

## Entropia – definicja klasyczna

**Można wykazać, że w cyklu Carnota,  
a także w dowolnym procesie cyklicznym**

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

(symbol  $\oint$  oznacza całkę po krzywej zamkniętej).

**Taka równość zachodzi dla różniczki zupełnej funkcji dwóch zmiennych  $f(x, y)$ :**

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

$$\oint df = 0$$

**To znaczy, że można zdefiniować nową funkcję stanu  $S$  równaniem**

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

**gdzie  $S = f(p, T)$ , albo  $S = f(p, V)$ , albo  $S = f(V, T)$ .**

**Nazywamy ją entropią.**

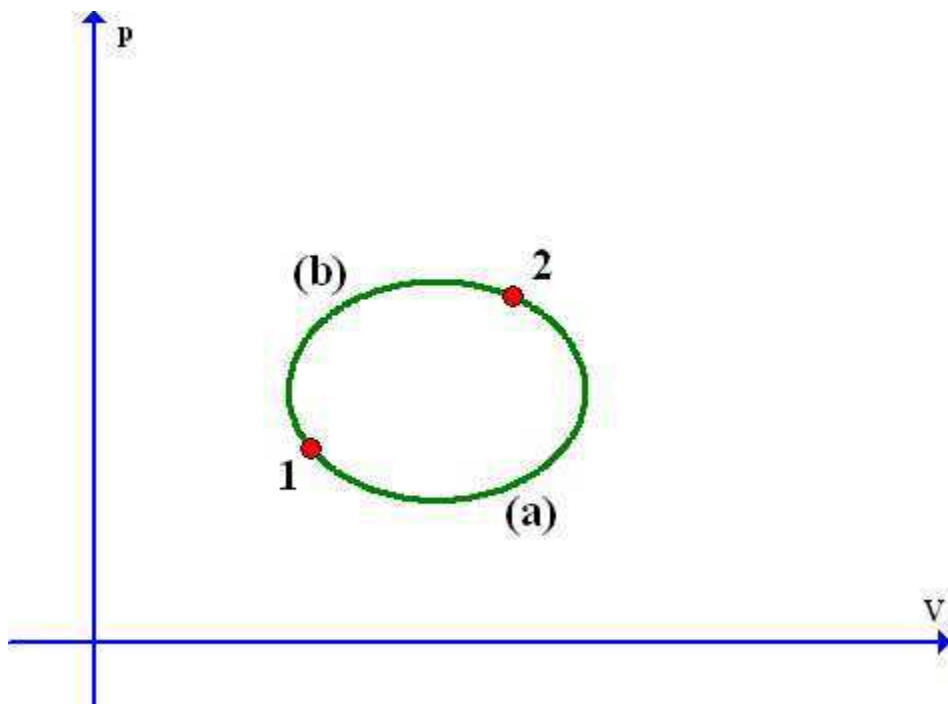
**Własność podstawowa (wynika z definicji)**

$$\oint dS = 0$$

**zmiana entropii w cyklu zamkniętym jest równa zero (jeśli proces jest prowadzony w sposób odwracalny).**

**Stąd: zmiana entropii między dwoma stanami równowagi jest taka sama dla wszystkich możliwych procesów odwracalnych zachodzących pomiędzy tymi stanami.**

**Dowód:**



$$\oint dS = 0$$

$$\int_{1(a)}^2 dS + \int_{2(b)}^1 dS = 0$$

$$\int_{1(a)}^2 dS - \int_{1(b)}^2 dS = 0$$

$$\int_{1(a)}^2 dS = \int_{1(b)}^2 dS = S_2 - S_1$$

**Różnica entropii między dwoma stanami zależy tylko od tych stanów (jeżeli obydwa są stanami równowagi), a nie zależy od procesu.**

**Pozwala nam to obliczać zmiany entropii również w procesach nieodwracalnych, nierównowagowych, pod warunkiem, że stany początkowy i końcowy są stanami równowagi.**

**Metoda: konstruujemy dowolny możliwy proces odwracalny między stanami 1 i 2, a następnie obliczamy  $\Delta S = S_2 - S_1$ .**

## **Zmiany entropii a kierunek przemian w przyrodzie**

**Kierunek przebiegu procesów przyrodniczych wyznacza II zasada termodynamiki sformułowana przy pomocy pojęcia entropii:**

**Istnieje funkcja stanu, zwana entropią, zdefiniowana równaniem:**

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

**Wszystkie procesy w przyrodzie, które zaczynają się jednym stanem równowagi, a kończą drugim stanem równowagi, mogą przebiegać tylko w takim kierunku, że łączny przyrost entropii układu i otoczenia jest nieujemny:**

$$\Delta S = \Delta S_u + \Delta S_{ot} \geq 0$$

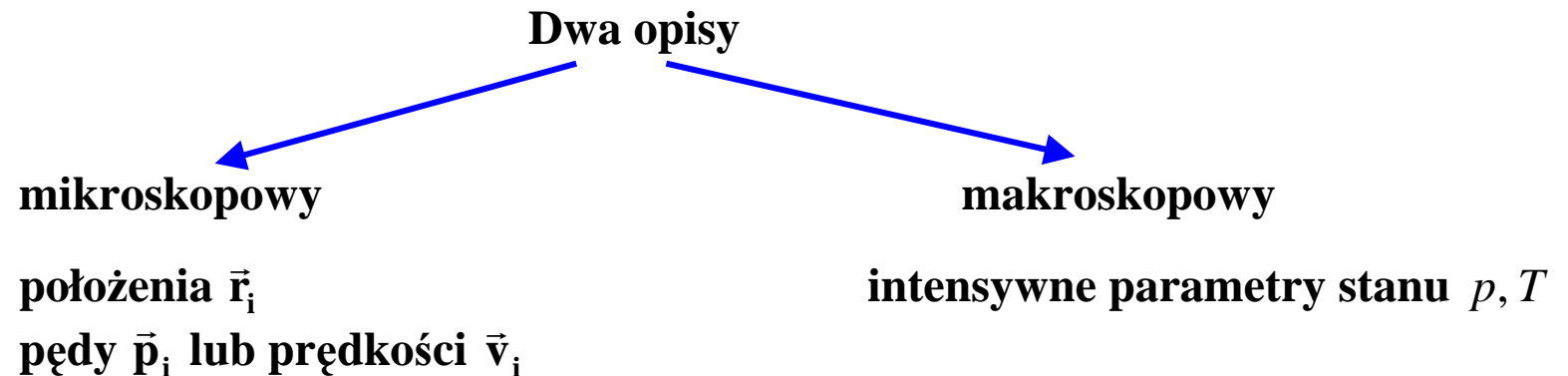
## **Podsumowanie:**

- w procesach samorzutnych, zachodzących w sposób nieodwracalny, entropia zawsze rośnie
- w procesach prowadzonych w sposób odwracalny entropia albo pozostaje stała, albo może być zmieniana w sposób kontrolowany.

# Teoria kinetyczna gazów

**Cel – wyprowadzenie praw gazowych i innych właściwości termicznych gazów z praw mechaniki.**

**Podstawy – hipoteza atomistyczna i mechanika Newtona.**



**Podjęcie statystyczne: parametry stanu wyrażamy przez odpowiednie średnie ze zmiennych mikroskopowych lub ich funkcji:**

średni przekaz pędu do ścianek  $\Leftrightarrow p$

średnia energia kinetyczna  $\Leftrightarrow T$

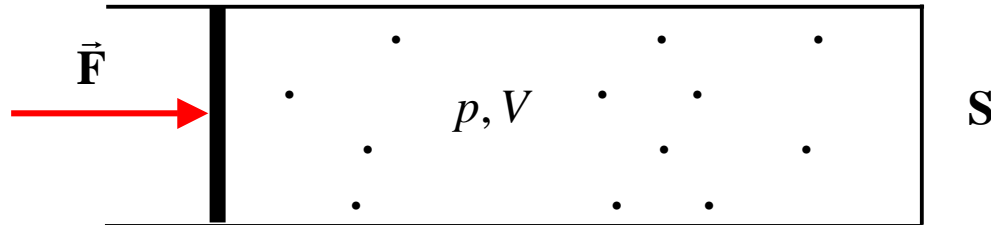
**Konieczność podejścia statystycznego: opis  $10^{23}$  cząstek**

**Wystarczalność podejścia statystycznego: pomiar daje wartości średnie**

**Definicja wartości średniej:  $\langle A \rangle = \sum P(A_i)A_i$ ,  $P(A_i)$  - prawdopodobieństwo**

**Gaz doskonały: zbiór  $N$  punktów materialnych o jednakowych masach  $m$ , oddziałujących ze sobą i ze ściankami naczynia jedynie poprzez zderzenia sprężyste, a nie oddziałujących na odległość.**

## **Podstawowe równanie teorii kinetycznej gazów**



**Ciśnienie zewnętrzne**

$$p_z = \frac{F}{S}$$

**Ciśnienie gazu na ściankę – jest zmienne, ale w praktyce nie różni się od średniej**

$$p \approx \langle p \rangle$$

**Można wykazać, że**

$$\langle p \rangle = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

**gdzie  $n$  jest liczbą cząstek w jednostce objętości, a  $\langle v^2 \rangle$  - średnim kwadratem prędkości.**

Dalej będziemy zakładać  $p = \langle p \rangle$ .

W stanie równowagi  $p = \text{const}$  oraz  $p = p_z$ .

Stąd

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle$$

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

$$pV = \frac{2}{3} U$$

Porównajmy to z równaniem stanu gazu doskonałego

$$pV = \frac{M}{\mu} RT$$

**Interpretacja temperatury:**

$$\frac{2}{3}U = \frac{M}{\mu} RT$$

**a więc**

$$U \propto T$$

**Energia wewnętrzna gazu doskonałego jest wprost proporcjonalna do temperatury empirycznej.**

$$U = \frac{3}{2} \frac{M}{\mu} RT$$

**Energia wewnętrzna 1 mola gazu doskonałego zależy tylko od temperatury (a nie zależy od  $p$  ani od  $V$ ).**

$$U = \frac{3}{2} \frac{Nm}{N_{\text{Av}}} RT = \frac{3}{2} \frac{N}{N_{\text{Av}}} RT,$$

$N_{\text{Av}}$  - liczba Avogadro,

$$N_{\text{Av}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$U = \frac{3}{2} N \frac{R}{N_{\text{Av}}} T$$

**Definiujemy stałą Boltzmann**

$$k = \frac{R}{N_{\text{Av}}},$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$U = \frac{3}{2} NkT$$



## Średnia energia wewnętrzna na 1 cząstkę

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT$$

Dotyczy gazu 1-atomowego. Atomy mają możliwość ruchu w 3 niezależnych kierunkach.





## Stopnie swobody

Mówimy, że pojedynczy swobodny atom ma 3 stopnie swobody.

Liczba stopni swobody jest to liczba niezależnych zmiennych, potrzebnych i wystarczających do opisu ruchu układu.

Liczba stopni swobody jest to liczba niezależnych sposobów absorpcji energii przez układ.

## Przykłady;

	$v_x, v_y, v_z$	<b>3 stopnie swobody ruchu postępowego</b>
	$v_x, v_y, v_z, \omega_x, \omega_y$	<b>jw. + 2 stopnie swobody ruchu obrotowego = 5 st. swobody</b>
	$v_x, v_y, v_z, \omega_x, \omega_y, \omega_z$	<b>3 + 3 = 6 stopni swobody</b>
	$x, v_x$ lub $E_p, E_k$	<b>2 stopnie swobody ruchu drgającego</b>

## Zasada ekwipartycji energii:

Energia dostarczona do układu rozkłada się równomiernie na wszystkie stopnie swobody tak, że w stanie równowagi na 1 stopień swobody przypada średnio energia  $\frac{1}{2}kT$ , gdzie  $k$  jest stałą Boltzmann, a  $T$  - temperaturą bezwzględną.



**Ludwig Boltzmann (1844-1906)**  
(źródło – Internet)

# Rozkłady Maxwella i Boltzmannna

## definicja średniej

- dla zmiennej nieciągłej  $t_i$

$$\langle t \rangle = \sum_i P(t_i) t_i \quad P(t_i) - \text{prawdopodobieństwo wystąpienia wartości } t_i$$

$$\langle f(t_i) \rangle = \sum_i P(t_i) f(t_i)$$

- dla zmiennej ciągłej  $t$  wprowadzamy pojęcie gęstości prawdopodobieństwa  $\rho(t)$ :

$\rho(t) dt$  jest prawdopodobieństwem, że zmienna  $t$  ma wartość w przedziale  $[t, t + dt]$

$$\langle t \rangle = \int_a^b t \rho(t) dt, \quad t \in (a, b), \quad \text{możliwe również } t \in (-\infty, +\infty)$$

$$\langle f(t) \rangle = \int_a^b f(t) \rho(t) dt, \quad t \in (a, b)$$

gęstość prawdopodobieństwa  $\rho(t)$  spełnia warunek normalizacyjny:

$$\int_a^b \rho(t) dt = 1$$

**Fizyczna interpretacja prawdopodobieństwa – ułamek  $\leq 1$ , który podaje, jaka część całkowitej liczby cząstek  $N$  posiada określoną właściwość (cechę), np. że składowa prędkości  $v_x$  ma wartość  $v_{xi}$**

$$P(v_{xi}) = \frac{N(v_{xi})}{N}$$

**Dla dużego zbioru cząstek zbiór ich prędkości jest prawie ciągły**

$$\rho(v_x) dv_x = \frac{dN(v_x)}{N}$$

**Maxwell wyliczył, że**

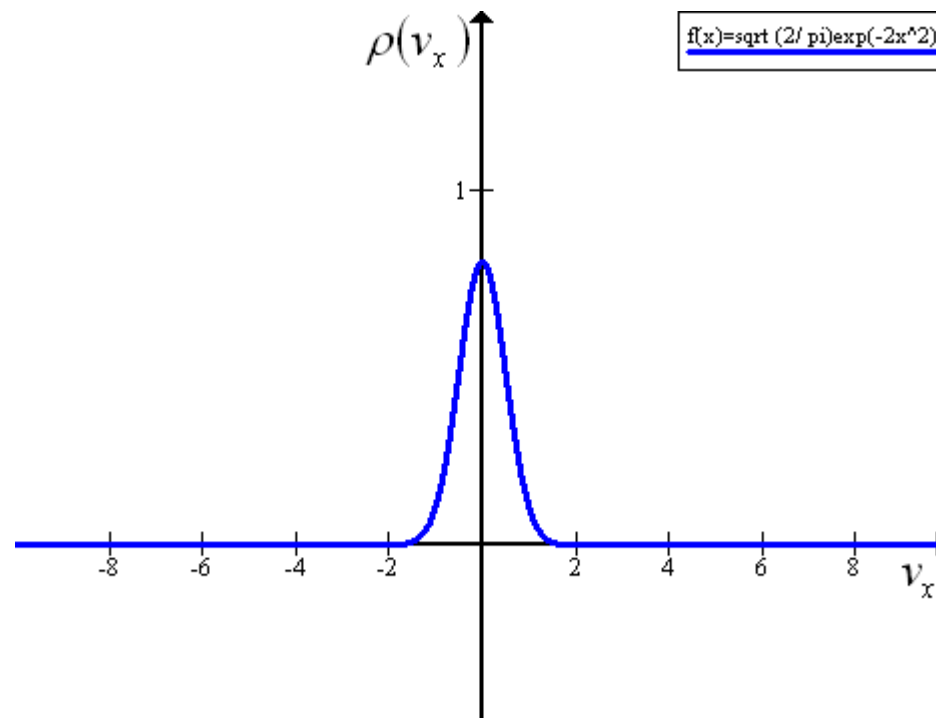
$$\frac{dN(v_x)}{N} = A_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

**Stałą  $A_x$  można wyliczyć z warunku normalizacji**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(v_x) dv_x = 1$$
$$A_x = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}$$

**Rozkład Maxwella dla składowej  $x$ -owej prędkości  $\vec{v}$ :**

$$\rho(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$



**Jest to rozkład normalny, inna nazwa: rozkład Gaussa.**