

Od kilku miesięcy zmagaliśmy się z wieloma układami dochodzenia układów do stanu równowagi. Próbowaliśmy zrozumieć to fenomenalne zjawisko na kilku poziomach trudności – od najprostszego wyjaśnienia empirycznego, przez symulacje numeryczne, aż po sformułowanie (na razie jeszcze niepełne) drugiej zasady termodynamiki i wprowadzenie pojęcia entropii. Punktem kulminacyjnym był osławiony paradoks demona Maxwella, który uzmysłowił nam, jak bardzo subtelną sprawą jest to, co uznajemy za układ fizyczny i w jaki sposób możemy stosować prawa termodynamiki. Wszystko, co do tej pory omawialiśmy, miało w swoim zamierzeniu jeden cel: przekonać Czytelników (mam nadzieje skutecznie), że entropia w procesach spontanicznych zawsze rośnie i nie ma co do tego żadnych wątpliwości empi-



**Tomasz Sowiński** jest asystentem w Centrum Fizyki Teoretycznej PAN. W 2005 roku skończył z wyróżnieniem studia na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w zakresie fizyki teoretycznej, a trzy lata później uzyskał tam stopień naukowy doktora. Od lat zajmuje się popularyzacją nauk przyrodniczych. W roku 2008 otrzymał tytuł Mistrza Popularyzacji Nauki „Złoty Umysł” w konkursie Prezesa Polskiej Akademii Nauk.

# Prawa termodynamiki

Tomasz Sowiński

rycznych. Na zakończenie tej podróży przez zjawiska termodynamiczne tym razem chciałbym powiedzieć, jak we współczesnym sformułowaniu rozumiemy prawa termodynamiki i co z nich można wywnioskować.

Termodynamika, tak jak każda teoria naukowa, składa się z trzech elementów. Pierwszym są definicje, czyli zdania wprowadzające pewne pojęcia, którymi będziemy się posługiwali. Drugie to postulaty, których prawdziwość przyjmujemy na wiarę i nie podajemy w wątpliwość. Krótko mówiąc, teraz odwracamy wszystko w drugą stronę. Wcześniej staraliśmy się np. znaleźć jakieś wytłumaczenie dla prawa wzrostu entropii. Teraz, mądrzejsi o nasze wcześniejsze lekcje, uznajemy, że jesteśmy do niego przekonani. W przypadku termodynamiki postulaty są trzy: zerowa, pierwsza i druga zasada termodynamiki. Ostatni krok to sprawdzenie, jakie wnioski płyną z przyjętych założeń i porównanie ich z wiedzą eksperymentalną. Dawno, dawno temu (dokładnie trzy lata temu w MT 02/2006), kiedy to zaczynałem przygodę z „Młodym Technikiem”, mówiłem o zasadzie naukowego myślenia stworzonej przez Arystotelesa i obowiązującej do dziś. To właśnie te trzy kroki: DEFINICJE-POSTULATY-WNIOSKI I WERYFIKACJA EMPIRYCZNA, są kolejnymi elementami tej zasady, której każdy naukowiec powinien hołdować.

Zanim przejdziemy do sformułowania naszej teorii, chciałbym jeszcze podkreślić, że termodynamika

przedstawiona w tym tekście jest bardzo okrojona wersją pełnej teorii i nie stosuje się we wszystkich możliwych przypadkach. Czynnikiem to jednak celowo, abyś, Czytelniku, mógł sobie jakoś to wszystko wyobrazić i nabrać podstawowych intuicji fizycznych. Subtelne problemy pojawiające się w tym sformułowaniu bezwzględnie pomijam, ale podkreślić należy, że są one rozwiązane w pełnym sformułowaniu teorii.

## DEFINICJE

Pierwsza definicja określa, czym będziemy się zajmowali i wprowadza pojęcie **układu**. Układ to wyodrębniona część wszechświata, która nas interesuje.



Entropia rośnie w procesach spontanicznych

## Na początku, kiedy próbowano sformalizować prawa termodynamiki, nikt nie przypuszczał, że teoria jest niekompletna.

Ze swej natury układ jest przestrzennie ograniczony. W zależności od sytuacji może to być gaz zamknięty w pojemniku albo woda w szklance. Może to być również coś znacznie większego, jak całe jezioro czy nawet galaktyka lub coś jeszcze innego. Ważną cechą układu jest to, że jest on na tyle duży, że możemy mu przypisać pewne makroskopowe wielkości jak np. objętość. W tym sensie układem nie może być pojedynczy atom lub cząsteczka, gdyż są to obiekty mikroskopowe z samej swej natury. Wszystkie pozostałe obiekty będziemy nazywali **otoczeniem**. Oczywiście jest jednak, że otoczenie jest również układem, bo spełnia warunki definicji.

Układ znajduje się zawsze w pewnym **stanie**. Stan układu to nic innego jak zbiór jego wszystkich możliwych własności fizycznych, ale oczywiście ich określenie może być bardzo trudne. Pośród wszystkich stanów wyróżniamy tzw. **stany równowagi**. Są to stany, w których makroskopowe własności układu nie zmieniają się w czasie. Termodynamika w naszym sformułowaniu to teoria fizyczna zajmująca się właśnie stanami równowagi i do nich się ograniczymy.

Układ, znajdując się w stanie równowagi, nie zmienia swoich własności. Jeśli jednak w jakiś sposób będziemy mu dostarczali lub odbierali energię, to będzie on ewoluował. Musimy to robić oczywiście odpowiednio wolno, tak aby w każdej chwili układ (choć ewoluując) znajdował się w stanie równowagi. Taką ewolucję układu przez stany równowagi będziemy nazywali krótko **procesami**. Fachowcy nazywają je procesami kwazistatycznymi, ale my tylko takimi będziemy się zajmowali.

Ostatnia potrzebna nam definicja to rozróżnienie sposobów, na jakie możemy dostarczać energii do układu. Dla uproszczenia będziemy się zajmowali tylko procesami, w których nie następuje wymiana materii pomiędzy układem i otoczeniem. W takiej sytuacji istnieją tylko dwa sposoby przekazywania energii do układu. Pierwszy to **praca**, czyli oddziaływanie mechaniczne na układ (np. zmiana jego objętości). Praca jest zawsze wykonywana przez siły makroskopowe, czyli takie, które możemy zmierzyć np. zwykłym dynamometrem. Jest zatem dobrze określone, w którym miejscu ile pracy dostarczamy. Drugi sposób to **ciepło**. Ciepło to każdy inny od pracy rodzaj dostarczania energii do układu. Ciepło to rozproszona forma dostarczania energii. Tylko na poziomie mikroskopowym można zrozumieć, jak jest ona przekazywana. Aby mieć pewien obrazek w głowie, najlepiej jest zapamiętać to na przykładzie w następujący sposób. Wyobraźmy sobie zamknięty w pojemniku gaz. Jeśli zmienimy objętość naczynia (np. przesuwając tłok), to dostarczamy lub odbieramy energię w postaci pracy. Jeśli podgrzejemy naczynie grzejnikiem lub włożymy go do lodówki, to odpowiednio dostarczamy lub odbieramy energię na sposób ciepła. Ten prosty przykład nie jest może ogólny, ale dobrze ilustruje to rozróżnienie. Jak się okaże później, jest ono fundamentalne dla sformułowania praw termodynamiki.

### POSTULATY - PRAWA TERMODYNAMIKI

Przed chwilą zdefiniowaliśmy wszystkie potrzebne pojęcia występujące w naszej naukowej teorii, którą historycznie nazywa się termodynamiką.



Czas teraz podać postulaty, na których się ona opiera. Podkreśmy jeszcze raz, że postulaty przyjmujemy na wiarę i od teraz nie będziemy się rozwodzić nad ich słusnością. Jeśli ktoś zastanawia się, skąd się one wzięły, to niech pamięta, że istnieją różne doświadczenia, które są przesłanką za ich prawdziwością. Może to wydawać się oczywiście mało satysfakcjonujące, ale warto zdawać sobie sprawę, że tak się dzieje przy konstruowaniu każdej teorii naukowej. Gdy Isaac Newton formułował swoją teorię – mechanikę, to też zapostulował trzy jej zasady. Jego przekonanie o słusności wyboru wyrastało z wcześniejszych doświadczeń Galileusza i innych uczonych, ale nigdy nie zostało ostatecznie potwierdzone. Podobnie jest z postulatami teorii względności Einsteina, mechaniki kwantowej, a nawet teorii ewolucji Darwina czy genetyki Mendla. Najważniejsze jest bowiem to, czy z przyjętych postulatów wynikają wnioski zgodne z doświadczeniem czy nie. Termodynamika jest w tym sensie teorią bardzo podobną do innych.

#### Zerowa zasada termodynamiki

Już sama nazwa tego postulatu może wydawać się dziwna i niewątpliwie wymaga wyjaśnienia. Dlaczego numeracja zaczyna się od zera? Sprawa jest bardziej prosta, niż się wydaje, a jednocześnie bardzo pouczająca. Otóż na początku, kiedy próbowano sformalizować prawa termodynamiki, nikt nie przypuszczał, że teoria jest niekompletna. Dobrze były już ugruntowane w świadomości fizyków (i tym samym ponumerowane) inne zasady termodynamiki i dopiero na początku XX wieku okazało się, że brakuje jeszcze jednego, prostego założenia, o którym mówi właśnie ta zasada. Ponieważ numer 1 był już „zarezerwowany” od prawie stu lat, nadano jej, troszkę dla humoru, numer zerowy. Cóż takiego mówi zerowa zasada termodynamiki? Stwierdza ona po prostu, że jeżeli dwa układy są w równowadze termicznej (patrz MT 08/2008) i jednocześnie układ drugi jest w równowadze termicznej z jakimś innym układem trzecim, to również pierwszy układ jest z nim w równowadze termicznej. Może to się wydawać oczywiście, ale wcale takie nie jest z punktu widzenia naukowego. Nie można bowiem tego w żaden sposób wykazać, mając do dyspozycji tylko pozostałe zasady termodynamiki. Jednocześnie jest czymś podstawowym, że wszystkie ciała w równowadze termicznej mają tę samą temperaturę (patrz MT 07/2008). Krótko mówiąc, ten postulat zapewnia, że temperatura to wielkość, którą znamy z naszego codziennego życia.

### Pierwsza zasada termodynamiki

Ten postulat budzi najmniej kontrowersji, gdyż był on historycznie sformułowany jako pierwszy. Było to jeszcze w XIX wieku, a dokonał tego James Joule. Wynika on wprost z obserwacji, że ciepło jest niczym innym jak tylko jedną (choć bardzo dziwną) z postaci energii, która podlega prawu zachowania. Dziś wydaje się to oczywiste, ale w czasach Jamesa Joule'a wcale takie nie było. Ani to, że ciepło to energia, ani to, że energia jest zachowana. W swoim słynnym eksperymencie Joule wykazał, że stan układu można zmienić dokładnie w ten sam sposób, dostarczając mu zarówno energii mechanicznej, jak i ciepła. Właśnie dlatego jednostkę energii w układzie SI nazywamy dżulem. Jedną z konsekwencji tej termodynamicznej zasady jest istnienie **energii wewnętrznej** układu. Każdy układ w konkretnym stanie ma określoną energię wewnętrzną. Energię wewnętrzną można zmienić



$$\Delta U = Q + W$$

### Pierwsza zasada termodynamiki pozwala zamienić ciepło na pracę

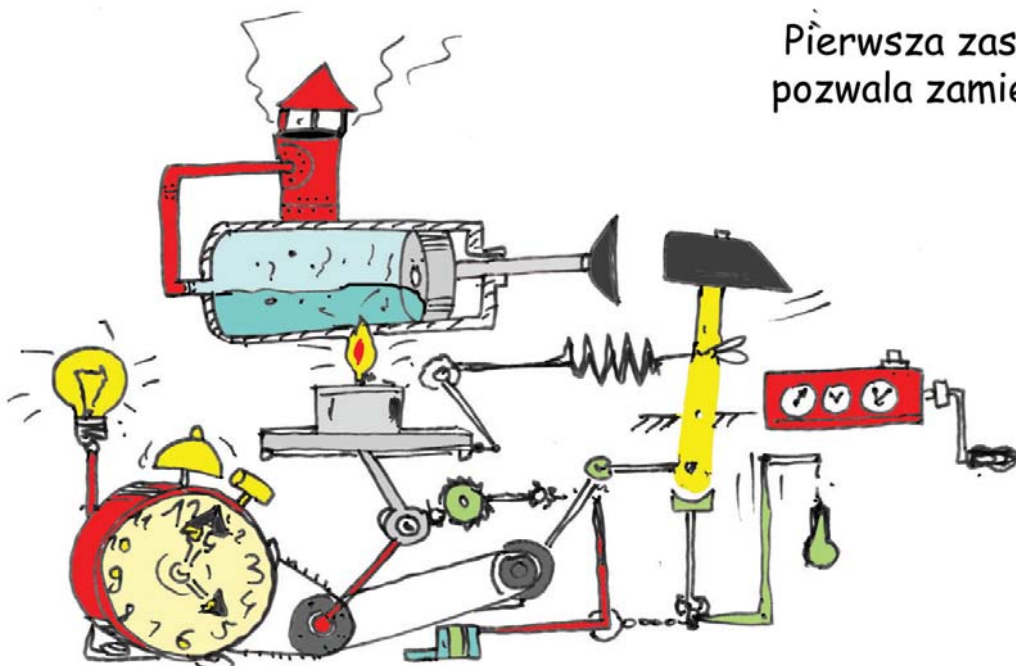
się od siebie. Ważne jest natomiast to, że konkretna wartość energii wewnętrznej jest przypisana do każdego stanu układu. Jeśli zatem w jakimś procesie układ wraca po pewnym czasie do tego samego stanu, to jego energia również.

### Druga zasada termodynamiki

Potocznie mówiąc, druga zasada termodynamiki mówi o kierunku, w jakim przebiegają wszystkie procesy spontaniczne. W naszym sformułowaniu procesy takie przebiegają albo podczas zmiany zewnętrznych sił, które utrzymują układ w równowadze (czyli wykonywania pracy), albo podczas dostarczania ciepła. Gdy tak się dzieje, to układ ewoluuje w taki sposób, aby w każdej

chwili osiągnąć stan równowagi. Ten postulat stwierdza wprost, że oprócz energii i innych wielkości, które zależą od stanu układu, jest jeszcze jedna: ENTROPIA. Entropia to taka wielkość, która w stanie równowagi osiąga maksymalną możliwą wartość. To wyjaśnia, dlaczego układ w każdej chwili procesu znajduje się w stanie równowagi. Jest tak dlatego, że podczas powolnego procesu (a przypominam, że takimi się właśnie zajmujemy) układ natychmiast dostosowuje się do nowych warunków zewnętrznych i osiąga stan, którego entropia jest największa. A jest to właśnie stan równowagi.

Druga zasada jest prawem ilościowym i podaje bezpośredni wzór na zmianę entropii w procesach (kwazistatycznych). Okazuje się, że w takim przypadku entropia zależy tylko od ilości ciepła, jaka jest dostarczona w danym momencie do układu i od jego temperatury. Nie zależy natomiast od wykonywanej pracy. Jeśli dostarczymy małą porcję ciepła  $\delta Q$  do układu o temperaturze  $T$  (w skali Kelvina), to jego entropia zmieni się następująco (entropię oznaczamy literą  $S$ )



### Prosty przykład procesu kwazistatycznego

na dwa sposoby: albo przez dostarczenie ciepła, albo przez wykonanie pracy, a każda jej zmiana powoduje zmianę stanu układu. Termodynamiczny proces polega zatem na zmianie stanu układu na skutek dostarczania lub odbierania ciepła i wykonywania pracy. Podczas procesu układ przechodzi z jednego swojego stanu do drugiego i zmienia się (lub nie) jego energia wewnętrzna i przy tym jest wykonywana pewna praca i dostarczana pewna ilość ciepła. Ile jest tej pracy i ile ciepła, zależy od konkretnego przebiegu procesu. Nawet jeśli stan początkowy i końcowy układu jest ustalony, może być różnie, bo różne procesy mogą łączyć te same stany układu. Zawsze jednak musi być spełniony związek

$$\Delta U = Q + W,$$

gdzie  $\Delta U$  jest zmianą energii wewnętrznej układu,  $Q$  dostarczonym ciepłem, a  $W$  wykonaną pracą. Z tego wzoru jasno widać, że dwa różne stany tego samego układu mogą mieć tę samą energię. Co oczywiste, inna para stanów układu może mieć energie różniące

Do swojej pracy silnik potrzebuje dwóch układów o różnych temperaturach (nazywa się je odpowiednio chłodnicą i grzejnikiem).

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

Wyjaśnienie tego związku jest bardzo akademickie i wymaga pewnej wiedzy matematycznej. Dla tego nie wglębiajmy się w to w tej chwili. Ważniejsze są wnioski, jakie z tej zasady płyną. Najlepiej posłużmy się przykładami.

## KONSEKWENCJE DRUGIEJ ZASADY TERMODYNAMIKI

### Przykład 1

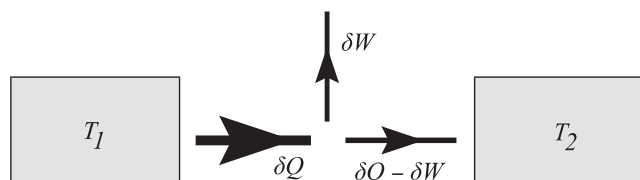
Wyobraźmy sobie dwa układy, które mają temperatury  $T_1$  i  $T_2$ . Załóżmy, że z układu pierwszego przepływa ciepło do drugiego i zobaczymy, jakie ograniczenia na ten proces nakłada druga zasada. Skoro z układu pierwszego wypływa ciepło  $\delta Q$ , to jego entropia zmienia się o  $\Delta S_1 = -\delta Q/T_1$ . Znak minus informuje, że ciepło wypłynęło. To samo ciepło wpłynęło do ciała drugiego, zatem jego entropia wzrosła o  $\Delta S_2 = \delta Q/T_2$ . Entropia całego układu zmieniła się zatem o

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Zgodnie jednak z drugą zasadą termodynamiki entropia całego układu musiała wzrosnąć, czyli musi być spełniony warunek  $\Delta S \geq 0$ . To, w świetle wyprowadzonego przez nas przed chwilą wzoru, wprost pociąga za sobą konieczność spełnienia warunku  $T_1 \geq T_2$ . Czyli układ, z którego ciepło wypływa, musi mieć nie mniejszą temperaturę niż temperatura układu, do którego ciepło wpływa. Przy czym równość temperatur występuje tylko, gdy entropia się nie zmienia. Wtedy nie ma przepływu ciepła. Czyż nie to obserwujemy?

### Przykład 2

Drugi przykład jest bardziej skomplikowany. Wyobraźmy sobie te same dwa układy co przed chwilą, ale załóżmy, że jesteśmy na tyle sprytni, że część ciepła, które wypływa z układu pierwszego, potrafimy zamienić na użyteczną dla nas pracę  $\delta W$ . Sprawdźmy, jaka jest maksymalna część ciepła, którą możemy zamienić na pracę bez pogwałcenia drugiej zasady. Proces przebiega tak jak na schemacie poniżej

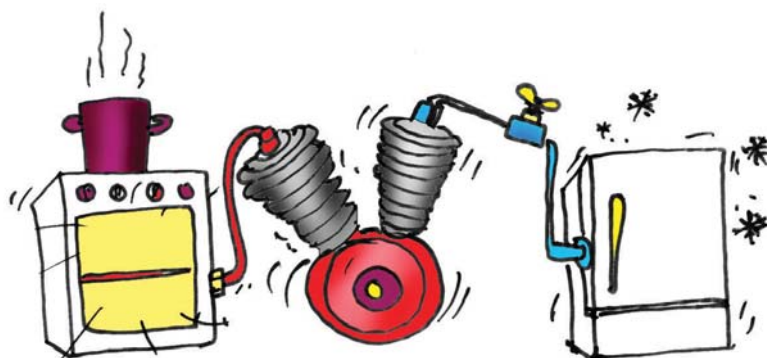


Zmiana entropii pierwszego układu to oczywiście  $\Delta S_1 = -\delta Q/T_1$ . Zmiana entropii drugiego to tym razem  $\Delta S_2 = (\delta Q - \delta W)/T_2$ , bo ciepło, które do niego wpływa, jest pomniejszone o wykonaną pracę. Ale entropia całego układu nie może się zmniejszyć. To prowadzi do warunku

$$\Delta S = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q - \delta W}{T_2} \geq 0$$

Po krótkich przekształceniach otrzymujemy wzór na stosunek wykonanej pracy do pobranego ciepła (czyli na sprawność procesu)

$$\frac{\delta W}{\delta Q} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



Takie urządzenie, które zamienia część ciepła na pracę, nazywamy silnikiem cieplnym.

przy czym, jak łatwo się przekonać, równość zachodzi tylko wtedy, gdy entropia całego układu się nie zmienia. Takie urządzenie, które zamienia część ciepła na pracę, nazywamy **silnikiem cieplnym**. Jak widać, silnik cieplny nie może mieć stuprocentowej sprawności. Nawet jeśli jest na tyle idealny, że w ogóle nie zmienia entropii układu (wtedy, jak pamiętamy ze szkoły, może to być silnik Carnota). Widać również, że do swojej pracy silnik potrzebuje dwóch układów o różnych temperaturach (nazywa się je odpowiednio chłodnicą i grzejnikiem). Sprawność jest tym bliższa 100%, im większa jest różnica tych temperatur w skali bezwzględnej Kelvina. Warunek na wykonaną pracę jest zatem bardziej rygorystyczny niż tylko ten, który płynie z pierwszej zasady termodynamiki. Ona pozwala zamienić całe ciepło na pracę, bo jest jedynie wyrazem zasady zachowania energii. Druga zasada nakłada dużo większe obostrzenia.

## ISTOTA TERMODYNAMIKI

Tak mniej więcej wygląda termodynamika – teoria fizyczna opisująca makroskopowe układy i ich przemiany podczas dostarczania i odbierania energii. Wbrew pozorom nie jest to tylko teoria gazów, płynów i ciał stałych podczas ogrzewania i chłodzenia, ale zbiór bardzo ogólnych zasad, którym muszą podlegać wszelkie zjawiska w przyrodzie. Bo każde (no może prawie każde) zjawisko z otaczającego nas świata dotyczy obiektów fizycznych, które spełniają definicję układu. Tym samym dotyczą ich również zasady termodynamiki, które próbowałem w jakiś sposób zebrać i uporządkować w tym tekście. ●



To zasady, którym każdy naukowiec powinien hołdować