

Twierdzenie H

Maciej Panczykowski

W artykule „Nie zawsze entropia” z numeru 1/2025 „Fizyki w Szkole” umieściłem dwa ciekawe wzory na potencjały termodynamiczne zawierające entropię:

$$F = U - TS \quad (\text{przemiany w stałej temperaturze otoczenia i objętości układu})$$

gdzie: F – energia swobodna, U – energia wewnętrzna układu, T – temperatura otoczenia, S – entropia układu

$$G = U + pV - TS \quad (\text{przemiany w stałej temperaturze i ciśnieniu otoczenia})$$

gdzie: G – entalpia swobodna, U – energia wewnętrzna układu, T – temperatura otoczenia, S – entropia układu, p – ciśnienie otoczenia, V – objętość układu.

Wzory te możemy przekształcić w ten sposób, by otrzymać wzory na entropię:

$$S = \frac{U - F}{T}$$

$$S = \frac{U + pV - G}{T}$$

Są one w fizyce rzadko używane, ale są poprawne. Najbardziej popularny wzór przedstawia taką oto zależność:

$$S = k \cdot \ln W$$

gdzie: k – stała Boltzmanna, $\ln$ – logarytm naturalny, W – liczba mikrostanów na jaki może być zrealizowany dany makrostan układu (im więcej jest tych mikrostanów tym bardziej prawdopodobny jest makrostan i tym większą ma entropię).

W fizyce istnieje jeszcze czwarty, tajemniczy, mało znany i bardzo ogólny wzór na entropię, który w pełnej okazałości wygląda tak:

$$S = -k \sum p_i \cdot \ln p_i$$

gdzie: k – stała Boltzmanna, $\ln$ – logarytm naturalny, p_i – prawdopodobieństwo danego mikrostanu.

Odczytujemy tę zależność tak: entropia danego makrostanu układu równa jest minus k razy sumie iloczynów: prawdopodobieństwa wystąpienia mikrostanu razy logarytm naturalny tego prawdopodobieństwa. Sumujemy po wszystkich mikrostanach.

Dalszą część artykułu piszę zainspirowany klasyczną książką „Elementary statistical physics” Charlesa Kittela. Będę pokazywał moc i magię czwartego wzoru na entropię na konkretnych przykładach i **krok po kroku**.

W przypadku **układu izolowanego** (czyli takiego, który nie wymienia z otoczeniem ani energii ani materii), który jest w równowadze, czyli w stanie końcowym, który się już nie zmienia – każdy mikrostan tego (makro)stanu jest równie prawdopodobny. Jeśli ich liczbę określimy sym-



Ludwig Boltzman. Foto – <https://commons.wikimedia.org>

bolem W to prawdopodobieństwo każdego z nich wynosi oczywiście: $1/W$. Podstawmy to do naszego wzoru:

$$S = -k \sum \frac{1}{W} \cdot \ln \frac{1}{W}$$

Iloczynów jest tyle ile mikrostanów, więc sumę możemy zastąpić mnożeniem przez W :

$$S = -kW \cdot \frac{1}{W} \cdot \ln \frac{1}{W}$$

$$S = -k \cdot \ln \frac{1}{W}$$

Wiemy z matematyki, że $\ln(x/y) = \ln x - \ln y$, zatem $\ln(1/W) = \ln 1 - \ln W$

Logarytm naturalny z jedynki wynosi zero, więc w ostateczności mamy:

$$\ln(1/W) = -\ln W$$

Finalnie otrzymujemy poznany już i słynny w fizyce wzór:

$$S = k \cdot \ln W$$

Przejdźmy teraz do **układu zamkniętego**, czyli takiego, który wymienia z otoczeniem energię, ale nie wymienia materii. Otoczenie traktujemy jako zbiornik ciepła o stałej temperaturze T .

Prawdopodobieństwo (p_i) stanu o energii E_i w tym układzie wyrażane jest wzorem:

$$p_i = A \cdot e^{-\beta E_i}$$

gdzie: A – stała, $\beta = 1/(kT)$, k – stała Boltzmanna, T – temperatura otoczenia

Trzeba teraz wyznaczyć stałą A . Do tego potrzebny będzie drobny trik. Wiemy, że suma prawdopodobieństw wszystkich możliwych stanów wynosi 1. Zatem piszemy:

$$\sum p_i = \sum A \cdot e^{-\beta E_i} = A \cdot \sum e^{-\beta E_i} = 1$$

$$A = \frac{1}{\sum e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z}$$

Występująca w powyższym wyrażeniu litera „ Z ” symbolizuje tzw. **funkcję podziału** (sumę stanów):

$$Z = \sum e^{-\beta E_i}$$

Podstawmy wszystko, co otrzymaliśmy do czwartego wzoru na entropię:

$$S = -k \sum \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \cdot \ln \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

A teraz trochę matematyki. Pamiętamy, że: $\ln e^a = a$ i przypominamy sobie zależność: $\ln(x/y) = \ln x - \ln y$

$$S = -\frac{k}{Z} \sum e^{-\beta E_i} \left(\frac{-E_i}{kT} - \ln Z \right)$$

$$S = -\frac{k}{Z} \sum \left(e^{-\beta E_i} \cdot \frac{-E_i}{kT} - e^{-\beta E_i} \cdot \ln Z \right)$$

Pierwsza część tego wyrażenia to po prostu suma energii wszystkich możliwych stanów razy prawdopodobieństwo wystąpienia każdego z nich (czyli energia średnia = energii wewnętrznej U) i to wszystko podzielone przez temperaturę T :

$$-\frac{k}{Z} \sum \left(e^{-\beta E_i} \cdot \frac{-E_i}{kT} \right) = \frac{1}{ZT} \sum (E_i \cdot e^{-\beta E_i}) = \frac{U}{T}$$

Drugą część tego wzoru wyznaczamy jako:

$$-\frac{k}{Z} \sum (-e^{-\beta E_i} \cdot \ln Z) = k \cdot \ln Z \frac{\sum e^{-\beta E_i}}{Z} = k \cdot \ln Z$$

W każdym podręczniku termodynamiki można znaleźć wzór na energię swobodną F :

$$F = -kT \cdot \ln Z$$

Zatem:

$$k \cdot \ln Z = -F / T$$

Po połączeniu obydwu części otrzymujemy poznany już wzór:

$$S = \frac{U - F}{T}$$

W fizyce istnieje tajemnicza **funkcja H**:

$$H = -S / k = \sum p_i \cdot \ln p_i$$

Zgodnie z **twierdzeniem H** ta funkcja dla izolowanego układu nie rośnie. Jest to inny sposób ujęcia drugiej zasady termodynamiki mówiącej, że entropia izolowanego układu nie maleje (zauważmy, że S i H różnią się zasadniczo znakiem minus). Twierdzenie to sformułował wybitny fizyk austriacki Ludwig Boltzmann. Jego nowatorskie prace z fizyki statystycznej nie zostały docenione przez środowisko ówczesnych fizyków-pozytywistów. Krytykowali oni fakt, że zakładał on istnienie atomów i cząstek w swych teoriach, a nie były one w tamtym czasie, na przełomie XIX i XX wieku, bezpośrednio obserwowalne. Załamany i zaszczuty Boltzmann popełnił w 1906 roku samobójstwo.

Maciej Pancykowski
Katowice, 2025.03.31

Wydział Technologii Kosmicznych na AGH

W Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie rozpoczął działalność pierwszy w Polsce, i jeden z nielicznych w Europie, Wydział Technologii Kosmicznych.

Rektor AGH prof. Jerzy Lis podkreślił, że sektor kosmiczny w Polsce rozwija się dynamicznie i ma coraz większe znaczenie, a nasz kraj jest aktywny w zakresie produkcji satelitów, rozwoju technologii aparatury badawczej stosowanej w kosmosie, badań kosmicznych oraz technik obserwacji Ziemi.

Nowy wydział oferuje studia magisterskie prowadzone w całości w języku angielskim na kierunku Space Technologies. Program studiów uwzględnia trzy specjalizacje: Upstream, czyli technologie wysyłane w przestrzeń kosmiczną (satelity, systemy rakietowe); Downstream – przetwarzanie i wykorzystanie danych satelitarnych oraz Bio-medical – wpływ warunków kosmicznych na organizm człowieka oraz systemy podtrzymania życia w kosmosie.

Każda specjalizacja przewidziana jest dla maksymalnie 12 studiujących.

Zajęcia na nowym kierunku będą prowadzone przy udziale ekspertów z branży kosmicznej, jak i przedstawicieli agencji kosmicznych oraz firm technologicznych.

Kadra nowego wydziału – zaznaczyli przedstawiciele AGH - ma zapewnić absolwentom i absolwentkom szeroki wachlarz możliwości zatrudnienia w sektorze kosmicznym.

Wydział Technologii Kosmicznych jest pokłosiem dotychczasowej działalności Centrum Technologii Kosmicznych, które od pięciu lat aktywnie bierze udział w projekcie UNIVERSEH – Europejski Uniwersytet Kosmiczny dla Ziemi i Ludzkości.

Władze uczelni wskazały, że ważnym elementem studiów na nowym Wydziale będzie aktywna działalność w kołach naukowych, których aktualnie w obszarze technologii kosmicznych działa przy Centrum Technologii Kosmicznych dziesięć (m.in. LunarTech, SatLab, AstroBio, AGH Skylink, AstroDevelopers, AGH Space Team, STARS), i w których innowacyjne rozwiązania tworzy około 260 osób. (PAP) Nauka w Polsce