych cząsteczek tworzących układ. Z taką przegrodą mamy do czynienia w wypadku reakcji chemicznych. Jako przykład rozważmy prostą jednocząsteczkową reakcję izomeryzacji (rys. 2.2.b). Continuum stanów (współrzędnych i sprzężonych z nimi pędów) charakteryzujących wewnętrzne stopnie swobody cząsteczki — chwilowe długości poszczególnych wiązań, wartości płaskich kątów walencyjnych i dwuściennych kątów obrotu dookoła wiązań — odpowiada całemu wnętrzu skrzynki z rysunku 2.2.a a oba stany chemiczne, dwóm wydzielonym częściom. Przejście przez przegrodę odpowiada reakcji od jednego stanu chemicznego do drugiego poprzez chemiczny stan przejściowy (struktura w nawiasie).

Podobną naturę posiadają więzy ustalające wartość polaryzacji lub magnetyzacji układu. W fazie skondensowanej cząsteczki mogą występować z reguły w niewielkiej, dyskretnej liczbie stanów orientacyjnych dipolowego momentu elektrycznego czy magnetycznego. Na przykład cząsteczka wody, związana poprzez cztery wiązania wodorowe z czterema sąsiadkami może być zorientowana na sześć różnych sposobów w obrębie tetraedru otworzonego przez te sąsiadki (rys. 2.3). Zmiana orientacji cząsteczki, a więc lokalnego wektora polaryzacji, wymaga przejściowego zerwania wiązań wodorowych podobnie jak reakcja chemiczna wymaga przejściowego zerwania wiązań kowalencyjnych. Dyskretne orientacje momentów magnetycznych cząsteczek wynikają wprost z ich natury kwantowej.



Rys. 2.3. Zmiana dipolowego momentu elektrycznego (polaryzacji) klasteru pięciu cząsteczek wody wymaga reorganizacji układu wiązań wodorowych, w czym podobna jest do reakcji chemicznej przedstawionej na rys. 2.2.b.

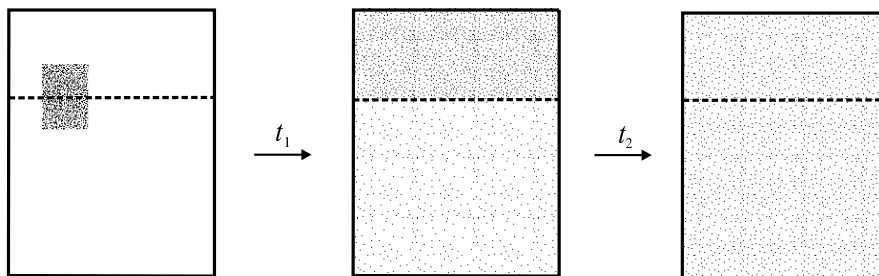
2.2 Względność pojęcia równowagi termodynamicznej

W krótkiej skali czasowej więzy niepełne zachowują się tak jak więzy pełne, ustalając wartości odpowiednich zmiennych termodynamicznych, i dopiero w dłuższej

skali czasowej rzeczywista niedoskonałość więzów określa szybkość zmian wartości tych zmiennych. Dążenie makroskopowego układu fizycznego do stanu pełnej równowagi termodynamicznej nie musi więc być jednostajne. Z reguły proces stochastyzacji odbywa się etapami i jest scharakteryzowany przez kilka czasów stochastyzacji znacznie różniących się wartością. Pojęcie równowagi termodynamicznej nie jest absolutne i zależy od skali czasowej, w której rozpatruje się zjawiska (Haken, 1990; Prigogine i Stengers, 1990).

Dobrą ilustrację tego stwierdzenia stanowią procesy zachodzące w czasie dochodzenia do równowagi filiżanki z gorącą kawą, do której dolano nieco śmietanki (Palmer, 1982). W skali czasowej kilku *minut* następuje proces samorzutnego mieszania się czyli, jak mówią fizycy, dyfuzji, w wyniku której do równowagi dochodzi najpierw stężenie śmietanki w kawie. Dłuższego czasu, rzędu *godziny*, wymaga proces wyrównania się temperatury kawy i otaczającego powietrza. Zimna kawa w filiżance nie jest jednak jeszcze układem w pełnej równowadze termodynamicznej. Jeśli otaczające powietrze jest dostatecznie suche, woda z kawy musi po kilku *dniach* wyparować (dojście do równowagi między fazą ciekłą i gazową). Ale i to jeszcze nie pełna równowaga, gdyż nawet porcelana nie jest wieczna i w końcu ulegnie sublimacji lub rozsypie się w proch.

Przykład nasz wskazuje wyraźnie na *hierarchiczność* procesu dochodzenia do równowagi termodynamicznej. Powodem hierarchii czasów stochastyzacji jest występowanie “wąskich gardeł” w przestrzeni stanów (rys. 2.4). Podział przestrzeni stanów na podzbiory przedzielone wąskimi gardłami wynika ze szczególnej organizacji układu w skali makroskopowej lub mikroskopowej. Ruchomy tłok i półprzepuszczalna błona stanowią przykłady wąskich gardeł wynikających z organizacji makroskopowej a stan przejściowy reakcji chemicznej (rys. 2.3.b), z organizacji mikroskopowej układu.



Rys. 2.4. W wyniku istnienia “wąskiego gardła” (linia przerywana) pomiędzy dwoma podzbiorymi w przestrzeni stanów proces stochastyzacji przebiega w dwóch etapach: najpierw w obrębie wyróżnionych podzbiorów (czas t_1), a dopiero później pomiędzy tymi podzbiorymi (czas t_2)

W zasadzie dla każdej skali czasowej zawsze można wyróżnić procesy *szybkie*, *wolne* i *bardzo wolne*. Termodynamika zajmuje się dochodzeniem do równowagi termodynamicznej własności fizycznych determinowanych przez procesy wolne. Odpowiadające im czasy stochastyzacji nazywa się *czasami relaksacji*. Z

perspektywy skali czasowej procesów wolnych własności fizyczne determinowane przez procesy szybkie charakteryzuje osiągnięta już równowaga termodynamiczna (nazywamy ją *równowagą częściową*), natomiast własności fizyczne o których decydują procesy bardzo wolne, prezentują się jako “zamrożone”.

Z zamrożonymi strukturami nierównowagowymi spotykamy się na każdym kroku. Na przykład, pewna ilość atomów węgla, wodoru i tlenu w proporcjach 1:2:3 może występować zarówno jako kryształ diamentu pokryty wodą w atmosferze składającej się z czystego tlenu, jako celuloza (główny składnik papieru) w takiej samej atmosferze, lub jako mieszanina gazowego dwutlenku węgla i pary wodnej. Tylko ostatnia struktura jest w pełni równowagowa. Dwie pierwsze są w naszych normalnych warunkach strukturami zamrożonymi. Zamrożony jest zresztą również sam skład atomowy materii we Wszechświecie określony stosunkiem całkowitej liczby neutronów do protonów. Neutrony i protony są dwoma stanami, wysoko- i niskoenergetycznym, tej samej cząstki zwanej nukleonem. W średniej temperaturze Wszechświata, która jest tylko o 3 stopnie wyższa od zera absolutnego, praktycznie wszystkie nukleony powinny występować w swoim stanie niskoenergetycznym jako protony. Wszechświat powinien składać się więc z samego wodoru i fakt, że oprócz niego występuje jeszcze węgiel, azot, tlen i nieco innych cięższych pierwiastków, świadczy o głębokiej nierównowadze.

W strukturach zamrożonych tkwi pamięć odległych czasów ich powstania. Stosunek ilości neutronów do protonów został ustalony na wczesnym etapie ewolucji Wszechświata, gdy gęstość neutrin stała się zbyt mała, by skutecznie oddziaływać na przemiany nukleonów. Diament pamięta wielkie ciśnienia w głębi skorupy ziemskiej, a celuloza proces biosyntezy w komórce roślinnej. Zamrożenie, które z natury rzeczy jest “spontaniznym złamaniem ergodyczności” (Palmer, 1982), często nosi charakter spontanicznego złamania symetrii i jako takie chechuje się całkowitą przypadkowością. Nie jest to dziwne w wypadku układów które muszą posiadać trajektorie asymetrycznie niestabilne (przypomnijmy przeciwstawienie trajektorii 12 i $2\bar{1}$ z rys. 1.5.b).

Proces dochodzenia do równowagi całkowitej termodynamika traktuje więc jako przebiegający przez ciąg stanów równowagi częściowej. Nie interesuje ją ewolucja w skali czasowej krótszej od czasu stochastyzacji do stanu równowagi częściowej. Na mocy twierdzenia ergodycznego, słusznego dla układów z mieszaniem, średnia po zespole statystycznym równa jest średniej po czasie stochastyzacji. W związku z tym należy podkreślić, że na etapie osiągania stanu równowagi częściowej rozważany układ wcale nie musi stanowić rzeczywistego zespołu statystycznie niezależnych podukładów.¹ Dopiero po upływie czasu stochastyzacji, dzięki drugiej własności układów z mieszaniem, zanikowi korelacji, następuje podział na takie podukłady, ale tylko w przypadku układów makroskopycznych.

W pewnych stanach materii czasy stochastyzacji mogą nie wyznaczać dobrze wydzielonych skal, lecz układać się w mniej lub bardziej quasi-ciągłe widmo.

¹Nawet w gazie doskonałym w procesie dochodzenia do równowagi uwzględnić trzeba nie tylko oddziaływanie ale i korelacje prędkości poszczególnych cząsteczek.

Wtedy o tym, co jest strukturą zamrożoną, a co nie jest, decyduje czas obserwacji. Dwa stany tego rodzaju, *stan szklisty* i wspomniany już *stan krytyczny* są od wielu lat przedmiotem intensywnych badań.

Strukturalne więzy niepełne mogą być mniej lub bardziej fikcyjne. Nawet w układach prostych, w nieobecności odpowiedniej struktury, procesy dochodzenia do równowagi całkowitej nie odbywają się od razu w całym obszarze przestrzennym zajmowanym przez układ makroskopowy, ale stopniowo, najpierw w obszarach mniejszych, potem większych, a w końcu największych, jakby pomiędzy nimi występowały pewne ścianki których w rzeczywistości oczywiście nie ma. Przyczyną wolnego charakteru zmian jest rozciągłość przestrzenna — z zasady ciągłości zjawisk wynika, że, przy skończonej prędkości, im zjawisko większe, tym wolniejsze. Taki hierarchiczny sposób opisu procesów nierównowagowych oferuje *termodynamika ośrodków ciągłych*, w szczególności *hydrodynamika* lub *teoria sprężystości*, którymi jednak w tym wykładzie zajmować się nie będziemy.¹

2.3 Entropia Clausiusa

Z rozważań paragrafu 1.9 wynika, że dowolny układ makroskopowy może być uważany za rzeczywisty zespół statystyczny dopiero po osiągnięciu stanu termodynamicznego (równowagi częściowej lub całkowitej). Tylko w takim stanie prawdopodobieństwo, a więc i entropia, mają sens fizyczny (są mierzalne). Ponieważ stan termodynamiczny jednoznacznie określony jest przez wartości średnie odpowiedniego zbioru zmiennych termodynamicznych, to samo można powiedzieć o rozkładzie prawdopodobieństwa w tym stanie (bardziej konkretnie patrz rozdz. 4), stąd entropia (1.22) w tym stanie jest nie tylko funkcjałem (funkcją S określoną na funkcji ρ) gęstości prawdopodobieństwa, ale wprost zwykłą funkcją wartości tych zmiennych termodynamicznych:

$$S = S(E, X_1, \dots, X_n) = S(X_0, X_1, \dots, X_n). \quad (2.2)$$

Wyróżnioną zmienną jest energia. Liczbę n zmiennych termodynamicznych różnych od energii nazywamy liczbą *termodynamicznych stopni swobody* układu. Funkcję (2.2) wprowadził do termodynamiki na poziomie fenomenologicznym Clausius w roku 1865, i dlatego nazywać ją będziemy *entropią Clausiusa* w odróżnieniu od dyskutowanej w poprzednim rozdziale statystycznej *entropii Boltzmann-Gibbsa* będącej w ogólności tylko funkcjałem gęstości rozkładu prawdopodobieństwa. W entropii Clausiusa (2.2) zawarta jest pełna informacja o stanach termodynamicznych układu. Nieodwracalny proces dążenia do stanu równowagi całkowitej związany jest z maksymalizacją jej wartości.

Entropia Clausiusa spełnia cztery uniwersalne postulaty wynikające z fenomenologii doświadczalnej i dobrze uzasadnione na gruncie statystycznej interpretacji

¹W termodynamice ośrodków ciągłych zamiast pojęcia równowagi *częściowej* używa się pojęcia równowagi *lokalnej*.

termodynamiki. Przyjęta numeracja postulatów nawiązuje do numeracji czterech (wraz z zerową) historycznych już “zasad termodynamiki”. Przedstawione tutaj sformułowanie termodynamiki jest modyfikacją współczesnego sformułowania pochodzącego od Herberta B. Callena z 1960 roku (Callen, 1985).

Postulat zerowy. Entropia S istnieje dla każdego stanu termodynamicznego, jest ciągłą i przynajmniej dwukrotnie różniczkowalną funkcją zmiennych termodynamicznych oraz, podobnie jak one, posiada własność addytywności:

$$\begin{aligned} S(E' + E'', X'_1 + X''_1, \dots, X'_n + X''_n) = \\ S'(E', X'_1, \dots, X'_n) + S''(E'', X''_1, \dots, X''_n), \end{aligned} \quad (2.3)$$

gdzie S' i S'' mają sens funkcji entropii odpowiednich podukładów (por. równanie (2.1) i rys. 2.1).

Postulat pierwszy. Entropia S jest ściśle rosnącą funkcją energii E , czyli jej pochodna

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{X_1, \dots, X_n} > 0 \quad (2.4)$$

(tutaj i w dalszych formułach dolne indeksy przy nawiasie obejmującym pochodną cząstkową oznaczają wielkości pozostające stałe podczas różniczkowania). Monotoniczność (czyli wzajemna jednoznaczność) pozwala odwrócić zależność S od E i rozważać energię jako funkcję entropii i pozostałych zmiennych termodynamicznych:

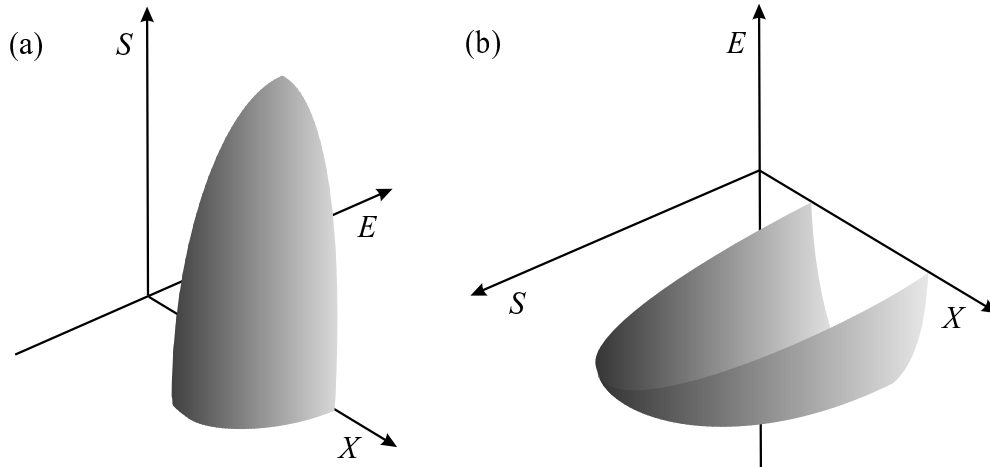
$$E = E(S, X_1, \dots, X_n). \quad (2.5)$$

Entropię można uważać za zmienną termodynamiczną opisującą w skali makroskopowej miriady (obrazowy zwrot Callena) tych wszystkich mikroskopowych zmiennych dynamicznych, które znikają w wyniku uśrednienia statystycznego i stąd nie mają bezpośredniego wpływu na wyróżnione zmienne X_1, \dots, X_n .

Postulat drugi. Entropia S jest wypukłą funkcją wszystkich swoich argumentów, czyli jej drugie pochodne

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{X_1, \dots, X_n} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} \right)_{\dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots} < 0, \quad (2.6)$$

$i = 1, 2, \dots, n$, ale w ogólności zależność ta nie jest monotoniczna. W warunkach stałej energii, $E = \text{const}$, przy braku (czy raczej osłabieniu) więzów ustalających wartości części zmiennych X_i , układ będący w stanie równowagi częściowej spontanicznie ewoluuje do stanu równowagi całkowitej określonego przez te wartości wyróżnionych zmiennych, dla których entropia S osiąga *maksimum* (rys. 2.5.a). Z wypukłości entropii wynika stąd, że w warunkach $S = \text{const}$ zamiast $E = \text{const}$ (np. dla układów “czysto mechanicznych” z $S = 0$) spontanicznie ustalają się wartości *minimalizujące* energię E jako funkcje wyróżnionych X_i (rys. 2.5.b). Podkreślmy, że z samej postaci zależności (2.2) nie wynika, po jakiej drodze układ będzie zmierzał do stanu równowagi całkowitej.



Rys. 2.5. Charakter zależności entropii S od energii E i zmiennej termodynamicznej X której wartość nie jest ustalona przez więzy ruchu (a). Wzajemnie jednoznaczna zależność pomiędzy entropią i energią pozwala rozważać energię E jako funkcję entropii S i zmiennej X (b). W płaszczyźnie $E = \text{const}$ entropia jako funkcja X osiąga maksimum, natomiast w płaszczyźnie $S = \text{const}$ energia jako funkcja X osiąga minimum. Dla przejrzystości ograniczono się do zakresu ujemnych wartości energii

Postulat trzeci. Istnieje stan, dla którego

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{X_1, \dots, X_n} = 0. \quad (2.7)$$

Entropia przyjmuje w nim wartość zero ($S = 0$).

2.4 Temperatura

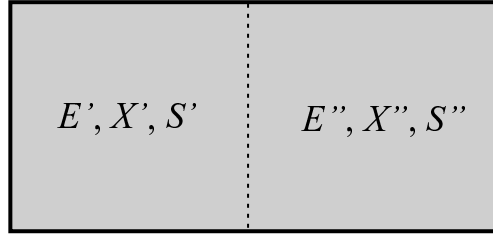
Z zerowego i drugiego postulatów wynika możliwość zdefiniowania ważnych w termodynamice pojęć równowagi *termicznej* (*cieplnej*) oraz *dynamicznej* (w szczególności mechanicznej, elektrycznej lub chemicznej) i związanych z nimi wielkości fizycznych: *temperatury* i *siły termodynamicznych*. W tym celu rozważmy układ składający się z dwóch podukładów i dla prostoty wyróżnijmy tylko jedną globalną zmienną termodynamiczną X różną od energii (rys. 2.6). Rozumowanie pozostaje słuszne dla układu o dowolnej liczbie stopni swobody, zarówno prostego, jak i złożonego.

Zajmijmy się najpierw pojęciem równowagi termicznej. Załóżmy więc, że wartości zmiennych X' i X'' dla podukładów są ustalone przez więzy:

$$X' = \text{const}, \quad X'' = \text{const}, \quad (2.8)$$

ale podukłady mogą pomiędzy sobą wymieniać energię (oddziela je ścianka *dia-termiczna*), w ten jednak sposób, by

$$E' + E'' = E = \text{const} \quad (2.9)$$



Rys. 2.6. Układ termodynamiczny składający się z dwóch podukładów. Ścianki symbolizują więzy zewnętrzne i wewnętrzne.

(układ jako całość jest *izolowany*). Zgodnie z drugą postulowaną własnością entropii Clausiusa wartość zmiennej strukturalnej E' ustali się spontanicznie w ten sposób, by całkowita entropia układu

$$S(E' + E'', X' + X'') = S'(E', X') + S''(E'', X'') \quad (2.10)$$

osiągnęła maksimum, a więc, by jej pochodna po E' zniknęła:

$$\frac{\partial S}{\partial E'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{X'} + \left(\frac{\partial S''}{\partial E''} \right)_{X''} \frac{\partial E''}{\partial E'} = 0. \quad (2.11)$$

Wykorzystując związek (2.9), mamy

$$\frac{\partial E''}{\partial E'} = -1, \quad (2.12)$$

skąd warunek konieczny maksimum entropii przyjmuje postać

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{X'} = \left(\frac{\partial S''}{\partial E''} \right)_{X''} \quad (2.13)$$

lub, uwzględniając wzajemnie jednoznaczność zależności S od E ,

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial S'} \right)_{X'} = \left(\frac{\partial E''}{\partial S''} \right)_{X''}. \quad (2.14)$$

Z punktu widzenia eksperymentalnej fenomenologii energia przekazywana jest pomiędzy podukładami dopóki nie wyrównają się ich *temperatury*:

$$T' = T'', \quad (2.15)$$

przy czym energię oddaje układ o wyższej początkowo temperaturze (“cieplejszy”). Warunek *równowagi termicznej* (2.15) może pokrywać się albo z równością (2.13) albo z równością (2.14) (jakikolwiek bardziej złożone funkcje pochodnych występujących w tych równościach nie są dla nas interesujące jako określenia

temperatury, gdyż prowadzą do bardziej złożonych równań). Rozstrzygnięcia pomiędzy obu możliwościami dostarcza warunek dostateczny maksimum entropii, zgodnie z którym tuż przed osiągnięciem maksimum przyrost entropii

$$\Delta S = \frac{\partial S}{\partial E'} \Delta E' = \left[\left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{X'} - \left(\frac{\partial S''}{\partial E''} \right)_{X''} \right] \Delta E' \quad (2.16)$$

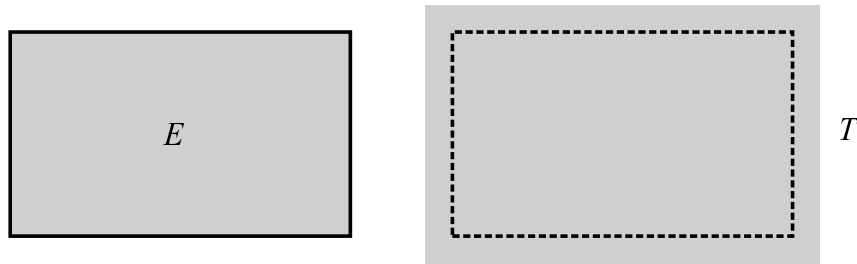
powinien być dodatni. Przyjmując, że to “primowany” podukład oddaje energię ($\Delta E' < 0$), wyrażenie w nawiasie musi być ujemne. Jeśli określić temperaturę T równością

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X, \quad (2.17)$$

będzie to znaczyło, że $T' > T''$, czyli rzeczywiście podukład “primowany” jest cieplejszy od “bisowanego”. Równość (2.15) odpowiada więc równości (2.14) a nie (2.13).

Przypomnijmy, że w tradycyjnym sformułowaniu termodynamiki fenomenologicznej możliwość zdefiniowania temperatury dla układów w równowadze termicznej zapewniała *zerowa zasada termodynamiki*. W naszym sformułowaniu zapewnia ją postulat zerowy i drugi. Ponieważ energia jest rosnącą funkcją entropii (rys. 2.4), temperatura “absolutna” (2.17) jest wielkością nieujemną. Zgodnie z postulatami trzecim entropia przyjmuje wartość zero w najniższej możliwej temperaturze $T = 0$. Stwierdzenie to stanowi z kolei treść *trzeciej zasady termodynamiki*.

Utożsamiając podukład “primowany” z pełnym układem będącym przedmiotem naszego zainteresowania, a podukład “bisowany” z otoczeniem, możemy z dotychczasowych rozważań wyciągnąć ważny i praktyczny wniosek, że stan termodynamiczny układu izolowanego o ustalonej energii E jest taki sam, jak stan układu w równowadze termicznej z otoczeniem o temperaturze T (rys. 2.7).



Rys. 2.7. Stan termodynamiczny układu izolowanego o ustalonej energii E jest taki sam jak stan układu w równowadze termicznej z otoczeniem o temperaturze T

2.5 Siły termodynamiczne

Załóżmy teraz, że ścianka pomiędzy podukładami nie pozwala na zmianę składowych entropii (jak praktycznie zrealizować takie warunki pokażemy później):

$$S' = \text{const}, \quad S'' = \text{const}, \quad (2.18)$$

ale zmieniać może się wartość zmiennych termodynamicznych X' i X'' , przy czym

$$X' + X'' = X = \text{const}. \quad (2.19)$$

Gdy X interpretujemy np. jako objętość, ścianka może być ruchomym tłokiem, gdy X interpretujemy jako ilość cząsteczek danego rodzaju, ścianka reprezentuje półprzepuszczalną błonę, a gdy X interpretujemy jako ładunek, ścianka reprezentuje przewodnik. W warunkach stałej entropii całkowitej, $S = S' + S'' = \text{const}$, wartość X' (a więc i X'') ustali się spontanicznie w ten sposób, by całkowita energia układu

$$E = E'(S', X') + E''(S'', X'') \quad (2.20)$$

osiągnęła minimum, a więc by jej pochodna po X' zniknęła:

$$\frac{\partial E}{\partial X'} = \left(\frac{\partial E'}{\partial X'} \right)_{S'} + \left(\frac{\partial E''}{\partial X''} \right)_{S''} \frac{\partial X''}{\partial X'} = 0. \quad (2.21)$$

Wykorzystując związek (2.19) mamy

$$\frac{\partial X''}{\partial X'} = -1, \quad (2.22)$$

skąd warunek (konieczny) minimum energii przyjmuje postać

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial X'} \right)_{S'} = \left(\frac{\partial E''}{\partial X''} \right)_{S''}. \quad (2.23)$$

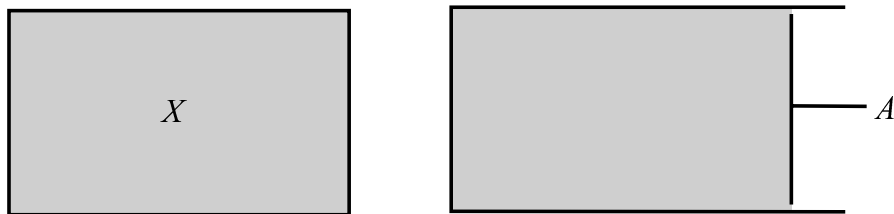
Definiując *siłę termodynamiczną* A sprzężoną ze zmienną termodynamiczną X jako ujemną pochodną energii:

$$A \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_S, \quad (2.24)$$

związek (2.23) można interpretować jako równość sił

$$A' = A''. \quad (2.25)$$

Jest to warunek *równowagi dynamicznej* obu podukładów. Stan termodynamiczny zamkniętego układu o ustalonej wartości globalnej zmiennej termodynamicznej X jest taki sam, jak stan układu w równowadze dynamicznej z otoczeniem działającym na niego siłą termodynamiczną A (rys. 2.8). Równowaga dynamiczna



Rys. 2.8. Stan termodynamiczny zamkniętego układu o ustalonej wartości globalnej zmiennej termodynamicznej X (np. objętości) jest taki sam jak stan układu w równowadze dynamicznej z otoczeniem działającym na niego siłą termodynamiczną A (symbolizowaną tutaj przez tłok wywierający odpowiednie ciśnienie)

Tabela 2.1. Niektóre zmienne termodynamiczne i sprzężone z nimi siły

zmienna	X	A	siła
objętość	V	P	ciśnienie
liczba cząsteczek	N	$-\mu$	potencjał chemiczny
ładunek	Q	$-\phi$	potencjał elektryczny
moment elektryczny	$\mathbf{P}V$	$-\mathbf{E}$	pole elektryczne
moment magnetyczny	$\mathbf{M}V$	$-\mathbf{H}$	pole magnetyczne
kształt ciała	$\mathbf{e}V$	$-\mathbf{T}$	naprężenie

Uwaga: W układach przestrzennie jednorodnych używa się pojęć momentu elektrycznego, momentu magnetycznego i kształtu ciała w odniesieniu do jednostki objętości czyli, odpowiednio, *polaryzacji*, *magnetyzacji* i *odkształcenia*. Polaryzacja i pole elektryczne oraz magnetyzacja i pole magnetyczne są scharakteryzowane przez przez trzy składowe przestrzenne, czyli są wektorami, natomiast odkształcenie i naprężenie są scharakteryzowane przez sześć składowych (trzy składowe opisują rozciąganie a trzy ścinanie ciała stałego).

oznacza, że sile zewnętrznej A układ przeciwstawia taką samą siłę wewnętrzną działającą na otoczenie.

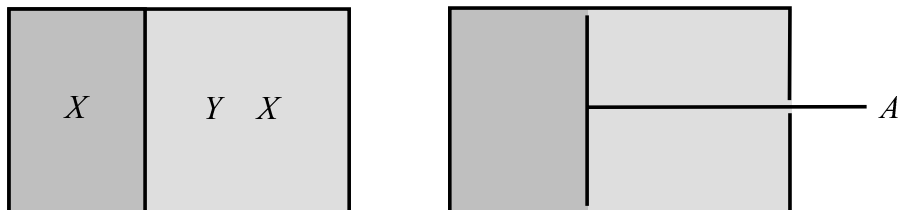
Interpretacje fizyczne sił sprzężonych z różnymi zmiennymi termodynamicznymi podajemy w tabeli 2.1.

Jeśli więzy wewnętrzne nie pozwalają na osiągnięcie równowagi dynamicznej pomiędzy podukładami, stan termodynamiczny układu scharakteryzowany jest przez dwie niezależne zmienne: globalną, którą oznaczmy teraz jako $Y = Y' + Y''$, i strukturalną $X \equiv Y' = Y - Y''$, a więc układ staje się złożony. Tak, jak wielkością sprzężoną ze zmienną Y jest siła termodynamiczna B , wielkością sprzężoną ze zmienną strukturalną X jest siła termodynamiczna

$$A \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_S = - \left(\frac{\partial E'}{\partial Y'} \right)_{S'} + \left(\frac{\partial E''}{\partial Y''} \right)_{S''} = B' - B''. \quad (2.26)$$

Stan termodynamiczny układu złożonego, scharakteryzowany przez ustalone war-

tości zmiennej globalnej Y i opisującej pewien jego podukład zmiennej strukturalnej X , jest taki sam, jak stan układu, na którego wyróżniony podukład otoczenie oddziałuje siłą zewnętrzną A równoważącą odpowiednią różnicę sił wewnętrznych i zapobiegającą osiągnięciu pełnej wewnętrznej równowagi dynamicznej (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Stan termodynamiczny układu złożonego, scharakteryzowany przez ustalone wartości zmiennej globalnej Y i pewnej zmiennej strukturalnej X (tutaj objętość podukładu oddzielonego ścianką), jest taki sam jak stan układu, na którego wyróżniony podukład działa siła zewnętrzna A (symbolizowana przez tłok wewnętrzny) zapobiegająca osiągnięciu przez niego równowagi dynamicznej z resztą układu.

Równanie (2.26) można uogólnić na przypadek nierównowagi *termicznej* wywołanej różnicą temperatur, gdy zmienną X staje się entropia jednego z podukładów:

$$A = - \left(\frac{\partial E'}{\partial S'} \right)_{Y'} + \left(\frac{\partial E''}{\partial S''} \right)_{Y''} = -T' + T''. \quad (2.27)$$

Stan termodynamiczny danego układu może być określony alternatywnie albo przez wartości zmiennych termodynamicznych ustalone przez odpowiednie więzy, albo przez wartości sił wywieranych na otoczenie wliczając w nie i temperaturę. Jeżeli otoczenie oddziałuje na układ takimi samymi siłami, układ znajduje się w stanie równowagi całkowitej. Jeżeli natomiast siły zewnętrzne nie równoważą sił wewnętrznych, układ znajduje się w stanie tylko równowagi częściowej. Stan równowagi częściowej można formalnie traktować jako stan równowagi całkowitej utrzymywanej przez *fikcyjne* siły zewnętrzne, równoważące siły wewnętrzne alternatywne w stosunku do więzów niepełnych.

2.6 Równania stanu

Definicje (2.17) i (2.24) (czy (2.26)) określają $1 + n$ związków pomiędzy temperaturą i siłami termodynamicznymi a $1 + n$ zmiennymi termodynamicznymi:

$$T = T(S, X_1, \dots, X_n), \quad A_i = A_i(S, X_1, \dots, X_n), \quad (2.28)$$

$i = 1, \dots, n$. Związki (2.28) nazywamy *równaniami stanu*. Wyznaczają one jednoznacznie podstawowe równanie (2.2) lub równoważne mu równanie (2.5). Równania stanu układów złożonych można znaleźć znając równania stanu składających się na nie podukładów prostych.

Równania stanu prostych układów termodynamicznych mają szczególną własność. Układy takie są jednorodnie przestrzennie i zawsze je można podzielić na dowolną liczbę identycznych podukładów. Z własności addytywności (2.3) zastosowanej do takiego podziału wynika, po przejściu do granicy, że entropia układu prostego musi być funkcją jednorodną pierwszego rzędu:

$$S(\lambda E, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda S(E, X_1, \dots, X_n) \quad (2.29)$$

dla dowolnego λ . Podobny związek zachodzi dla energii:

$$E(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda E(S, X_1, \dots, X_n). \quad (2.30)$$

Z jednorodności (2.30) energii oraz z definicji temperatury T i sił termodynamicznych A_i wynika ich *intensywność*, czyli niezależność od wielkości układu:

$$\begin{aligned} T &= T(S, X_1, \dots, X_n) = T(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n), \\ A_i &= A_i(S, X_1, \dots, X_n) = A_i(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n), \end{aligned} \quad (2.31)$$

$i = 1, \dots, n$, dla dowolnego λ . Podstawiając w szczególności $\lambda = 1/X_n$ otrzymujemy stąd, że $n + 1$ sił (wraz z temperaturą) jest funkcjami tylko n zmiennych ($S/X_n, X_1/X_n, \dots, X_{n-1}/X_n$). Wszystkie siły i temperatura nie mogą więc być niezależne; łączy je (ze sobą lub ze zmiennymi termodynamicznymi) uniwersalny związek zwany *równaniem Eulera*:

$$E = TS - \sum_{i=1}^n A_i X_i. \quad (2.32)$$

Związek (2.32) można łatwo wyprowadzić różniczkując równanie (2.30) po λ , wykorzystując definicje (2.17) i (2.26) i podstawiając na koniec $\lambda = 1$. Zmienne X_i/X_n , podobnie jak siły A_i , $i = 1, \dots, n - 1$ są intensywne. Jeśli X_n jest objętością V , to nazywamy je *gęstościami*, jeśli natomiast X_n jest ilością cząsteczek (moli) N , to mówimy o *właściwych* zmiennych termodynamicznych.

2.7 Trzy równania stanu gazu doskonałego

Gaz doskonały cząsteczek klasycznych jednego rodzaju jest termodynamicznym układem prostym o dwóch stopniach swobody ($X_1 = V$, $X_2 = N$). Oprócz temperatury T własności otoczenia charakteryzują dwie siły termodynamiczne: ciśnienie, $A_1 = P$, i (w układzie otwartym) potencjał chemiczny, $A_2 = -\mu$. Energię łączy z temperaturą związek:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.33)$$

(energia gazu doskonałego jest niezależna od objętości i rodzaju cząsteczek, każdy translacyjny stopień swobody wnosi do niej przyczynek $k_B T/2$, gdzie k_B oznacza stałą Boltzmana), natomiast ciśnienie z objętością, związek

$$PV = Nk_B T, \quad (2.34)$$

znany jako równanie Clapeyrona (rys. 2.10.a). Bardziej skomplikowane równanie dla gazu niedoskonałego, uwzględniające możliwość występowania układu w dwóch różnych fazach,¹ przedstawione jest w formie trójwymiarowego wykresu na rys. 2.10.b, ale problemy związane z przejściami fazowymi wykraczają poza zakres tego wykładu.

Równania (2.33) oraz (2.34) znane są dobrze z elementarnego kursu fizyki; ich formalne wyprowadzenie na gruncie fizyki statystycznej podamy w paragrafie 5.1. Dla pełnego obrazu termodynamiki gazu doskonałego potrzebne jest jednak jeszcze trzecie równanie stanu, określające potencjał chemiczny μ . Otrzymujemy je z równania Eulera (2.32), które w naszym wypadku przyjmuje postać

$$E = TS - PV + \mu N, \quad (2.35)$$

skąd po uwzględnieniu (2.33) i (2.34) znajdujemy

$$\mu = \left(\frac{5}{2} k_B - \frac{S}{N} \right) T. \quad (2.36)$$

W równaniach stanu (2.33) i (2.36) występuje w jednym energia E , a w drugim entropia S . Podstawowe, wiążące je równanie (2.2) lub (2.5) można zrekonstruować ze związku różniczkowego

$$\begin{aligned} dE(S, V, N) &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} dN \\ &= TdS - PdV + \mu dN \end{aligned} \quad (2.37)$$

lub, przekształconego,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (2.38)$$

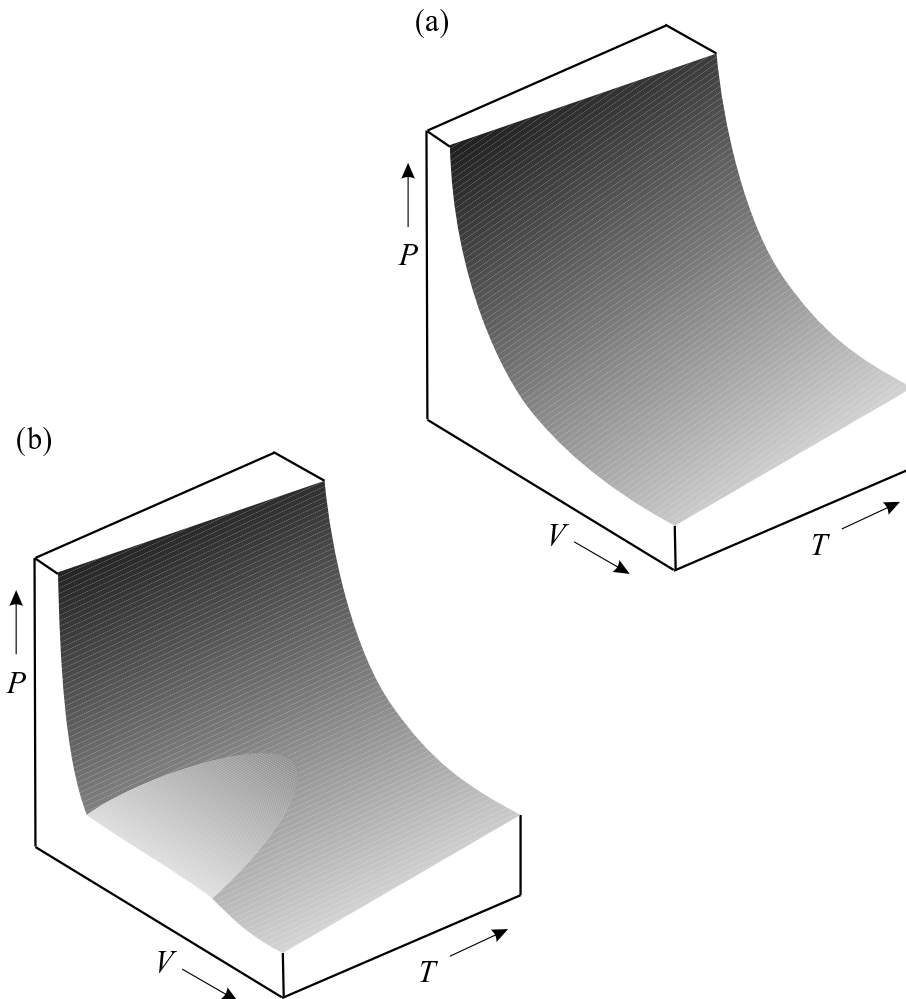
Podstawiając związki (2.33), (2.34) i (2.36) oraz korzystając z reguły różniczkowania ilorazu

$$d \left(\frac{S}{N} \right) = \frac{dS}{N} - \frac{S dN}{N^2}, \quad (2.39)$$

ostatnie równanie możemy przepisać w postaci

$$d \left(\frac{S}{N} \right) = k_B \left(\frac{3}{2} \frac{dE}{E} + \frac{dV}{V} - \frac{5}{2} \frac{dN}{N} \right). \quad (2.40)$$

¹Spontaniczny podział układu na dwie lub więcej jednorodnie lub niejednorodnie rozłożonych części zwanych *fazami* następuje w wypadku załamania warunku stabilności, gdy równania (2.31) przestają być jednoznacznie odwracalne.



Rys. 2.10.(a) Zależność ciśnienia P od objętości V i temperatury T dla klasycznego gazu doskonałego. (b) Zależność P od V i T w układzie, w którym występuje przemiana fazowa gaz-ciecz. Widać obszar współistnienia faz, w którym zależność siły termodynamicznej P od odpowiadającej jej zmiennej termodynamicznej V nie jest wzajemnie jednoznaczna. Osobliwy punkt w którym obie fazy przestają być rozróżnialne ma bardzo ciekawe własności fizyczne i nazywa się punktem krytycznym.

Zcałkowanie tego związku jest proste i prowadzi do zależności

$$\frac{S}{N} = \frac{S_0}{N_0} + k_B \ln \left[\left(\frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-5/2} \right], \quad (2.41)$$

gdzie indeks 0 charakteryzuje odpowiednie wartości w pewnym stanie odniesienia. Równanie (2.41) można przepisać w postaci prezentującej w sposób jawny jednorodność, z właściwymi, czyli intensywnymi, zmiennymi termodynamicznymi lub wprost z siłami termodynamicznymi:

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &= \frac{S_0}{N_0} + k_B \ln \left[\left(\frac{E}{N} \frac{N_0}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{N} \frac{N_0}{V_0} \right) \right] \\ &= \frac{S_0}{N_0} + k_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Podstawiając (2.41) lub (2.42) do (2.36) otrzymujemy równanie stanu dla potencjału chemicznego zależne nie od entropii, a od energii lub od pozostałych sił termodynamicznych:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{T} &= \frac{\mu_0}{T_0} - k_B \ln \left[\left(\frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-5/2} \right] \\ &= \frac{\mu_0}{T_0} - k_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

2.8 Mieszanina dwóch gazów doskonałych

Ze względu na liczne zastosowanie, np. w kinetyce chemicznej, warto w tym miejscu rozważyć również *dwuskładnikowy* gaz doskonały cząsteczek klasycznych, czyli jednorodną mieszaninę dwóch różnych gazów doskonałych. Ma ona trzy termodynamiczne stopnie swobody $X_1 = V$, $X_2 = N_1$ i $X_3 = N_2$. Liczbom N_1 i N_2 cząsteczek dwóch różnych rodzajów odpowiadają potencjały chemiczne μ_1 i μ_2 . Równania stanu (2.33) i (2.34) nie zależą od rodzaju cząsteczek, więc można je przepisać jako

$$E = \frac{3}{2} (N_1 + N_2) k_B T \equiv E_1 + E_2 \quad (2.44)$$

oraz

$$PV = (N_1 + N_2) k_B T \equiv (P_1 + P_2) V \quad (2.45)$$

(zdefiniowaliśmy odpowiednio energie obu składników i ciśnienia *cząstkowe*), natomiast równanie Eulera (2.32) zawiera teraz cztery wyrazy:

$$E = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2. \quad (2.46)$$

Można je uważać za sumę dwóch równań

$$E_i = TS_i - P_i V + \mu_i N_i, \quad (2.47)$$

$i = 1, 2$, jeśli tylko przez entropię S_i będziemy rozumieć entropię i -tego składnika który *sam* wypełnia *całą* objętość V pod ciśnieniem cząstkowym

$$P_i = \frac{N_i}{N}P, \quad N \equiv N_1 + N_2. \quad (2.48)$$

Zapis (2.47) pozwala wykorzystać dla składowych mieszaniny formuły wyprowadzone wcześniej dla jednoskładnikowego gazu doskonałego. W ten sposób ze wzoru (2.42) otrzymujemy

$$\frac{S_i}{N_i} = \frac{S_0}{N_0} + k_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{-1} \right], \quad (2.49)$$

a ze wzoru (2.43),

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} - k_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{-1} \right]. \quad (2.50)$$

Jeśli zastąpić, zgodnie z (2.48), ciśnienia cząstkowe przez ciśnienie całkowite (tylko ono jest rejestrowane bezpośrednio w eksperymencie) otrzymujemy proste związki

$$\frac{S_i}{N_i} = \frac{S_i^\circ}{N} - k_B \ln \frac{N_i}{N} \quad (2.51)$$

oraz

$$\mu_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln \frac{N_i}{N}, \quad (2.52)$$

gdzie S_i° i μ_i° oznaczają wartości, które przyjmowałaby entropia lub potencjał chemiczny gdyby w danych warunkach (ustalone T , P i N) gaz składał się z czystego i -tego składnika.

Drugi wyraz we wzorze (2.51) nazywa się *entropią mieszania*. Ma on postać minus stała Boltzmanna razy logarytm prawdopodobieństwa tego, że przypadkowo wybrana cząsteczka gazu należy do i -tego składnika, co jest zgodne ze statystyczną definicją entropii diskutowaną w paragrafie 1.7. Wynika stąd, że wyrażenia (2.51) i (2.52) dla entropii i potencjału chemicznego układu niezależnych statystycznie cząsteczek, z których każda występować może w dwóch stanach, są niezależne od założenia jednorodności przestrzennej leżącego u podstaw równania Eulera (2.46).