

„In the beginning there was nothing, which exploded”
Terry Pratchet, Lords and Ladies

Termodinamika



Spis treści

Temperatura	4
Energia	9
Teoria kaloryczna	9
James Prescott Joule (1818-1889)	19
Hermann Ludwig Ferdinand (von) Helmholtz (1821–1894)	22
Energia elektromagnetyczna	26
Entropia	35
William Thomson (1824–1907), Lord Kelvin od 1892 r.	44
Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888)	45
Drugie prawo termodynamiki	49
Czym jest entropia?	57
Podstawowa teoria kinetyczna gazów	59
Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)	67
Odwracalność i powtarzalność	70
Boltzmann jako filozof	74
Kinetyczna teoria gumi	75
Mechanika statystyczna Gibbsa	80
Informacja w ujęciu statystycznym	84
Potencjał chemiczny	85
Entropia mieszania. Paradoks Gibbsa	87
Jednorodność energii swobodnej Gibbsa w przypadku pojedynczego ciała	88
Reguła faz Gibbsa	89
Prawo działania mas	90
Membrany półprzepuszczalne	91
Definicja i pomiar potencjałów chemicznych	92
Osmoza	94
Prawo Raoult'a	97
Alternatywy wzrostu entropii	99
Konkurencja entropii i energii	101
Prawo działania mas dla mieszanin idealnych	102
Trzecia zasada termodynamiki	104
Entropia pokonana	105
Niemożność osiągnięcia zera absolutnego	106

Skraplanie gazów	108
Johannes Diderik van der Waals (1837–1923).....	112
Hel	116
Demagnetyzacja adiabatyczna.....	118
Entropia gazów idealnych	119
Ograniczenie klasyczne, entropia punktu zerowego	122
Pełna degeneracja i kondensacja Bosego-Einsteina	123
Bozony i Fermiony. Prawdopodobieństwa przejścia.	125
Termodynamika promieniowania.....	125
Ciała doskonale czarne i promieniowanie wnętrza	126
Katastrofa w nadfiolecie.....	129
Rozkład Plancka	131
Kwanty energii	132
Efekt fotoelektryczny i kwanty światła	133
Promieniowanie i atomy.....	134
Gaz fotonowy	137
Równowaga konwekcyjna.....	143
Arthur Stanley Eddington (1882–1944).....	146
Termodynamika procesów nieodwracalnych	149
Równania fenomenologiczne	149
Jean Baptiste Joseph Baron de Fourier (1768–1830).....	149
Adolf Fick (1829–1901).....	152
George Gabriel Stokes (1819–1903).....	154
Carl Eckart (1902–1973)	156
Równania Onsagera.....	160
Termodynamika racjonalna	160
Rozszerzona termodynamika procesów nieodwracalnych	166
Symetryczne układy hiperboliczne.....	167
Powstawanie i zanik fal.....	169
Prędkości własne w gazach jednoatomowych.....	169
Fluktuacje	173
Średnia regresja zaburzeń.....	176
Funkcja autokorelacji	178
Termodynamika relatywistyczna.....	182
Bibliografia.....	196

Jednym z ekscytujących odkryć naukowych na przełomie XIX i XX wieku było rozpoznanie natury ciepła i temperatury, odkrycie zasad zachowania energii i uświadomienie sobie, że masa i energia są równoważne. Wiele z ówczesnych przełomów naukowych wydarzyło się w zgodzie z szybkim postępem technologicznym zapewnianym przez silnik parowy, silnik elektryczny, silnik spalinowy, chłodzenie i procesy rektyfikacji przemysłu chemicznego. Dostępność taniej energii i taniego paliwa wywarła wpływ na społeczeństwo: wzrosła liczba ludności i standard życia, środowisko stało się czystsze, a średnia długość życia wzrosła. Kraje zachodnie, w których to wszystko się wydarzyło, zyskały władzę i wpływy, a kultura zachodnia, kultura naukowa, rozprzestrzeniła się na całym świecie. Jednocześnie termodynamika rozpoznała stochastyczny i probabilistyczny aspekt procesów naturalnych. Okazało się, że doktryna energii i entropii rządzi światem; pierwszy składnik, energia, jest niejako deterministyczny, a drugi, entropia, sprzyja losowości. Obie tendencje konkurują ze sobą i znajdują niepewną równowagę potrzebną do stabilności i zmian.

Temperatura

Temperatura, rozumiana w początkowym okresie jako *temperament*, jest miarą odczuwania ciepła i zimna, a samo słowo pochodzi od łacińskiego słowa *tempero* – ograć, zmieszać. Słowa tego używano głównie przy mieszaniu płynów, których później nie dawało się łatwo rozdzielić, takich jak wino i woda. Dla Hipokratesa (460–370 p.n.e.), wybitnego, na wpół legendarnego greckiego lekarza, właściwe wymieszanie stanowiło o zdrowiu, nierównowaga płynów ustrojowych, czyli krwi, flegmy oraz jasnej i ciemnej żółci miała prowadzić do chorób, które skutkowały tym, że ciało stawało się gorące lub zimne, ewentualnie suche lub wilgotne.

Claudius Galenus (133–200 r. p.n.e.), znany jako Galen – filozof i jeden z najznakomitszych rzymskich lekarzy, z pochodzenia Grek – rozwinął idee Hipokratesa. Przyjmował wpływ klimatu na mieszanie się płynów ustrojowych, które określały charakter lub temperament osoby. Zgodnie z tym ciało i dusza mieszkańców zimnej i mokrej północy były dzikie i porywcze, podczas gdy mieszkańcy gorącego i suchego południa z natury byli łagodni i spokojni. I tylko w strefie mieszanej, czyli umiarkowanej, ludzie posiadli lepsze właściwości w odniesieniu do dobrego osądu i intelektu, naturalnie byli to Grecy, i być może Rzymianie. Galen mieszaninę równych ilości lodu i wrzącej wody, które uważał za najzimniejsze i najgorętsze dostępne ciała, nazwał mieszaniną neutralną, i wyznaczył cztery stopnie zimna poniżej punktu neutralnego i cztery stopnie gorąca powyżej niego. Ta

dziewięciostopniowa skala przetrwała mroczny dla nauki okres pod opieką arabskich lekarzy i pojawiła się ponownie w Europie w czasach renesansu. W 1578 roku, kiedy Johannis Hasler z Berna opublikował swoją książkę „*De logistica medica*”, przedstawił szczegółową tabelę temperatur ciała ludzi w odniesieniu do szerokości geograficznej, na której żyją. Mieszkańcy tropików byli ciepłi do czwartego stopnia, podczas gdy Eskimosi byli zimni do czwartego stopnia. Osoby między szerokościami geograficznymi 40° i 50°, gdzie mieszkał Hasler, nie były ani gorące, ani zimne; została im przypisana neutralna temperatura równa zero.

Trzeba przyznać, że pomysł ten wykazuje pewną zgodność z geografią gdyż dziewięć stopni na skali temperatury pasuje dokładnie do 90 stopni szerokości geograficznej między równikiem a biegunem. Jednak rzeczywistość była zupełnie inna: wszyscy zdrowi ludzie mają tę samą temperaturę ciała, niezależnie od tego gdzie mieszkają. Fakt ten został ustalony po wynalezieniu termometru.

PROBLEMA I. 2

Ordines ab extre- mo ad ex- tremum. Numerus numerans	Ordines a temperie media. C Numeri Numerati.	Tertiarii partium numeri a mediocri- tate. seu Numeri numerati.	Tertiarii partium numerus ab extre- mo. siue Numerus numerans.	Celestes gradus, tertijis or- dinum par- tibus con- gruentes.	Gradus celestes, tertijis or- dinis respon- dentes.
9	4	12	27	90	90
		11	26	86½	85
		10	25	83½	80
8	3	9	24	80	75
		8	23	76½	70
		7	22	73½	65
7	2	6	21	70	60
		5	20	66½	55
		4	19	63½	50
6	1	3	18	60	45
		2	17	56½	40
		1	16	53½	35
5	0	0	15	50	30
		0	14	46½	25
		0	13	43½	20
4		1	12	40	15
		2	11	36½	10
	1	3	10	33½	5
3		4	9	30	
		5	8	26½	
	2	6	7	23½	
2		7	6	20	
		8	5	16½	
	3	9	4	13½	
1		10	3	10	
		11	2	6½	
	4	12	1	3½	

C. H. 0 F. S.

Digitalisierung gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft - [DFG](#)

Diagram skali temperatur J. Haslera z *De logistica medica* z roku 1578 (C – Calidum (gorący); F – Frigidum (zimny); H – Humidum (wilgotny); S – Siccum (suchy))

Termometr został wynaleziony na początku XVII wieku. Rozwój tego przyrządu został starannie zbadany i opisany przez W. E. Knowlesa Middletona w jego książce na temat historii termometru (*W.E. Knowles Middleton: „The History of the Thermometer and its Use in Meteorology”, The Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland 1966*). Nie wiadomo kto wynalazł termometr, a sam Middleton stwierdza z zażenowaniem, że „pytania o pierwszeństwo tego wynalazku zawstydzają historyka nauki...” i wskazuje, że odpowiedzi na nie są często stronnicze, a badacze kierują się źle pojętymi interesami narodowymi. Jedno jest jednak pewne Galileo Galilei (1564–1642) kategorycznie stwierdził że jako pierwszych skonstruował i używał termometru. Jego uczeń, wenecki dyplomata Gianfrancesco Sagredo, uznał pierwszeństwo swojego mentora opisując w liście, z dnia 9 maja 1613 roku, do Galileusza swoje eksperymenty z termometrem:

„Przyrząd do pomiaru ciepła, wynaleziony przez twoją doskonałość ... [pokazał mi] różne cudowne rzeczy, jak na przykład, że zimą powietrze może być zimniejsze niż lód lub śnieg ...”

Kolejną osobliwą obserwację wody studziennej G. Sagredo przekazał Galileuszowi 7 lutego 1615 r. Okazało się, że jeśli latem przyniesiesz wodę z głębokiej studni i włożysz w nią rękę, poczujesz chłód, a jeśli zrobisz to zimą, woda będzie ciepła.

Błędne wyobrażenia wynikające z subiektywnego uczucia gorąca i zimna były powoli eliminowane w ciągu XVII wieku. Poważną przeszkodą było to, że skale na różnych termometrach nie były takie same co uniemożliwiało przekazanie obiektywnej informacji pomiędzy uczonymi. W tym czasie skala mogła równie dobrze biec w górę, jak i w dół. Middleton podaje skalę ocalałego termometru zbudowanego przez Johna Patricka około roku 1700; biegnie ona w dół wraz ze wzrostem temperatury od 90° do 0°, podtrzymując w ten sposób pozostałości dziewięciostopniowej skali Galena. Skala ta miała następujące progi:

90° ekstremalnie zimno	55° chłodne powietrze	15° duszno
85° wielki mróz	45° temperatura powietrza	5° bardzo gorąco
75° silny mróz	35° ciepłe powietrze	0° upał
65° mróz	25° gorąco	

Aby odczyty różnych termometrów stały się porównywalne należało wyznaczyć jakieś punkty stałe. Od początku pomiarów temperatury topienie lodu odgrywało pewną rolę. Proces ten obserwowano w wodzie, albo w roztworze soli z wodą, i oczywiście we wrzącej wodzie. Ale zaproponowano również alternatywne skale oparte na: temperaturze topnienia masła, temperaturze w piwnicach obserwatorium paryskiego lub też na temperaturze mierzonej pod pachą zdrowego mężczyzny. Z tych różnych podejść ocalała skala Celsjusza wykorzystująca

temperatury topniejącego lodu i wrzącej wody, których rozstaw podzielono na sto równych części. Ponieważ jednak Anders Celsius (1701–1744) chciał uniknąć liczb ujemnych, przypisał temperaturę wrzącej wody jako równą 0°C , a topnieniu lodu przypisał 100°C , przy ciśnieniu 1 atm. Jak widać on również odliczał temperaturę w dół skali. Kolejność została odwrócona po śmierci Celsjusza, i właśnie w tej odwróconej formie mamy teraz wyskalowane termometry.

Gabriel Daniel Fahrenheit (1686–1736) uznał, że trzy punkty stałe są lepsze niż dwa przy konstrukcji skali temperatury, i w związku z tym przypisał:

marznące mieszanie wody i soli morskiej (0°F),

topnieniu lodu w czystej wodzie (32°F),

temperaturze ciała człowieka (96°F).

Później nieznacznie zmienił skalę tak aby temperatura wrzenia wody wynosiła 212°F , czyli dokładnie 180 stopni powyżej temperatury topnienia lodu. Kolejna poprawka spowodowała, że normalna temperatura ciała człowieka osiągnęła $98,6^{\circ}\text{F}$, i taką przyjmuje się za normalną temperaturę zdrowego człowieka w tych krajach, w których używana jest skala Fahrenheita (np. Stany Zjednoczone Ameryki). Przelicznik pomiędzy skalami Celsjusza i Fahrenheita jest dany wyrażeniem $C = 5/9 (F - 32)$.

Pojawiło się szereg innych skalowań, tworzonych w różnych momentach historii, w różnych miejscach i przez różnych ludzi. Nierzadko w XVIII i na początku XIX wieku umieszczano rurkę termometryczną przed szeroką deską z kilkoma różnymi skalami, w skrajnych przypadkach nawet osiemnastoma. Oczywiście każda taka skala była arbitralna i subiektywna ale również użyteczna gdyby tylko można było zdecydować się na wybór jednej z nich. Szansa na stworzenie obiektywnej skali pojawiło się wraz z uświadomieniem faktu, że może istnieć najniższa temperatura, absolutne minimum. Do połowy XIX wieku dwieście lat badań eksperymentalnych nad gazami idealnymi doprowadziło do odkrycia, że ciśnienie p i objętość V gazów są liniowymi funkcjami temperatury, przyjmijmy że Celsjusza, tak że spełnione jest równanie:

$$pV = m \frac{k}{\mu} (273,15^{\circ}\text{C} + t)$$

gdzie m jest masą gazu.¹ (współczynniki k i μ oznaczają odpowiednio stałą Boltzmanna i masę molową gazu. Zgodnie z tym równaniem po obniżeniu temperatury do $t = -273,15^{\circ}\text{C}$ przy

¹ Pionierami w odkryciu tego równania byli Robert Boyle (1627–1691), Edmé Mariotte (1620–1684), Guillaume Amontons (1663–1705), Jacques Alexandre César Charles (1746–1823) i Joseph Louis Gay-Lussac. Nie wnikając w losy odkrycia należy podkreślić, że wartość 273,15 jest taka sama dla wszystkich gazów. Wartość tę ustalił Gay-Lussac, gdy zmierzył względną ekspansję objętości ogrzewając gaz o temperaturze 0°C o 1°C .

stałym p , objętość musiałaby się zmniejszyć do zera co jest niemożliwe, a dalsze chłodzenie staje się absurdalne. Początkowo odkrycie minimalnej temperatury nie wywarło większego wrażenia. Ostatecznie wszyscy byli przekonani, że gazy zamieniają się w ciecze i ciała stałe w niskich temperaturach, a ten argument nie dotyczył cieczy, a tym bardziej ciał stałych. Jednak w XIX wieku powoli uznano, że materia składa się z atomów i cząsteczek, a temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej tych cząstek. Pojęcie to pozwoliło zrozumieć minimalną temperaturę, gdyż w miarę jak obniżała się temperatura spadała jednocześnie energia kinetyczna cząstek tak gazów, cieczy jak i ciał stałych, do momentu gdy wszystkie cząstki pozostawały w spoczynku, a wtedy nie było możliwości dalszego obniżenia temperatury. Dlatego William Thomson (1824–1907) (Lord Kelvin od 1892 r.) zasugerował, w 1848 r., nazywanie najniższej temperatury *zerem absolutnym* i odliczanie temperatury od tego punktu w górę zgodnie ze stopniami Celsjusza. Ta nowa skala stała się znana jako skala absolutna lub skala Kelvina, na której topniejący lód i wrząca woda pod ciśnieniem 1 atm mają odpowiednio wartości temperatur 273,15 K i 373,15 K, gdzie K oznacza Kelvin. Powszechną praktyką stało się oznaczanie wartości temperatury w skali Kelvina przez T , a zatem:

$$T = \left(273,15 + \frac{t}{^{\circ}\text{C}} \right) \text{K}$$

Skala Kelvina została przyjęta i jest obecnie używana przez naukowców z całego świata (w obowiązującym Międzynarodowym Układzie Jednostek Miar temperaturę podaje się w kelwinach). Jednak skala uległa subtelnej zmianie od czasu jej wprowadzenia. W 1954 r. na mocy międzynarodowego porozumienia temperatury topniejącego lodu i wrzącej wody zostały zniesione jako punkty stałe. Zostały one zastąpione jednym punktem stałej $T = 273,16$ K, będącym temperaturą punktu potrójnego wody. Punkt potrójny wody występuje gdy lód, płynna woda i para wodna współistnieją ze sobą; ciśnienie w tym punkcie wynosi $p_{tr} = 611,73$ Pa, a temperatura wynosi $t_{tr} = 0,01^{\circ}\text{C}$ w skali Celsjusza. Współcześnie stopień na skali temperatury definiuje się, wybierając 1 K jako $T_{tr}/273,16$. Ten krok jednostkowy w skali Kelvina został uzgodniony na szczepku międzynarodowym w 1954 r. w taki sposób aby odpowiadał 1°C . 13 Międzynarodowa Konferencja Miar i Wag odbywająca się na przełomie 1967/68 roku zlikwidowała również symbol „°” na oznaczanie stopnia temperatury. Od tamtej pory temperaturę podaje się w kelwinach (K), a nie w stopniach kelwina „° K”. Uzyskane

Wartość 273,15 jest współczesna; w rzeczywistości jest to $273,15 \pm 0,02$. Gay-Lussac i inni określili tę wartość z błędem do 5%. Współczynnik k/μ jest również współczesny. k jest stałą Boltzmanna, a μ jest masą cząsteczkową. Obie te wartości nie mają znaczenia w obecnym kontekście.

laboratoryjnie najniższe i najwyższe temperatury rozciągają się od 0,0000000001 K do około 4 bilionów K.

Pierwsi badacze nie widzieli potrzeby definiowania temperatury. Wiedzieli lub myśleli, że wiedzą, jaka jest temperatura, kiedy włożyli termometr do studni lub pod pachę zdrowego mężczyzny. Nie zdawali sobie sprawy z domniemanego założenia, lub uważali to za nieistotne lub oczywiste, że temperatura substancji termometrycznej, gazu, rtęci lub alkoholu, była równa temperaturze mierzonego obiektu. Istotną właściwością temperatury jest to, że jej pole jest ciągłe na powierzchni termometru, a stąd temperatura jest mierzalna. Jest to tak zwana zerową zasadą termodynamiki ponieważ do czasu gdy zdano sobie sprawę z potrzeby zdefiniowania temperatury, pierwsze i drugie prawo były już mocno osadzone w naukowej świadomości.

Energia

Słowo energia jest terminem technicznym wymyślonym przez Thomasa Younga (1773–1829) w 1807 r. Jego źródłem jest greckie słowo *ενεργεια*, które oznacza skuteczność lub siłę skuteczną. Young użył go jako wygodnego skrótu dla sumy energii kinetycznej i grawitacyjnej energii potencjalnej masy oraz energii sprężyny, do której masa może być przyczepiona. Ta suma jest zachowana w prawach Newtona i w prawie elastyczności Hooke'a, chociaż wkłady poszczególnych elementów mogą się zmieniać. Pojęcie energii nie zostało w pełni zaakceptowane aż do drugiej połowy XIX wieku, kiedy ekstrapolowano ją od mechaniki w celu uwzględnienia wewnętrznej energii termodynamicznej i energii elektromagnetycznej. Pierwsza zasada termodynamiki mówi, że zachowana jest całkowita suma poszczególnych typów energii: suma energii mechanicznych, termodynamicznych, elektromagnetycznych i jądrowych. Przejdziemy do opisanie trudnych narodzin tego pomysłu. Ostatecznie - na początku XX wieku - energia została uznana za odpowiadającą masie zgodnie ze wzorem Einsteina $E = mc^2$, gdzie c jest prędkością światła.

Teoria kaloryczna

Na wczesnym etapie termodynamiki nikt nie mówił o energii; było albo ciepło albo siła, i nikt tak naprawdę nie wiedział, czym było to ciepło. Francis Bacon (1561–1626) wspomina o cieple w swojej książce „*Novum Organum*” i, zgodnie ze swoim przekonaniem, że prawa nauki powinny być zebrane na podstawie szeregu konkretnych obserwacji, zestawia źródła ciepła, takie jak płomień, błyskawica, lato, wilgoć i aromatyczne zioła, które

wytwarzają uczucie ciepła przy trawieniu. Nieco później Pierre Gassendi (1592–1655), przekonany atomista, pojmował ciepło i zimno jako odrębne gatunki materii. Atomy zimna uważał za czworościenne, a kiedy przenikały do cieczy, ciecz ta się zestalała się w jakiś bliżej nieokreślony sposób. Istotny krok na drodze do poznania natury ciepła zrobił Joseph Black (1728–1799). Delikatnie ogrzewając stopił lód i zauważył, że temperatura w trakcie topnienia nie ulegała zmianie. W ten sposób rozróżnił ilość ciepła i jego intensywność, którą mierzono pod postacią temperatury. Natomiast ilość ciepła pochłoniętą przez lód w procesie topnienia nazwał ciepłem utajonym, który to termin przetrwał do dziś.

Następny krok, niestety w złym kierunku, uczynił Antoine Laurenta Lavoisier (1743–1794), wybitny chemik XVIII wieku, nazywany ojcem nowoczesnej chemii. Nalegał na dokładne pomiary i dlatego panuje przekonanie, że zrobił dla chemii to, co Galileusz uczynił dla fizyki półtora wieku wcześniej. Prawdziwa natura ciepła była jednak poza zasięgiem wyobraźni Lavoisiera dlatego wymienił ciepło, wraz ze światłem, wśród żywiołów, uważając je za płyn, który nazwał kalorycznym. Idea kaloryczności jako substancji pokutowała w umysłach chemików przez pół wieku. Benjamin Thompson, późniejszy hrabia von Rumford, jako pierwszy poważnie zakwestionował teorię kaloryczną. Thompson urodził się w Woburn w stanie Massachusetts, podobnie jak Benjamin Franklin (1706–1790) inny znany amerykański naukowiec z XVIII wieku; ich miejsca urodzenia są oddalone od siebie tylko o dwie mile. Obaj, choć naukowcy, wyznawali odmienne poglądy polityczne. Thompson poparł Brytyjczyków w wojnie o niepodległość, a nawet prowadził pułk lojalistyczny – *A Tory regiment* amerykańskich patriotów. Po zdobyciu przez kolonię niepodległości, Thompson opuścił Amerykę i dzięki swojej inteligencji i urzekającej postawie stał się człowiekiem światowym, mile widzianym w kręgach naukowych. Udowodnił, że jest wynalazcą wszystkiego co wymagało wynalezienia: nowoczesnej kuchni – z umywalką, górnymi szafkami i miejscem na śmieci, czajnika do zaparzania kawy i palenisk do kominów. Był także utalentowanym organizatorem zajmując się między innymi: dystrybucją taniej, odżywczej i sycącej zupy – zupy Rumforda – dla biednych mieszkańców Monachium, przesadzaniem w pełni dojrzałych drzew do angielskiego ogrodu elektora Bawarii, tworzeniem fabryki mundurów wojskowych obsadzonej przez żebraków z ulic Monachium.

Wdzięczny elektor nadał mu tytuł szlachecki hrabiego von Rumford. Rumford było miastem w stanie Massachusetts, w którym mieszkał Thompson; później przemianowane na Concord. Nie trzeba dodawać, że elektor nie znał ani Rumford, ani Concord. W rzeczywistości nie można oprzeć się wrażeniu, że obaj, elektor i Thompson, mogli się razem dobrze bawić: elektor, który nie miał żadnej jurysdykcji nad hrabstwem Rumford i

Thompson, –nowy Graf von Rumford – który nie mógł pokazać się w tym mieście nie ryzykując nurzania w smole i pierzu a na koniec linczu.

Hrabia Rumford został odpowiedzialny za produkcję luf armatnich na potrzeby wojsk elektora. Zauważył, że tępe wiertła uwalniały więcej kalorii niż te o ostrych krawędziach. Pozwalając tępeму wiertłu pracować przez pewien czas, mógł wyzwolić więcej kalorii niż było to potrzebne do stopienia całej lufy. Tak więc doszedł do jedyne go możliwego wniosku, że teoria kaloryczna była błędna, i że

„... nie sposób myśleć, że ciepło rozgrzewające lufę armatnią jest czymś innym niż ciepło dostarczane do metalu poprzez tarcie; ciepło jest *ruchem*”.

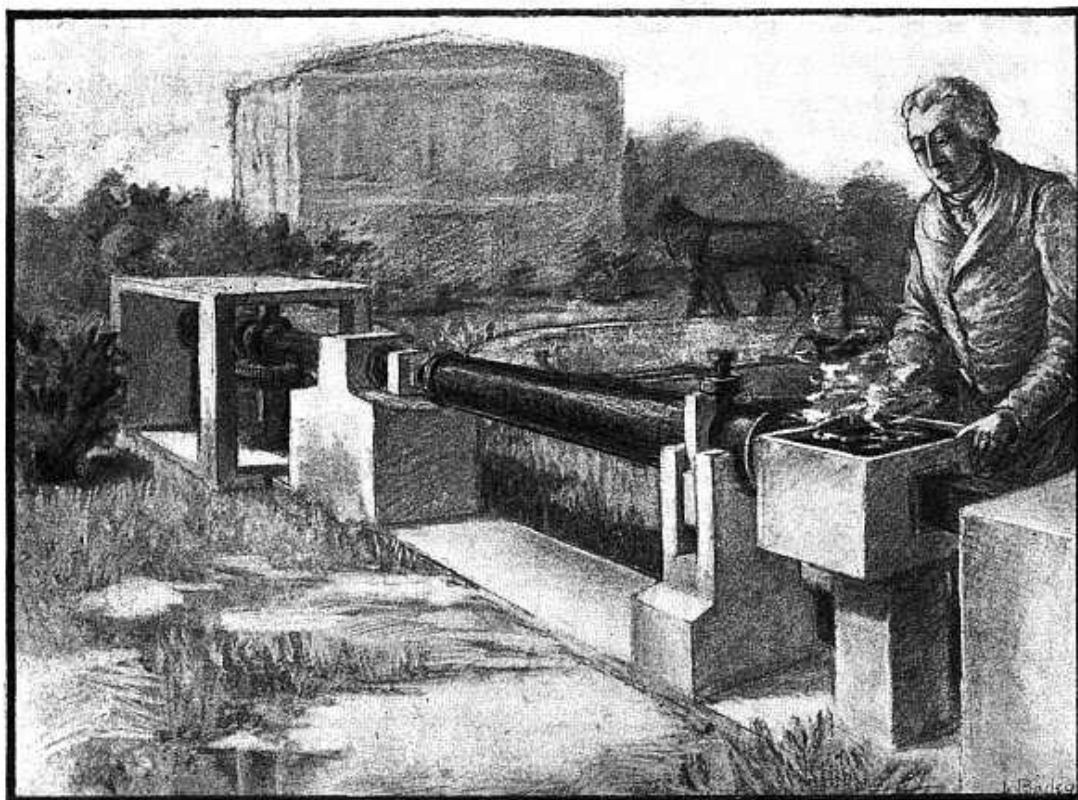


FIG. 20—COUNT RUMFORD'S EXPERIMENT WITH THE CANNON, MAKING WATER BOIL WITHOUT FIRE

Obraz z Elmer Ellsworth Burns *The Story of Great Inventions*, 1910

Nawet pięćdziesiąt lat później Julius Mayer nie potrafił jaśniej wyrazić pierwszego prawa termodynamiki niż ogłaszając, że „ruch jest zamieniany na ciepło”, chociaż nie posunął się do stwierdzenia, że ciepło jest ruchem. Rumford podjął próbę określenia czegoś, co później nazwano mechanicznym odpowiednikiem ciepła. Wiertło, które obserwował było napędzane przez dwa konie obracające kołowrót, a Rumford zauważa, że podgrzewanie lufy

przez wiertło „równa się dziewięciu dużym świecom woskowym”. Później postarał się być bardziej konkretny stwierdzając, że „całkowita masa wody z lodem, którą można podgrzać do 180° F w ciągu 2 godzin i 30 minut, wyniosła 26,58 funtów”. J. Joule pięćdziesiąt lat później wykorzystał ten pomiar do obliczenia ekwiwalentu ciepła Rumforda i oszacowaniu go na 1034 funtów na stopę.² Do obliczeń J. Joule przyjął wielkość jednego konia mechanicznego mocy określoną przez J. Watta na 33000 funtów na stopę na minutę. Nie sposób jednoznacznie powiedzieć czy Rumford zastanawiał się nad zasadą zachowania energii, ale dostrzegał obecność jej ekwiwalentów w różnych materiałach.

Hrabia Rumford z Bawarii udał się do Anglii, gdzie został przyjęty w poczet członków Royal Society. Został jednym z założycieli Royal Institution, do którego zaangażował Thomasa Younga i Humphry Davy'ego jako wykładowców, którzy w swoim czasie stali się wybitnymi naukowcami. Wspólnie z Davy'em Rumford kontynuował eksperymenty dotyczące ciepła: ważył wodę przed i po zamrożeniu stwierdzając, że ciężar się nie zmienia chociaż w tym procesie następuje oddanie ciepła. Doszedł do wniosku, że kaloryczność, jeśli istnieje, jest nieważka. Ta obserwacja powinna była zdyskwalifikować pojęcie kaloryczności ale tak się nie stało przez kolejne 40 lat. Poglądy Rumforda na naturę ciepła zostały w dużej mierze zignorowane, a kaloryczna teoria ciepła panowała aż do lat 40. XIX wieku. W tym czasie jednak, w okresie krótszym niż dekada, trzech uczeni, niezależnie od siebie, stworzyli pierwszą zasadę termodynamiki. Zasadniczo polegało to na rozpoznaniu, że masa znajdująca się na pewnej wysokości i posiadająca grawitacyjną energię potencjalną lub energia kinetyczna poruszającej się masy może zostać przekształcona w ciepło gdy masa uderza w ziemię. Trzej mężczyźni, którzy zdali sobie z tego sprawę w latach 40. XIX wieku, to R. Mayer, J. Joule i H. Helmholtz. Wszystkim trzem z nich przypisuje się to odkrycie. I chociaż wszyscy trzech poświęcili część swoich prac na dyskusję o nieważkości kalorii, a właściwie na jej obalenie, jasnym stało się, że teoria ta jest błędna. R. Mayer wyraził to posługując się kwiecistym stylem: „Ogłosmy wielką prawdę. Nie ma niematerialnych materiałów.”

Robert Julius Mayer (1814–1878) był pierwszym z tej grupy uczonych i poszedł dalej niż którykolwiek z konkurentów, ponieważ uważał, że ogólnie energia jest zachowywana. Urodził się i mieszkał przez większość swojego życia w Heilbronn, mieście w ówczesnym królestwie Wirtembergii, jednym z kilkunastu niezależnych państw w ramach luźnej federacji niemieckiej, której władcy zabraniali wszelkiej działalności na rzecz promowania jedności Niemiec. Jednakże jedności tej głośno domagali się idealistyczni studenci zrzeszeni

² Oznacza to, że ciężar jednego funta upuszczony z wysokości 1034 stóp powinien podgrzać funt wody o 1° F.

w bractwach, które z tego powodu zostały uznane za nielegalne. Ale w Tybindze, gdzie Mayer studiował medycynę, on wraz z kilkoma przyjaciółmi założyli nowe bractwo, co skończyło się aresztowaniem, i wydaleniem z uniwersytetu na jeden rok. Ten przymusowy rok bezczynności Mayer wykorzystał na studia medyczne w Monachium i Paryżu, a następnie zatrudnił się jako lekarz okrętowy w podróży na Jawę. W trakcie rejsu miał dużo wolnego czasu gdyż jak sam stwierdził „ludzie na pełnym morzu są zdrowi”. Podróż pozwoliła mu zaznajomić się z dwoma ważnymi zjawiskami, które wymienia w swoich dziennikach:

- a) nawigator powiedział mu, że podczas burzy woda oceanu staje się cieplejsza
- b) podczas krwawienia pacjentów zauważył, że w tropikach krew żylna ma podobny kolor do krwi tętniczej.

Pierwsza obserwacja może być interpretowana w ten sposób, że ruch fal przekształca się w ciepło, a druga wydaje się sugerować, że odtlenianie krwi jest wolniejsze, gdy organizm wytwarza mniej ciepła koniecznego do utrzymania naturalnej temperatury ciała. Zrozumienie znaczenia tych zjawisk dotarło do Mayera kiedy jego statek stał na kotwicy u wybrzeży Surabaja, zabierając na pokład partię cukru. Odtąd stał się człowiekiem fanatycznie starającym się głosić swoją prawdę. Zaraz po powrocie z Javy opublikował artykuł: „*Über die quantitative and qualitative Bestimmung der Kräfte*”. Tekst był pozbawiony jakichkolwiek danych ilościowych, a ponadto było on napisany w sposób krańcowo niejasny. Niezrozumiała treść w pomieszany języku matematyczno-geometrycznym nie przemawiała do nikogo. Jedynym istotnym punktem tego artykułu jest zdanie „ruch zamienia się w ciepło”, co Rumford stwierdził 40 lat wcześniej. Artykuł kończy się jednym z hiperbolicznych stwierdzeń, które są tak typowe dla stylu Mayera: „W gwiazdach nierozwiązywalne zadanie wyjaśnienia ciągłego tworzenia siły, tj. różnicowanie 0 na $MC - MC$, jest rozwiązane przez naturę; owocem tego jest najwspanialszy fenomenem świata materialnego, wiecznego źródła światła”. Tekst kończą słowa „*Fortsetzung folgt*”, czyli ciąg dalszy nastąpi.

J. Ch. Poggendorff, założyciel „*Annalen der Physik and Chemie*”, do którego Mayer wysłał tekst 16 czerwca 1841 r., potraktował nadesłany artykuł z dużą rezerwą. Pomimo kilku listów od Mayera, pierwszy już z 3 lipca 1841 r., Poggendorff nigdy nie potwierdził odbioru ani nie opublikował jego artykułu. Wydaje się prawdopodobnym, że postrzegał Mayera jako dziwnego lekarza z Heilbronn wykazującego nieodwzajemnioną miłość do fizyki. Mayer rozpoczął praktykę w Heilbronn, a w maju 1841 r. został mianowany chirurgiem miejskim, co zapewniło mu stałą pensję w wysokości 150 florenów. Później został *Stadtarzt*, z tą samą pensją, i w tym charakterze musiał leczyć bezpłatnie biedotę, pracowników oddziałów więziennych i nocnych stróżów zatrudnianych przez miasto. Jego głównym problemem na

gruncie fizyki było to, że nie znał mechaniki. Kilku prywatnych lekcji udzielił mu jego przyjaciel Carl Baur, który był profesorem matematyki w liceum technicznym w Stuttgarcie, ale Mayer nigdy nie dowiedział się, że grawitacyjna energia potencjalna mgh masy m znajdującej się na wysokości h jest przekształcana w energię kinetyczną $mV^2/2$ podczas spadku masy z prędkością V ; czynnik $\frac{1}{2}$ pozostawał dla niego tajemnicą. Nigdy nie używał słowa energia w powyższym znaczeniu: grawitacyjna energia potencjalna była dla niego *siłą spadającą*, a energia kinetyczna była *siłą życiową*. Zdawał sobie sprawę, że ten ruch lub siła życiowa ruchu może zostać przekształcona w ciepło, a nawet opracował rozsądną jego wartość: mechaniczny odpowiednik ciepła:

$$1^\circ \text{ ciepła} = 1 \text{ gram na wysokości } \left\{ \begin{array}{c} 365 \text{ m} \\ 1130 \text{ stóp paryskich} \end{array} \right\}$$

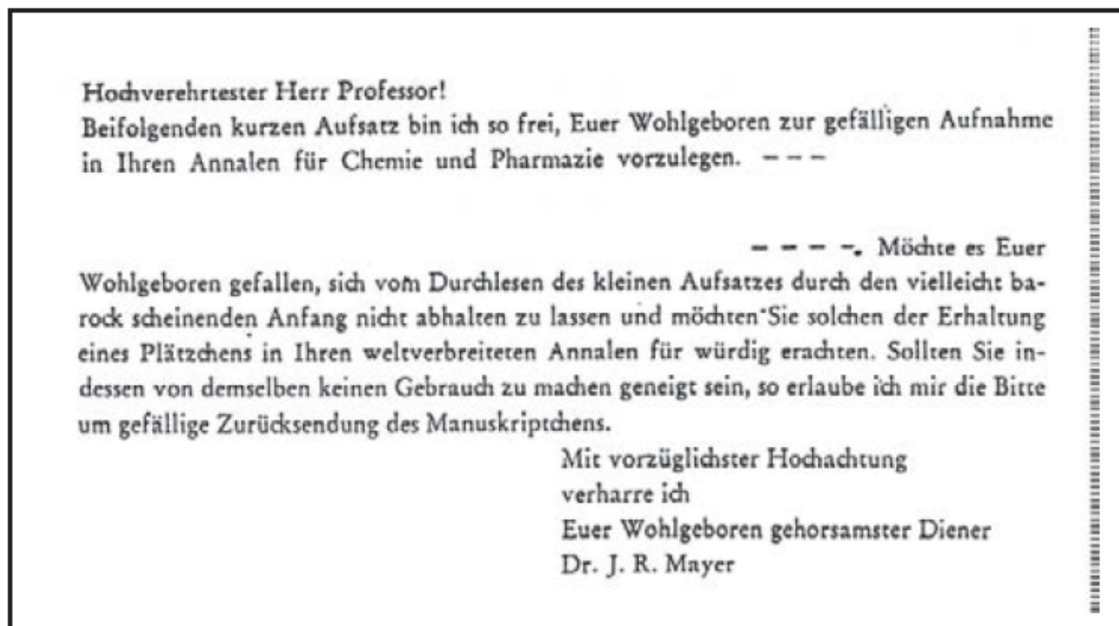
Obliczenia mechanicznego odpowiednika ciepła Mayer dokonał w następujący sposób. Wiedział, że wartość ciepła właściwego powietrza wynosi 0,267 cal/g·K przy stałym ciśnieniu lub 0,267/1,421 cal/g·K w stałej objętości, w związku z czym podniesienie temperatury 1 cm³ powietrza o gęstości 1,3·10⁻³ g/cm³ o 1° C wymaga 0,347·10⁻³ kalorii przy stałym ciśnieniu lub 0,244·10⁻³ kalorii przy stałej objętości (przy stałym ciśnieniu wzrost temperatury powoduje wzrost objętości). Różnica tych wartości, 1,03·10⁻⁴, kalorii odpowiada wysokości 76 cm słupa rtęci o masie 1033 g, która wywiera ciśnienie 1 atmosfery. Wiedząc, że zgodnie z prawem Boyle'a–Mariotte'a (równanie stanu gazu doskonałego) wzrost temperatury o 1° C odpowiada zmianie wysokości słupa rtęci o 1/274, wystarczy ułożyć prostą proporcję:

1033 g przy zmianie o 1/274 cm odpowiada 1,03·10⁻⁴ kalorii

1 g przy zmianie o h (niewiadoma wysokość) odpowiada 1 kalorii

skąd łatwo policzyć, że wartość h wynosi 365 metrów. Mayer mógł więc zapisać, że 1° ciepła równa się 1g na wysokości 365 metrów. Należy pamiętać, że Mayer sam nie wykonywał żadnych pomiarów. Wartości ciepła właściwego zaczerpnął z pomiarów wykonanych i opublikowanych przez francuskich chemików, których cytuje jako Delaroche i Bérard (chodzi o François-Étienne de La Roche i Jacques Etienne Bérard), a stosunek ciepła właściwych zaczerpnął z pracy Pierre Louisa Dulonga. Wartości wzięte do obliczeń były obarczone sporym błędem przez co uzyskana wartość mechanicznego odpowiednika ciepła była za niska. Podsumowując Mayer stwierdził, że upadek 1g z wysokości około 365 m odpowiada podgrzaniu tej samej masy wody od 0° C do 1° C. Później, odnosząc się do bardziej dokładnych pomiarów Joule'a, zmienił tę wysokość na 425 m lub 1308 stóp paryskich.

Poprzednia wartość, ale nie sposób jej obliczenia, jest zawarta w drugim artykule Mayera, który w również nie jest napisany jaśniejszym stylem niż pierwszy. Ten artykuł pozwolił Mayerowi objąć palmę pierwszeństwa w momencie gdy Justus von Liebig (1803–1873) opublikował go w swoim „*Annalen der Chemie und Pharmacie*”. Mayer nie dał Liebigowi praktycznie żadnego wyboru przy podejmowaniu decyzji o druku a to za sprawą listu przewodniego, którego treść stanowi swoisty wzorec sposobu w jaki należy kontaktować się z redaktorami naczelnymi czasopism naukowych.



Wycinek listu R. J. Mayera do J. Liebiga

W artykule zawarty jest szczególny rodzaj rozumowania, w którym Mayer zamiast postulować przekształcenie ruchu w ciepło, co uwiarygodniłoby treść, próbuje udowodnić swoje odkrycie na podstawie pewnego twierdzenia o logicznej przyczynie, czy też na podstawie aksjomatu *causa aequat effectum* (przyczyna równa się skutkowi). Przy innej okazji zachowanie energii, siły w rozumieniu Mayera, podsumował zwrotem *Ex nihilo zero. Zero fit ad nihilum*.

List pełen wzniosłych słów nobilitujących J. Liebiga pisany przez uniżonego sługę wynikał z faktu, że Mayer był praktycznie pozbawiony kontaktów ze środowiskiem naukowym. Od czasu do czasu szukał porady u profesorów fizyki, ci żądali poparcia teorii eksperymentami, a w jednym przypadku odesłano go informując, że obszar nauki jest już tak duży, że dalsze jego poszerzenie jest niepożądane. Pozostało mu prowadzenie monologów naukowych skierowanych do rodziny i kilku przyjaciół, którzy niewiele z tego rozumieli i

podejrzewali, że ich mąż i przyjaciel jest bardziej niż trochę szalony. Sytuacja stała się jeszcze gorsza gdy jego odkrycie zostało zignorowane przez Joule'a i Helmholtza oraz przez dr Otto Seyffera, który wyśmiewał idee Mayera w artykułach zamieszczanych w prasie codziennej. Dwoje jego dzieci zmarło, a Mayer, w trakcie rewolucji 1848/49 został uznany za szpiega przez republikańskich radykałów, którzy na krótko zdobyli przewagę w niektórych częściach Wirtembergii. W 1850 r. wszystko to doprowadziło do próby samobójczej, podczas której Mayer wyskoczył z trzeciego piętra swojego domu na podwórze znajdujące się 9 metrów niżej. Przeżył, ale został kaleką. Krewni postarali się o pomoc psychiatry, przyjaciela rodziny, który będąc młodym człowiekiem widzącym okazję do zarobienia przetrzymywał Mayera w zamknięciu związanego w kaftan bezpieczeństwa. Po 13 miesiącach udało mu się zbiec z zakładu psychiatrycznego i dotrzeć do domu w samej koszuli nocnej. Po tych przeżyciach choroba nasiliła się, inni pacjenci unikali kontaktów z nim, a ulicznicy pamiętając jego powrót do domu nie szczędzili mu żartów.

Jednak powyższe uwagi krytyczne na temat prac Mayera nie powinny sugerować, że był on tylko oryginałem. Gdyby nie wewnętrzny przymus stosowania bardzo skrótowych wypowiedzi, oraz gdyby nie próby stosowania matematyki, której nie rozumiał, jego teksty byłyby dobrze napisanymi rozprawami naukowymi. Styl jego „*Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel*”, opublikowanego w 1845 r. jest charakterystyczny dla niego, ale wywód został przedstawiony w sposób jasny. Wśród tematów, które Mayer podejmuje w tym obszernym tekście, wymienimy kilka aby pokazać jego zakres:

- przekracza dokonania Carnota i Clapeyrona i toruje drogę Clausiusowi, gdy pisze o silniku cieplnym i nadmienia „... *ciepło pochłaniane przez parę jest zawsze większe niż ciepło uwalniane podczas kondensacji. Różnica jest pracą, którą można wykorzystać.*”

- wyjaśnia szczegółowo, jak obliczył mechaniczny odpowiednik ciepła. Wywód zamieszczony w artykule z 1842 r. był zbyt powierzchowny przez co trudno go było zrozumieć i docenić jego wagę. W tym kontekście wspomina o doświadczeniach Rumforda.

- donosi, że lufa armatnia, z której zostaje wystrzelona kula, staje się mniej gorąca niż wtedy, gdy sam proch zostanie spalony w lufie. Mayer pisze, że fakt ten jest powszechnie znany. W każdym razie, obserwacja ma sens gdyż część energii chemicznej prochu jest przekształcana w energię kinetyczną kuli. W przeciwnym razie cały proces spalania prochu generuje ciepło.

- Mayer ekstrapoluje tę obserwację do metabolizmu u zwierząt i ludzi. Ciepło uwalniane przez chemiczny proces trawienia lub wewnętrzne spalanie żywności może

częściowo zostać przekształcone w pracę, jak mówi, po czym ciało staje się zimniejsze. Aby wesprzeć ten pomysł, przytacza spostrzeżenie opublikowane w „*Journal de Chimie médicale, VIII Année, Février*”, gdzie autor, człowiek o imieniu Douville, zmierzył temperaturę:

Czarnoskórego rozleniwionego i nieaktywnego w kabinie 37° C

ditto ditto na słońcu 40,20° C

ditto aktywnego na słońcu 39,75° C

– kontynuując pisze, że człowiek, który piłuje drewno, ma niższą temperaturę ramienia, którym porusza piłą. Również kowal, który rozgrzewa kawałek żelaza do czerwonego żaru trzema uderzeniami, będzie miał chłodniejszą rękę dzierżącą młot. Pisze, że zauważył iż będące w ruchu części ciała mniej się pocą podczas ciągłej ciężkiej pracy niż nieaktywne. Na poparcie tego spostrzeżenia cytuje biblię pisząc, że Bóg mówi do Adama: W pocie czoła będziesz jadł chleb. Mayer wydaje się sądzić, że Adam będzie odtąd pracował rękami i stopami, które zatem pocą się mniej niż głowa, która jest znacznie mniej zaangażowana w pozyskiwanie pokarmu.

– w tym samym tekście zdecydowanie przeciwstawia się *vis viva*, hipotetycznej sile postulowanej przez ówczesnych fizjologów, nawet Liebiga, do wyjaśnienia procesów organicznych, postuluje raczej odłożenie takich rozważań na bok jako niemożliwych do wyjaśnienia.

– ciepłotę Ziemi, związaną z ciepłymi źródłami i wulkanami, wyjaśnia jako ekwiwalent energii kinetycznej, z którą masy składowe zderzyły się ze sobą w czasie powstawania ziemi. W sposób przybliżony szacuje, że pierwotna temperatura wynosiła 27600° C, co wystarcza, aby ziemia była ciekła lub gazowa.

Można kontynuować listę myśli Mayera na temat mechaniki, astronomii, biologii i fizjologii o dziesiątki innych przedmiotów. Może nie wszystkie są poprawne, ale wszystkie są oryginalne; jak teoria ciepła Ziemi lub gdy myśli, że energia słoneczna pochodzi z meteorów, które spadają na słońce. Czasami kapituluje, jak wtedy gdy zastanawia się dlaczego planety mają orbity raczej mało ekscentryczne. Podejrzewa, że można to wytłumaczyć jego ideą przekształcania ruchu w ciepło, ale nie może tego udowodnić. Obliczenia sił pływowych znacznie przekraczały jego zdolności matematyczne.

Większość tekstu z 1845 roku została napisana w sposób rzeczowy, ale na samym końcu skłonność Mayera do hiperboli znów daje znać o sobie. Praca kończy się zdaniem: „... czy zjawiska życia można porównać do cudownej muzyki pełnej melodyjnych dźwięków i wzruszających dysonansów; tylko w koncercie wszystkich instrumentów leży harmonia i tylko w harmonii leży życie.”

Mimo wszystko Mayer nigdy nie stwierdził, jaka jest natura ciepła. W swoim tekście „*Bemerkungen über das mechanische Equivalent der Wärme*” z 1851 r. stwierdza, że „... związek między ciepłem a ruchem jest bardziej zależny od ilości niż od jakości” i wykazuje tendencję do zakładania, że „... ruch musi ulec zatrzymaniu, aby stać się ciepłem”. Tutaj się mylił ale jednocześnie mógł poznać naturę ciepła, gdyż początki mechanicznej teorii ciepła zostały już opracowane przez J. Clerka Maxwella. Zgodnie z tą teorią energia kinetyczna ruchu ciała jest rozdzielana między atomy w momencie gdy wydaje się, że energia ta zanika, a zatem ciepło jest tym w jaki sposób odczuwany ten rozkład energii ruchu. H. Helmholtz, do którego Mayer ma pretensje o to, że nie docenił należycie jego prac, doskonale wyjaśnia związek między ciepłem a ruchem atomowym. Do tego czasu Mayer zaprzestał dalszego rozwijania swoich idei, ale, jak na ironię, zyskał uznanie po tym jak zaprzestał zajmować się nauką. John Tyndall (1820–1893), doskonały fizyk i bardzo płodny autor, stanął po jego stronie w sporze między nim a J. Joulem o priorytet odkrycia mechanicznego odpowiednika ciepła, i ostatecznie to Mayer otrzymał medal Copley’a od Royal Society of London. W 1858 r. J. Liebig nazwał Mayera ojcem największego odkrycia stulecia, a w 1859 r. Mayer otrzymał doktorat honoris causa na swojej macierzystej uczelni w Tybindze. Izba handlowa w Heilbronn wybrała Mayera na honorowego członka, a król Wirtembergii „... którego domeną jest nagradzanie wielkich osiągnięć”, uczynił Mayera rycerzem zakonu wirtemberskiej korony. Mayer mógł teraz nazywać się „von Mayer”. Osoba J. R. Mayera jest w znacznej mierze zapomniana, ale nie w rodzinnym mieście Heilbronn gdzie pamięć o nim pielęgnują, od 1892 roku, władze miejskie, a odlana w spżżu statua jest wystawiona w centralnym punkcie miasta. Na pomniku znajduje się inskrypcja:

Wo Bewegung entsteht, Wärme vergeht

Wo Bewegung verschwindet, Wärme sich findet

Es bleiben erhalten des Weltalls Gewalten

Die Form nur verweht, das Wesen besteht

Co można przetłumaczyć jako:

Tam, gdzie występuje ruch, ciepło ulega rozproszeniu

Tam, gdzie ruch znika, pojawia się ciepło

Zachowana jest potęga wszechświata

Forma się rozwiewa, istota trwa nieprzerwanie.

James Prescott Joule (1818-1889)

Joule był synem bogatego piwowara, który był wystarczająco tolerancyjny wobec naukowych zainteresowań swojego syna aby wyposażyć go w domowe laboratorium. Odkrył nagrzewanie się przewodnika przez który płynie prąd elektryczny oraz określił, że ciepło to jest proporcjonalne do kwadratu natężenia prądu. W trakcie tych badań wpadł na pomysł, że może istnieć związek między nagrzewaniem się przewodnika przez który płynie prąd a mocą mechaniczną potrzebną do obracania generatora. Tę mechaniczną wartość ciepła wyraził słowami:

„Ilość ciepła, która jest w stanie podnieść [temperaturę] jednego funta wody o 1 stopień w skali Fahrenheita, jest równa i może być przekształcona w siłę mechaniczną, która jest zdolna podnieść 838 funtów do wysokości 1 stopy.”

Teksty Joule’a są pełne tabel ze starannie zapisanymi obserwacjami. Dokładnie opisuje swoje eksperymenty, omawia możliwe źródła błędu eksperymentu i próbuje zrekompensować szacowane straty. W tym sensie jego praca ustanowiła standardy, choć do dziś pomiary termiczne, a zwłaszcza kaloryczne, są niezwykle trudne, czasochłonne i obarczone błędami.



Aparatura jaką posługiwał się Joule w swoich badaniach z roku 1845. (Science Museum, Londyn)

Rzeczywiście, w późniejszych eksperymentach, opisanych w artykule „*On the temperature changes by expansion and compression of air*”, Joule otrzymuje wartości 820, 814, 795 i 760 zamiast 838 funtów cytowanych w jego artykule z 1843 r.; inne wartości uzyskał na podstawie kolejnych eksperymentów, tak że w 1845 r. zaproponował średnią wartość 817 funtów jako najbardziej prawdopodobną. W liście do redakcji *Philosophical Transactions* pisze:

„Każdy z czytelników, który ma szczęście mieszkać w romantycznych rejonach Walii lub Szkocji, może bez wątpienia potwierdzić moje eksperymenty jeśli zmierzy temperaturę wodospadu na górze i na dole. Jeśli moje wyniki są prawidłowe, spadek wody musi wytworzyć ciepło 1° dla różnicy wysokości 817 stóp; dlatego temperatura Niagary wzrośnie o $1/5$ stopnia w wyniku spadku o 160 stóp.”

I Asimov w „*Biographical Encyclopedia of Science and Technology*” pisze, że Joule faktycznie przeprowadził taki eksperyment podczas swojego miesiąca miodowego kiedy on i jego żona odwiedzili malowniczy wodospad Niagara. W 1850 roku, po wielu eksperymentach, Joule oszacował średnią wartość mechanicznego odpowiednika ciepła na 772 funty, co jest bardzo dobrą wartością. Znał pracę Rumforda i próbował obliczyć mechaniczny równoważnik ciepła na podstawie obserwacji Rumforda. Uzyskany wynik okazał się zbyt wysoki, 1034 funtów na stopę, ale był wystarczająco blisko spektrum wartości uzyskiwanych przez Joule'a, tak że mógł stwierdzić, że wynik Rumforda satysfakcjonująco potwierdza jego wnioski. W postscriptum do swoje artykułu pisze iż zauważył, że woda przepychana przez wąskie rurki ulega nagrzewaniu, co pozwoliło mu na określenie jeszcze jednej wartości równej 770 funtów na stopę. Jednocześnie wyraża swoją wiarę w zachowanie energii, pisząc: „Jestem przekonany, że potężne siły natury są niezniszczalne dzięki mocy Stwórcy: FIAT!” Ponieważ zasada zachowania energii jest założeniem, z pewnością dobrze udokumentowanym, ale nadal założeniem, Joule podobnie jak Mayer, uważa, że musi udowodnić to prawo. A ponieważ nie może tego zrobić, tworzy dość dziwne sformułowania: „*Możemy z góry założyć, że całkowite zniszczenie siły jest niemożliwe, ponieważ jest oczywiście absurdalne, że właściwości, którymi Bóg obdarzył materię, mogą zostać zniszczone.*”

Pamiętamy, że Mayer dostosował określoną przez siebie wartość mechanicznego równoważnika ciepła do wyników uzyskanych przez Joule'a otrzymując, że 1° ciepła odpowiada 1 gramowi substancji na wysokości 425 metrów lub 1308 stóp paryskich. Zgodnie z obecnie obowiązującym systemem miar 1 kaloria jest równa 4,18 dżuli. Dżul jest jednostką energii równą $1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$. W rzeczywistości gdy wprowadzono układ SI kalorie również

zostały wyrzucone z układu, a wszystkie rodzaje energii, mechaniczne, termiczne, elektryczne, magnetyczne czy jądrowe mierzy się w dżulach.

Pierwsze prawo termodynamiki, prawo zachowania energii, było największym odkryciem XIX wieku. A jak zostało odebrane? Widzieliśmy już jak Mayer musiał się upokarzać, żeby jego artykuł został zaakceptowany do publikacji, a Joule nie radził sobie lepiej. Asimov pisze:

„Jego oryginalne doniesienie o odkryciu [Joule'a] zostało odrzucone przez kilka czasopism naukowych, a także przez Royal Society, a on sam został zmuszony do zaprezentowania go w formie wykładu dla publiczności w Manchesterze, a następnie opublikowania go przez niezainteresowanego tematem redaktora gazety w Manchesterze (Manchester Courier z dnia 5 i 12 maja) dla której brat Joule'a pracował jako krytyk muzyczny.”

Szczęśliwym trafem młody, dobrze zapowiadający się naukowiec, William Thomson, późniejszy Lord Kelvin (1824–1907), usłyszał wykład Joule'a i docenił jakość jego badań, które potem skutecznie wspierał. W odpowiednim czasie obaj mężczyźni zostali przyjaciółmi i współpracownikami. Udoskonalając swoje metody Joule był w stanie dokładnie zmierzyć zmiany temperatury z dokładnością do $0,005^{\circ}$ F, a dwaj naukowcy, Joule i Kelvin, zastosowali tak dokładne pomiary do wykazania, że temperatura nieznacznie spada gdy gaz ulega rozprężeniu. Zjawisko to nosi nazwę efektu Joule'a–Thomsona, i wynika z tego, że cząsteczki gazu podczas ekspansji uzyskują dodatkową energię potencjalną. Ten efekt schładzania okazał się istotny przy próbach osiągnięcia coraz niższych temperatur i zarówno James Dewar (1842–1923), jak i Karl von Linde (1842–1934) wykorzystali go w swoich badaniach nad skraplaniem gazów i par. Niemożliwym jest aby inteligentny człowiek, który spędza życie na pomiarach temperatury nie zadał sobie pytania czym jest ciepło. Rumford spekulował, że ciepło jest ruchem, a Joule pisze: „Trzymam się teorii, że ciepło jest ruchem cząsteczek materii” i cytuje Johna Locke'a (1632-1704), który półtora wieku wcześniej powiedział:

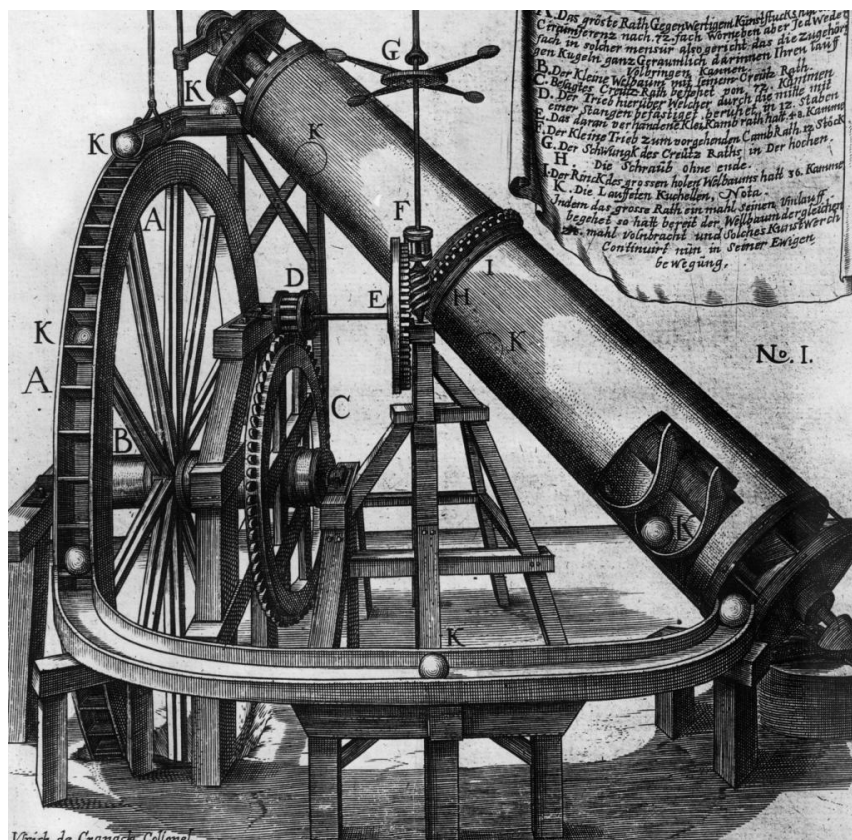
„Ciepło to bardzo energiczne poruszenie niedostrzegalnych części obiektu, które wywołuje w nas jego wrażenie, i skąd nazywamy przedmiot gorącym; więc w naszym odczuwaniu jest ciepło, w obiekcie nie ma nic oprócz ruchu.”

W dużej mierze dzięki wsparciu Kelvina twórczość Joule została powszechnie rozpoznana i doceniona. W 1866 roku otrzymał medal Copley'a, którym również Mayer został uhonorowany 5 lat po Joule'u. Pod koniec życia browar, którego Joule był

właścicielem popadł w kłopoty co wywołało duże problemy ekonomiczne. Uratowała go emerytura, którą przyznała mu królowa Wiktoria.

Hermann Ludwig Ferdinand (von) Helmholtz (1821–1894)

Przez stulecia ludzie próbowali skonstruować *perpetuum mobile*, rozkładając masy, i ewentualnie sprężyny, w polu grawitacyjnym tak aby obracały koło i ciągle wracały do pierwotnej pozycji rozpoczynając bez końca nowy cykl. Próby te zawsze kończyły się niepowodzeniem i ludzie doszli do wniosku, że *perpetuum mobile* jest niemożliwe. Dlatego już w 1775 r. Akademia Paryska postanowiła nie weryfikować nowych propozycji w tej materii. Mocno wierzono w zachowanie energii mechanicznej, energii kinetycznej, energii potencjalnej grawitacji i energii sprężystości, bez względu na to, jak skomplikowany był układ mas, sprężyn i kół. Nie można tego oczywiście udowodnić, ponieważ nie można wypróbować wszystkich możliwych układów ani rozwiązać równań ruchu dla wszystkich złożonych układów.



Perpetuum mobile konstrukcja Ulricha von Cranach z roku 1664.

Perpetuum mobile to temat wzięty z mechaniki. Z pewnością tarcia i zderzenia nieelastyczne zostały uznane za przeszkody, ponieważ pochłaniają pracę i niszczą energię kinetyczną wytwarzając ciepło. Helmholtz wpadł na taki pomysł:

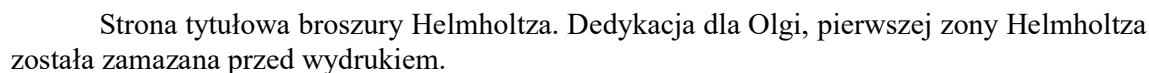
„... To, co zostało określone... ciepłem, to po pierwsze... siła życiowa [energia kinetyczna] ruchu termicznego [atomów], a po drugie to siły sprężyste między atomami. Pierwsze odpowiada temu, co dotychczas nazywano ciepłem swobodnym, a drugie – ciepłu utajonemu.”

Do tej pory idea wiecznego ruchu była wyrażana w sposób mniej lub bardziej wyraźny, ale teraz nadeszła pora *perpetuum mobile* Helmholtza. Kolizje atomów i przyciąganie między nimi sprawiały, że układ mechaniczny jaki sobą prezentował zbiór atomów był bardziej złożony niż jakikolwiek inny system makroskopowy. Ale i w tym przypadku niemożność istnienia *perpetuum mobile* powinna nadal obowiązywać. Tak jak energia zostaje zachowana w złożonym układzie makroskopowym pozbawionym tarcia i zderzeń nieelastycznych, tak energia jest nadal zachowywana, nawet w przypadku obecności tarcia i zderzeń nieelastycznych, pod warunkiem uwzględnienia ruchu atomów i energii potencjalnej ich sił oddziaływania. Tarcie i zderzenia nieelastyczne służą jedynie do redystrybucji energii z jej makroskopowego stanu do mikroskopowego. W skali mikroskopowej nie występuje tarcie ani nie dochodzi do zderzeń nieelastycznych między cząstkami elementarnymi.

Pomysł został wysunięty przez Helmholtza w 1847 r. w jego pierwszej pracy dotyczącej termodynamiki „*Über die Erhaltung der Kraft*”, którą przeczytał na zebraniu Towarzystwa Fizycznego w Berlinie. Zauważmy, że w ten sposób trzej pierwsi uczeni zajmujący się pierwszą zasadą termodynamiki używali słowa siła na określenie energii. Praca Helmholtza zaczyna się od zdania: „Zaczynamy od założenia, że niemożliwe jest - przez dowolną kombinację sił naturalnych - ciągle wytwarzanie siły życiowej [energii kinetycznej] z niczego.”

Chociaż Helmholtz początkowo mógł nie znać pracy Mayera, znał wyniki pomiarów mechanicznego odpowiednika ciepła wykonane przez Joule'a. Gdy tekst jego pracy został ponownie wydrukowany w 1882 r. Helmholtz dodał do niej uzupełnienie, w którym mówi, że dowiedział się o pracy Joule'a dopiero tuż przed wysłaniem tekstu do druku. W tym samym dodatku pisze o Mayerze, że styl jego publikacji był tak metafizyczny, że jego idee musiały zostać na nowo opracowane po tym gdy inni zajęli się tym tematem. (Prawdopodobnie miał na myśli samego siebie). Jedno jest jednak pewne: Mayer, a do pewnego stopnia i Joule nie poradzili sobie z pojęciami ciepła i siły, posiłkując się twierdzeniem o przyczynie logicznej i

Wcześniej widzieliśmy frustrujące próby Mayera i Joule opublikowania swoich dzieł. Helmholtz doświadczył podobnej sytuacji. Jego praca została odrzucona przez J. Ch. Poggendorffa jako tekst filozoficzny nie przystający do *Annalen der Physik und Chemie*. Ostatecznie Helmholtz musiał opublikować pracę własnym nakładem.



³ Spróbujemy prześledzić w jaki sposób Helmholtz opracował swoją hipotezę o pochodzeniu energii słonecznej. Problem z jakim mamy do czynienia w tym przypadku polega na tym, że nigdzie nie zachowały się oryginalne obliczenia wykonane przez niego. Można przypuszczać, że obliczenia te stanowiły jedynie swego rodzaju ocenę przydatności takiego podejścia do problemu niż rzeczywisty wkład w fizykę gwiazd. W każdym razie z dużym prawdopodobieństwem możemy przypuszczać, że rozumowanie Helmholtza przebiegało w

wypełniać całą orbitę Ziemi zaledwie 25 milionów lat temu. Z tego wynika, że wiek Ziemi musiałaby być znacznie mniejszy. Geolodzy się z tym nie zgadzali. Twierdzili, że Ziemia musi być znacznie starsza niż miliard lat, aby mogły zajść znane geologiczne procesy ewolucyjne, i mieli rację. Prawdą jest, że obliczenia Helmholtza były bezbłędne, ale nie mógł znać prawdziwego źródła energii Słońca, które nie ma charakteru grawitacyjnego ale jądrowy.

Helmholtz, ze strony matki, potomek Williama Penna, założyciela Pensylwanii, studiował medycynę i przez pewien czas służył jako chirurg w armii pruskiej. Początek jego kariery akademickiej jest związany ze stanowiskiem profesora fizjologii w Królewcu, gdzie zajmował się funkcjami oka i ucha. Nie posiadał formalnego wykształcenia z zakresu matematyki ale poruszał się w tej dziedzinie znakomicie. Pracował nad geometrią Riemanna, opracował równania opisujące pewne zagadnienia mechaniki płynów, które są nietrywialnymi konsekwencjami równowagi pędu. Pod koniec życia został pierwszym prezesem Physikalisch-Technische Reichsanstalt, niemieckiego laboratorium normalizacyjnego.

Pomimo wglądu Helmholtza w naturę ciepła i pomimo wiedzy matematycznej, którą wykazywał w innych dziedzinach, nie udało mu się zapisać pierwszej zasady termodynamiki w formie matematycznej, przynajmniej nie na wczesnym etapie kariery zawodowej. Wciąż brakowało ostatniego ważnego kroku dotyczącego koncepcji energii wewnętrznej i jej związku z ciepłem i pracą. Ten krok wykonał Clausius i nastąpiło to w ścisłym związku ze sformułowaniem drugiej zasady termodynamiki. Głównym punktem tego rozwoju było

następująco. Energia potencjalna grawitacji zewnętrznej kulistej powłoki o promieniu r masie dM_r w polu wewnętrznej powłoki o promieniu s i masie dM_s jest równa:

$$E_{pot}^{rs} = -G \frac{dM_r dM_s}{r} \text{ gdyż } -\frac{dE_{pot}^{rs}}{dr} = -G \frac{dM_r dM_s}{r^2} = F^{rs}$$

F^{rs} to siłą grawitacji działającej na zewnętrzną powłokę (G jest stałą grawitacyjną). Zatem energia potencjalna zewnętrznej powłoki w polu wszystkich powłok o $s < r$ jest równa:

$$E_{pot}^r = -G \frac{dM_r}{r} M_r$$

a energia potencjalna całej gwiazdy to (całkowanie przez części):

$$E_{po} = -G \int_0^R \frac{M_r}{r} dM_r = -\frac{1}{2} G \frac{M_R^2}{R} - \frac{1}{2} G \int_0^R \frac{M_r^2}{r^2} dr$$

Zatem E_{pot} jest określony przez M_R i R , ale także przez rozkład masy M_r wewnątrz gwiazdy. Helmholtz mógł uznać gęstość ρ za jednorodną, równą $\frac{M_R}{\frac{4}{3}\pi R^3}$, co prowadzi do dość prostych obliczeń pozwalających uzyskać

$E_{pot} = -\frac{3}{5} G \frac{M_R^2}{R}$. Jeżeli użyjemy wartości $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}^2$ dla masy słońca $M_R = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$ i dla dwóch przypadków gdy Słońce ma swój obecny promień $R = 0,7 \cdot 10^9 \text{ m}$ i dla promienia orbity Ziemi $R = 150 \cdot 10^9 \text{ m}$, to różnica $\Delta E_{pot} = 22,76 \cdot 10^{40} \text{ J}$ i jeśli przyjmiemy, że ta energia jest wypromieniowywana w obecnym tempie, otrzymujemy okres $\Delta t = 20 \cdot 10^6$ lat konieczny do kontrakcji promienia Słońca. Uzyskana wartość jest zbliżona do wartości uzyskanej przez Helmholtza.

poszukiwanie optymalnej wydajności silników cieplnych, co omówimy w dalszej części tekstu.

Energia elektromagnetyczna

W połowie XIX wieku fizycy musieli zmagać się z eterem, a właściwie z czterema jego rodzajami po jednym dla przenoszenia sił grawitacji, magnetyzmu, elektryczności i światła. Eter, a właściwie etery, zdawały się nie wpływać na ruch planet⁴, a materia poruszała się w eterze bez oddziaływania z nim. A jednak eter może przenosić siły grawitacyjne, a jego obecność miała określać przestrzeń absolutną. *Luminiferous ether*, również spoczywający w absolutnej przestrzeni, przenosił światło, co stwarzało kolejny problem. Światło jest falą poprzeczną i wiadomo, że rozprzestrzenia się z prędkością $c \sim 3 \cdot 10^5$ km/s. Należało założyć, że eter przenosi drgania w taki sam sposób jak fala przemieszcza się w ciele elastycznym. Jednak aby prędkość propagacji fali była tak duża, teoria elastyczności wymagała ciała niemalże sztywnego. Dlatego fizycy musieli rozważać coś w rodzaju sztywnej próżni. I. Asimov zauważa w „*The rigid vacuum*” zamieszczonym w „*Asimov on physics*”, że „pokoleniom matematyków... udało się pokryć ogólną niepojętość sztywnej próżni błyszczącą warstwą zaciemniających obraz prawdopodobieństw.”

Potem odkryto elektryczność i magnetyzm wywierające siły na ładunki, prądy i magnesy, co zdawało się wymagać dwóch dodatkowych rodzajów eteru. Wydaje się, że Michael Faraday (1791–1867) i James Clerk Maxwell (1831–1879) nie zajmowali się eterem. Maxwell opracował rozbudowane analogie między zjawiskami elektromagnetycznymi a wirami w płynach nieściśliwych poruszających się w ich ośrodku. Prawdą jest, że Maxwell zawsze podkreślał, że myślał o analogiach a nie o rzeczywistych płynach kiedy tworzył swoje równania opisujące zachowanie ośrodka i wirów w nim występujących. Modele Maxwella były jednak tylko sposobem na zwizualizowanie opisu matematycznego, a Heinrich Rudolf Hertz (1857–1894) uznając ten fakt stwierdził lakonicznie, że teoria Maxwella jest układem równań Maxwella. Kelvin znalazł się wśród tych, którzy woleliby coś bardziej konkretnego czyli wyraźny związek z modelem mechanicznym. Równania Maxwella opisują wzajemne relacje czterech pól wektorowych: $\mathbf{B}$ – gęstości strumienia magnetycznego; $\mathbf{E}$ – pola elektrycznego; $\mathbf{D}$ – indukcji elektromagnetycznej i $\mathbf{H}$ – pola magnetycznego. Pole wektorowe

⁴ Izaak Newton (1642–1727) założył lepkościowe oddziaływanie między eterem a księżycem, a ta idea skłoniła go do zbadania przepływów ścinających w płynach. W ten sposób odkrył zasadę tarcia Newtona, według której naprężenie ścinające w płynie i szybkość ścinania są proporcjonalne, a lepkość ośrodka jest czynnikiem proporcjonalności. Płyny spełniające to prawo są nazywane newtonowskimi. Jednak Newton nie wykrył żadnego lepkościowego efektu występującego pomiędzy eterem a księżycem.

opisujące prąd elektryczny oznaczmy $\mathbf{J}$, a q to gęstość ładunku elektrycznego. Przy dowolnych polach równania Maxwella są silnie niedookreślone. Ale mamy jeszcze dwie dodatkowe zależności, tak zwane relacje eterowe, które domykają system, jeśli tylko q i $\mathbf{J}$ są znane.

$$\begin{aligned}\frac{\partial B_i}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{E} &= 0; \quad \frac{\partial B_i}{\partial x_i} = 0 \\ -\frac{\partial D_i}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J}_i; \quad \frac{\partial D_i}{\partial x_i} = q\end{aligned}$$

Relacje te łączą $\mathbf{D}$ z $\mathbf{E}$, i $\mathbf{H}$ z $\mathbf{B}$: $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$ i $\mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{B}$, gdzie $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ As/Vcm i $\mu_0 = 12,5 \cdot 10^{-7}$ Vs/Acm są stałymi określanymi jako przenikalność dielektryczna próżni i przenikalność magnetyczna próżni.

W próżni nie ma prądu ani ładunku, ale pola tam występują i propagują się jak fale. Rzeczywiście, jeśli zastosujemy operator rotacji do pierwszego i trzeciego równania Maxwella i wykorzystamy relacje pomiędzy nimi, otrzymamy:

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 E_i}{\partial x_j \partial x_j} = 0 \quad \text{i} \quad \frac{\partial^2 B_i}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 B_i}{\partial x_j \partial x_j} = 0$$

dobrze znane równania falowe fizyki matematycznej. Prędkość propagacji fali $\frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ jest równa prędkości światła c . W ten sposób Maxwell był w stanie powiązać propagację fali elektromagnetycznej ze światłem. Píše: „Prędkość fal poprzecznych w naszym hipotetycznym ośrodku... jest tak dokładnie równa prędkości światła..., że trudno nie zgodzić się z wnioskiem, że światło składa się z ruchu falowego ośrodka, który jest również nośnikiem zjawisk elektrycznych i magnetycznych. W wyniku pracy Maxwella eter magnetyczny i elektryczny zostały skasowane. Pozostał *luminiferous ether*, sztywna próżnia, i ewentualnie eter Newtona, który przenosi grawitację. Einstein odrzucił *luminiferous ether* w 1905 r. Eter odpowiadający za grawitację pozostaje jeszcze problemem dla fizyków. Nikt nie wierzy, że istnieje ale fale grawitacyjne zostały zarejestrowane po raz pierwszy dopiero w 2016 roku.

Wróćmy jednak do głównego tematu, którym jest energia, czy też jak tutaj, energia elektromagnetyczna. Równania Maxwella w połączeniu ze stosunkami eterowymi implikują cztery równania, które można interpretować jako równania równowagi pędu i energii elektromagnetycznej, a mianowicie:

$$\frac{\partial (D \times B)_l}{\partial t} + \frac{\partial \left(\left(\frac{1}{2} E \cdot D + \frac{1}{2} B \cdot H \right) \partial_{li} - E_i D_l - B_i H_l \right)}{\partial x_i} = -q E_i - (J \times B)_l$$

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{2} E \cdot D + \frac{1}{2} B \cdot H \right)}{\partial t} + \frac{\partial (E \times H)_i}{\partial x_i} = -J_i E_i$$

W takim zapisie mamy:

$(D \times B)_i$ – gęstość pędu

$\left(\frac{1}{2} E \cdot D + \frac{1}{2} B \cdot H \right) \partial_{li} - E_i D_l - B_i H_l$ – tensor ciśnienia

$\frac{1}{2} E \cdot D + \frac{1}{2} B \cdot H$ – gęstość energii

$(E \times H)_i$ – strumień energii

Prawa strona równania równowagi reprezentuje gęstość ładunkową i prądową siły Lorentza pól elektromagnetycznych oraz prądową gęstość mocy siły Lorentza. Jeśli prąd składa się z jednego ruchomego ładunku e , siła Lorentza wyraża się wzorem $e \left(E + \frac{dx}{dt} \times B \right)$ a moc jest równa $e \frac{dx}{dt} \cdot E$. Ślad tensora ciśnienia wynosi $3p$, gdzie p jest ciśnieniem elektromagnetycznym. Stąd ciśnienie elektromagnetyczne = $\frac{1}{3}$ gęstości energii elektromagnetycznej, co okazało się istotne w przypadku rozważań Boltzmanna nad promieniowaniem. To, że siła Lorentza pojawia się jako następstwo równań Maxwella, umieszcza energię elektromagnetyczną wśród różnorodnych wcieleń energii, które podlegają zasadzie zachowania. Maxwell pisze: „Kiedy mówię o energii pola, chcę być rozumiany dosłownie. Energia ta jest identyczna z energią mechaniczną, niezależnie od tego czy pojawia się w postaci ruchu, czy w postaci elastyczności, czy jakiegokolwiek innej postaci.”

Teoria elektromagnetyzmu Maxwella została przedstawiona w trzech artykułach opublikowanych między 1856 a 1865 rokiem, a następnie streszczona i rozszerzona w dwóch książkach, z których ostatnia ukazała się pośmiertnie. Wpływ prac Faradaya i Maxwella na technikę był ogromny, choć nie natychmiastowy, a jednocześnie dwojaki, z jednej strony obejmując telekomunikację, a z drugiej przesyłanie energii. Prawdą jest, że przewodowa telekomunikacja elektromagnetyczna poprzedzała pracę Maxwella. Ale jasnym jest również, że transmisja bezprzewodowa była mocno na niej oparta po tym jak Hertz wysłał pierwszy sygnał radiowy z jednej strony swojego laboratorium na drugą w 1888 r. Być może jeszcze ważniejsze jest wynalezienie generatora prądu elektrycznego przez Faradaya w 1831 r. kiedy obrócił miedziany dysk w polu magnetycznym indukując w ten sposób prąd elektryczny. Odwrócenie procesu może powodować, przy odpowiedniej konstrukcji, ruch obrotowy wału wywołany dopływem prądu doprowadzanego do silnika elektrycznego. Generator i silnik elektryczny dawały, przynajmniej w teorii, skoncentrowanie wytwarzania energii w jednym, centralnym zakładzie znajdującym się w mieście lub na wsi, zamiast konieczności posiadania

przez każdego konsumenta własnego silnika parowego. Ale to wymagało czasu, a elektryfikacja przemysłu, transportu, i gospodarstw domowych, nie została ukończona aż do XX wieku. Faraday był w pełni świadomy potencjału swojego wynalazku. Jest taka historia, prawdopodobnie apokryficzna: w 1844 r., kiedy Faraday został przedstawiony królowej Wiktorii, ta miała zapytać go co można zrobić z jego wynalazkami. Faraday powiedział, że za sto lat będzie można go opodatkować.

Wpływ równań Maxwella był równie wielki. Kiedy równania zostały dokładnie przestudiowane przez H. A. Lorentza i A. Einsteina, okazało się, że są one niezmiennicze przy dowolnych transformacjach czasoprzestrzennych, podczas gdy relacje eterowe są niezmiennicze tylko przy przekształceniach Lorentza. Prawdziwą naturę równań Maxwella jako zasad zachowania ładunków i strumienia magnetycznego zidentyfikował później Gustav Adolf Feodor Wilhelm Mie (1868–1957), który przekształcił transformacje Lorentza i Einsteina w elegancką czterowymiarową formę.⁵

Przypadkowy zbiór sił jakim posługiwał się Mayer, czyli siła spadku, ruch, siła rozciągająca, ciepło, magnetyzm, elektryczność i siła wydzielania chemicznego został,

⁵ Relatywistyczne sformułowanie praw elektromagnetyzmu opiera się na zdefiniowaniu czterowymiarowej wielkości tensorowej x^A , gdzie $A = (0,1,2,3)$ odpowiada zestawowi współrzędnych (t, x_1, x_2, x_3) , gdzie t jest współrzędną czasową, a x_i odpowiadają współrzędnym kartezjańskim zdarzenia. Wprowadzamy tensor pola elektromagnetycznego φ i wektor gęstości ładunku σ w postaci:

$$\varphi_{AB} = \begin{bmatrix} 0 & -E_1 & -E_2 & -E_3 \\ E_1 & 0 & B_3 & -B_2 \\ E_2 & -B_3 & 0 & B_1 \\ E_3 & B_2 & -B_1 & 0 \end{bmatrix} \text{ i } \sigma^A = (q, J_1, J_2, J_3)$$

lokalna postać praw zachowania strumienia magnetycznego i ładunku ma postać:

$$\varepsilon^{ABCD} \frac{\partial \varphi_{CD}}{\partial x^B} = 0 \text{ i } \frac{\partial \sigma^A}{\partial x^A} = 0$$

Formalnie σ^A można przedstawić jako:

$$\sigma^A = \frac{\partial \eta^{AB}}{\partial x^B} \text{ gdzie } \eta^{AB} = \begin{bmatrix} 0 & D_1 & D_2 & D_3 \\ -D_1 & 0 & H_3 & -H_2 \\ -D_2 & -H_3 & 0 & H_1 \\ -D_3 & H_2 & -H_1 & 0 \end{bmatrix} \text{ nosi nazwę potencjału prądu ładunkowego. Z tego powodu}$$

D i H są określane odpowiednio jako potencjał ładunku i potencjał prądu, lub też, pod wcześniejszymi, konwencjonalnymi nazwami, przesunięcie dielektryczne i pole magnetyczne. Podkreślone równania są ogólnymi równaniami Maxwella, które są tym samym prawami zachowania odpowiednio strumienia magnetycznego i ładunku. Jeżeli φ_{AB} jest tensorem kowariantnym, a η^{AB} kowariantnym, jak na to wskazują pozycje indeksów, to dla dowolnej arbitralnej transformacji czasoprzestrzennej $x'^A = x'^A(x^B)$ otrzymujemy:

$$\varphi'_{CD} = \frac{\partial x^A}{\partial x'^C} \frac{\partial x^B}{\partial x'^D} \varphi_{AB} \text{ i } \eta'^{CD} = \frac{\partial x'^C}{\partial x^A} \frac{\partial x'^D}{\partial x^B} \eta^{AB}$$

czyli ogólne równania Maxwella zachowują swoją postać we wszystkich układach odniesienia, są niezmiennicze względem transformacji.

jeszcze za jego życia, uporządkowany jako różne rodzaje energii, odpowiednio potencjalnej, kinetycznej, elastycznej, wewnętrznej, elektromagnetycznej i chemicznej. A energia jako całość została uznana za zachowaną gdy jeden rodzaj ulega przemianie w inny. Był to wielki krok na drodze ujednolicenia oddziaływań, a dla nowej generacji fizyków energia stała się koncepcją tak znaną jak masa lub pęd, które były już dobrze ugruntowanymi zachowywanymi wielkościami. W pewien sposób wszystkie rodzaje energii musiały być uważane za nieważkie, ponieważ ściśnięta sprężyna nie wydawała się ważyć więcej niż luźna. Potem okazało się, dzięki pracy Einsteina, że energia E i masa m są tym samym, a raczej te dwie wielkości wiąże jedno równanie:

$$E = mc^2,$$

gdzie c jest prędkością światła. Tak więc, jeśli energia jest masą, a ponieważ masa ma wagę, to okazało się, że wszystkie energie były obdarzone masą. Rzeczywiście, jeśli ciało ma energię potencjalną lub kinetyczną, dzieje się tak dlatego, że jego masa jest większa gdy znajduje się wyżej lub gdy się porusza. Ściśnięta sprężyna waży więcej niż luźna. A jeśli ciało jest gorące to jest również cięższe niż zimne, ponieważ jego cząstki mają większą średnią prędkość. Jeśli dwa atomy są związane chemicznie, tak że ich energia potencjalna jest mniejsza niż wtedy gdy są one osobno, mają mniejszą masę.

Oczywiście współczynnik proporcjonalności c^2 między E i m jest tak duży, a różnice energii są tak małe, że zmiany masy we wszystkich wymienionych przypadkach są zbyt małe aby można je było wykryć. Nie dzieje się tak jednak w przypadku sił jądrowych. Zatem siła jądrowa między protonami i neutronami w jądrze ${}^4\text{He}$ (cząstka α) jest tak silna, a energia wiązania jest na tyle duża, że występuje tutaj znaczny ubytek masy; masy dwóch protonów i dwóch neutronów wynoszą odpowiednio $2 \cdot 1,67239 \cdot 10^{-27}$ g i $2 \cdot 1,67470 \cdot 10^{-27}$ g, a masa tworzonej przez nie cząstki to $6,64373 \cdot 10^{-27}$ g, w konsekwencji występuje defekt masy wynoszący 0,76% co jest zauważalne.

Natomiast zjawisko to nie zostało jeszcze określone w 1905 r., kiedy A. Einstein przedstawił swój artykuł na temat tego co obecnie nazywamy Szczególną Teorią Względności. Artykuł ten jest istotny w tym momencie naszych rozważań, ponieważ ustanawia relację między energią a masą, które później wykorzystano do wyjaśnienia zjawiska defektu masy. Formuła $E = mc^2$ pojawiła się w artykule na samym końcu, niemal mimochodem, a na pewno nie jako coś zasługującego na wyróżnienie, na które zasługuje za to, że jest najważniejszym równaniem fizyki obecnie szeroko rozpoznawanym. W rzeczywistości głównym problemem pracy Einsteina nie była masa ani energia, ale eter i absolutna przestrzeń. Musimy się cofnąć aby to wyjaśnić.

Na początku XX wieku, wszechświat miał być wypełniony eterem przez który światło podróżowało z prędkością c . Eter miał spoczywać w absolutnej przestrzeni, a wszystkie ciała poruszały się w nim nie zakłócając jego stanu spoczynku. Powstało pytanie, czy można zmierzyć prędkość Ziemi przez eter, czyli prędkość absolutną, a to pytanie zadał Albert Abraham Michelson (1852–1931), najpierw sam, a następnie we współpracy z Edwardem Williamsem Morley’em (1838–1923). Wysłali oni promień światła do zwierciadła w odległości L i zmierzili odstęp czasu konieczny na jego powrót. Jeśli Ziemia, źródło światła i lustro poruszały się z prędkością V przez eter największy przedział czasu powinien wynieść:

$$\Delta t = \frac{L}{c - V} + \frac{L}{c + V} = \frac{2L}{c} \frac{1}{1 - \frac{V^2}{c^2}}$$

Jednak w eksperymencie stwierdzono, że interwał wynosi $\frac{2L}{c}$ niezależnie od kierunku promienia, tak jakby Ziemia spoczywała wraz z eterem, co oczywiście było tak mało prawdopodobne, że taka możliwość nie była poważnie rozważana. Zatem eksperyment wykazał, że prędkość światła jest niezależna od ruchu jego źródła. Wśród prób wyjaśnienia tego zjawiska była jedna, która okazała się heurystycznie ważna. George Francis FitzGerald (1851–1901) zasugerował w 1890 r., że odległości w kierunku przeciwnym do ruchu eteru powinny zostać zmniejszone aby zrównoważyć rozbieżność między oczekiwanymi a zmierzonymi wynikami eksperymentów Michelsona. Hendrik Anton Lorentz (1853–1928) przyjął to samo założenie w 1895. Lorentz wyjaśnia wynik eksperymentów, spekulując na temat wpływu eteru na „oddziaływanie między dwoma cząsteczkami lub atomami [tak, aby] uwzględniać również zmiany wymiaru.”

Einstein w swoim artykule nie wspomina o Michelsonie, ale akceptuje wyniki eksperymentu, gdy mówi o nieudanych próbach wykrycia jakiegokolwiek ruchu Ziemi w stosunku do „lekkiego ośrodka”. Nie próbuje również wyjaśnić niepowodzenia Michelsona spekulując na temat eteru; po prostu przechodzi do transformacji współrzędnych przestrzennych i czasowych, która jest wymagana do opisu dwóch układów K i K' poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym, przy zachowaniu stałej prędkości światła równej c w obu układach. Problem nieco się upraszcza przez założenie, że układy mają równoległe osie, i że ich ruch względny, z prędkością V , przebiega wzdłuż osi x . W takim przypadku Einstein otrzymuje:

$$x'_1 = \frac{x_1 - Vt}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}; \quad x'_2 = x_2; \quad x'_3 = x_3; \quad t' = \frac{t - \frac{V}{c^2}x_1}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}$$

lub w drugą stronę:

$$x_1 = \frac{x_1' - vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}; \quad x_2 = x_2'; \quad x_3 = x_3'; \quad t = \frac{t' - \frac{v}{c^2}x_1'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Jest to tak zwana transformacja Lorentza, którą wywodzi on z wymogu, aby równania Maxwella miały tę samą formę we wszystkich układach poruszających się względem siebie ruchem jednostajnym. Einstein nie wspomina o Lorentzie, z wyjątkiem późniejszego ponownego druku swoich artykułów, w którym w przypisie dodaje: „Prace Lorentza nie były w tym czasie znane autorowi.”

Dla $\frac{1}{c} \ll 1$ transformacja Lorentza przechodzi w transformację Galileusza mechaniki klasycznej. Jednak ogólnie dla dużych prędkości zachodzi tutaj, trudna do intuicyjnego zrozumienia, subtelna różnica. Rozważmy następującą rzecz:

Kula o promieniu R spoczywa w układzie K' , którego początek znajduje się w punkcie środkowym kuli. Jej powierzchnia dana jest wyrażeniem $x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2 = R^2$. Zgodnie z transformacją Lorentza kula ta w układzie K jest elipsoidą, o krótszej osi w kierunku ruchu układu, a mianowicie: $\frac{x_1'^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + x_2'^2 + x_3'^2 = R^2$. I odwrotnie kula spoczywająca w układzie K , dana wzorem $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = R^2$, obserwowana z układu K' jest elipsoidą opisaną wzorem: $\frac{x_1'^3}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + x_2'^2 + x_3'^2 = R^2$. Zatem, według Einsteina, nie istnieją układy absolutnego spoczynku; to względny ruch układów odpowiada za kontrakcje współrzędnych. Nie występuje tu żaden eter ani nawet jego sugestia, pozostaje czysta intuicja. Einstein przedstawia czyste rozumowanie, matematyczną dedukcję opartą na obserwacji unikając jakichkolwiek spekulacji.

To, co dzieje się z interwałami czasowymi, jest jeszcze bardziej sprzeczne z intuicją: Niech będą dane jakieś zdarzenia zachodzące w pewnym ustalonym punkcie x_1' , które są rozłożone w czasie o $\Delta t'$ w układzie K' . Transformacja Lorentza opisuje ten interwał czasowy jako równy: $\Delta t = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \Delta t' > \Delta t'$. W ten sposób obserwator w K zaobserwuje wydłużony przedział czasu doświadczając zjawiska zwanego dylatacją czasu. Zjawisko to jest często dyskutowano w felietonach popularnonaukowych jako przyczyna paradoksu bliźniąt: bliźniak 1 pozostaje w domu, w miejscu x_1' , podczas gdy bliźniak 2 udaje się w podróż z dużą prędkością wzdłuż osi x_1 , a następnie wraca znowu z dużą prędkością. Jego bicie serca zwalnia z powodu dylatacji czasu i dlatego jego metabolizm jest spowolniony, tak że po powrocie jest nadal młodym mężczyzną, podczas gdy jego brat, bliźniak 1, starzeje się. Jest to

niesamowite i dziwne, ale jeszcze nie paradoksalne. Paradoks pojawia się, gdy uświadomimy sobie, że obaj poruszają się względem siebie. Tak więc bliźniak 2 pozostaje w pewnym punkcie x_1 i uważa swojego brata za podróżującego względem siebie. Odstęp między uderzeniami serca bliźniaka 2 wynosi zatem $\Delta t = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \Delta t' < \Delta t'$ w jego układzie K , tak że się zestarzał, a bliźniak 1 jest jeszcze młody po powrocie. To jest prawdziwy paradoks, oczywiście gdyby kiedykolwiek zaistniał.

Jedenaście lat później, w 1916 r., A. Einstein oświadczył, że nie jest w pełni usatysfakcjonowany rozumowaniem zawartym w jego pracy o szczególnej teorii względności. Na początku artykułu o ogólnej teorii względności pisze: „W mechanice klasycznej, a także w szczególnej teorii względności, istnieje nieodłączna wada epistemologiczna, na którą być może po raz pierwszy wyraźnie wskazał Ernst Mach.” Nie wystarczy stwierdzić, że jednostajnie poruszające się układy, układy inercjalne, są wyjątkowe, chcielibyśmy wiedzieć, skąd one się biorą, niezależnie od tego, czy są one powiązane ze sobą transformacjami Galileusza czy Lorentza. Einstein wyjaśnia, że widzi „odległe masy i ruch układów w stosunku do nich jako źródło przyczyn zjawisk zachodzących w układach”. W ten sposób układy nieinercjalne odczuwają siły grawitacyjne odległych mas, podczas gdy układy inercjalne nie odczuwają żadnego efektu, co je definiuje.

Powróćmy do zależności pomiędzy masą i energią. Relacje eterowe Maxwella są niezmiennicze względem transformacji Lorentza, podczas gdy ogólny zestaw równań Maxwella jest zasadniczo niezmienniczy względem wszystkich transformacji analitycznych. Einstein uważał, że jest to problem, ponieważ równanie Newtona, będące podstawą mechaniki, jest niezmiennicze względem transformacji Galileusza. Pisze: „... prawa elektrodynamiki... powinny obowiązywać dla wszystkich układów odniesienia, dla których dobrze zachowują się równania mechaniki. Nadamy temu przypuszczeniu, które później będzie nazywane „zasadą względności”, status postulatu.” Ponieważ elektrodynamika była godna zaufania, zwłaszcza po eksperymentach Michelsona, mechanika musiała zostać zmodyfikowana tak aby jej podstawowe prawo stało się niezmiennikiem transformacji Lorentza. Pytanie brzmiało: jak to zrobić?

Mechanika i elektrodynamika są oczywiście w dużej mierze odrębnymi zagadnieniami, ale mają punkty styku, na przykład gdy ładunek e jest przyspieszany przez siłę elektromagnetyczną F_i w polu elektrycznym E_i o gęstości strumienia magnetycznego B_i . Siła jak się tu pojawia nosi nazwę siły Lorentza i opisują ją równania:

$F_i = e \left(E_i + \varepsilon_{ijk} \frac{dx_j}{dt} B_k \right)$ lub $F_i' = e \left(E_i' + \varepsilon_{ijk} \frac{dx_j'}{dt'} B_k' \right)$ odpowiednio w układach K i K' .

Równanie Newtona w tych dwóch układach przyjmuje postać: $m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F_i$ lub $m' \frac{d^2 x_1'}{dt'^2} = F_i'$, i jedno powinno przechodzić w drugie po transformacji Lorentza. Okazało się, że wymaganie to jest spełnione, nawet przy różnych masach m i m' . Jeżeli, dla uproszczenia, ładunek spoczywa w K' , tak, że jego prędkość w K jest równa $(\frac{dx_1}{dt}, 0, 0)$ możliwe jest wykazanie⁶, że zgodnie z transformacją Lorentza z K' do K otrzymujemy:

$$\frac{m'}{\left(\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2} \right)^3} \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F_1 \text{ i } \frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_{2,3}}{dt^2} = F_{2,3}.$$

Taki wynik doprowadził Einsteina do postulowania dwóch rodzajów mas: masy podłużnej dla kierunku x_1 i masy poprzecznej dla pozostałych dwóch kierunków. Można uniknąć rozróżnienia między dwiema masami, poprzeczną i podłużną, gdyż oba równania, jedno dla $x_1(t)$ i dwa dla $x_2(t), x_3(t)$ można połączyć w jedno:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{dx_i}{dt} \right) = F_i$$

w taki sposób, że istnieje jedna tylko, zależna od prędkości masa m , powiązana z masą spoczynkową m' wzorem $m = \frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}}$. To formalne uproszczenie nowego równania

ruchu, którego przedstawienie pędowe zostało zasugerowane przez Plancka. Einstein w przypisie do swojej późniejszej pracy pisze: „Definicja siły podana tutaj [w pracy z 1905 r.] nie jest użyteczna, jak po raz pierwszy wykazał M. Planck. Bardziej istotne jest zdefiniowanie siły w taki sposób, aby prawa pędu i energii przyjęły najprostszą formę.”

⁶ Niezmienniczość równań Maxwella implikuje oczywiście, jako następstwo, stałość prędkości światła, a ponadto ustala prawa transformacji dla elementów pola elektrycznego: $E_1' = E_1$; $E_2' = \frac{E_2 - v B_3}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$; $E_3' = \frac{E_3 + v B_2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$. Z drugiej strony, jeśli masa chwilowo spoczywa w K' , jej przyspieszenia w K' i K są ustalone przez transformację Lorentza, i wyrażone wzorami: $\frac{d^2 x_1'}{dt'^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_1}{dt^2}$; $\frac{d^2 x_2'}{dt'^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_2}{dt^2}$; $\frac{d^2 x_3'}{dt'^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_3}{dt^2}$. I z

prawa Newtona $m' \frac{d^2 x_i'}{dt'^2} = e E_i'$ otrzymujemy:

$$\frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F_1; \frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_2}{dt^2} = F_2; \frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2}} \frac{d^2 x_3}{dt^2} = F_3, \text{ tak, że masa bezwładna różni się w}$$

kierunku względnego ruchu układów od masy prostopadłej do tego kierunku. Można tego uniknąć gdy sformułuje się prawo Newtona jako masa · przyspieszenie = siła do szybkości zmiany pędu = siła.

No dobrze, ale co z zasadą zachowania energii? Mnożenie jednowymiarowego momentu pędu przez $\frac{dx_1}{dt}$ daje moc siły działającej na poruszającą się masę, a mianowicie:

$$\frac{dmc^2}{dt} = F_1 \frac{dx_1}{dt}$$

a ponieważ wiadomo, że moc powoduje tempo zmian energii w mechanice, musimy interpretować mc^2 jako energię:

$$E = mc^2 = \frac{m'}{\sqrt{1 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2}} \approx m'c^2 + \frac{m'}{2} \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2$$

Oczywiście pierwszy człon przybliżonego wzoru jest duży w stosunku do drugiego, ale jest również stały, dzięki czemu uzyskujemy znany bilans energetyczny mechaniki klasycznej: szybkość zmian energii kinetycznej $\frac{m'}{2} \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2$ jest równa mocy siły.

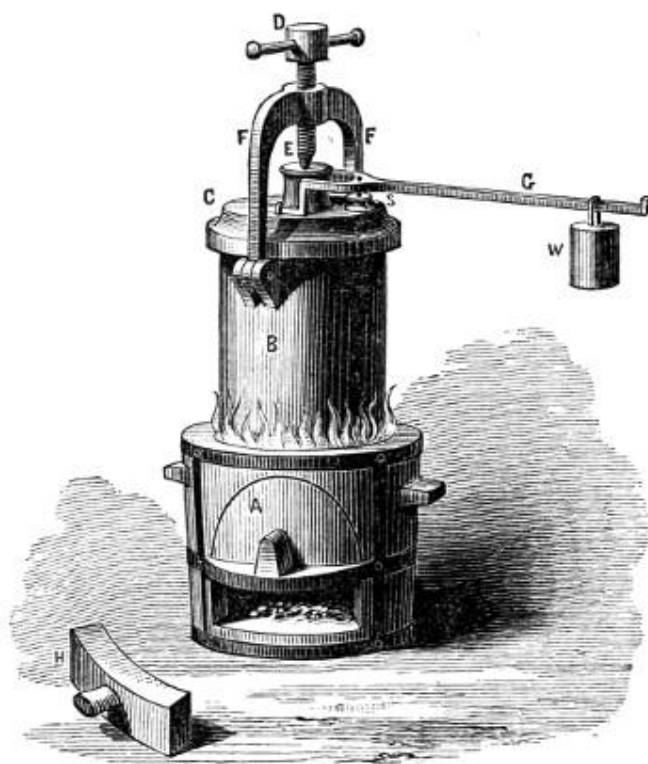
Szczególne teorie względności, czyli teorie układów odniesienia związanych z transformacją Lorentza, nie mówi nic, za wyjątkiem implikacji, o masie i energii potencjalnej. W rzeczywistości jeśli ciało ma dużą masę, ponieważ porusza się szybko, ruch ten może być spowodowany upadkiem z dużej wysokości. Ale jeśli zachowana jest masa lub energia, ciało musiało posiadać dużą masę przed upadkiem spoczywając gdzieś wysoko. Takie rozważania doprowadziły do ekstrapolacji wzoru $E = mc^2$ na wszystkie rodzaje energii, inne niż energia kinetyczna; na przykład do opisu energii wiązania w jądrach atomowych, która przejawia się w defekcie masy.

Entropia

Może wydawać się dziwne, że entropia, która jest jedną z najbardziej subtelnych koncepcji fizyki teoretycznej lub filozofii naturalnej, pojawiła się po raz pierwszy w kontekście propozycji inżynierskiej. Mianowicie przy pytaniu o to jak poprawić wydajność silników cieplnych. W rzeczywistości entropia nigdy nie porzuciła swojej hybrydowej pozycji między fizyką a inżynierią. Inżynierowie chemicy znają entropię mieszania, której używają do budowy diagramów fazowych, a wszyscy fizycy wiedzą, że natura osiąga kompromis między entropią a energią, gdy osmoza transportuje sok na szczyty drzew.

To Denis Papin (1647–1712), uczeń Christiana Huygensa (1629–1695), pierwszy wykorzystał skraplanie wody do podniesienia ciężaru. Papin wykorzystał długą mosiężną rurkę o średnicy 5 cm, na której dnie odparował część wody unosząc w ten sposób tłok, który można było zabezpieczyć śrubą. Następnie rurkę wyjęto z ognia, para skropliła się, a wewnątrz utworzyła się próżnia Torricellego,

czyli podciśnienie równe prężności pary cieczy (wody) odpowiedniej dla danej temperatury. Kiedy śruba została zwolniona, ciśnienie powietrza pchnęło tłok w dół, a ten był w stanie unieść ciężar równy sześćdziesięciu funtom. W skrócie jest to sposób, w jaki działa siła napędowa pary: poprzez wytwarzanie próżni w wyniku kondensacji. Denis Papin dobrze znał właściwości pary nasyconej, i wiedział także, że woda pod ciśnieniem przekraczającym 1 atm. wrze w temperaturze wyższej niż 100° C. Wykorzystał to zjawisko w szybkowarze, który będąc zamkniętym naczyniem pozwala na osiągnięcie wyższych temperatur wody. Gromadząca się para podnosi ciśnienie a tym samym temperaturę wrzenia wody, tak że produkt znajduje się w wodzie o temperaturze nawet 150° C. W ten sposób proces gotowania wymaga znacznie krótszego czasu. Papin został zaproszony do zademonstrowania swojego szybkowaru w Royal Society of London gdzie przygotował imponujący posiłek dla króla Karola II.

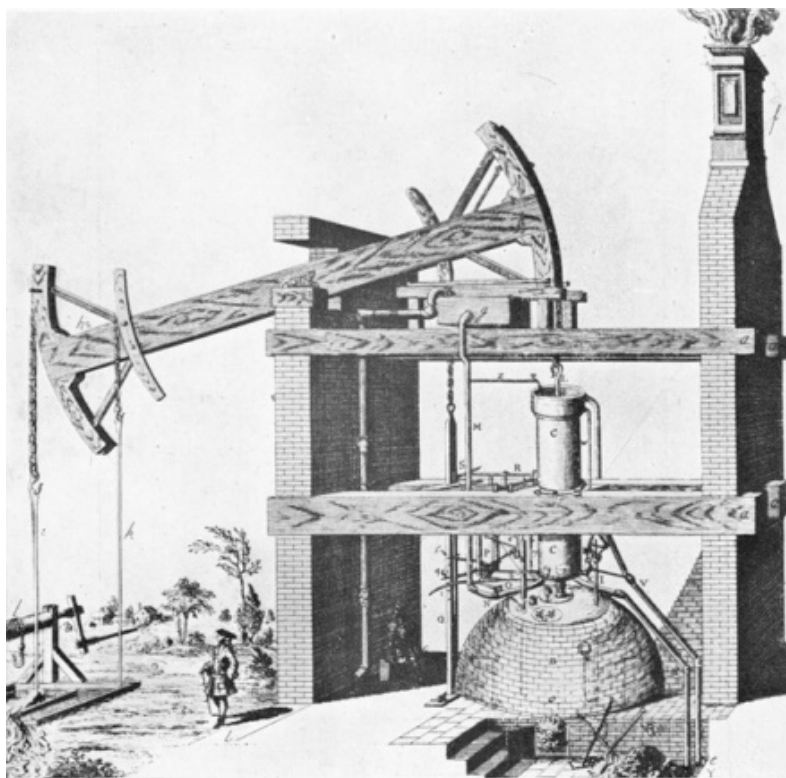


Szybkowar D. Papina z roku 1680. Ilustracja z Thurston, Robert H. (1878). *A History of the Growth of the Steam-Engine*. D. Appleton and Co., 1886.

Jednak mosiężna rura Papina nie była jeszcze silnikiem parowym. Właściwe silniki parowe zostały opracowane później, gdy na początku XVIII wieku w Anglii pojawiła się taka potrzeba. Anglia przeżyła rodzaj kryzysu energetycznego: kraj został wylesiony, a drzewa, które pozostały, były potrzebne marynarce wojennej i nie mogły być wykorzystane jako paliwo. Jednocześnie wydobywanie węgla spadło, a kopalniom groziło całkowite zaprzestanie działalności z powodu trudności z drążeniem na znacznych głębokościach. Ta sytuacja

stanowiła zachętę dla wynalazców, a silnik parowy pojawił się w odpowiednim czasie. Został opracowany przez inżyniera Thomasa Savery'ego (1650–1715) i Thomasa Newcomena (1663–1729), sprytnego i zręcznego kowala. Maszyna była początkowo używana wyłącznie do pompowania wody z kopalni, aby węgiel mógł być wydobywany z większych, wcześniej niedostępnych, głębokości. Może, z tego powodu nie miało większego znaczenia, że znaczna część wydobytego węgla została wykorzystana do ogrzania kotła silnika, gdyż silnik Newcomena w głównej mierze marnował paliwo.

W krótkim czasie silnik parowy został zaadaptowany przez przemysł żelazny do zasilania miechów i młotów do kruszenia rudy. W ten sposób węgiel stał się towarem poszukiwanym, i trzeba było poprawić wydajność silnika. W silniku Newcomena wtryskiwanie zimnej wody do cylindra powodowało skroplenie pary i wytworzenie próżni, która pociągała tłok. Następnie nowa para z kotła wypychała tłok zanim ponownie wtrysnięto wodę itd.

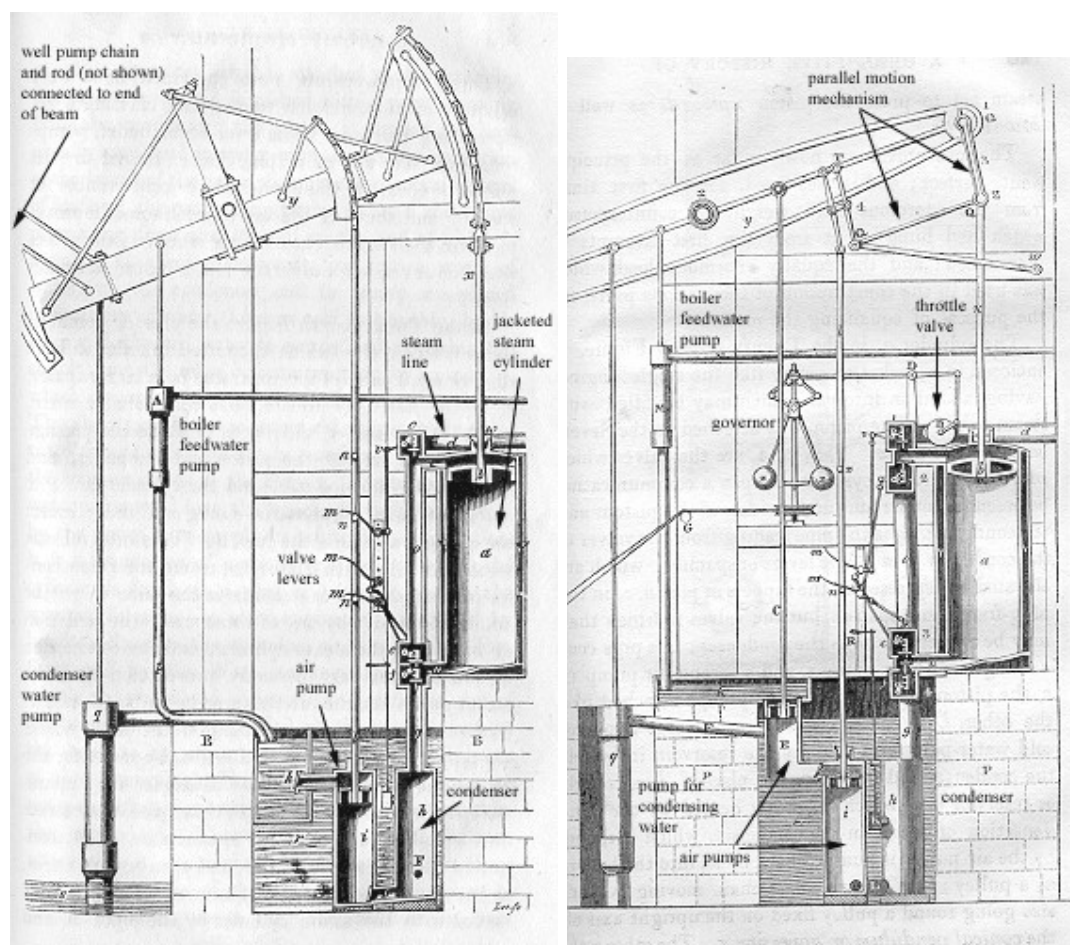


Maszyna parowa Newcomena.

James Watt (1736–1819) znalazł przyczynę marnotrawstwa jakim charakteryzował się proces pracy maszyny Newcomena. Otóż znaczna część napływającej gorącej pary skraplała się podczas podgrzewania cylindra i tłoka, które właśnie zostały schłodzone przez wtrysniętą

do wnętrza zimną wodę. Watt ulepszył maszynę opracowując oddzielną chłodnicę (skraplacz), do którego para była wtłaczana przed kondensacją. Skroplona woda była następnie przepompowywana z powrotem do kotła. Wprowadził także inne ulepszenia, jak

- utrzymywanie ciepłej ścianki cylindra poprzez ogrzewanie go dopływającą parą,
- genialny system zaworów, tak aby tłok mógł pracować zarówno w suwie dolnym, jak i górnym,
- zamknięcie zaworu pary przed końcem skoku; prawdą jest, że zapewniało to mniej pracy na cykl, ale mimo to było skutecznym środkiem, ponieważ nadal zużywano mniej pary.

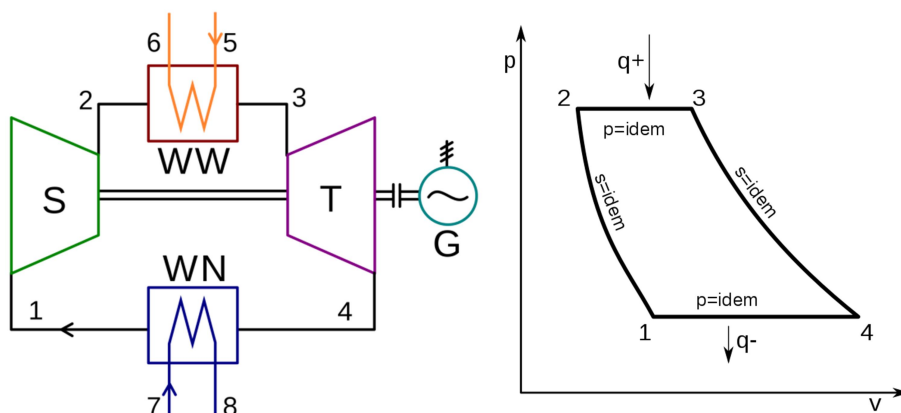


Pompa parowa (po lewej) i silnik parowy (po prawej) J. Watta. Ilustracje z Robert Stuart, *A Descriptive History of the Steam Engine*, London, J. Knight and H. Lacey, 1824.

Przede wszystkim jednak Watt przekształcił silnik parowy w coś więcej niż pompę. Przekształcił ruch tłoka w górę i w dół w obrót koła w swoim silniku z wałem korbowym i kołem zamachowym. To znacznie zwiększyło skuteczność silnika, ponieważ można go było teraz używać do napędzania tokarek, wiertarek, kołowrotek i krosien, a następnie statków i lokomotyw. W ten sposób maszyna Watta stała się motorem rewolucji przemysłowej.

James Watt urodził się w Glasgow. Został przyuczony do zawodu wytwórcy narzędzi w Londynie, po czym został asystentem laboratoryjnym na uniwersytecie w Glasgow. Tym, że naprawił i ulepszył zepsuty model maszyny Newcomena przyciągnął uwagę Josepha Blacka, który został pierwszym mentorem i finansistą Watta. Black przedstawił go przemysłowcowi dr. Johnowi Roebuckowi, z którym Watt nawiązał współpracę na zasadach $1/3 : 2/3$, jedna trzecia dla Watta. Później udział $2/3$ został przejęty przez Matthewa Boultona, a obaj partnerzy rozpoczęli udany biznes sprzedaży silników parowych. Jak pisze R. J. Law w „The Steam Engine”. (A Science Museum booklet. Her Majesty's Stationary Office, London (1965)) „... klient płacił za wszystkie materiały i szukał pracowników do budowy urządzenia. Firma wysyłała rysunki i nadzorcę projektu. Dostarczali także ważne części, takie jak zawory i koło zamachowe... W ramach płatności żądali jednej trzeciej oszczędności węgla w porównaniu ze starymi silnikami [Newcomena].” To wystarczyło by Watt stał się bogatym człowiekiem, ponieważ silnik Watta był trzy do czterech razy bardziej wydajny niż silnik Newcomena. (Silnik Newcomena miał wydajność około 2%, Watta 5-7%, obecnie silniki spalinowe osiągają wydajność 45-50%, co jest niezwykłym osiągnięciem jak na 200 lat badań). W 1800 Watt roku wycofał się z dalszych prac, był wtedy już sławnym i uhonorowanym człowiekiem. Został wybrany na członka Royal Society of London i otrzymał doktorat honoris causa na Uniwersytecie w Glasgow, gdzie wcześniej pełnił funkcję asystenta laboratoryjnego.

Ciepła woda i para wodna są szczególnie odpowiednie do przekształcania ciepła w pracę, ponieważ ciepło pochłaniane i emitowane, odpowiednio przez kocioł i chłodnicę, jest wymieniane izobarycznie. Duża część tych izobar jest również izotermami, ponieważ leżą one w dwufazowym obszarze wilgotnej pary, gdzie współistnieją wrząca ciecz i para nasycona. To sprawia, że proces jest nieco podobny do procesu Carnota, który ma maksymalną wydajność. Ciepło można również przekształcić w pracę za pomocą silnika powietrznego lub, bardziej ogólnie, silnika gazowego.



Powyższy schemat obrazuje prototypowy proces Joule'a, w którym sprężarka adiabatyczna dostarcza gorące powietrze, które jest następnie ogrzewane przez izobaryczne pochłanianie ciepła. Następnie gaz ochładza się przez adiabatyczną ekspansję w cylindrze roboczym, który popycha go do wymiennika ciepła, gdzie oddaje ciepło izobarycznie. Na przemian między etapami adiabatycznym i izobarycznym proces jest podobny do procesu w silniku parowym. Jednak w procesie Joule'a izobary nie są w żaden sposób podobne do izoterm, ponieważ nie następuje przejście fazowe.

Wydajność silników rosła powoli, ale z pewnością dzięki wielu pomysłowym ulepszeniom w latach dwudziestych XIX wieku osiągnęła 18%. W tym czasie Sadi Carnot, fizyk kształcony na École Polytechnique w Paryżu, postawił sobie pytanie jak daleko może się posunąć ta poprawa, i próbował znaleźć odpowiedź. Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832) został nazwany na cześć 13-wiecznego perskiego poety Saadi Musharifa i Dina, który był modny we Francji za czasów dyktatoratu. Jego ojciec Lazare Carnot był jednym z dyrektorów Republiki francuskiej, a później stał się jednym z lojalnych i skutecznych generałów Napoleona. Był także znakomitym matematykiem, który w książce o maszynach mechanicznych opublikowanej w 1803 r. zdecydowanie poparł pogląd, że *perpetuum mobile* jest niemożliwe.

W 1824 r. Sadi Carnot opublikował książkę „*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*”, w której podjął problem limitu wydajności silników cieplnych. Wtedy wszystko wydawało się możliwe, nawet to, że

- proces, w którym zachodziło ogrzewanie i chłodzenie przy stałych ciśnieniach, można było usprawnić, umożliwiając wymianę ciepła przy stałych objętościach lub stałych temperaturach,
- spekulowano również, że być może czynniki takie jak siarka lub rtęć, mogą mieć przewagę nad wodą.

Carnot doszedł do poprawnych wniosków dotyczących obu propozycji. O pierwszym pisze, że najlepszym sposobem na zastosowanie silnika cieplnego, którego czynnik roboczy zakłada temperatury pomiędzy $T_{\min}$ i $T_{\max}$, jest silnik (teraz nazywany silnikiem Carnota), który wymienia ciepło tylko w tych temperaturach. Carnot określił to słowami „...*le plus avantageux possible, car il ne s'est fait aucun rétablissement inutile d'équilibre dans la calorique*”. (...najkorzystniejszy z możliwych, gdyż nie wymaga niepotrzebnego przywracania równowagi kalorycznej).

Carnot słusznie postuluje, że maszyna działa optymalnie gdy temperatura czynnika roboczego jest zawsze jednorodna, a jeśli zmienia się w czasie, zmiana ta musi być związana ze zmianą objętości. Inne zmiany temperatury są bezużyteczne, a nawet szkodliwe. Oczywiście jest, że silnik parowy nie spełnia tego warunku optymalności, ponieważ zimna woda ze skraplacza dostaje się do gorącego kotła, tak że musi nastąpić *rétablissement inutile* bezużyteczne odzyskanie równowagi. W rzeczywistości Carnot wykazuje tu wnikliwość i pomysłowość, ponieważ w długim przypisie proponuje podgrzanie wody zasilającej przez kondensację części pary, po częściowym rozprężeniu, w temperaturze pośredniej między kotłem a głównym skraplaczem. Ten rodzaj podgrzewania wody zasilającej, właściwie w kilku etapach, odbywa się rutynowo w nowoczesnych elektrowniach; jest znany jako karnotyzacja obiegu wtórnego. Oczywiście aby była praktyczna, procedura wymaga ekspansji w turbinie, a nie w cylindrze parowym, ale zasada została opracowana przez Carnota.

Jeśli chodzi o drugą propozycję tę dotyczącą potencjalnej korzyści ze stosowania środka innego niż woda, Carnot dochodzi do wniosku, że gdy używany jest silnik tego typu każde medium zapewnia tę samą pracę: “*La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en oeuvre pour la réaliser ; sa quantité est fixée uniquement par les températures entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique*.” Ta konkluzja wynika z rozpatrzenia następującego procesu. Pozwalamy dwóm silnikom Carnota z różnymi czynnikami roboczymi, ale o takiej samej zdolności do wymiany ciepła i pracujących w tym samym zakresie temperatur, współpracować ze sobą, jednemu jako silnikowi cieplnemu, a drugiemu jako chłodziarce lub pompie ciepła. Jeśli jeden silnik wymaga więcej pracy niż drugi powinniśmy być w stanie wytworzyć siłę napędową bez zużycia kalorii lub jakiegokolwiek innego czynnika. Oczywiście takie zjawisko byłoby całkowicie sprzeczne z obecnie przyjętymi ideami, prawami mechaniki i fizyki. Krótko mówiąc wytworzylibyśmy w ten sposób wieczny ruch, czyli *perpetuum mobile*.

Dla powyższej argumentacji Carnota nie miało znaczenia, czy wiedział czym jest ciepło. W rzeczy samej wierzył w kaloryczną teorię ciepła i myślał, że kaloryczność

docierająca do kotła pochodziła z chłodnicy w niezmiennionej ilości. To niezrozumienie i fałszywe pojmowanie ciepła właściwego gazów, i utajonego ciepła pary wodnej, deprecjonują znaczną część drugiej połowy jego pracy gdzie uważa, że ciepła właściwe gazów mogą być logarytmicznymi funkcjami gęstości, podczas gdy w rzeczywistości są stałymi, niezależnymi od gęstości i temperatury. Carnot zadawał właściwe pytania. Chciał się dowiedzieć się w jaki sposób umiejscowienie zakresu temperatur silnika wpływa na wydajność. Stwierdza, że dany spadek kaloryczności [danej różnicy temperatur] wytwarza więcej mocy napędowej w temperaturach niższych niż w temperaturach wyższych. To prawda, ale niestety dowodzi również, że wydajność jest niezależna od zakresu temperatur odnosząc się to do temperaturowo niezależnych ciepł właściwych, co sprawia, że jego argumentacja jest chaotyczna.

Najistotniejszy wynik jaki osiągnął Carnot, dotyczył silnika pracującego w nieskończenie małym zakresie temperatur dt . W jego notacji wydajność e jest dana przez $e = \int F'(t)dt$, gdzie $F'(t)$ jest ogólną funkcją, czasami nazywaną funkcją Carnota. Carnot nie mógł określić tej funkcji. Chociaż udowodnił, że sprawność jego silnika jest maksymalna to nie znał wartości maksymalnej nawet dla nieskończenie małego cyklu. Jednak funkcja Carnota, częściowo ze względu na jej ogólny charakter, stanowiła silny bodziec do dalszych badań. Zarówno Clapeyron, jak i Kelvin rozumieli potrzebę poznania wartości tej funkcji, ale próby jej zmierzenia lub obliczenia im się nie udały. Problem rozwiązał Clausius, dwadzieścia pięć lat po Carnocie.

Wydaje się prawdopodobne, że Carnot przed publikacją swojej pracy zastanawiał się nad słusznością zawartych w niej teorii, a w szczególności teorią kaloryczną. Oryginalne podsumowanie „*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*” zawiera konkluzję: „Podstawowe prawo, które zaproponowaliśmy ... wydaje się, że zostało udowodnione ponad wszelką wątpliwość.” W opublikowanej wersji to zdanie zostało zastąpione przez mniej stanowcze: „Wydaje się, że zaproponowane przez nas prawo podstawowe wymaga... nowej weryfikacji. Opiera się na teorii ciepła w takiej formie, w jakiej ją dziś rozumiemy... [której] podstawa nie wydaje się mieć niekwestionowanej solidności.” Carnot zmarł w 1832 roku w wieku 36 lat, podczas epidemii cholery. Pozostawił niepublikowane notatki, w których sceptycznie odnosi się do teorii kalorycznej, i gdzie spekuluje na temat konwersji ciepła w pracę. Książka, w której opisał swoje prace i badania nie znalazła szerszego odbioru wśród czytelników, prawdopodobnie ze względu na wysoką cenę jaką narzucił sam autor. W wyniku tego Carnot mógł zostać

całkowicie zapomniany gdyby nie Clapeyron, który podobnie jak on był studentem École Polytechnique.

Lista osób związanych z wczesnym okresem École Polytechnique w Paryżu, założonej w 1794 roku jako szkoła dla inżynierów wojskowych, brzmi jak indeks autorów książki o fizyce matematycznej. Wśród pierwszych wykładowców byli J. L. Lagrange, J. B. J. Fourier, P. S. Laplace, C. L. Berthollet, A. Ampère, É. L. Malus i P. L. Dulong; wśród byłych studentów, którzy zostali wykładowcami, byli A. L. Cauchy, F. Arago, Ch. B. Désormes, G.-G. Coriolis, S. D. Poisson, J. Gay-Lussac, E. Petit i G. Lamé oraz A. J. Fresnel, J.-B. Biot, Sadi Carnot i B. P. É. Clapeyron.

Praca Clapeyrona jest dużym krokiem naprzód w stosunku do dzieła Carnota jeśli chodzi o jasność. Interesującą cechą jest wprowadzenie graficznej reprezentacji odwracalnych procesów termodynamicznych w postaci diagramu (ciśnienie, objętość), tak aby praca była równa polu wykresu opisującego dany proces. Jest to metoda wizualizacji, która jest nadal stosowana. Poza tym analiza Clapeyrona jest niemal idealna, a jego praca mogłaby stać się klasyką, gdyby tylko fizyka w niej zawarta była równie wysokiej próby. Jednak w przypadku niektórych argumentów dotyczących ciepła nie ma znaczenia, czy ciepło jest traktowane w oparciu o teorię kaloryczną czy powiązane z ruchem cząsteczek. Dzięki temu Clapeyron był w stanie ustalić prawidłowy związek między nachyleniem krzywej prężności pary $p(t)$ a utajonym ciepłem lub ciepłem parowania $R(t)$.⁷ Ta zależność zawiera funkcję Carnota $F'(t)$ i umożliwia znalezienie wartości tej funkcji jeśli mierzone są tylko $R(t)$ i $p(t)$. Pomiarów tego typu zostały opublikowane przez Regnaulta dopiero w 1847 r., a Clapeyron opublikował swoją pracę w 1834 r. Dlatego wyniki jakie przedstawił pozostały nieokreślone, ponieważ jak pisze „... niestety nie ma eksperymentów, które pozwoliłyby nam określić wartości tej funkcji [funkcji Carnota] przy wszystkich wartościach temperatury.”

⁷ Clapeyron rozważał proces Carnota zachodzący przy użyciu pary. Proces ten składa się z poziomych izobar i stromych adiabat. Izobary są również izotermami, ponieważ prężność pary zależy tylko od temperatury: $p = p(t)$. Jeśli proces jest nieskończenie mały, przy różnicy temperatur dt i odparowaniu masy dx ciekłej wody na gałęzi izotermicznej otrzymujemy wielkości Rdx dla pochłoniętego ciepła, oraz $\frac{dp}{dt} dt [(V'' - V')dx]$ dla wykonanej pracy, gdzie R jest ciepłem utajonym, a dp wysokością cyklu. V'' i V' to objętości wrzącej wody i nasyconej pary z których składa się mokra para wodna. Stosunek tych dwóch wielkości jest sprawnością e , która zgodnie z Carnotem jest równa $e = F'(t)dt$, a zatem $\frac{dp}{dt} = F'(t) \frac{R}{V'' - V'}$. W związku z tym wartość funkcji Carnota można obliczyć na podstawie pomiarów R w zależności od dp/dt , czyli z nachylenia krzywej prężności pary, i objętości pary V'' w temperaturze t . W 1850 roku Clausius odkrył, że $F'(t)$ jest równa odwrotności temperatury absolutnej, a równanie postaci: $\frac{dp}{dt} = \frac{R}{T(V'' - V')}$ nosi nazwę równania Clausiusa-Clapeyrona.

William Thomson (1824–1907), Lord Kelvin od 1892 r.

Kelvin współtworzył rozwój termodynamiki właściwie od 1845 roku, kiedy to uzyskał dyplom uniwersytecki. Po ukończeniu studiów wyjechał do Paryża aby pracować i uczyć się u J-B. Regnaulta. Później wspierał Joule'a i razem odkryli efekt Joule'a-Thomsona w gazach rzeczywistych. Kelvin skonstruował bezwzględną skalę temperatur, która nosi jego imię, i był prekursorem drugiego prawa termodynamiki uważając, że zachodzi ciągła przemiana lub rozpraszanie energii w ciepło. Historia termodynamiki byłaby niekompletna gdyby zabrakło w niej Kelvina. Być może jego największym osiągnięciem jest to, że zasugerował możliwość istnienia równowag konwekcyjnych, które mają znaczenie przy określeniu struktur gwiazd i warunków w atmosferze ziemskiej. Innym oryginalnym jego wkładem w termodynamikę jest wzór Thomsona opisujący przesylenie w procesach wrzenia i kondensacji związane z energią powierzchniową. Jednak przyjrzyjmy się mniej znanej propozycji Kelvina dotyczącej absolutnej skali temperatur. Rzecz jest ściśle związana z funkcją Carnota $F'(t)$, którą Kelvin próbował obliczyć na podstawie danych Regnaulta. Nowa skala temperatur byłaby logarytmiczna, a zero absolutne zostałoby umieszczone w $-\infty$, co nadaje tej skali specyficznego uroku.

W opublikowanym w 1848 roku artykule Kelvin rozpatrywał funkcję Carnota $F'(t)$, czyli ogólną funkcję temperatury t , której ani Carnot ani Clapeyron nie byli w stanie określić. Po opublikowaniu danych pomiarowych przez J-B. Regnaulta Kelvin wykorzystał je do obliczenia wartości $F'(t)$ dla 230 wartości t w zakresie od 0°C do 230°C . Zaproponował przeskalowanie temperatury i wprowadzenie funkcji $\tau(t)$ w taki sposób aby sprawność Carnota $F'(t)dt$ dla małego spadku dt kaloryczności było równe $c d\tau$, gdzie c jest stałą, niezależną od t lub τ . Kelvin uznał takie podejście za dogodne. Píše: „Tę [skalę] można słusznie nazwać skalą absolutną.” Przez całkowanie $\tau(t)$ uzyskuje się:

$$\tau(t) = \tau(0) + \frac{1}{c} \int_0^t F'(x) dx$$

Gdyby Kelvin był w stanie dopasować funkcję analityczną do danych Regnaulta, i do swoich obliczeń funkcji $F'(t)$, znalazłby zależność hiperboliczną:

$$F'(t) = \frac{1}{273^\circ\text{C} + t}$$

a jego nowa skala temperatur byłaby logarytmiczna:

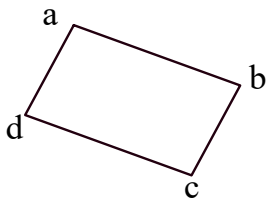
$$\tau(t) = \tau(0) + \frac{1}{c} \ln \frac{273^\circ\text{C} + t}{273^\circ\text{C}}$$

Wartości $\tau(0)$ i c należy określić przypisując τ do dwóch punktów stałych, np. temperatur zamarzania i wrzenia wody. Jednak nawet 230 wartości jakimi dysponował Kelvin nie wystarczyły do poprawnego opisania hiperboli. Z tego powodu musiał czekać, aż Clausius ustali $F'(t)$ w 1850 r.. Artykuł Kelvina zostały wydrukowany po raz kolejny w 1882 r., i w tej edycji znalazła się notka, w której rzeczywiście proponuje logarytmiczną skalę temperatur. W porównaniu z tą propozycją wcześniej wprowadzona skala bezwzględna wydaje się prosta i jasna. Skala logarytmiczna tak naprawdę nigdy nie była traktowana poważnie, nawet przez Kelvina. Gdyby jednak ją przyjąć skala temperatur na termometrze wyglądałaby jak suwak logarytmiczny. Jednak w zakresie meteorologicznym od -30°C do $+50^\circ \text{C}$ funkcja $\tau(t)$ jest prawie liniowa. Natomiast dla $t \rightarrow -273^\circ \text{C}$ przeskalowana temperatura τ dąży do $-\infty$, co nie jest złą wartością dla absolutnego minimum temperatury. W takim wypadku wyjaśnienie dlaczego nie można osiągnąć minimalnej temperatury jest proste.

Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888)

W 1850 r. wysiłki Rumforda, Mayera, Joule i Helmholtza doprowadziły w końcu do przytłaczającego wrażenia, że coś jest nie tak z pomysłem iż ciepło przechodzi z kotła do chłodnicy w niezmiennionej ilości, część ciepła powinna być przekształcona w pracę. Ale jak wdrożyć tę nową wiedzę? Zdesperowany Kelvin pisze: „Jeśli porzucimy zasadę [Carnota], napotkamy niezliczone inne trudności... i [konieczna] jest całkowita rekonstrukcja teorii ciepła.”

Clausius był nastawiony bardziej optymistycznie: „Wierzę, że te trudności nie powinny nas zniechęcać. ... [i] też nie sądzę, by były one tak poważne jak sądzi Thomson [Kelvin].” Rzeczywiście, niemal bez trudu Clausius dokonał kilku zmian w teoriach Carnota i Clapeyrona co pozwoliło mu znaleźć wyrażenie na funkcję $F'(t)$, która określa efektywność e cyklu Carnota w przedziale między t i $t + dt$. Carnot wykazał, że $e = F'(t)dt$, a Clausius był pierwszą osobą, która przekonująco pokazała, że: $F'(t) = \frac{1}{273^\circ \text{C} + t} = \frac{1}{T}$. Tok rozumowania Clausiusa była następujący. Ciało pochłaniając ciepło dQ , zmienia temperaturę o dt a objętość o dV , co wynika z pojemności cieplnej C_v i ciepła utajonego λ , dzięki czemu mamy: $dQ = C_v(t, V)dt + \lambda(t, V)dV$. C. Truesdell, amerykański matematyk, filozof i historyk nauki, nazwał to równanie, w podręczniku zatytułowanym „*The tragicomical history of thermodynamics*” doktryną „utajonego i swoistego ciepła”. Zastosowanie go do infinitezimalnego procesu Carnota zobrazowanego na schemacie daje:



$$ab \cong (dV, dt = 0) dQ_{ab} = \boxed{C_V(t, V) dt} + \lambda(t, V) dV$$

$$bc \cong (\partial'V, dt) \boxed{dQ_{bc}} = -C_V(t, V + dV) dt + \lambda(t, V + dV) \partial'V$$

$$cd \cong (d'V, dt = 0) dQ_{cd} = \boxed{C_V(t - dt, V + \partial V) dt} - \lambda(t - dt, V + \partial V) d'V$$

$$da \cong (\partial V, dt) \boxed{dQ_{da}} = C_V(t, V) dt - \lambda(t, V) \partial V$$

Wartości w ramkach są zerowe gdyż proces składa się z izoterm i adiabat, a Clausius dokonując niewielkich obliczeń uzyskał wzory na:

$$\text{wymieniane ciepło: } dQ_{ab} + dQ_{cd} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\partial C_V}{\partial V} \right) dt dV$$

$$\text{ciepło pochłonięte: } dQ_{ab} = \lambda dV$$

$$\text{wykonaną pracę: } dp dV = \frac{\partial p}{\partial t} dV dt$$

Praca została obliczona jako pole powierzchni równoległoboku. Zgodnie z pierwszym prawem termodynamiki wymieniane ciepło równa się wykonanej pracy, a zatem:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial t} \text{ lub } \frac{\partial(\lambda - p)}{\partial t} - \frac{\partial C_V}{\partial V} = 0$$

co można uznać za warunek całkowalności formy różniczkowej:

$$dU = C_V dt + (\lambda - p) dV \text{ lub } dU = dQ - p dV$$

Zatem w takim ujęciu Clausius doszedł do ustanowienia pojęcia energii wewnętrznej U , jako funkcji stanu będącej funkcją t i V . Założył, że w gazie idealnym U zależy tylko od t . Dlatego $\lambda = p$, a wydajność e procesu Carnota wynosi:

$$e = \frac{\text{wykonana praca}}{\text{pochłonięte ciepło}} = \frac{\frac{m k}{V \mu} dt}{\lambda} = \frac{1}{273^\circ C + t} dt$$

a ogólna funkcja Carnota jest obliczana jako:

$$F'(t) = \frac{1}{273^\circ C + t} = \frac{1}{T}$$

Należy jeszcze nadmienić, że w 1850 roku Clausius dokonał obliczeń dla gazu idealnego, a powyższe uogólnienie zostało opublikowane cztery lata później w R. Clausius: „Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie”. Annalen der Physik und Chemie, 169, (1854). Notacja i sposób rozumowania Clausiusa są

prawie identyczne jak Clapeyrona z jedną, dość istotną różnicą taką, że całkowita wymiana ciepła nieskończenie małego cyklu Carnota nie jest równa zero, a jest równa pracy. Zatem ciepło Q nie jest już funkcją stanu, czyli funkcją t i V . Oczywiście występuje funkcja stanu ale nie jest nią Q . Clausius określa ją przez U , i nazywa sumą ciepła swobodnego i ciepła zużytego podczas wykonywania pracy wewnętrznej, co oznacza sumę energii kinetycznych wszystkich cząsteczek i energii potencjalnej sił międzycząsteczkowych. Dzisiaj mówimy, że U jest energią wewnętrzną, aby odróżnić ją od energii kinetycznej przepływu płynu i od energii potencjalnej płynu w polu grawitacyjnym. Zmiana U wynika albo z wymiany ciepła albo z wykonanej pracy, albo z obu tych czynników:

$$dU = dQ - pdV.$$

Dzięki tej relacji pierwsze prawo termodynamiki ostatecznie przestało być czymś bliżej nieokreślonym definiowanym opisowymi stwierdzeniami typu: ciepło jest ruchem lub ciepło jest równoważne pracy czy też niemożliwością istnienia *perpetuum mobile*; zostało od tej chwili elementem równania matematycznego, chociaż opisującego szczególne przypadki procesów odwracalnych zachodzących w systemach zamkniętych.

Clausius racjonalnie zakłada, że U jest niezależne od V dla gazu idealnego i jest liniową funkcją t , tak że ciepło właściwe jest stałe. Píše: „... naturalnym wydaj się pogląd, że wzajemne przyciąganie cząstek... nie zachodzi w gazach”, więc U nie odczuwa, jak daleko od siebie znajdują się cząstki ani jak duża jest ich objętość. Dla idealnego gazu możemy napisać:

$$U(T, V) = U(T_R) + mz \frac{k}{\mu} (T - T_R)$$

gdzie T_R jest temperaturą odniesienia, zwyczajowo równą 298K. Współczynnik z przyjmuje wartości 3/2, 5/2 i 3 odpowiednio dla gazów jedno-, dwu- lub więcej atomowych. Clausius mógł udowodnić swój pogląd, w zakresie w jakim dotyczy on niezależności V od U , opierając się na eksperymencie Gay-Lussaca dotyczącym adiabatycznej ekspansji gazu doskonałego, w której U pozostaje niezmiennione po procesie, a temperatura jest stała, chociaż gęstość się zmienia. Clausius odnosi się do zależności pomiędzy p , V i t określonej przez Mariotte'a i Gay-Lussaca ale wydaje się być nieświadomym eksperymentów tych uczonych lub nie rozpoznaje ich znaczenia.

W swoim artykule z 1850 r. Clausius rozpatruje gazy idealne i pary nasycone. Po określeniu funkcji Carnota jest w stanie zapisać równanie Clausiusa-Clapeyrona. Ma możliwość wyprowadzenia adiabatycznej (p, V, t) zależności dla gazu idealnego, której pierwowzorem jest $pV^\gamma = \text{const}$, gdzie $\gamma = C_p/C_v$ jest wskaźnikiem ciepła właściwego.

Później, w 1854 r., Clausius stosuje tę wiedzę do obliczania wydajności e cyklu Carnota gazu doskonałego w dowolnym zakresie temperatur bez względu na to jak duży, ale nie nieskończenie mały, jest ten cykl.

$$W_{12} = -m \frac{k}{\mu} T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_{12} = m \frac{k}{\mu} T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{23} = m \frac{3k}{2\mu} (T_2 - T_1), \quad Q_{23} = 0$$

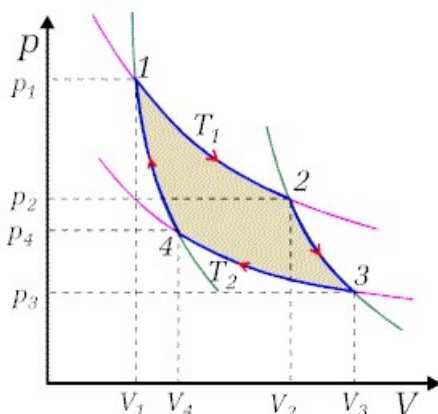
$$W_{34} = -m \frac{k}{\mu} T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad Q_{34} = m \frac{k}{\mu} T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$W_{41} = m \frac{3k}{2\mu} (T_2 - T_1), \quad Q_{41} = 0$$

W związku z tym wydajność przy $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ jest równa $e = \frac{m \frac{k}{\mu} T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + m \frac{k}{\mu} T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{m \frac{k}{\mu} T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$. Czyli $e = 1 -$

$\frac{T_{min}}{T_{max}}$, zatem maksymalna wydajność jest mniejsza od jedności.

Dzięki pracy Clausiusa z 1850 r. termodynamika zyskała wyraźnie nowoczesny wygląd. Jego założenia zostały szybko potwierdzone eksperymentalnie lub przez odniesienie



do wyników starszych eksperymentów, których Clausius albo nie znał, albo nie używał. Dla Clausiusa był to jednak dopiero początek. Kontynuował swoje rozważania publikując dwa kolejne artykuły, w których przedstawił uogólnienia rozszerzając swoją teorię i ostatecznie wprowadzając pojęcie entropii i jej właściwości.

Spośród osób, które tutaj omawiamy, Clausius był pierwszym, który mieszkał i pracował w całości w miejscu, które miało stać się naturalnym środowiskiem naukowca: autonomicznym uniwersytecie. Wraz z Clausisem czas doktora-piwowara-żołnierza-szpiega dobiegł końca, przynajmniej w termodynamice. Rozpoczęto kształcenie ogólne, a uniwersytety powstały aby zaspokoić potrzeby szkolnictwa wyższego. Clausius był profesorem w Zurychu i Bonn, a jego osiągnięcia są znaczące: pomógł stworzyć kinetyczną teorię gazów idealnych i rzeczywistych i, oczywiście, był odkrywcą entropii i drugiego prawa termodynamiki. Jego prace nad teorią kinetyczną zostały w dużej mierze przyćmione postęпами poczynionymi w tej dziedzinie przez Maxwella w Anglii i Boltzmann w Wiedniu.

Drugie prawo termodynamiki

Clausius krytykuje Carnota, gdy mówi, że „... Carnot wyrobił sobie osobliwą opinię [o przemianie ciepła w cyklu]”. Zamierza skorygować tę opinię, zaczynając od aksjomatu, który stał się znany jako druga zasada termodynamiki: „ciepło nie może przejść samorzutnie z zimniejszego do cieplejszego ciała.” To stwierdzenie, choć sugestywne, było często krytykowane jako niejasne. Rzeczywiście, sam Clausius nie był usatysfakcjonowany takim wyrażeniem prawa termodynamiki. W przeciwnym razie nie próbowałby go wyjaśnić w liczącym całą stronę komentarzu, w którym udaje mu się jedynie usunąć sugestywność jaką charakteryzuje się to stwierdzenie. Clausius przedstawia sposób rozumowania oparty na pomysłach aby pozwolić konkurować dwóm odwracalnym maszynom Carnota, silnikowi cieplnemu i pompie ciepła lub chłodziarce; pompa staje się silnikiem, w procesie przeciwnym i *vice versa*; a wymiana ciepła zmienia znak po odwróceniu procesu. Obie maszyny pracują w zakresie temperatur od $T_{\min}$ do $T_{\max}$, jedna wytwarza pracę, którą zużywa druga. Clausius stwierdza, że obie maszyny muszą wymieniać te same ilości ciepła w obu temperaturach, aby nie dopuścić do przepływu ciepła z miejsca chłodnego do gorącego, co jest zabronione. W związku z tym wydajność obu maszyn jest równa, gdy działają jak silniki cieplne. A ponieważ w aksjomacie nie ma nic na temat działających w nich ośrodków, wydajność musi być wielkością niezależną. Jak dotąd wszystko to przypomina argumentację Carnota. Jednak w przeciwieństwie do Carnota Clausius wiedział, że praca W_O silnika cieplnego jest różnicą między Q_H a $|Q_C|$ dzięki czemu wydajność każdego silnika, niekoniecznie odwracalnego silnika Carnota, jest określona przez

$$e = \frac{W_O}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}.$$

Q_C może wynosić zero; a przynajmniej gdyby tak było, nie byłoby to sprzeczne z pierwszym prawem, które zabrania jedynie W_O większego niż Q_H . Jeśli jednak silnik jest odwracalnym silnikiem Carnota z jego niezależną sprawnością, sprawność ta jest równa wydajności dla gazu doskonałego, czyli musi być spełniona zależność:

$$\frac{Q_H}{T_{\max}} = \frac{|Q_C|}{T_{\min}}$$

Z tego równania jasno wynika, że tym co definiuje sprawność silnika nie jest ciepło, które przechodzi w niezmienną w ilości przez silnik Carnota, a raczej jest to stosunek Q/T czyli *entropia*.

Clausius dostrzega dwa rodzaje przemian zachodzących w silniku cieplnym: konwersję ciepła do pracy i przechodzenie ciepła z obszaru o wysokiej temperaturze do

obszaru o temperaturze niższej. Dlatego w 1865 r. proponuje nazwanie stosunku Q/T „entropią ... po greckim słowie $\tau\rho\omicron\pi\eta$ czyli transformacja lub zmiana” oznaczając ją literą S . Píše, że celowo wybrał to słowo, aby było podobne do energii, ponieważ uważa, że te dwie wielkości „... są blisko spokrewnione w ich fizycznym znaczeniu.” Trudno powiedzieć dlaczego Clausius uważał, że dwie wielkości o różnych wymiarach mogą być sobie bliskie.

Ostatnie równanie pokazuje, że $|Q_C|$ nie może wynosić zero, z wyjątkiem niepraktycznego przypadku $T_{\min} = 0$. Zatem nawet dla optymalnego silnika (Carnota) musi istnieć chłódznica; ciepła z kotła nie da się przekształcić w pracę. Dlatego nie możemy uzyskać pracy po prostu chłodząc pojedynczy zbiornik ciepła. Nonszalanckie ujęcie tej sytuacji zawiera się w sformułowaniu dwóch praw termodynamiki w słowach:

1 prawo: nie możesz wygrać

2 prawo: nie możesz nawet zremisować.

Całe powyższe rozumowanie nadal odnosi się do cykli Carnota. Zobaczmy w jaki sposób Clausius ekstrapolował te wyniki na dowolne cykle i jak był w stanie skonsolidować pojęcie entropii jako funkcji stanu $S(T, V)$, której znaczenie nie jest ograniczone do cykli.

Jeśli $Q_C < 0$ to zależność $\frac{Q_H}{T_{\max}} = \frac{|Q_C|}{T_{\min}}$ można zapisać w formie: $\frac{Q_H}{T_{\max}} + \frac{Q_C}{T_{\min}} = 0$. Aby ekstrapolować tę zależność od cykli Carnota do dowolnych cykli, Clausius rozłożył taki dowolny cykl na cykle Carnota z nieskończenie małymi krokami izotermicznymi. Na tych etapach ciepło dQ jest wymieniane tak, że $dS = dQ/T$ przechodzi od strony cieplej do zimnej. Sumowanie, lub całkowanie, prowadzi zatem do równania:

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

Stąd wynika, że mamy do czynienia z otwartym, odwracalnym procesem, a nie cyklem, zachodzącym pomiędzy punktami B i E: $S(T_E, V_E) - S(T_B, V_B) = \int_B^E \frac{dQ}{T}$, gdzie różnica $S(T_E, V_E) - S(T_B, V_B)$ jest niezależna od ścieżki pomiędzy B i E, więc funkcja entropii $S(T, V)$ jest funkcją stanu. Po energii wewnętrznej $U(T, V)$ jest to druga funkcja stanu odkryta przez Clausiusa.

Pozostaje dowiedzieć się, w jaki sposób na tę relację wpływa nieodwracalność. W tym celu Clausius rozpatrzył dwa konkurujące ze sobą silniki Carnota, jeden napędzający drugi. Ale teraz jeden z nich, silnik cieplny, miał działać nieodwracalnie. Okazuje się, że układ dwóch silników stoi w sprzeczności z aksjomatem Clausiusa jeśli pompa ciepła pochłania więcej ciepła w niskiej temperaturze, niż dostarcza go silnik. Nie można też wykluczyć odwrotnego przypadku ponieważ silnik zmienia swoją wymianę ciepła gdy pracuje jako

pompa. Dlatego dla nieodwracalnego silnika cieplnego mamy $\frac{Q_H}{T_{max}} + \frac{Q_C}{T_{min}} < 0$. Wynika z tego, że sprawność silnika nieodwracalnego jest niższa niż silnika odwracalnego, a jednocześnie w nieodwracalnym procesie między punktami B i E mamy:

$$S(T_E, V_E) - S(T_B, V_B) > \int_B^E \frac{dQ}{T}$$

Te dwie relacje, jedna dla odwracalnego, a drugą dla nieodwracalnego procesu, można połączyć w jedno wyrażenie:

$$S(T_E, V_E) - S(T_B, V_B) \geq \int_B^E \frac{dQ}{T}$$

Ostateczny wynik jest matematycznym wyrażeniem drugiego prawa i jest to nierówność mówiąca, że w przypadku procesu zachodzącego od (T_B, V_B) do (T_E, V_E) wzrost entropii nie może być mniejszy niż suma wymiany ciepła podzielonej przez temperaturę w jakiej zachodzi wymiana.

Ważnym następstwem drugiego prawa jest odwracalny proces między B i E, gdy te dwa punkty są nieskończenie blisko siebie. W takim przypadku mamy $dS = \frac{dQ}{T}$, a gdy podstawimy za dQ wyrażenie z pierwszego prawa w postaci $dQ = (dU + p dV)$, otrzymujemy $dS = \frac{1}{T}(dU + p dV)$. Równanie to nazywa się równaniem Gibbsa. Jego znaczenia nie sposób przecenić, oszczędza czas i pieniądze i jest niesłychanie korzystne dla przemysłu chemicznego ponieważ drastycznie zmniejsza liczbę pomiarów, które należy wykonać aby określić energię wewnętrzną $U = U(T, V)$ w funkcji T i V .

Zarówno równanie termiczne stanu $p = p(T, V)$, jak i równanie kaloryczne stanu $U = U(T, V)$ są niezbędne do obliczenia prawie wszystkich procesów termodynamicznych. Teraz, w zasadzie, łatwo wyznaczyć równanie termiczne, ponieważ wszystkie p , T i V są wielkościami mierzalnymi. Ale nie jest tak w przypadku równania kalorycznego ponieważ U nie jest mierzalne. $U(T, V)$ należy obliczyć z kalorycznych pomiarów pojemności cieplnych $C_V(T, V)$ i $C_p(T, V)$. Takie pomiary są trudne i czasochłonne, i nie można ich zautomatyzować. I tu właśnie pomaga równanie Gibbsa, które drastycznie zmniejsza liczbę potrzebnych pomiarów kalorycznych.

Pojemności cieplne C_V i C_p są określone równaniem $dQ = C dT$ w ten sposób określając zmianę temperatury masy dla danego zastosowania ciepła dQ przy stałym V lub p .

W ten sposób można zmierzyć C_V i C_p wykorzystując zależność $dQ = dU + pdV$, a ponieważ wiemy, że U jest funkcją T i V , ale nie znamy jawnej postaci tej funkcji, możemy napisać:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ i } C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$$

lub

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \text{ i } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} - p$$

Mając zmierzone $C_V(T, V)$, $C_p(T, V)$ i $p(T, V)$ możemy obliczyć $U(T, V)$ przez całkowanie do stałej addytywnej, co zapewnia warunek całkowalności implikowany przez równanie Gibbsa:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p + T \frac{\partial p}{\partial T}$$

Wynika stąd, że zależność V od U , a więc C_p , nie musi być mierzona, można ją obliczyć z równania termicznego stanu. Co więcej różniczkowanie względem T zapewnia równanie:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

tak, że zależność V od C_V jest również określona przez $p(T, V)$. Dlatego jedynymi niezbędnymi pomiarami kalorycznymi są pomiary C_V jako funkcji T dla jednej objętości V_0 . Liczba pomiarów kalorycznych jest zatem znacznie zmniejszona co jest bezpośrednim wynikiem równania Gibbsa i drugiej zasady termodynamiki. Jeżeli równanie Gibbsa zostanie zastosowane do odwracalnego procesu odparowywania cieczy pod stałym ciśnieniem, i temperaturą, można je zapisać w postaci:

$$(U - TS + pV)'' = (U - TS + pV)'$$

gdzie ponownie indeksy ' i '' charakteryzują ciecz i pary. Tak więc kombinacja $U - TS + pV$, zwana entalpią swobodną lub swobodną energią Gibbsa, jest ciągła na granicy faz między cieczą i parami wraz z T i p . Dlatego prężność pary musi być funkcją tylko temperatury. Mamy zatem $p = p(T)$, a pochodną tej funkcji podaje równanie Clausiusa-Clapeyrona. Kiedy zdamy sobie sprawę, że ciepło parowania jest równe $R = T(S'' - S')$ możemy zapisać równanie Clausiusa-Clapeyrona w postaci:

$$\frac{U'' - U'}{V'' - V'} = -p + T \frac{dp}{dT}$$

Zależność ta pozwala zrezygnować z pomiarów ciepła utajonego pary i zastąpić je znacznie łatwiejszymi do zmierzenia pomiarami p i T .

Gdy znamy równania termiczne i kaloryczne stanu możemy obliczyć entropię $S(T,V)$ lub $S(T,p)$, poprzez całkowanie równania Gibbsa, z dokładnością do stałej addytywnej. Zatem dla idealnego gazu o masie m otrzymujemy:

$$S(T,p) = S(T_R, p_R) = m \left((z+1) \frac{k}{\mu} \ln \frac{T}{T_R} - \frac{k}{\mu} \ln \frac{p}{p_R} \right)$$

Dlatego entropia gazu doskonałego rośnie wraz z $\ln T$ i $\ln V$, czyli rozszerzanie izotermiczne gazu zwiększa jego entropię. W rzeczywistości mierzalność T jest konsekwencją jej ciągłości w ścianie diatermicznej, czyli ścianie przepuszczalnej dla ciepła. Ta ciągłość jest rzeczywistą właściwością definiującą temperaturę i nadaje jej centralną rolę w termodynamice.

Kontynuując dyskusję o konsekwencjach drugiego prawa, dochodzimy do kolejnego ważnego następstwa, mianowicie entropia w procesie adiabatycznym, gdzie $dQ = 0$, nie może się zmniejszyć, a wręcz rośnie aż do maksimum. Z doświadczenia wiemy, że kiedy zostawiamy układ adiabatyczny sam sobie dąży on do stanu jednorodności (równowagi), w której wszystkie siły odpowiedzialne za przewodzenie ciepła i ekspansję zanikają. Układ osiąga stan maksymalnej entropii. Clausius streścił swoje dokonania w hasło:

Die Energie der Welt ist constant.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

czyli

Energia świata jest stała.

Entropia świata dąży do maksimum.

Die Welt [wszechświat] został wybrany w tym stwierdzeniu jako ostateczny system termodynamiczny, który prawdopodobnie nie podlega ogrzewaniu i działaniu, tak że $dU = 0$ przez cały czas, a $dS > 0$. Zgodnie z tym hasłem świat ma wyznaczony cel jakim jest całkowity zanik zmian temperatury. Jak ujął Clausius:

„Często mówi się, że świat krąży ... że te same stany są zawsze odtwarzane. W związku z tym świat może istnieć wiecznie. Drugie prawo najbardziej zdecydowanie zaprzecza tej idei... Entropia dąży do maksimum. Im bliżej tego maksimum następują jej zmiany tym mniejsza jest ich przyczyna. I po osiągnięciu maksimum dalsze zmiany nie mogą już się pojawić; świat znajduje się w stanie martwego zastoju.”

Jeśli chodzi o śmierć cieplną (w sensie ustalenia się jednej temperatury) wszechświata współczesna nauka nie wyraża się jednoznacznie, chociaż temat wywołany pracami Clausiusa był, i jest nadal, dyskutowany. Teleologiczny charakter entropii wzbudził spore zainteresowanie nie tylko wśród fizyków ale także wśród filozofów, historyków, socjologów i ekonomistów. Gama reakcji wahała się od niepokoju do pesymizmu. Przytoczmy trzy opinie.

Fizyk Josef Loschmidt (1821–1895) w szeregu publikacji zatytułowanych „*Über den Zustand des Wärmegleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft*” (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Abteilung 2, 73: s. 128–142, 366–372 (1876), 75: s. 287–298, (1877), 76: s. 205–209, (1878)) pisał o entropii jako: „... grożącej chmurze drugiego prawa... które pozwala jej się pojawiać jako destrukcyjna zasada wszelkiego życia we wszechświecie.”

Oswald Spengler (1880–1936), historyk i filozof historii, poświęca entropii akapit swojej książki „Upadek Zachodu”. Uważa, że „... entropia zdecydowanie należy do różnorodnych symboli upadku”, a we wzroście entropii prowadzącej do śmierci cieplnej widzi naukowy odpowiednik zmierzchu bogów mitologii germańskiej: „Koniec świata jako zakończenie nieuchronnej ewolucji - oto zmierzch bogów. Tak więc doktryna entropii jest ostatnią, niereligijną wersją mitu.”

W 1910 roku historyk Henry Adams (1838–1918) przedstawił „List do amerykańskich nauczycieli historii”, w którym zaproponował teorię historii opartą o drugą zasadę termodynamiki, czyli entropię. Stwierdza w nim, że „wzrost entropii oznacza jedynie to, że popioły historii staną się tak duże jakich wcześniej nie widziano.”

Entropia i jej właściwości nie przestały do dziś stymulować oryginalnej myśli w nauce:

- biologowie obliczają wzrost entropii w procesach dywersyfikacji gatunków;
 - ekonomiści używają entropii do szacowania dystrybucji towarów;
 - ekolodzy rozpatrują rozpraszanie zasobów w kategoriach wzrostu entropii;
 - socjologowie entropię mieszania przypisują procesom integracji etnicznej grupy, a ciepło mieszania stosują do tendencji segregacji członków grup.
- Należy jednak mieć na uwadze to, że w takich daleko posuniętych ekstrapolacjach może zaistnieć niebezpieczeństwo braku staranności intelektualnej.

Historyczny rozwój termodynamiki nie zapewnia pełnego zrozumienia niektórych subtelności występujących w tej dziedzinie. Tak więc pierwsi badacze niezmiennie nie wyjaśniają, że ciepło dQ i praca dW są odnoszone do powierzchni danego ciała. Nie twierdzą też jasno, że T i p występujące w ich równaniach, lub nierównościach, są jednorodną temperaturą i jednorodnym ciśnieniem odniesionym do powierzchni, które mogą, ale nie muszą, być równe tym panującym we wnętrzu ciała; taka równość zachodzi wtedy gdy układ znajduje się w równowadze lub mamy do czynienia z dowolnym procesem. Energia kinetyczna przepływu w ciele nigdy nie jest rozpatrywana ani przez Carnota, ani Clausiusa, chociaż jego zamiana w ciepło była istotna dla Mayera, Joule’a i Helmholtza. Całość takich

zagadnień musiała zostać włączona do systematycznej teorii, a tego zadania podjęli się tacy naukowcy jak P. Duhem, G. Jaumann i R. Lohr, którzy uznali pierwsze i drugie prawo termodynamiki za równania odnoszące się do równowagi lub prawa zachowania masy i pędu w stanach równowagowych.

Ogólnie równanie opisujące równowagę pewnej ilości $\Psi = \int_V \rho \psi dV$ w objętości V , której powierzchnia δV z normalną do niej n_i porusza się z prędkością u_i ma postać: $\frac{d}{dt} \int_V \rho \psi dV = - \int_{\partial V} (\rho \psi (v_i - u_i) + \Phi_i) n_i dA + \int_V \sigma dV$, gdzie ρ jest gęstością masy, a ψ pewną specyficzną wielkością taką, że $\rho \psi$ jest gęstością Ψ . Prędkość ciała (płynu) wynosi v_i . W wyrażeniu na całkę powierzchniową wielkość $\rho \psi (v_i - u_i)$ jest strumieniem konwekcyjnym Ψ przechodzącym przez element powierzchni dA , a $\Phi_i n_i$ jest strumieniem niekonwekcyjnym. σ to gęstość źródła Ψ , która znika zgodnie z prawami zachowania. W przypadku masy, pędu, energii i entropii wielkości ogólne w równaniu równowagi mają wartości, które zostały zebrane w poniższej tabeli.

Ψ	ψ	Φ_i	Σ
Masa m	1	0	0
Pęd P_i	v_i	$-t_{li}$	0
Energia $U + E_k$	$U + \frac{1}{2}v_i^2$	$-t_{li}v_i + q_i$	0
Energia wewnętrzna U	u	q_i	$t_{li} \frac{\partial v_i}{\partial x_i}$
Entropia S	s	$\frac{q_i}{T}$	$\sigma \geq 0$

t_{li} jest tensorem napięcia odpowiadającym ciśnieniu $-p\delta_{li}$, którego jedynym elementem jest t_{li} jeżeli zignorujemy naprężenia lepkościowe. E_k to energia kinetyczna pola przepływu, a q_i to strumień ciepła. Masa, pęd i energia są zachowywane, tak że ich gęstość źródła zanika. Zauważmy, że energia wewnętrzna nie jest zachowana ponieważ można ją przekształcić w energię kinetyczną. Zakłada się, że źródło entropii jest nieujemne, co reprezentuje właściwość wzrostu entropii.

Aby wyjaśnić szczególny status pierwszego prawa Clausiusa, (równanie dla dU) najpierw zauważamy, że siły lepkościowe nie były przez niego brane pod uwagę w związku z pierwszym prawem. Rozważał także układy zamknięte, których powierzchnie poruszają się z prędkością ciała znajdującego się na powierzchni, tak że nie pojawia się strumień konwekcyjny. Dlatego Clausius zapisałby równanie bilansu energii w formie:

$$\frac{d(U + E_k)}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}$$

gdzie

$\dot{Q} = - \int_{\partial V} q_i n_i dA$ określa wymianę ciepła

$\dot{W} = - \int_{\partial V} p v_i n_i dA$ jest pracą ciśnienia

Bilans energii wewnętrznej powinien zatem być dany wzorem:

$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_{int}$, gdzie $\dot{W}_{int} = - \int_V p \frac{\partial v_i}{\partial x_i} dV$ jest pracą wewnętrzną.

Jeśli założymy równomierny rozkład ciśnienia w δV , czyli $\int_{\partial V} v_i n_i dA = \int_V \frac{\partial v_i}{\partial x_i} dV = \frac{dV}{dt}$, to pierwsze równanie przybiera postać:

$$\frac{d(U+E_k)}{dt} = \dot{Q} - p \frac{dV}{dt}$$

A jeśli założymy, że ciśnienie jest jednorodne w całej objętości V , drugie równanie przekształca się w:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - p \frac{dV}{dt}$$

Z porównania wynika, że dla jednorodnego ciśnienia p w objętości V nie następuje zmiana energii kinetycznej pola przepływu. Rzeczywiście zgodnie z równowagą pędu w tym przypadku nie ma przyspieszenia. Tak więc teraz, przy tych wszystkich restrykcyjnych założeniach, i ze względu na $\dot{Q} dt = dQ$ uzyskujemy postać pierwszego prawa Clausiusa.

Zgodnie z danymi z powyższej tabeli bilans entropii zawiera nieujemną wartość gęstości źródła i niekonwekcyjny strumień, który jest dany zależnością q_i/T , możemy zatem napisać:

$$\frac{dS}{dt} + \int_{\partial V} \frac{q_i n_i}{T} dA \geq 0.$$

Jest to nierówność Clausiusa-Duhema. Jeśli δT jest stałe w objętości δV , to:

$\frac{dS}{dt} - \frac{\dot{Q}}{T} \geq 0$, gdzie $\dot{Q} = - \int_{\partial V} q_i n_i dA$. Przyjmując, że $\dot{Q} dt = dQ$ otrzymujemy równanie Clausiusa.

Rozszerzenie dla układów, w których T nie jest jednorodne w całej objętości δV , opracował Pierre Maurice Marie Duhem (1861–1916). Duhem był profesorem fizyki teoretycznej w Bordeaux. Zajmował się problemami termodynamiki w czasach gdy prace Gibbsa były jeszcze nieznane w Europie. Znany jest również jako filozof nauki, który wyraził pogląd, że prawa fizyki są jedynie symbolicznymi konstrukcjami, ani prawdziwymi, ani złymi przedstawieniami rzeczywistości. Pomysły Duhema trafiły z Bordeaux do Wiednia gdzie zajął się nimi Ernst Mach, który uważał, że nauka powinna koncentrować się wyłącznie na znajdowaniu związków między zaobserwowanymi zjawiskami. Myśli Duhema pomogły

ugruntować ten pozytywistyczny sposób myślenia w kole wiedeńskim grupującym filozofów zajmujących się zagadnieniem prawdy w naukach przyrodniczych.

Bilans energetyczny implikuje, że normalny składnik strumienia ciepła q_i jest ciągły przy ścianie diatermicznej, tj. ścianie przepuszczalnej dla ciepła. Z drugiej strony nierówność Clausiusa-Duhema oznacza, że normalny składnik ilorazu T/q_i jest również ciągły pod warunkiem, że w ścianie nie powstaje entropia. Dlatego T musi być również ciągłe. W ten sposób zerowe prawo termodynamiki stanowi następstwo nierówności Clausiusa-Duhema. Jego ciągłość jest decydującą właściwością temperatury, a dzięki ciągłości temperatura jest mierzona za pomocą termometrów kontaktowych. Z tego powodu temperatura odgrywa uprzywilejowaną rolę wśród zmiennych termodynamicznych.

Czym jest entropia?

Naukowiec, a przynajmniej przedstawiciel nauk ścisłych, chce być w stanie zrozumieć swoje koncepcje w sposób wiarygodny i intuicyjny. Pod tym względem jednak entropia, pomimo całej swojej udowodnionej i uznanej wagi, jest koszmarem. Wzór $dS = \frac{dQ}{T}$ nie pozwala na sugestywną interpretację. Współcześnie potrzebna jest interpretacja w kategoriach atomów i cząsteczek. Jednak podobnie jak w przypadku temperatury, którą można wyjaśnić stwierdzając, że temperatura jest definiowana przez jej ciągłość na ścianie diatermicznej, to zrozumienie pojawia się dopiero wtedy gdy staje się jasne, że temperatura określa średnią energię kinetyczną cząsteczek. W pracy Clausiusa brakuje takiej cząsteczkowej interpretacji entropii. Dopiero Boltzmann przedstawił interpretację entropii, która okazała się znacznie bardziej subtelna niż ma to miejsce w przypadku temperatury.

Greccy i rzymscy filozofowie wymyślili atomy i rozwinęli tę ideę bardziej szczegółowo niż nam się zwykle wydaje. W myślach Leukipposa i Demokryta z V i IV wieku p.n.e. atomy powietrza poruszają się we wszystkich kierunkach i tylko czasami, przy zderzeniach, zmieniają swoje tory. Dla starożytnych ten dość współczesny pogląd sugerował rodzaj determinizmu, który był niezgodny z ideą Boga lub bogów. Dlatego w późniejszych czasach, w rękach Epikura (341–270 p.n.e.) i Lukrecjusza (95–55 p.n.e.), atomistyczna filozofia „*Natura Rerum*” (tytuł wiersza Lukrecjusza) przyjęła antyreligijny, a nawet ateistyczny wydźwięk, co czyniło ją politycznie i społecznie nie do przyjęcia. Dlatego atomizm zniknął i ostatecznie stał się reprezentantem przypisu do starożytnej filozofii.

W erze rozumu za sprawą dzieła Pierre'a Simona markiza de Laplace'a (1749–1827) determinizm powrócił w postaci demona Laplace'a: „... inteligentne stworzenie potrafiące poznać wszystkie siły... i wszystkie miejsca wszystkich rzeczy na świecie i wyposażone w rozum zdolny do analizy tych danych. W ten sposób może ocenić ruch największych ciał niebieskich, a także najmniejszego atomu; dla tego demona nic nie jest ukryte: przyszłość i przeszłość są otwarte dla jego oczu.” I tak jak w starożytności, ten rodzaj determinizmu był uważany za sprzeczny z religią. Laplace był ministrem za czasów Napoleona, któremu przedstawił część swojej obszernej „*Traité de Mécanique Céleste*”. Napoleon miał zauważyć, że w książce brak jest jakiegokolwiek wzmianki o Bogu. „Nie potrzebowałem tej hipotezy” miał powiedzieć Laplace. Kiedy J. J. Lagrange, współpracownik Laplace'a, usłyszał o tej wymianie zdań, wykrzyknął: „Ach, ale to tak samo piękna hipoteza, która wyjaśnia tak wiele rzeczy.” Oświeceni ludzie w porewolucyjnej Francji wyraźnie dobrze bawili się kosztem religii.

A jednak, kiedy koncepcja atomów została mocno ugruntowana, przynajmniej w chemii, stało się to za sprawą pobożnego kwakra, Johna Daltona (1766–1844). Dalton zaproponował, że w reakcji chemicznej atomy łączą się tworząc cząsteczki związku bez utraty ich tożsamości. Korzystając z dowodów zebranych przez innych, w szczególności Josepha Louisa Prousta (1754–1826), Dalton był w stanie określić względne masy atomowe i cząsteczkowe wielu pierwiastków i związków chemicznych. Po opracowaniu pomysły, które doprowadziły do odkrycia stają się proste do wyjaśnienia i wykorzystania: Tlenek węgla jest wytwarzany z węgla i tlenu w określonej proporcji 3 do 4 masowo lub wagowo. Zatem jeśli uważamy, że cząsteczki tlenku węgla składają się z jednego atomu węgla i jednego atomu tlenu wówczas atom tlenu musi być 1,33 razy masywniejszy niż atom węgla, co jest poprawne. Czasami jednak tego rodzaju rozumowanie może się nie sprawdzić, tak jak w przypadku wodoru i tlenu, które tworzą wodę w proporcji 1 do 8. W ten sposób Dalton doszedł do wniosku, że atom tlenu jest 8 razy masywniejszy niż atom wodoru. Właściwa liczba to 16, ponieważ woda ma dwa atomy wodoru na jeden atom tlenu. W 1808 roku Dalton opublikował wyniki swoich badań w książce „*New System of Chemical Philosophy*”, w której podał względne masy atomowe i cząsteczkowe, z których większość była poprawna. Powszechną praktyką jest oznaczanie przez M_r stosunku masy μ dowolnego atomu lub cząsteczki do masy μ_0 atomu wodoru. Natomiast masa M_r wyrażona w gramach jest definiowana jako masa jednego mola. Jeśli mol zawiera L cząsteczek, a więc jego masa wynosi $L \cdot \mu$, mamy zatem $M_r \text{ g} = L \cdot \mu$ a stąd $L = 1 \text{ g} / \mu_0$. Dlatego jeden mol dowolnego pierwiastka lub związku chemicznego zawiera taką samą liczbę atomów lub cząsteczek.

Natomiast w taki sposób nie można było wyznaczyć bezwzględnej masy atomów. Teoria atomowa Daltona została niemal natychmiast zaakceptowana przez chemików. Jednak niektórzy fizycy toczyli, niemal przez cały XIX wiek, przegraną bitwę przeciwko hipotezie atomowej.

J. Gay-Lussac, odkrywca równania termicznego stanu gazów doskonałych, zajmował się reakcjami, których wszystkimi reagentami są gazy i odkrył, że prawo stałości składu dotyczy również atomów. Tak więc jeden litr wodoru łączy się z jednym litrem chloru pod tym samym ciśnieniem i w tej samej temperaturze dając chlorowodór. Dwa litry wodoru i jeden litr tlenu łączą się ze sobą tworząc wodę lub trzy litry wodoru i jeden litr azotu wytwarzają amoniak. Te obserwacje można najłatwiej zrozumieć, zakładając, że równe objętości zawierają równą liczbę atomów lub cząsteczek. Dlatego cząsteczka wody powinna zawierać dwa atomy wodoru, a amoniak powinien zawierać trzy atomy wodoru. Do takiego wniosku doszli Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) ze Sztokholmu i Amadeo Avogadro (1776–1850). Avogadro jako pierwszy użył słowa atom i cząsteczka w znaczeniu w jakim używamy go dzisiaj. Z drugiej strony Berzelius był chemikiem, który wprowadził znaną nam nomenklaturę, zgodnie z którą H_2O oznacza wodę a NH_3 amoniak.

Chemia, na takim etapie na jakim była w tamtych czasach, została uporządkowana w stosunkowo krótkim czasie dzięki wprowadzenia pojęcia atomów. Ale, niestety, taka jest ludzka natura, że Dalton, który to wszystko zapoczątkował, był właściwie jedynym chemikiem, który nie był w stanie zaakceptować rozumowania i nomenklatury Gay-Lussaca, Avogadra i Berzeliusa. Trzymał się poglądu, że woda zawiera tylko jeden atom wodoru, i stosował własną bardzo kłopotliwą notację.

Podstawowa teoria kinetyczna gazów

W fizyce to Daniel Bernoulli (1700–1782) jako pierwszy zastosował starożytną ideę atomistyczną do losowo poruszających się cząsteczek gazu. Wyjaśnił ciśnienie gazu na ścianie pojemnika poprzez zmianę pędu cząsteczek podczas ich nieustannego bombardowania ściany. Bernoulli również powiązał temperaturę z kwadratem (średniej) prędkości cząsteczek, dzięki czemu był w stanie zinterpretować równanie termiczne stanu gazów doskonałych, czyli prawo odkryte przez R. Boyle'a, E. Mariotte'a, G. Amontona, J. Charlesa i J. Gaya-Lussaca.

Daniel Bernoulli pochodził z rodziny wybitnych matematyków. Jego ojciec Johann (1667–1748) rozpoczął prace nad rachunkiem wariacyjnym, a jego wujek Jakob (1654–1705) znacznie rozwinął rachunek prawdopodobieństwa. Daniel odkrył prawo wielkich liczb i jest autorem rozkładu Bernoulliego, którego granicą dla dużych liczb jest rozkład Gaussa lub, dla

gazów, rozkład Maxwella, który jest niezwykle istotny w kinetycznej teorii gazów. Najlepiej zapamiętanym twierdzeniem Daniela jest równanie Bernoulliego, które stwierdza, że ciśnienie nieściśliwego płynu spada wraz ze wzrostem prędkości. Twierdzenie to jest zawarte w jego książce na temat hydrodynamiki opublikowanej w 1738 r., w której kinetyczna teoria gazów została zawarta w rozdziale 10. Rozdział ten był w dużej mierze ignorowany przez naukowców i zapadł w zapomnienie na ponad sto lat. Dwóch innych pionierów kinetycznej teorii gazów nie zostało lepiej zrozumianych. Byli to John Herapath (1790–1868), inżynier i naukowiec-amator oraz John James Waterston (1811–1883), instruktor wojskowy w służbie East India Company w Bombaju. Obaj wysłali swoje prace do Royal Society of London w celu opublikowania w *Philosophical Transactions* i obojgu prace zostały odrzucone. Artykuł Waterstona doczekał się mniej niż niepocholebnej oceny, gdyż recenzent stwierdził, że jego praca jest niczym więcej niż nonsensem. (48 lat później Lord Rayleigh znajdzie tekst Waterstona w archiwum Royal Society i opublikuje go w 1893 roku)

Jednak w latach 50. XIX wieku teoria kinetyczna zyskała na popularności. Clausius napisał swój wpływowy artykuł, później bardzo ceniony przez Maxwella, „O rodzaju ruchu, które nazywamy ciepłem” (R. Clausius: “Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen,” *Annalen der Physik* 100, (1857) pp. 353–380), który dostarczył jasno napisaną i przekonującą interpretację kinetyczną temperatury, termicznego równania stanu gazu, adiabatycznego ogrzewania w wyniku sprężania, wyjaśnienia stanów skupienia (ciekłych i stałych) substancji materialnych w oparciu o ruch cząsteczek oraz procesów kondensacji i parowania. Dokonania Clausiusa został częściowo poprzedzony pracami Augusta Karla Kröniga (1822–1879) poświęconymi zagadnieniom związanym z równaniami stanu i interpretacją temperatury. Krönig rozważał uproszczony model gazu, w którym wszystkie cząstki poruszają się z tą samą prędkością w sześciu kierunkach prostopadle do sześciu ścian prostokątnego pudła. Wcześniej J. Joule opisał podobny prosty model w 1851 r. Wygląda na to, że Joule jako pierwszy wykazał, że średnia prędkość c cząsteczek gazu w temperaturze T jest taka, że $\frac{\mu}{2} \bar{c}^2 = \frac{3}{2} kT$. W temperaturze pokojowej c jest zatem rzędu kilkuset metrów na sekundę. Rezultat ten spotkał się z bardzo sceptycznym odbiorem, którego najbardziej „wysublimowanym” przedstawicielem był meteorolog Christoph Hendrik Diederik Buys-Ballot (1817–1890). Jego argumentacja była następująca:

„... gdybym siedział na jednym końcu długiej jadalni, a kamerdyner przyniósł obiad i postawił na drugim końcu minęłoby kilka chwil zanim poczułbym zapach tego co miałbym

zamiar zjeść. Jeśli atomy lecą z prędkością setek metrów na sekundę... powinien poczuć zapach obiadu, gdy tylko go zobacze.”

Clausius był w stanie odpowiedzieć na ten zarzut, argumentując, że cząsteczki pachnących oparów obiadu, jak wszystkie cząsteczki gazu, nie przemieszczają się po liniach prostych. Zderzają się z innymi cząsteczkami i są odrzucane na boki i do tyłu, a te odchylenia prowadzą do zygzakowatej ścieżki atomu, która jest znacznie dłuższa między dwoma podanymi punktami niż odległość przestrzenna tych punktów. Dlatego atom potrzebuje więcej czasu na przebycie drogi między tymi punktami niż w przypadku gdyby nie zachodziły zderzenia. Przedstawiając ten argument Clausius opracował pojęcie średniej swobodnej ścieżki l atomu lub cząsteczki. Jeśli cząstkę przedstawimy jako sferyczną kulę bilardową o promieniu r , to pomiędzy dwoma zderzeniami zajmuje ona średnio cylindryczny obszar o objętości $l\pi r^2$, z tego wynika, że taki cylinder powinien zawierać tylko jedną inną cząstkę. Dlatego musimy mieć $l\pi r^2 n \approx 1$, gdzie $n = N/V$ to gęstość liczbowa cząstek. Clausius podejrzewał, że wartość średniej drogi cząstki gazowej jest ułamkiem milimetra w warunkach normalnych, ale nie był tego pewien, ponieważ wartości r i n były nieznane. W związku z tym jego argumentacja nie była jednoznaczna.⁸

Teraz stało się konieczne ustalenie ile cząstek znajduje się w danej objętości gazu w jakimś uzgodnionym stanie odniesienia ciśnienia i temperatury. Z pewnością jeden mol zawiera $L = 1\text{g} / \mu_0$, ale ile wynosi μ_0 czyli masa atomu wodoru? Hipoteza Avogadro oznaczała, że równanie termiczne stanu gazu zawiera stałą uniwersalną. Możemy zapisać to równanie w postaci $pV = NkT$, gdzie, według Avogadro, k jest stałą uniwersalną, zwaną teraz stałą Boltzmanna. Wartość k była nieznana, ponieważ N była nieznana i nie można go zmierzyć. Oczywiście można spróbować być sprytnym i zastąpić liczbę cząstek N masą $m = N\mu$ gazu. Masę można zmierzyć ważąc próbkę gazu, ale to nic nie daje, gdyż używając masy wzór przyjmuje postać $pV = mk/\mu T$, a zatem podczas gdy można teraz obliczyć iloraz k/μ ,

⁸ Rozważmy gaz doskonały zawarty w prostopadłościennym naczyniu o objętości $V=LD^2$, w którym gęstość cząsteczkowa wynosi N/V atomów. Ponieważ jest to gaz idealny pomijamy siły międzyatomowe. Ciśnienie gazu na ściankach naczynia wynika z bombardowania cząsteczkami gazu i wynosi p . Wartość $-pD^2$ jest siłą działającą na ściankę naczynia. Zgodnie z prawem Newtona siła ta jest równa szybkości zmiany pędu atomów uderzających w obszar o powierzchni D^2 . Dla uproszczenia przyjmijmy, że wszystkie atomy poruszają się z taką samą prędkością $\bar{c}$, a jedna szóstą z nich porusza się prostopadle do każdej ze ścian prostopadłościanu. Zmiana pędu pojedynczego atomu o masie μ w wyniku zderzenia elastycznego z powierzchnią ściany D^2 jest równa $-2\mu\bar{c}$, a współczynnik zderzeń z tym obszarem wynosi $\bar{c}D^2 \frac{1}{6} \frac{N}{V}$, a zmiana pędu jest dana zależnością: $-2\mu\bar{c}^2 \frac{1}{6} \frac{N}{V} D^2 = -\frac{m}{V} \frac{1}{3} \bar{c}^2 D^2$. Ta wielkość musi być równa $-pD^2$ z czego wynika, że $pV = \frac{1}{3} \bar{c}^2$. Porównanie z termicznym równaniem stanu dla gazu doskonałego daje: $\frac{1}{3} \bar{c}^2 = \frac{k}{\mu} T$, czyli średnia energia kinetyczna atomów jest równa $\frac{3}{2} kT$. Z tych rozważań wynika, że dla $V = 1\text{ m}^3$ i masie $m = 1,2\text{ kg}$ przy ciśnieniu $p = 1\text{ atm}$. i w temperaturze $T = 298\text{K}$, wartość $\bar{c} = 503\text{ m/s}$.

wartości k i μ pozostają nieznane. Ten problem opóźniał akceptację wśród fizyków hipotezy atomowej gdyż idea miała zbyt wiele nierozwiązanych kwestii; ani masy atomów nie były znane, ani ich promienie, ani nie było wiadomo, ile ich jest w danej objętości. Prawdą jest, że prędkości cząstek można było obliczyć, ale odległości pomiędzy nimi, jak i odległości między zderzeniami były niewiadome.

Można było w pewien sposób określić promień ponieważ wydawało się dobrym założeniem, że w fazie ciekłej, gdzie gęstość ρ_{liq} była znana, cząstki leżały blisko siebie, tak że $\rho_{liq}r^3 \approx \mu$ musiało zostać zachowane, przynajmniej co do rzędu wielkości. Jednak określenie r jest możliwe tylko jeśli znane jest μ , i na odwrót. Tak więc wydawało się, że teoria wpadła w zakłęte koło: każda nowa idea generowała nową wielkość, której nie można było ustalić, chyba że jedna z poprzednich wielkości była znana. Jednak wyjście z tego błędnego koła było na wyciągnięcie ręki, ponieważ Maxwell określił lepkość gazu wyrażając ją wzorem; $\eta = \frac{1}{3}\mu\frac{N}{V}l\bar{c}$, a lepkość daje się zmierzyć. Teraz posiadano pięć wzorów wyrażających pięć nieznanych wielkości:

$$\frac{pV}{NT} = k, m = N\mu, \rho_{liq}r^3 = \mu, \frac{N}{V}l\pi r^2 = 1, \eta = \frac{1}{3}\mu\frac{N}{V}l\bar{c}$$

Josef Loschmidt (1821–1895) zauważył, że wzór na lepkość Maxwella można wykorzystać do obliczenia brakujących wartości. Uzyskane wartości nie były dokładne, przynajmniej w porównaniu do obecnie obowiązujących, ale rząd wielkości został zachowany. Żaden z naukowców przed Maxwellem nie brał pod uwagę w swoich obliczeniach, że atomy gazu poruszają się z różnymi prędkościami. Nie dlatego, że myśleli iż wszystkie prędkości są równe. Nie wiedzieli jak matematycznie uwzględnić różne prędkości. Zmieniło się to gdy Maxwell zajął się problemem. James Clerk Maxwell był geniuszem, zarówno jako matematyk jak i fizyk, najbardziej znanym ze sformułowania równań rządzących elektromagnetyzmem, teorii o ogromnym znaczeniu naukowym i technicznym, bez której współczesne życie byłoby nie do pomyślenia. L. Boltzmann, współczesny Maxwellowi, był tak poruszony równaniami Maxwella, że wykrzyknął: *War es ein Gott, der diese Zeichen schrieb?* Maxwell wyjaśnił elektromagnetyzm Faradaya i zasugerował, że światło jest zjawiskiem elektromagnetycznym.

Jednak nam chodzi nie o elektromagnetyzm a o jego równie głęboki wkład w kinetyczną teorię gazów. W jednej ze swoich wczesnych prac Maxwell, zachęcony nagrodą w konkursie, badał pierścienie Saturna udowadniając, że nie mogą one być płaskimi dyskami gdyż sztywne dyski zostałyby rozerwane przez siły pływowe. Dlatego coś co wyglądało na lite pierścienie musiało składać się z wielu małych odłamków skał i lodowych brył, które

podróżują wokół Saturna po orbitach eliptycznych z różnymi prędkościami orbitalnymi. Czasami grudki mogą zderzać się ze sobą i tym samym przemieszczać do wewnątrz lub na zewnątrz, przenosząc w ten sposób swój pęd orbitalny do szybszych lub wolniejszych sąsiednich elips. Maxwell stał się znany dzięki wygraniu konkursu, a ta praca sprawiła, że dobrze poznał właściwości zbioru cząstek, co miało znaczenie gdy zwrócił uwagę na gazy.

Wprowadził funkcję $\varphi(c_i)dc_i$ ($i = 1,2,3$) dla ułamka atomów w gazie, które mają wartości składowych prędkości w kierunku i pomiędzy c_i i $c_i + dc_i$, i udowodnił, że postać funkcji $\varphi(c_i)$ w równowadze jest określona przez rozkład Gaussa, którego maksimum leży przy zerowej prędkości, a wysokość i szerokość są określone przez temperaturę wyrażeniem:

$$\varphi_{equ}(c_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T}} \exp\left(-\frac{\mu c_i^2}{2kT}\right), i = 1,2,3$$

Ułamek atomów o prędkościach między (c_1, c_2, c_3) i $(c_1 + dc_1, c_2 + dc_2, c_3 + dc_3)$ jest zatem funkcją prędkości c :

$$f_{equ}(c_1, c_2, c_3)dc_1dc_2dc_3 = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T}^3} \exp\left(-\frac{\mu c^2}{2kT}\right) dc_1dc_2dc_3$$

Odpowiednio ułamek atomów $F_{equ}(c)dc$ o prędkościach między c a $c + dc$ wyraża się przez:

$$F_{equ}(c)dc = \frac{4\pi c^2}{\sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T}^3} \exp\left(-\frac{\mu c^2}{2kT}\right) dc$$

Z tego powodu tylko nieliczne atomy mają duże prędkości, większość z nich porusza się wolno. Jednak małe prędkości są równie rzadkie; średnia prędkość jest dana wzorem:

$\bar{c} = \sqrt{3 \frac{k}{\mu} T}$. Wszystkie trzy funkcje rozkładu równowagowego noszą nazwę rozkładu Maxwella.⁹

⁹ Rozważmy gaz składający się z N atomów w objętości V , który jako całość spoczywa i ma energię wewnętrzną $U = 3/2NkT$, ponieważ atomy mają prędkości (c_1, c_2, c_3) . Gaz jest w równowadze, a zatem jest jednorodny i ma izotropowy rozkład prędkości atomowych. Niech $\varphi_{equ}(c_i)dc_i$ będzie ułamkiem atomów o prędkości i pomiędzy c_i i $c_i + dc_i$ tak, że iloczyn $\varphi_{equ}(c_1)\varphi_{equ}(c_2)\varphi_{equ}(c_3)$ określa ułamek atomów z prędkością (c_1, c_2, c_3) . Ze względu na izotropię iloczyn ten zależy jedynie od prędkości wyrażonej wzorem: $c = \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}$. Zatem: $n(c) = \varphi_{equ}(c_1)\varphi_{equ}(c_2)\varphi_{equ}(c_3)$. Logarytmiczne różniczkowanie względem c_i prowadzi do $\frac{1}{c} \frac{d \ln n}{dc} = \frac{1}{c_i} \frac{d \ln \varphi_{equ}}{dc_i}$, a obie strony tego wyrażenia muszą być stałe. Dlatego po scałkowaniu: $\varphi_{equ}(c_i) = A \exp(-Bc_i^2)$. Stałe A i B można obliczyć z: $1 = \int_{-\infty}^{\infty} A \exp(-Bc_i^2) dc_i$ i $\frac{1}{2}kT = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu}{2} c_i^2 A \exp(-Bc_i^2) dc_i$,

W tym samym artykule, Maxwell zaproponował genialną interpretację tarcia w gazie. Ta interpretacja mogła być wynikiem badania pierścieni Saturna, chociaż nie zostały one wymienione w artykule. Newton założył, że siła potrzebna do utrzymania gradientu prędkości w płynie, lub gazie, jest proporcjonalna do wartości gradientu prędkości. Współczynnikiem proporcjonalności jest lepkość η i powszechnym doświadczeniem jest to, że lepkość, lub odporność na ścinanie, zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Tego samego zachowania oczekiwano w przypadku gazów. Nieco wcześniej przy omawianiu obliczeń wykonanych przez Loschmidta dotyczących wielkości cząsteczek powietrza, podaliśmy wzór $\eta = \frac{1}{3} \mu \frac{N}{V} l \bar{c}$, c jest tutaj średnią prędkością atomów, a l średnią swobodną ścieżką, która wynosi $\frac{N}{V} l \pi r^2 = 1$. Zatem lepkość jest niezależna od gęstości gazu i rośnie wraz z temperaturą ponieważ średnia prędkość jest proporcjonalna do T . Maxwell pisze „... ta konsekwencja teorii matematycznej jest dość zaskakująca” i wyraża wątpliwości ponieważ „... jedyny znany mi eksperyment nie wydaje się potwierdzać tego wyniku.” W rzeczywistości jednak teoria była słuszna, a eksperyment błędny. Maxwell był zbyt ostrożny. Boltzmann relacjonując to zdarzenie powiedział „... wyniki eksperymentalne ujawniły jedynie brak zaufania Maxwella do siły własnej broni.”

Prawdą jest, że lepkość cieczy spada wraz ze wzrostem temperatury, ale w przypadku gazów ta zależność jest odwrotna. Kiedy zostało to potwierdzone przez nowe eksperymenty, w tym przez samego Maxwella, fakt ten zwiększył zaufanie do kinetycznej teorii gazów. Z pewnością wzrost pierwiastka kwadratowego z η wraz ze wzrostem temperatury jest artefaktem prostego modelu. W 1867 r. Maxwell ponownie przeanalizował tę argumentację w bardziej systematyczny sposób wyprowadzając równania obejmujące procesy zderzeń cząsteczek. W tym celu musiał zbadać dynamikę zderzenia między dwoma atomami znajdującymi się w niewielkiej odległości r , pomiędzy którymi występuje siła odpychająca rodzaju $1/r^s$. Okazało się, że zależność lepkości od temperatury jest proporcjonalna do T^n gdzie $n = \frac{2}{s-1} + \frac{1}{2}$. Nieskończona wartość s odpowiada modelowi gazu w postaci kul bilardowych, zaś $s = 5$ odpowiada tak zwanym cząsteczkom Maxwella. Z własnych eksperymentów wywnioskował, że η jest proporcjonalne do T , co było raczej myśleniem życzeniowym, ponieważ siły wielkości $1/r^5$ tworzą szczególnie prostą formę składnika zderzeniowego w równaniach opisujących przepływ.

otrzymując: $\varphi_{equ}(c_i) \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{k}{\mu}}} \exp\left(-\frac{\mu c_i^2}{2kT}\right)$.

W teorii kinetycznej lub mechanicznej teorii ciepła istnieje element prawdopodobieństwa, który wcześniej nie występował w mechanice. Gdy mówimy, że $N\phi(c_i)dc_i$ to liczba atomów z i -składową c_i prędkości nie oczekujemy, że to stwierdzenie będzie ściśle prawdziwe. Ponieważ atomy nieustannie zmieniają swoje prędkości w częstych zderzeniach, liczba atomów z prędkością c_i zmienia się, a $N\phi(c_i)dc_i$ jest jedynie wartością średnią lub wartością oczekiwaną tej liczby. Odpowiednio $\phi(c_i)dc_i$ jest prawdopodobieństwem tego, że pojedynczy atom ma składową prędkości równą c_i . Zakładając, że składowe prędkości atomu są niezależne, widzimy, że iloczyn $\phi(c_1)\phi(c_2)\phi(c_3)$ określa prawdopodobieństwo tego, że atom ma prędkość (c_1, c_2, c_3) . Podsumowując fizycy musieli nauczyć się zasad rachunku prawdopodobieństwa, chociaż niektórzy z nich mieli w tym względzie osobliwe skrupuły. Głęboko religijny Maxwell, z nieco fanatyczną etyką, która często towarzyszy pobożności, napisał w liście: „... [Rachunek prawdopodobieństwa], o którym zwykle zakładamy, że dotyczy wyłącznie hazardu, gry w kości i zakładów i dlatego powinien być całkowicie niemoralny, jest jedyną matematyką dla praktycznych ludzi, którymi powinniśmy być.”

Maxwell zastosował probabilistyczne podejście, gdy wrócił do teorii kinetycznej w 1867 roku. Podejście oparte na rachunku prawdopodobieństwa doprowadziło go do alternatywnego wyprowadzenia rozkładu równowagowego. Rozpatrywał proces elastycznych zderzeń dwóch atomów o energiach $\frac{\mu}{2}c_1^2, \frac{\mu}{2}c_2^2$, które po zderzeniu mają energie równe $\frac{\mu}{2}c_1'^2, \frac{\mu}{2}c_2'^2$. Boltzmann nie był zadowolony z pracy Maxwella, i chociaż uznaje jego wywód to nazywa go trudnym do zrozumienia ze względu na nadmierną zwięzłość. Dlatego powtarza analizę problemu na swój sposób jednocześnie ją rozszerzając. Rozważmy tok jego rozumowania. Koncentruje się na ogólnej energii, a nie tylko na translacyjnej energii kinetycznej, biorąc pod uwagę wielkość $G(E)dE$, czyli ułamek atomów o energii pomiędzy E i $E + dE$. Prawdopodobieństwo P , że dwa atomy o energiach odpowiednio E_1 i E_2 zderzą się a następnie rozejdą z energiami E_1', E_2' jest proporcjonalne do $G(E_1)G(E_2)$. Co można zapisać jako:

$$P_{E_1, E_2 \rightarrow E_1', E_2'} = cG(E_1)G(E_2).$$

Prawdopodobieństwo procesu odwrotnego jest dane wyrażeniem:

$$P_{E_1', E_2' \rightarrow E_1, E_2} = cG(E_1')G(E_2').$$

W równowadze oba prawdopodobieństwa muszą być równe tak aby $\ln G(E)$ było niezmiennikiem sumarycznej kolizji. Rzeczywiście, w równowadze mamy:

$$cG(E_1)G(E_2) = cG(E_1')G(E_2'), \text{ zatem } \ln G(E_1) + \ln G(E_2) = \ln G(E_1') + \ln G(E_2').$$

Ponieważ E jest również takim niezmiennikiem, ze względu na zachowanie energii podczas zderzenia, wynika z tego, że $\ln G_{\text{equ}}(E)$ musi być liniową funkcją E , co znaczy, że:

$$G_{\text{equ}}(E) = a \exp(-bE) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Stałe a i b wynikają z konieczności spełnienia warunków:

$$\int_0^\infty G_{\text{equ}}(E) dE = 1 \text{ i } \int_0^\infty E G_{\text{equ}}(E) dE = kT.$$

Boltzmann zauważył, że rozpatrywany proces jest niezależny od rodzaju energii E . Zatem E może po prostu być równa $\frac{\mu}{2} c^2$ jak w przypadku rozpatrywanym przez Maxwella, ale może również zawierać trzy addytywne wkłady opisujące energię obrotową cząsteczki oraz udziały energii kinetycznej i sprężystej drgającej cząsteczki. Według Boltzmanna wszystkie te energie wnoszą równe wkłady wielkości $\frac{1}{2}kT$ do energii U ciała. To stwierdzenie jest znane jako twierdzenie o ekwipartycji. Problem polegał na tym, że teoria nie współgrała z eksperymentem. Oczywiście, ciepło właściwe $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ gazu jednoatomowego wynosiło $3/2kT$, ale eksperymenty z gazami dwuatomowymi wykazały, że jest ono równe $5/2kT$, podczas gdy z teorii wynikała wartość $3kT$. Boltzmann uznał, że zderzenia nie powinny wpływać na obrót wokół osi łączącej atomy, ale nie znał odpowiedzi na pytanie dlaczego tak jest. Problem pozostał nierozwiązany dopóki nie powstała mechanika kwantowa.

Boltzmann nie był zadowolony z wyводу Maxwella, Maxwell zaś był nie do końca zadowolony z poprawek naniesionych przez Boltzmanna. Mamy tutaj przykład owocnej rywalizacji między dwoma wybitnymi naukowcami. Maxwell docenia „genialne podejście Boltzmanna [które] jest, o ile widzę, zadowalające”: Ale pisze: „... problem o tak zasadniczym znaczeniu w nauce molekularnej powinien zostać zbadany i to z każdej strony... Jest to szczególnie konieczne, gdy założenia odnoszą się do oczekiwanego stopnia nieregularności w ruchu układu, którego ruch nie jest całkowicie znany.” Maxwella dodaje dwa nowe aspekty do rozważenia. Rozszerza podejście Boltzmanna na cząstki w polu zewnętrznym, co pozwala mu określić rozkład równowagowy cząsteczek w atmosferze ziemskiej w postaci:

$$f_{\text{equ}} = \frac{1}{\sqrt{2\mu \frac{k}{\mu} T}^3} \exp\left(-\frac{\mu c^2}{2kT} - \frac{\mu g z}{kT}\right).$$

Drugi czynnik w wykładniczy jest znany jako wzór barometryczny określający spadek gęstości wraz z wysokością w atmosferze izotermicznej. Tak czy inaczej Boltzman i Maxwell określili coś co obecnie znane jest jako współczynnik Boltzmana $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, a co reprezentuje stosunek prawdopodobieństw stanów różniących się energią E w stanie

równowagi. Z praktycznego punktu widzenia w fizyce, chemii i materiałoznawstwie czynnik Boltzmanna jest być może najważniejszym wkładem Boltzmanna; jest łatwiejszy do zastosowania niż jego statystyczna interpretacja entropii, chociaż ta ostatnia jest znacznie głębsza filozoficznie.

Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

Maxwell i Boltzmann pracowali nad kinetyczną teorią gazów w nieco inny sposób ale osiągnęli te same wyniki, poza jednym. Ten jeden wynik, który umknął Maxwellowi, dotyczył entropii i jej statystycznej lub probabilistycznej interpretacji. Zapewnia to głęboki wgląd w strategię przyrody i wyjaśnia nieodwracalność procesów. Ta interpretacja entropii jest największym osiągnięciem Boltzmanna. Maxwell wyprowadził równania na funkcje rozkładu w 1867, a Boltzmann w 1872 r. sformułował równanie dla samej funkcji rozkładu, która nosi jego imię. Prace Maxwella i Boltzmanna, w których opublikowali swoje odkrycia nie są przykładami jasności, systematycznej myśli i prezentacji. Dlatego przedstawimy równania i wyniki w nowoczesnej formie.

Podstawą jest funkcja statystyczna $f(x, c, t)$, która określa gęstość liczbową atomów w punkcie x i czasie t , które mają prędkość równą c . Równanie Boltzmanna jest równaniem różniczkowo-całkowym dla tej funkcji:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma g \sin \theta d\theta d\varphi dc_1.$$

Prawa strona opisuje zderzeniami atomów o prędkościach c i c_1 , które po zderzeniu mają prędkości c' i c'_1 . Kąt φ określa płaszczyznę interakcji atomów, zaś θ jest związane z kątem ugięcia ścieżki atomu podczas zderzenia. Wartość θ zmienia się od 0 do $\pi/2$. σ jest przekrojem czynnym zderzenia określonego kątami (θ, φ) , a g jest względną prędkością zderzających się atomów. Wartości f' w całce zderzenia są wartościami funkcji rozkładu dla prędkości c' , c'_1 i c , c_1 . Wzór jest stosunkowo prosty w przypadku cząsteczek Maxwella, ponieważ w ich przypadku σg jest funkcją tylko θ , a nie θ i g . Kombinacja $f' f'_1 - f f_1$ pod całką odzwierciedla różnicę prawdopodobieństw zderzeń $c' c'_1 \rightarrow c c_1$ i $c c_1 \rightarrow c' c'_1$.

Ogólne równania transportu wynikają z równania Boltzmanna. Mnożąc przez funkcję $\psi(x, c, t)$ i całkując względem c , otrzymujemy:

$$\frac{\partial \int \psi f dc}{\partial t} + \frac{\partial \int \psi f c_k dc}{\partial x_k} - \int \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + c_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) f dc = \frac{1}{4} \int (\psi + \psi_1 - \psi' - \psi'_1) (f' f'_1 - f f_1) \sigma g \sin \theta d\theta d\varphi dc_1 dc.$$

Równanie to jest ogólnym równaniem prawa równowagi dla wielkości Ψ o gęstości $\int \psi f dc$, przepływie $\int \psi f c_k dc$, źródle wewnętrznym $\int \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + c_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) f dc$, i źródle zderzeń $\frac{1}{4} \int (\psi + \psi_1 - \psi' - \psi'_1) (f' f'_1 - f f_1) \sigma g \sin \theta d\theta d\varphi dc_1 dc$.

Wybierając ψ w postaci: $\psi = \mu$, $\psi = \mu c_i$, $\psi = \frac{1}{2} \mu c^2$ otrzymuje się prawa zachowania masy, pędu i energii. W przypadku każdego innego wyboru wpływ zderzenia nie jest zwykle równy zero. Istnieje jednak pewien istotny wybór ψ prowadzący do ważnych wniosków. Boltzmann użył $\psi = -k \ln \frac{f}{b}$, gdzie k i b są dodatnimi stałymi. Teraz prawa strona równania ma postać $\frac{k}{4} \int \ln \frac{f' f'_1}{f f_1} (f' f'_1 - f f_1) \sigma g \sin \theta d\theta d\varphi dc_1 dc$, a wyrażenie to nie jest ujemne wtedy gdy $\ln \frac{f' f'_1}{f f_1}$ oraz $(f' f'_1 - f f_1)$ mają ten sam znak. W stanie równowagi, gdy f podlega rozkładowi Maxwella, obydwa elementy znikają. Zatem wielkość:

$$S = -k \int f \ln \frac{f}{b} dcdx$$

można uznać za entropię w kinetycznej teorii gazów. Jeżeli k jest stałą Boltzmanna to S jest entropią. W stanie równowagowym otrzymujemy:

$$S_{equ}(T, p) = S_{equ}(T_R, p_R) + m \left(\frac{5}{2} \frac{k}{\mu} \ln \frac{T}{T_R} - \frac{k}{\mu} \ln \frac{p}{p_R} \right)$$

co zgadza się z entropią jednoatomowego gazu obliczoną przez Clausiusa. W ten sposób Boltzmann podał interpretację kinetyczną dla entropii, interpretację względem funkcji rozkładu f i jej logarytmu. Taka interpretacja nie jest jednak w żaden sposób intuicyjna ani sugestywna i jako taka nie zapewnia wglądu w strategię przyrody. Aby znaleźć taką interpretację całkę opisującą S należy zdyskretyzować (przenieść z obszaru ciągłego na jego dyskretny odpowiednik) i odpowiednio ekstrapolować.¹⁰ Z samej natury ekstrapolacji wynika, że mamy do czynienia z pewnymi elementami arbitralności.

¹⁰ Mamy dane punkty P_{dxdc} w obszarze $dxdx$ takie, że $P_{dxdc} = Ydxdx$. Dalej każdy z punktów obszaru $dxdx$ jest obsadzony przez taką samą liczbę N_{xc} atomów, czyli $N_{xc} \cdot P_{dxdc} = f dxdx$. Wkład $dxdx$ do S można zapisać w postaci $-k f \ln \frac{f}{b} dcdx = -k N_{xc} P_{dcdx} \ln \frac{N_{xc} Y}{b} = -k \sum_{xc}^{P_{dcdx}} N_{xc} \ln \frac{N_{xc} Y}{b}$. Sumowanie odnosi się do równych wkładów P_{dxdc} . b może być wybrane dowolnie, ale wybieramy $b = eY$, gdzie e jest liczbą Eulera. Zatem możemy zapisać: $-k f \ln \frac{f}{b} dcdx = -k \sum_{xc}^{P_{dcdx}} (N_{xc} \ln N_{xc} - N_{xc}) = k \ln \frac{1}{\prod_{xc}^{P_{dcdx}} N_{xc}!}$. Wykorzystano tutaj zależność Stirlinga $\ln a! = a \ln a - a$, która można zastosować jeżeli a , w tym przypadku N_{xc} , jest dużo większe od 1. Zatem całkowita entropia jest równa: $S = k \ln \frac{1}{\prod_{xc}^{P_{dcdx}} N_{xc}!}$, gdzie P jest całkowitą liczbą możliwych do zajęcia punktów przestrzeni (x, c) .

Dyskretyzacja stanowi, że element $dxdc$ przestrzeni (x,c) ma skończoną liczbę P_{dxdc} zajętych punktów (x,c) , oraz że P_{dxdc} jest proporcjonalne do objętości elementu $dxdc$ ze współczynnikiem proporcjonalności Y . Zatem $1/Y$ jest objętością najmniejszego elementu (komórki), która zawiera tylko jeden punkt. W ten sposób przestrzeń (x,c) jest kwantowana, a procedura zastosowana przez Boltzmanna w tym kontekście zapowiada kwantyzację chociaż na tym etapie można ją traktować jedynie jako narzędzie obliczeniowe a nie fizyczny argument. Zresztą Boltzmann taki sens nadał tej procedurze pisząc: „... nie trzeba podkreślać, że [dla tych obliczeń] nie zajmujemy się prawdziwym problemem fizycznym.” I dalej: „... założenie to jest jedynie narzędziem pomocniczym.” Równe obłożenie wszystkich komórek w $dxdc$ Boltzmann uzyskał wybierając b jako $b = eY$, tym samym określając entropię wzorem: $S = k \ln \frac{1}{\prod_{xc}^P N_{xc}!}$, gdzie P jest całkowitą liczbą możliwych do zajęcia punktów przestrzeni (x,c) . Tak przedstawioną entropię dalej trudno zinterpretować, ale jeśli pomnożymy argument logarytmu przez $N!$ otrzymamy $S = k \ln W$, gdzie $W = \frac{N!}{\prod_{xc}^P N_{xc}!}$. Tak zapisaną entropię już można zinterpretować, ponieważ W , zgodnie z zasadami kombinatoryki, jest liczbą możliwych realizacji (mikrostanów) rozkładu $\{N_{xc}\}$ atomów N .

Pierwszą ekstrapolacją wzoru na S jest to, że możemy teraz porzucić wymóg aby wszystkie wartości N_{xc} w elemencie $dxdc$ były równe. Może to być ograniczenie właściwe dla kinetycznej teorii gazów gdzie jest tylko jedna wartość $f(x,c,t)$ charakteryzująca gaz w elemencie przestrzeni (x,c) , ale nie stosuje się w statystycznej interpretacji entropii. W szczególności można sobie wyobrazić, że wszystkie atomy mogą znajdować się w tej samej komórce dzięki czemu wszystkie mają tę samą pozycję i tę samą prędkość; w takim przypadku entropia jest oczywiście zerowa ponieważ istnieje tylko jedna możliwość realizacji dla takiego rozkładu.

Rozpatrując entropię zgodnie ze wzorem $S = k \ln W$ mamy prostą i przekonującą możliwość jej interpretacji, a raczej możliwość zrozumienia dlaczego rośnie. Chodzi o to, że każda możliwość rozkładu N atomów gazu jest z góry uważana za zdarzającą się równie często lub będącą równie prawdopodobną. Oznacza to, że rozkład, w którym wszystkie atomy znajdują się w tym samym miejscu, i mają tę samą prędkość, jest równie prawdopodobny jak taki gdzie pierwszy atom N_1 zajmuje konkretne miejsce (x,c) , a wszystkie pozostałe $N - N_1$ są zlokalizowane w innych komórkach przestrzeni (x,c) . W pierwszym przypadku W jest równe 1, a w drugim $\frac{N!}{N!(N-N_1)!}$. Nieregularny ruch termiczny atomów skutkuje ciągłymi zmianami rozkładu a zatem uzasadnione jest aby gaz z czasem dążył do stanu z większą liczbą

możliwych realizacji rozkładu cząstek, a ostatecznie do stanu z maksymalną ilością możliwości zrealizowania rozkładu atomów, czyli z maksymalną entropią. W takim stanie układ osiąga równowagę. Taka interpretacja entropii podkreśla losowy komponent właściwy dla procesów termodynamicznych. Wzór w postaci $S = k \ln W$ posiada uniwersalną formę daleko wykraczającą poza kinetyczną teorię gazów. W zależności do charakteru wielkości W można go ekstrapolować na dowolny układ identycznych jednostek.

W rzeczywistości wzór na entropię w takiej formie jak go tu rozpatrujemy nigdy nie został napisany przez Boltzmanna. Jednak z artykułu opublikowanego w 1877 roku wynika, że związek między S i W był dla niego jasny. Na wykładzie z dnia 29 maja 1886 roku wygłoszonym podczas uroczystości w Kaiserliche Akademie der Wissenschaften powiedział: „Ponieważ dany układ ciał nigdy sam z siebie nie może przejść do stanu równie prawdopodobnego, a tylko do stanu bardziej prawdopodobnego,... nie można zbudować *perpetuum mobile*, które okresowo powraca do stanu pierwotnego.” Wykład ten, dotyczący drugiego prawa termodynamiki, Boltzmann zakończył słowami: „Pośród wszystkich twierdzeń jakie tu wypowiedziałem być może wiele jest nieprawdziwych, ale mnie one wszystkie przekonują”. Cóż, potem okazało się, że założenia na jakich oparł się Boltzmann nie są tak do końca właściwe, jednak statystyczna interpretacja wzoru $S = k \ln W$ jest zachowana, a jej wiarygodność nie podlega dyskusji, chociaż zmienił się charakter W .

Odwracalność i powtarzalność

Jeśli Clausius spotkał się z niedowierzaniem, krytyką i odrzuceniem po sformułowaniu drugiego prawa, stopień tego sprzeciwu był niczym w porównaniu z tym, co Boltzmann musiał znieść po znalezieniu źródła entropii w kinetycznej teorii gazów. I nie pomogło to, że sam Boltzmann na początku twierdził, że jego interpretacja jest czysto mechaniczna. Takie podejście stanowiło wyzwanie dla mechaników, którzy zgłosili dwa całkiem uzasadnione zarzuty, sprzeciw dotyczący odwracalności i zarzut dotyczący powtarzalności. Dyskusja na temat tych zastrzeżeń okazała się owocna, chociaż została przeprowadzona z pewną dozą ostrożności, szczególnie dyskusja na temat sprzeciwu wobec powtarzalności. Właśnie te kontrowersje pozwoliły Boltzmannowi opracować statystyczną interpretację entropii, czyli uświadomienie sobie, że S jest równe $k \cdot \ln W$. Ta interpretacja jest bardziej fundamentalna niż formalna nierówność entropii w teorii kinetycznej, która ją zrodziła.

Zarzut dotyczący odwracalności został wysunięty przez J. Loschmidta i brzmi następująco: jeśli układ atomów zdąża do bardziej prawdopodobnego rozkładu, a gdy proces ten zostaje zatrzymany, i odwracamy kierunek wszystkich prędkości układ powinien zdążać wstecz w kierunku mniej prawdopodobnych rozkładów. Z mechaniki Newtonowskiej wynika taki scenariusz gdyż równania mechaniki są niezmiennie przy zamianie czasu $z\ t$ na $-t$. Dlatego Loschmidt uważał, że zmiany układu prowadzące do mniejszej entropii powinny występować równie często jak te związane ze wzrostem entropii. W odpowiedzi Boltzmann nie kwestionował oczywiście odwracalności ruchów atomowych. Próbował jednak uczynić zarzut nieistotnym w sensie probabilistycznym, podkreślając znaczenie warunków początkowych. Rozważmy zatem argumentację Boltzmann.

Zgodnie z teorią entropii wszystkie rozkłady, lub mikrostan, występują równie często dlatego spodziewamy się, że stan układu będzie ewoluował w kierunku, w którym może być zrealizowany przez większą liczbę mikrostanów, niezależnie od warunków początkowych (zwróćmy uwagę, że warunki początkowe nigdy nie są wymienione w kontekście entropii). Jednak ta niezależność od warunków początkowych nie może być ściśle prawdziwa ponieważ odwrócenie warunków początkowych tak jak to przedstawił Loschmidt jest możliwe, i prowadzi do mniej prawdopodobnych stanów układu czyli takich, których realizacja jest mniej możliwa. Boltzmann twierdzi więc, że spośród wszystkich możliwych warunków początkowych jest tylko kilka prowadzących do mniej prawdopodobnych stanów a znacznie więcej takich, które w efekcie dają stany bardziej prawdopodobne. Dlatego gdy losowo wybierany jest stan początkowy, a prawie zawsze wybieramy taki, który prowadzi do wzrostu entropii, a prawie nigdy taki, który pozwala na zmniejszenie entropii. Dlatego wzrost entropii powinien występować częściej niż spadek.

Niektórzy współcześni Boltzmann nie byli przekonani jego wyjaśnieniem uznając, że jedynie sformułował zadane z góry założenie o równym prawdopodobieństwie wszystkich mikrostanów. Gibbs w pracy *“On the equilibrium of heterogeneous substances.”* Transactions of the Connecticut Academy 3 (1876) p. 229 wskazuje jednoznacznie na to, że “... niemożliwość nieskompensowanego spadku entropii wydaje się być zredukowana do nieprawdopodobieństwa.” Kelvin wyraził sprzeciw dotyczący odwracalności jeszcze przed Loschmidtem i sam próbował zdeprecjonować taką możliwość. W końcu było to sprzeczne z przekonaniem Kelvina o powszechnej tendencji do rozpraszania energii, którą wykrył w naturze. Uważa, że odwrócenie prędkości nigdy nie może być dokładnie określone i dlatego wszelkie zapobieganie dyssypacji energii jest chwilowe, a im krótsze tym więcej atomów jest zaangażowanych w taki proces. Jedną z bardziej wyróżniających się osób, która długo nie

była przekonana do entropii, był Planck, który jednak nie brał udziału w dyskusji. Natomiast jego asystent, Ernst Friedrich Ferdinand Zermelo (1871–1953), aktywnie uczestniczył w dyskusjach. Równania mechaniki Newtona są odwracalne w czasie, a J. H. Poincaré udowodnił, że jeżeli system mechaniki jest w danym stanie to powróci on nieograniczenie do stanu najbardziej zbliżonego do danego. Zermelo wywnioskował, że II prawo termodynamiki jest niemożliwe w systemie mechanicznym, a Boltzmann twierdził, że entropia wzrasta raczej prawie zawsze niż zawsze. Mimo, że wierzył iż wyniki Boltzmann'a, jakkolwiek teoretycznie poprawne, w praktyce były niemożliwe do zaobserwowania ponieważ czas w jakim system powraca do stanu pierwotnego jest bardzo długi. Ani Boltzmann, ani większość fizyków od tamtego czasu nie docenili roli Zermelo; jednak należy uznać, że jego krytyka doprowadziła Boltzmann'a do wyraźniejszego sformułowania probabilistycznej natury entropii, a może nawet do lepszego zrozumienia własnej teorii.

W początkowych etapach dyskusji Boltzmann próbował zanegować konieczność długotrwałego powrotu systemu do stanu uprzedniego, na co Zermelo się zgodził ale uznał ten fakt za nieistotny. Publicznie prowadzona dyskusja koncentrowała się następnie na stwierdzeniu Boltzmann'a, że w dowolnym momencie istniało więcej warunków początkowych prowadzących do wzrostu entropii niż do jej zmniejszenia. Zermelo nie mógł zrozumieć tego założenia i wyśmiewał je. W rzeczywistości jednak z dyskusji wynikło coś potencjalnie głębokiego. Boltzmann zdobył się na taką wypowiedź:

„... we wszechświecie, który prawie wszędzie znajduje się w równowadze, a zatem jest martwy, muszą istnieć względnie małe regiony, wymiarów naszej przestrzeni gwiazdnej (nazwijmy je światami),... które w stosunkowo krótkich okresach w obrębie eonów odbiegają od równowagi i wśród nich [musi być] równie wiele, w których prawdopodobieństwo stanów rośnie i maleje. ... Stworzenie, które żyje w takim okresie czasu w takim świecie wyznaczy kierunek czasu w kierunku mniej prawdopodobnych stanów czyli inaczej niż w przeciwnym przypadku gdzie początek znajduje się w przeszłości, po której następuje teraźniejszość, po niej przyszłość. Dzięki tej konwencji małe regiony, światy „na początku” zawsze znajdują się w nieprawdopodobnym stanie.”

Tak więc na wszystkich światach liczba początkowych warunków wzrostu i zaniku entropii może być rzeczywiście równa chociaż w niektórych pojedynczych światach tak nie jest. Wydaje się, że Boltzmann wierzył, że wszechświat jako całość jest zasadniczo w równowadze ale od czasu do czasu równowaga ulega zachwianiu wraz z czasem naszego lokalnego wszechświata. Wahania będą przez chwilę wytrącać wszechświat z równowagi a następnie całość powróci do stanu równowagowego. W obu przypadkach subiektywny

kierunek czasu, widziany przez stworzenie znajdujące się w danym świecie, zmierza w kierunku równowagi niezależnie od faktu, że rosnąca fluktuacja obiektywnie oddala się od stanu równowagowego. Aby uczynić ten zadziwiający pomysł bardziej prawdopodobnym Boltzmann przedstawia analogię do pojęcia kierunków góra i dół na ziemi: ludzie w Europie i na antypodach myślą, że stoją wyprostowani a obiektywnie jeden z nich jest do góry nogami. Jednak w odniesieniu do czasu wydaje się, że idea ta nie zyskała uznania we współczesnej fizyce. Boltzmann próbuje antycypować krytykę swojej śmiałej koncepcji czasu i jego odwrócenia, mówiąc: "Z pewnością nikt nie uzna tego rodzaju spekulacji za ważne odkrycie lub, jak to robili dawni filozofowie, za najwyższy cel nauki. Pozostaje jednak pytanie czy uzasadnione jest jego lekceważenie jako czegoś całkowicie niedorzecznego."

Właściwie możemy podejrzewać, że Boltzmann nie był całkowicie szczery kiedy pisał to zastrzeżenie. Rzeczywiście, w nadchodzących latach wielokrotnie powtarza swój model kosmologiczny. Po przedstawieniu go w dyskusji z Zermelo powtarza ten pomysł rozwijając go w swojej książce na temat teorii kinetycznej oraz ponownie w swoim wykładzie ogólnym na Targach Światowych w St. Louis w 1904 roku. Podsumowując, dyskusja między Boltzmannem i Zermelo była prowadzona na wysokim poziomie wyrafinowania co zdecydowanie wyróżnia ją od bardziej przyziemnych prób poradzenia sobie z przypadkowością i prawdopodobieństwem prowadzonych przez Maxwella i Kelvina (dotyczyły demona Maxwella).

Maxwell, starając się pogodzić nieodwracalność wynikającą z dążenia układu do ujednolicenia temperatury z teorią kinetyczną, wynalazł demona, który jest: „... stworzeniem o tak wyrafinowanych możliwościach, że może podążać ścieżką każdego atomu.” Pilnuje zaworu suwakowego w małym przejściu między dwiema częściami pojemnika z gazem o początkowo, równych temperaturach. Demon otwiera i zamyka zawór dzięki czemu przepuszcza szybkie atomy z jednej strony, a powolne atomy z drugiej strony. W ten sposób tworzy różnicę temperatur nie wykonując pracy ponieważ w rzeczywistości zawór ma bardzo małą masę. Demon Maxwella był, i jest, szeroko dyskutowany ponieważ mogą o nim mówić ludzie, którzy nie mają najmniejszej wiedzy z matematyki. W pracy Kelvina (W. Thomson: „*The kinetic theory of energy dissipation*“ Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 8 (1874) pp. 325–334) pojęcie to osiągnęło absurdalne rozmiary, skonstruował „... armię inteligentnych demonów Maxwella, stacjonującą na granicy zimnego i gorącego gazu i... wyposażoną w maczugi i grającą w molekularny krykiet. ... Masa demona jest kilkakrotnie większa niż masa cząsteczki... a one same (demony) nie mogą opuścić wyznaczonych im miejsc, chyba że jest to konieczne do wykonania zadanych im poleceń.”

Boltzmann jako filozof

Istnieje pogląd, że Boltzmann popełnił samobójstwo w wyniku depresji wywołanej zniechęceniem wynikającym z braku uznania dla jego twórczości. To nie może być prawda. Oczywiście, wybitni ludzie źle reagują na krytykę i w pewien sposób uzależniają się od pochwał; ale Boltzmann raczej nie przywiązywał do tego większej wagi, był cenionym naukowcem znajdującym uznanie wśród liczących się osobistości swojego otoczenia. Nawet kontrowersje wokół dyskusji z Zermelo najwyraźniej nie zapadły mu w pamięć. W eseju „Podróż niemieckiego profesora do Eldorado” Boltzmann z humorem informuje, że Felix Klein próbował zmusić go do napisania artykułu przeglądowego na temat mechaniki statystycznej grożąc, że poprosi Zermelo aby to zrobił jeśli Boltzmann będzie nadal zwlekał. Stan neurasteniczny, który wpływał na życie Boltzmanna, bardziej przypomina przygnębiający nastrój, który normalnie dotyka pewien procent populacji ludzkiej.

Prawdą jest jednak, że Boltzmann nie znajdował się na szczycie kręgów naukowych w Wiedniu; miejsce to zajmował Ernst Mach (1838–1916), fizyk mający pewne osiągnięcia w zakresie dynamiki gazu. Mach nalegał aby fizykę ograniczać do tego co widzimy, słyszymy, czujemy czyli tylko do namacalnych aspektów, co z definicji wyklucza atomy. Jeszcze w 1897 r. Mach utrzymywał, że atomy nie istnieją i dlatego jest jasne, że nie był w stanie docenić kinetycznej teorii gazów. Mach wykładał również filozofię a jego zajęcia były pełne studentów chętnych do zapoznania się z jego intelektualną mieszaniną filozoficzną. Boltzmann wykładał nauki ścisłe i nalegając aby jego uczniowie opanowali matematykę w wystarczająco szerokim zakresie co skutkowało tym, że liczba studentów na jego wykładach była niewielka. Sytuacja ta irytowała Boltzmanna, który postanowił również uczyć filozofii. Po przejściu Macha na emeryturę Boltzmann prowadził kurs *Naturphilosophie* w Wiedniu. W swoim wykładzie inauguracyjnym opowiedział o swoim niepowodzeniu gdy podjął wysiłki aby nauczyć się czegoś o filozofii:

„Aby dotrzeć do sedna, wziąłem do ręki Hegla; ale jakże niejasny, bezsensowny potok słów tam znalazłem! Mój pech skierował mnie od Hegla do Schopenhauera... ale nawet u Kanta było tak wiele rzeczy, których nie mogłem pojąć, że sądząc po przenikliwości jego umysłu pod innymi względami prawie podejrzewałem, że drwi on z czytelnika, a nawet próbuje go oszukać.”

Jako tytuł wykładu dla Towarzystwa Filozoficznego Wiednia zaproponował:

„Dowód, że Schopenhauer jest głupim filozofem-ignorantem, bazgrzącym bzdury i gadającym o niczym, który fundamentalnie i na zawsze psuje mózgi ludzi.”¹¹

Kiedy organizatorzy sprzeciwili się, zauważył, bezskutecznie, że cytuje tylko Schopenhauera, który napisał dokładnie te same słowa o Heglu. Boltzmann musiał zmienić tytuł na obiektywną ocenę idei Schopenhauera. Jest zatem jasne, że Boltzmann nie był optymalnym wyborem jako nauczyciel konwencjonalnej filozofii. Jego pogarda dla filozofii jako doktryny bzdur i kaprysu wyrażana była często, z lub bez prowokacji. Być może dobrze, że Boltzmann również nie zajął się nauczaniem teologii. Ponieważ rzeczywiście jego pomysły w tej dziedzinie są znowu niekonwencjonalne, jak pokazuje poniższy akapit.

„ tylko szaleniec zaprzecza istnieniu Boga. Prawdą jest jednak, że wszystkie nasze mentalne obrazy Boga są jedynie nieodpowiednim antropomorfizmem, tak że Bóg, którego sobie wyobrażamy, nie istnieje w kształcie, w którym go sobie przedstawiamy. Dlatego jeśli ktoś mówi, że jest przekonany o istnieniu Boga, a ktoś inny mówi, że nie wierzy w Boga, być może oboje myślą dokładnie tak samo...”

Boltzmann szczerze podziwiał odkrycia Darwina. Rzeczywiście, nie ma ani jednego publicznego wykładu, w którym nie wspominał o idei Darwina, która reprezentuje rodzaj filozofii naturalnej znajdującej uznanie Boltzmanna. Prawdą jest, że naukowcy kładą nacisk na leżącą u podstaw ewolucji biologicznej przypadkowość procesów termodynamicznych; zdecydowana większość wszystkich mutacji jest szkodliwa dla potomstwa, podobnie jak ogromna większość zderzeń w gazie prowadzi do większego nieporządku. Jednak w przeciwieństwie do gazu pewna ilość korzystnych zdarzeń mutacyjnych wspomaga dobór naturalny. Dobór naturalny w takim rozumieniu odgrywa rolę demona Maxwella.

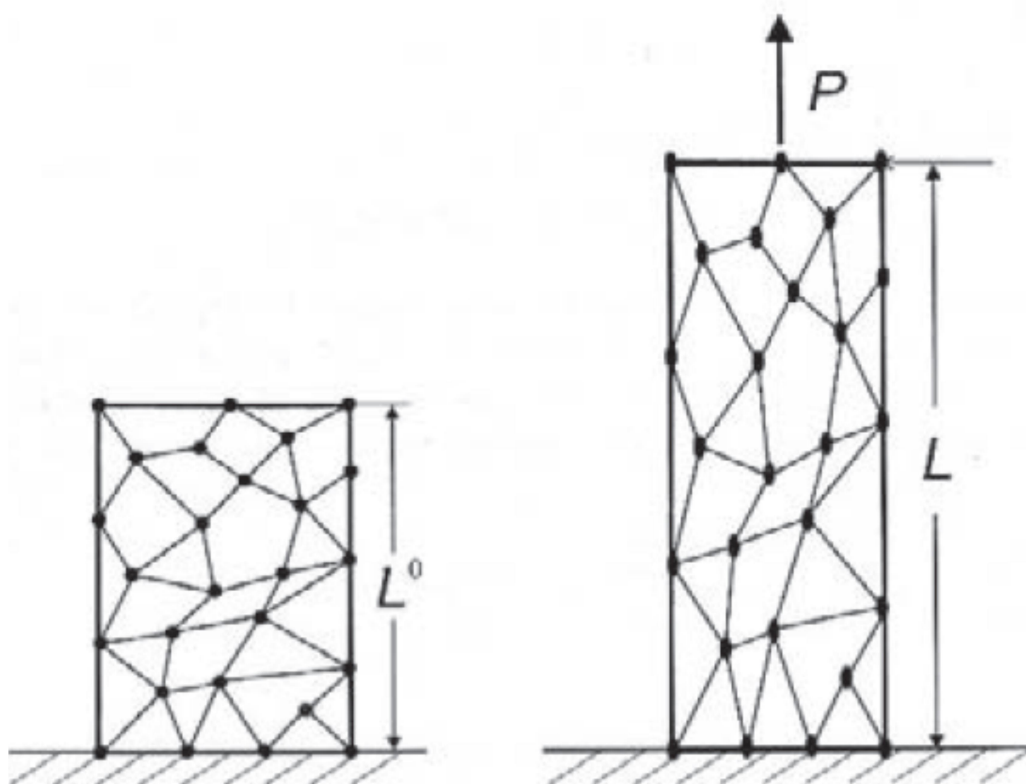
W ciągu ostatnich dziesięciu lat swojego życia Boltzmann tak naprawdę nie przeprowadzał żadnych oryginalnych badań, ani nie podążał za badaniami innych. Teoria promieniowania Plancka z 1900 r., a także prace Einsteina dotyczące fotonów, $E = mc^2$ i ruchów Browna z 1905 r., te odkrycia odbyły się poza nim. W końcu neurastenii nasiliła się podczas letnich wakacji. Wysłał swoją rodzinę na plażę i powiesił się w pensjonacie na framudze okna.

Kinetyczna teoria gumi

Jak wspomnieliśmy wzór $S = k \ln W$ można odnosić do innych układów znacznie różniących się gazów jednoatomowych, dla których został odkryty. Ważna ekstrapolacja

¹¹ L. Boltzmann: “Eine Antrittsvorlesung zur Naturphilosophie”, „Zeit” December 11, 1903; L. Boltzmann: “Über eine These von Schopenhauer” wykład dla Towarzystwa filozoficznego w Wiedniu, 21 styczeń 1905.

miała miejsce w latach 30. XX wieku kiedy chemicy zaczęli badać polimery i wykorzystywać tę wiedzę do opracowania termicznego równania stanu gumy. Kinetyczna teoria kauczuku jest arcydziełem termodynamiki i termodynamiki statystycznej, położyła podwaliny pod nowoczesną gałąź fizyki i technologii, czyli naukę o polimerach.



Gumowy blok nierozciągnięty i rozciągnięty.

Podstawą teorii jest równanie Gibbsa, w którym pdV oznacza pracę wykonaną na gazie. Dla pręta gumowego należy zastąpić pdV wyrażeniem PdL gdzie L oznacza długość bloku pod obciążeniem jednoosiowym P , zależącą od L i T . W takim wypadku równanie Gibbsa ma postać:

$$TdS = dU - PdL,$$

co prowadzi do:

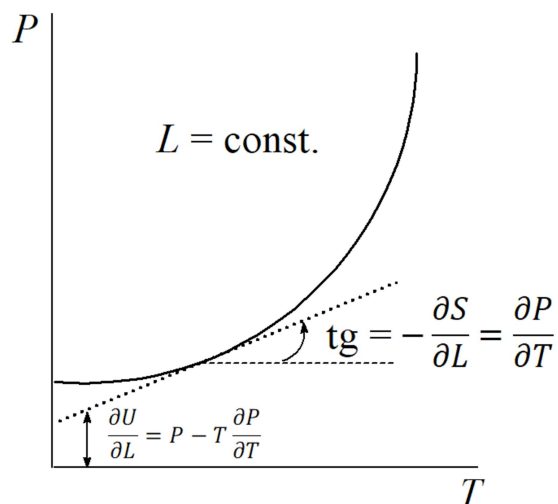
$$P = \frac{\partial U}{\partial L} - T \frac{\partial S}{\partial L}$$

i w ten sposób mamy wyróżnione części energetyczną i entropową.

Warunek całkowalności ma postać:

$$\frac{\partial U}{\partial L} = P - T \frac{\partial P}{\partial T}, \text{ a zatem } \frac{\partial S}{\partial L} = \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Dlatego entropową część obciążenia można określić jako nachylenie stycznej do łatwo mierzalnej (P, T) krzywej dla pręta o stałej długości L . Część energetyczną określa się na podstawie przecięcia tej stycznej z osią rzędnych,



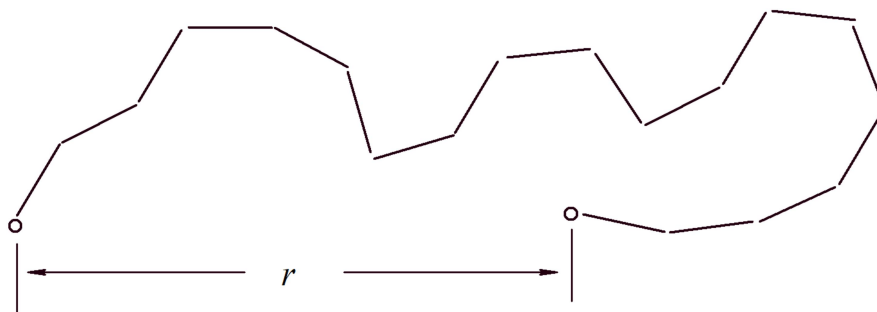
Kiedy mierzy się krzywą (P, T) dla gumy okazuje się, że jest to linia prosta przechodząca przez początek wykresu. Dlatego w gumie $\frac{\partial S}{\partial L}$ jest niezależne od T , a U nie zależy od L . Otrzymujemy zatem zależność:

$$P = -T \frac{\partial S}{\partial L},$$

która jest wyrażana przez stwierdzenie, że elastyczność gumy jest entropowa lub że siła sprężysta gumy jest indukowana entropią; energia nie odgrywa żadnej roli w elastyczności gumy. Po raz pierwszy zauważyli to K. H. Meyer i C. Ferri, którzy w pracy „*Sur l'élasticité du caoutchouc*”. Helvetica Chimica Acta 29, p. 570 (1935), napisali: „L'origine de la contraction [du caoutchouc] se trouve dans l'orientation par la traction des chaînes polypréniques. A cette orientation s'opposent les mouvements thermiques qui provoquent finalement le retour des chaînes orientées à des positions désordonnées (variation de l'entropie).” Przyczyna kurczenia się gumy leży w orientacji nadanej łańcuchom polimerowym przez przyczepność. Orientacji przeciwdziała ruch termiczny, który ostatecznie powoduje powrót zorientowanych łańcuchów do nieuporządkowanych pozycji (zmiana entropii).

Poza gumą i niektórymi syntetycznymi polimerami, entropowa elastyczność występuje tylko w gazach. Pomimo, że guma i gazy różnią się wyglądem to termodynamicznie materiały te są praktycznie identyczne; można żartobliwie powiedzieć, że

gumy są idealnymi gazami wśród ciał stałych. Oczywiście jest zatem, że potrzebujemy S jako funkcji L jeśli chcemy obliczyć równanie termiczne stanu $P(T,L)$ gumy. Wiemy, że $S = k \ln W$ a do obliczenia W potrzebujemy modelu *chaînes desordineés* czyli nieuporządkowanych łańcuchów polimerowych. Werner Kuhn (1899–1963) opracował taki model przedstawiając cząsteczki kauczuku jako łańcuchy N niezależnie zorientowanych ogniw o długości b i odległości od końca do końca r .



Na rysunku przedstawiono taką cząsteczkę, w której $N_{\pm}$ oznaczają punkty połączeń w prawą lub lewą stronę. Dla takiego uproszczonego modelu musi zachodzić:

$$N_{+} + N_{-} = N$$

$$N_{+}b + N_{-}b = r$$

a zatem

$$N_{\pm} = \frac{N}{2} \left(1 \pm \frac{r}{Nb} \right)$$

Para liczb $\{N_{+}, N_{-}\}$ nazywana jest rozkładem łączy, a liczba możliwych realizacji tego rozkładu wynosi:

$$W = \frac{N!}{N_{+}! N_{-}!} = \frac{N!}{\left[\frac{N}{2} \left(1 + \frac{r}{Nb} \right) \right]! \left[\frac{N}{2} \left(1 - \frac{r}{Nb} \right) \right]!}$$

Zatem W i $S_{\text{mol}} = k \ln W$, entropia cząsteczki, są funkcjami odległości od końca do końca łańcucha r . Funkcję tę można uprościć za pomocą wzoru Stirlinga i rozszerzenia logarytmu, mianowicie:

$$\ln a! = a \ln a - a \quad \text{ i } \quad \ln \left(1 \pm \frac{r}{Nb} \right) \approx \pm \frac{r}{Nb} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{Nb} \right)^2$$

Pierwsza zależność jest prawdziwa dla dużych wartości a , i możemy ją zastosować zarówno do N , jak i do $N_{\pm}$. Przybliżenie logarytmu zgodnie z drugą zależnością jest spełnione dla $\frac{r}{Nb} \ll 1$ czyli dla silnego stopnia pofałdowania łańcucha cząsteczkowego. Stosując te zależności otrzymujemy:

$$S_{\text{mol}} = Nk \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{Nb} \right)^2 \right)$$

co pokazuje, że entropia cząsteczki jest maksymalna gdy odległość od jej końców jest niewielka. Zrozumienie budowy cząsteczek gumy ma wiele wspólnego z pojmowaniem pojęcia entropii i jej wzrostem, a nawet więcej wspólnego niż rozumienie zachowania gazów.

Rozważmy rzecz następującą. Podstawowy aksjomat *a priori* jest następujący:
Wszystkie możliwe realizacje lub mikrostan są równie prawdopodobne. Dlatego każdy mikrostan występuje tak samo często jak każdy inny podczas ruchu termicznego. Oznacza to w szczególności, że w pełni rozciągnięty układ cząsteczki polimeru występuje równie często, jak częściowo pofałdowany mikrostan z odległością pomiędzy końcami łańcucha $r < Nb$. Oznacza to również, że rozkład łączy $\{N_+, N_-\}$, dla którego $r < Nb$ występuje częściej niż rozkład dla całkowicie rozciągniętego łańcucha o $\{N_+, 0\}$, ponieważ ten pierwszy może być zrealizowany przez więcej mikrostanów, podczas gdy ten drugi ma tylko jedną realizację. Dlatego jeśli początkowo fragment łańcucha jest prosty, czyli $W = 1$, $S_{\text{mol}} = 0$, drgania termiczne szybko zdeformują ten fragment przenosząc cząsteczkę do rozkładu z wieloma mikrostanami, a ostatecznie, z dużym prawdopodobieństwem, do stanu o rozkładzie realizowanym przez większość mikrostanów, czyli do stanu równowagi. Zatem w równowadze mamy $N_+ = N_- = 1/2$, a r wynosi zero. W trakcie tego procesu entropia S_{mol} rośnie od zera do $k \ln \frac{N!}{2^N}$. Zatem wzrost entropii jest wynikiem losowej zmiany łańcucha polimeru pomiędzy możliwymi mikrostanami. Oczywiście możemy zapobiec temu wzrostowi. Jeśli chcemy zachować mikrostan prostego łańcucha, lub stan o dowolnym r z przedziału $0 < r < Nb$ musimy tylko odpowiednio rozciągać cząsteczkę za każdym razem gdy ruch termiczny ją zdeformuje. Jednak ruchy termiczne powodują zmiany geometrii cząsteczki 10^{12} razy na sekundę zatem wystarczy zastosować odpowiednią stałą siłę działającą na końce cząsteczki polimeru. Taka jest natura sił i elastyczności entropowej, i jednocześnie taka jest natura siły potrzebnej do rozciągnięcia łańcucha polimerowego gumy. Jeśli $r \ll Nb$ entropia zmienia się liniowo w funkcji r^2 , a siła jest proporcjonalna do r gdy współczynnik proporcjonalności jest liniowo zależny od T co oznacza, że im silniejsze są ruchy termiczne tym większa jest siła entropowa.

Często mówi się, że wartość entropii dystrybucji jest miarą zaburzenia w układzie jego cząstek. Ta interpretacja jest najłatwiejsza do zrozumienia dla cząsteczki gumy. Rzeczywiście rozciągnięty, uporządkowany rozkład ma zerową entropię ponieważ można go zrealizować tylko w jeden sposób. Nieuporządkowany, złożony rozkład ma dodatnią entropię. A najbardziej nieuporządkowany rozkład z bardzo wieloma możliwymi realizacjami ma maksymalną wartość entropii. Zatem wzrost entropii w kierunku równowagi pociąga za sobą

wzrost zaburzenia. Warto podkreślić, że porządek i nieporządek nie są dobrze zdefiniowanymi pojęciami fizycznymi. Oczywiście, w obecnym kontekście pojęcia takie są zgodne z intuicją, ale nie zawsze tak jest. Przykładowo krystalograficzna sieć sześcienna, uważana intuicyjnie za wysoce uporządkowaną, ma wyższą entropię niż bardziej nieuporządkowana sieć jednoskośna. Z tego powodu faza sześcienna jest często fazą wysokotemperaturową ponieważ dla wyższej temperatury entropia staje się dominującym składnikiem energii swobodnej.

Weźmy pod uwagę gumowy pręt składający się z sieci cząsteczek kauczuku o różnych wektorach długości $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ i różnych długościach $r = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}$. Entropie w stanach nierozciągniętych i rozciągniętych są wyrażone odpowiednio przez:

$$S_0 = \int S_{mol} z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad \text{ i } \quad S = \int S_{mol} z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$$

gdzie $z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$ i $z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$ określają wektory odległości w przedziale $d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$ i $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. Funkcje te określił Kuhn w 1936 roku wykorzystując zależność $S_{mol} = k \ln W$. Przyjął $z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$ jako proporcjonalne do $W = \exp(S_{mol}/k)$, czyli liczby możliwych realizacji danej konfiguracji łańcucha o $r = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}$, i otrzymał wyrażenie

$$z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = \frac{n}{\sqrt{2\pi N b^2}^3} \exp \left\{ -\frac{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}{2 N b^2} \right\}, \quad \text{gdzie } n \text{ jest całkowitą liczbą}$$

łańcuchów polimerowych. Dla liczby $z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$ przyjął, że jest ona równa $z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = z_0 \left(\frac{1}{\lambda} \theta_1, \sqrt{\lambda} \theta_2, \sqrt{\lambda} \theta_3 \right)$, przez co elementy wektorów długości są zdeformowane dokładnie tak jak krawędzie (nieściśliwego) pręta gumowego, którego odkształcenie w kierunku działającej siły jest określone przez $L = \lambda L_0$. Zgodnie z tym mamy:

$$S = S_0 - \frac{1}{2} n k \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - \frac{3}{2} \right) \quad \text{ i } \quad P = \frac{n k T}{L_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right).$$

Ten ostatni wzór przedstawia równanie termiczne stanu gumowego pręta, w którym obciążenie jest wyrażone w funkcji temperatury T i naprężenia $\lambda = L/L_0$. Opracowanie tych zależności wyznacza początek nauki o polimerach i dziedziny nieliniowej elastyczności. Jego wyprowadzenie zapewnia głęboki wgląd w termodynamiczny mechanizm elastyczności polimeru.

Mechanika statystyczna Gibbsa

Termiczne równanie stanu $p = p(v, T)$ dla gazów doskonałych było znane zanim Daniel Bernoulli wyjaśnił zjawisko ciśnienia w kategoriach poruszających się atomów. Bernoulli sugerował, że energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od T , co znacznie później

zostało założone przez Clausiusa i eksperymentalnie potwierdzone przez Joule i Kelvina. Natomiast w przypadku polimerów (gumy) rozważania statystyczne doprowadziły do równania termicznego stanu postaci $P = P(L, T)$, które nie było wcześniej znane. Można by zatem rozważyć maksymalizację entropii danej równaniem $S = k \ln W$, gdzie $W = \frac{N!}{\prod_{xc} N_{xc}!}$, i obliczać równania termiczne stanu dla cieczy i ciał stałych. Niestety nie ma takiej możliwości. W cieczy N_α atomów $\alpha = 1, 2, \dots, N$ oddziałuje ze sobą, co implikuje istnienie energii kinetycznej i potencjalnej. Ta ostatnia jest sumą wszystkich potencjałów par $\Phi(|x_\beta - x_\alpha|)$. Zatem $U = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mu}{2} c_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^N \Phi(|x_\alpha - x_\beta|)$, lub względem N_{xc} : $U = \sum_{xc} \frac{\mu}{2} c^2 + \frac{1}{2} \sum_{xc, x'c'} N_{xc} N_{x'c'} \Phi(|x - x'|)$. Gdy maksymalizujemy S pod warunkiem stałych N i U , rozkład równowagowy N_{xc}^{equ} musi zostać określony z zależności $-k \ln N_{xc}^{equ} - \alpha - \beta \left(\frac{\mu}{2} c^2 + \frac{1}{2} \sum_{x'c'} N_{x'c'}^{equ} \Phi(|x - x'|) \right) = 0$, czyli dla takiej ilości równań jaka jest ilość komórek w przestrzeni (x, c) . Te równania nie mogą być rozwiązane analitycznie dla N_{xc}^{equ} , co uniemożliwia obliczenie równowagowych wartości U i S .

Gibbs nie rozwiązał problemu mechaniki statystycznej. Jednak wyrażając U i S w kategoriach pojedynczej funkcji, funkcji podziału, przeniósł trudności z fazy początkowej problemu na koniec. Oczywiście funkcja podziału nie może być obliczona ani w kategoriach zmiennych termodynamicznych, takich jak objętość V i temperatura T , za wyjątkiem trywialnych przypadków takich jak gaz i guma, w innych, niektórych, przypadkach można znaleźć jej przybliżenie. Statystyka termodynamiczna Gibbsa stanowi śmiałą i genialną ekstrapolację pomysłów Boltzmanna. Boltzmann i Maxwell zawsze stosowali podejście probabilistyczne do układów identycznych pierwiastków: atomów w gazie, dipoli w płynach paramagnetycznych. Gibbs wprowadził znaczny postęp pisząc:

„...jednak dla niektórych celów pożądane jest aby spojrzeć szerzej... Możemy sobie wyobrazić dużą liczbę układów o takich samych właściwościach ale różniących się konfiguracjami i prędkościami w danym momencie, i różniących się nie tylko o nieskończenie małe parametry, ale różnice te mogą obejmować każdą możliwą kombinację konfiguracji i prędkości.”

Ta duża liczba systemów została przez Gibbsa nazwana układem, a on sam wprowadził ich różne rodzaje. Przykładowo: układ systemów o tej samej energii, zwany obecnie układem mikrokanonicznym, układ systemów o tej samej objętości i temperaturze, który ma wyjątkowe znaczenie w teorii równowagi statystycznej, oraz tzw. wielki układ złożony z h mniejszych układów, co odpowiada mieszaninie h -składnikowej. Przyjrzyjmy się

zespołowi układów o całkowitej energii równej ε , całkowitej entropii σ , złożonego z ν składników zajmujących całkowitą objętość V , o liczbie cząstek N i pozostających w kontakcie termicznym, tak aby miały one tę samą temperaturę. Wśród tych ν składowych cieczy niech $v_{x_1 \dots c_N}$ znajduje się w stanie $x_1 \dots c_N$ o energii $U(x_1 \dots c_N)$ takiej, że

$\varepsilon = \sum_{x_1 \dots c_N} U(x_1 \dots c_N) v_{x_1 \dots c_N}$, gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie $x_i \in V$, i wszystkie prędkości. Ekstrapolując entropię gazu Gibbs zapisuje entropię σ układu jako:

$\sigma = k \ln W$ z $W = \frac{\nu!}{\prod_{x_1 \dots c_N} v_{x_1 \dots c_N}!}$, reprezentując w ten sposób liczbę realizacji dystrybucji

$v_{x_1 \dots c_N}$. Aby znaleźć rozkład równowagowy $v_{x_1 \dots c_N}^{equ}$ maksymalizował σ , co pozwoliło na obliczenie średniej energii $U = \varepsilon/\nu$ i średniej entropii $S = \sigma/\nu$ pojedynczego składnika mieszaniny cieczy w postaci $U = kT^2 \frac{\partial \ln P}{\partial T}$ i $S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln P)$, obydwu względem funkcji rozdziału P wyrażonej wzorem $P = \sum_{x_1 \dots c_N} \exp\left(-\frac{U(x_1 \dots c_N)}{kT}\right)$. W ten sposób Gibbs znalazł opis właściwości układów złożonych, chociaż w przypadku cieczy i innych złożonych systemów trudno jest oszacować sumę w funkcji podziału i wyznaczyć $P(V, T)$. Problem sprowadza się do oszacowania wielkości sum i stanowi wyzwanie dla matematyków, chociaż istnieją sposoby na dokonanie przybliżeń.

Idea Gibbsa okazała się bardzo przydatna, jednak nasuwa pewne problemy koncepcyjne. W obrębie cieczy możemy wyobrażać sobie poszczególne układy ale w rzeczywistości mamy jeden płyn. W związku z tym można zastąpić pojęcie układu złożonego z szeregu wyimaginowanych zespołów pojęciem łaźni cieplnej, w której znajduje się pojedyncza ciecz. Takie podejście wynika z faktu, że dla Gibbsa układ złożony z szeregu mniejszych podukładów zapewniał przede wszystkim jednolitą temperaturę w całej objętości cieczy. Sam Gibbs nie zajmował się tym problemem, ale rozpatrywał go E. Schrödinger w ramach seminariów prowadzonych w 1948 roku w Cambridge dotyczących termodynamiki statystycznej. Pisał:

„.... tam jest ν identycznych układów będących mentalnymi kopiami jednego rozważanego systemu, jednego makroskopowego urządzenia, które jest rzeczywiście ustawione na naszym stole laboratoryjnym. Co, u licha, może fizycznie oznaczać rozprowadzenie określonej ilości energii ε na tych mentalnych kopiach? Moim zdaniem, można sobie wyobrazić, że naprawdę posiadasz ν kopii swojego układu, że tak naprawdę „słabo ze sobą oddziałują”, ale są izolowane od reszty świata. Skupiając uwagę na jednym z nich, znajdujesz go w szczególnym rodzaju „kąpieli cieplnej”, która składa się z $\nu - 1$ pozostałych.”

Jedynie realistyczne układy znajdują się w pracy Maxwella z 1879 roku „O twierdzeniu Boltzmanna o średnim rozkładzie energii w układzie punktów materialnych”¹² Rozważa on gaz o $v \cdot N$ atomach dzieląc go w wyobraźni na v gazów o N atomach. Następnie ustala rozkład tych podukładów w stanie równowagi
$$v_{x_1 \dots c_N}^{equ} = \frac{1}{v^N} \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu kT}^{3N}} \exp\left(-\frac{\mu c_1^2 + \dots + \mu c_N^2}{2k}\right),$$
 co jest kanonicznym rozkładem dla tego przypadku. Dla $N = 1$, czyli pojedynczego atomu, wzór ten przekształca się w rozkład Maxwella. Gibbs uznaje Maxwella, wraz z Clausiusa i Boltzmanna, za jednego z głównych założycieli mechaniki statystycznej.

Kolejne zagadnienie, które rozważał Gibbs dotyczyło wartości średniej układu, a konkretnie jakie znaczenie ma wartości średniej dla rozważanej pojedynczej cieczy? Odpowiedzi na tak postawione pytanie udziela hipoteza ergodyczna. Zgodnie z nią wartość $v_{x_1 \dots c_N}^{equ}$ obliczona dla układu składającego się z zestawu v cieczy wyraża również częstotliwość stanu $x_1 \dots c_N$ w pojedynczej cieczy, jeżeli ciecz ta jest obserwowana v razy przez wystarczająco duże odstępy czasu. Hipotezę często wyraża się mówiąc, że: średnia układu równa jest wartości oczekiwanej dla pojedynczej cieczy, przez co średnia dla wydzielonego podukładu jest właściwa dla konkretnego jednego rozważanego podukładu. Oczywiście zależność pozwalająca wyznaczyć średnią czasową, lub wartości oczekiwane, może być spełniona tylko w stanie równowagowym.

Mechanika statystyczna dla innych niż ciecze układów jest skonstruowana na tych samych zasadach. Jedno z jej spektakularnych zastosowań dotyczy pojedynczego atomu wodoru, czyli atomu składającego się z jądra (protonu) i jednego elektronu, który może zajmować, zgodnie z modelem Bohra, $2n^2$ orbit ($n = 1, 2, \dots$) posiadających energie:

$$E_n = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0 h)^2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) = 2,171 \cdot 10^{-18} \text{J} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

W żargonie mechaniki statystycznej umieszczamy atom w łaźni cieplnej o temperaturze T i tworzymy jego funkcję podziału:

$$p = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right).$$

Stąd entropia i energia swobodna atomu:

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} \left(T \ln \left(\sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right) \right) \right) \quad \text{ i } \quad F = -kT \ln \left(\sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right) \right).$$

Dla każdej normalnej temperatury z jaką mamy do czynienia tylko pierwszy składnik dla $n = 1$ wnosi istotny wkład do sumy, a zatem $S = k \ln 2$ i $F = -kT \ln 2$. Wartość 2 w tych równaniach odpowiada dwóm możliwościom posiadania przez elektron zerowej energii, czyli dwóm wartościom spinu.

¹² J.C. Maxwell: “On Boltzmann’s theorem on the average distribution of energy in a system of material points.” Cambridge Philosophical Society’s Transactions XII (1879).

Informacja w ujęciu statystycznym

Interpretacje entropii jako szeregu realizacji rozkładu oraz jako miary porządku i nieładu doprowadziły do ekstrapolacji tej koncepcji na pola inne niż opis gazów. Jeden z takich przypadków dotyczący właściwości gumy został już przedstawiony. Istnieją również dość ezoteryczne ekstrapolacje którym przyjrzymy się w tym miejscu. Czasami podejście takie staje się wyzwaniem. Przykładowo, zwraca się uwagę, że teksty literaturowe są wysoce uporządkowane w porównaniu z przypadkowym rozkładem słów lub liter. Powinny zatem cechować się małą entropią, co sugeruje, że Szekspir lub Goethe musieli pokonać powszechną tendencję entropii do wzrostu. W tym przypadku pytanie brzmi: jak to zrobili poeci i gdzie podział się nieunikniony ogólny wzrost entropii konieczny do zrównoważenia jej spadku wywołanego powstałymi utworami? Na tak postawiony problem nie ma oczywiście poważnej odpowiedzi.

Jednak w 1948 roku Claude Elwood Shannon (1916–2001) stworzył teorię informacji numerując przekazywane wiadomości w taki sposób, że liczba przydzielona danej wiadomości reprezentuje jej wartość informacyjną. Do wyznaczenia tej liczby można, pod pewnymi warunkami, posłużyć się równaniem Boltzmanna $S = k \ln W$, gdzie $W = \frac{N!}{\prod_{xc}^p N_{xc}!}$. Zgodnie z tym Shannon nazwał swoją liczbę entropią wiadomości. Wiąże się z tym pewna anegdota. Otóż gdy Shannon opracował swoją teorię zwrócił się do von Neumanna z pytaniem jak nazwać taką wartość liczbową. Neumann miał odpowiedzieć: „nazwij to entropią. Ta nazwa jest już używana, a poza tym da ci dużą przewagę w debatach, ponieważ i tak nikt nie wie czym jest entropia.”

C. E. Shannon podszedł do problemu informacji w następujący sposób. Jeśli wiadomość składa się z pojedynczego „znaku” a , który występuje z prawdopodobieństwem $p(a)$, nazwanym przez niego wartością informacyjną, lub po prostu informacją to $inf = \log_2 \frac{1}{p(a)}$ bit. Im mniejsze prawdopodobieństwo „znaku”, tym więcej informacji zdobywamy otrzymując taki znak. 1 bit to jednostka informacji oznaczająca binarną, nieredukowalną jednostkę informacyjną. Nazwa pochodzi od prostych przypadków, w których komunikat a ma prawdopodobieństwo $(\frac{1}{2})^n$ dzięki czemu można go zidentyfikować za pomocą n kolejnych alternatyw, decyzji binarnych, z prawdopodobieństwem każdego z nich równym $\frac{1}{2}$. Logarytm jest tak wybierany aby informacja była addytywna, gdy wiadomość składa się z kilku (niezależnych) znaków $a_1, a_2, \dots$, z prawdopodobieństwem $p(a_1), p(a_2), \dots, p(a_n)$. W takim przypadku mamy $inf = \left(\sum_{i=1}^n \log_2 \frac{1}{p(a_i)} \right)$ bit, a jeżeli znak a_i występuje w wiadomości N_i

razy z $\sum_{i=1}^N N_i = N$ to otrzymujemy $inf = \left(\sum_{i=1}^n N_i \log_2 \frac{1}{p(a_i)} \right)$ bit. Jest to wyrażenie na entropię opracowane przez Shannona. Jeżeli prawdopodobieństwo $p(a_i)$ znaku a_i jest równe częstotliwości względnej N_i/N jego wystąpienia, jak może się to zdarzyć w bardzo długich komunikatach, otrzymujemy $inf = - \left(\sum_{i=1}^n N_i \log_2 \frac{N_i}{N} \right)$ bit, lub $inf = \left(\log_2 \frac{N!}{\sum_{i=1}^N N_i!} \right)$ bit, gdzie w ostatnim przekształceniu zastosowano formułę Stirlinga. Zatem analogia do entropii Boltzmanna jest całkowita co do stałej multiplikatywnej.

Potencjał chemiczny

W przyrodzie rzadko występują spotykamy substancje w takiej formie, w jakiej ich potrzebujemy, czyli w postaci czystych substancji lub przynajmniej postaci silnie wzbogaconej w pożądaną substancję. Najbardziej znanym przykładem jest woda. Chociaż na Ziemi dostępna jest woda słodka to dominuje słona, której nie można pić ani też nie można jej używać w większości urządzeń. Podobnie gaz ziemny i olej mineralny (ropa naftowa) muszą być rafinowane przed użyciem, a ruda musi zostać wytopiona w piecu. Hutnictwo było oczywiście znane starożytnym, podobnie jak destylacja wody morskiej, która zapewniła zarówno słodką wodę jak i czystą sól na jednym etapie produkcji. Jednak procesy separacji i wzbogacania stosowane w starożytności były przypadkowe i nieoptymalne, ponieważ odpowiednie prawa termodynamiczne nie były znane. To samo w dużej mierze dotyczy reakcji chemicznych, czy to syntezy czy analizy. Czasami konieczne jest ogrzewanie aby zapoczątkować reakcję, a innym razem reakcja zachodzi spontanicznie lub nawet wybuchowo. Chemicy, lub alchemicy, z czasów nowożytnych posiadali dużą wiedzę w tym zakresie ale była ona nieusystematyzowana ponieważ termodynamika chemiczna, jak i kinetyka chemiczna jeszcze nie istniała. Z pewnością termodynamika chemiczna, termodynamika mieszanin, roztworów i stopów, pojawiła się późno i na dodatek powstawała we fragmentach w ostatnim ćwierćwieczu XIX wieku, chociaż Gibbs sformułował kompleksową teorię w całości już w okresie pomiędzy 1876 a 1878 rokiem.

Gibbs prowadził spokojne życie w Stanach Zjednoczonych. Jako doktorant odbył sześcioletni okres studiów we Francji i Niemczech, zanim został profesorem fizyki matematycznej na Uniwersytecie Yale gdzie spędził całe swoje życie naukowe. Jego arcydzieło „*On the equilibrium of heterogeneous substances*” zostało opublikowane w *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* przez niechętnych redaktorów, którzy nie mieli rozeznania w termodynamice, i których najprawdopodobniej zniechęcała wielkość

manuskryptu wynosząca aż 316 stron. Publikacja nie została całkowicie zignorowana gdyż w 1880 r. Amerykańska Akademia Nauk w Bostonie przyznała Gibbsowi medal Rumforda, co prawdę mówiąc miało znaczenie w Europie, ale niekoniecznie w Ameryce.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932), jeden z twórców chemii fizycznej, wyjaśnia początkowy brak zainteresowania pracą Gibbsa: tylko częściowo, jak mówi, jest to spowodowane niewielkim nakładem *Transactions of the Connecticut*; w istocie problemem była „... forma artykułu, jego abstrakcyjny styl i zawiła prezentacja wymaga większej niż zwykle uwagi czytelnika.” Prawdą jest, że Gibbs pisał bardzo rozbudowane zdania dążąc do maksymalnej ogólności wypowiedzi co w znacznym stopniu utrudnia odbiór tekstu. Ponadto koncepcje teorii mieszanin, z którymi Gibbs musiał sobie poradzić, nie są problemami codziennymi w pracach doświadczalnych, a ponadto są bardziej skomplikowane niż procesy zachodzące w jednoskładnikowych cieczach i gazach. W 1892 r. Ostwald przetłumaczył pracę Gibbsa na język niemiecki, a w 1899 r. Le Chatelier dokonał tłumaczenia na język francuski. Okazało się, że Gibbs przewidywał wiele doniesień europejskich naukowców z poprzednich dziesięcioleci, a w niektórych przypadkach znacznie rozszerzył ich wyniki. Ostwald zachęca badaczy do przestudiowania pracy Gibbsa, ponieważ „... oprócz ogromnej liczby owocnych wyników, które praca już przyniosła, wciąż są tam ukryte skarby.” Gibbs dokonał korekty tłumaczenia Ostwalda, ale „... brakowało czasu na adnotacje, podczas gdy tłumaczowi [Ostwald] brakowało odwagi aby to uczynić.” Dzięki tym przekładom Gibbs stał się znany. Jego praca zyskała powszechne uznanie, a w 1901 roku otrzymał medal Copleya od Royal Society of London.

Być może największym osiągnięciem Gibbsa jest odkrycie potencjałów chemicznych składników mieszaniny. Potencjał chemiczny składnika jest reprezentatywny dla jego obecności w mieszaninie w podobny sposób jak temperatura jest reprezentatywna dla obecności ciepła. Choć ewolucja zapewniła nam wrażliwość na temperaturę to znacznie gorzej poradziła sobie z potencjałem chemicznym. Oczywiście nasze zmysły węchu i smaku potrafią dostrzec obce domieszki w powietrzu lub wodzie, ale takie doświadczenia są mało reprezentatywne. Z tego powodu praw termodynamicznych rządzących mieszaninami musimy nauczyć się na drodze intelektualnej, a nie intuicyjnie. Jest to też powodem tego, że kolejne fragmenty tekstu muszą zostać oparte na szczegółach pracy Gibbsa, co pociąga za sobą konieczność zastosowania stylu bardziej podręcznikowego.

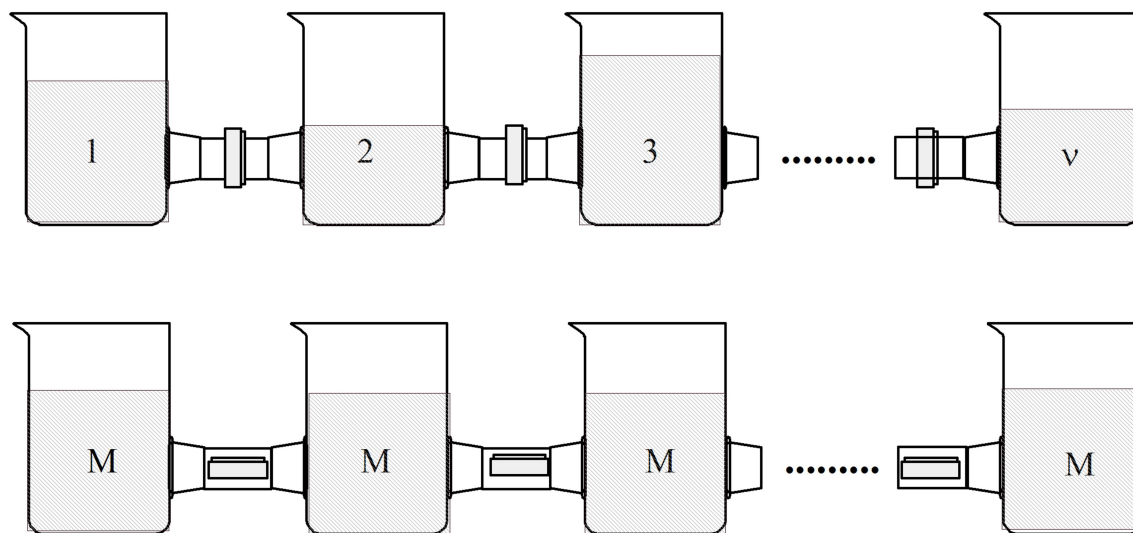
Entropia mieszania. Paradoks Gibbsa

Termodynamika chemiczna dotyczy mieszanin, roztworów lub stopów, a pierwszym uczonym który opracował prawa mieszania był John Dalton. Prawo Daltona, tak jak je teraz rozumiemy, składa się z dwóch części. Pierwsza część obowiązuje dla wszystkich mieszanin lub roztworów i stwierdza, że w równowadze ciśnienie p mieszaniny oraz gęstości masy, energii i entropii mieszaniny są sumami odpowiednich wielkości cząstkowych odpowiednich dla składników. Jeśli mamy ν składników, oznaczanych przez $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$, możemy zapisać:

$$p = \sum_{\alpha=1}^{\nu} p_{\alpha}; \rho = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha}(T, p_{\alpha}); \rho u = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha} u_{\alpha}(T, p_{\alpha}); \rho s = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_{\alpha} s_{\alpha}(T, p_{\alpha}).$$

Druga część prawa Daltona odnosi się do gazów idealnych: jeśli rozpatrujemy mieszaninę gazów idealnych, wielkości cząstkowe ρ_{α} , u_{α} i s_{α} zależą od T , i tylko od ich własnego p_{α} , a ponadto zależność ta jest taka sama jak w przypadku jednorodnego gazu.

$$p_{\alpha} = \rho_{\alpha} \frac{k}{\mu_{\alpha}} T; u_{\alpha} = u_0(T_R) + z_{\alpha} \frac{k}{\mu_{\alpha}} (T - T_R); s_{\alpha} = s_{\alpha}(T_R, p_R) + (z_{\alpha} + 1) \frac{k}{\mu_{\alpha}} \ln \frac{T}{T_R} - \frac{k}{\mu_{\alpha}} \ln \frac{p}{p_R}.$$



Typowy proces mieszania pokazano na schemacie gdzie ν pojedynczych składników pod ciśnieniem p i w temperaturze T miesza się po otwarciu zaworów łączących. Po zakończeniu mieszania objętość, energia wewnętrzna i entropia mieszaniny mogą się różnić od ich wartości przed zmieszaniem. Możemy zapisać:

$$V = \sum_{\alpha=1}^{\nu} V_{\alpha} + V_{mix}; U = \sum_{\alpha=1}^{\nu} U_{\alpha} + U_{mix}; S = \sum_{\alpha=1}^{\nu} S_{\alpha} + S_{mix}$$

określając w ten sposób objętość, energię wewnętrzną i entropię mieszania. Dla idealnych mieszanin gazowych V_{mix} i U_{mix} są równe zero, a S_{mix} wyraża się wzorem:

$$S_{mix} = -k \sum_{\alpha=1}^{\nu} N_{\alpha} \ln \frac{N_{\alpha}}{N},$$

gdzie N_α jest liczbą atomów gazu α i $N = \sum_{\alpha=1}^v N_\alpha$. Zgodnie z prawem Avogadra, i termicznym równaniem stanu $p_\alpha = \rho_\alpha \frac{k}{\mu_\alpha} T$, liczba N_α jest niezależna od rodzaju gazu a co za tym idzie entropia mieszania jest taka sama niezależnie od rodzaju mieszanych gazów. Jest to wniosek z równań Gibbsa i jednocześnie paradoks Gibbsa jest z tym ściśle związany. Otóż jeśli ten sam gaz wypełnia wszystkie objętości na początku, sytuacja przed i po otwarciu zaworów jest taka sama a mimo to entropie powinny się różnić, ponieważ entropia mieszania nie zależy od natury gazów a tylko od liczby ich atomów lub cząsteczek. Paradoksu tego nie da się rozwikłać opierając się na równaniach stanu mieszaniny i jej składników w oparciu o prawo Daltona. Zresztą jest on też nierozwiązywalny na gruncie termodynamiki kwantowej.

Jednorodność energii swobodnej Gibbsa w przypadku pojedynczego ciała

Przy omawianiu dążenia do równowagi mogliśmy sobie wyobrazić, że równowaga jest stanem jednorodnym we wszystkich zmiennych. Prawda jest jednak taka, że temperatura T i ciśnienie p są w stanie równowagi jednorodne, ale gęstość masy nie jest lub jej jednorodność nie jest warunkiem koniecznym. Jednorodne są pola temperatury, ciśnienia i właściwej energii swobodnej Gibbsa $u - Ts + pv$ ($v=1/\rho$ czyli objętość właściwa). Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna) jest zwykle określana literą g , i jest znana jako potencjał chemiczny.

Zobaczmy jak i dlaczego ta kombinacja u , s , v z T i p odgrywa kluczową rolę w termodynamice. Wiemy, że entropia S ciała z nieprzepuszczalną i adiabatyczną powierzchnią znajdującego się w spoczynku dąży do maksimum, które osiąga w stanie równowagi. Wnętrze ciała może początkowo być w dowolnym stanie nierównowagi z turbulentnym przepływem i dużymi gradientami temperatury i ciśnienia. Podczas gdy ciało zbliża się do stanu równowagi jego masa m i energia $U + E_{\text{kin}}$ są stałe, ze względu na właściwości powierzchni. Aby znaleźć warunki niezbędne do osiągnięcia równowagi musimy zmaksymalizować S w warunkach stałej m i $U + E_{\text{kin}}$. Zajmując się mnożnikami Lagrange'a λ_m i λ_E musimy znaleźć warunki maksymalizacji dla wyrażenia:

$$\int_V \rho s dV - \lambda_m \int_V \rho dV - \lambda_E \int_V \rho \left(u + \frac{1}{2} V^2 \right) dV.$$

Przyjmuje się, że określone wartości s i u entropii i energii wewnętrznej spełniają lokalnie równanie Gibbsa:

$$Td s = du + p dv \text{ lub } Td(\rho s) = d(\rho s) - g d\rho.$$

Ponieważ u jest funkcją T i ρ zmienne w wyrażeniu, które należy zmaksymalizować, to wartości pól $T(\mathbf{x})$, $v_i(\mathbf{x})$ i $\rho(\mathbf{x})$ w każdym punkcie $\mathbf{x}$. Przez różniczkowanie uzyskujemy warunki niezbędne do równowagi termodynamicznej w postaci:

$$v_i = 0 \text{ i } \frac{\partial \rho s}{\partial T} - \lambda_E \frac{\partial \rho u}{\partial T} = 0, \frac{\partial \rho s}{\partial \rho} - \lambda_m - \lambda_E \frac{\partial \rho u}{\partial \rho} = 0, \text{ skąd z równania Gibbsa uzyskujemy:}$$

$$\frac{1}{T} = \lambda_E \text{ i } g = -T\lambda_m$$

Dlatego w równowadze termodynamicznej ciało ma stałe V , a T i $g = u - Ts + pv$ są jednorodne. Jednorodność ciśnienia p wynika z równowagi pędu ponieważ po zatrzymaniu ruchu stan równowagi mechanicznej jest dany wyrażeniem $\frac{\partial p}{\partial x_i} = 0$.

Można by wnioskować, że skoro u , s i v , a zatem i g , są funkcjami T i p , jednorodność g powinna być konsekwencją jednorodności T i p . Jednak tak nie jest ponieważ $g(T, p)$ może pełnić różne funkcje w różnych fragmentach danego ciała. Zatem jedna część może być cieczą o $g'(T, p)$, a druga część może być parą o $g''(T, p)$. Obie fazy mają tę samą temperaturę, ciśnienie i energię swobodną Gibbsa w stanie równowagi, ale różne wartości u , s i v , a w szczególności różne gęstości. A ponieważ wartości $g'(T, p)$ i $g''(T, p)$ są równe istnieje zależność między p i T w równowadze fazowej, relacja ta określa ciśnienie pary w stanie równowagi fazowej w funkcji temperatury.

Reguła faz Gibbsa

Podobna argumentacja stosuje się do warunków równowagi mieszanin. W mieszaninie lokalne równanie Gibbsa $Td(\rho s) = d(\rho u) - g d\rho$ nie może zostać spełnione, jak to ma miejsce w przypadku substancji jednorodnej, gdyż s i u ogólnie zależą od gęstości wszystkich składników mieszaniny ρ_α , a nie tylko od ρ . W związku z tym należy zapisać:

$$Td(\rho s) = d(\rho u) - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha d\rho_\alpha$$

g_α mogą być uważane za cząstkowe entalpie swobodne Gibbsa, ale on sam nazwał je potencjałami, a obecnie nazywane są potencjałami chemicznymi. Oczywiście są one funkcjami T i ρ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, v$). Rozważmy ich właściwości równowagowe. Równowaga termodynamiczna oznacza maksimum entropii S , które to maksimum musi spełniać następujące warunki:

$$m_\alpha = \int_V \rho_\alpha dV \quad (\alpha = 1, 2, \dots, v) \text{ i } U + E_{kin} = \int_V \left(\rho u + \sum_{\alpha=1}^v \frac{\rho_\alpha}{2} v_\alpha^2 \right) dV$$

w objętości z adiabatyczną nieprzepuszczalną powierzchnią pozostającą w spoczynku.

Tak jak poprzednio, zajmujemy się mnożnikami Lagrange'a λ_m^α i λ_E uzyskując niezbędne warunki dla równowagi termodynamicznej:

$$v_e^\alpha = 0, \frac{1}{T} = \lambda_E \text{ oraz } g_\alpha = -T\lambda_m^\alpha.$$

Jak widać w równowadze termodynamicznej wszystkie składniki są w stanie spoczynku, a T oraz wszystkie g_α ($\alpha = 1, 2, \dots, v$) są jednorodne w całej V . Ciśnienie p jest również jednorodne, tak jak poprzednio, jest to warunek równowagi mechanicznej. I tak jak w poprzednim wypadku jeśli substancja w V jest jednofazowa, np. ciecz, jednorodność T i g_α oznacza, że wszystkie gęstości ρ_α są jednorodne. Jeśli jednak istnieje f przestrzennie oddzielonych faz, indeksowanych za pomocą $h = 1, 2, \dots, f$, jednorodność g_α implikuje:

$$g_\alpha^h(T, \rho_\alpha^h) = g_\alpha^f(T, \rho_\alpha^f) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, v), (h = 1, 2, \dots, f - 1)$$

tak aby potencjały chemiczne wszystkich składników miały równe wartości we wszystkich fazach. Ten warunek jest znany jako reguła faz Gibbsa.

Ponieważ ciśnienie p jest równe we wszystkich fazach, tak że $p = p(T, \rho_\alpha^h)$ obowiązuje dla wszystkich h , reguła faz Gibbsa zapewnia warunki $v(f-1)$ dla zmiennych $f(v-1) + 2$. To pozostawia nam $F = v - f + 2$ zmiennych niezależnych, stopni swobody, w stanie równowagi. W szczególności dla jednej substancji współistnienie trzech faz jednoznacznie określa T i p , tak że może istnieć tylko jeden punkt potrójny na diagramie (p, T) . Dwie fazy jednej substancji mogą współistnieć tylko wzdłuż linii na diagramie (p, T) .

Prawo działania mas

Jeśli ciało jednofazowe o nieprzepuszczalnej powierzchni adiabatycznej znajduje się w spoczynku, i jest jednorodne we wszystkich polach T i ρ_α , równanie Gibbsa można zapisać, po pomnożeniu przez V ¹³, w postaci:

¹³ W układzie znajdującym się w jednorodnym polu T i ρ_α lokalne równanie Gibbsa można zapisać jako: $Td(\rho s) = d(\rho u) - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha d\rho_\alpha$, dla każdego punktu układu, a jeżeli zmiany V są niewielkie i odwracalne, czyli homogeniczność układu jest zachowana, to przez pomnożenie przez V otrzymujemy $d(\rho s) = dU - \rho(u - Ts - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho})dV - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha dm_\alpha$. W układzie zamkniętym, gdzie $dm_\alpha = 0$ ($\alpha=1, 2, \dots, v$), powinniśmy mieć $TdS = dU + pdV$, co określa nam p , i możemy zapisać: $u - Ts + \frac{p}{\rho} = \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho}$, a stąd otrzymujemy $TdS = dU + pdV - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha dm_\alpha$. Dla całego jednorodnego układu mamy: $G = \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha dm_\alpha$, czyli $dG = -SdT + Vdp - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha dm_\alpha$. Pierwsza z tych relacji nazywana jest równaniem Gibbsa-Duhema, a podkreślone formy różniczkowe są dwiema wersjami podstawowego równania Gibbsa; uwzględniają one wszystkie zmiany w jednorodnym ciele, w tym zmiany objętości i wszystkich mas m_α . Ostatnie dwa równania implikują zależność: $\sum_{\alpha=1}^v m_\alpha dg_\alpha = -SdT + Vdp$, zgodnie z którą $g_\alpha(T, p, m_\beta)$ może zależeć jedynie od takich kombinacji m_β , które pozostają niezmiennicze podczas przemnożenia układu przez dowolny czynnik. Takimi czynnikami mogą być stężenie $c_\beta = \rho_\beta/\rho$, lub ułamek molowy $x_\beta = N_\beta/N$. Jeśli znamy wszystkie potencjały chemiczne $g_\alpha(T, p, m_\beta)$ jako funkcje wszystkich zmiennych, możemy użyć zależności Gibbsa-Duhema do wyznaczenia entalpii swobodnej $G(T, p, m_\beta)$ mieszaniny, a zatem i, przez różniczkowanie, $S(T, p, m_\beta)$, $V(T, p, m_\beta)$, a

$$TdS = dU - \sum_{\alpha=1}^v g_{\alpha} dm_{\alpha}.$$

Gdy takie ciało znajduje się w mechanicznej i termodynamicznej równowadze, może nie być w równowadze chemicznej. W reakcjach chemicznych, przy współczynnikach stechiometrycznych γ_{α}^a , masy m_{α} mogą zmieniać się w czasie zgodnie z równaniami bilansu masy:

$$m_{\alpha}(t) = m_{\alpha}(0) + \sum_{a=1}^n \gamma_{\alpha}^a \mu_a R^a(t),$$

tak, że ekstensywne parametry R^a reakcji określają masy wszystkich składników podczas procesu. W równowadze masy m_{α} przyjmują wartości, które maksymalizują S pod warunkiem ograniczenia stałej U . Zastosujemy mnożnik Lagrange'a i maksymalizujemy wyrażenie $S - \lambda_E U$, będące funkcją T i R^a . W ten sposób otrzymujemy niezbędne warunki równowagi chemicznej:

$$\frac{\partial S}{\partial T} - \lambda_E \frac{\partial U}{\partial T} = 0 \text{ w związku z czym } \frac{1}{T} = \lambda_E;$$

$$\sum_{\alpha=1}^v \left(\frac{\partial S}{\partial m_{\alpha}} - \lambda_E \frac{\partial U}{\partial m_{\alpha}} \right) \gamma_{\alpha}^a \mu_a = 0 \text{ z czego wynika, że } \boxed{\sum_{\alpha=1}^v g_{\alpha} \gamma_{\alpha}^a \mu_a = 0, (a = 1, 2, \dots, n)}.$$

Formuła w ramce nosi nazwę prawa działania mas, i obejmuje taką samą liczbę relacji wartości równowagowych m_{α} ile zachodzi niezależnych reakcji.

Membrany półprzepuszczalne

Powyższe relacje, reguła faz Gibbsa i prawo działania mas, zostały podane w syntetycznej formie, ponieważ wyrażone są w postaci potencjałów chemicznych g_{α} . Chcąc określić relacje dotyczące mas m_{α} w równowadze chemicznej lub gęstości masy ρ_{α}^h składników w równowadze fazowej należy znać bardziej funkcjonalną postać wyrażenia $g_{\alpha}(T, p, m_{\beta})$. Ogólnie rzecz biorąc nie ma innego sposobu na określenie tych funkcji inaczej niż przez pomiar. Jak więc można zmierzyć potencjały chemiczne? Ważnym, choć często niepraktycznym, konceptualnym narzędziem termodynamiki mieszanin jest membrana półprzepuszczalna. Jest to ściana, która przepuszcza cząsteczki niektórych składników a dla innych jest nieprzepuszczalna. Można zapytać jakie wartości są ciągłe przy tej ścianie, i można pokusić się o odpowiedź, że mogą to być gęstości cząstkowe ρ_{α} tych składników, które mogą przejść przez ścianę, lub ich cząstkowe ciśnienia p_{α} . Wiemy jednak, że odpowiedź jest inna: ogólnie nie jest to żadna z dwóch wielkości, a jest nią raczej potencjał chemiczny $g_{\alpha}(T, p, m_{\beta})$. Daje nam to w zasadzie możliwość pomiaru potencjałów chemicznych. Niech

na koniec $U(T, p, m_{\beta})$. Warunki całkowalności wynikające z podstawowego równania Gibbsa: $\frac{\partial g_{\alpha}}{\partial m_{\epsilon}} = \frac{\partial g_{\epsilon}}{\partial m_{\alpha}}, \frac{\partial g_{\alpha}}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial m_{\alpha}}, \frac{\partial g_{\alpha}}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m_{\alpha}}$ pomagają określić potencjał chemiczny $g_{\alpha}(T, p, m_{\beta})$.

ściana będzie przepuszczalna tylko dla jednego składnika γ . Następnie możemy sobie wyobrazić sytuację, w której ten składnik w czystej postaci znajduje się po stronie ściany oznaczonej jako I, pod ciśnieniem p_I , natomiast po drugiej stronie ściany (II) znajduje się dowolna mieszanina zawierająca γ pod ciśnieniem p_{II} . Zatem w równowadze termodynamicznej: $g_\gamma(T, p^I) = g_\gamma(T, p^{II}, m_\beta^{II})$.

Energię swobodną Gibbsa $g_\gamma(T, p^I) = u_\gamma(T, p^I) - Ts_\gamma(T, p^I) + pv_\gamma(T, p^I)$ pojedynczego, lub czystego, składnika γ można obliczyć, w obrębie liniowej funkcji T , gdyż $u_\gamma(T, p)$, $s_\gamma(T, p)$ i $v_\gamma(T, p)$ można albo zmierzyć lub obliczyć. Zatem wartość $g_\gamma(T, p^I)$ można wyznaczyć dla pojedynczego składnika a tym samym powinno się dać eksperymentalnie określić całą funkcję $g_\alpha(T, p, m_\beta)$. W rzeczywistości jest to niemożliwe z dwóch powodów. Po pierwsze takie pomiary byłyby niezwykle czasochłonne i kosztowne. Po drugie w rzeczywistości nie mamy półprzepuszczalnych ścian dla wszystkich substancji i wszystkich rodzajów mieszanin lub roztworów. Tak naprawdę mamy je tylko dla nielicznych substancji. Ale wciąż wyobrażając sobie, że mamy półprzepuszczalne membrany dla każdej substancji i każdej mieszaniny możemy wyobrazić sobie hipotetyczną definicję potencjału chemicznego g_γ jako ilości, która jest ciągła na membranie przepuszczalnej dla składnika γ . W tym sensie dowodzi się pokrewieństwa potencjałów chemicznych i temperatury. Temperatura określa jak gorące jest ciało, a potencjał chemiczny g_γ podaje ile składników γ znajduje się w ciele. Oba pomiary są wykonywane z zewnątrz przez kontakt.

Definicja i pomiar potencjałów chemicznych

Definicja potencjałów chemicznych jaką przedstawił Gibbs nie ma nic wspólnego z membranami półprzepuszczalnymi. Podana przez niego definicja brzmi: „Definicja - założmy, że nieskończenie mała masa substancji jest dodawana do jednorodnej masy, podczas gdy entropia i objętość pozostają niezmiennione; wówczas iloraz przyrostu energii i przyrostu masy jest potencjałem tej substancji dla rozważanej masy.” Oczywiście tak sformułowana definicja ściśle odpowiada podstawowemu równaniu: $TdS = dU - \sum_{\alpha=1}^v g_\alpha dm_\alpha$, a Gibbs beztrosko ignoruje fakt, że wzrost energii jest nieznany do momentu aż nie obliczymy go znając potencjały chemiczne $g_\gamma(T, p, m_\beta)$. Jest to ten sam rodzaj logicznego salta, który określa również temperaturę jako $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ ignorując fakt, że $U(S, V)$ jest nieznane zanim nie obliczymy jej wartości na podstawie pomiarów obejmujących pomiary temperatury. Cóż wprowadzenie membran półprzepuszczalnych, choć logicznie uzasadnione, jest jednak zabiegiem w gruncie

hipotetycznym pozostawiając problem określenia potencjałów chemicznych właściwie w punkcie wyjścia. Niestety brak jest łatwych odpowiedzi na pytanie o ich wyznaczanie. Pozostaje żmudna ekstrapolacja wychodząca od mieszanin gazów idealnych.

Dla gazów idealnych prawo Daltona określa wszystkie ich właściwości. W szczególności znamy ich entalpię swobodną Gibbsa, określoną jako:

$$G = \sum_{\alpha=1}^v m_{\alpha} \left[u_{\alpha}(T_R) + z_{\alpha} \frac{k}{\mu_{\alpha}} (T - T_R) - T \left(s_{\alpha}(T_R, p_R) + (z_{\alpha} + 1) \frac{k}{\mu_{\alpha}} \ln \frac{T}{T_R} - \frac{k}{\mu_{\alpha}} \ln \frac{p_{\alpha}}{p_R} \right) + \frac{k}{\mu_{\alpha}} T \right]$$

$$G = \sum_{\alpha=1}^v m_{\alpha} \left[u_{\alpha}(T_R) + z_{\alpha} \frac{k}{\mu_{\alpha}} (T - T_R) - T \left(s_{\alpha}(T_R, p_R) + (z_{\alpha} + 1) \frac{k}{\mu_{\alpha}} \ln \frac{T}{T_R} - \frac{k}{\mu_{\alpha}} \ln \frac{p_{\alpha}}{p_R} \right) + \frac{k}{\mu_{\alpha}} T + \frac{k}{\mu_{\alpha}} T \ln X_{\alpha} \right]$$

Ostatni człon reprezentuje entropię mieszania. Z podstawowego równania uzyskujemy w ten sposób pierwowzór wszystkich potencjałów chemicznych, a mianowicie:

$$g_{\alpha}(T, p, m_{\beta}) = \frac{\partial G}{\partial m_{\alpha}} = g_{\alpha}(T, p) + \frac{k}{\mu_{\alpha}} T \ln X_{\alpha},$$

gdzie $g_{\alpha}(T, p)$ jest określoną entalpią swobodną Gibbsa danego gazu doskonałego α w temperaturze T i pod ciśnieniem p ; $X_{\alpha} = N_{\alpha}/N$ jest ułamkiem molowym składnika α . Jak

widać w przypadku gazów doskonałych możemy użyć definicji Gibbsa ponieważ znamy funkcjonalną postać $G(T, p, m_{\alpha})$, której nie znamy w przypadkach rzeczywistych. Jednak ta specyficzna forma stała się prototypowym określeniem potencjałów chemicznych, uznawanych za nadające się czasem nawet do roztworów i stopów. Oczywiście w tych przypadkach $g_{\alpha}(T, p)$ są energiami swobodnymi Gibbsa odpowiednio pojedynczych cieczy lub ciał stałych, a nie pojedynczych gazów. Pierwotnie ta ekstrapolacja była tylko przypuszczeniem dokonany przez van't Hoffa. Kiedy okazywało się, że czasami dawała rozsądne wyniki, najczęściej w przypadku rozcieńczonych roztworów, wyrażenie to zostało przyjęte i obecnie, jeśli jest poprawne, określa się je jako idealną mieszaninę; taka mieszanina może być gazowa, ciekła lub stała. W przypadkach gdy mieszanina, roztwór lub stop, nie jest idealna, wyrażenie dla gazu doskonałego nadal jest punktem odniesienia, a odstępstwa od idealności są reprezentowane przez współczynniki korekcyjne γ_{α} lub ϕ_{α} w zapisie:

$$g_{\alpha}(T, p, m_{\beta}) = g_{\alpha}(T, p) + \frac{k}{\mu_{\alpha}} T \ln(\gamma_{\alpha} X_{\alpha}) \text{ lub}$$

$$g_{\alpha}(T, p, m_{\beta}) = g_{\alpha}(T, p_{\alpha}(T)) + \frac{k}{\mu_{\alpha}} T \ln\left(\frac{p}{p_{\alpha}(T)} \varphi_{\alpha} X_{\alpha}\right).$$

Pierwsze równanie jest stosowane przede wszystkim do roztworów ciekłych, ponieważ współczynnik aktywności $\gamma_{\alpha}(T, p, m_{\beta})$, jeśli jest różny od 1, reprezentuje odchylenie od idealnego roztworu. Drugie równanie jest najczęściej używane dla par ponieważ współczynnik lotności $\varphi_{\alpha}(T, p, m_{\beta})$, jeśli jest różny od 1, reprezentuje odchylenie pary od mieszaniny gazów doskonałych; $p_{\alpha}(T)$ jest prężnością pary pojedynczego składnika α .

Osmoza

Chociaż dobre membrany półprzepuszczalne są rzadkie, istnieją wydajne błony półprzepuszczalne, szczególnie dla wody. Eksperymentował z nimi botanik Wilhelm Pfeffer (1845–1920). Wynałazł rurkę Pfeffera, która na jednym końcu posiada przepuszczalną dla wody membranę i zostaje tym końcem zanurzona do naczynia zawierającego wodę. Poziom wody będzie wówczas równy w rurce i naczyniu. Następnie w wodzie znajdującej się w rurce rozpuszcza się pewną ilość soli; membrana jest nieprzepuszczalna dla jonów sodowych i chlorkowych na jakie dysocjuje sól w roztworze. Można zauważyć, że roztwór w rurce unosi się ponieważ woda przedostaje się do rurki w procesie zwanym osmozą.

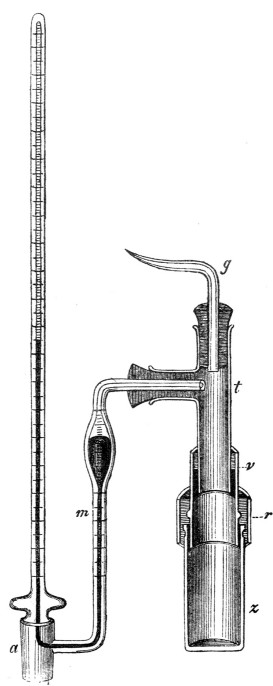


Fig. 1.

Rysunek z W. Pfeffer, *Osmotische Untersuchungen*. Wilh. Engelmann Leipzig. 1921, Fig. 1

Jeżeli użyć zestawu o parametrach: 2 litrowy zbiornik, pole powierzchni średnicy rurki 1 cm^2 , 1 g soli, $T = 298\text{ K}$, $p = 1\text{ atm}$, to roztwór w rurce wznosi się na wysokość prawie 10 m.

Po ustaleniu się równowagi membrana musi wytrzymywać znaczną różnicę ciśnień, ciśnienie osmotyczne $P = p^{\text{II}} - p^{\text{I}}$. Pfeffer opisał swoje eksperymenty w 1877 r., dokładnie w połowie dwuletniego okresu, kiedy Gibbs opublikował dwie części swojej pracy. Gdyby Pfeffer znał pracę Gibbsa mógłby zapisać wzór na obliczenie ciśnienia p^{II} na górnej powierzchni membrany, a mianowicie:

$$g_{\text{wody}}(T, p^{\text{I}}) = g_{\text{wody}}(T, p^{\text{II}}, m_{\text{Na}^+}, m_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{wody}}^{\text{II}}),$$

i musiałby znać wartość g_{wody} aby obliczyć p^{II} lub ciśnienie osmotyczne P . W tamtym czasie Pfeffer nie wykonał żadnych obliczeń ani nie przedstawił żadnych wzorów. Wiedział jednak jak mierzyć ciśnienie osmotyczne i zauważył, że, biorąc pod uwagę masę substancji rozpuszczonej, ciśnienie malało wraz z rozmiarem rozpuszczonych cząsteczek. Będąc botanikiem rozpuszczał organiczne makrocząsteczki, takie jak białka, i tym samym był pierwszą osobą, która dokonała dość wiarygodnych pomiarów wielkości dużych cząsteczek.

Nieprzypadkowo botanik zajmował się błonami półprzepuszczalnymi. Rośliny i zwierzęta w szerokim zakresie wykorzystują zjawiska osmotyczne do transportu substancji, często wody, przez granice komórek, a życie bez nich byłoby niemożliwe. Tak więc korzenie drzew leżą w wodzie gruntowej, a ich błony powierzchniowe są przepuszczalne dla wody. Woda może zatem rozcieńczyć pożywny sok wewnątrz korzeni i jednocześnie popchnąć go w górę przez kanały, które prowadzą od korzeni do wierzchołków drzew. Oszacowano, że na drzewie ten efekt osmotyczny może pokonać różnicę wysokości 100 m. U zwierząt i ludzi błony komórkowe są również przepuszczalne dla wody, a ciśnienie osmotyczne na błonach komórek krwi wynosi 7,7 barów. Dlatego komórki popękałaby gdybyśmy wstrzyknęli pacjentowi czystą wodę. Płyn w kroplówkach podawany pacjentom jest roztworem soli zawierającym 8,8 g w 1 litrze wody, który równoważy ciśnienie osmotyczne w komórce, wywierając przeciwcisnienie równe 7,7 barów. Roztwór taki jest znany jako roztwór soli fizjologicznej, a lekarze twierdzą, że jest izotoniczny z zawartością komórki.

Roztwory rozcieńczone są pod pewnymi względami analogiczne do gazów doskonałych. Przynajmniej taka była hipoteza Jacobusa Henricusa van't Hoffa (1852–1911), znanego chemika i fizykochemika, który był pierwszym laureatem nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1901 r. Van't Hoff założył, że cząsteczki w ilości $v - 1$ substancji rozpuszczonej poruszają się swobodnie w roztworze, podobnie jak cząsteczki gazu poruszają

się w pustej przestrzeni. Zatem ciśnienie osmotyczne roztworu na membranie półprzepuszczalnej, przepuszczalnej dla rozpuszczalnika v , powinno być dane wyrażeniem:

$$P = \sum_{\alpha=1}^{v-1} \rho_{\alpha} \frac{k}{\mu_{\alpha}} T,$$

tak jakby to było ciśnienie mieszaniny gazów doskonałych. To równanie jest znane jako prawo van't Hoffa. Sugestia Van't Hoffa spotkała się z dezaprobatą wśród bardziej konserwatywnych chemików; ale on sam przedstawił dowody eksperymentalne i okazało się, że prawo to jest spełniane w niektórych przypadkach. Van't Hoff opublikował swoją pracę na ten temat w 1886 roku, a jej treść, przynajmniej częściowo, koresponduje z odkryciami Gibbsa. Rzeczywiście, ciągłość potencjału chemicznego rozpuszczalnika v na membranie półprzepuszczalnej i założenie idealności roztworu można zapisać zgodnie z notacją Gibbsa w sposób następujący:

$$g_v(T, p^I) = g_v(T, p^{II}) + \frac{k}{\mu_v} T \ln(X_v).$$

Jeśli rozpuszczalnik jest nieściśliwy, o gęstości ρ_v , to $\rho_v(T, p)$ jest funkcją liniową p ze współczynnikiem $1/\rho_v$, a jeśli roztwór jest rozcieńczony otrzymujemy:

$$\ln(X_v) \approx - \sum_{\alpha=1}^{v-1} \frac{N_{\alpha}}{N_v^S}$$

gdzie $\sum_{\alpha=1}^{v-1} \frac{N_{\alpha}}{N_v^S}$ jest liczbą cząsteczek rozpuszczalnika w roztworze. Z tego, równanie opisujące ciśnienie osmotyczne przybiera postać:

$$P = p^{II} - p^I = \frac{\rho_v}{\rho_v^S} \rho_{\alpha} \frac{k}{\mu_{\alpha}} T.$$

Ponieważ gęstość rozpuszczalnika w roztworze jest prawie równa 1 w przypadku roztworów rozcieńczonych, więc prawo van't Hoffa wyłania się przynajmniej w przybliżeniu z termodynamiki Gibbsa. Jednak należy pamiętać, że Gibbs opracował ogólną zasadę dotyczącą ciągłości potencjału chemicznego. Skonstruował też postać potencjału chemicznego w mieszaninie gazów doskonałych, ale nie opracował idealnych mieszanin innych niż mieszaniny gazów idealnych, więc nie mógł dojść do prawa van't Hoffa dla rozcieńczonych roztworów.

Ekstrapolacja idealnych właściwości gazu przez Van't Hoffa na roztwory musiała wydawać się szalonym posunięciem tak jemu jak i jego współczesnym, a całkiem słusznie wydawała się być wątpliwym założeniem dla chemicznego establishmentu. Ale był to też szczęśliwy traf i pytanie brzmi: dlaczego? Odpowiedź lub przynajmniej pewne uzasadnienie

można znaleźć w cząsteczkowej interpretacji entropii Boltzmanna. Zobaczmy jak opisać entropię mieszania w przypadku roztworów.

Wiemy, że wyrażenie $\frac{k}{\mu_v} T \ln(X_v)$ pochodzi z entropii mieszania gazów idealnych, mianowicie:

$$S_{mix} = -k \sum_{\alpha=1}^v N_{\alpha} \ln \frac{N_{\alpha}}{N}.$$

Ale entropia posiada interpretację cząsteczkową, możemy zatem uznać S_{mix} w tym przypadku za $k \ln W$, gdzie W oznacza wzrost liczby realizacji podczas procesu mieszania. Zakładając jednorodny rozkład $\{N_x\}$ cząstek w pozycji x w V po zmieszaniu i jednorodny rozkład $\{N_x^{\alpha}\}$ w V_{α} przed zmieszaniem, mamy:

$S_{mix} = \left(k \ln \frac{N!}{\prod_{x \in V} N_x!} - \sum_{\alpha=1}^v \ln \frac{N_{\alpha}!}{\prod_{x \in V_{\alpha}} N_x^{\alpha}!} \right)$, gdzie $N = \frac{N}{XV}$ i $N_x^{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{XV_{\alpha}}$, gdzie X jest pewnym współczynnikiem proporcjonalności, wynikającym z kwantyzacji równania Boltzmanna, opisującym liczbę możliwych rozkładów V jako całości i rozkładów wewnątrz V . Tak czy inaczej wartość ta znika w końcowych wyrażeniach więc można ją traktować jako pewien pomocniczy element obliczeniowy. Ze wzorów Stirlinga wynika, że:

$$S_{mix} = -k \ln \sum_{\alpha=1}^v N_{\alpha} \ln \frac{V_{\alpha}}{V}.$$

$\frac{V_{\alpha}}{V}$ jest równe N/N_{α} w gazach ale nie w cieczech, chyba że cząstki wszystkich składników są równej wielkości. Pamiętając o tym zastrzeżeniu można boltzmannowską interpretację entropii stosować do opisu entropii mieszania idealnych mieszanin.

Prawo Raoult'a

Francois Marie Raoult (1830–1901) był jednym z założycieli chemii fizycznej. Zaobserwował doświadczalnie, że w stanie równowagi fazy ciecz-para mieszaniny ciśnienie cząstkowe składnika pary jest proporcjonalne do ułamka molowego tego składnika w roztworze. W takim razie musi być spełnione równanie:

$$p_{\alpha}'' = X_{\alpha}' p_{\alpha}(T)$$

gdzie $p_{\alpha}(T)$ jest prężnością pary nasyconej składnika α (ciecz określona jest znakiem ', a para "). Jeśli para jest idealną mieszaniną gazów pod ciśnieniem p , to mamy $p_{\alpha}'' = X_{\alpha}' p$, a zatem prawo Raoult'a ma postać:

$$X_{\alpha}'' p = X_{\alpha}' p_{\alpha}(T) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, v).$$

Raoult odkrył to prawo w 1886 roku i miał szczęście, że w ogóle je odkrył, ponieważ jest niewiele roztworów, które to prawo spełniają. Wykorzystanie reguły fazowej Gibbsa dla dwóch faz, a mianowicie:

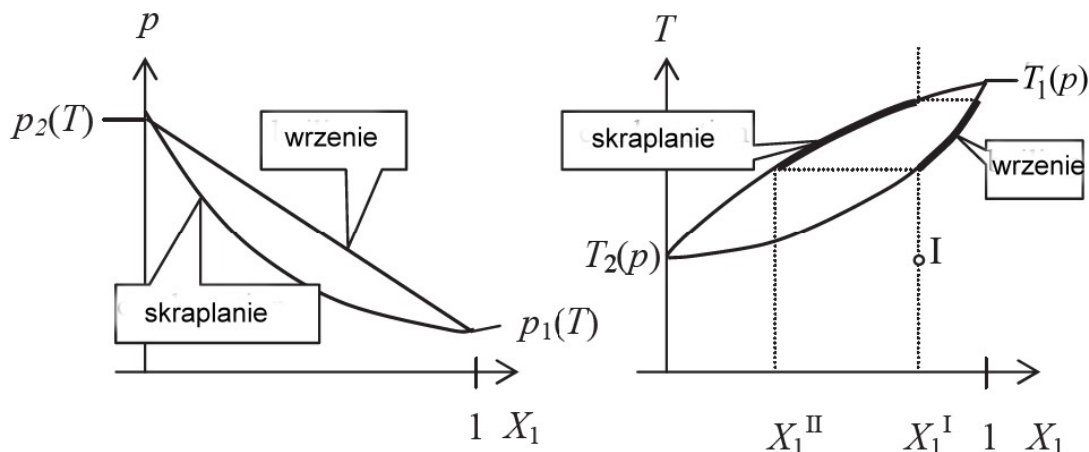
$$g''_{\alpha}(T, p, m''_{\beta}) = g'_{\alpha}(T, p, m'_{\beta}).$$

pokazuje warunki jakie muszą być spełnione aby prawo to obowiązywało. Otóż roztwór musi być idealny, ciekłe składniki roztworu muszą być nieściśliwe, para musi być mieszaniną gazów doskonałych, a gęstość par musi być dużo mniejsza niż gęstość cieczy.

Jednakże gdy prawo Raoula jest spełnione i gdy jest stosowane do układu binarnego powyższe równania pozwalają na obliczenie X'_1 i X''_1 , jak również $X'_2 = 1 - X'_1$ i $X''_2 = 1 - X''_1$ jako funkcji p , gdy ustalone jest T . Zwykle funkcje te są wykreślane odwrotnie jako $p(X'_1; T)$ i $p(X''_1; T)$. Analityczna forma prawa Raoula ma postać:

$$p = p_2(T) + (p_1(T) - p_2(T))X'_1 \text{ i } p = \frac{p_2(T)}{1 - \left(1 - \frac{p_2(T)}{p_1(T)}\right)X''_1}$$

a odpowiednie wykresy przedstawia poniższy rysunek.



Na rysunku przedstawiono szkic diagramu (p, X_1) czyli zależności faza-ciśnienie z rozdzielonymi liniami wrzenia i kondensacji oraz występujący pomiędzy nimi region dwufazowy. Schemat jest sporządzony dla przypadku gdy składnik 1 jest wysokowrzącą cieczą, a składnik 2 to ciecz wrząca w niskiej temperaturze. Rozwiązując równania względem T , przy ustalonym p , otrzymujemy krzywe $T(X'_1; p)$ i $T(X''_1; p)$, które można wykreślić na (T, X_1) -diagramie fazowym, aczkolwiek nie w formie analitycznej ponieważ funkcje prężności par $p_{\alpha}(T)$ nie są analitycznie znane. Prawy wykres na schemacie obrazuje jakościowy schemat fazowy (T, X_1) .

Diagramy tego typu są ważnymi narzędziami dla inżynierów chemików i metalurgów ponieważ dostarczają im wiedzy potrzebnej do wzbogacania roztworów lub stopów o jeden ze

składników, jak również do opracowania warunków oddzielania składników. Zobaczmy jak to się odbywa. Zaczynamy od punktu I na prawym wykresie dla roztworu podstawowego o frakcji molowej X_1^I , w takiej postaci w jakiej go posiadamy, i w niskiej temperaturze, w której przeważa ciecz. Następnie zwiększamy T aż do osiągnięcia linii wrzenia. Powstająca tam para zawiera ułamek molowy X_1^{II} , to znaczy jest wzbogacona w składnik 2. W konsekwencji wrząca ciecz wzbogaca się o składnik 1. Nowy skład roztworu wymaga wyższej temperatury aby mógł wrzeć, a w wyższej temperaturze para nie jest już tak bogata w składnik 2 jak poprzednio ale wciąż bogatsza niż $X_2^I = 1 - X_1^I$. W trakcie trwania procesu parowania stan pozostałego roztworu przesuwają się w górę wzdłuż linii wrzenia, a stan pary przesuwają się w górę wzdłuż linii kondensacji aż do osiągnięcia wartości X_1^I w parze, gdy cały roztwór zostanie odparowany. Dalsze ogrzewanie powoduje jedynie podgrzewanie pary przy stałej wartości X_1 . Przerwanie procesu w punkcie pośrednim zapewnia parę zawierającą większą ilość substancji 2 i roztwór wzbogacony o substancję 1. Chcąc natomiast całkowicie rozdzielić składniki mieszaniny należy przeprowadzić proces destylacji na kolumnie rektyfikacyjnej, która dzięki wielu poziomom na których odbywa się skraplanie i parowanie zapewnia możliwość rozdzielania składników mieszaniny ciekłej.

Alternatywy wzrostu entropii

Jeden z rozdziałów w pracy Gibbsa nosi tytuł: „O wielkościach ψ , χ i ξ ”, w tej części Gibbs wyjaśnia, co dzieje się z ciałem, gdy jego powierzchnia nie jest adiabatyczna i nie pozostaje w stanie spoczynku. Wiemy z prac Clausiusa, że entropia ciała o powierzchni adiabatycznej δV rośnie do maksimum w stanie równowagi. Tak jest na przykład gdy powierzchnia adiabatyczna jest w spoczynku gdzie energia $U + E_{kin}$ jest stała. Powstaje jednak pytanie co się dzieje gdy powierzchnia nie jest adiabatyczna lub gdy nie jest w stanie spoczynku, lub jedno i drugie. Łatwa odpowiedź jest taka, że w takich przypadkach do równowagi nie dojdzie.

Jednak istnieją specjalne warunki brzegowe, inne niż adiabatyczność i inercjalność, w których można osiągnąć stan równowagi, a ich przykładami mogą być:

- jednorodna i stała temperatura T na δV i układ pozostający w spoczynku,
- granica adiabatyczna δV z jednorodnym i stałym ciśnieniem,
- jednorodna i stała temperatura T i ciśnienie p na powierzchni δV .

Weźmy pod uwagę równania opisujące energię i entropię w stanie równowagi:

$$\text{Energia: } \frac{d(U+E_{kin})}{dt} = - \int_{\partial V} q_i n_i dA - \int_{\partial V} p v_i n_i dA$$

$$\text{Entropia: } \frac{dS}{dt} \geq \int_{\partial V} \frac{q_i n_i}{T} dA.$$

Zatem w ramach trzech powyższych warunków otrzymujemy:

- $\frac{d(U+E_{kin}-T_o S)}{dt} \leq 0$
- $\frac{d(U+E_{kin}+p_o V)}{dt} = 0$ i $\frac{dS}{dt} \geq 0$
- $\frac{d(U+E_{kin}-T_o S+p_o V)}{dt} \leq 0$

co oznacza, że:

- $U + E_{kin} - T_o S$ dąży do minimum dla stałej T_o na powierzchni δV w spoczynku
- S dąży do maksimum na powierzchni adiabatycznej
- $U + E_{kin} - T_o S + p_o V$ dąży do minimum dla stałych wartości T_o i p_o .

Pierwszy i ostatni warunek to alternatywy wzrostu entropii, odpowiednie dla określonych warunków. Słuszność tych tendencji w kierunku równowagi jest niezależna od tego jak daleko układ jest oddalony od stanu równowagi. Rzeczywiście, początkowo proces w δV może charakteryzować się turbulentnymi polami przepływu i silnymi gradientami temperatury i ciśnienia. Jednak na końcu, gdy zbliża się do równowagi, wiemy, że E_{kin} jest pomijalna a pola temperatury i ciśnienia są prawie jednorodne poza tym, że są stałe. Taką sytuację rozważał Gibbs używając metody pokrewnej metodzie przesunięcia wirtualnego znanej z mechaniki. Energia kinetyczna jest pominięta na wszystkich etapach, a temperatura i ciśnienie są zawsze równe ich wartościom granicznym. To pozwoliło mu na wysunięcie konkluzji:

- Energia swobodna $F = U - TS$ jest minimalna w stanie równowagi w porównaniu z jej wartościami w innych stanach o tym samym T i V .
- Entropia S osiąga maksimum w równowadze w porównaniu z jej wartościami w innych stanach o tym samym p i entalpii $H = U + pV$.
- Energia swobodna Gibbsa $G = U - TS + pV$ jest minimalna w równowadze w porównaniu do jej wartości w innych stanach o tych samych T i p .

Energia swobodna, entalpia i energia swobodna Gibbsa to wielkości ψ , χ i ξ w pracy Gibbsa, który nie nadaje im nazw posługując się wyłącznie symbolami. Pytanie brzmi co może się dzieć gdy T i p są równe stałym wartościom granicznym. Jedną z możliwości jest to, że masy m_α reagującej chemicznie mieszaniny mogą się zmieniać i przy stałych T i p będą ulegać takim zmianom aby zminimalizować G (jest to zgodne z prawem działania mas). Inną

możliwością jest to, że różne fazy w ciele mogą, przy stałych T i V , zmienić się tak aby zminimalizować F i ujednolicić potencjały chemiczne.

Konkurencja entropii i energii

Wiedza, że energia swobodna

$$F = \text{energia} - T \cdot \text{entropia}$$

dąży do minimum w miarę zbliżania się do stanu równowagi jest czymś więcej niż wynikiem jakiejś formalnej zmiany układu równań i nierówności. Wiedza ta zapewnia głęboki wgląd w siły napędowe natury. Oczywiście spadek energii i wzrost entropii sprzyjają zmniejszaniu ilości energii swobodnej. Jeśli T jest małe, tak że część entropowa F jest pomijalna, energia swobodna dąży do minimum ponieważ zależy tylko od energii; jeśli T jest duże dominuje część entropowa F , a energia swobodna staje się minimalna ponieważ entropia dąży do maksimum. To są skrajności, natomiast w temperaturach pośrednich ani energia nie osiąga minimum, ani entropia nie osiąga maksimum. Obie wielkości muszą dążyć do kompromisu, którego wynikiem jest minimum energii swobodnej.

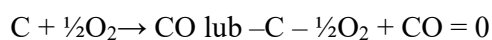
Rurka Pfeffera jest przykładem takiej sytuacji. Energia, w tym przypadku grawitacyjna energia potencjalna, ma tendencję do wyrównywania poziomów cieczy w rurce i zbiorniku, to jest sytuacja, w której energia jest minimalna. Z drugiej strony entropia ma tendencję do przeciągnięcia całej wody ze zbiornika do rurki ponieważ oznacza to maksymalną entropię mieszania wody i soli. Ani energia, ani entropia nie osiągają stuprocentowej skuteczności w wyniku czego w zbiorniku pozostaje pewna ilość wody, która jest mniejsza przy wyższej temperaturze. Zjawisko to jest również interesujące z innego punktu widzenia. Oczywiście to woda poniekąd ponosi koszty procesu ponieważ jej energia potencjalna znacznie wzrasta; sól zyskuje ponieważ jej entropia rośnie wraz ze wzrostem objętości roztworu w rurce. Można dojść do wniosku, że natura dba o to aby żaden ze składników układu nie uzyskał przewagi nad drugim, a układ jako całość zyskuje na zmniejszeniu swojej swobodnej energii. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku atmosfery: energia potencjalna cząsteczek powietrza byłaby najlepiej wykorzystana gdyby wszystkie spoczywały na powierzchni ziemi, ale entropia byłaby największa gdyby wszystkie cząsteczki były równomiernie rozłożone w nieskończonej przestrzeni. Kompromis minimalnej swobodnej energii w tym przypadku zapewnia ziemi cienką warstwę powietrza. Gdyby Ziemia była cieplejsza, jak przykładowo Mars, atmosfera uciekłaby w kosmos, a gdyby była mniejsza (jak Mars) warstwa atmosfery byłaby cieńsza. Takie rozważania pomagają stworzyć intuicyjne poczucie znaczenia funkcji sił Gibbsa.

Prawo działania mas dla mieszanin idealnych

Bierzemy pod uwagę prawo działania mas wyprowadzone przez Gibbsa i łączymy je z formą potencjałów chemicznych właściwych dla roztworów idealnych. W ten sposób uzyskujemy prawo działania mas dla roztworu idealnego wyrażone równaniem:

$$\prod_{\alpha=1}^v X_{\alpha} \gamma_{\alpha}^a = \exp \left[- \frac{\sum_{\alpha=1}^v \gamma_{\alpha}^a \mu_{\alpha} g_{\alpha}(T, p)}{kT} \right] \quad (a = 1, 2, \dots, n)$$

Prawa strona równania jest niezależna od składu i dlatego nazywa się ją stałą chemiczną K^a , chociaż zależy od T i p . Oczywiście takich stałych jest n , po jednej na każdą niezależną reakcję. Lewa strona, po rozpisaniu, jest iloczynem ułamków molowych produktów i substratów z odpowiednimi wykładnikami. Zwyczajowo przyjmuje się, że współczynniki stechiometryczne produktów są dodatnie, a współczynniki substratów ujemne. Najbardziej ujemnemu ze współczynników stechiometrycznych jest często przypisywana wartość -1 lub 1 .¹⁴ Dla reakcji:



prawo działania mas ma postać, z $K(T, p)$ jako stałą chemiczną,

$$\frac{X_{\text{CO}}}{X_{\text{C}} \sqrt{X_{\text{O}_2}}} = K(T, p), \text{ gdzie } X_{\text{C}} + X_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}} = 1$$

z czego wynika, że zmniejszanie ułamka molowego X_{O_2} powoduje wzrost stężenia CO.

Na początkowym etapie chemicy, tacy jak Torbern Olof Bergman (1735–1784) czy Claude Louis Comte de Berthollet (1748–1822), byli nieco zdezorientowani co do działania prawa działania mas, czyli przesunięcia równowagi chemicznej po dodaniu pewnej masy danego składnika do mieszaniny. Bergman opracował system podobieństwa między substancjami, zgodnie z którym substancja A reagowała z B, ale nie z C jeśli powinowactwo między A i B było duże, podczas gdy powinowactwo między A i C małe. Przygotował tabele podobieństw, które były często używane w jego czasach. Ale potem Berthollet zauważył, że A i C w końcu zareagowałyby gdyby tylko C był obecny w wystarczająco dużej ilości. Berthollet, w 1803 roku, napisał książkę o swoich odkryciach (C.L. Berthollet: “*Essay de statique chimique*” (1803)), w której wykazał głęboki wgląd w naturę reakcji chemicznych ale nie opracował właściwej formy prawa działania mas.

¹⁴ Jest w tym pewna dowolność. Konwencja, o której mowa w tekście, nie jest powszechnie akceptowana.

Niektórzy wolą ustawić najmniejszą wartość bezwzględną spośród γ_{α}^a równą 1, unikając w ten sposób współczynników ułamkowych. Obie konwencje, jak i inne, są równie dobre, ale nie wolno ich mieszać. Ale zanim użyjemy danych z tabel, np. stałych chemicznych lub temperatur reakcji, musimy wiedzieć, która z konwencji została zastosowana przy kompilacji tabeli.

Prawidłowe sformułowanie tego prawa pojawiło się w artykule Cato Maximiliana Guldberga (1836–1902) i Petera Waage'a, profesorów chemii na uniwersytecie w Christianii obecnie Oslo. Artykuł został napisany w języku norweskim i pozostał niezauważony przez większość chemików. Nie pomogło nawet francuskie tłumaczenie z 1867 roku i dopiero niemieckie tłumaczenie z 1879 roku uczyniło dzieło znane. Argumentacja Guldberga i Waage'a jest niezwykle prosta: wskazali, że reakcja może zajść tylko wtedy gdy cząsteczki wszystkich reagentów spotkają się w jednym punkcie w ilościach wymaganych przez równanie stechiometryczne. Uważali oni prawdopodobieństwo znalezienia się cząsteczki reagenta α w pewnym punkcie jako proporcjonalne do X_α . Stąd prawdopodobieństwo zajścia reakcji substrat $\rightarrow$ produkt powinno być wyrażone przez:

$$P_{\rightarrow} = C_{\rightarrow} \prod_{\alpha=1}^v X_{\alpha}^{|\gamma_{\alpha}|}$$

gdzie v jest liczbą reagentów, a $C_{\rightarrow}$ współczynnikiem proporcjonalności. Odpowiednio prawdopodobieństwo reakcji odwrotnej produkt $\rightarrow$ substrat powinno wynosić:

$$P_{\leftarrow} = C_{\leftarrow} \prod_{\alpha=v+1}^v X_{\alpha}^{|\gamma_{\alpha}|}$$

W równowadze oba prawdopodobieństwa powinny być równe i tak Guldberg i Waage doszli do stanu równowagi chemicznej w postaci:

$$\prod_{\alpha=1}^v X_{\alpha}^{|\gamma_{\alpha}|} = \frac{C_{\leftarrow}}{C_{\rightarrow}}$$

Prawa strona tego równania nie daje podstaw do określenia zależności od temperatury i ciśnienia. Dopiero Gibbs przedstawił pełną postać tego równania określając $K^a(T, p)$:

$$K^a(T, p) = \exp \left[- \frac{\sum_{\alpha=1}^v \gamma_{\alpha}^a \mu_{\alpha} g_{\alpha}(T, p)}{kT} \right]$$

Wcześniej wspomniano, że $g(T, p)$ można wyznaczyć przez pomiary (p, V, T) i pomiary pojemności cieplnych $C_V(T, V_0)$ dla jednego V_0 . Jednak takie pomiary pozostawiają nieznane stałe addytywne w U i S , i z tego powodu $K^a(T, p)$ zawiera funkcję liniową T typu:

$$\Delta h_R^a - T \Delta s_R^a = \sum_{\alpha=1}^v \gamma_{\alpha}^a \mu_{\alpha} h_{\alpha}(T_R, p_R) - T \sum_{\alpha=1}^v \gamma_{\alpha}^a \mu_{\alpha} s_{\alpha}(T_R, p_R)$$

z nieznanymi współczynnikami ciepła właściwego reakcji Δh_R^a oraz właściwej entropii reakcji. Warto wspomnieć, że stałe te nie odgrywają roli w termodynamice, z wyjątkiem reakcji chemicznych. Rzeczywiście, kiedy składnik znika lub powstaje wówczas energia i entropia składnika znikają i pojawiają się wraz z masą, co obejmuje addytywne stałe składniki

energii i entropii. Ciepło reakcji Δh_R^a można zmierzyć określając ile ciepła trzeba dostarczyć lub odebrać podczas zachodzenia reakcji aby utrzymać stałą temperaturę i ciśnienie. Natomiast znając ciepło reakcji można określić entropię na podstawie analizy ilościowej produktów. Pomiarów ciepł reakcji dokonał już A. Lavoisier. Germain Henri Hess (1802–1850) zmierzył ich na tyle dużo by w 1840 r. sformułować prawo, zgodnie z którym ciepło reakcji chemicznej przebiegającej w stałej objętości lub pod stałym ciśnieniem nie zależy od tego jaką drogą przebiega reakcja, a jedynie od stanu początkowego i końcowego.

Ciepło reakcji jest zwykle mierzone w bombach kalorymetrycznych, czyli komorach zdolnych do wytrzymania wysokich ciśnień przy stałej objętości. Pierre Eugène Marcelin Berthelot (1827–1907) zmierzył setki temperatur reakcji, podczas gdy Hans Peter Jörgen Thomsen (1826–1909) zmierzył ich tysiące. Więc możemy założyć, że wartości ciepł reakcji były dostępne dla większości chemików. Nie oznacza to jednak, że znaczenie tej wielkości było powszechnie uznawane. Szczególnie Berthelot nie był przekonany co do roli ciepła reakcji. Uważał je za jedyną siłę napędową reakcji twierdząc, że tylko reakcje egzotermiczne mogą zachodzić spontanicznie. Wniosek jest wiarygodny i bardzo często prawdziwy. Natomiast jeśli nie jest to prawdą to dlatego, że na przeszkodzie stoi entropia reakcji. Helmholtz zwrócił uwagę na niezrozumienie przez Berthelota decydującej roli ciepła reakcji w 1882 r. Le Châtelier (1850–1936) opisał swoje obserwacje, i w 1888 roku ogłosił zasadę przekory lub zasadę Le Châteliiera: każda zmiana jednego z czynników równowagi [np. ciśnienia lub temperatury] powoduje reakcje układu, a właściwie jego składników, w takim kierunku aby zmniejszyć pierwotną zmianę.

Trzecia zasada termodynamiki

W układach chłodzonych atomy mają trudności z pokonaniem potencjalnej bariery energetycznej ponieważ ruch termiczny jest ograniczony. Jest to przyczyną upłynnienia i zestalania się gdy międzycząsteczkowe siły van der Waalsa skupiają swobodnie przemieszczające się atomy gazu. Jeśli temperatura zmierza do zera układ przechodzi w stan o najniższej energii. Ponieważ żaden inny stan nie może zostać zrealizowany entropia musi wynosić zero. Tak mówi trzecia zasada termodynamiki. Z drugiej strony ciała w niskich temperaturach składają się ze swobodnych atomów, a te charakteryzują się dużymi długościami fal de Broglie'go, tak że postać kwantowo-mechanicznej fali jaka im odpowiada może dawać efekty makroskopowe. Jest to przyczyną degeneracji gazów, która jest często maskowana siłami van der Waalsa.

W szczególności w silnie schłodzonych mieszaninach nawet najmniejsze zaburzenie wynikające z tworzenia niejednorodnych sąsiadujących ze sobą par zapobiega ich powstawaniu prowadząc do homogenizacji. W rzeczywistości jest to obserwowane w mieszaninie ciekłych izotopów ^3He i ^4He . W procesie mieszania układ taki traci entropię mieszania co wynika z faktu, że całkowita entropia układu musi zaniknąć. Rozważmy zatem zjawiska niskotemperaturowe i zanotujmy historię termodynamiki niskotemperaturowej, a w szczególności nauki o kriogenice, której celem jest osiągnięcie niskich temperatur.

Entropia pokonana

Często się zdarza, że reakcja chemiczna nie zachodzi ani nie osiąga stanu równowagi. Oznacza to, że przy danym ciśnieniu p reagenty pozostają w układzie reakcyjnym przy temperaturach, w których zgodnie z prawem działania mas dawno powinny zostać przekształcone w produkty. Energia swobodna Gibbsa g jest niższa dla produktów niż dla substratów, a jednak produkty nie powstają. Można powiedzieć, że mieszanina reagentów jest niedochłodzona lub przegrzana w zależności od przypadku. Zjawisko to jest spowodowane barierami energetycznymi, które należy pokonać aby mogła zajść reakcja. Ominięcie tych barier można uzyskać stosując odpowiednie katalizatory. Z analogicznym zachowaniem mamy do czynienia przy przemianach fazowych, głównie w ciałach stałych, gdzie może się zdarzyć, że w tej samej substancji istnieją różne struktury krystaliczne, jedna stabilna i jedna metastabilna. Hermann Walter Nernst (1864–1941) badał takie przypadki, szczególnie w przypadku niskich i najniższych temperatur. Weźmy na przykład cynę. Biała cyna, o strukturze tetragonalnej, jest stabilna w temperaturze pokojowej. Natomiast w temperaturze $13,2^\circ\text{C}$ przechodzi, w ciągu kilku godzin, w odmianę cyny szarej. Jednak poniżej tej temperatury cyna biała jest metastabilna i może istnieć praktycznie w nieskończoność pod warunkiem, że nie ma kontaktu ze śladami cyny szarej.

Dla ciśnienia 1 atm równowaga fazowa występuje dla temperatury $13,2^\circ\text{C}$. Przy innych ciśnieniach ta temperatura jest inna i oznaczamy ją przez $T_{w \leftrightarrow g}(p)$. W tej temperaturze $\Delta g = g_w - g_g$ jest równe zero, a poniżej tej temperatury mamy $g_w > g_g$, więc cyna szara jest fazą stabilną. Δg można uznać za siłę napędową przejścia i czasami nazywa się tę wartość powinowactwem przejścia. Zależy ona od T i p i składa się z części energetycznej i entropowej:

$$\Delta g(T, p) = \Delta h(T, p) - T \cdot \Delta s(T, p)$$

$\Delta h(T, p)$ jest utajonym ciepłem przemiany, a $\Delta s(T, p)$ jest zmianą entropii. Dla dowolnego p ciepło utajone $\Delta h(T, p)$ można zmierzyć jako funkcję T przeprowadzając reakcję katalityczną,

np. poprzez domieszkowanie cyny białej niewielką ilością cyny szarej. $\Delta s(T,p)$ można obliczyć przez całkowanie $C_p(T,p)/T$ obu odmian cyny, czyli białej i szarej, między $T = 0$ w możliwie najniższej temperaturze i danym T . Badania wskazały, że dla $T \rightarrow 0$ powinowactwo zmierza do ciepła utajonego. Byłoby to nawet prawdą gdyby specyficzne ciepło $C_p(T,p)$ było stałe gdy $T \rightarrow 0$. W rzeczywistości w czasach Nernsta, na przełomie XIX a XX wieku, istniało już wiele dowodów na to, że ciepła specyficzne mają tendencję dążenia do zera wykładniczo gdy $T \rightarrow 0$, np. w formie $(a \cdot T^3)$ dla dielektryków lub w postaci $(a \cdot T^3 + b \cdot T)$ dla substancji przewodzących prąd. Biorąc pod uwagę tę obserwację całki w $\Delta s(T,p)$ dążą do zera, czynnik entropowy redukuje się do $s_w(0,p) - s_g(0,p)$ (s_w i s_g oznaczają entropię odmiany białej i szarej cyny). Różnica ta może być związana z ciepłem przejścia $\Delta h(T_{w \rightarrow g}(p))$ w punkcie równowagi ponieważ w równowadze fazowej mamy $\Delta g(T_{w \rightarrow g}(p)) = 0$, czyli różnice entropii dwóch odmian cyny można zapisać jako:

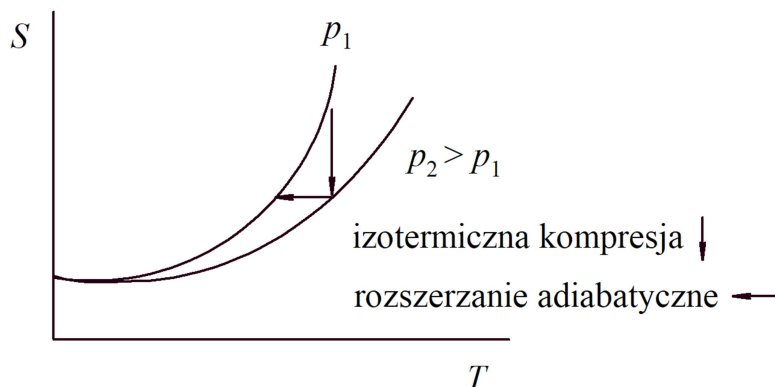
$$s_w(T_{w \leftrightarrow}(p)) - s_g(T_{w \leftrightarrow}(p)) = \frac{\Delta h(T_{w \leftrightarrow}(p))}{T_{w \leftrightarrow}(p)} \text{ lub}$$

$$s_w(0,p) - s_g(0,p) = \frac{\Delta h(T_{w \leftrightarrow}(p))}{T_{w \leftrightarrow}(p)} - \int_0^{T_{w \leftrightarrow}(p)} \frac{C_p^w(\tau,p) - C_p^g(\tau,p)}{\tau} d\tau.$$

Z wyników niektórych swoich pomiarów Nernst wysunął wniosek, że wyrażenie powyższe, które jest przecież równe $\Delta s(T,p)$ dla $T \rightarrow 0$, jest równe zero dla wszystkich przemian fazowych niezależnie od ciśnienia p . Twierdzenie to możemy wyrazić mówiąc, że entropie różnych faz ciała krystalicznego stają się równe dla $T \rightarrow 0$ niezależnie od struktury sieci. Ponadto są niezależne od ciśnienia p . Sformułowanie takie stało się znane jako trzecia zasada termodynamiki. Inaczej mówiąc entropia rezygnuje ze swojej skuteczności wpływania na reakcje i przemiany fazowe w niskich temperaturach.

Niemожność osiągnięcia zera absolutnego

W 1912 roku Nernst wskazał, że z powodu trzeciego prawa nie można osiągnąć zera absolutnego. Rzeczywiście, ponieważ $s(T,p)$ zmierza do tej samej wartości dla $T \rightarrow 0$ niezależnie od ciśnienia, wykresy dla różnych p muszą wyglądać jakościowo jak te schemacie.



Dlatego zwykły sposób obniżania temperatury, mianowicie ściskanie izotermiczne, po którym następuje odwracalna ekspansja adiabatyczna obniża temperaturę, ale nigdy do zera, ponieważ wykresy stają się coraz bliższe sobie dla $T \rightarrow 0$. Po przedstawieniu tego argumentu Nernst podsumowuje w ten sposób trzy prawa termodynamiki:

- Nie jest możliwe zbudowanie „perpetuum mobile pierwszego rodzaju”, tj. takiej maszyny, która wykonywałaby pracę w nieskończonej ilości bez pobierania energii z zewnątrz.
- Nie istnieje proces termodynamiczny, którego jedynym wynikiem byłoby pobranie ciepła ze zbiornika i całkowita zamiana tego ciepła na pracę mechaniczną.
- Niemożliwe jest za pomocą jakiegokolwiek postępowania, niezależnie od stopnia jego wyidealizowania, sprowadzenie dowolnego układu do temperatury zera bezwzględnego poprzez skończony ciąg działań.

Nernst uspokaja nas w sprawie pojawienia się dalszych praw termodynamiki pisząc:

„Pierwsze prawo miało trzech odkrywców:

Mayer, Joule i Helmholtz.

Drugie prawo miało dwóch odkrywców:

Carnot i Clausius.

Trzecie prawo ma tylko jednego odkrywcę,

mianowicie mnie: Nernsta.

Czwarte prawo... (?)”

Sam Nernst był bon-vivantem, na ile to możliwe dla ciężko pracującego profesora, i administratora. Był koneserem wina i kobiet, pierwszym kierowcą dżentelmenem i, ogólnie rzecz biorąc, osobą obdarzoną zdrową, choć solidnie wygórowaną, samooceną. Uzyskał patent na zasadniczo bezużyteczną lampę elektryczną, którą mimo wszystko, ku zdumieniu Edisona, sprzedał przemysłowi za milion marek co w tamtym czasie było naprawdę sporą

sumą pieniędzy. Nernst zasugerował Röntgenowi, że powinien opatentować promieniowanie rentgenowskie aby zarobić pieniądze, był to pomysł, który nigdy nie przyszedł do głowy Röntgenowi.

Prawo, lub twierdzenie, Nernsta na początku opierało się na niepewnych podstawach. Obecnie uznaje się, że początkowo było to śmiałe twierdzenie z niewielkimi lub żadnymi dowodami na jego poparcie. Odkrywca (Nernst) przedstawił je w ten sposób jakby dokonał czegoś wyjątkowego. Tak naprawdę rozwiązał pewne równanie różniczkowe preferując arbitralnie jedno z rozwiązań ponieważ akurat to wydawało się Nernstowi istotnym. Jednak ostatecznie, podobnie jak w przypadku lampy, miał szczęście. Inni zebrali dowody, których nie przedstawił. W zasadzie propozycja Nernsta została potwierdzona wieloletnią żmudną pracą. Współczesna wersja tego prawa została szeroko potwierdzona w eksperymentach przez porównanie entropii obliczonych z pomiarów ciepła specyficznego ze znaną wartością entropii w idealnej fazie gazowej substancji.

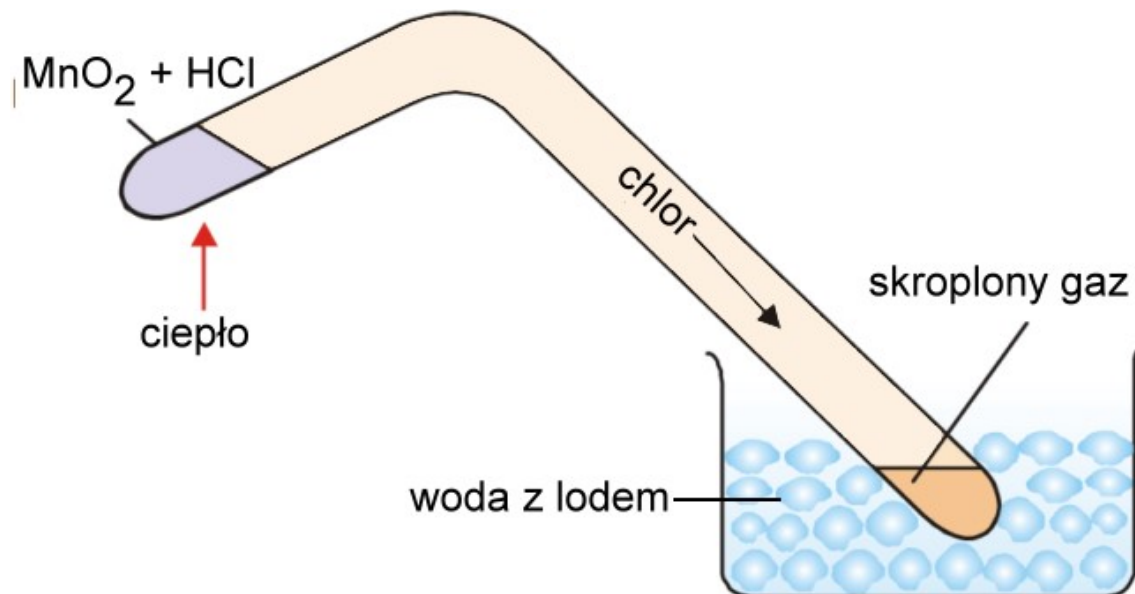
Postać trzeciego prawa termodynamiki opracowana przez Plancka wykracza daleko poza formę Nernsta, ponieważ nie ogranicza się do reakcji chemicznych ani przejść fazowych. Pozwala obliczyć bezwzględną wartość entropii dowolnego ciała. Podręczniki używane przez fizyków i chemików podają te wartości jako części tabel właściwości konstytutywnych. Należy zauważyć, że jest takie dane wykraczają poza potrzeby chemików ponieważ przy opisie reakcji chemicznych potrzebna jest tylko entropia reakcji, to znaczy połączenie stałych entropii reagentów i produktów. Podobnie jest z energią: chemicy potrzebują tylko ciepła reakcji, ale wzór Einsteina $E=mc^2$ dostarcza bezwzględną wartość energii dla wszystkich reagujących składników wyrażoną w ich masie. Nie jest to jednak wiedza przydatna dla chemika. Rzeczywiście, defekt masy związków chemicznych jest zbyt mały, aby można go było zmierzyć ważąc substraty i produkty reakcji chemicznej. Podsumowując można powiedzieć, że pierwsza dekada XX wieku dostarczyła zarówno teoretycznej możliwości wyznaczania bezwzględnych wartości energii, jak i entropii.

Skraplanie gazów

Nie jest łatwo obniżać temperatury, a tworzenie coraz niższych temperatur jest samo w sobie fascynującym rozdziałem w historii termodynamiki. Rozdział nie jest zamknięty ponieważ fizyka niskich temperatur jest obecnie aktywnym polem badań. Obecnie światowy rekord najniższej temperatury we wszechświecie wynosi 1,5 μK , który został osiągnięty na Uniwersytecie w Bayreuth na początku lat 90 XX wieku. Ta wartość była oczywiście znacznie poniżej możliwości pionierów z XIX wieku, którzy postavili sobie za zadanie

skroplenie dostępnych im gazów, a następnie być może osiągnięcie fazy stałej. Najłatwiejszym sposobem schłodzenia gazu jest zetknięcie go z chłodnym ciałem i umożliwienie wymiany ciepła. Wymaga to jednak na początek ciała o niskiej temperaturze, które może być niedostępne. Żaden gaz, poza parą wodną, nie mógł zostać skroplony w ten sposób w umiarkowanych strefach Europy, w których prowadzono większość badań.

Ponieważ ciecze zajmują tylko niewielką część objętości gazów przy tym samym ciśnieniu jest zrozumiałe, że wysokie ciśnienie może sprzyjać skraplaniu, podobnie jak niska temperatura. Zastosowanie jednocześnie obydwu tych czynników powinno dać lepsze rezultaty. Na pomysł ten wpadł Michael Faraday, pionier zarówno elektromagnetyzmu jak i kriogeniki czyli fizyki generowania niskich temperatur, w 1823 roku. W pomysłowy sposób połączył wysokie ciśnienie z niską temperaturą używając zgiętej szklanej rurki jak na poniższym rysunku.



Na jednym końcu umieszczono odrobinę tlenku manganu(IV) z kwasem solnym. Następnie rurkę uszczelniono, a delikatne ogrzewanie uwolniło gazowy chlor, który zmieszał się z powietrzem w rurce i oczywiście podniósł ciśnienie. Drugi koniec rurki umieszczono w lodowatej wody i okazało się, że na tym końcu skroplił się chlor, tworząc ciecz w temperaturze 0°C i pod wysokim ciśnieniem. Przy powolnym obniżaniu ciśnienia część ciekłego chloru odparowuje, a jeśli proces ten odbywa adiabatycznie ciepło parowania pochodzi częściowo z cieczy, która w związku z tym ulega dalszemu ochłodzeniu. W ten sposób Faraday był w stanie określić temperaturę wrzenia chloru pod ciśnieniem 1 atm na $-34,5^\circ \text{C}$. Dalszy spadek ciśnienia schłodzi ciekły chlor poza ten punkt oczywiście pod warunkiem, że jakaś ilość jeszcze pozostanie w układzie.

Inni naukowcy również rozpoczęli badanie niskich temperatur, a w szczególności chemik Charles Saint Ange Thilorier (1771–1833), który skroplił dwutlenek węgla stosując wysokie ciśnienia w metalowym reaktorze, a następnie obniżając ciśnienie, a więc przez odparowanie, obniżył temperaturę na tyle aby CO_2 uległ zestaleniu. Po zgromadzeniu odpowiedniej ilości ciała stałego okazało się, że dwutlenek węgla pod ciśnieniem 1 atm natychmiast przechodzi z fazy stałej w gaz (sublimacja), w temperaturze $-78,5^\circ\text{C}$ następuje proces odwrotny. To sprawia, że stały dwutlenek węgla jest popularny jako tak zwany suchy lód, który chłodzi substancje, ponieważ się nie topi tylko sublimuje unika się zawilgocenia chłodzonych przedmiotów. Thilorier opracował inny sposób skraplania gazów. Zmieszał eter dietylowy ze stałym dwutlenkiem węgla. Eter odparowując obniżał temperaturę nawet do -110°C , czyli 163 K. Mając wystarczającą ilość tej mieszaniny chłodzącej Faraday i Thilorier mogli skraplać inne gazy poprzez prostą wymianę ciepła, chociaż dla niektórych z nich potrzebne było zastosowanie wysokich ciśnień.

Istnieje grupa ośmiu gazów, których nie można skroplić w 163K nawet pod wysokim ciśnieniem. Są to tlen, argon, fluor, tlenek węgla, azot, neon, wodór i hel, z których pięć Faraday znał (oczywiście nie były mu znane gazy szlachetne). Nazwał te pięć znanych sobie gazów niezmiennymi. W tym momencie dalszy rozwój kriogeniki uległ zatrzymaniu do momentu aż Thomas Andrews (1813–1885) nie odkrył punktu krytycznego, a właściwie temperatury krytycznej. Zajmował się on dwutlenkiem węgla (CO_2), gazem który można skraplać w temperaturze pokojowej pod odpowiednim ciśnieniem. Wziął próbkę ciekłego CO_2 znajdującego się pod wysokim ciśnieniem i obserwował jak ciecz paruje w określonej temperaturze. Potem podniósł ciśnienie i zaczął znowu odparowywać ciecz powtarzając te czynności dla różnych ciśnień. Zauważył, że rozdział faz stał się mniej wyraźny przy wyższym ciśnieniu i zanikł całkowicie przy $p = 73\text{ atm}$ i $T = 31^\circ\text{C}$. Andrews nazwał ten punkt punktem krytycznym. W przypadku wyższych ciśnień ciecz nie odparowała podczas ogrzewania, ani para nie skraplała się po ochłodzeniu. Przypuszczał, że wszystkie substancje mają punkty krytyczne, i że punkty te umknęły uwadze termodynamików ponieważ znajdowały się daleko poza zwykłymi i łatwo dostępnymi zakresami ciśnienia i temperatury. Dlatego doszedł do wniosku, że niezmiennie gazy Faradaya również można skroplić jeśli tylko podniesie się ciśnienie na próbce ochłodzonej poniżej 163K, co było wówczas rekordowym minimum.

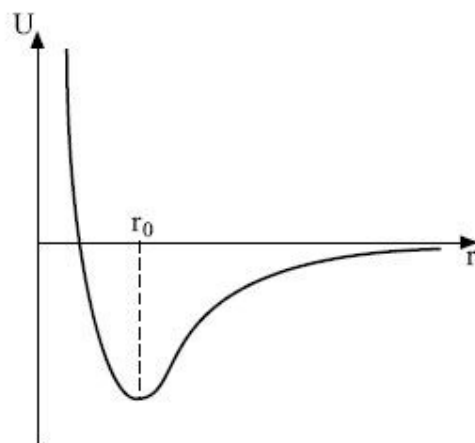
Przypuszczenia Andrews'a okazały się prawdą ale były trudności w osiągnięciu niższych temperatur. Problem ten rozwiązał Louis Paul Cailletet (1832–1913) w 1877 r. Sprężał on tlen do ciśnienia 66 atm, a następnie schłodził sprężony gaz z powrotem do

temperatury pokojowej $T_H = 298\text{K}$. W kolejnym kroku poddał gaz rozszerzaniu adiabatycznemu na turbinie do $p_L = 1\text{ atm}$ odzyskując część pracy sprężarki. Dla rozprężania można zastosować adiabatyczne równanie stanu w postaci $\frac{p_H}{p_L} = \left(\frac{T_H}{T_L}\right)^{z+1}$ a dla $z = 5/2$, wartości właściwej dla dwuatomowego gazu doskonałego, wynika, że rozprężony tlen opuszcza turbinę mając temperaturę $T_L \approx 90\text{K}$, bardzo blisko punktu kondensacji i znacznie poniżej poprzedniego rekordu minimum 163K . W rzeczywistości Cailletet zauważył mgłą kropel cieczy za turbiną. W ten sposób udało mu się skroplić tlen chociaż oczywiście krople szybko wyparowały. To samo można zrobić w przypadku fluoru, tlenku węgla i azotu oraz, po wydzieleniu gazów szlachetnych, argonu i neonu. Ostatecznie udało się skroplić niezmiennie gazy Faradaya w ilościach wystarczających do zbadania ich właściwości, np. temperatury wrzenia. Nawet wodór został ostatecznie skroplony w 1898 r. przez Jamesa Dewara (1842–1923), a jego temperatura wrzenia wyniosła tylko $20,3\text{K}$; krzepnięcie następuje w 14K . Do przechowywania i rozdzielania gazów Dewar wynalazł naczynie, rodzaj termosu, w którym zimne płyny można było przechowywać przez długi czas, ponieważ naczynia miały podwójne ścianki pomiędzy którymi panowała próżnia. Dodatkowo powierzchnia ścian była posrebrzana dzięki czemu nawet straty wywołane promieniowaniem były minimalne. Dewar był człowiekiem o wielu zainteresowaniach i talentach. Wynalazł kordyt, bezdymny proch strzelniczy, i to doprowadziło go do zażartej kłótni z Alfredem Bernhardem Noblem (1833–1896) o rzekome naruszenie patentu. Tak więc, co zrozumiałe, nie dostał nagrody Nobla. Po jego pracach jedynym nieskroplonym gazem pozostał hel.

Pomimo tych odkryć do 1895 roku skroplone gazy pozostawały ciekawostką laboratoryjną do momentu gdy Carl Ritter von Linde (1842–1934) opracował ciągły proces rozprężania adiabatycznego, w wyniku którego wytwarzane były znaczne ilości ciekłego tlenu i azotu, które mogły być transportowane w butlach wysokociśnieniowych i użytkowane w przemyśle. W procesie Lindego ciecz jest wypychana lub zasysana przez wąski otwór w wyniku czego ciśnienie i temperatura spadają. Efekt chłodzenia znany jest jako efekt Joule’a-Thomsona. W przypadku gazu doskonałego efekt taki jest zerowy lub bardzo mały ze względu na odstępstwa od idealności gazu. Oznacza to, że zanim rozprężanie można skutecznie zastosować gaz musi przejść adiabatyczną ekspansję Cailleteta, która przekształca go w parę bliską skropleniu.

Johannes Diderik van der Waals (1837–1923)

Van der Waals był osobą, która wydobyła sens z koncepcji punktu krytycznego i potwierdziła przypuszczenie Andrewsa, że wszystkie gazy powinny wykazywać taki punkt. Uważał, że prawo stanu gazu doskonałego $p = \frac{1}{v} \frac{k}{\mu} T$ jest tylko przybliżeniem, które zaniedbuje siły międzyatomowe. Van der Waals argumentował, że siła oddziaływania, obecnie nazywana siłą van der Waalsa, wykazuje charakter słabo przyciągający na dużych odległościach i silnie odpychający gdy atomy są blisko siebie. Zatem potencjał $\phi(r)$ siły między dwoma atomami znajdującymi się w odległości r ma postać przedstawioną jakościowo na wykresie:



Na podstawie tego założenia van der Waals był w stanie wyprowadzić zmodyfikowaną postać równania stanu gazu doskonałego¹⁵:

¹⁵ Wszystkie atomy N jednoatomowego gazu w objętości V o powierzchni ∂V i normalnej do tej powierzchni n poruszają się zgodnie z prawem ruchu Newtona:

$$\mu \ddot{x}_\alpha = K_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots)$$

Jeśli to równanie zostanie pomnożone przez x_α , a następnie uśrednione w długim czasie τ i zsumowane po wszystkich α , otrzymamy:

$$-\sum_{\alpha=1}^N \mu \dot{x}_\alpha^2 = \sum_{\alpha=1}^N K_\alpha x_\alpha$$

Lewa strona jest równa $-3NkT$, ponieważ każdy atom ma średnią wartość energii kinetycznej równą $1/2kT$. Prawa strona została nazwana wirialem przez Clausiusa. Wirial składa się z dwóch części W_s i W_i będących wkładami pochodzącymi od sił działających na atomy od powierzchni i od innych atomów. Dlatego piszemy:

$$-3NkT = W_s + W_i$$

Zakładając, że tylko atomy w bezpośrednim sąsiedztwie elementu powierzchniowego $d\mathbf{A}$ o ∂V odczuwają wpływ powierzchni, a suma sił z powierzchni na te atomy jest średnio równa $-pnd\mathbf{A}$, otrzymujemy $W_s = -3pV$. Stąd wynika:

$$pV = NkT + \frac{1}{3} W_i$$

W ten sposób bez wewnętrznego wirialu W_i otrzymujemy prawo gazu doskonałego.

Siłę działającą na atom α pochodzącą od atomu β można zapisać jako:

$$K_{\alpha\beta} = -K(|x_\alpha - x_\beta|) \frac{x_\beta - x_\alpha}{|x_\alpha - x_\beta|}$$

co pozwala zapisać W_i w formie:

$$p = \frac{\frac{k}{\mu} T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Stało się ono znane jako równanie van der Waalsa dla gazu rzeczywistego. Oczywiście modyfikacja polega na wprowadzeniu dodatnich współczynników a i b . Współczynnik b reprezentuje objętość atomu, która, co zrozumiałe, musi zmniejszać całkowitą dostępną objętość. Współczynnik a natomiast reprezentuje zakres i wielkość oddziaływania przyciągającego, które zmniejsza ciśnienie w układzie. W pewnym zakresie temperatur równanie van der Waalsa opisuje izotermy na diagramie (p, v) , które nie są monotoniczne. W ten sposób istnieje możliwość posiadania dwóch, a właściwie trzech, określonych objętości dla jednego ciśnienia i jednej temperatury. Ignorując wartość środkową van der Waals zinterpretował dwie pozostałe objętości jako objętości cieczy i pary, dochodząc do zaskakującego wniosku, że jego teoria, przeznaczona dla gazów rzeczywistych, w przeciwieństwie do gazów doskonałych może również opisywać proces przejścia fazowego cieczy w parę.

$$W_i = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \overline{K(|x_\alpha - x_\beta|) \frac{x_\beta - x_\alpha}{|x_\beta - x_\alpha|} x_\alpha}$$

$$W_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \overline{K(|x_\alpha - x_\beta|) |x_\alpha - x_\beta|} = \frac{N}{2} \sum_{\alpha=1}^N \overline{K(|x_\alpha - x_\beta|) |x_\alpha - x_\beta|} \text{ dla każdego } \beta.$$

Ostatnie wyrażenie nakłada wymóg, aby średnio każdy atom był otoczony innymi w ten sam sposób. Ustawiamy $|x_\beta - x_\alpha| = r$ i przekształcamy sumę w całkę, definiując gęstość cząstek $n(r)$.

$$W_i = \frac{N}{2} \int_V K(r) r n(r) dV \text{ lub ze względu na izotropię } W_i = 2\pi N \int_0^\infty K(r) n(r) r^3 dr$$

Siła $K(r)$ i potencjał $\varphi(r)$ są związane zależnością $K(r) = -\frac{d\varphi}{dr}$, a gęstość cząstek $n(r)$ może być w przybliżeniu określona przez $\frac{N}{V} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)$ tak, że średnio atom otoczony jest chmurą innych atomów, która jest najgęstsza tam gdzie $\varphi(r)$ ma swoje minimum. Podstawienie tych zależności daje:

$$W_i = 2\pi \frac{N^2}{V} kT \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)\right) r^2 dr$$

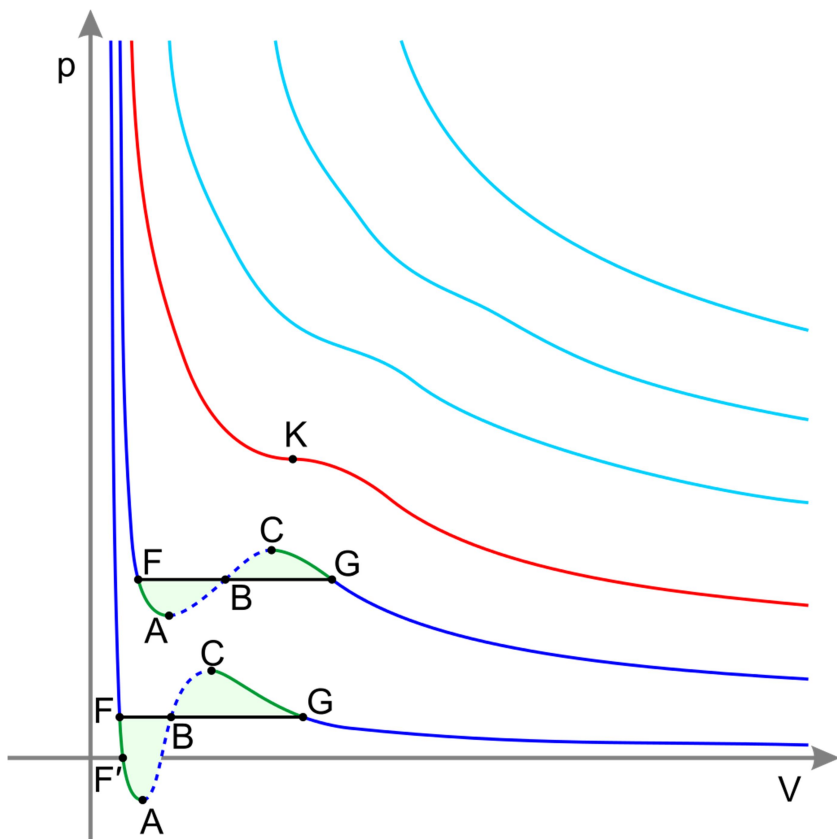
Ustalając $\varphi = \infty$ dla $r < d$ (d – punkt przecięcia krzywej energii z osią r) i $\frac{\varphi}{kT} \ll 1$ otrzymujemy:

$$W_i = 3 \left[NkT \frac{\frac{1}{2} N \frac{4\pi}{3} d^3}{V} + \frac{N}{2} \int_d^\infty \varphi(r) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr \right]$$

lub stosując stałe a i b :

$$W_i = 3 \left[NkT \frac{b}{v} - V \frac{a}{v^2} \right]$$

Zakładając, że $b \ll a$ i podstawiając wyrażenie na W_i do równania na pV otrzymujemy równanie van der Waalsa.



Izotermy van der Waalsa, powyżej i poniżej punktu krytycznego. Przemiana fazowe ciecz-para na wykresie oznaczona liniami łączącymi F i G.

W związku z tym temperatura, w której izoterma posiada punkt przegięcia należy rozumieć jako punkt krytyczny. Zgodnie z równaniem van der Waalsa punkt ten ma współrzędne:

$$v_c = 3b, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad \frac{k}{\mu} T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

Chociaż praca van der Waalsa została zaprezentowana jako praca doktorska (a nie artykuł w czasopiśmie naukowym), to szybko stała się szeroko znana. Boltzmann uznał ją za arcydzieło i był tak entuzjastycznie nastawiony do zamieszczonego tam wyprowadzenia, że nazwał van der Waalsa Newtonem gazów rzeczywistych. Maxwell opracował graficzną metodę określania prężności pary nasyconej $p(T)$ dla gazu van der Waalsa, napisał warunek równowagi fazowej dla energii swobodnej $F = U - TS$ w postaci:

$$F'' - F' = -p(T)(V'' - V') \text{ lub } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$\int_{V'}^{V''} p(V, T) dV = p(T)(V'' - V'),$$

gdzie całkowanie należy przeprowadzić wzdłuż izotermy. Zatem $p(T)$ jest izobarą, która sprawia, że dwa zakolorowane obszary na powyższym wykresie mają równe powierzchnie.

Interesujące następstwo równania van der Waalsa wyłania się, gdy wprowadza się zmienne bezwymiarowe:

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad v = \frac{v}{v_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}$$

gdyż wtedy równania stają się uniwersalne co oznacza, że nie odnoszą się do konkretnego płynu:

$$\pi = \frac{8\tau}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$$

Van der Waals nazwał tę relację prawem odpowiadających sobie stanów: Stany o równych zmiennych bezwymiarowych odpowiadają sobie niezależnie od właściwości materiału. Oznacza to, że właściwości cieczy i pary wszystkich substancji są podobne:

- krzywe prężności par jednostajnie narastają,
- podobne są obszary pary nasyconej
- podobne są punkty krytyczne.

Z praktycznego punktu widzenia, a także w odniesieniu do gazów skroplonych, najważniejszy wniosek z równania van der Waalsa dotyczy efektu Joule’a-Thomsona podczas rozprężania¹⁶. Okazało się, że rozprężanie niekoniecznie prowadziło do schłodzenia gazu. Natomiast było wiadomo, że strumień energii przed i za przesłoną adiabatyczną musi być równy; dlatego pierwsza zasada termodynamiki wymaga, aby entalpia właściwa h pozostała niezmienną pod warunkiem, że można pominąć energię kinetyczną przepływu. Warunek ten można wykorzystać do obliczenia zmiany temperatury ΔT przy danym spadku ciśnienia Δp . Otrzymuje się w takim wypadku następujące kryteria:

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T} \begin{cases} > & \text{chłodzenie} \\ = 0 & \text{brak zmian} \\ < & \text{ogrzewanie} \end{cases}$$

Równość oczywiście zachodzi dla gazów doskonałych, tak że gazy te nie zmieniają swojej temperatury w procesie rozprężania adiabatycznego. Dla gazu van der Waalsa kryteria

¹⁶ Rozprężanie adiabatyczne jest izentalpicznym procesem obniżania ciśnienia o $\Delta p < 0$. Temperatura zmienia się tak, że jest spełnione $h = 0$. Dlatego mamy $\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{(\frac{\partial h}{\partial p})_T}{(\frac{\partial h}{\partial T})_p}$. Mianownikiem jest ciepło właściwe C_p , a licznik można przepisać, stosując równanie Gibbsa, w postaci: $(\frac{\partial h}{\partial p})_T = v - T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$. Zatem: $\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{vT}{C_p} \left(\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T} \right)$ i dochodzimy do wniosku, że następuje chłodzenie jeśli współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ jest większy niż $1/T$ (dla gazów idealnych jest on równy tej wartości).

oznaczają, że stan początkowy musi znajdować się poniżej krzywej inwersji na wykresach zależności (v, τ) , (π, τ) lub (π, v) , czyli:

$$v = \frac{1}{3 - 2\sqrt{\frac{1}{3}\tau}}, \quad \pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27, \quad \pi = -\frac{9}{v^2} + \frac{18}{v}$$

Użyte zostały tutaj zmienne bezwymiarowe. Jeśli stan leży na krzywych inwersji nie zmienia on temperatury podczas rozprężania; jeśli leży powyżej krzywych, gaz się nagrzewa.

Hel

Hel zasługuje na odrębne omówienie, chociaż został skroplony w taki sam sposób jak wodór, czyli poprzez adiabatyczne rozprężanie. Po prostu zajęło to więcej czasu ponieważ jego temperatura wrzenia wynosi jedynie 4,2K. Heike Kammerlingh-Onnes (1853–1926) odniósł sukces w 1908 r. osiągając ostatecznie temperaturę 0,8K przez adiabatyczne odparowanie cieczy. Za swoją pracę otrzymał nagrodę Nobla w 1912 roku. Nie udało mu się jednak zestalić helu, a później okazało się, że nie da się tego zrobić bez względu na to jak bardzo obniża się temperaturę, przynajmniej nie pod zwykłym ciśnieniem. Uzyskanie helu w stanie stałym wymagało ciśnienia około 20 atm. Przypuszcza się, że przyczyną utrzymywania się fazy ciekłej jest mechanika kwantowa. Zgodnie z mechaniką kwantową cząstkę o pędzie p i energii $\frac{p^2}{2\mu}$ można uznać za falę de Brogliego o długości fali $\lambda = \frac{h}{p}$ i częstotliwości $\nu = \frac{1}{h} \frac{p^2}{2\mu}$ (h – stała Plancka). Taka cząstka z równym prawdopodobieństwem może znajdować się w dowolnym miejscu w przestrzeni czyli jest zdelokalizowana. Jednak cząstka, o której wiemy, że jest umieszczona w pudle o rozmiarach liniowych Δx , jest reprezentowana w mechanice kwantowej przez pakiet fal de Broglie’go, czyli jest superpozycją fal z pędami z zakresu Δp . Pomiędzy Δx i Δp istnieje relacja $\Delta x \cdot \Delta p = h$, która nosi nazwę relacji nieoznaczoności Heisenberga. Zatem tylko x lub p mogą być jednoznacznie określone, ale nie można określić obydwu parametrów jednocześnie. Jest to przedmiotem mechaniki kwantowej pojedynczych cząstek rządzonej przez równanie Schrödingera. Relacja nieoznaczoności jest ekstrapolowana na termodynamikę przy założeniu, że Δp można interpretować jako pęd cząstki np. cieczy podczas jej ruchu termicznego. Wtedy możemy zapisać:

$$\Delta p = \sqrt{2\mu E} \text{ lub wyrażając energię w postaci: } E = \frac{1}{2} kT: \Delta p = \sqrt{\mu kT}, \Delta x = \frac{h}{\sqrt{\mu kT}}.$$

Wtedy Δx jest typową długością fali de Broglie’go cząstki ciała o temperaturze T , tak że Δx^3 reprezentuje najmniejszą objętość, w której taka cząstka może zostać zlokalizowana. Dla atomu ciekłego helu przy $T = 1\text{K}$ niepewność położenia wynosi $\Delta x = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. To znacznie

więcej niż gdyby cząstka była zamknięta w komórce elementarnej ciała stałego. Z tego powodu nie może utworzyć się uporządkowana struktura ciała stałego, i dlatego hel pozostaje płynny nawet w tak niskich temperaturach.

Gdy dostępny stał się ciekły hel można go było używać do schładzania innych substancji do poziomu bliskiego zera absolutnego. Okazało się, że niektóre metale, takie jak rtęć i ołów, tracą opór elektryczny w pewnej charakterystycznej temperaturze stając się nadprzewodnikami. Hel poniżej 2,19K, tak zwany punkt λ , wykazuje unikalne zjawisko zachowując się jak mieszanina normalnego płynu o małej lepkości i super-płynu, który w ogóle nie ma lepkości (nadciekłość). Substancja ta była badana przez dwóch naukowców, Lwa Dawidowicza Landaua (1908–1968) i Jewgenija Michaiłowicza Lifszycy (1915–1985), którzy odkryli szereg jej zadziwiających właściwości. Wymieńmy dwie z nich. Najpierw dźwięk: dźwięk w powietrzu, zasadniczo dwuskładnikowej mieszaninie azotu i tlenu, rozchodzi się w dwu rodzajach podłużnych fal. Jedna z nich tworzy się w wyniku połączenia oscylacji obu składników powietrza i rozchodzą się one z jednakową prędkością, podczas gdy drugi rodzaj fal jest generowany przez oba składniki powietrza poruszające się względem siebie ale bez wywoływania ruchu mieszaniny (powietrza) jako całości. Te rodzaje dźwięku można nazwać odpowiednio pierwszym i drugim. Oba propagują się z różnymi prędkościami i oba są zwykle sprzężone tak, że jeśli generowany jest pierwszy dźwięk to następuje drugi i odwrotnie. Właściwie nigdy nie słyszymy drugiego dźwięku w powietrzu ponieważ jest on tłumiony w odległości mniejszej niż 1 mm od naszych wibrujących strun głosowych; to dobre zjawisko ponieważ oszczędza nam słuchania wszystkiego dwa razy. Z obydwoima dźwiękami związane są również oscylacje temperatury, chociaż w powietrzu nie można ich wykryć, przynajmniej nie za pomocą naszych prymitywnych ludzkich zmysłów. Dźwięk w helu poniżej punktu λ jest jakościowo podobny ponieważ hel zachowuje się jak mieszanina. Ale pod względem ilościowym widać różnicę, głównie ze względu na fakt, że jeden składnik, superpłyn, jest pozbawiony tarcia, więc nie występuje tu tłumienie. Teoria pierwszego i drugiego dźwięku została po raz pierwszy opracowana przez Lazlo Tisza w 1938 roku. Nieco później, w 1941 roku, Landau rozwinął w zasadzie tę samą teorię opracowując równania ją opisujące nazywane równaniami Landaua. Zgodnie z tymi równaniami drugi dźwięk powinien być wykrywalny, ale nie udawało się to przez lata. Pierwszy dźwięk był przenoszony przez hel wzbudzany wibrującą membraną, ale nie można było wykryć drugiego dźwięku. Na koniec, po wielu daremnych próbach, sfrustrowany Lifszyc w 1944 roku dokonał prostego rachunku obliczając amplitudy. Okazało się, że zgodnie z równaniami Landaua pierwszy i drugi dźwięk był generowany oddzielnie, tak że drugi dźwięk nie mógł

być wytwarzany przez wibrującą membranę, a pierwszemu dźwiękowi nie towarzyszyła oscylacja temperatury, która występowała dla drugiego. Lifszyc zasugerował użycie cewki elektrycznej z prądem przemiennym zamiast membrany. Nagrzewanie cewki powodowało oscylacje temperatury i natychmiast rozlegał się drugi dźwięk jakby była to fala termiczna. Rozchodził się z prędkością przewidzianą przez równania Landaua.

Inna osobliwość HeII występuje podczas rotacji: ponieważ nadciekły płyn nie posiada lepkości nie powinno być możliwe nadanie mu rotacji. W związku z tym Landau przewidział, że powierzchnia nadciełego helu powinna pozostać płaska nawet jeśli pojemnik, w którym się znajduje zostanie umieszczony na obracającym się talerzu obrotowym. To oczywiście stanowiło wyzwanie dla eksperymentatorów i niedługo potem, w 1950 roku, D. V. Osborne opracował obrotowy pojemnik zawierający ciekły hel. Powierzchnia cieczy okazała się idealną paraboloidą, podobnie jak w przypadku każdej innej nieściśliwej cieczy podlegającej sztywnej rotacji, wbrew oczekiwaniom Landaua. W tym przypadku to Lars Onsager (1903–1976) zaproponował genialne rozwiązanie tego dylematu podczas panelu dyskusyjnego na temat zjawiska Osborne'a. Onsager wiedział, że jednorodny rozkład wirowości potencjalnej naśladuje sztywny obrót, czyli ma to samo pole prędkości. Dlatego zasugerował, że obracający się hel Osborne'a jest superpozycją takich wirów potencjalnych. W ten sposób uratował teorię Landaua, a jednocześnie wyjaśnił eksperyment Osborne'a. W jakiś czas później okazało się, że wiry te można zaobserwować przepuszczając wiązkę elektronów przez wirujący hel i obserwując, że może ona przejść tylko przez rdzenie wirów i nigdzie indziej.

Demagnetyzacja adiabatyczna

Chęć zbadania nadprzewodnictwa metali i nadpłynności helu zmotywowała badaczy dążących do uzyskania coraz niższych temperatur. Potrzebne były nowe metody aby zejść poniżej temperatury 0,5K. Peter Joseph Wilhelm Debye (1884–1966) i William Francis Giaque (1895–1982) opracowali, niezależnie od siebie, ideę adiabatycznego rozmagnesowania. Sól magnetyczna, w przypadku Giaque siarczan(VI) gadolinu(III), została poddana działaniu silnego pola magnetycznego, tak że dipole magnetyczne soli ustawiły się w kierunku pola, ponieważ energetycznie jest to najkorzystniejsze położenie. Materiał ten, wciąż znajdujący się w polu magnetycznym, został schłodzony ciekłym helem a następnie odizolowany adiabatycznie. W kolejnym kroku pole było powoli wyłączane aby ruch termiczny dipoli mógł losowo zmieniać ich orientację ustawiając je w kierunku przeciwnym do pozostałego pola. Oznacza to, że sól została schłodzona, a sól z kolei schłodziła otaczający ją hel. Giaque osiągnął 0,25 K stosując siarczan(VI) gadolinu(III), a

później, z innymi solami, temperaturę 0,02K. Technika została udoskonalona i ostatecznie pozwoliła uzyskać temperatury rzędu 3 mK. Dalsze schłodzenie okazało się niemożliwe przy zastosowaniu tej metody ponieważ dipole powłok elektronowych zaczynają się porządkować liniowo, pole magnetyczne przestaje na nie działać i nie następuje randomizacja.

Istnieją jednak również dipole jądrowe. Aby je uporządkować potrzebne są bardzo silne pola magnetyczne i utrzymujące się niskie temperatury, które może zapewnić kriostat ^3He - ^4He . Metoda utrzymywania niskich temperatur przez odparowanie ^3He została po raz pierwszy opracowana przez Heinza Londona (1907–1970) w 1962 r. Hel posiada dwa izotopy ^3He i ^4He . W warunkach naturalnych jest około milion razy więcej atomów ^4He niż atomów ^3He . Ale mieszaninę tę można wzbogacić i po wykonaniu tej czynności okazuje się, że poniżej 0,87K, w fazie ciekłej, otwiera się luka mieszalności gdyż w tej temperaturze powolny ruch termiczny nie może dostarczyć energii koniecznej do stworzenia układów ^3He - ^4He . Ponieważ izotop ^3He jest lżejszy unosi się do góry skąd może odparować. Jak zawsze w przypadku parowania adiabatycznego temperatura spada o ΔT , a ponieważ lżejszy składnik jest bardziej lotny, układ traci ^3He mimo że bogaty w ten izotop roztwór w górnej warstwie zostaje o niego wzbogacony. W ten sposób odparowuje więcej ^3He i zdarza się, że można osiągnąć, i utrzymywać, temperaturę nawet 10 μK . Miedź, z której wykonany jest kriostat osiąga tę samą temperaturę, a pole magnetyczne utrzymuje uporządkowanie dipoli jądrowych. Następnie, podczas rozmagnesowania, dipole ulegają randomizacji, a miedź schładza się do 1,5 μK , najniższej z dotychczas osiągniętych temperatur. Fizycy tak bardzo wierzą w trzecie prawo termodynamiki, że rozwinął się wśród nich żargon, zgodnie z którym trzecie prawo wymusza pojawienie się luk mieszalności w stopach i mieszaninach izotopów ponieważ w końcu mieszanina musi pozbyć się entropii mieszania, jeśli entropia w zerze absolutnym musi osiągnąć zero.

Entropia gazów idealnych

Chociaż rozpatrujemy niskie temperatury musimy rozważyć gazy idealne z kilku powodów, przede wszystkim dlatego, że chcielibyśmy uzyskać dalsze potwierdzenie trzeciej zasady termodynamiki i zrozumieć nadciekłość helu. Weźmy ponownie pod uwagę wzór Boltzmanna:

$$S = k \ln W \text{ z } W = \frac{N!}{\prod_{xc} N_{xc}!}$$

Podstawową jego wadą jest sposób liczenia realizacji rozkładu $\{N_{xc}\}$ ponieważ Boltzmann uważał, że wymiana identycznych cząstek w różnych elementach przestrzeni (x,c) prowadzi

do innego sposobu rozkładu cząstek. Natomiast zgodnie z mechaniką kwantową dla pewnych cząstek tak nie jest. Jednak Boltzmann, co oczywiste, nie mógł wiedzieć o bozonach i fermionach oraz falach de Broglie'go. Jeśli chcemy skorygować rozumowanie Boltzmanna musimy wziąć pod uwagę dwie zasady wywodzące się z mechaniki kwantowej:

- Nie istnieje sposób na odróżnienie identycznych cząstek. Klasyczna idea polega na tym, że możemy oznaczać cząstki, np. malując je na różne kolory. Jest to jednak niezgodne z mechaniką kwantową gdzie cząsteczki mają naturę fal de Broglie'go.
- Istnieją dwa rodzaje cząstek: fermiony i bozony. Żadne dwa fermiony nie mogą zajmować tego samego stanu, ale nie ma takiego ograniczenia dla bozonów, które mogą zajmować jeden stan.

Możemy przyjąć, na nasze potrzeby aby ujednolicić traktowanie fermionów i bozonów, że każdy stan może być zajęty przez maksymalnie d cząstek. Oczywiście $d = 1$ dla fermionów i $d = \infty$ dla bozonów, i wydaje się, że są to jedyne dwa przypadki, które występują w przyrodzie, jak to w 1940 roku określił G. Gentile. Nowy podejście do statystyki cząstek pojawiło się w 1924 roku za sprawą Satyendra Nath Bose'go (1893–1974), który wprowadził dwie ważne poprawki do wzoru na promieniowanie Plancka. Bose był pierwszą osobą, która poważnie potraktowała komórki Boltzmanna w przestrzeni x, c i nadała im określoną objętość. Przypomnijmy, że Boltzmann uważał te komórki za sztuczkę obliczeniową bez fizycznego znaczenia, czyli inaczej niż Bose, który kwantował przestrzeń fazową rozpiętą przez współrzędne i pędy na komórki o rozmiarze h^3 . Potrzebował tej wartości aby dojść do wzoru Plancka. Bose wprowadził nowy sposób tworzenia stanów i ich obsadzenia, nie odnosząc się do ruchu materii. Bose wysłał swój czterostronicowy artykuł do Einsteina, który przetłumaczył go na niemiecki i opublikował w *Zeitschrift für Physik*. Einstein dodał do artykułu notkę tłumacza mówiącą, że „...wyprowadzenie przez Bose'go formuły Plancka stanowi... ważny krok naprzód. Metoda zastosowana [przez Bosego] dostarcza również kwantowej teorii gazu doskonałego, co wyjaśnię w innym miejscu.” I rzeczywiście, Einstein dał się zainspirować artykułami Bose'go publikując dwa własne artykuły, które ogłosił w lipcu 1924 r. i styczniu 1925 r. w *Preußische Akademie der Wissenschaften*. W tych artykułach Einstein rozwija nowatorską teorię gazów zdegenerowanych, czyli gazów idealnych w niskich temperaturach i o dużej gęstości.

We wszystkich rozważaniach $S = k \ln W$ musiało zostać zachowane, i ani Bose, ani Einstein nie kwestionowali tej relacji. Ale realizacja dystrybucji i sama dystrybucja uległy

zmianie, podobnie jak i forma W . Koncentrujemy się na nieskończenie małym elemencie $dxdc$ w punkcie (x,c) w przestrzeni $(\mathbf{x},c)$ gdzie mamy:

$$P_{dxdc} = Y dxdc - \text{liczba komórek w } dxdc$$

$$N_{dxdc} = \sum_{P_{dxdc}} N_{xc} = f(x,c) dxdc - \text{liczba atomów w } dxdc$$

Nowy rozkład w obszarze $dxdc$ dany wzorem:

$$\{p_l^{xc}\} = \{p_0^{xc}, p_1^{xc}, \dots, p_d^{xc}\}$$

reprezentuje liczbę komórek zajmowanych przez 0, 1, ..., d , atomów. Wartości p_l^{xc} muszą spełniać zależności:

$$\sum_{l=0}^d p_l^{xc} = P_{dxdc} \text{ i } \sum_{l=0}^d l p_l^{xc} = N_{dxdc}.$$

Realizację tego rozkładu określa $\{N_{xc}\}$, czyli liczba atomów znajdujących się w poszczególnych komórkach $(\mathbf{x},c)$ w $dxdc$. Zatem zgodnie z regułami kombinatoryki liczba realizacji rozkładu $\{p_l^{xc}\}$ jest równa $W_{xc} = \frac{P_{dxdc}!}{\prod_{l=0}^d p_l^{xc}!}$, a stąd $S_{xc} dxdc = k \ln \frac{P_{dxdc}!}{\prod_{l=0}^d p_l^{xc}!}$ jest entropią atomów zajmujących element $dxdc$ i $S = k \ln \prod_{xc} \frac{P_{dxdc}!}{\prod_{l=0}^d p_l^{xc}!}$ jest całkowitą entropią gazu, gdzie Π_{xc} jest iloczynem wszystkich elementów $dxdc$ przestrzeni $(\mathbf{x},c)$.

Tak zdefiniowanej formie entropii brakuje przejrzystości entropii Boltzmanna, ponieważ odniesienie do N_{dxdc} lub do funkcji dystrybucji $f(x,c)$ nie jest jednoznaczne. Jednak dla fermionów taka zależność istnieje, a dla bozonów jest spełniona w równowadze lokalnej, gdzie brak informacji o N_{xc} w $dxdc$ poza jej średnią wartością, którą jest $N_{xc} = \frac{N_{dxdc}}{P_{dxdc}}$. W tych przypadkach entropia może być wyrażona w postaciach (dla fermionów i bozonów):

$$S = -k \int \left[\ln \frac{f}{Y} \pm \frac{Y}{f} \left(1 \pm \frac{f}{Y} \right) \ln \left(1 \pm \frac{f}{Y} \right) \right] f dc dx$$

co stanowi właściwą postać entropii w gazie jednoatomowym. Wyrażenie to uogólnia relację Boltzmanna $S = -k \int \ln \frac{f}{b} f dc dx$ z $b = eY$ opracowane na podstawie kinetycznej teorii gazów. Pokrywa się ono z postacią entropii Boltzmanna jeśli różnica między fermionami a bozonami, czyli alternatywa $\pm$ przestaje mieć znaczenie. Dzieje się tak dla $f/Y \ll 1$ lub $N_{xc} = \frac{N_{dxdc}}{P_{dxdc}} \ll 1$ czyli niewielkiego obsadzenia elementu $dxdc$. Jest to założenie słuszne gdyż średnio obsadzenie wynosi znacznie mniej niż jeden atom na pierwiastek kwadratowy z $dxdc$, i nie ma znaczenia czy atom ten jest fermionem czy bozonem, ponieważ nawet dwukrotne obsadzenie komórki praktycznie nie występuje, nie mówiąc już o obsadzeniu wyższym.

Oczywiście S pod względem funkcji rozkładu f jest nierównowagową entropią. W adiabaticznym układzie zamkniętym, czyli dla konkretnej liczby atomów N o stałej energii U ,

spodziewamy się, że S będzie dążyć do maksymalnej S_{equ} w równowadze. Obliczenia prowadzą do $f_{\text{equ}} = \frac{Y}{\exp\left[-\frac{\mu g}{kT} + \frac{\mu c^2}{2kT}\right] \pm 1}$ dla fermionów i bozonów, gdzie g jest określoną energią swobodną Gibbsa, a T temperaturą. Wyrażenie to zastępuje funkcję rozkładu maxwellowskiego w zdegenerowanym gazie, to jest gazie, dla którego efekty kwantowe są określane przez $\pm$. Równania termiczne i kaloryczne są wyrażone przez:

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = p\left(\frac{N}{V}, T\right) \text{ i } g = g\left(\frac{N}{V}, T\right), \text{ co prowadzi do } \frac{N}{V} = 4\pi Y \sqrt{\frac{2}{\mu}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp\left[-\frac{\mu g}{kT} + \frac{x^2}{kT}\right] \pm 1}, \frac{U}{V} = 4\pi \sqrt{\frac{2}{\mu}} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{\exp\left[-\frac{\mu g}{kT} + \frac{x^2}{kT}\right] \pm 1}, \text{ a entropia równowagowa ma postać: } TS_{\text{equ}} = -N\mu g + \frac{5}{3} U.$$

Ograniczenie klasyczne, entropia punktu zerowego

Graniczny przypadek równań Boltzmanna występuje, podobnie jak w przypadku braku równowagi gdy alternatywa $\pm$ dla fermionów i bozonów przestaje mieć znaczenie, dla $\frac{\mu g}{kT} \ll -1$. W takim przypadku mamy:

$$p = \frac{N}{V} kT, \text{ i z } \frac{\mu^3}{V} = h^3: \frac{\mu g}{kT} = \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi\mu kT}} \right)^3 \right].$$

Wynika z tego, że klasyczną granicą jest taka, w której element przestrzeni fazowej o wymiarze typowej termicznej długości fali de Broglie'go nie zawiera praktycznie żadnej cząstki. W przeciwieństwie do tego degeneracja pojawia się jako stan, w którym cząstki są tak gęsto upakowane, lub temperatura jest na tyle niska, że długości fal de Broglie'go nakładają się. Zauważmy, że dla cząstek o małej masie długość fali de Broglie'go jest duża. Z tego powodu nawet w temperaturze pokojowej, a nawet w szerokim zakresie temperatur, gaz elektronowy w metalu jest silnie zdegenerowany, co jest wynikiem również z dużej gęstości elektronów N/V .

Dla stanu niezdegenerowanego entropia równowagowa ma postać:

$$S_{\text{equ}} = Nk \left\{ \frac{5}{2} - \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi\mu kT}} \right)^3 \right] \right\}$$

Ta wartość jest ściśle określona, przez wybór Bosego $Y = \mu^3/h^3$, w którym nie ma żadnej nieokreślonej stałej. Wyrażenie podaje bezwzględną wartość entropii rozrzedzonego gazu doskonałego. Stąd całkując po $C_p(T,p)/T$ i sumując utajone ciepło podzielone przez temperaturę w której występuje, przechodząc do coraz niższych temperatur, można otrzymać bezwzględną wartość entropii cieczy i ciał stałych na poziomie zera absolutnego lub tak

blisko niego jak tylko zdołamy osiągnąć. Po wykonaniu pomiarów kalorycznych całkując wyniki otrzymamy w większości przypadków wartość zero dla entropii, a tym samym potwierdzimy rozszerzenie Plancka trzeciej zasady termodynamiki. Czasami jednak wartość zerowa nie jest uzyskiwana. Wydaje się, że dzieje się tak tylko wtedy gdy faza stała jest amorficzna, w związku z tym trzecie prawo termodynamiki należałoby uzupełnić o stwierdzenie, że entropia na poziomie zera absolutnego dla amorficznych ciał stałych nie wynosi zero.

Pełna degeneracja i kondensacja Bosego-Einsteina

Przeciwieństwem stanów w pełni zdegenerowanych są różnice występujące pomiędzy bozonami i fermionami. Graniczną wartością dla fermionów jest $\frac{\mu g}{kT} \gg 1$, w związku z czym:

$$f_{equ} = \begin{cases} Y & \text{dla } \frac{1}{2} c^2 < g \text{ fermiony} \\ 0 & \text{dla } \frac{1}{2} c^2 > g \text{ bozony} \end{cases}$$

W niskiej temperaturze atomy mają tendencję do gromadzenia się przy zerowej energii kinetycznej ale tego pożądanego stanu nie można osiągnąć, ponieważ jedną wartość prędkości może przyjąć tylko jeden atom (maksymalnie dwa atomy różniące się spinem). Dlatego atomy wypełniają wszystkie stany najniższymi możliwymi prędkościami. N i U są dane wyrażeniami:

$$\frac{N}{V} = 4\pi Y \sqrt{\frac{2}{\mu}} \frac{1}{3} g^{3/2} \text{ i } \frac{U}{V} = 4\pi Y \sqrt{\frac{2}{\mu}} \frac{1}{5} g^{5/2}$$

w związku z czym energia jest znaczna, ale entropia zanika.

W przypadku bozonów maksymalna wartość g musi wynosić zero aby nie pojawiły się ujemne wartości funkcji rozkładu. Dlatego $g = 0$, a wyrażenie

$$f_{equ} = \frac{Y}{\exp\left[\frac{\mu c^2}{kT}\right] - 1}$$

opisuje pełną degenerację Bose'go. Z właściwości tego rozkładu wynika, że cząstek obdarzonych większymi prędkościami jest mniej. Pojawia się jednak problem ponieważ f_{equ} posiada osobliwość w $c = 0$. Wartości N/V i $p = \frac{2}{3} U/V$ są skończone:

$$\frac{N}{V} = Y \sqrt{\frac{2}{\mu}} \sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \text{ i } p = Y \sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T} \zeta\left(\frac{5}{2}\right); \text{ gdzie } \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \text{ i } \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \text{ są wartościami funkcji}$$

zeta Riemanna, która pojawia się podczas całkowania funkcji rozkładu dla $g = 0$. Jednak w tych zależnościach jest coś dziwnego. Rzeczywiście, N/V i p są funkcjami tylko T jest to okoliczność, której spodziewaliśmy się jako warunku równowagi dla pary nasyconej

współistniejącej z wrzącym kondensatem. To może służyć jako wskazówka, że równanie na liczbę N atomów jest niepoprawne, ponieważ N nie może zależeć od T . I rzeczywiście, równanie to obowiązuje tylko dla liczby cząstek o $c \neq 0$, podczas gdy N_0 to liczba cząstek z $c = 0$, które w jakiś sposób prześlizgnęły się przez całkowanie (Riemanna) chociaż ich gęstość jest osobliwa. Dlatego równanie N/V należy zapisać w postaci:

$$N = N_0 + YV \sqrt{\frac{2}{\mu}} \sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T}^3 \zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

Teraz jeżeli $YV \sqrt{\frac{2}{\mu}} \sqrt{2\pi \frac{k}{\mu} T}^3 \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ jest liczbą cząsteczek w stanie pary, to N_0 jest liczbą cząsteczek w kondensacie. Zatem ilość cząstek N_0 z $c = 0$ tworzy kondensat Bosego-Einsteina. Dla $T \rightarrow 0$ kondensatu będzie coraz więcej, a jego entropia wynosi zero. Entropia w pełni zdegenerowanego gazu Bosego zanika zatem przy $T \rightarrow 0$. Zjawisko pojawiania się nadciekłości helu jest często postrzegane jako przejaw kondensacji Bosego-Einsteina. Jednak należy brać pod uwagę to, że hel w tych warunkach nie jest gazem, gdyż nadciekłość pojawia się przy 2,19K. Dodatkowo pomija się siły van der Waalsa, które wymuszają skraplanie helu w stosunkowo wysokiej temperaturze 4,2K.

Erwin Schrödinger (1887–1961), pionier mechaniki kwantowej, opublikował książkę o termodynamice statystycznej, w której szczegółowo omawia efekty kwantowe w gazach złożonych z fermionów i bozonów. Określa teorię degeneracji gazów jako jednocześnie zadowalającą, rozczarowującą i zdumiewającą. Uznaje teorię za zadowalającą ponieważ przy wysokiej temperaturze i małej gęstości zmierza ona do klasycznej teorii gazów doskonałych. Jednocześnie teoria ta jest rozczarowująca ponieważ wszystkie jej fascynujące osobliwości pojawiają się w tak niskich temperaturach, że siły van der Waalsa skraplają gazy na długo przed pojawieniem się skutków degeneracji. Najbardziej zdumiewająca cecha teorii przejawia się w tym, że w klasycznej granicy mamy $N_{xc} \ll 1$, podczas gdy sama teoria klasyczna wymaga $N_{xc} \gg 1$, w rzeczywistości N_{xc} musi być wystarczająco duże w klasycznym przypadku aby wzór Stirlinga mógł być stosowany.

Fakt, że entropie gazów, zarówno bozonów jak i fermionów, zanikają w stanie pełnej degeneracji jest często cytowany jako dodatkowe potwierdzenie trzeciego prawa termodynamiki. Poparcie to jest jednak nieco niepewne, ponieważ żaden gaz nie występuje w pobliżu zera bezwzględnego.

Bozony i Fermiony. Prawdopodobieństwa przejścia.

Rozkłady równowagowe f_{equ} dla fermionów i bozonów uzyskują interpretację dzięki poniższym rozważaniom dotyczącym prawdopodobieństw przejścia w procesie zderzenia atomów o prędkościach c_1 i c_2 , które po zderzeniu mają prędkości c_1' i c_2' . Zakładamy, że prawdopodobieństwo przejścia ma postać:

$$P_{c_1, c_2 \rightarrow c_1', c_2'} = c N_{xc_1} N_{xc_2} (1 \pm N_{xc_1'}) (1 \pm N_{xc_2'})$$

odpowiednio dla bozonów i fermionów tak, że zależy nie tylko od liczby obsadzeń N_{xc} elementów $dxdc$ przed zderzeniem, ale także od obsadzeń po kolizji; c jest czynnikiem proporcjonalności. Zatem przejście dla fermionów jest mniej prawdopodobne jeśli elementy docelowe są obsadzone maksymalnie przy $N_{xc} = 1$, podczas gdy obsadzenie przez bozony staje się bardziej prawdopodobne gdy wartości obsadzenia są duże.

Dla przejścia odwrotnego mamy analogiczny wzór:

$$P_{c_1', c_2' \rightarrow c_1, c_2} = c N_{xc_1'} N_{xc_2'} (1 \pm N_{xc_1}) (1 \pm N_{xc_2})$$

W stanie równowagi gdzie oba prawdopodobieństwa przejścia są równe wnioskujemy, że:

$\ln \frac{N_{xc}}{1 \pm N_{xc}}$ jest niezmiennikiem procesu. Wyrażenie to musi być liniową kombinacją niezmienników kolizyjnych masy i energii atomów, czyli możemy zapisać:

$$\ln \frac{N_{xc}}{1 \pm N_{xc}} = \alpha + \beta \frac{\mu}{2} c^2, \text{ a zatem } N_{xc} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \frac{\mu}{2} c^2) \pm 1}.$$

Jest to zgodne z rozkładem równowagi obliczonym wcześniej przez maksymalizację entropii.

Porównanie całego wywodu z analogicznymi argumentami Maxwella i Boltzmanna dla przypadku klasycznego zwraca uwagę na modyfikacje niezbędne w mechanice kwantowej. W ujęciu klasycznym wpływ rozkładu końcowego na prawdopodobieństwo przejścia jest nie do pomyślenia.

Termodynamika promieniowania

Cała dostępna na Ziemi energia, z wyjątkiem energii jądrowej i wulkanicznej, pochodzi ze Słońca. Zwierzęta ewoluowały tak aby widzieć częstotliwości od czerwieni do fioletu, gdzie światło słoneczne ma swoje maksymalne natężenie. Rośliny wykorzystują czerwoną i żółtą część widzialnego zakresu spektrum do procesu fotosyntezy, który produkuje glukozę i celulozę, biomasę rośliny. Wszystkie stworzenia wykorzystują część promieniowania słonecznego, która mieści się w zakresie częstotliwości $3,1012 \text{ Hz} < \nu < 3,1014 \text{ Hz}$ lub w zakresie długości fal $10^{-6} \text{ m} < \lambda < 10^{-4} \text{ m}$.

Generalnie mamy do czynienia z małymi częstotliwościami i dużymi długościami fal. To znaczy, że długości fal są duże w porównaniu z wymiarami atomów i cząsteczek. Jednak promieniowanie słoneczne zawiera również krótsze fale. Jest zrozumiałe, że na oddziaływanie fal o wysokiej częstotliwości z materią silnie wpływa struktura atomu, która z kolei rządzi się prawami mechaniki kwantowej. Dlatego badania naukowe nad promieniowaniem doprowadziły do odkrycia i rozwoju tej mechaniki. Co oczywiście nie jest to już termodynamika, ale pionierzy fizyki promieniowania, J. Stefan, L. Boltzmann, M. Planck i A. Einstein, albo byli termodynamikami albo przeszli kurs termodynamiki. Dlatego prześledzimy ich tok myślenia do momentu, w którym przekształcił się on we właściwą mechanikę kwantową.

Promieniowanie nie tylko przenosi energię słoneczną na Ziemię, ale ciśnienie promieniowania wewnątrz Słońca służy utrzymaniu gwiazdy w stabilnej równowadze mechanicznej. Fizyka gwiazd jest paradygmatycznym zastosowaniem praw termomechanicznych.

Ciała doskonale czarne i promieniowanie wewnętrzne

Historia naukowego badania światła zaczyna się oczywiście od I. Newtona, który na podstawie swoich eksperymentów z pryzmatami wywnioskował, że białe światło jest mieszaniną kolorów, od czerwieni do fioletu. Goethe, który od czasu do czasu parał się nauką i zwykle wyciągał błędne wnioski, wyśmiewał ideę białego światła jako „klerykalnej mikstury”, ponieważ idea ta kojarzyła mu się z Trójcą, hipostatycznym zjednoczeniem Ojca, Syna i Ducha Świętego w jednym Bogu. Pryzmaty Newtona nie były wystarczająco dobre aby widzieć coś więcej niż tylko kolory. Pojawianie się kolorów pojawiających się na skraju pola widzenia było utrapieniem dla użytkowników mikroskopów, lornetek i teleskopów. Joseph von Fraunhofer (1787–1826) zajął się tym problemem. Był optykiem o dużych zainteresowaniach naukowych i stał się ekspertem w produkcji soczewek achromatycznych. Również jakość jego pryzmatów pozwoliła mu odkryć brakujące częstotliwości, czyli ciemne linie w widmach Słońca i gwiazd. Instrumenty optyczne Fraunhofera posłużyły Besselowi do odkrycia paralaksy niektórych gwiazd, i z tego powodu na jego nagrobku znajduje się łaciński grawerunek eufemistyczny: *Approximavit sidera* – przybliżył gwiazdy. Jednak znaczenie ciemnych linii nie zostało wyjaśnione przez Fraunhofera, ani nikogo innego, w tamtych czasach.

Badanie gorących gazów i emitowanego przez nie światła stało się popularną i ważną dziedziną badań w połowie XIX wieku, a głównym badaczem w tej dziedzinie był Gustaf

Robert Kirchhoff (1824–1887). Współpracował on z Robertem Wilhelmem Bunsenem (1811–1899), wynalazcą palnika, w którym spalanie następuje z emisją tak małej ilości światła, że wszystko co w nim płonie można wyraźnie odróżnić. Kirchhoff odkrył, że każdy pierwiastek po osiągnięciu temperatury żarzenia wysyła światło o częstotliwościach dla niego charakterystycznych. W ten sposób za pomocą swojego spektroskopu odkrył kilka nowych pierwiastków, m.in. cez i rubid, oba nazwane, po łacinie, od koloru ich linii widmowych: odpowiednio niebieskiej i czerwonej. Co więcej, Kirchhoff odkrył, że kiedy światło przechodzi przez ciekłą warstwę pierwiastka, lub jego pary, traci dokładnie te częstotliwości, które emituje rozgrzany pierwiastek. Spostrzeżenie to, ogłoszone w 1860 roku, jest nazywane prawem Kirchhoffa. Zatem, ponieważ światło słoneczne nie posiada pewnych częstotliwości emitowanych np. przez podgrzany sód, Kirchhoff doszedł do wniosku, że pary sodu muszą być obecne na powierzchni Słońca. Uznano to za wielki wyczyn gdyż dało możliwość określenia składu atmosfery Słońca.

Kirchhoff wprowadził do nauki tak zwane ciało doskonale czarne, hipotetyczne ciało, które wysyła promieniowanie o wszystkich częstotliwościach, i które w związku z tym, zgodnie z prawem Kirchhoffa, powinno również absorbować całe promieniowanie nie odbijając żadnego. Takie ciała doskonale czarne odegrały ważną rolę w badaniach nad promieniowaniem, chociaż na początku badań nie istniało żadne naprawdę dobre ciało czarne, które służyłoby jako wiarygodny obiekt badań. Dlatego Kirchhoff zaproponował genialny surogat w postaci wnęki (pudła) ze ścianami wewnętrznymi pokrytymi sadzą, której temperaturę można podnosić. Każde promieniowanie, które dostaje się do wnęki przez mały otwór jest pochłaniane lub odbijane gdy uderza w ścianę. W przypadku odbicia światło najprawdopodobniej trafi w inne miejsce ściany gdzie zostanie pochłonięte lub odbite i pochłonięte w innym miejscu. W ten sposób praktycznie żadne odbite światło nie wychodzi przez otwór, a tym samym otwór pochłania promieniowanie tak jakby było to ciało doskonale czarne. Promieniowanie emitowane przez otwór nazywane jest promieniowaniem wnękowym i można je badać przy dowolnych temperaturach ścian.

Kirchhoff odkrył, że gęstość strumienia energii $J_\nu d\nu$ emitowanego przez ciało doskonale czarne, czyli wnękę, między częstotliwościami ν i $\nu + d\nu$ zależy ogólnie od temperatury ciała, czyli jest niezależna od właściwości mechanicznych, elektrycznych lub magnetycznych ciała. Tak więc Kirchhoff skupił zainteresowanie fizyków na funkcji uniwersalnej $J_\nu(\nu, T)$, czyli gęstości strumienia energii promieniowania. Oczywiście w tamtym czasie było już dobrze wiadomo, że widzialny zakres promieniowania nie jest wszystkim. Już w 1800 roku wybitny astronom Friedrich Wilhelm Herschel, sir William od 1816 roku,

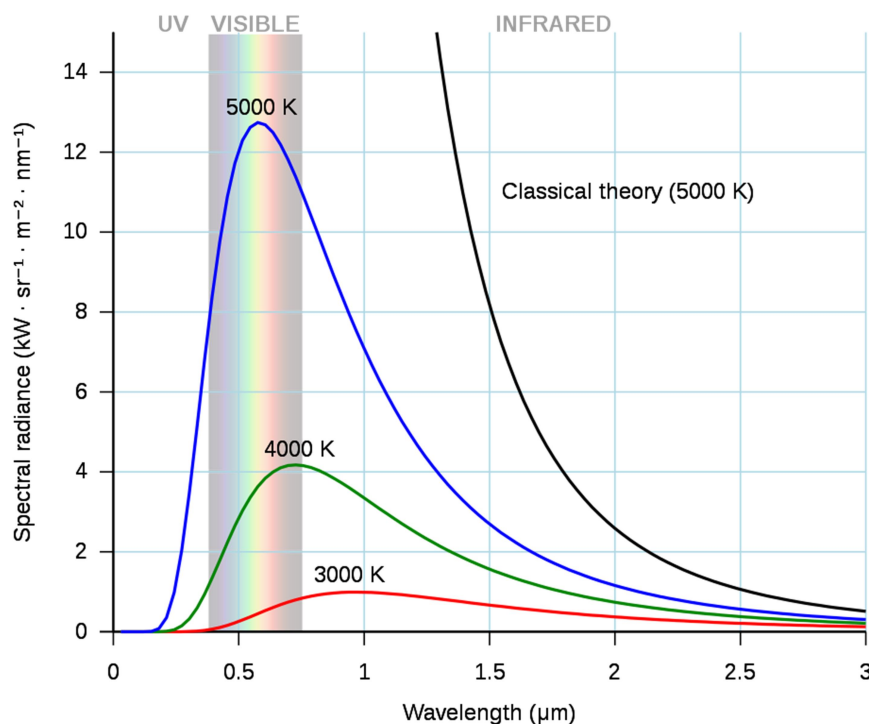
odkrywca planety Uran, umieścił termometr poniżej czerwonego końca widma słonecznego i zarejestrował szybko rosnącą temperaturę. W ten sposób odkrył promieniowanie cieplne, które nazwano promieniowaniem podczerwonym. A potem Johann Wilhelm Ritter (1776–1810), aptekarz, odkrył w 1801 r., że chlorek srebra, o którym wiadomo, że rozpada się pod wpływem światła, zmienia kolor z białego na czarny jeśli zostanie umieszczony poza obszarem niebieskiego i fioletowego krańca widma. W ten sposób wykrył promieniowanie ultrafioletowe.

W 1879 r. Josef Stefan (1835–1893), mentor Boltzmanna w Wiedniu, po dokładnych eksperymentach odkrył, że gęstość strumienia energii promieniowania $J = \int_0^\infty J_\nu d\nu$ emanującego z ciała doskonale czarnego była proporcjonalna do czwartej potęgi jego temperatury absolutnej. Zatem ciało o temperaturze 600K emituje szesnaście razy więcej energii niż w temperaturze 300K. Eksperymenty Stefana dostarczyły również przybliżonej wartości współczynnika proporcjonalności. Model wnęki Kirchhoffa był czymś więcej niż tylko sposobem na uzyskanie dobrej jakości promieniowania ciała doskonale czarnego. Okazał się ważnym narzędziem heurystycznym w badaniach teoretycznych. Jedną z cech, która przyciągnęła fizyków do wnęki wypełnionej promieniowaniem było jej podobieństwo do cylindra wypełnionego gazem. Podobieństwo staje się jeszcze bardziej wyraźne gdy jedną ścianę wnęki uważa się za ruchomy tłok, co pozwala na przykładanie pracy do promieniowania lub uzyskiwanie z niego pracy. Co więcej, gęstość energii e promieniowania wnęki można łatwo zmierzyć ponieważ $e = \frac{4}{c}J$, gdzie J jest mierzalną gęstością strumienia energii emitowanego przez otwór w ścianie wnęki.

Boltzmann wykorzystał model wnęki w 1884 roku aby potwierdzić prawo Stefana. Zapisał równanie Gibbsa dla promieniowania we wnęce w formie:

$$dS = \frac{1}{T} [d(eV) + pdV].$$

Ponieważ Boltzmann znał dobrze elektromagnetyzm Maxwella wiedział, że ciśnienie p i gęstość energii e promieniowania są ze sobą powiązane, tak że $p = \frac{1}{3}e$ odpowiada czwartej potęgze jego temperatury absolutnej. Zatem warunek całkowalności wynikający z równania Gibbsa ma postać: $d \ln e = 4 \cdot d \ln T$, a tym samym e musi być proporcjonalne do T^4 , tak jak stwierdził Stefan. Od tamtej pory prawo to zostało nazwane prawem Stefana-Boltzmanna. Eksperymentatorzy użyli tego prawa do opisanie wykresu $J_\nu(\nu, T)$,



a teoretycy wykorzystali je do wyprowadzenia funkcji, która opisywała krzywe na wykresie.

Jednym z eksperymentatorów był Wilhelm Wien (1864–1928), który odkrył, że maksimum na krzywych przesuwają się do większych częstotliwości w sposób proporcjonalny do T^3 i opracował funkcję typu:

$$J_\nu(\nu, T) = B\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

opisującą zstępujące gałęzie $J_\nu(\nu, T)$ dla dużych częstotliwości (B i h są stałymi uniwersalnymi). Zależność dla małych częstotliwości zasługuje na osobne omówienie ponieważ jego wyjaśnienie zaskoczyło naukowców w latach dziewięćdziesiątych XIX wieku.

Katastrofa w nadfiolecie

Podczas gdy rzeczywiste wnęki miały ściany poczernione sadzą ze względów praktycznych, teoretycy nie widzieli powodu dla którego ściany wnęki nie miałyby doskonale odbijać całości promieniowania. Dopóki mamy coś, co pochłania promieniowanie i je ponownie emituje, odbicia pośrednie nie odgrywają żadnej roli. W rzeczywistości pojedynczy ładunek e o masie m połączony ze ścianą wnęki za pomocą sprężyny zdolnej do ruchu w pewnym kierunku, np. x , powinien wystarczyć. Sprężyna musi tylko stykać się termicznie ze ścianą aby oscylująca masa miała średnią energię $\varepsilon = kT$, i musi istnieć jedna taka sprężyna o częstotliwości własnej ν dla każdej częstotliwości promieniowania. Jest to oczywiście oscylator harmoniczny, który fizycy wykorzystali do opisu modelu wnęki. Chcąc podać

oczekiwaną wartość energii oscylatora klasycznego weźmy pod uwagę czynnik Boltzmanna, według którego prawdopodobieństwo posiadania przez ciało energii ε_n ($n = 0, \dots, \infty$) jest proporcjonalne do $\exp\left(\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)$. Z tego powodu wartość oczekiwana ε energii jest określona wzorem:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \right)$$

Jeśli ε_n jest energią oscylatora o masie m , częstotliwości ν wyrażonej wzorem $\frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \nu^2 x^2)$ to wskaźnik n odpowiada parze położenie, prędkość $(x, \dot{x})$ i możemy zapisać:

$$\begin{aligned} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} &= \ln \left[\sum_{x, \dot{x}} \exp \left(-\frac{m}{2kT} (\dot{x}^2 + \nu^2 x^2) \right) \right] \\ &= \ln \left[Y^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{m}{2kT} (\dot{x}^2 + \nu^2 x^2) \right) dx d\dot{x} \right] = \ln \left(Y^{1/3} \frac{2\pi kT}{m\nu} \right) \end{aligned}$$

i $\varepsilon = kT$. Sumowanie po $(x, \dot{x})$ zostało tutaj zamienione na całkowanie na podstawie zastosowanego wcześniej współczynnika miary Y . Ponieważ czynnik ten nie wpływa na wynik, konwersję z sumy na całkę można uznać za pomocnicze narzędzie matematyczne.

Prawdą jest, że w przypadku oscylatora harmonicznego masa m ma ładunek e co powoduje tłumienie promieniowania, ale nie stanowiło to żadnej trudności dla czołowych naukowców w tej dziedzinie. Właściwie już w 1895 roku Planck napisał długi artykuł, w którym wykazał, że równanie ruchu jednowymiarowego oscylatora o masie m , ładunku e i częstotliwości własnej ν w polu elektrycznym $E(t)$, dla słabego tłumienia jest dane zależnością:

$$\ddot{x} + \frac{8\pi^2 e^2}{3mc^3} \nu^2 \dot{x} + 4\pi^2 \nu^2 x = \frac{e}{m} E(t)$$

$E(t)$ jest silnie i nieregularnie zmieniającą się funkcją we wnętrzu, ale tylko składnik Fouriera będzie w znacznym stopniu oddziaływał z oscylatorem, który ma swoją częstotliwość własną ν . Niech gęstość energii zawarta w tym składniku wynosi $\frac{1}{2} \varepsilon_0 E_\nu^2$, co odpowiada 1/6 gęstości energii spektralnej e_ν promieniowania wewnętrznego, ponieważ składowe y i z pola elektrycznego również przyczyniają się do gęstości energii, podobnie jak składowe pola magnetycznego, wnosząc równe udziały. Okazuje się więc, z rozwiązania równania ruchu, że średnia energia kinetyczna i potencjalna ε oscylatora jest związana z gęstością energii promieniowania e_ν , czyli gęstością strumienia energii $J_\nu = \frac{c}{4} e_\nu$, zależnością:

$$J_\nu = \frac{c}{4} \frac{8\pi^2 \nu^2}{c^3} \varepsilon.$$

Dlatego wszystko, co John William Strutt (1842–1919), lord Rayleigh od 1873 r., musiał zrobić to wstawić średnią energię ε oscylatora aby otrzymać $J_\nu(\nu, T)$ czyli gęstość strumienia energii spektralnej promieniowania ciała doskonale czarnego. Zgodnie z wiedzą Rayleigha ta średnia energia wynosi kT , a zatem:

$$J_\nu = \frac{c}{4} \frac{8\pi^2 \nu^2}{c^3} kT$$

Wzór dobrze pasuje do obserwowanej krzywej dla małych częstotliwości, ale jest katastrofą dla dużych częstości. Po pierwsze wyrażenie nie jest nawet całkowalne, a poza tym rośnie monotonicznie. Okoliczności te stały się znane jako katastrofa w nadfiolecie, ponieważ wysokie częstotliwości, poza fioletem w widmie widzialnym, były rzeczywiście bardzo źle odwzorowywane przez podaną zależność. Oczywiście, aby uzgodnić teorię z eksperymentem oscylatory o wysokich częstotliwościach własnych ν muszą mieć mniejszy udział w rozkładzie energii niż wynika to z klasycznego modelu energii, $\varepsilon = kT$. Udział ten musi zależeć od wartości częstotliwości własnej i maleć wraz z nią. Planck zadał pytanie: Jaki udział mają oscylatory? Odpowiedź Plancka na to pytanie, i wszystko co się z nią wiąże, w końcu nazwano mechaniką kwantową.

Katastrofa w nadfiolecie promieniowania wewnętrznego zwiastowała upadek klasycznej fizyki. Zaczęło się w 1900 roku od artykułu Plancka: „*Zur Theorie des Gesetzes zur Energieverteilung im Normalspektrum*”. Jak na ironię nikt w tamtym czasie nie zauważył pełnego znaczenia tego co miało swój początek, a już na pewno nie sam Planck.

Rozkład Plancka

Rewolucja rozpoczęła się od projektu interpolacji między formułą Wiena i Rayleigha-Jeansa, które opisywały odpowiednio wysokie i niskie częstotliwości promieniowania. Wykonując dość proste przekształcenia uzyskuje się następującą formułę:

$$J_\nu(\nu, T) = \frac{c}{4} \frac{8\pi^2 \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Jest to wzór na promieniowanie ciała doskonale czarnego podany przez Plancka. Planck wyprowadził tę zależność, dość okreśną drogą, w sposób następujący. Opierając się na termodynamice zastąpił $1/T$ we wzorach Rayleigha-Jeansa i Wiena przez $\frac{\partial s_\nu}{\partial e_\nu}$ używając zależności Gibbsa dla wyrażenia gęstości entropii spektralnej s_ν . W ten sposób uzyskał zależność:

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial e_\nu} = -\frac{8\pi\nu^2 k}{c^3} \frac{1}{e_\nu} ; \frac{\partial s_\nu}{\partial e_\nu} = -\frac{k}{h\nu} \ln \frac{e_\nu}{\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}}$$

Różniczkowanie względem e_ν daje:

$$\frac{\partial^2 s_\nu}{\partial^2 e_\nu} = -\frac{8\pi\nu^2 k}{c^3} \frac{1}{e_\nu^2} ; \frac{\partial^2 s_\nu}{\partial^2 e_\nu} = -\frac{k}{h\nu} \frac{1}{e_\nu}$$

Z tych dwóch wyrażeń Planck otrzymał równanie:

$$\frac{\partial^2 s_\nu}{\partial^2 e_\nu} = -\frac{k}{h\nu} \frac{1}{e_\nu + \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}},$$

które po scałkowaniu, ustalając warunki brzegowe $e_\nu \rightarrow \infty$ dla $T \rightarrow \infty$, daje $1/T$ dla lewej strony równania:

$$\frac{1}{T} = -\frac{k}{h\nu} \ln \frac{\frac{c^3}{8\pi h\nu^3} e_\nu}{1 + \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} e_\nu}$$

Rozwiązując to równanie względem e_ν otrzymuje się rozkład Plancka.

Wartość h można wyznaczyć dopasowując funkcję do obserwowanych krzywych. Zatem h okazuje się równe $6,55 \cdot 10^{-34}$ J·s, i nosi nazwę kwantu działania ze względu na wymiar, chociaż częściej nazywa się je stałą Plancka.

Kwanty energii

Z powyższych rozważań wnioskujemy, że średnia energia oscylatora ε musi być równa:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)$$

Porównując to z ogólnym równaniem na ε wyrażonym przez czynnik Boltzmanna, czyli:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \right)$$

otrzymujemy:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}$$

Równanie przedstawia sumę nieskończonego szeregu geometrycznego pod warunkiem, że $\varepsilon_n = nh\nu$. Należy więc wyciągnąć wniosek, że oscylator nie jest w stanie pomieścić wszystkich energii, a jedynie równooddalone energie o wartościach $0, h\nu, 2h\nu, \dots$. Oscylator może absorbować, i emitować, tylko kwanty energii o wielkości $h\nu$ i, jeśli jego częstotliwość własna rośnie, kwanty te stają się coraz większe. W przypadku dużych częstotliwości

własnych kwanty są tak duże, że ruch termiczny cząstek ściany wnęki nie może ich dostarczyć. Dlatego oscylatory wysokiej częstotliwości są nieaktywne pozostając w spoczynku. Tak w początkowej fazie wyglądała idea kwantowania energii. Z tego powodu spektralna gęstość energii ε_ν promieniowania koncentruje się w obszarze stosunkowo niskich częstotliwości. Jednak wraz ze wzrostem temperatury zakres dostępnych częstotliwości staje się większy, a obszar poniżej $\varepsilon_\nu(\nu, T)$ przesuwa się w prawo, jak to obserwowano i zostało wyrażone prawem Wiena. Taki był, formalnie i z perspektywy czasu, dość prosty argument za pomocą którego Planck wprowadził koncepcję skwantowanych poziomów energii oscylatora. Oczywiście argument ten był całkowicie sprzeczny z klasycznym myśleniem. Dlatego fizycy, przede wszystkim sam Planck, podejrzewali, że cała ta sprawa może być kawałkiem matematycznej żonglerki bez żadnego związku z czymkolwiek realnym w naturze. Sam Planck przez lata walczył aby znaleźć sposób na obejście swojego własnego odkrycia.

W pewnym momencie Planck wpadł na pomysł, że być może emisja promieniowania z oscylatora rzeczywiście odbywa się w krokach wielkości $h\nu$, ale absorpcja jest ciągła. Zgodnie z nową hipotezą oscylator miał akumulować pochłonięte promieniowanie, między dwoma krokami, tak aby średnio znajdował się w połowie drogi między $n h\nu$ a $(n + 1)h\nu$. Doprowadziło to Plancka do alternatywnego równania wartości oczekiwanej ε , a mianowicie:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{\varepsilon_n}{kT}} - 1}$$

W efekcie oscylator musiał mieć poziomy energii $\varepsilon_n = (n + 1/2)h\nu$, zamiast $\varepsilon_n = nh\nu$, tak aby nigdy nie był całkowicie pozbawiony energii; nawet dla $T = 0$ musiała istnieć energia punktu zerowego.

To równanie, i koncepcja energii punktu zerowego, zostało później potwierdzone przez właściwą mechanikę kwantową, opartą na równaniu Schrödingera, chociaż ciągła absorpcja nigdy nie była traktowana poważnie. Obecnie przyjmuje się, że energia punktu zerowego jest odbiciem relacji nieokreśloności Heisenberga zastosowanej do oscylatora.

Efekt fotoelektryczny i kwanty światła

Heinrich Hertz zauważył, że światło padające na metale stymuluje emisję elektronów. Stało się to znane jako efekt fotoelektryczny. Philipp Eduard Anton von Lenard (1862–1947) systematycznie badał ten efekt w 1902 r. stwierdzając, że energia emitowanych elektronów nie zależy od natężenia padającego światła. Jaśniejsze światło po prostu wytwarza więcej elektronów, a nie bardziej energetycznych. Natomiast światło o wyższej częstotliwości

tworzy bardziej energetyczne elektrony. Zjawisko to nie miało wyjaśnienia dopóki Einstein nie zastosował do niego modelu kwantów energii Plancka.

Einstein argumentował, że gdyby oscylator mógł wymieniać tylko kwanty energii $h\nu$ z otaczającym polem promieniowania, to samo emitowane promieniowanie powinno również być skwantowane. Te porcje energii zaczęto nazywać kwantami światła i uznano, że można je traktować jako cząsteczki światła o energii $h\nu$. Jeśli taki kwant światła trafi w elektron związany z metalem o energii mniejszej niż $h\nu$, światło może wybić elektron z metalu. Im wyższa częstotliwość światła tym wyższą posiada energię, i tym szybciej porusza się wybity elektron. Z drugiej strony jeśli kwant światła, o niskiej częstotliwości, ma energię mniejszą niż energia wiązania elektronu z metalem, to emisja elektronów nie następuje. Stwierdzono, że częstotliwość progowa, w momencie rozpoczęcia emisji, jest charakterystyczną właściwością metalu. To wszystko jest dość proste, poza tym, że trzeba zaakceptować ideę kwantów światła. Ponieważ pomysł opierał się na teorii kwantów energii Plancka sukces jaki odniosło wyjaśnienie efektu fotoelektrycznego był pierwszym potwierdzeniem teorii kwantowej. Za wyjaśnienie efektu fotoelektrycznego Einstein otrzymał nagrodę Nobla w 1921 roku. Jednak wśród naukowców, którzy pozostawali sceptyczni wobec teorii kwantów był Planck.

Jakkolwiek proste może być wyjaśnienie efektu fotoelektrycznego miało ono daleko idące konsekwencje dla filozofii przyrody. W istocie Einstein w ten sposób wyeliminował eter, jako zbędny dla przenoszenia światła, zakładając, że światło przemieszcza się w kwantach, a zatem ma właściwości podobne do cząstek, a nie jest jedynie falą, która wymaga pewnego materiału [eteru] do pokonywania przestrzeni. Przestrzeń, w której spoczywał eter również została usunięta z fizyki.

Promieniowanie i atomy

Czas mijał i koncepcja Plancka dotycząca kwantów energii hipotetycznych oscylatorów w ścianach wnęki trafiła do atomu. Niels Henrik David Bohr (1885–1962) skonstruował model atomu, w 1913 r., którego podstawową cechą są skwantowane poziomy energii dla elektronów w polu elektrycznym jądra. Model ten, z niewielkimi modyfikacjami, dominował przez długie lata i jest obecnie nauczany w szkołach podstawowych. W ten sposób stało się możliwe myślenie o atomach pozostających w równowadze z polem promieniowania, a Einstein był pierwszym, który rozwinął ten pomysł.. Wprowadził on nową koncepcję emisji wymuszonej i wyprowadził wzór promieniowania Plancka. Wyprowadzenie jest na tyle proste, że możemy ją tu powtórzyć w zrozumiałej formie.

Interesuje nas promieniowanie o częstotliwości ν i spektralnej gęstości energii $e_\nu(\nu, T)$. Jeśli częstotliwość jest równa $h\nu = \varepsilon_n - \varepsilon_m$ to promieniowanie może być emitowane i absorbowane w momencie gdy elektron porusza się między poziomami z ε_n i ε_m . Prawdopodobieństwa emisji i absorpcji wynoszą odpowiednio:

$$p_{n \rightarrow m} = A + B e_\nu(\nu, T) \text{ i } p_{m \rightarrow n} = C e_\nu(\nu, T)$$

Dwie z trzech wielkości, A i C, reprezentują spontaniczną emisję i absorpcję i nie ma w nich nic dziwnego. Natomiast trzeci czynnik, B, reprezentuje to, co Einstein nazwał emisją indukowaną lub wymuszoną. Rozpatrzenie tego czynnika prowadzi do rozkładu Plancka. Prawdopodobieństwa znalezienia atomów o energiach ε_n i ε_m jest proporcjonalne do czynników Boltzmanna $\exp(-\varepsilon_n/kT)$ i $\exp(-\varepsilon_m/kT)$. Dlatego oczekiwane wartości absorpcji i emisji wynoszą:

$$(A + B e_\nu(\nu, T)) \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \text{ i } C e_\nu(\nu, T) \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

W stanie równowagi oba wyrażenia muszą być równe aby równowagowa gęstość spektralna energii miała postać:

$$e_\nu(\nu, T) = \frac{A}{C} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{B}{C}}$$

Ponieważ należy oczekiwać, że $e_\nu(\nu, \infty)$ jest nieskończone to B musi być równe C, a dla małych wartości ν wzór Raleigha-Jeansa jest spełniony, można zatem określić stosunek A/C otrzymując:

$$e_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

co jest rozkładem Plancka.

Natomiast emisja indukowana, czy też wymuszona, postulowana przez Einsteina, jest procesem emisji fotonów przez materię w wyniku oddziaływania z fotonem inicjującym. Warunkiem jej zaistnienia jest równość energii fotonu z energią wzbudzenia atomu. Foton inicjujący proces nie jest pochłaniany przez materię, a jedynie wyzwala proces. W artykule Einsteina z 1917 roku znajduje się niejednoznaczna dyskusja na temat wymiany pędu między materią a promieniowaniem oraz odrzucie, o wielkości $h\nu/c$, jakiego doznaje atom emitujący kwant światła $h\nu$. Niejasność tego artykułu przejawia się w dziwnej niechęci Einsteina do przypisania kwantowi światła poruszającemu się w kierunku $\mathbf{n}$ pędu równego $\frac{h\nu}{c} \mathbf{n}$.

Arthur Holly Compton (1892–1962) udowodnił to wyrażenie dla pędu bezpośrednio obserwując zderzenia kwantów światła z elektronami, w których zasada zachowania pędu i energii musiała zostać zachowana. Obserwowany efekt Comptona rozstrzygnął sprawę. Tak więc kwant światła miał teraz energię i pęd i można go było uznać za cząstkę. Compton zaproponował nazwę foton, która została ogólnie przyjęta.

Einstein, chociaż był blisko, przeoczył możliwość wyjaśnienia procesu przekazania energii w wymuszonej emisji, która powoduje wzmocnienie energii inicjującej emisję fotonu przez kwant światła poruszający się w tym samym kierunku. Fakt ten został później, w latach dwudziestych i trzydziestych XX wieku, rozpoznany i uwzględniony przy opisie gazu fotonowego przez astrofizyków. Nawet w późniejszym okresie ani Einstein ani inni nie wrócili do tego zagadnienia nie dostrzegając potencjalnej możliwości zastosowania tego zjawiska do tworzenia spójnego, jednokierunkowego i monochromatycznego światła. Proces, którego teoretyczne opracowanie było znane, pozostawał niewykorzystany przez następne 50 lat, zanim nie został użyty, w latach sześćdziesiątych XX wieku, do skonstruowania wzmacniacza, który stał się znany pod akronimem maser (microwave amplifier by stimulated emission of radiation). Wkrótce to samo zjawisko zastosowano w laserze.

Wyprowadzenie wzoru Plancka przez Einsteina było powszechnie akceptowane. Bose komentując nazywa go niezwykle eleganckim wyprowadzeniem. Jednak Bose miał pewne zastrzeżenia zasadniczo oparte na fakcie, że ostateczny wynik Einsteina musi odnosić się do czysto klasycznej formuły Rayleigha-Jeansa. Chcąc uniknąć tego ograniczenia opracowuje własne wyprowadzenie wzoru Plancka. Bose był pierwszym, który poważnie potraktował komórki przestrzeni fazowej. Przypomnijmy, że Boltzmann wcześniej wprowadził komórki jako najmniejsze elementy, które mogą pomieścić punkt (x,c) lub (x,p) ; Boltzmann rozważał to jako artefakt konceptualny wprowadzony dla wygody matematycznej i nie musiał zajmować się rozmiarami komórki, ponieważ ta wielkość nie występowała w jego ostatecznych wynikach. Dla Bose'go rozmiar komórki musiał być równy h^3 jeśli chciał otrzymać rozkład Plancka. Również Bose wprowadził nowy sposób charakteryzowania rozkładu kwantów światła i zliczania liczby możliwych realizacji.

Niech V będzie objętością jednorodnie wypełnioną fotonami N_ν o częstotliwościach od ν do $\nu + d\nu$. W związku z tym energia spektralna wynosi $E_\nu = N_\nu h\nu$. Fotony zajmują sferyczną przestrzeń o objętości $V 4\pi \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \frac{h d\nu}{c}$ w przestrzeni fazowej rozpiętej przez współrzędne przestrzenne i pędu. W przestrzeni fazowej znajdują się komórki o rozmiarze h^3 , które mogą pomieścić tylko dwa fotony, po jednym dla dwóch możliwych polaryzacji. Dlatego w całym

kulistym fragmencie znajduje się $A_v = V 4\pi \frac{v^2}{c^2} dv$ komórek. Bose przedstawił pomysł, że rozkład fotonów charakteryzuje się wartością p_r^v , czyli liczbą komórek zajmowanych przez r fotonów w zakresie dv . Dlatego ich entropia spektralna jest równa:

$$S_v k \ln W_v \text{ gdzie } W_v = \frac{A_v!}{\prod_{r=0}^{\infty} p_r^v!}$$

Maksymalizując tę zależność przy ustalonych $A_v = \sum_r p_r^v$ i $N_v = \sum_r r p_r^v$ otrzymujemy:

$$S_v = -k \left(\ln \frac{N_v}{A_v} - \left(1 + \frac{A_v}{N_v} \right) \ln \left(1 + \frac{A_v}{N_v} \right) \right) N_v$$

Określając $N_v = E_v / h\nu$ otrzymujemy:

$$\frac{\partial S_v}{\partial E_v} = \frac{1}{T} = -\frac{k}{h\nu} \ln \frac{\frac{N_v}{A_v}}{1 + \frac{N_v}{A_v}}, \text{ a zatem } N_v = \frac{A_v}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

a podstawiając wartości dla A_v i $E_v = e_v(v, T)$ mamy:

$$e_v(v, T) = 8\pi \frac{v^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

co jest rozkładem Plancka, ale wyprowadzonym bez odniesienia do klasycznych formuł i danych empirycznych.

Gaz fotonowy

Gdy fotony można uznać za cząstki obdarzone pędem i energią można zapisać równanie transportu gazu fotonowego. Niech $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}$ będzie gęstością liczbową fotonów o pędzie pomiędzy $\mathbf{p} = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n}$ a $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$. Ponieważ wszystkie fotony mają prędkość c , funkcja gęstości spełnia równanie transportu fotonów:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c n_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = S(f)$$

które reprezentuje równanie równowagi dla liczby fotonów z określonym $\mathbf{x}$ i t oraz z pędem $\mathbf{p}$. Równanie przypomina równanie Boltzmanna z tym wyjątkiem, że prawa strona, która przedstawia gęstość źródła fotonów, nie jest jeszcze określona. Ponieważ fotony nie oddziałują między sobą prawa strona wynika wyłącznie z interakcji fotonów z materią. $S(f)$ ma wartość zero gdy promieniowanie pozostaje w równowadze z materią. Mnożenie równania transportu fotonów przez ogólną funkcję $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ i całkowanie prowadzi do równania transportu radiacyjnego (transfer energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego):

$$\frac{\partial \int \varphi f d\mathbf{p}}{\partial t} + \frac{\partial \int \varphi c n_k f d\mathbf{p}}{\partial x_k} = \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} - c n_k \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \right) f d\mathbf{p} + \int \varphi S(f) d\mathbf{p}$$

Prawa strona równania przedstawia gęstość powstawania fotonów. $1/y$ jest objętością komórki w przestrzeni $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ i jest równe h^3 według Bosego. Przyjmując $\varphi = 1$, $p_j = \frac{h\nu}{c} n_j$, $cp = h\nu$, i $-k \left(\ln \frac{f}{y} - \frac{y}{f} \left(1 + \frac{f}{y} \right) \ln \left(1 + \frac{f}{y} \right) \right)$ (oznaczone symbolem $[*]$) otrzymujemy równania opisujące równowagi dla liczby fotonów oraz momentu pędu, energią i entropią z gęstościami, strumieniem i gęstością źródła.

	Gęstość	Strumień	Gęstość źródła
Liczba fotonów	$n = \int f d\mathbf{p}$	$\int c n_k f d\mathbf{p}$	$\int S d\mathbf{p}$
Moment pędu	$P_j = \int \frac{h\nu}{c} n_j f d\mathbf{p}$	$P_{jk} = \int h\nu n_j n_k f d\mathbf{p}$	$\int \frac{h\nu}{c} n_j S d\mathbf{p}$
Energia	$e = \int h\nu f d\mathbf{p}$	$J_k = \int h\nu c n_k f d\mathbf{p}$	$\int h\nu S d\mathbf{p}$
Entropia	$h = \int [*] f d\mathbf{p}$	$\varphi_k = \int [*] c n_k f d\mathbf{p}$	$\int k \ln \left(1 + \frac{y}{f} \right) S d\mathbf{p}$

Równania dla entropii odpowiadają gazowi Bosego, którego prototypem jest gaz fotonowy. W równowadze entropia musi posiadać maksimum, co zapewnia funkcja gęstości wyrażona zależnością:

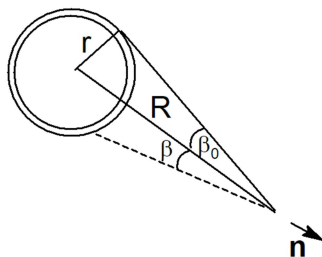
$$f_{equ}(p, T) = \frac{y}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

gdzie T jest temperaturą materii, z którą promieniowanie pozostaje w równowadze. Funkcja gęstości równowagowej jest jednorodnym i izotropowym rozkładem Plancka. Podstawiając f_{equ} do powyższych wzorów otrzymujemy poniższe zależności.

Wartości równowagowe pól promieniowania $a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^3} = 7,8 \cdot 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{K}^4$; $\zeta(3) = 1,202$

	Gęstość	Strumień	Gęstość źródła
Liczba fotonów	$\frac{15\zeta(3)}{\pi^4} \frac{a}{k} T^3$	0	0
Moment pędu	0	$\frac{1}{3} a T^4 \delta_{ij}$	0
Energia	$a T^4$	0	0
Entropia	$\frac{4}{3} a T^3$	0	0

Interesujące jest zagadnienie promieniowania wychodzącego z kulistego źródła S w pustą przestrzeń, tak jak pokazano to na schemacie.



Wewnątrz źródła przyjmujemy, że promieniowanie jest w równowadze, a temperatura wynosi T_s . Dlatego w punkcie poza źródłem funkcja gęstości jest określona wzorem:

$$f_{equ}(\mathbf{x}, t, \mathbf{p}) = \begin{cases} f_{equ}(v, T_s) & \text{dla } 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad 0 \leq \beta \leq \beta_0 = \arcsin \frac{r}{R} \\ 0 & \text{w innych przypadkach} \end{cases}$$

Rozkład jest niejednorodny i anizotropowy, a zatem jest rozkładem nierównowagowym, chociaż w obrębie stożka o kącie β_0 jest to rozkład Plancka odpowiedni dla temperatury T_s . Obliczone wielkości termodynamiczne promieniowania sferycznego źródła zostały zebrane w poniższej tabeli.

	Gęstość	Strumień	Gęstość źródła
Liczba fotonów	$n = \frac{1}{2} \frac{a}{k} \frac{15\zeta(3)}{\pi^4} T_s^3 \left(2 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right)$	$\frac{c}{4} \frac{a}{k} \frac{15\zeta(3)}{\pi^4} T_s^3 \frac{r^2}{R^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	0
Moment pędu	$P_j = \frac{1}{4c} a T_s^4 \frac{r^2}{R^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$P_{jk} = \frac{1}{4c} a T_s^4 \cdot$ $\begin{bmatrix} \frac{1}{6} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}^3 - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} + \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{6} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}^3 - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} + \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}^3 - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} + \frac{1}{3} \end{bmatrix}$	0
Energia	$e = \frac{1}{2} a T_s^4 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right)$	$J_k = \frac{c}{4} a T_s^4 \frac{r^2}{R^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	0
Entropia	$h = \frac{1}{2} a \frac{4}{3} T_s^3 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right)$	$\varphi_k = \frac{c}{4} a \frac{4}{3} T_s^3 \frac{r^2}{R^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	0

$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^3} = 7,8 \cdot 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{K}^4$$

Wzory z powyższej tabeli umożliwiają proste obliczenia temperatur Słońca i planet. Słońce ma promień $r_{\odot} = 0,7 \cdot 10^9$ m i znajduje się w odległości $R_E = 150 \cdot 10^9$ m od Ziemi. Z pomiarów wiemy też, że gęstość strumienia energii docierającej do Ziemi ze Słońca wynosi 1341 W/m^2 , jest to tzw. stała słoneczna. Zatem mamy:

$$\frac{c}{4} a T_{\odot}^4 \frac{r_{\odot}^2}{R_E^2} = 1341 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

Z tej zależności można obliczyć temperaturę powierzchni Słońca, która wynosi $T_{\odot} = 5700 \text{ K}$.

Jeżeli r_p jest promieniem planety w odległości R_p od Słońca to temperatura planety T_p jest dana zależnością $\frac{c}{4} a T_{\odot}^4 \frac{r_{\odot}^2}{R_p^2} \pi r_p^2 = \frac{c}{4} a T_p^4 4 \pi r_p^2$ ponieważ pochłania promieniowanie słoneczne skupione na okręgu πr_p^2 , a emituje na całej powierzchni $4 \pi r_p^2$. Ponieważ znamy odległości R_p wszystkich planet w układzie słonecznym możemy obliczyć ich temperatury. Uzyskane wartości są jednak zaniżone co wynika z faktu, że w obliczeniach pominięto wszelkiego rodzaju efekty wtórne, np. albedo czy współczynnik odbicia i zachmurzenie.

Rozpatrzmy docierające i emitowane strumienie entropii związane z promieniowaniem słonecznym. Gęstość strumienia entropii docierającego ze Słońca na Ziemię wyraża się wzorem:

$$\varphi_{\downarrow} = \frac{c}{4} a \frac{4}{3} T_{\odot}^3 \frac{r_{\odot}^2}{R^2} = 0,30 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

z drugiej strony ciało o temperaturze 298 K emituje entropię w tempie:

$$\varphi_{\uparrow} = \frac{c}{4} a \frac{4}{3} T_s^3 = 2,00 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

Zatem pomiędzy absorpcją i emisją następuje wytwarzanie entropii. Bardziej szczegółowe badanie tego zjawiska zostało przedstawione przez Wolfa Weissa w artykule dotyczącym źródeł entropii atmosfery ziemskiej. (W. Weiss: „*The balance of entropy on earth.*” *Thermodynamics and Continuum Mechanics*, 8, 1996) Weiss rozważa źródła entropii promieniowania i materii w czarnej kamiennej płycie wystawionej na działanie słońca. W takim przypadku źródła można obliczyć z bilansu wpływów i odpływów entropii i energii, i okazuje się, że rozpraszanie promieniowania ma największy udział w wytwarzaniu entropii; znacznie większe niż rozproszenie materii. Można wysnuć wniosek, że entropowe źródło materii jest ujemne jeśli tylko towarzyszy mu rozpraszanie promieniowania.

Rozważmy rozpraszające i radiacyjne źródła entropii. Weźmy pod uwagę czarną płytę kamienną o grubości $L = 0,1 \text{ m}$ wystawioną na promieniowanie słoneczne prostopadłe do powierzchni płyty. Płyta pochłania promieniowanie w cienkiej warstwie powierzchniowej o temperaturze T_1 . Ta warstwa oddaje część zaabsorbowanej energii a reszta jest przenoszona

przez płytę w procesie przewodzenia ciepła. Po ciemnej stronie, osłoniętej od słońca, płyta emituje promieniowanie zgodnie ze swoją temperaturą T_2 i zgodnie z prawem Stefana-Boltzmanna. Emitowane promieniowanie po zaciemnionej stronie również pochodzi z cienkiej warstwy powierzchniowej. Przyjrzyjmy się warunkom stacjonarnym. Strumień ciepła podlega prawu Fouriera tak, że mamy:

$$q = -\kappa \frac{T_1 - T_2}{L} \quad \text{ i } \quad T(x) = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} x \quad (0 \leq x \leq L)$$

Chcąc określić T_1 i T_2 musimy zrównoważyć dopływy i wypływy w całej płycie oraz w warstwie powierzchniowej po ciemnej stronie co prowadzi do:

$$Q_{\square} - \frac{c}{4} a T_1^4 = \frac{c}{4} a T_2^4 \quad \text{ i } \quad \frac{c}{4} a T_2^4 = \kappa \frac{T_1 - T_2}{L}$$

Dla $\kappa = 0,74 \text{ W/mK}$, co jest odpowiednią wartością dla kamienia, i $Q_{\square} = 1342 \text{ W/m}^2$, czyli stałej słonecznej, jedynymi rozwiązaniami są $T_1 = 355\text{K}$ i $T_2 = 296\text{K}$.

Powierzchnia gęstości źródeł entropii ma w zasadzie cztery wyrazy, które oznaczamy przez:

$\sum_{\pi}$ - określa interakcję foton-foton. Tutaj nie występuje.

$\sum_{rm}$ - źródło radiacyjnej entropii materii.

$\sum_{mr}$ - źródło entropii materiału w wyniku promieniowania.

$\sum_{mm}$ - rozpraszające źródło entropii ze względu na przewodzenie ciepła.

$\sum_{rm}$ można obliczyć jako równowagę wpływów i wypływów entropii promienistej:

$$\sum_{rm} = -\frac{c}{4} a \frac{4}{3} T_{\odot}^3 \frac{r_{\odot}^2}{R_E^2} + \frac{c}{4} a \frac{4}{3} T_1^3 + \frac{c}{4} a \frac{4}{3} T_2^3 = 5,032 \frac{W}{m^2 K}$$

$\sum_{mr}$ można obliczyć zgodnie ze wzorem Claussiusa jako $\frac{\dot{Q}}{T}$, czyli ciepło zaabsorbowane lub wypromieniowane podzielone przez daną temperaturę:

$$\sum_{mr} = \frac{1}{T_1} \left(Q_{\odot} - \frac{c}{4} a T_1^4 \right) - \frac{1}{T_2} \frac{c}{4} a T_2^4 = -0,243 \frac{W}{m^2 K}$$

Ponieważ $\sum_{mm} + \sum_{mr}$ musi dawać zero gdyż poza kamienną płytą nie występuje materialne źródło entropii, otrzymujemy:

$$\sum_{mr} = 0,243 \frac{W}{m^2 K}$$

Dochodzimy do wniosku, że entropia wytwarzana przez przewodzenie ciepła jest równoważona przez zmniejszenie entropii materii w wyniku pochłaniania i emisji promieniowania. Widzimy również, że radiacyjne źródło entropii jest około 20 razy większe niż źródło związane z rozpraszaniem. Wydaje się, że dominującym mechanizmem wytwarzania entropii w płycie jest absorpcja, emisja i rozpraszanie promieniowania.

Równowaga konwekcyjna

W XIX wieku jedynym prawdopodobnym źródłem energii słonecznej był proces kurczenia się gwiazd pod wpływem ich przyciągania grawitacyjnego, jak pierwotnie przewidział Helmholtz. Zgodnie z hipotezą zapadania się nagrzewanie występuje w całej objętości gwiazdy, podczas gdy chłodzenie promieniowaniem zachodzi tylko blisko powierzchni. Dlatego sensowne jest myślenie o gwiazdzie jako gorącej w środku i chłodnej, względnie chłodnej, blisko jej powierzchni. Wiadomo było, że przewodzenie ciepła nie może odpowiadać za przenoszenie ciepła z wewnętrznych obszarów gwiazdy na powierzchnię ponieważ przewodnictwo cieplne jest o wiele za małe. Z drugiej strony nie rozpoznano wówczas ważnej roli promieniowania wewnątrz gwiazdy. Dlatego transfer musiał odbywać się przez konwekcję. Przyjrzyjmy się temu zagadnieniu.

Sytuacja ciepła na dole i chłodu na górze jest zbliżona do stanu naszej atmosfery w letni dzień kiedy słońce ogrzewa ziemię rano, a ziemia ogrzewa znajdującą się obok warstwę powietrza, która w ten sposób staje się cieplejsza niż powietrze u góry, i lżejsze niż powinno być w równowadze. Jeśli ten stan ulegnie nieznacznemu zaburzeniu powstaje konwekcja termiczna, czyli pionowe wznoszenie się ciepłego powietrza. Ponieważ wznoszące się powietrze wchodzi do strefy o niższym ciśnieniu, rozszerza się, a ponieważ przewodzenie ciepła jest znikome, chłodzi się adiabatycznie. W ciągu kilku godzin powietrze osiąga równowagę konwekcyjną. W tej równowadze ciśnienie P i gęstość ρ w niższych warstwach, aż do wysokości ruchów konwekcyjnych, są zgodne z adiabatycznym równaniem stanu:

$$P = \kappa \rho^\gamma$$

Entropia w równowadze konwekcyjnej jest jednorodna; γ stosunkiem ciepła właściwego równym $7/5$ w powietrzu, a temperatura powietrza spada o 1K na każde 100 metrów wysokości. W atmosferze konwekcja ustaje w nocy i wtedy następuje złamanie równowagi konwekcyjnej. W gwiazdzie oczywiście nie ma nocy i dlatego można przypuszczać, że konwekcja będzie trwać do momentu aż cała gwiazda znajdzie się w równowadze konwekcyjnej z $\frac{dP}{dr} = -G\rho \frac{M_r}{r^2}$ – stan równowagi mechanicznej lub równowaga pędu, i $P = \frac{P_c}{\rho_c^\gamma} \rho^\gamma$ opisującą relację (ciśnienie, gęstość). Indeks c odnosi się do środka gwiazdy, a M_r to masa wewnątrz kuli o promieniu r .

Takie podejście nie mogło zostać zaakceptowane przez wszystkich ponieważ adiabatyczne równanie stanu odnosi się do gazów doskonałych, a słońce ma średnią gęstość $1,4 \text{ g/cm}^3$, większą od gęstości wody, i tysiąc razy gęstsza od powietrza. Czy ta materia

mogłaby zachowywać się jak gaz doskonały? Cóż, przynajmniej w przybliżeniu, ale fizycy w XIX wieku, nie posiadając wiedzy o budowie atomu, nie mogli rozważać tego problemu w inny sposób. Zamiast tego przystąpili do obliczenia energii potencjalnej kuli gazowej o promieniu R i masie M_r .

Energia potencjalna kulistej masy jest równa:

$$E_{pot} = -\frac{1}{2}G \frac{M_R^2}{R} - \frac{1}{2}G \int_0^R \frac{M_r^2}{r^2} dr$$

gdzie drugi człon zależy od rozkładu masy w gwiazdzie. Równanie to można zapisać, w odniesieniu do E_{pot} , dla gwiazdy w równowadze konwekcyjnej za pomocą następującego ciągu równań obejmujących całki częściowe, i wielokrotne użycie warunku równowagi mechanicznej, adiabatycznego równania stanu i zależności $dM_r = \rho 4\pi r^2 dr$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}G \int_0^R \frac{M_r^2}{r^2} dr &= -\frac{1}{2} \int_0^R M_r \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dr} dr = -\frac{1}{2} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \int_0^R M_r \frac{dP}{dr} dr = \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \int_0^{M_R} \frac{P}{\rho} dM_r \\ &= \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\gamma - 1} 4\pi \int_0^R P r^2 dr = -\frac{1}{6} \frac{\gamma}{\gamma - 1} 4\pi \int_0^R r^3 \frac{dP}{dr} dr \\ &= \frac{1}{6} \frac{\gamma}{\gamma - 1} G \int_0^{M_R} \frac{M_r}{r} dM_r = -\frac{1}{6} \frac{\gamma}{\gamma - 1} E_{pot} \end{aligned}$$

Podstawiając tę zależność do wzoru na energię potencjalną otrzymujemy ostatecznie:

$$E_{pot} = -\frac{3(\gamma - 1)}{5\gamma - 6} G \frac{M_R}{R^2}$$

Pionierem równowagi konwekcyjnej był W. Thomson (Lord Kelvin), który opracował ten pomysł i zaproponował zastosowanie go do atmosfery ziemi i Słońca. Píše: „Istotą równowagi konwekcyjnej jest to, że gęstość i temperatura są tak rozłożone w całej masie płynu, że powierzchnie o równej gęstości i jednakowej temperaturze pozostają niezmienione, gdy powstają prądy wytwarzane przez jakikolwiek zakłócający wpływ na tyle łagodny, że zmiany ciśnienia wywołane bezwładnością można pominąć.”

A jeśli chodzi o gwiazdy, to: „... Naturalne mieszanie powstające, w dużej masie płynu, takiej jak na Słońcu, poprzez chłodzenie powierzchni, musi, jak sądzę, zachodzić w warunkach bliskich równowadze konwekcyjnej w całej masie.”

J. Homer Lane dokładnie zbadał problem. Długi tytuł jego artykułu ujawnia główne założenie, zgodnie z którym materię gwiazdową należy uważać za gaz idealny: „On the theoretical temperature of the sun under the hypothesis of a gaseous mass maintaining its

volume by its internal energy and depending on the laws of gases known to terrestrial experiment.” Lane uzyskał dość proste, aczkolwiek nieliniowe, równania różniczkowe drugiego rzędu dla $P(r)$ lub $\rho(r)$ czy też $\frac{P(r)}{\rho(r)}$, różniczkując równowagowe układy pędów w równowadze konwekcyjnej. To równanie można zapisać w postaci:

$$\frac{d^2 \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho}}{dr^2} + \frac{4\pi G}{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P_c}{\rho_c^\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 0$$

które jest znane jako równanie Lane-Emdena. Lane skonstruował to równanie, a Emden rozwiązał je za pomocą pracochłonnego schematu numerycznego i opublikował mnóstwo tabel dla różnych wartości γ . W ten sposób Emden był w stanie obliczyć ρ_c i P_c czyli gęstości i ciśnienia dla Słońca. Uzyskał wartości: $\rho_c = 75,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $P_c = 22,5 \cdot 10^{10} \text{ bar}$, a zatem $T_c = \frac{\mu}{\mu_0} 4,03 \cdot 10^7 \text{ K}$, gdzie γ została wybrane jako $4/3$, a $\frac{\mu}{\mu_0}$ jest względną masą cząsteczkową składników Słońca. Takie obliczenia sugerowały, że centralne temperatury gwiazd sięgają 10 milionów K, a ich gęstość jest wielokrotnie większa niż gęstość najcięższego metalu.

Rzeczywiste wartości γ i μ nie były znane ówczesnym fizykom. Przypomnijmy, że dla gazów doskonałych γ może mieć trzy wartości, a mianowicie $5/3$, $7/5$ lub $4/3$ w zależności od tego czy cząsteczki mają jeden, dwa czy więcej atomów. Później, gdy rozpoznano znaczenie ciśnienia promieniowania, okazało się, że $\gamma = 4/3$ jest wartością poprawną, chociaż na Słońcu nie występują cząsteczki. Słońce i inne gwiazdy składają się głównie z jąder i wolnych elektronów, ponieważ atomy są w dużej mierze pozbawione elektronów w panujących wysokich temperaturach. Jednak ze względu na fakt, że materia gwiazdna porusza się swobodnie w przestrzeni materię gwiazdy można uznać za gaz idealny nawet jeśli gęstość w jej centrum jest sto razy większa niż gęstość najcięższego metalu. Jonizacja jest również odpowiedzialna za małą wartość μ , średnią masę cząstek, ponieważ swobodne elektrony mają duży wpływ na gęstość liczbową cząstek, ale tylko w niewielkim stopniu na gęstość masową. Oczywiście μ zależy od składu gwiazdy: im cięższe są atomy, które składają się na gwiazdę, tym μ/μ_0 zbliża się do wartości 2, ponieważ ciężki atom dostarcza około $1/2 \mu/\mu_0$ elektronów. Z drugiej strony jeśli Słońce składa się głównie z wodoru to μ/μ_0 jest równe $1/2$, ponieważ atom wodoru dostarcza dwie cząstki, proton i elektron. Tak więc powyższe obliczenia sugerują wewnętrzną temperaturę słoneczną $20\,000\,000\text{K}$.

Arthur Stanley Eddington (1882–1944)

Chociaż ciśnienie promieniowania lub, bardziej ogólnie, pól elektromagnetycznych było znane od czasu powstania równań Maxwella, jego rola w fizyce gwiazd nie została początkowo rozpoznana. Powodem musiało być to, że ciśnienie promieniowania p_{rad} wywiera minimalną siłę w życiu codziennym. Zauważmy, że gęstość pędu P_j jest powiązana ze strumieniem energii J_j zależnością $P_j = \frac{1}{c^2} J_j$, tak więc gęstość pędu jest dużo mniejsza niż strumień energii. Natomiast p_{rad} wynosi $1/3 a T^4$, czyli rośnie wraz z czwartą potęgą T , a gdy stało się jasne, że temperatura wewnętrzna gwiazd osiąga milionów stopni naukowcy zdecydowali, że warto przyjrzeć się równaniu równowagi pędu promieniowania, a nie tylko ograniczać się do bilansu energetycznego. Wydaje się, że Karl Schwarzschild (1873–1916) jako pierwszy wziął pod uwagę ciśnienie promieniowania w swoich badaniach atmosfery słonecznej. Innym wpływowym astrofizykiem był S. Rosseland, który między innymi opracował wyrażenie na gęstość źródła S w równaniu transportu fotonów:

$$S = \rho(c_n(a + bf) - c_m cf)$$

gdzie c_n i c_m to stężenia atomów w stanie energetycznym o określonym ε_m , a $\varepsilon_n = h\nu + \varepsilon_m$; ρ jest gęstością masy. Podążając za ideą Schwarzschilda na temat równowagi termodynamicznej, Rosseland nadaje temu równaniu sugestywną postać. W równowadze prawa strona musi zniknąć, a ponieważ znamy f_{equ} , otrzymujemy $a/c = h^3$, $b/c = 1$, podczas gdy c_n/c_m musi być równe $\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$. Zakładając, że współczynniki a , b i c spełniają te zależności w stanie nierównowagi lub bliskim równowadze, Rosseland był w stanie opisać gęstość źródła równaniem:

$$S = \underbrace{\rho c c_m}_{k} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right) (f_{\text{equ}} - f)$$

Zatem bardzo prawdopodobne jest, że źródło jest proporcjonalne do różnicy między funkcją gęstości fotonów a jego wartością równowagową z k jako współczynnikiem proporcjonalności będącym współczynnikiem absorpcji zależnym od ν i T . Możemy zatem zapisać bilans pędu promieniowania w postaci:

$$\frac{\partial \int \frac{h\nu}{c} n_j f dp}{\partial t} + \frac{\partial \int h\nu n_j n_k f dp}{\partial x_k} = -\rho k \int \frac{h\nu}{c} n_j f dp$$

gdzie zależność k od ν została zaniedbana. Całka po prawej stronie reprezentuje gęstość pędu lub iloczyn strumienia energii i $1/c^2$. Przybliżoną wartość strumienia energii J otrzymujemy gdy obliczamy całki po lewej stronie w stanie równowagi. W ten sposób mamy:

$$\frac{\partial p_{rad}}{\partial x_j} = -\rho k \frac{1}{c^2} J_j \quad \text{lub} \quad \frac{\partial \frac{1}{3} a T^4}{\partial x_j} = -\rho k \frac{1}{c^2} J_j$$

Równań tych użył Arthur Stanley Eddington, sir Arthur po 1930 roku, do przedstawienia spójnego modelu standardowego gwiazdy. Uznał on ciśnienie P wewnątrz gwiazdy za sumę ciśnienia gazu $p_{gaz} = \frac{k}{\mu} T$ i ciśnienia promieniowania $p_{rad} = \frac{1}{3} a T^4$. Eddington odkrył zależność pomiędzy ciśnieniem i gęstością, badaną przez Lane'a, Rittera i Emdena, w postaci równania:

$$P = \kappa \rho^{\frac{4}{3}}$$

Jednak wykładnik 4/3 z pracy Eddingtona nie miał nic wspólnego ze stosunkiem ciepła właściwego gazu tworzącego gwiazdę. Współczynnik κ , równy $\frac{P_c}{\rho_c^{4/3}}$ okazał się być określony przez masę gwiazdy.

Eddington mógł wyprowadzić zależność między jasnością L_R gwiazdy a jej masą M_R .

$$\frac{L_g}{L_\odot} = \left(\frac{M_R}{M_\odot} \right)^{3,5}$$

Relacja masa-jasność została potwierdzona dla wszystkich gwiazd, których masa była znana, a fakt ten stanowił mocne poparcie dla modelu Eddingtona, czyli dla idealnego gazowego charakteru gwiazd pomimo ich dużych średnich gęstości i ogromnych gęstości ich centrów. Po przyjęciu takiej struktury gwiazd relacja masy do jasności pozwoliła astronomom określić masę gwiazdy na podstawie jej jasności, oczywiście pod warunkiem, że znana była odległość. Z kolei poparcie teorii względności zapewniło Eddingtonowi miejsce na wyprawie na wyspę Príncipe w Zatoce Gwinejskiej w 1919 roku, gdzie zakrzywienie promieni świetlnych przez Słońce, przewidywane przez ogólną teorię względności Einsteina, zostało po raz pierwszy zaobserwowane podczas zaćmienia.

Ponieważ zajmujemy się promieniowaniem, interesujący jest stosunek ciśnienia promieniowania i ciśnienia gazu do ciśnienia całkowitego w gwieździe. Obliczenia Eddingtona sugerują, że stosunek ten zależy tylko od masy gwiazdy i rośnie wraz z nią. W przypadku stosunkowo małej gwiazdy ciśnienie promieniowania wynosi tylko 5% całkowitego ciśnienia, ale dochodzi do 80% w przypadku gwiazdy o masie 60 razy większej od Słońca. Ponieważ istnieje bardzo niewiele gwiazd masywniejszych Eddington zakłada, że wysokie ciśnienie promieniowania stanowi przeszkodę dla stabilności gwiazdy „... chociaż nie można, *a priori*, dostrzec powodu, dla którego ciśnienie promieniowania działa bardziej destrukcyjnie niż ciśnienie gazu.” Istnieje grupa dość masywnych gwiazd, między 5 a 50

masami Słońca, które mogą wykazywać oznaki niestabilności przejawiające się regularnymi oscylacjami jasności. Są to cefeidy, u których to zachowanie zaobserwowano po raz pierwszy. Naturalnie uwagę Eddingtona przykuło to zjawisko i badał je ale bez jednoznacznego powiązania go z wpływem ciśnienia radiacyjnego. Cefeidy odgrywają ważną rolę w astronomii od czasu gdy astronom Henrietta Swan Leavitt (1868–1921) wykrył, w 1912 r., wyraźny związek między średnią jasnością tych gwiazd a okresem ich oscylacji: Im jaśniejsze gwiazdy tym wolniejsze oscylacje. Początkowo nie znano powodu tych zmian jasności, ale obserwacje doprowadziły do wykorzystania Cefeid jako wzorca przy określaniu odległości do najbliższych galaktyk. Ponieważ jasność świecących cefeid zależy od ich odległości, podczas gdy okres oscylacji nie, można określić względną odległość dwóch cefeid od obserwatora. Relacja masy do jasności Eddingtona dostarcza wiarygodnego wyjaśnienia obserwacji Leavitta.

Książka Eddingtona „*The Internal Constitution of Stars*”, napisana w 1924 i 1925 r., jest wzorem jasności pod względem stylu i argumentacji, a założenia, które się pojawiają, zostają uwiarygodnione albo poprzez odniesienie do obserwacji albo przez przekonujące argumenty teoretyczne. Niektórych rzeczy mógł się tylko domyślać, w szczególności pochodzenia energii gwiazd. Mimo braku dowodów jego sugestia jest prawidłowa:

„... po wyczerpaniu wszystkich innych możliwości dochodzimy do wniosku, że energia gwiazdy może pochodzić tylko ze źródeł subatomowych.”

Eddington nie zidentyfikował źródeł subatomowych odpowiedzialnych za świecenie gwiazd. Jednak jego wgląd w olbrzymie temperatury ich wnętrz wskazał na możliwość wystąpienia fuzji jądrowej, która, w zasadzie, tworzy hel z wodoru. Hansowi Albrechtowi Bethe'owi (1906–2005) przypisuje się ustalenie szczegółów tej reakcji jądrowej w 1938 r., chociaż istnieli prekursorzy, w szczególności Jean Baptiste Perrin (1870–1924). Co zaskakujące, Eddington trzyma się przestarzałych koncepcji fal eteru, kiedy mówi o promieniowaniu:

„Tak jak ciśnienie w gwieździe należy traktować częściowo jako ciśnienie fal eteru, a częściowo jako ciśnienie cząsteczek materii, ciepło również składa się ze składników eterycznych i materialnych.”

Wydaje się więc, że pomimo jego poparcia dla teorii względności Einsteina kwanty światła Einsteina i fotony Comptona nie zrobiły wrażenia na Eddingtonie. Inną osobliwością Eddingtona jest to, że nadal wierzył w pierwiastek *coronium*, hipotetyczny pierwiastek o względnej masie cząsteczkowej około 0,4, który postulował D. I. Mendelejew (1834 - 1907), aby wypełnić zauważoną lukę w układzie okresowym. Z pewnością do 1926 roku fizycy

atomowi nie uwierzyli temu fikcyjnemu elementowi, chociaż reputacja Mendelejewa była tak wielka, że wielu naukowców uznawało jego istnienie. Tak jak wybitny geofizyk Alfred Lothar Wegener (1880 - 1930), autor teorii dryfu kontynentów, który głosił:

„... z powodu szczęśliwego trafu Mendelejewa z przepowiedzeniem istnienia germanu wydaje mi się, że hipoteza [o *coronium*] zasługuje na naszą uwagę.”

Termodynamika procesów nieodwracalnych

Na długo przed powstaniem termodynamicznej teorii procesów nieodwracalnych istniały równania fenomenologiczne, czyli równania rządzące strumieniami pędu, energii i mas cząstkowych. Odczytano je z zaobserwowanych zjawisk przewodzenia ciepła, tarcia wewnętrznego i dyfuzji. Nawet odpowiednie równanie pola dla temperatury zostało sformułowane poprawnie, w szczególnych przypadkach, przed ogłoszeniem i zaakceptowaniem pierwszej zasady termodynamiki. Tak więc złożone problemy przewodzenia ciepła były rutynowo rozwiązywane w XIX wieku, zanim ktokolwiek zdefiniował czym jest ciepło. Minęło ponad sto lat od sformułowania równań fenomenologicznych, i udowodnienia ich niezawodności w zastosowaniach inżynierskich, zanim procesy transportowe zostały włączone do spójnego schematu termodynamicznego. A pierwsze teorie nieodwracalnych procesów tak ściśle trzymały się praw równowagi, lub stanów zbliżonych do równowagi, że osiągnęły jedynie potwierdzenie dziewiętnastowiecznych formuł i dowód ich zgodności z doktrynami energii i entropii. Dopiero stosunkowo niedawno zmieniono definicję termodynamiki nierównowagowej i nadano jej formalną strukturę matematyczną z symetrycznymi równaniami pola hiperbolicznego. Ta struktura jest oczywiście motywowana prawami klasycznymi, ale nie w oczywisty sposób; żadne konkretne założenia nie zostały przeniesione z termodynamiki równowagowej do nowej teorii rozszerzonej termodynamiki. W ten sposób stało się możliwe zmodyfikowanie klasycznych praw i ekstrapolację ich na zakres rozrzedzonych gazów i nienewtonowskich płynów. Kinetyczna teoria gazów dostarczyła godnego zaufania narzędzia heurystycznego dla rozszerzenia termodynamiki.

Równania fenomenologiczne

Jean Baptiste Joseph Baron de Fourier (1768–1830)

Fourier pochodził z biednej rodziny, a w wieku ośmiu lat został sierotą. Jego ambicje bycia matematykiem i artylerzystą wydawały się przesadne i niewątpliwie by mu się to nie

udało gdyby nie rewolucja francuska i Napoleon Bonaparte. Rewolucja wybuchła w 1789 r. i Fourier mógł wstąpić do szkoły wojskowej, późniejszej École Polytechnique, a po ukończeniu studiów pozostał tam jako instruktor. Napoleon zabrał Fouriera na swoją kampanię egipską i uczynił go baronem w uznaniu jego wielkich odkryć matematycznych, związanych z przewodzeniem ciepła i obliczaniem pól temperatury. Odkrycia te zostały po raz pierwszy opublikowane w *Bulletin des Sciences (Société Philomatique, année 1808*. Po swojej pierwszej publikacji Fourier kontynuował ożywioną działalność naukową i ostatecznie podsumował swoje życie w książce „*Théorie analytique de la chaleur*” z 1824 roku. Praca jest zasadniczo książką o analizie. Nie mają na to wpływu żadne spekulacje na temat natury ciepła lub tego czy ciepło jest kaloryczną nieważkością, czy też formą ruchu. Fourier pisze:

„Można tylko formułować hipotezy dotyczące wewnętrznej natury ciepła, ale znajomość praw matematycznych rządzących jego skutkami jest niezależna od wszystkich hipotez.”

Prawdą jest, że wypowiedzi Fouriera są sformułowane w długich i staromodnych zdaniach, takich jak:

„Jeśli dwa fragmenty ciała leżą nieskończenie blisko siebie i mają różne temperatury, cieplejszy fragment przekazuje pewną ilość ciepła drugiemu; a to ciepło, oddawane z cieplejszej drobiny do zimniejszej w określonym czasie, i w danym momencie, jest proporcjonalne do różnicy temperatur, jeśli różnica ciepłoty ma niewielką wartość.”

Jednak Fourier podsumowuje to trudne zdanie prostym wyrażeniem wektorowym:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

będącym prawem Fouriera dla strumienia ciepła q ; κ to przewodność cieplna. Fourier nazywa ją przewodnictwem wewnętrznym. Wychodzi z założenia, że tempo zmian temperatury cząsteczki ciała jest proporcjonalne do różnicy strumieni ciepła po jego przeciwnych stronach i w ten sposób dochodzi do sformułowania równania różniczkowego opisującego przewodzenie ciepła:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i}$$

gdzie λ jest przewodnictwem zewnętrznym Fouriera; obecnie to stosunek κ do gęstości pojemności cieplnej. To równanie jest prototypem wszystkich równań parabolicznych, a Fourier przedstawił w swojej książce rozwiązania dla znacznej różnorodności wartości brzegowych i początkowych. Wśród wielu innych rozwiązanych problemów jest jeden, w którym coroczna okresowa zmiana temperatury na powierzchni ziemi rozchodzi się jako

tłumiona fala do wnętrza, tak że na pewnych głębokościach ziemia jest chłodniejsza latem niż zimą.

Jako narzędzie do rozwiązywania problemów przewodzenia ciepła Fourier opracował to co obecnie nazywamy analizą harmoniczną, lub analizą Fouriera, za pomocą której dowolną funkcję można rozłożyć na szereg funkcji harmoniczných. On sam wyraża zdumienie z powodu odkrycia, pisząc:

„Godne uwagi jest to, że wykresy z całkowicie arbitralnymi przebiegami i obszarami mogą być reprezentowane przez zbieżne szeregi [funkcji harmoniczných]... Tak więc istnieją funkcje, które są reprezentowane przez krzywe... które wykazują oskulację (zbieżność) na skończonych przedziałach, podczas gdy w innych punktach się różnią.”

Analiza harmoniczna znalazła zastosowania w matematyce, fizyce i inżynierii. Wykracza poza wąskie pole przewodzenia ciepła i wszędzie udowadnia swoją przydatność. Fourier tak ujął ten temat:

„Główną właściwością [analizy matematycznej] jest przejrzystość; [teoria] nie posiada żadnego sposobu wyrażania pomieszanych idei. Łączy najróżniejsze zjawiska i odkrywa ukryte analogie.”

Tekst Fouriera ma bardzo nowoczesny styl. Jest to tym bardziej zaskakujące, jeśli porównamy ją z książkami jemu współczesnymi. Jednym z gorliwych czytelników książki Fouriera był młody W. Thomson (później Lord Kelvin). Wyniki jakie uzyskał Fourier zaniepokoiły go i w 1862 roku napisał:

„Od 18 lat niepokoi mnie myśl, że geolodzy przeoczyli istotne wyniki termodynamiki.”

Kelvin chwali „... godną podziwu analizę, która doprowadziła Fouriera do rozwiązań” i wykorzystuje jej wyniki do określenia wieku *consistentior status* czyli stanu stałego ziemi. Użycie tego łacińskiego określenia nawiązuje do Leibniza. Dominował pogląd, że kiedyś w przeszłości ziemia była płynna. Oczywiście zanim historia geologiczna mogła się rozpocząć planeta musiała ostygnąć do temperatury ciała stałego, czyli co najwyżej 7000° F. Kelvin postanawia ustalić kiedy to się stało. Fourier określił pole temperatury w dwóch półprzestrzeniach będących początkowo w temperaturach $T_0 \pm \Delta T$ jako:

$$T(x, t) = T_0 + \frac{2\Delta T}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\lambda t}}} e^{-z^2} dz$$

Kelvin przyjął $\Delta T = 7000^\circ \text{ F}$, i rozwiązał równanie Fouriera dla warunków obejmujących stałą temperaturę powierzchni ziemi, znaną wartość przewodności zewnętrznej Fouriera oraz

ustaloną wartość gradientu temperatury w pobliżu powierzchni Ziemi, otrzymując w ten sposób wartość dla t równą 100 milionów lat. Dlatego historia geologiczna Ziemi musiała być krótsza. Ta wartość była tego samego rzędu wielkości, co wynik Helmholtza. Prestiż Kelvina, i być może Helmholtza, był tak wielki, że biolodzy zaczęli korygować swoje tabele czasowe opisujące ewolucję. Jednak geolodzy byli zagubieni. Na szczęście dla nich okazało się w końcu, że zarówno Kelvin, jak i Helmholtz dokonali błędnych założeń. W istocie Ziemia posiada w sobie źródło ciepła będące wynikiem rozpadu radioaktywnego, tak więc cokolwiek traci na skutek przewodzenia jest uzupełniane radioaktywnością. W ten sposób Ziemia może utrzymać swoją obecną temperaturę tak długo jak jest to konieczne aby zagwarantować geologiczną, i biologiczną, historię trwającą kilka miliardów lat. Jednak Kelvin, który żył do 1907 roku, nigdy nie zaakceptowałby radioaktywności, do końca trzymał się swoich obliczeń.

Adolf Fick (1829-1901)

Fick był kompetentnym fizjologiem, którego badania zwiększyły naszą wiedzę na temat procesów mechanicznych i fizycznych zachodzących w ludzkim ciele. Później został wpływowym profesorem w Zurychu, ale w czasie gdy opublikował swój artykuł na temat dyfuzji był prosektorem, czyli osobą, która rozpoczynała sekcję zwłok prowadząc ją do momentu, w którym profesor anatomii rozpoczynał pokaz dla studentów medycyny. Fick interesował się dyfuzją substancji w rozpuszczalnikach przyjmując interpretację cząsteczkową, która brzmi bardzo osobliwie dla współczesnych czytelników pod względem fizyki, gramatyki i stylu:

„Kiedy przyjmujemy, że dwa typy atomów są rozmieszczone w pustej przestrzeni, z których niektóre (te rozważne) są zgodne z prawem przyciągania Newtona podczas gdy inne, atomy eteru, odpychają się również w połączonym stosunku mas ale proporcjonalnym do funkcji odległości $f(r)$, która maleje szybciej niż odwrotność wartości drugiej potęgi; gdy przyjmujemy dalej, że rozważne atomy i atomy eteru przyciągają się z siłą, która znowu jest proporcjonalna do iloczynu mas ale także do innej funkcji odległości $\varphi(r)$, która zmniejsza się jeszcze szybciej niż poprzednia, gdy ktoś, oto, co twierdzę, zakłada to wszystko, a następnie widzi jasno, że każdy rozważany atom musi być otoczony gęstą atmosferą eteru, która, jeśli rozważany atom można uważać za kulisty, będzie składać się z koncentrycznych kulistych powłok, które wszystkie mają gęstość eteru taką, że gęstość eteru w pewnym punkcie w odległości r od środka izolowanego, rozważnego atomu może być wyrażona przez $f_1(r)$, która

z pewnością musi dla dużego argumentu przyjąć wartość, która jest równa gęstość ogólnego morza eteru.”¹⁷

Fick kontynuuje w ten sposób spekulacje na temat formy funkcji $f(r)$, $\varphi(r)$ i $f_1(r)$, skutecznie tkając węzeł gordyjski słów i zdań aż, na stronie 7 swojego artykułu znajduje wreszcie słowa na wyrażenie swoich rozważań w sensowny sposób:

„Rzeczywiście, można przyznać, że nie ma nic bardziej prawdopodobnego niż to: dyfuzja substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku... podlega tej samej zasadzie, którą Fourier ogłosił dla rozchodzenia się ciepła w przewodniku...”

Dochodzi wreszcie do tego, co stało się znane jako prawo Ficka dla strumienia dyfuzji J_i :

$$J_i = nv_i = -D \frac{\partial n}{\partial x_i}$$

gdzie n to gęstość liczbowa cząstek substancji rozpuszczonej, a v_i to ich prędkość, przy założeniu, że rozpuszczalnik jest w stanie spoczynku; D jest współczynnikiem dyfuzji. Analogicznie do przewodzenia ciepła, Fick zakłada, że tempo zmiany n w cząstce jest proporcjonalne do równowagi pomiędzy napływem i wypływem, uzyskując:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Równanie to znane jako równanie dyfuzji, jest formalnie identyczne z równaniem opisującym przewodzenia ciepła, tak aby rozwiązania Fouriera można było przenieść do zagadnień brzegowych i początkowych związanych z dyfuzją.

W szczególności, dla jednowymiarowej dyfuzji substancji rozpuszczonej w nieskończonej objętości rozpuszczalnika, jeśli $n(x,t)$ jest początkowo stałe, równe n_0 w niewielkim przedziale $X - \Delta/2 < x < X + \Delta/2$, i ma wartość zero wszędzie indziej, rozwiązanie dane jest zależnością:¹⁸

¹⁷ Trochę to przypomina „Wyjątek z instrukcji Lichtenberga o gaszeniu pożarów” (cytat za Carl von Clausewitz „O wojnie”): „Gdy dom się pali, trzeba przede wszystkim starać się osłaniać prawą ścianę domu, stojącego po lewej stronie oraz lewą ścianę domu, stojącego po prawej stronie; gdyby bowiem chciano osłaniać lewą ścianę domu z lewej strony, to przecież prawa ściana domu jest na prawo od lewej ściany, a zatem, ponieważ ogień znajduje się na prawo od lewej i od prawej ściany (przyjęliśmy bowiem, że dom stoi na lewo od ognia), przeto prawa ściana bliższa jest ognia niż lewa, i nie osłonią mogłaby spłonąć, zanim by ogień doszedł do lewej, osłoniętej. Mogłoby zatem spłonąć to, czego się nie osłania, i to prędzej, niż spłonęłoby coś innego, choćby się go nie osłaniało; należy więc to zostawić, a tamto osłaniać. By rzecz zapamiętać, należy tylko zauważyć, że jeśli dom jest na prawo od ognia, to będzie to ściana lewa, a jeśli dom stoi po lewej stronie, to ściana prawa.”

¹⁸ Rozwiązanie odnosi się do przypadku granicznego $\Delta \rightarrow 0$ i $n \rightarrow \infty$, ale tak, że $n_0 \Delta$ jest równe całkowitej liczbie cząstek rozpuszczalnika

$$n(x, t) = \frac{n_o \Delta}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - X)^2}{4Dt}\right)$$

Z równania wynika, że maksymalnie $n(x, t)$ przechodzi w tym czasie przez dany punkt x :

$$t_{max} = \frac{(x - X)^2}{2D} \quad \text{zatem} \quad [x - X] = \sqrt{2Dt_{max}}$$

czyli dyfuzja zachodzi w czasie t . Jest to cecha charakterystyczna wszystkich procesów błędzenia losowego. Maksimum ma wartość uniwersalną, czyli niezależną od D :

$$n(x, t_{max}) = \frac{n_o \Delta}{\sqrt{2\pi e(x - X)^2}}$$

George Gabriel Stokes (1819–1903).

W wieku trzydziestu lat Stokes został profesorem matematyki na Uniwersytecie Cambridge, w 1854 r. sekretarzem Towarzystwa Królewskiego, a w 1885 r. prezesem tej instytucji. Nikt nie piastował wszystkich trzech urzędów od czasu Izaaka Newtona. Matematyczne i fizyczne prace Stokesa zajmują pięć tomów, łącznie blisko 2000 stron. Jego głównym tematem była mechanika płynów z naciskiem na tarcie lepkie w cieczech i gazach, a jego nazwisko będzie zawsze łączone z równaniami Naviera-Stokesa, które wiążą tensor naprężenia lepkiego $t_{ij} + p\delta_{ij}$ w płynie z gradientami prędkości. W obecnej formie równanie to ma postać:

$$t_{ij} + p\delta_{ij} = 2\eta \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j\rangle}} + \lambda \frac{\partial v_1}{\partial x_1} \delta_{ij}$$

Stokes pominął drugi człon związany z lepkością całkowitą λ . η to lepkość ścinania, ale Stokes chyba jej nie nazwał. Wzór wyprowadził opierając się na rozumowaniu:

„To, że różnica między ciśnieniem na płaszczyźnie w danym kierunku przechodzącej przez dowolny punkt P płynu w ruchu a ciśnieniem, które występowałoby we wszystkich kierunkach wokół P gdyby płyn w jego sąsiedztwie znajdował się w stanie względnej równowagi zależy tylko od względnego ruchu płynu bezpośrednio wokół punktu P ; oraz że względny ruch spowodowany jakimkolwiek ruchem obrotowym może zostać wyeliminowany bez wpływu na wyżej wspomniane różnice ciśnień.”

Obecnie powiedzielibyśmy, że naprężenie lepkie jest liniową funkcją izotropową gradientu prędkości. Stokes na swój sposób osiągnął poprawny wynik. Po 13 stronach mozolnego wyprowadzenia doszedł do zależności:

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - \frac{\eta}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)$$

określającej wkład naprężenia w składową x pędu. W owym czasie nikt nie używał notacji wektorowej i tensorowej, a (u,v,w) były literami kanonicznymi dla składowych prędkości w kierunku x, y, z . Podobne zależności zostały opracowane przez dwóch innych uczonych Louisa Naviera (1785–1836) i Siméona Denisa Poissona (1781–1840). Opracowane przez nich wyrażenia wyglądają następująco:

$$\text{Navier: } \frac{\partial p}{\partial x} - A \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

$$\text{Poisson: } \frac{\partial p}{\partial x} - A \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - B \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right).$$

W związku z tym zasługa odkrycia powinna zostać przyznana Poissonowi, który w końcu uwzględnił dwa współczynniki, co oznacza uwzględnienie ścinania i lepkości całkowitej. Jednak obecnie rzadko wspomina się w tym kontekście o Poissonie. Prawdą jest jednak, że Stokes zrobił dużo więcej niż tylko ułożył równania; rozwiązywał je dla dość skomplikowanych problemów. Był bardzo zainteresowany ruchami wahadła i wpływem tarcia. W 1851 roku napisał długi artykuł na ten temat (G.G Stokes: „*On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums.*” Transactions of the Cambridge Philosophical Society IX (1851) p. 8.). Rozdział II tego artykułu nosi tytuł „Rozwiązania równań w przypadku kuli oscylującej w masie płynu albo nieograniczonej albo zamkniętej przez kulistą obwiednię współśrodkową z kulą w jej położeniu równowagi.” (*Solutions of the equations in the case of a sphere oscillating in a mass of fluid either unlimited, or confined by a spherical envelope concentric with the sphere in its position of equilibrium.*) Wynik można stosunkowo łatwo określić w przypadku ruchu jednostajnego kuli o promieniu r z prędkością v . Siła konieczna do utrzymania ruchu jest określona przez

$$F = 6\pi\eta r v$$

wzór, który jest powszechnie nazywany prawem tarcia Stokesa. Rozwiązanie problemów brzegowych równania Naviera-Stokesa wymaga czegoś więcej niż tylko zdolnego matematyka. Należy ustalić odpowiednie wartości brzegowe składowych prędkości w pobliżu ścian lub powierzchni kuli. Stokes pisze:

„Najciekawsze pytania związane z tą tematyką wymagają do ich rozwiązania znajomości warunków jakie musi spełniać powierzchnia ciała stałego w kontakcie z cieczą.”

Z pewnym wahaniem proponuje warunek braku poślizgu, który jest obecnie rutynowo stosowany do opisu przepływów laminarnych:

“Warunkiem, który jako pierwszy przyszło mi do głowy, by założyć... było to, aby warstewka płynu w bezpośrednim kontakcie z ciałem stałym nie przesuwiała się względem powierzchni ciała stałego.”

Stokes uważa to założenie za słuszne gdy średnia prędkość przepływu jest mała. Jest świadomy trudności jakie mogą wywołać turbulencje. Natomiast nie jest świadomy problemów, które mogą pojawić się w rozrzedzonych gazach.

Carl Eckart (1902–1973)

Jakkolwiek zawile były XIX-wieczne teksty Fouriera, Ficka, Naviera i Stokesa ich prace dostarczyły ważnych równań opisujących strumienie masy, pędu i energii w kategoriach podstawowych pól termodynamiki, a mianowicie gęstości masy, prędkości i temperatury. Nie dostarczyły jednak spójnego obrazu termodynamiki procesów czy też termodynamiki nierównowagowej. Pierwszy taki opis został wykonany przez Carla Eckarta w 1940 r. Jednym pociągnięciem, a raczej dwoma pociągnięciami, pierwszy dotyczący lepkich, przewodzących ciepło jednoskładnikowych płynów, a drugi mieszanin. Przejrzyjmy te artykuły w możliwie najkrótszej formie. Można powiedzieć, że celem nierównowagowej termodynamiki lepkich, przewodzących ciepło jednoskładnikowych płynów jest wyznaczenie parametrów gęstości masowej $\rho(\mathbf{x},t)$, prędkości $v_i(\mathbf{x},t)$, temperatury $T(\mathbf{x},t)$ we wszystkich punktach płynu i w całym okresie czasu. W tym celu potrzebujemy równań pola, które są oparte na równaniach równowagowych mechaniki i termodynamiki, a mianowicie. prawa zachowania masy i pędu oraz równania opisującego energię wewnętrzną:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_j}{\partial x_j} = 0$$

$$\rho v_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} = 0$$

$$\rho \dot{u} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} = t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$$

Są to równanie ciągłości, newtonowskie równanie ruchu i odpowiednio pierwsza zasada termodynamiki. Jednak nie są to równania pola dla ρ , v_i i T . Temperatura nawet w nich nie występuje, a zamiast tego równania zawierają nowe wielkości: tensor naprężenia t_{ij} , strumień ciepła q_i oraz właściwą energię wewnętrzną u . W celu uzupełnienia układu równań należy znaleźć relacje pomiędzy t_{ij} , q_i , u i polami ρ , v_i i T .

W termodynamice procesów nierównowagowych takie relacje są uzasadniane w sposób heurystyczny na podstawie nierównomierności entropii opartej na równaniu Gibbsa termodynamiki równowagowej:

$$\dot{s} = \frac{1}{T} \left(\dot{u} - \frac{p}{\rho^2} \dot{\rho} \right)$$

gdzie s jest specyficzną entropią; u i p są uważane za funkcje ρ i T zgodnie z kalorycznymi i termicznymi równaniami stanu, tak jakby płyn był w równowadze. To założenie jest znane jako zasada równowagi lokalnej. Wycelowanie $\dot{u}$ i $\dot{p}$ z równania Gibbsa na podstawie równań bilansu masy i energii oraz pewne przegrupowanie prowadzą do równania:

$$\rho \dot{s} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} \right) = - \frac{q_i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{1}{T} t_{(ij)} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} + \frac{1}{T} \left(\frac{1}{3} t_{kk} + p \right) \frac{\partial v_n}{\partial x_n}$$

co można zinterpretować jako równanie równowagowe entropii. To implikuje postać strumienia entropii w formie:

$$\varphi_i = \frac{q_i}{T}$$

i rozproszoną gęstość źródła entropii w postaci:

$$\Sigma = - \frac{q_i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{1}{T} t_{(ij)} \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} + \frac{1}{T} \left(\frac{1}{3} t_{kk} + p \right) \frac{\partial v_n}{\partial x_n}$$

W związku z tym źródło entropii jest sumą iloczynów strumieni termodynamicznych i sił termodynamicznych:

Strumienie termodynamiczne

Strumień ciepła q_i

Tensor dewiatoryczny¹⁹ $t_{(ij)}$

Ciśnienie dynamiczne $\pi = -\frac{1}{3} t_{ii} - p$

Siły termodynamiczne

Gradient temperatury $\frac{\partial T}{\partial x_i}$

Dewiatoryczny gradient prędkości $\frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}}}$

Dywergencja prędkości $\frac{\partial v_n}{\partial x_n}$

Źródło entropii musi być nieujemne. W rezultacie powstaje nierówność, z $\varphi_i = \frac{q_i}{T}$ jako strumieniem entropii, która jest nazywana nierównością Clausiusa-Duhema, ponieważ reprezentuje ekstrapolację drugiego prawa Clausiusa, dokonaną przez Duhema, na niejednorodne pola temperatury. Zakładając tylko liniowe zależności między siłami i strumieniami termodynamika procesów nierównowagowych dowodzi słuszności nierówności Clausiusa-Duhema poprzez fenomenologiczne równania typu:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad \kappa \geq 0 \quad \text{Fourier}$$

$$\left. \begin{aligned} t_{(ij)} &= 2\eta \frac{\partial v_{(i}}{\partial x_{j)}} \\ \pi &= -\lambda \frac{\partial v_n}{\partial x_n} \end{aligned} \right\} \eta \geq 0, \lambda \geq 0 \quad \text{Navier-Stokes}$$

¹⁹ związany ze zmianą postaci bez zmiany objętości

Równania fenomenologiczne wraz z równaniami cieplno-kalorycznymi stanu $p = p(\rho, T)$ oraz $u = u(\rho, T)$ tworzą zbiór właściwości materiałowych charakteryzujących płyn. κ to przewodność cieplna, a η i λ to odpowiednio lepkość ścinania i całkowita; wszystkie trzy mogą być funkcjami ρ i T , które należy określić eksperymentalnie. W ten sposób termodynamika procesów nierównowagowych łączy prawo Fouriera i prawo Naviera-Stokesa w spójny schemat termodynamiczny. Ani Fourier ani Navier, czy Stokes nie korzystali z parametrów termodynamicznych ani z równania Gibbsa, swoje prawa opracowali na podstawie wiarygodnych założeń dotyczących zjawisk przewodzenia ciepła i tarcia wewnętrznego.

Równania stanu i równania fenomenologiczne w połączeniu z równaniami opisującymi równowagę masy, pędu i energii dają zbiór równań pola, z których, przy danych wartościach początkowych i brzegowych, pola $\rho(\mathbf{x}, t)$, $v_i(\mathbf{x}, t)$ i $T(\mathbf{x}, t)$ można obliczyć posiłkując się metodami numerycznymi. Osiągnięciem Eckarta było sformułowanie spójnej teorii, której częścią były równania fenomenologiczne. Eckart nie poprzestał na jednoskładnikowych płynach. Zastosował swój schemat również do mieszanin. W tym przypadku zaczął od równania Gibbsa dla mieszaniny identyfikując strumienie termodynamiczne i siły, biorąc pod uwagę dyfuzję i możliwe reakcje chemiczne:

Strumienie termodynamiczne	Siły termodynamiczne
Strumień ciepła q_i	Gradient temperatury $\frac{\partial T}{\partial x_i}$
Strumienie dyfuzyjne J_i^a	Gradient potencjału chemicznego $\frac{\partial \frac{1}{T}(g_a - g_v)}{\partial x_i}$
Tensor dewiatoryczny $t_{\langle ij \rangle}$	Dewiatoryczny gradient prędkości $\frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}$
Ciśnienie dynamiczne $\pi = -\frac{1}{3} t_{ii} - p$	Dywergencja prędkości $\frac{\partial v_n}{\partial x_n}$
Gęstości szybkości reakcji λ^a	Powinowactwa chemiczne $\sum_{\alpha=1}^v g_\alpha \gamma_\alpha^a \mu_\alpha$

Zależności fenomenologiczne w przypadku mieszanin są bogatsze niż w przypadku jednoskładnikowego płynu:

$$\lambda^a = \sum_{b=1}^a l^{ab} \left(\sum_{\alpha=1}^v g_\alpha \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \right) + l^a \frac{\partial v_i}{\partial x_i}$$

$$-\pi = \sum_{b=1}^a \tilde{l}^a \left(\sum_{\alpha=1}^v g_\alpha \gamma_\alpha^a \mu_\alpha \right) + \lambda \frac{\partial v_i}{\partial x_i}$$

$$q_i = L \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial x_i} + \sum_{\beta=1}^{v-1} L_{\beta} \frac{\partial \frac{1}{T} (g_{\beta} - g_v)}{\partial x_i}$$

$$J_i^a = \tilde{L}_{\alpha} \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial x_i} + \sum_{\beta=1}^{v-1} L_{\alpha\beta} \frac{\partial \frac{1}{T} (g_{\beta} - g_v)}{\partial x_i}$$

$$t_{\langle ij \rangle} = 2\eta \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}$$

Nierównomierność entropii jest spełniona jeśli macierze:

$$\begin{bmatrix} I^{ab} & I^a \\ \tilde{I}^b & \lambda \end{bmatrix} i \begin{bmatrix} L & L_{\beta} \\ \tilde{L}_{\alpha} & L_{\alpha\beta} \end{bmatrix}$$

są dodatnio określone oraz lepkość η jest nieujemna.

Potencjały chemiczne, będące funkcjami p , T i stężenia, odgrywają centralną rolę w tych prawach. Wyraźnie widać, że zarówno prawa Fouriera, jak i Ficka są teraz znacznie bardziej ogólne. Możliwe stają się relacje krzyżowe tak, że gradient temperatury może wywoływać dyfuzję, a gradient stężeń może powodować przewodzenie ciepła. Ponadto gradient stężenia jednego składnika może powodować strumień dyfuzji innego składnika. Analogiczne efekty krzyżowe mogą wystąpić między szybkościami reakcji a ciśnieniem dynamicznym, chociaż chyba nigdy ich nie zaobserwowano. Prace Eckarta nigdy nie znalazły dużego uznania ponieważ wkrótce po ich opublikowaniu Josef Meixner (1908–1994), podobnie jak Ilya Prigogine, przedstawili podobną teorię włączając relacje Onsagera do współczynników transportowych. W rezultacie nierzadko można usłyszeć teorię Eckarta opisaną jako teorię Onsagera.

W trzecim artykule Eckart położył podwaliny pod relatywistyczną nieodwracalną termodynamikę płynów i odkrył alternatywną postać prawa Fouriera, która opisuje gaz relatywistyczny. Siła termodynamiczna, która napędza przewodzenie ciepła, nie jest już samym gradientem temperatury, a jest równa:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{T}{c^2} \dot{v}_i$$

gdzie $\dot{v}_i$ jest przyspieszeniem (grawitacyjnym). W konsekwencji gaz w stanie równowagi w polu grawitacyjnym wykazuje gradient temperatury. Powód jest jasny: wyższa temperatura oznacza wyższą energię, tj. większą masę, czyli większą wagę, dlatego pole temperatury musi być warstwowe barometrycznie, podobnie jak gęstość masy. Oczywiście $1/c^2$ w mianowniku wskazuje, że efekt jest relatywistycznie mały.

Równania Onsagera

Relacje Onsagera we właściwej postaci odnoszą się do pewnego ogólnego zbioru zmiennych u_α ($\alpha = 1, 2, \dots, n$), które wszystkie znikają w równowadze, i które spełniają liniowe równania szybkości typu:

$$\frac{du_\alpha}{dt} = -M_{\alpha\beta} u_\beta$$

M można nazwać z oczywistych względów macierzą relaksacji. Entropia S zależy od u w taki sposób, że posiada maksimum w równowadze. Zatem w przybliżeniu drugiego rzędu, które jest wystarczające dla zależności liniowej, entropia ma postać:

$$S = S_{equ} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial u_\alpha \partial u_\beta} u_\alpha u_\beta = S_{equ} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta$$

gdzie g jest symetryczne i określone dodatnio. W przypadku gdy strumienie są nieobecne źródło entropii jest po prostu określone przez szybkość zmiany entropii:

$$\dot{S} = \frac{du_\alpha}{dt} \frac{\partial S}{\partial u_\alpha}$$

którą można uznać za sumę iloczynów strumieni i sił termodynamicznych:

Strumienie termodynamiczne

$$J_\alpha = \frac{du_\alpha}{dt}$$

Siły termodynamiczne

$$X_\alpha = \frac{\partial S}{\partial u_\alpha} = -g_{\alpha\beta} u_\beta$$

Liniowe relacje między strumieniami i siłami $J_\alpha = L_{\alpha\beta} X_\beta$ z dodatnio określonym $L_{\alpha\beta}$ gwarantują, że źródło entropii jest nieujemne. Relacje Onsagera wymagają aby tensor $L_{\alpha\beta} = M_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}^{-1}$ był symetryczny.

Termodynamika racjonalna

Termin termodynamika racjonalna został wprowadzony przez C. Truesdella pod koniec lat 60-tych XX wieku dla określenia naturalnego rozszerzenia nieliniowej mechaniki ośrodków ciągłych na problemy procesów nieodwracalnych w takich ośrodkach. Rozwój tej dziedziny jest nierozłącznie związany z teorią materiałów. Obok problemów związanych z opisem konkretnych materiałów, termodynamika zawiera również szereg zagadnień o charakterze ogólnym. Należą do nich zwłaszcza:

— określenie klasy procesów dopuszczalnych z punktu widzenia drugiej zasady termodynamiki

— wyznaczenie klasy tzw. funkcji uniwersalnych umożliwiających makroskopową

interpretację wyników pomiarów.

Dla rozwiązania tych problemów opracowano w ramach termodynamiki racjonalnej strategię działania opartą na twierdzeniu Liu. Strategia ta polega na wyznaczeniu równań pola dla wielkości modelowych w oparciu o równania bilansu. Równania pola winny być tak skonstruowane aby ich rozwiązania spełniały tożsamościowo drugą zasadę termodynamiki. Rozwiązania takie nazywamy dopuszczalnymi procesami termodynamicznymi. W ramach takiej strategii należy wykonać następujące kroki:

- wybór zmiennych polowych opisujących proces w ośrodku,
- wybór równań bilansu redukujący się dla układów izolowanych do zasad zachowania,
- domknięcie układu równań poprzez związki konstytutywne tak, aby wynikający układ równań pola stanowił dobrze postawiony problem dla zmiennych polowych,
- określenie klasy związków konstytutywnych prowadzących do dopuszczalnych procesów termodynamicznych,
- uzgodnienie otrzymanych wyników z wynikami termodynamiki (własności stanu równowagi termodynamicznej) oraz wyznaczenie klasy funkcji uniwersalnych dla modelowanego układu.

Należy zaznaczyć, że opisany program działania byłby całkowicie zbędny jeśli znane byłyby związki konstytutywne dla badanego układu. Eksperymentalne wyznaczenie takich związków, lub też znalezienie ich przy pomocy modeli strukturalnych (np. przy pomocy mechaniki statystycznej) napotyka jednak na tak wielkie trudności, że jedynie w nielicznych przypadkach możemy uniknąć postulowania *a priori* związków konstytutywnych. Ma to na przykład miejsce dla gazu idealnego. Przykładem wykorzystania powyższej strategii jest konstrukcja modelu jednoskładnikowego ośrodka, w którym zachodzi proces termomechaniczny. Zmiennymi polowymi są wtedy gęstość masy ρ , ruch χ i temperatura empiryczna Θ . Określone są one w każdym punkcie X ośrodka w każdej chwili t z pewnego zadanego przedziału:

$$\rho = \rho(X, t)$$

$$\chi = \chi(X, t)$$

$$\Theta = \Theta(X, t)$$

Dla wyznaczenia tych funkcji poszukujemy równań pola wykorzystując równania bilansu:

– masy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

– pędu

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} - \mathbf{t}) = \rho \mathbf{b}, \quad \mathbf{t} = \mathbf{t}^T$$

– energii

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \varepsilon + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) + \operatorname{div} \left(\rho \varepsilon \mathbf{v} + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{t} \mathbf{v} + \mathbf{q} \right) = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + \rho r$$

gdzie $\mathbf{v}$ jest polem prędkości, $\mathbf{t}$ — tensorem naprężeń Cauchy'ego, $\mathbf{b}$ — siłą zewnętrzną na jednostkę masy, ε — gęstością energii wewnętrznej, $\mathbf{q}$ — wektorem strumienia ciepła, a r — napromieniowaniem zewnętrznym na jednostkę masy. Wszystkie funkcje są określone na przestrzeni konfiguracyjnej, tzn. są funkcjami $\mathbf{x}$ i t . Równania bilansu nie stanowią równań pola dla wielkości ρ , χ , Θ . Po pierwsze wielkości $\mathbf{t}$, $\mathbf{s}$, $\mathbf{q}$, występujące w równaniach nie są określone, po drugie na przykład temperatura empiryczna w ogóle w tych równaniach nie występuje. W celu otrzymania równań pola musimy więc dodać związki pomiędzy wielkościami konstytutywnymi a polami. Związki te definiują klasę materiałów. Przykładowo, klasa klasycznych materiałów termosprężystych określona jest związkami:

$$\begin{aligned} \mathbf{t} &= \hat{\mathbf{t}}(F, T, \Theta), & \mathbf{G} &:= \operatorname{Grad} \Theta \\ \varepsilon &= \hat{\varepsilon}(F, T, \Theta), & F &:= \operatorname{Grad} \chi \\ q &= \hat{q}(F, T, \Theta) \end{aligned}$$

gdzie $\hat{q}$, $\hat{\mathbf{t}}$, $\hat{\varepsilon}$ są funkcjami analitycznymi swoich argumentów.

Podstawienie wybranych związków konstytutywnych do równań bilansu prowadzi do równań pola dla wielkości ρ , χ , Θ . Pewne rozwiązania tych równań mają własności sprzeczne z obserwacjami makroskopowymi. Są wśród nich na przykład takie, które opisują przepływ ciepła w ciałach termosprężystych z obszarów chłodniejszych do cieplejszych, o ile nie ograniczymy dodatkowo klasy związków konstytutywnych. Ograniczeniem takim jest druga zasada termodynamiki. Ingo Müller zaproponował postać tej zasady stanowiącą uogólnienie nierówności Clausiusa-Duhema. Postać ta jest dotąd powszechnie stosowana w termodynamice racjonalnej. Jeśli η oznacza gęstość entropii, h — jej strumień a s — zewnętrzne napromieniowanie entropowe, to nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera ma postać:

$$\frac{\partial(\rho \eta)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \eta \mathbf{v} + h) - \rho s \geq 0$$

Stanowi ona ograniczenie nakładane na związki konstytutywne przez drugie prawo termodynamiki. Aby można było określić skutki tego ograniczenia należy dodatkowo wprowadzić związki konstytutywne dla pól η , h . Jedną z metod określania klasy

dopuszczalnych procesów termodynamicznych wyznacza opublikowane w 1972 r. twierdzenie Liu.

W olbrzymiej większości rozważanych modeli termodynamicznych równania pola i nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera są quasiliniowymi związkami różniczkowymi. Fakt ten pozwala załgebraizować procedurę wyznaczania procesów termodynamicznie dopuszczalnych. Po wybraniu związków konstytutywnych dla wielkości η, h poszukujemy rozwiązań nierówności Clausiusa-Duhema-Müllera przyjmując, że równania bilansu dla masy, pędu i energii stanowią więzy nakładane na te rozwiązania. Oznacza to, że pewne pochodne pól ρ, χ, θ nie mogą przyjmować dowolnych wartości w dowolnie wybranym punkcie x i w chwili t . Na przykład pochodna $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ musi być powiązana z $\text{grad} \rho$ i $\text{grad} v$ przy pomocy równania bilansu masy. Wybranie pewnych wartości dla pochodnych $\text{grad} \rho$ i $\text{grad} v$ w punkcie x i w chwili t oznacza, że $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ musi zostać obliczone z równania bilansu masy. Tak ograniczonych wartości pochodnych pól będzie dokładnie tyle ile równań bilansu.

Można więc postępować dwójako, albo podobnie, jak w klasycznej procedurze wariacyjnej dla mechaniki ciał z więzami

- eliminować z nierówności Clausiusa-Duhema-Müllera pochodne pól, które można wyznaczyć z równań bilansu, a następnie poszukiwać rozwiązań zredukowanej nierówności,
- uzupełnić nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera członami eliminującymi więzy przy pomocy mnożników Lagrange'a, traktując jako niezależne wszystkie pochodne pól w otrzymanej w ten sposób zmodyfikowanej nierówności.

Lub też w drugi sposób, który został sformalizowany przez I-Shih Liu w 1972 roku w następującym twierdzeniu:

dla zadanej macierzy A o współrzędnych $A_{\Delta\gamma}$, $1 \leq \Delta \leq p$, $1 \leq \gamma \leq n$, wektorów $Y \in R^n$, $\alpha \in R^{n*}$ $\alpha \neq 0$, $B \in R^p$ i skalara $\beta \in R$, jeśli

$$S := \{Y \in R^n | AY + B = 0\} \neq \emptyset$$

to następujące warunki są równoważne:

- 1) dla każdego $Y \in S$, $\alpha \cdot Y + \beta \geq 0$,
- 2) istnieje wektor $A \in R^p$, $A \neq 0$ taki, że dla każdego $Y \in R^p$

$$\alpha \cdot Y + \beta - A \cdot (AY + B) \geq 0$$
- 3) istnieje wektor $A \in R^p$, $A \neq 0$ taki, że
$$\alpha - A^T A = 0, \beta - A \cdot B \geq 0$$

Zbiór S zawiera wszystkie rozwiązania równań pola otrzymane z równań bilansu przez podstawienie związków konstytutywnych. Wektor Y reprezentuje wszystkie pochodne pól, które wchodzą do równań pola w sposób liniowy. Pierwszy z warunków oznacza, że spośród wszystkich rozwiązań ze zbioru S wybieramy te, które spełniają nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera. Twierdzenie orzeka, że tak sformułowany problem jest równoważny istnieniu mnożników Lagrange'a A , które są funkcjami tych samych zmiennych konstytutywnych co pozostałe funkcje konstytutywne (na skutek przynależności do przestrzeni R^p) i które redukują procedurę rozwiązywania wyjściowego problemu do rozwiązywania nierówności $\alpha \cdot Y + \beta - A \cdot (AY + B) \geq 0$. Punkt 3) stanowi częściowe rozwiązanie tej nierówności. Jeśli $n > p$ to ostatnie związki stanowią nie tylko równania dla określenia mnożników A , ale również nakładają pewne ograniczenia na związki konstytutywne. W tym bowiem przypadku układ w punkcie 3) jest przekreślony ze względu na zmianę A . Eliminacja mnożników z końcowych wyników jest naturalna, gdyż jako wielkości pomocnicze nie powinny one pozostawać w otrzymanych wynikach. Istotnym rezultatem są więc związki pozostające po takiej eliminacji, które wraz z nierównością rezydualną $\beta - A \cdot B \geq 0$ stanowią warunki konieczne i wystarczające na to by rozwiązania tak ograniczonych równań pola spełniały drugą zasadę termodynamiki.

Zaznaczmy, że w wielu przypadkach niektóre współrzędne wektora A posiadają interpretację fizyczną i prowadzą do uproszczenia końcowych wyników. Z tego powodu pozostawia się je często w modelu w uzyskiwanych wynikach. Na przykład w kilku prostych modelach mnożnik A^B równania bilansu energii jest odwrotnością temperatury absolutnej, a zatem ma znaczenie chłodności. W modelach niektórych cieczy mnożnik A^p równania bilansu masy jest potencjałem chemicznym itd. Tego rodzaju interpretacja musi być jednak każdorazowo dowiedziona gdyż jej istnienie zależy w sposób decydujący od przyjętych związków konstytutywnych.

Dla zobrazowania omówionego twierdzenia przedstawmy jego działanie na prostym przykładzie materiału termosprężystego. Równanie bilansu masy daje się w tym przypadku scałkować niezależnie od związków konstytutywnych. W związku z tym nie ogranicza ono klasy procesów termodynamicznie dopuszczalnych. Polami podlegającymi wyznaczeniu są

- ruch $x = \chi(X, t)$
- temperatura empiryczna $\Theta = \Theta(X, t)$

Związki konstytutywne mają postać:

$$t = \hat{t}(F, T, \Theta), \quad G := \text{Grad} \Theta$$

$$\varepsilon = \hat{\varepsilon}(F, T, \Theta), \quad F := \text{Grad}\chi$$

$$q = \hat{q}(F, T, \Theta).$$

Równania pola, które określają zbiór S są postaci:

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} - \partial_F \hat{T}(\underline{\text{Grad}F}) - \partial_\Theta T(G) - \partial_G \hat{T}(\underline{\text{Grad}G}) = 0$$

$$\rho_0 \left[\text{tr} \partial_F \hat{\varepsilon}(\underline{\dot{F}^T}) + \partial_\Theta \hat{\varepsilon} \dot{\Theta} + \partial_\Theta \hat{\varepsilon} \cdot \dot{G} \right] - \text{tr} T^T \dot{F} + \text{tr} \partial_F \hat{q}(\underline{\text{Grad}F}) + \partial_\Theta \hat{q} \cdot G + \text{tr} \partial_G \hat{q}(\underline{\text{Grad}G})$$

$$= 0$$

gdzie ρ_0 jest gęstością masy w konfiguracji odniesienia, T tensorem naprężeń Pioli-Kirchhoffa, oraz $G := \text{Grad}\Theta$, $\dot{F} := \frac{\partial F}{\partial t}$. Wielkości podkreślone wchodzą liniowo do tych równań i stanowią współrzędne wektora Y w rozważanym problemie. Nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera ma w tym przypadku postać:

$$\rho_0 \left[\text{tr} \partial_F \hat{\eta}(\underline{\dot{F}}) + \partial_\Theta \hat{\eta} \dot{\Theta} + \partial_G \hat{\eta} \cdot \dot{G} \right] + \text{tr} \text{tr} T^T \dot{F} + \text{tr} \partial_F \hat{h}(\underline{\text{Grad}F}) + \partial_\Theta \hat{h} \cdot G + \text{tr} \partial_G \hat{h}(\underline{\text{Grad}G})$$

$$\geq 0$$

Zgodnie z drugim punktem twierdzenia Liu klasa rozwiązań związków konstytutywnych jest identyczna z klasą rozwiązań nierówności:

$$\rho_0 \text{tr} \left[\partial_F \hat{\eta} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{\varepsilon} + \frac{1}{\rho_0} \Lambda^{(\varepsilon)} \hat{T} \dot{F}^T \right] + \rho_0 [\partial_\Theta \hat{\eta} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_\Theta \hat{\varepsilon}] \dot{\Theta} + \rho_0 [\partial_G \hat{\eta} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{\varepsilon}] \cdot \dot{G}$$

$$+ \text{tr} \left[\partial_F \hat{h} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{q} + (\partial_F \hat{T})^T \Lambda^{(V)} \right] \underline{\text{Grad}F}$$

$$+ \text{tr} \left[\partial_F \hat{h} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{q} + (\partial_G \hat{T})^T \Lambda^{(V)} \right] \underline{\text{Grad}G}$$

$$+ \left[\partial_G \hat{h} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_\Theta q + (\partial_\Theta \hat{T})^T \Lambda^{(V)} \right] \cdot \dot{G} - \rho_0 \Lambda^{(V)} \cdot \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} \geq 0$$

Nierówność ta jest liniowa względem podkreślonych wielkości, a w związku z tym trzeci punkt twierdzenia Liu ma w rozpatrywanym przypadku postać:

$$\Lambda^{(V)} = 0$$

$$\text{sym}(\partial_G \hat{h} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{q}) = 0, \text{sym}A := \frac{1}{2}(A + A^T)$$

$$\text{sym}(\partial_F \hat{h} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{q}) = 0$$

$$\partial_G \hat{\eta} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{\varepsilon} = 0$$

$$\partial_\Theta \hat{\eta} - \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_\Theta \hat{\varepsilon} = 0$$

$$\frac{1}{\rho_0} \Lambda^{(\varepsilon)} T = \Lambda^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{\varepsilon} - \partial_F \hat{\eta}$$

oraz

$$(\partial_{\Theta}\hat{h} - \partial_{\Theta}\hat{q}) \cdot G \geq 0$$

Związki te pozwalają nie tylko określić mnożniki Λ^V i Λ^E ale także ograniczają w sposób istotny dopuszczalną klasę związków konstytutywnych. Na przykład ostatni z nich prowadzi do stwierdzenia, że tensor naprężeń ma dla materiału termosprężystego potencjał, którym jest energia swobodna Helmholtza. Ostatnia nierówność jest wykorzystywana do badania własności stanu równowagi termodynamicznej. Wspólną własnością stanu równowagi dla wszystkich układów jest minimalizacja funkcji występującej w tej nierówności w punkcie, w którym osiąga ona wartość zerową. Funkcja ta jest nazywana funkcją dyssypacji i w tym przypadku ma postać:

$$\sigma := (\partial_{\Theta}\hat{h} - \Lambda^{(E)}\partial_{\Theta}\hat{q}) \cdot G$$

Przedstawiona powyżej strategia budowania modelu w ramach termodynamiki stacjonarnej nie wyczerpuje problemów jakie stoją przed osobami zajmującymi się tym działem nauki. Szczególne trudności pojawiają się w przypadku mieszanin gdzie poszukiwanie funkcji uniwersalnych jest skomplikowane. W przypadkach szczególnych, gdy mieszanina jest bez dyfuzyjna, lub ma jednakową temperaturę składników można dowieść istnienia takich funkcji uzasadniających fizyczny sens modeli termodynamicznych. Niestety w znacznej większości przypadków, jak i tym bardziej w modelach bardziej złożonych, istnienie takich funkcji wydaje się nieprawdopodobne. Być może uda się je znaleźć dla układów liniowych względem małego odchylenia od stanu równowagi, ale problem jest dotąd nierozwiązany. Trudności są, w pierwszym rzędzie, związane ze strukturą równań na powierzchni osobliwej.

Rozszerzona termodynamika procesów nieodwracalnych

Celem rozszerzonej termodynamiki jest wyznaczenie n pól, oznaczonych przez $u_{\alpha}(x,t)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, n$). Pierwsze pięć z tych pól to gęstości masy, pędu i energii. Ale w rozszerzonej termodynamice liczba pól jest zwiększona i może zawierać naprężenia, strumień ciepła i inne.

Potrzebujemy n równań pola, a te są oparte na n równaniach równowagowych:

$$\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial F_{\alpha}^a}{\partial x_a} = \prod_{\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n)$$

Pola u_{α} można nazwać gęstościami, F_{α}^a nazywane są odpowiadającymi im strumieniami, a $\prod_{\alpha}$ noszą nazwę produkcji. Pierwsze pięć produkcji jest zerowych, zgodnie z zasadą zachowania masy, pędu i energii. Wszystkie produkcje znikają w równowadze. Aby otrzymać równania pola dla gęstości u_{α} , równania bilansowe należy uzupełnić równaniami

konstrytuwnymi. Takie równania konstytutywne odnoszą strumienie F_α^a i produkcje Π_α do gęstości w sposób materialnie zależny. W rozszerzonej termodynamice relacje konstytutywne mają postać:

$$F_\alpha^a = \hat{F}_\alpha^a(u_\beta) \text{ i } \prod_\alpha = \widehat{\prod}_\alpha(u_\beta)$$

tak, że strumienie F_α^a a i produkcje Π_α w danym punkcie i czasie zależą tylko od gęstości u_α w tym punkcie i czasie. Można powiedzieć, że równania konstytutywne są lokalne w czasoprzestrzeni.

Gdyby konstytutywne funkcje $\hat{F}_\alpha^a$ i $\prod_\alpha$ były znane jawnie moglibyśmy wyeliminować F_α^a i Π_α z równań równowagi i otrzymać jednoznaczne równania pola dla u_α . Tworzą one quasi-liniowy układ równań różniczkowych cząstkowych pierwszego rzędu. Każde rozwiązanie tego układu nazywa się procesem termodynamicznym.

Symetryczne układy hiperboliczne

W rzeczywistości funkcje konstytutywne nie są znane, a zadaniem teorii jest określenie tych funkcji lub przynajmniej ograniczenie ich ogólności. Narzędziami teorii konstytutywnej są pewne uniwersalne zasady fizyczne, które reprezentują oczekiwania wynikające z doświadczenia. Główne zasady to nierówność entropii, wymóg wklęsłości (wypukłości) i zasada względności. Pierwsze dwie z nich reprezentują zasadę entropii, a trzecia gwarantuje stabilność termodynamiczną i hiperboliczność równań pola. Nierówność entropii jest dodatkowym prawem równowagi. Dla wszystkich procesów termodynamicznych mamy:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h^a}{\partial x^a} = \Sigma \geq 0$$

h to gęstość entropii, a h^a jest strumieniem entropii. Σ jest produkcją entropii. Wszystkie trzy są wielkościami konstytutywnymi, czyli w rozszerzonej termodynamice mamy:

$$h = \hat{h}(u_\beta), h^a = \hat{h}^a(u_\beta) \text{ i } \Sigma = \hat{\Sigma}(u_\beta)$$

Wymóg wklęsłości narzuca aby h była funkcją wklęsłą u_α czyli $\frac{\partial^2 h}{\partial u_\alpha \partial u_\beta}$ musi być określone ujemnie.

Zgodnie z zasadą względności równania pola i nierówność entropii mają tę samą postać we wszystkich układach, czy to nierelatywistycznych czy względem transformacji Lorentza. Kluczem do wykorzystania nierówności entropowej jest spostrzeżenie, że nierówność musi zachodzić w przypadku procesów termodynamicznych, czyli rozwiązań

równań pola. W pewnym sensie równania pola zapewniają ograniczenia dla pól, które muszą spełniać nierówność entropii. Lemat Liu dowodzi, że można zastosować mnożniki Lagrange'a Λ_a , będące funkcjami u_a , do wyeliminowania takich ograniczeń. W rzeczywistości nierówność:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h^a}{\partial x^a} - \Lambda_a \left(\frac{\partial u_a}{\partial t} + \frac{\partial F_\alpha^a}{\partial x_a} - \Pi_\alpha \right) \geq 0$$

musi być spełniona dla wszystkich pól $u_a(x_i, t)$. W takim razie muszą być spełnione $dh = \Lambda_a du_a$, $dh_a = \Lambda_a dF_\alpha^a$ i $\Lambda_a \Pi_\alpha \geq 0$ tak, że w równowadze znikają wszystkie wskaźniki Lagrange'a z wyjątkiem pierwszych pięciu. Nierówność resztkowa $\Lambda_a \Pi_\alpha \geq 0$ obrazuje źródło entropii lub rozproszenie.

Aby docenić matematyczną strukturę układu równań pola zmieniamy zmienne z gęstości u_α na mnożniki Lagrange'a Λ_α i otrzymujemy dla potencjałów skalarnego i wektorowego $h' = -h + \Lambda_\alpha u_\alpha$ i $h'^a = -h^a + \Lambda_\alpha F_\alpha^a$:

$$\frac{\partial h'}{\partial \Lambda_\alpha} = u_\alpha, \frac{\partial h'^a}{\partial \Lambda_\alpha} = F_\alpha^a$$

a równanie pola ma postać:

$$\frac{\partial^2 h'}{\partial \Lambda_\alpha \partial \Lambda_\beta} \frac{\partial \Lambda_\beta}{\partial t} + \frac{\partial^2 h'^a}{\partial \Lambda_\alpha \partial \Lambda_\beta} \frac{\partial \Lambda_\beta}{\partial x_a} = \Pi_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, n)$$

Wszystkie cztery macierze w tym układzie są symetryczne, a pierwsza z nich jest określona ujemnie. Dlatego układ równań pola, zapisany w postaci mnożników Lagrange'a, jest symetrycznym układem hiperbolicznym.

Hiperboliczność gwarantuje skończoną prędkość propagacji, a symetryczne układy hiperboliczne mają dogodne i pożądane właściwości matematyczne, mianowicie dobrze postawione problemy Cauchy'ego czyli istnienie, niepowtarzalność i ciągłą zależność od danych. Pragnienie skończonych prędkości propagacji było głównym pierwotnym bodźcem do sformułowania rozszerzonej termodynamiki. Istnieje n prędkości propagacji, które można obliczyć z równania charakterystycznego układu równań pola, a mianowicie:

$$\det \left(\frac{\partial^2 h'}{\partial \Lambda_\alpha \partial \Lambda_\beta} V - \frac{\partial^2 h'^a}{\partial \Lambda_\alpha \partial \Lambda_\beta} n_a = 0 \right)$$

n_a i V oznaczają kierunek i prędkość propagacji. Oczywiście zanim jakiegokolwiek wartości prędkości fal będą mogły być faktycznie obliczone syntetyczny charakter równań musi zostać zastąpiony bardziej konkretnymi relacjami aby można było zidentyfikować $h'(\Lambda_\beta)$ i $h'^a(\Lambda_\beta)$.

Powstawanie i zanik fal

Nieliniowe równania hiperboliczne mają tendencję do tworzenia nieciągłości w polach, nawet jeśli początkowe dane są gładkie. Z drugiej strony ostre gradienty powodują silne rozpraszanie z tendencją do wygładzania roztworu w czasie. W ten sposób istnieje konkurencja między nieliniowością a rozproszeniem, która może prowadzić do gładkich (niezaburzonych) układów w czasie. Jest to ważne aby system równań pola był realistyczny ponieważ większość zjawisk zachodzących w świecie rzeczywistym przebiega gładko. Ostatecznie zgodnie z Arystotelesem: *Natura non fecit saltus* (natura nie czyni skoków).

Przykładem konkurencji nieliniowości i dyssypacji jest wzrost i zanik fal przyspieszenia czyli poruszających się pojedynczych powierzchni, wzdłuż których $u_a(x,t)$ ($\alpha = 1, 2 \dots n$) są ciągłe, ale gradienty już nie. Poruszając się z falą jej amplituda A , reprezentacja zmian gradientów, jest zgodna z równaniem Bernoulliego pod warunkiem, że fala porusza się w obszarze jednorodnej i niezależnej od czasu równowagi wyrażonej zależnością:

$$\frac{\delta A}{\delta t} - \frac{\partial V}{\partial u_\beta} d_\beta A^2 - l_\alpha \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial u_\beta} d_\gamma A = 0$$

V jest prędkością charakterystyczną, a l_α i d_α są lewą i prawą wartością własną macierzy $\frac{\partial F_\alpha^1}{\partial u_\beta}$ w jednowymiarowym równaniu pola:

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial F_\alpha^1}{\partial x_1} = \Pi_\alpha \quad (\alpha = 1, 2 \dots, n)$$

Rozwiązanie równania Bernoulliego ma postać:

$$A(t) = \frac{A(0)e^{-bt}}{1 - A(0)\frac{a}{b}(e^{bt} - 1)}$$

gdzie $a = -\frac{\partial V}{\partial u_\beta} d_\beta A^2$, $b = -l_\alpha \frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial u_\beta} d_\gamma A$. W takim wypadku $A(t)$ pozostaje skończone, chyba że początkowa amplituda $A(0)$ jest duża.

W ogólności, w przypadku dowolnych rozwiązań, a nie tylko fal przyspieszenia, warunek gładkich rozwiązań nie jest znany. Istnieje warunek wystarczający dla gładkości, który jednak nie jest konieczny.

Prędkości własne w gazach jednoatomowych

Weźmy pod uwagę ogólne równania transferu w kinetycznej teorii gazów i zastosujmy je do wielomianu składowych prędkości w postaci $\psi = \mu c_{i1} c_{i2} \dots c_{in}$. W ten sposób

otrzymujemy równanie na momenty w postaci: $u_{i1} \dots u_{ij} = \int \mu c_{i1} c_{i2} \dots c_{il} d\mathbf{c}$ funkcji rozkładu f mającej postać:

$$\frac{\partial u_{i1i2 \dots il}}{\partial t} + \frac{\partial u_{i1i2 \dots ila}}{\partial x_a} = \Pi_{i1i2 \dots il} \quad (l = 1, 2, \dots, N)$$

Ponieważ każdy indeks może przyjmować wartości 1, 2, 3, mamy $n = 1/6 (N+1)(N+2)(N+3)$ równań. Równania te pasują do formalnych ram rozszerzonej termodynamiki ale są prostsze. Po lewej stronie mamy tylko jeden strumień $u_{i1i2 \dots ila}$, który nie jest bezpośrednio związany z polem $u_{i1i2 \dots il}$ ($l=1, 2, \dots, N$). W takim wypadku możemy przenieść rozważania z zakresu termodynamiki rozszerzonej, w szczególności nierówność entropii, do teorii kinetycznej gazów pisząc:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(-k \int f \ln \frac{f}{eY} d\mathbf{c} \right) + \frac{\partial}{\partial x_a} \left(-k \int c_a f \ln \frac{f}{eY} d\mathbf{c} \right) \geq 0$$

Wykorzystujemy mnożniki Lagrange'a $\Lambda_{i1i2 \dots il}$ ($l = 1, 2, \dots, N$) a charakter momentów gęstości i strumieni implikuje postać funkcji dystrybucji jako:

$$f = Y \exp \left(-\frac{1}{k} \sum_{l=0}^N \Lambda_{i1i2 \dots il} \mu c_{i1} c_{i2} \dots c_{il} \right)$$

potencjały skalarne i wektorowe możemy zapisać w postaci:

$$h' = -kY \int \exp \left(-\frac{1}{k} \sum_{l=0}^N \Lambda_{i1i2 \dots il} \mu c_{i1} c_{i2} \dots c_{il} \right) d\mathbf{c}$$

i

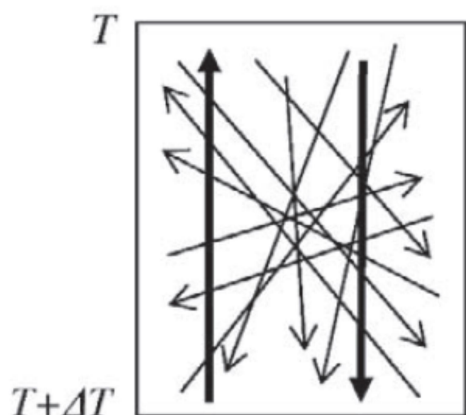
$$h'^a = -kY \int c_a \exp \left(-\frac{1}{k} \sum_{l=0}^N \Lambda_{i1i2 \dots il} \mu c_{i1} c_{i2} \dots c_{il} \right) d\mathbf{c}$$

Wstawiając to do równania na prędkość fali otrzymujemy $\det(\int (c_a n_a - V) c_{i1} \dots c_{ij} c_{j1} \dots c_{in} f_{equ} d\mathbf{c}) = 0$ pod warunkiem, że fala rozchodzi się w kierunku obszaru równowagi; f_{equ} jest rozkładem Maxwella. W związku z tym obliczenie prędkości charakterystycznych, a w szczególności maksymalnej prędkości impulsu, wymaga jedynie rozwiązania równania algebraicznego n -tego rzędu. Prawdą jest, że wymiar wyznacznika szybko rośnie wraz z N : dla $N = 10$ mamy 286 kolumn i wierszy, podczas gdy dla $N = 43$ mamy ich 15180. Tym co jest niepokojące to fakt, że prędkość pulsu rośnie wraz ze wzrostem N do nieskończoności. Fakt, że $V_{\max}$ jest nieograniczona stanowi problem rozszerzonej termodynamiki ponieważ teoria ta została pierwotnie skonstruowana jako próba znalezienia skończonej prędkości przewodzenia ciepła.

Równanie przewodzenia ciepła Fouriera jest prototypowym równaniem parabolicznym i przewiduje nieskończoną prędkość propagacji zaburzeń temperatur.

Zjawisko to stało się znane jako paradoks przewodzenia ciepła. Ani inżynierowie ani fizycy na ogół nie martwili się zbytnio tym paradoksem, który nie ma znaczenia ilościowego w ciałach stałych i cieczech, a nawet w gazach pod normalnym ciśnieniem i w normalnej temperaturze. A jednak paradoks przedstawiał nieakceptowalną cechę termodynamiki i w 1948 roku Carlo Cattaneo podjął próbę jego rozwiązania. Stało się dla niego jasne, że winę tutaj ponosi prawo Fouriera i należy je zmienić.

Rozpatrzmy mechanizm przewodzenia ciepła w gazach opisany w elementarnej teorii kinetyki. Jeśli występuje spadek temperatury na małym elemencie objętościowym, o wymiarach średniej drogi swobodnej, to atom poruszający się w górę przenosi średnio więcej energii niż atom poruszający się w dół. Dlatego pojawia strumień energii netto w górę, czyli przeciwny do gradientu temperatury, związany z przejściem pary cząstek przez warstwę środkową. Strumień ten jest oczywiście proporcjonalny do gradientu temperatury tak jak wymaga tego prawo Fouriera dla strumienia ciepła.



Model Cattaneo zakładał, że jeśli temperatura zmienia się w czasie to jasne jest, że strumień ciepła w pewnym odcinku czasu zależy od wartości gradientu temperatury we wcześniejszej chwili τ , gdzie τ jest rzędu wielkości średniego czasu ruchu swobodnego. Dlatego rozsądne wydaje się napisanie niestacjonarnego prawa Fouriera w postaci:

$$q_i = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} - \tau \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \text{ dla } \tau > 0$$

To równanie jednak jest błędne ponieważ przewiduje, że dla $q_i = 0$ gradient temperatury rośnie wykładniczo do nieskończoności. Zmodyfikowane prawo Fouriera nie prowadzi do skończonej prędkości więc nie rozwiązuje paradoksu. Cattaneo musiał to wiedzieć ponieważ kontynuował przekształcanie swojego niestacjonarnego prawa Fouriera w inne w sekwencji trzech kroków, które zasługują na miano matematycznej twórczości.

$$\begin{aligned}
q_i &= -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} - \tau \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \Rightarrow \frac{1}{1 - \tau \frac{\partial}{\partial t}} q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \\
&\Rightarrow \left(1 + \tau \frac{\partial}{\partial t} \right) q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \\
&\Rightarrow q_i + \tau \frac{\partial}{\partial t} q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}
\end{aligned}$$

Wynik końcowy, równanie Cattaneo, jest akceptowalny. Zapewnia stabilny stan zerowego strumienia ciepła dla $\frac{\partial T}{\partial x_i} = 0$ i w połączeniu z równaniem energii przewiduje skończoną prędkość propagacji zaburzeń temperatury. W związku z tym nieważne jak błędne było rozumowanie Canatteo jest on autorem pierwszego hiperbolicznego równania opisującego przewodzenie ciepła. Tym sposobem problem został włączony do matematycznej teorii układów hiperbolicznych. Matematycy badali quasi-liniowe układy pierwszego rzędu, i S. K. Godunow, K. O. Friedrichs i P. D. Lax oraz Boillat odkryli, że takie układy można sprowadzić do symetrycznej postaci hiperbolicznej jeśli spełniają dodatkową relację typu nierówności entropowej. T. Ruggeri i A. Strumia uznali, że mnożniki Lagrange'a można wybrać jako pola termodynamiczne, a gdyby tak było równania pola rozszerzonej termodynamiki były symetrycznymi równaniami hiperbolicznymi. Formalna struktura teorii została udoskonalona przez G. Boillata i T. Ruggeriego, którzy ostatecznie udowodnili, że w ciągu nieskończonego szeregu odstępów czasowych prędkość impulsu dąży do nieskończoności, chociaż zawsze jest skończona.

Ten nieskończony przypadek ograniczający ma swój urok, a rozszerzona termodynamika w ciągu swojej ewolucji stała się teorią predykcyjną dla procesów o dużych szybkościach zmian i stromych gradientach, które mogą występować w falach uderzeniowych.

Gdy znamy funkcję rozkładu wyrażoną w postaci mnożników Lagrange'a w zasadzie jest możliwy powrót od mnożników Lagrange'a $\Lambda_{i1i2\dots il}$ do momentów $u_{i1i2\dots il}$ wykorzystując relację:

$$u_{i1i2\dots il} = \int \mu c_{i1i2\dots if} Y \exp \left(-\frac{1}{k} \sum_{l=0}^N \Lambda_{i1i2\dots il} \mu c_{i1i2\dots if} \right) dc$$

W następnym kroku możemy zdefiniować strumień w funkcji $u_{i1i2\dots il}$ ($l=1,2,\dots,N$):

$$u_{i1i2\dots il} = \int \mu c_{i1i2\dots iN} c_a Y \exp \left(-\frac{1}{k} \sum_{l=0}^N \Lambda_{i1i2\dots il} \mu c_{i1i2\dots if} \right) dc$$

Jednak obliczenia konkretnych procesów wymagają dalszych aproksymacji.

Fluktuacje

Fluktuacje są z natury przypadkowe, a zatem nieprzewidywalne z wyjątkiem ich wartości średniej. Wynikają one z nieregularnego ruchu termicznego atomów. Pouczającym przykładem są ruchy Browna niemalże makroskopowych cząstek zawieszonych w roztworze. Prędkość takiej cząstki oscyluje wokół zera w pozornie nieregularny sposób. Pewna prawidłowość ujawnia się jednak w średniej regresji fluktuacji prędkości. W rzeczywistości, w pewnym przybliżeniu, średnia regresja jest podobna do niezmienniej prędkości makroskopowej kuli wrzuconej do roztworu. Ta obserwacja została ekstrapolowana na dowolnie zmieniające się wielkości przez Larsa Onsagera. Zastosowana do zmieniającego się pola gęstości w gazie lub cieczy hipoteza regresji średniej Onsagera stanowi podstawę do wykorzystania eksperymentów z rozpraszaniem światła: światło rozproszone przez gaz niesie informacje o współczynnikach transportu gazu, takich jak przewodnictwo cieplne i lepkość, chociaż gaz makroskopowo pozostaje w równowadze. W gazie rozrzedzonym gdzie do opisu bardziej odpowiednia jest rozszerzona termodynamika, hipoteza Onsagera pozwala przewidzieć kształt widma rozpraszania.

Ruchy Browna obserwuje się w zawiesinach drobnych cząstek, które poruszają się po nieregularnych ścieżkach widocznych pod mikroskopem. Zjawisko zostało opisane przez Roberta Browna (1773–1858) w 1828 r. Nie był on pierwszą osobą, która zaobserwowała to zjawisko ale jako pierwszy zauważył, że nie jest związane z jakimś rodzajem ruchu organizmów żywych. Udowodnił to obserwując zawiesiny cząstek organicznych i nieorganicznych. Wszystkie próbki jakie obserwował wykazywały takie samo zachowanie i przez prawie 80 lat nie można było podać przekonującego wyjaśnienia tego zjawiska. Po powstaniu kinetycznej teorii gazów narastało wrażenie, że zjawisko to zapewnia bezpośrednią eksperymentalną demonstrację podstawowych zasad mechanicznej teorii ciepła. Taka interpretacja została poparta obserwacją, że w wyższych temperaturach ruch staje się szybszy. Jednak żaden z bohaterów dziedziny teorii kinetyki nie podjął tego problemu, ani Clausius, ani Maxwell, ani Boltzmann. Wielką trudnością było to, że cząsteczki Browna były około 10^8 razy masywniejsze niż cząsteczki rozpuszczalnika, tak że wydawało się nie do pomyślenia, aby można było wprowadzić je w znaczny ruch poprzez zderzenia.

Poincaré zidentyfikował mechanizm ruchu Browna mówiąc na kongresie w ramach Wystawy Światowej w 1904 roku w St. Louis:

„Ciała zbyt duże, na przykład te, które mają jedną dziesiątą milimetra, są uderzane ze wszystkich stron przez poruszające się atomy, ale one nie drgają, ponieważ wstrząsów tych

jest bardzo dużo, a prawo przypadku sprawia, że wzajemnie się kompensują; ale mniejsze cząstki otrzymują zbyt mało wstrząsów, aby ta kompensacja miała miejsce z pewnością i są nieustannie odrzucane..”

Poincaré zauważył również, że istnienie ruchów Browna stoi w sprzeczności z drugą zasadą termodynamiki, stwierdzając:

„...naocznie stwierdzamy ruch przekształcony w ciepło w wyniku tarcia, teraz ciepło zmieniało się odwrotnie w ruch i [wszystko] bez strat, ponieważ ruch trwa wiecznie. Jest to przeciwieństwo zasady Carnota.”

I rzeczywiście, istnienie ruchów Browna dowodzi, że drugie prawo termodynamiki opisuje prawdopodobieństwa. Nie można oczekiwać, że będzie spełnione gdy w proces zaangażowanych jest kilka cząstek lub kilka zderzeń, w takim wypadku występują znaczne wahania wokół stanu równowagi.

W tym momencie dochodzimy do trzeciego z przełomowych artykułów Einsteina: „O ruchu małych cząstek zawieszonych w stacjonarnej cieczy, wymaganym przez molekularno-kinetyczną teorię ciepła” (A. Einstein: „*Die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.*” *Annalen der Physik* (4) 17 (1905) pp. 549–560). Poincaré podał fizyczne wyjaśnienie ruchów Browna ale zabrakło opisu matematycznego. W rzeczywistości Einstein twierdził, że dostarczył obu elementów czyli wyjaśnienia fizycznego i sformułowania matematycznego. Poszedł nawet dalej twierdząc, że przewidział to zjawisko opierając się na ogólnych założeniach, nie wiedząc o obserwacjach Browna. Można powiedzieć, że w wielu przypadkach pomija się milczeniem roszczenia Einsteina do pierwszeństwa odkrycia jakiegoś zjawiska ze względu na ikoniczność jego postaci. Faktem jest jednak, że Einstein dość często przesadzał; przykładowo w 1905 r. twierdził, że rozwinął mechanikę statystyczną ponieważ nie znał prac Boltzmann i Gibbsa. W rzeczywistości jednak już w 1902 roku zacytował książkę Boltzmann w jednej ze swoich prac. Jednak w momencie gdy zajął się ruchami Browna zapoczątkował nowy rozdział w termodynamice.

Po spostrzeżeniach przedstawionych przez Poincarégo ruchy Browna należało uznać za stochastyczne, czyli losowe, zdeterminowane przez przypadek i prawdopodobieństwo. Rozważymy jednowymiarową i uproszczoną wersję argumentacji Einsteina:

Podzielmy oś x na równe przedziały długości Δ i pozwólmy cząstce Browna przemieszczać się skokowo w prawo lub w lewo z prawdopodobieństwem równym $\frac{1}{2}$ do sąsiednich przedziałów, po każdym przedziale czasowym τ . Skoki występują ponieważ w cząstkę uderzają cząsteczki rozpuszczalnika. Z tego co zostało powiedziane

prawdopodobieństwo $w(x,t)$ znalezienia cząstki w pozycji x w czasie t musi spełniać równanie:

$$w(x,t) = \frac{1}{2}w(x - \Delta, \tau - t) + \frac{1}{2}w(x + \Delta, \tau - t)$$

Jeśli Δ i τ są małe można rozwinąć prawą stronę równania w szereg Taylora ograniczając się do niezerowych członów względem Δ i τ . W ten sposób uzyskujemy równanie różniczkowe postaci:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\Delta^2}{2\tau} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$$

Einstein stwierdza, że jest to znane równanie opisujące dyfuzję i uznaje, że $D = \frac{\Delta^2}{2\tau}$ jest współczynnikiem dyfuzji. Znanych jest wiele rozwiązań takiego równania. W szczególności jeśli w czasie $t = 0$ cząstka znajdowała się w przedziale X jej prawdopodobieństwo znalezienia się w pozycji x w czasie t jest określone wzorem:

$$w(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-X)^2}{4Dt}\right)$$

a średnia kwadratowa odległość λ od X :

$$\lambda = \sqrt{(x-X)^2} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} (x-X)^2 w(x,t) dx \right)^{1/2} = \sqrt{2Dt}$$

jest określana przez współczynnik dyfuzji. Tak więc na podstawie wielokrotnych uważnych obserwacji ruchów Browna i uśredniania wyników można określić D .

Einstein opowiadał się jednak za innym zastosowaniem wzoru na λ . Określił on zależność między nieznanym współczynnikiem dyfuzji D cząstki Browna o promieniu r w rozpuszczalniku, a znaną lepkością η rozpuszczalnika $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ dzięki czemu mógł zapisać

$\lambda = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta r}} t$. Zatem pomiary λ dla znanych wartości η i r pozwalają wyznaczyć wartość stałej k Boltzmanna. Dlatego Einstein kończy swój artykuł słowami: „Należy mieć nadzieję, że jakiemuś badaczowi uda się wkrótce rozwiązać ten problem [eksperymentalne wyznaczenie k]... tak ważny w związku z teorią ciepła.”

Trudno się oprzeć wrażeniu, że waga i wykonalność pomiaru stałej k w ten sposób jest nieco przejawiona przez Einsteina. W końcu takie postępowanie wymagałoby kłopotliwej obserwacji średniego ruchu cząstki Browna. Bez wątpienia można to zrobić, ale po co? Wartość stałej Boltzmanna została określona na podstawie wzoru Rayleigha-Jeansa niewątpliwie poprawnego dla promieniowania o niskiej częstotliwości. Artykuł Einsteina nosi

piętno geniuszu w sensie pozytywnym i negatywnym: pozytywnym aspektem jest to, że artykuł wprowadza argumenty stochastyczne do ruchów Browna co sprawiło, że takie podejście jest akceptowane przez termodynamików. Ale z drugiej strony tekst jest niedbale napisany, daje się zauważyć zaniedbanie szczegółów i kierunku, które wprowadziło zamieszanie. Przede wszystkim brak jest podkreślenia, że λ jest proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z czasu. Nie ma sensu to, że początkowa szybkość wzrostu λ jest nieskończona tak jak na to wskazuje równanie. W rzeczywistości można to rozumieć jako wadę stochastyczności modelu, za pomocą którego cząstce Browna, przy wykonywaniu jej przypadkowych skoków, nie przypisuje się bezwładności. Fizyk Paul Langevin (1872–1946) przyjrzał się problemowi i opracował ulepszone równanie postaci

$$\lambda^2 = 2D \left[t - \frac{\mu}{6\pi\eta r} \left(1 - \exp\left(-\frac{6\pi\eta r}{\mu} t\right) \right) \right]$$

uwzględniające bezwładność. Dla typowych wartości η , μ , r drugi człon w nawiasach kwadratowych jest pomijany, co prowadzi do równania Einsteina.

Średnia regresja zaburzeń

W ruchu Browna widzimy niemal makroskopowe ciało, cząstkę Browna, pobudzane przez atomy lub cząsteczki w sposób przewidziany przez Poincarégo. Siła $F(t)$ uderzenia cząsteczek w cząstkę ulega wahaniom i ma się rozumieć, że uśredniona przez długi czas lub uśredniona, jednorazowo, dla wielu cząstek Browna, siła ta wynosi zero. Ponieważ cząstka porusza się w lepkim płynie jej równanie ruchu ma postać:

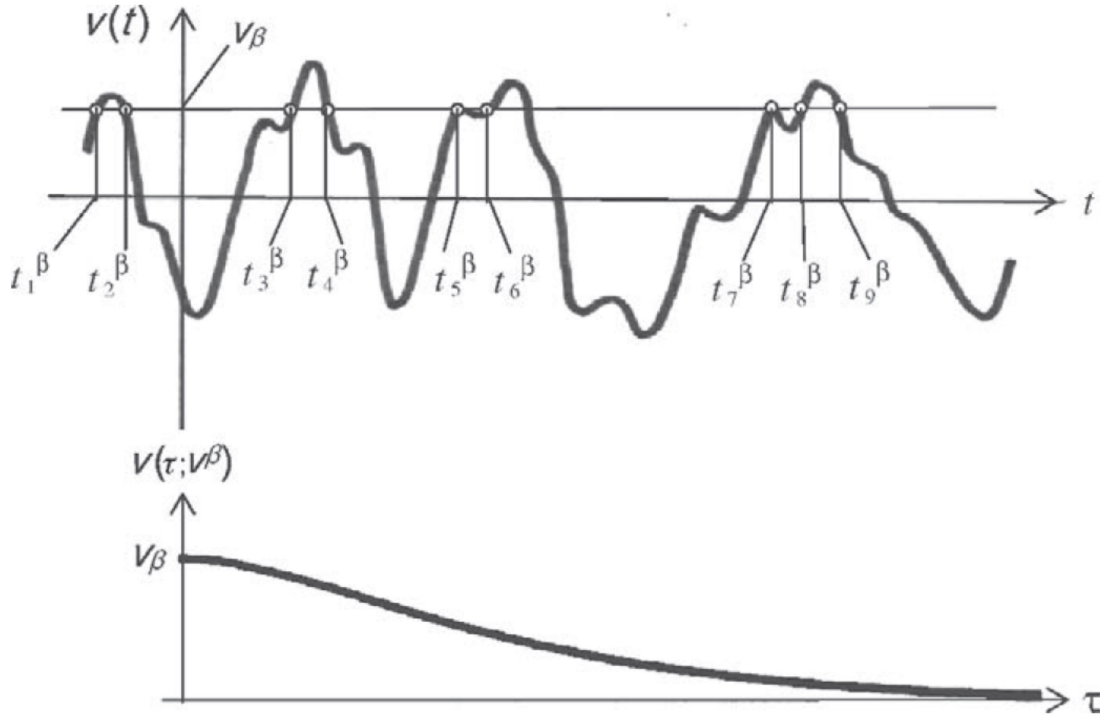
$$\dot{v} + \frac{6\pi\eta r}{\mu} v = \frac{1}{\mu} F(t)$$

Jest to równanie Langevina korygujące wcześniejsze równanie Einsteina. Jeśli masa μ cząstki jest duża na jej równanie ruchu nie ma wpływu zmienna siła $F(t)$, a prędkość maleje wykładniczo w funkcji czasu:

$$v(t) = v(t_0) \exp\left(-\frac{6\pi\eta r}{\mu} (t - t_0)\right)$$

Możemy to równanie nazwać makroskopowym prawem zaniku. W przypadku ruchów Browna zanik jest wykładniczy, ale nie musi tak być w innych przypadkach fluktuacji wielkości; w rzeczywistości w innych przypadkach zanik może być tłumioną oscylacją. Z drugiej strony gdy cząstka ma małą masę siła fluktuacji powoduje, że jej prędkość zmienia się wokół średniej prędkości zerowej. Wykres tej fluktuacji prędkości wydaje się całkowicie nieregularny i z pewnością w żaden sposób nie jest powiązany z makroskopowym prawem

zaniku. A jednak w wahaniach kryje się pewna prawidłowość, która pojawia się jeśli określimy średnią regresję fluktuacji.



Fluktuacje prędkości cząstki Browna (górna część). U dołu – średnia regresja fluktuacji

Biorąc pod uwagę N fluktuacji prędkości o określonym stałym rozmiarze v_β , które występują w czasie t_α^β ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) możemy określić rozmiary fluktuacji w późniejszym czasie $t_\alpha + \tau$. Oczywiście wszystkie są różne, ale po uśrednieniu otrzymujemy:

$$\overline{v(\tau, v_\beta)} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N v(t_\alpha^\beta + \tau)$$

Zależność funkcyjna od τ określa średnią regresję fluktuacji v_β . Zgodnie z L. Onsagerem średnia regresja jest dana taką samą funkcją jak makroskopowy zanik. Formalne rozwiązanie równania Langevina dla $\tau_0 = \frac{\mu}{6\pi\eta r}$ ma postać:

$$v(t) = v(t_0)e^{-\frac{t-t_0}{\tau_0}} + \frac{1}{\mu}e^{-\frac{t}{\tau_0}} \int_0^t e^{\frac{t'}{\tau_0}} F(t') dt'$$

a w związku z tym średnia energia fluktuacji parametru v_β dana jest zależnością:

$$\begin{aligned}\overline{v(\tau, v_\beta)} &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \left(v(t_\alpha^\beta) e^{-\frac{(t_\alpha^\beta + \tau) - t_\alpha^\beta}{\tau_0}} - \frac{1}{\mu} e^{-\frac{t_\alpha^\beta + \tau}{\tau_0}} \int_{t_\alpha^\beta}^{t_\alpha^\beta + \tau} e^{\frac{t'}{\tau_0}} F(t') dt' \right) \\ &= e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} \left(v_\beta - \frac{1}{\mu} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N e^{-\frac{t_\alpha^\beta}{\tau_0}} \int_{t_\alpha^\beta}^{t_\alpha^\beta + \tau} e^{\frac{t'}{\tau_0}} F(t') dt' \right)\end{aligned}$$

Z czasem siła $F(t)$ pod całką waha się między wartościami dodatnimi i ujemnymi, tak że sama całka może mieć wartość dodatnią lub ujemną ale jest zdecydowanie skończona. Dlatego dla dostatecznie dużego N drugi człon znika, a średnia regresja wyraża się zależnością:

$$\overline{v(\tau, v_\beta)} = v_\beta e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}$$

co jest równe makroskopowemu zanikowi, i co można uznać za dowód hipotezy Onsagera dla cząstek Browna. Dla małych wartości τ siły w przedziale $t_\alpha^\beta < t' < t_\alpha^\beta + \tau$ są zbliżone do wartości siły $F(t_\alpha^\beta)$ ponieważ zmiany nie są skokowe, chociaż mogą odbywać się bardzo szybko. Zatem dla małych τ hipoteza Onsagera zawodzi.

Funkcja autokorelacji

Funkcja autokorelacji, $\langle v(0)v(\tau) \rangle$, dla prędkości cząstki Browna jest wartością średnią z regresji średnich fluktuacji wszystkich występujących wartości początkowych v_β ; niech ich liczba będzie oznaczona przez M . Aby uniknąć trywialnego wyniku zerowego dla wartości średniej, średnie regresje są mnożone przez v_β przed przyjęciem wartości średniej. Zatem funkcja autokorelacji jest zdefiniowana jako:

$$\langle v(0)v(\tau) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\beta=1}^M v_\beta \overline{v(\tau, v_\beta)} = \frac{1}{MN} \sum_{\alpha, \beta=1}^{N, M} v(t_\alpha^\beta) v(t_\alpha^\beta + \tau)$$

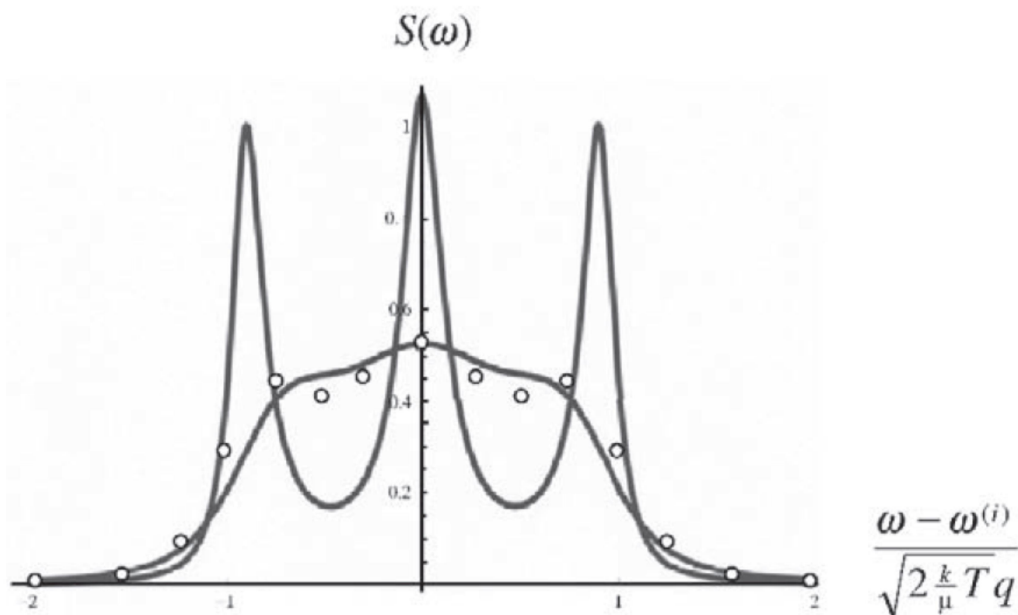
Pomiędzy wszystkimi N wartościami t_α^β i wszystkimi M wartościami z v_β sumowanie obejmuje spójny duży przedział czasu T , tak że można zapisać:

$$\langle v(0)v(\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T v(t)v(t+\tau)dt$$

Ponieważ wszystkie średnie regresje fluktuacji są w swoim zachowaniu funkcjonalnym równe makroskopowemu prawu zaniku to zgodnie z hipotezą Onsagera dotyczy to również ich wartości średniej, czyli funkcji autokorelacji. Funkcja autokorelacji jest często łatwiejsza do obliczenia i zmierzenia niż średnia regresja określonego rozmiaru

fluktuacji. Dlatego hipoteza Onsagera jest najczęściej przedstawiana w postaci: funkcja autokorelacji jest równa funkcji zaniku makroskopowego.

Cząstki Browna są pierwszym badanym zjawiskiem fluktuacji i są na tyle proste, że można je poddać intuicyjnej argumentacji i obliczeniom. Dlatego służą jako prototypy przy opisie fluktuacji. Jednak twierdzenie Onsagera powinno mieć zastosowanie do wszystkich układów. Z drugiej strony fizycy traktują twierdzenie Onsagera z pewną rezerwą. Chociaż można zobaczyć cząstki Browna i ich nieregularny ruch, oczywiście pod mikroskopem, nie można zobaczyć fluktuacji gęstości masy, prędkości i temperatury w powietrzu. A jednak one tam są i wpływają na transmisję światła. Rzeczywiście, bardzo małe i bardzo krótkotrwałe lokalne sprężenia i ekspansje powietrza, ogólnie gazów, występują w wyniku przypadkowego ruchu cząsteczek i atomów wpływając tym samym na stałą dielektryczną ponieważ zależy ona od gęstości masy. Z powodu tych fluktuacji część światła jest rozpraszana. Większość rozproszonego światła ma częstotliwość $\omega^{(i)}$ padającego światła monochromatycznego, ale występują również sąsiednie częstotliwości ω . Zwykle widmo $S(\omega)$ światła, rozproszonego w gazie i przepuszczonego przez interferometr do fotopowielacza, wykazuje trzy piki pod warunkiem, że gęstość gazu jest standardowa. W umiarkowanie rozrzedzonym gazie widać bardziej płaską krzywą z bocznymi ramionami.



Widmo rozpraszania $S(\omega)$ w gazie o zwykłej gęstości i rozrzedzonym. Kółka: pomiary Clarke'a dla gazu rozrzedzonego. Linie: Obliczenia z teorii Naviera-Stokesa-Fouriera

Jeśli przyjąć hipotezę Onsagera $S(\omega)$ można obliczyć z równań pola gazu, np. równania Naviera-Stokesa. W przypadku gazów o dużej gęstości zmierzone i obliczone

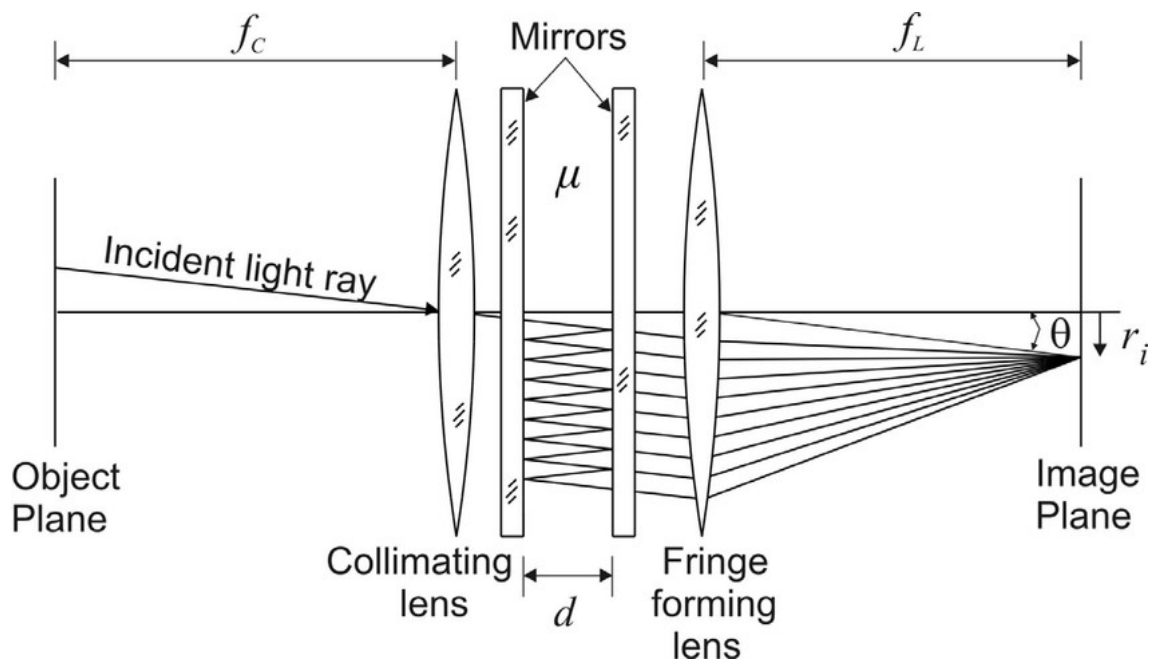
krzywe są idealnie dopasowane, a tym samym potwierdzają hipotezę. Jednak w przypadku gazu rozrzedzonego dopasowanie nie jest dobre i możemy stwierdzić, że rozbieżność wynika z równań Naviera-Stokesa, które rzeczywiście zawodzi w przypadku gazów rozrzedzonych. Jest to więc przypadek, w którym rozszerzona termodynamika może udowodnić swoją użyteczność i praktyczność. Wolf Weiss zastosował do tego problemu zlinearyzowane równania pola 20, 35, 56 i 84 momentów i uzyskał widma rozpraszania dla małych ciśnień, które różnią się między sobą i żadne z nich nie pasuje dobrze do punktów eksperymentalnych. Nie możemy też dostosować parametrów aby uzyskać lepsze dopasowanie, ponieważ w teoriach rozszerzonej termodynamiki nie ma parametrów regulowanych. A raczej można powiedzieć, że jedynym parametrem jest liczba momentów i równań momentu. Tak więc Weiss przeszedł do 120 i 286 momentów i uzyskał zbieżność, jak również doskonałą zgodność z wynikami eksperymentów. Mamy tutaj przypadek, w którym wynik termodynamiki jest satysfakcjonujący, niesamowity i jednocześnie rozczarowujący. Zadowolenie wynika z faktu, że rozszerzona termodynamika w połączeniu z hipotezą Onsagera jest w stanie przedstawić rozpraszanie światła w rozrzedzonych gazach. Niesamowitą cechą jest zbieżność przy pewnej skończonej liczbie momentów; ta obserwacja niesie informacje o zakresie ważności teorii. Rozczarowanie wynika z dużej liczby momentów potrzebnych do osiągnięcia konwergencji. Mogliśmy mieć nadzieję, że 13, a być może 14 lub 20 momentów przyniesie dobre rezultaty. To dałoby nam łatwy do opanowania system równań. Zamiast tego potrzebujemy ich przynajmniej 120 dla niskiego ciśnienia.

Natomiast zbieżność wyników pozwala wnioskować, że rozszerzona termodynamika określa swój własny zakres stosowalności bez żadnego odniesienia do eksperymentów. Jednak rozszerzona termodynamika nie jest jedną teorią, jest raczej teorią teorii, po jednej na określoną liczbę momentów. Jeśli więc po zwiększeniu ich liczby otrzymamy tę samą funkcję $S(\omega)$ jak poprzednio to w jakiejś normie osiągnęliśmy zbieżność i możemy w pełni zaufać teorii i przewidzieć widmo światła, bez wykonywania eksperymentu.

Powyżej wykorzystaliśmy rozpraszanie światła aby dowieść słuszności i użyteczności hipotezy Onsagera w rozszerzonej termodynamice. To tylko jeden raczej szczególny aspekt zastosowania rozpraszania światła.

Rozproszone pole elektryczne, które dociera do interferometru składa się z fali nośnej o wysokiej częstotliwości, z lasera o $\omega^{(i)} = 4,71015$ Hz, modulowanej w swojej amplitudzie przez fluktuującą przestrzenną harmoniczną Fouriera, o liczbie falowej q pola gęstości. Wartość q zależy od położenia detektora. Interferometr typu Fabry'ego-Perota nakłada światło, które było rozproszone w różnych okresach w przeszłości. W ten sposób rejestruje

funkcję autokorelacji $\langle E(0)E(\tau) \rangle$ pola rozproszonego lub w rzeczywistości czasową transformatę Fouriera tej funkcji, czyli gęstość widmową $I(q, \omega)$, której istotną częścią jest widmo rozpraszania $S(\omega)$ omówione powyżej.



Interferometr Fabry'ego-Perota

W praktycznej fizyce i inżynierii rozpraszanie światła stało się obecnie potężnym i eleganckim narzędziem do pomiaru funkcji stanu termodynamicznego i współczynników transportu. Hipoteza Onsagera pozwala na obliczenie widma rozpraszania z równań pola gazu. W szczególności w gazie o standardowej gęstości, gdzie ma zastosowanie teoria Naviera-Stokesa-Fouriera, otrzymujemy trzy dobrze wykształcone piki, których intensywność, szerokość połówkowa i odległości pomiędzy nimi pozwalają na określenie konstytutywnych właściwości gazu.

	Pik główny	Poboczne piki
położenie	$\omega = 0$	$\omega = \pm \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T} q$
intensywność	$\frac{c_p - c_v}{c_p} \frac{\rho c_p}{\kappa} \frac{1}{q^2}$	$\frac{c_v}{c_p} \left(\frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{\kappa}{\rho c_v} + \frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho} \right)^{-1} \frac{1}{q^2}$
szerokość połówkowa	$\frac{\kappa}{\rho c_p} q^2$	$\frac{1}{2} \left(\frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{\kappa}{\rho c_v} + \frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho} \right) q^2$

Na tej podstawie można odczytać ciepło właściwe, prędkość dźwięku i współczynniki transportu takie jak przewodność cieplna κ i lepkość η na podstawie właściwości światła rozproszonego przez gaz znajdujący się w równowadze.

Termodynamika relatywistyczna

Teoria względności musi mieć implikacje w termodynamice z dwóch powodów. Po pierwsze gorące ciała są cięższe niż zimne ponieważ ich atomy lub cząsteczki mają większą prędkość, a zatem większą masę. Po drugie ponieważ żadna cząstka nie może poruszać się szybciej niż prędkość światła, rozkład prędkości cząstek musi odzwierciedlać ten fakt. Oczywiście oba efekty są znikome i potrzeba nadzwyczajnych warunków, niezwykle wysokich temperatur, aby relatywistyczne poprawki klasycznych wzorów miały rację; warunki panujące wewnątrz Słońca nie są wystarczająco ekstremalne, pomimo temperatury w centrum Słońca wynoszącej miliony K. W rzeczywistości wydaje się, że białe karły są jedynymi ciałami, dla których liczy się teoria względności, i gdzie można nadal stosować argumenty termodynamiczne bez wchodzenia w sferę science fiction. W przypadku białych karłów efekty relatywistyczne przeplatają się z efektami kwantowymi ponieważ gęstość gwiazd jest tak duża, że długości fal de Brogliego wolnych elektronów zachodzą na siebie.

Na początku tego tekstu przedstawiłem specyficzne cechy wczesnych autorów w dziedzinie termodynamiki. Nie należy jednak myśleć, że szalone pomysły, nadmierne uproszczenia i powierzchowne odpowiedzi to przywilej fizyków XIX wieku. Występują one zawsze i wśród najwybitniejszych ludzi. Jako przykład podaję to co stało się znane jako *imbroglio* Ott-Planck. Chociaż Planck powoli akceptował swoją własną teorię kwantyzacji to szybko zaufał teorii względności Einsteina. Dlatego wkrótce stało się dla niego oczywiste, że rozkład Maxwella musiał zostać zrewidowany w celu uwzględnienia górnej granicy prędkości atomów. Planck zasugerował problem Ferenczowi Jüttnerowi, który pisze w swoim artykule:

„Jest dla mnie zaszczytem wyrażenie moich najgorętszych podziękowań Hrn Geheimrat²⁰ Planckowi za sugestię podjęcia się tej pracy.”

Jüttner rozwiązał problem i opublikował wynik w 1911 r. To co zrobił było w zasadzie bardzo proste. W efekcie jego pracy uzyskuje się rozkład równowagi poprzez maksymalizację entropii:

$$S = k \ln W \quad \text{gdzie} \quad W = \frac{N!}{\prod_{x,p} N_{xp}!}$$

²⁰ Tytuł honorowy nadawany wybitnym niemieckim i austriackim naukowcom przed I wojną światową.

przy ustalonej ilości atomów N i ustalonej energii cP^0 i pędu P^0 :

$$N = \sum_{x,p} N_{xp} \quad \text{ i } \quad P^A = \sum_{x,p} p^A N_{xp}$$

gdzie N_{xp} jest liczbą atomów w miejscu x z pędem p .

Jüttner nie wprowadził do swoich wzorów czterowymiarowej notacji relatywistycznej jaka stała się standardem w późniejszych czasach. Górne indeksy przyjmują wartości od 0 do 3 tak, że $x^0 = ct$ reprezentuje czas, podczas gdy x^a to współrzędne przestrzenne. Czteropęd atomu o prędkości q^a i masie $\mu = \frac{\mu'}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$ łączy swoją energię $cp^0 = \mu c^2$ i moment pędu $p^a = \mu q^a$ w

jeden czterowektor p^A . W tym zapisie musimy rozróżnić ko- i kontrawariantne składowe wektora odpowiednio V_A i V^A . Składowe te łączy relacja $V_A = g_{AB}V^B$, gdzie tensor g_{AB} jest dany wyrażeniem²¹:

$$g_{AB} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

a zatem $p_A p^A = \mu'^2 c^2$. Maksymalizacji entropii dokonuje się na podstawie znanych z teorii nierelatywistycznej działań matematycznych. W wyniku otrzymuje się rozkład Maxwella-Jüttnera:

$$N_{xp}^{equ} = a \cdot \exp\left(-\frac{U_A p^A}{kT}\right)$$

z

$$N = a \cdot \sum_{xp} \exp\left(-\frac{U_A p^A}{kT}\right)$$

gdzie U^A jest czterowektorem prędkości v^a gazu:

$$U^A = \left(\frac{c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \frac{v^A}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \right)$$

²¹ Tensor metryczny w płaskiej przestrzeni Minkowskiego może być też dany wyrażeniem o sygnaturze $(-, +, +, +)$:

$$g_{AB} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

T jest jego temperaturą, wielkością skalarną w odniesieniu do transformacji Lorentza. a mnożnikiem Lagrange'a i należy go obliczyć jako funkcję N i T przy ograniczeniu na N . Obliczenia najlepiej wykonać w pozostałej części gazu, gdzie utrzymuje się $U^A = (c, 0, 0, 0)$. W ogólnym przypadku sumowanie, lub całkowanie, prowadzi do funkcji Hankela co sprawia, że wyrażenia są nieporęczne, chociaż oczywiście funkcje Hankela zostały obliczone numerycznie i przedstawione w formie tabelarycznej.

Bardziej pouczające, niż pełne rozwiązania w zakresie funkcji Hankela, są rozwinięcia w zakresie tego co można nazwać relatywistycznym chłodem $\frac{\mu'c^2}{kT}$, który reprezentuje stosunek całkowitej energii $\mu'c^2$ masy spoczynkowej do energii cieplnej kT . Poprzez takie rozszerzenie można podać termiczne i kaloryczne równania stanu. W jakiś cudowny sposób teoria względności nie wpływa na termiczne równanie stanu; nadal ma ono postać $p = nkT$. Ale kaloryczne równanie stanu staje się bardziej złożone, mianowicie:

$$u = \mu'c^2 \left(1 + \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{\mu'c^2} \right) + \frac{15}{8} \left(\frac{kT}{\mu'c^2} \right)^2 - \frac{15}{8} \left(\frac{kT}{\mu'c^2} \right)^3 + \dots \right)$$

Zatem energia wewnętrzna jest nadal tylko funkcją T , ale jej pochodna względem T , ciepło właściwe C_v , nie jest już stała i uniwersalna jak w klasycznym członie pierwszego rzędu. Raczej zależy od T i μ' , tak że ekwipartycja energii jest zaburzona w mieszaninie gazów.

Pomimo pomyślnego wykonania swojego zadania Jüttner był raczej niezadowolony, jeśli chodzi o obserwowalność i stosowalność obliczeń. Wyznacza wartość relatywistycznego chłodu, który dla helu wynosi $\frac{\mu'c^2}{kT} = \frac{4,32 \cdot 10^{13}}{T/k}$, i komentuje ten wynik w sposób następujący:

„Zdajemy sobie sprawę, że dla temperatur, które można uzyskać eksperymentalnie parametr ma bardzo wysoką wartość dla wszystkich gazów jednoatomowych: nawet jeśli weźmiemy pod uwagę temperatury niektórych gwiazd, które zostały obliczone na 20 000 K, parametr nie spadłby poniżej 1 miliarda dla żadnego gazu.”

Faktem jest, że nawet we wnętrzu Słońca wartość tego parametru wynosiłaby około miliona. Jednak praca Jüttnera zyskała znaczenie. Siedemnaście lat po publikacji z 1911 roku zwrócił on uwagę na zjawisko degeneracji kwantowej. Studiował prace Einsteina, Fermiego, i Diraca, w których zastosowano nową metodę Bose'ego do zliczania realizacji stanu, i w których wyjaśniono różnicę między fermionami i bozonami. Jüttner włączył te modyfikacje klasycznej, czyli nie kwantowej fizyki, do swojego relatywistycznego wzoru uzyskując:

$$N_{xp}^{equ} = \frac{1}{\frac{1}{a} \exp\left(\frac{U_A p^A}{kT}\right) \pm 1} \quad \text{z} \quad N = \sum_{xp} \frac{1}{\frac{1}{a} \exp\left(\frac{U_A p^A}{kT}\right) \pm 1}$$

odpowiednio dla fermionów i bozonów.

Modyfikacja wprowadza bardziej złożone funkcje specjalne niż funkcje Hankela do równań stanu, a wyniki mają niewielką wartość poglądową dla osób niebędących ekspertami. Bardziej pouczające są wyrażenia ograniczające funkcje rozkładu równowagi dla niewielkiego lub znacznego relatywistycznego chłodu lub małej lub dużej kwantowej degeneracji mechanicznej.

Funkcja rozkładu równowagi w gazie spoczynkowym, tj. z $U^{\mu} = (c, 0, 0, 0)$ dla zdegenerowanego gazu relatywistycznego i wartościami granicznymi dla słabej i silnej degeneracji oraz dla przypadku nierelatywistycznego i ultra-relatywistycznego

Gaz	nie relatywistyczny $\frac{\mu'c^2}{kT} \gg 1$	relatywistyczny	ultra relatywistyczny $\frac{\mu'c^2}{kT} \ll 1$
niezdegenerowany $\ln a \ll 1$	$a \cdot \exp\left(-\frac{\mu'c^2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu'kT}\right)$ rozkład Maxwella	$a \cdot \exp\left(-\frac{\mu'c^2}{kT} \sqrt{1 + \frac{p^2}{(\mu'c)^2}}\right)$	$a \cdot \exp\left(-\frac{cp}{kT}\right)$
zdegenerowany	$\frac{1}{\frac{1}{a} \exp\left(-\frac{\mu'c^2}{kT}\right) \exp\left(\frac{p^2}{2\mu'kT}\right) \pm 1}$	$\frac{1}{\frac{1}{a} \exp\left(\frac{\mu'c^2}{kT} \sqrt{1 + \frac{p^2}{(\mu'c)^2}}\right) \pm 1}$ rozkład Maxwella- Jüttnera	$\frac{1}{\frac{1}{a} \exp\left(\frac{cp}{kT}\right) \pm 1}$
zdegenerowane fermiony $\ln a - \frac{\mu'c^2}{kT} \gg 1$	1 dla $0 \leq \sqrt{2\mu'kT} \left(\ln a - \frac{\mu'c^2}{kT}\right)$ 0 dla pozostałych	1 dla $0 \leq \frac{p}{\mu'c} \leq \sqrt{\left[\frac{\ln a}{\frac{\mu'c^2}{kT}}\right]^2 - 1}$ 0 dla pozostałych	1 dla $0 \leq p \leq \frac{kT}{c} \ln a$ 0 dla pozostałych
zdegenerowane bozony $\ln a - \frac{\mu'c^2}{kT} \leq 0$	$\frac{1}{\exp\left(\frac{p^2}{2\mu'kT}\right) - 1} \quad p \neq 0$	$\frac{1}{\exp\left[\frac{\mu'c^2}{kT} \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{(\mu'c)^2}}\right) - 1\right] - 1} \quad p \neq 0$	$\frac{1}{\exp\frac{cp}{kT} - 1} \quad p \neq 0$ rozkład Plancka dla $p=h\nu/c$

Jüttner nadal pozostawał pesymistą jeżeli chodzi o możliwość eksperymentalnego sprawdzenia jego teorii. Pisał:

„Znaczenie obu uogólnionych teorii gazowych [tylko relatywistyczne i relatywistyczne plus kwantowe] jest jednak zasadniczo teoretyczne. Należy wziąć pod uwagę, że odchylenia mechaniki relatywistycznej od mechaniki Newtona mogą wystąpić tylko w tak wysokich temperaturach, że prędkości cząstek stają się porównywalne z prędkością światła. Z drugiej strony kwantyzacja energii translacji daje się odczuć jako degeneracja gazu tylko w małych temperaturach. Dlatego pełną teorię można by było sprawdzić tylko w temperaturach pośrednich za pomocą pomiarów przeprowadzonych z niezwykle dokładnością i tylko wtedy, gdy poprawki van der Waalsa zostałyby odpowiednio uwzględnione.”

Innymi słowy Jüttner nie wierzył, że jego wzory mają jakiegokolwiek rzeczywiste znaczenie. Jednak już wtedy znane były obiekty dla których jego rozwiązania opisywały stany rzeczywiste. Pierwszego białego karła wykrył astronom Fryderyk Wilhelm Bessel (1784–1846) w 1844 r. Bessel nie zaobserwował samej gwiazdy ale wnioskował jej obecność na podstawie obserwacji zaburzeń ruchu Syriusza. Jak na ironię pierwszy biały karzeł trafił do astronomii jako mroczny towarzysz Syriusza, nazwany Syriuszem B. Pierwszą osobą, która dokonała jego obserwacji, w 1862 roku, był astronom Alvan Graham Clark (1832-1897). W 1914 roku Walterowi Sidneyowi Adamsowi (1876-1956) udało się zmierzyć widmo Syriusza B i w ten sposób dojść do wniosku, że temperatura jego powierzchni wynosi około 10000K, co czyni go znacznie gorętszym niż Słońce. Biorąc pod uwagę temperaturę gwiazda musiała być niewielka aby dawać słabą jasność. Stąd wzięła się nazwa biały karzeł; średnicę oszacowano na $2,7 \cdot 10^7$ m, czyli 4% średnicy Słońca. A jednak zgodnie z relacją masy do jasności Eddingtona Syriusz A jest dwa razy masywniejszy od Słońca i aby zostać zmuszony do podróży po obserwowanej orbicie jego towarzysz musiał mieć mniej więcej taką samą masę jak Słońce. Oznaczało to, że średnia gęstość musiała być 140 000 razy większa niż Słońca lub 200 000 razy większa niż wody. Jeden cm^3 białego karła ma masę 200 kg. Pojawiający się sceptycyzm do takich liczb został uciszony gdy, zgodnie z sugestią Eddingtona, Adams ponownie zbadał swoje dane spektroskopowe i odkrył relatywistyczne przesunięcie linii widmowych do czerwieni, którego należy się spodziewać w przypadku intensywnego pola grawitacyjnego masywnego i zwartego białego karła. Z biegiem czasu odkryto więcej białych karłów, a niektóre są znacznie gęstsze i gorętsze niż Syriusz B.

Stało się jasne, że w białym karle nie mogą istnieć żadne atomy tylko jądra i elektrony. Jądra muszą być dość ciężkimi ponieważ astronomowie mają dobre powody by sądzić, że białe karły to stare gwiazdy, które zasadniczo spaliły swoje lekkie paliwo

wodorowe. Teraz składają się z wielu elektronów i kilku jąder atomów o pośredniej masie takich jak żelazo, które nie mogą służyć jako paliwo. Jeśli tak jest zdecydowana większość wszystkich cząstek to elektrony, a średnia względna masa cząsteczkowa wynosi $\mu/\mu_0 = 2$.

Jedynym źródłem energii białego karła jest zapadanie grawitacyjne. Dzięki temu środek gwiazdy pozostaje gorący, być może na tyle gorący, że należy go uznać za gaz relatywistyczny. Zauważmy, że niewielka masa elektronowa pomaga ponieważ relatywistyczne chłodzenie $\frac{\mu'c^2}{kT}$ jest ponad 103 razy mniejsze dla elektronów niż dla jąder lub atomów w tej samej temperaturze. W związku z tym znaczne prędkości generują małe długości fal de Broglie, więc efekty kwantowe powinny być małe. Jednak duże ciśnienie grawitacyjne ścisła gwiazdę do tego stopnia, że nawet małe długości fal de Brogliego interferują, a tym samym powodują degenerację kwantową. Dlatego w przypadku białego karła gaz elektronowy może być zarówno gazem relatywistycznym, jak i gazem kwantowym. Chandrasekhar przyjął to założenie jako podstawę swojej teorii białych karłów dostarczając tym samym miejsca na aplikacyjne wykorzystanie formuł Jüttnera.

Zobaczmy jak wygląda termiczne równanie stanu wewnątrz białego karła. W relatywistycznej termodynamice zachowanie masy jest zastępowane zachowaniem liczby cząstek, a zachowanie pędu i energii łączy się w równaniu wektorowym. W związku z tym mamy:

$$N_A^A = 0 \text{ i } T_B^{AB} = 0$$

gdzie N^A jest wektorem strumienia cząstek, a T^{AB} tensorem energii i pędu. Wielkości równowagowe n , e i p są powiązane z N^A i T^{AB} następująco:

gęstość cząstek	gęstość energii	Ciśnienie
$n = \frac{1}{c^2} U_A N^A$	$e = \frac{1}{c^2} U_A U_B T^{AB}$	$p = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c^2} U_A U_B - g_{AB} \right) T^{AB}$

W gazie w stanie równowagi N^A i T^{AB} są pędami rozkładu równowagi Jüttnera:

$$F = \frac{Y}{\frac{1}{a} \left(-\frac{U_A p^A}{kT} \right) \pm 1}$$

a zatem

$$N^A = \int p^A F \frac{dp^1 dp^2 dp^3}{p_0} \text{ i } T^{AB} = c \int p^A p^B F \frac{dp^1 dp^2 dp^3}{p_0}$$

$\frac{dp^1 dp^2 dp^3}{p_0}$ łącznie z $p_0 = \mu'c \sqrt{1 + \frac{p^2}{\mu'^2 c^2}}$ jest skalarnym elementem przestrzeni pędu, a $1/Y$, lub h^3 , określa komórkę przestrzeni fazowej. Dla silnie zdegenerowanego gazu fermionowego mamy:

$$n = 4\pi(\mu'c)^3 Y \int_0^x z^2 dz \quad \text{ i } \quad p = \frac{1}{3} c 4\pi(\mu'c)^4 Y \int_0^x \frac{z^4}{\sqrt{1+z^2}} dz$$

gdzie $x = \sqrt{(kT \ln a)^2 - 1}$. Wynika z tego, że p zależy tylko od n , a nie od T . Jawną postać zależności, termiczne równanie stanu, można otrzymać jeśli całki zostaną oszacowane i można wyeliminować x . Gdyby zignorować efekty relatywistyczne pierwiastek kwadratowy pod całką w wyrażeniu na p byłby nieobecny.

Wspomniany powyżej Subramanyan Chandrasekhar (1910–1995) był astrofizykiem, który szczególnie interesował się białymi karłami. Podobnie jak Eddington, w przypadku normalnych gwiazd, argumentował, że atomy wewnątrz białego karła rozpadają się na jądra i elektrony dzięki czemu cząsteczki mają dużo miejsca na swobodne poruszanie się, nawet gdy ich gęstości są tak duże jak opisane powyżej. Jeśli jednak całkowita masa gwiazdy jest wystarczająco duża, wolna przestrzeń między cząstkami może zostać ściśnięta. Elektrony są następnie dociskane do siebie, a powstały zwarty klaster elektronowy opiera się działaniu grawitacji. Ta równowaga może trwać nawet wtedy gdy biały karzeł ostygnie i stanie się czerwonym, a ostatecznie czarnym karłem. Ale nie wszystkie gwiazdy mogą podążać tym kursem. We fragmencie swoich prac Chandrasekhar założył, że gaz elektronowy jest silnie zdegenerowanym relatywistycznym gazem Fermiego. W tym przypadku dość łatwo było rozważyć ostateczną granicę białego karła charakteryzującego się nieskończoną gęstością masy i zerowym promieniem. Z pewnością żadna inna gwiazda nie mogłaby być gęstsza i przypuszczalnie mieć większą masę. To ostateczne stadium białego karła miało masę około 1,4 masy Słońca. Ta graniczna masa dla białych karłów stała się znana jako granica Chandrasekhara. Zostało to potwierdzone przez obserwacje w tym sensie, że nigdy nie widziano białego karła, który miałby większą masę niż graniczna masa Chandrasekhara.

Ponieważ średnia wartość względnej masy cząsteczkowej wynosi 2, gęstość masy i ciśnienie są wyrażone przez:

$$p = Ax^3 \quad \text{gdzie} \quad A = 2\mu_0 \frac{4\pi}{3} (\mu'c)^3 Y$$

i

$$p = B \int_0^x \frac{z^4}{\sqrt{1+z^2}} dz \quad \text{gdzie} \quad B = \frac{4\pi}{3} c (\mu'c)^4 Y$$

W takim przypadku pęd równowagowy dany jest zależnościami:

$$\frac{dp}{dr} = -\rho G \frac{M_r}{r^2} \text{ gdzie } M_r = 4\pi \int_0^r \rho(r') r'^2 dr'$$

Różniczkowanie ze względu na r i wykorzystanie termicznego równania stanu prowadzi do:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d \sqrt{1 + (1 + \rho/A)^{2/3}}}{dr} \right) = - \frac{4\pi G A^2}{\frac{B}{1/L^2}} \left(\sqrt{1 + (1 + \rho/A)^{2/3}}^2 - 1 \right)^{3/2}$$

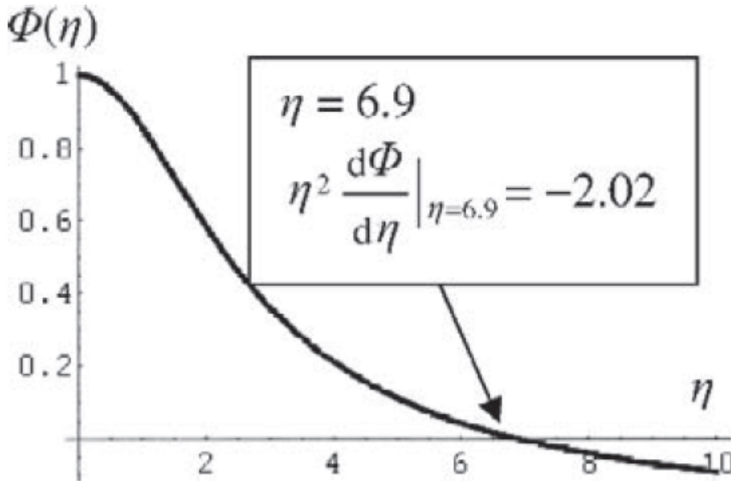
Wydzielenie z ρ nieokreślonej wartości gęstości ρ_c w centrum prowadzi do:

$$\frac{1}{\eta^2} \frac{d}{d\eta} \left(\eta^2 \frac{d}{d\eta} \frac{\sqrt{1 + (1 + \rho/A)^{2/3}}}{\sqrt{1 + (1 + \rho_c/A)^{2/3}}} \right) = - \left(\frac{\sqrt{1 + (1 + \rho/A)^{2/3}}^2}{\sqrt{1 + (1 + \rho_c/A)^{2/3}}} - \frac{1}{(1 + \rho_c/A)^{2/3}} \right)^{3/2}$$

$\Phi(\eta)$ $\Phi^2(\eta)$

gdzie $\eta = \sqrt{1 + (1 + \rho/A)^{2/3}} \frac{r}{L}$ jest bezwymiarowym promieniem.

Badamy przypadek, w którym ρ_c jest nieskończone. Przypuszczalnie to założenie charakteryzuje ostatecznego białego karła w tym sensie, że żaden inny twór nie może być gęstszy i mieć większej masy. W takim przypadku łatwo jest rozwiązać, numerycznie, równanie różniczkowe dla centralnych wartości $\Phi(0) = 1$ i $\Phi'(0) = 0$, otrzymując wykres:



Na powierzchni gwiazdy przy $r = R$ musimy mieć $\rho = 0$, a stąd $\Phi = 0$. Zgodnie z rysunkiem, wartość ta występuje dla $\eta = 6,9$, gdzie R wynosi zero, a masa nie jest zerowa. Ostatni krok wykorzystuje równanie różniczkowe w postaci:

$$\rho = -AL^2 \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\sqrt{1 + (\rho/A)^{2/3}}}{dr} \right)$$

Oczywistym jest, że degeneracja gazu elektronowego odegrała decydującą rolę w powyższej analizie. Jest mniej jasne, że relatywistyczny pierwiastek kwadratowy z równania na p jest niezbędny dla uzyskania wyniku. Jednak tak jest, gdyż bez tego relatywistycznego wkładu nie ma ograniczenia masy.

Typowa interpretacja granicy Chandrasekhara jest taka, że gaz elektronowy nie może powstrzymać przyciągania grawitacyjnego generowanego przez masę większą niż $1,4 M_{\odot}$. Zakłada się, że pod dużym ciśnieniem elektrony są wpychane do protonów jąder żelaza, tworząc neutrony. W ten sposób gwiazda staje się gwiazdą neutronową o naprawdę olbrzymiej gęstości: 10^{15} razy większej niż gęstość białego karła. Gwiazdy neutronowe mają swoją własną granicę masy, wynoszącą $3,2 M_{\odot}$, zgodnie z teorią przedstawioną przez J. Roberta Oppenheimera (1904–1967) w 1939 r. Jeśli gwiazda jest większa, i nie pozbywa się nadmiaru masy w wyniku wybuchu supernowej, zapada się w czarną dziurę, przynajmniej zgodnie z obecną wiedzą. Wydaje się, że nie ma żadnego mechanizmu, który mógłby powstrzymać zapadanie.

Po dokonaniach Jüttnera nastąpił okres zastoju w rozwoju relatywistycznej termodynamiki. Oczywiście dziedzina nie popadła w całkowite zapomnienie, i w 1957 r. John Lighton Synge (1897–1995) poprawił wyniki Jüttnera w publikacji, która jednak nie wniosła znaczącego wkładu do poprzednich wyników. Również C. Eckart przedstawił relatywistyczną wersję termodynamiki procesów nieodwracalnych, w której poprawił prawo przewodzenia ciepła Fouriera poprzez uwzględnienie bezwładności energii. Jednak jego równanie różniczkowe dla temperatury było nadal paraboliczne, więc paradoks przewodzenia ciepła nie został usunięty. Zrozumiałe jest, że ten paradoks irytował relatywistów bardziej niż nierelatywistycznych fizyków. W końcu jeśli żaden atom lub cząsteczka nie może poruszać się szybciej niż prędkość światła, przewodzenie ciepła nie powinno być nieskończenie szybkie. Ten problem był pierwotnym motywem Müllera do opracowania rozszerzonej termodynamiki i jej wersji relatywistycznej. Wkrótce potem W. Israel opublikował bardzo podobną teorię i ostatecznie G. Boillat i T. Ruggeri wykazali, że rozszerzona termodynamika nieskończenie wielu pędów określa graniczną prędkość światła dla procesu przewodzenia ciepła. W ten sposób paradoks został rozwiązany.

Powyżej zostało wspomniane o eleganckim czterowymiarowym sformułowaniu, które jest obecnie standardem w teorii względności. Wprowadził go Hermann Minkowski (1864–

1909). Minkowski uczył Einsteina w Zurychu, a później stał się gorącym zwolennikiem artykułu Einsteina na temat szczególnej teorii względności. Zasugerował, że teoria względności umożliwia uwzględnienie czasu jako swego rodzaju czwartego wymiaru i wprowadził interwał ds między dwoma wydarzeniami w różnych miejscach i różnych czasach:

$$ds^2 = g'_{AB} dx'^A dx'^B = c^2 dt'^2 - (dx'^1)^2 - (dx'^2)^2 - (dx'^3)^2$$

W takim ujęciu tensor g'_{AB} , którego niezmiennosc definiuje transformację Lorentza, może być interpretowany jako metryczny tensor czasoprzestrzeni. Jego składowe w dowolnej przestrzeni $x^A = x^A(x'^B)$ można obliczyć z:

$$g_{AB} = \frac{\partial x'^C}{\partial x^A} \frac{\partial x'^D}{\partial x^B} g'_{CD}$$

W szczególności dla obracającego się układu o współrzędnych (ct, r, θ, z) określonych jako:

$$t' = t, x'^1 = r \cos(\theta + \omega t), x'^2 = r \sin(\theta + \omega t), x'^3 = z$$

tensor metryczny ma postać:

$$g_{AB} = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\omega^2 r^2}{c^2} & 0 & -\frac{\omega r}{c} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -\frac{\omega r}{c} & 0 & -r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Tensor metryczny pozwala zapisać równanie ruchu swobodnej cząstki, której orbita jest sparametryzowana przez τ , w postaci:

$$\frac{d^2 x^B}{d\tau^2} = -\Gamma_{AC}^B \frac{dx^A}{d\tau} \frac{dx^B}{d\tau}, \text{ gdzie } \Gamma_{AC}^B = \frac{1}{2} g^{BD} \left(\frac{\partial g_{DA}}{\partial x^C} + \frac{\partial g_{DC}}{\partial x^A} - \frac{\partial g_{AC}}{\partial x^D} \right)$$

Rzeczywiście, w układzie Lorentza, przy $\Gamma_{AC}^B = 0$, rozwiązaniem tego równania jest ruch po linii prostej ze stałą prędkością, co jest cechą definiującą układ inercjalny. Parametr τ jest zwykle wybierany jako właściwy czas poruszającej się cząstki, tj. czas odczytywany z zegara w chwilowo poruszającym się układzie inercjalnym. Dzięki temu równanie ruchu można zapisać w postaci:

$$\frac{dp^B}{d\tau} = -\frac{1}{\mu'} \Gamma_{AC}^B p^A p^B$$

gdzie $p^A = \frac{dx^A}{d\tau}$ jest czteropędem cząstki.

Równanie ruchu reprezentuje równanie geodezyjne w czasoprzestrzeni. Fizycy teoretyczni uwielbiają taką postać równań ruchu ponieważ potwierdzają one ich upodobanie do geometrycznej interpretacji teorii względności. Nikt rozsądny nie będzie próbował rozwiązać równania geodezyjnego w jego ogólnej postaci do obliczenia trajektorii swobodnej

cząstki skoro o wiele prościej jest to zrobić w układzie lorentzowskim, a następnie przekształcić wyznaczoną prostą do dowolnego układu.

Relatywistyczne, niekwantowe sformułowanie równania Boltzmanna zostało wyprowadzone w serii trzech artykułów N. A. Czernikowa. Jest to całkowo-różniczkowe równanie relatywistycznej funkcji rozkładu $F(x^A, p^A)$:

$$p^A \frac{\partial F}{\partial x^A} - \Gamma_{AB}^d p^A p^B \frac{\partial F}{\partial p^d} = \int (F(p'^C)F(q'^C) - F(p^C)F(q^C)) h < pq > dedQ$$

Porównując z klasycznym równaniem Boltzmanna można łatwo zidentyfikować poszczególne składowe. Ograniczmy się do stwierdzenia, że Γ przedstawia przyspieszenie cząstki między dwoma zderzeniami, i człon zderzenia po prawej stronie znika dla rozkładu Maxwella-Jüttnera z powodu zachowania wektora energii-pędu p^A w procesie zderzenia. Rozpatrzmy stan równowagowy. Wiedząc, że człon opisujący zderzenia znika dla rozkładu Maxwella-Jüttnera, należy zapytać, czy równanie Boltzmanna-Czernikowa jest spełnione przez ten rozkład lub jakie warunki dla pól $a(x^B)$, $T(x^B)$ i $U^A(x^B)$ są wymagane przez równanie. Wprowadzenie dystrybucji prowadzi do:

$$\frac{\partial a}{\partial x^A} = 0 \quad \text{i} \quad \left(\frac{U_B}{kT}\right)_A + \left(\frac{U_A}{kT}\right)_B = 0$$

gdzie pochodne są kowariantne.

Ponieważ a jest funkcją n i T wynika z tego, że gradient temperatury musi istnieć w równowadze jeśli istnieje gradient gęstości. Wniosek ten można uczynić bardziej konkretnym wykorzystując drugi warunek dla szczególnego przypadku gazu spoczywającego we współrzędnych sferycznych. Otrzymujemy w tym przypadku:

$$\frac{T}{\sqrt{g_{00}}} \sim \text{jednorodne}$$

co możemy również zapisać w postaci:

$$\frac{T}{\sqrt{1 - \frac{\omega^2 r^2}{c^2}}} \sim \text{jednorodne.}$$

Uzyskany wynik jest wiarygodny ponieważ odzwierciedla bezwładność energii cieplnej w polu potencjału odśrodkowego $\omega^2 r^2$. Rzeczywiście, jeśli energia ma masę powinna podlegać sedimentacji wywołanej wirowaniem.

Einstein w ogólnej teorii względności postulował, że siły bezwładności i siły grawitacyjne są równoważne. W związku z tym niejednorodne pola temperatury są również tworzone przez pola grawitacyjne, nie tylko przez pola odśrodkowe, ponieważ prowadzą one do rozwarstwienia gęstości masy. Ostatnia zależność nie implikuje wzoru na transformację

temperatury a reprezentuje właściwość skalarne pola temperaturowego jako rozwiązanie równania bilansu energetycznego w polu sił odśrodkowych.

Po ogłoszeniu w 1905 roku teorii względności w mechanice zaszła fundamentalna zmiana, a bezpośrednio po niej fizyka podlegała ciągłym przemianom. Rozszerzenie nowych koncepcji na termodynamikę było oczekiwane. Wszystko wydawało się możliwe więc Planck wpadł na pomysł modyfikacji równania Gibbsa. Einstein rozwinął ten pomysł i wprowadził termin $-qdG$ opisujący ogrzewanie ciała poruszającego się z prędkością q . G jest pędem zawierającym relatywistycznie mały wkład, ponieważ masa wynosi $m' + \frac{U}{c^2}$. Zmodyfikowane równanie Gibbsa ma postać:

$$TdS = dQ = dU + pdV - qdG$$

Transformacja dU , p , dV i dG między ciałem poruszającym się a pozostającym w spoczynku była znana, a zatem Einstein wprowadził wzór

$$dQ = \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} dQ_0$$

opisujący zależność ogrzewania ciała w ruchu i ogrzewania ciała w spoczynku.

Planck argumentował, że ruch nie powinien wpływać na entropię ciała, a zatem wydaje się, że drugie prawo termodynamiki zapisane jako $dq = TdS$ wydawało się wymagać:

$$T = \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} T_0$$

która to relacja została później wyrażona w słowach: poruszające się ciało jest zimne.

Na pozór ta argumentacja wydaje się wiarygodna. Ignoruje jednak fakt, że równanie Gibbsa jest spełnione dla ciała w stanie spoczynku: ogrzewanie zawiera składową niekonwekcyjnej części strumienia energii, a energia wewnętrzna jest niekonwekcyjną częścią energii. Siła, lub działanie siły dG nie ma, lub nie powinno mieć, miejsca w równaniu Gibbsa. Również nagrzewanie ciała w równaniu Gibbsa jest całką ze strumienia ciepła na powierzchni. Relatywistycznie strumień ciepła tworzy trzy składniki tensora energii i pędu. To właśnie ten fakt decyduje o transformacji ogrzewania, a nie jego pozycja w równaniu Gibbsa.

Przez kolejne lata żaden z fizyków nie podjął za Planckiem i Einsteinem tej argumentacji termodynamicznej. W konsekwencji można by pomyśleć, że pomysł ten został pominięty jako być może odważna, choć błędna, wczesna próba relatywistycznej termodynamiki. Jednak w 1962 roku H. Ott rozpatrzył ogrzewanie Joule'a i doszedł do

wniosku, że skoro $dQ = \frac{dQ_0}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$ jest stałe to spełnione jest równanie $T = \frac{T_0}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$ a poruszające się cało jest ciepłe. Cóż, dywagacje o połączeniu termodynamiki ze szczególną teorią względności nie prowadzą do niczego rozsądnego.

Bibliografia

- Asimov I., Biographical Encyclopedia of Science and Technology, Pan Reference Books, London (1975)
- Asimov I., The rigid vacuum in Asimov on physics, Avon Books, New York (1976)
- Boillat G., Sur l'existence et la recherche d'équations de conservations supplémentaires pour les systèmes hyperbolique, Comptes Rendues Académie des Sciences Paris. Ser5. A 278 (1974)
- Boltzmann L., Eine Antrittsvorlesung zur Naturphilosophie, Reprinted in the journal "Zeit" December 11, 1903
- Boltzmann L., Über eine These von Schopenhauer, Lecture to the Philosophical Society of Vienna, given on January 21, 1905
- Boltzmann L., Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien (II) 66 (1872) pp. 275–370
- Bose S.N., Planck's Gesetz und Lichtquantenhypothese, Zeitschrift für Physik 26 (1924)
- Brown R., A brief account of microscopic observations made in the months of June, July and August 1827 on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. Edinburgh New Philosophical Journal 5 (1828) p. 358
- Cercignani C., Kremer G. M., The Relativistic Boltzmann Equation. Theory and Applications, Birkhäuser Verlag, Basel (2002)
- Chandrasekhar S., The highly collapsed configurations of a stellar mass, I and II, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 91 (1931) p. 456 and 95 (1935) p. 207
- Chandrasekhar S., The maximum mass of ideal white dwarfs, Astrophysical Journal 74 (1931) p. 81
- Chernikov N. A., Equilibrium distribution of the relativistic gas, Acta Physica Polonica 26 (1964)
- Chernikov N. A., The relativistic gas in the gravitational field, Acta Physica Polonica 23 (1964)
- Chernikov N.A., Microscopic foundation of relativistic hydrodynamics, Acta Physica Polonica 27 (1964)
- Clapeyron E., Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, Journal de l'École Polytechnique, Vol XIV (1834) pp. 153–190 Przekłady: (Angielski) Memoir on the motive power of heat, Scientific Memoirs Vol. 1 (1837) pp. 347–376; (Niemiecki) Über die bewegende Kraft der Wärme, Annalen der Physik und Chemie Vol 135 (1843)
- Clarke N. A., Inelastic light scattering from density fluctuations in dilute gases. The kinetic-hydrodynamic transition in a monatomic gas, Physical Review A 12 (1975)
- Dutta M., Satyendra Nath Bose – life and work, Journal of Physics Education. 2 (1975)
- Eckart C. , The thermodynamics of irreversible processes II: Fluid mixtures, Physical Review 58, (1940)
- Eckart C., The thermodynamics of irreversible processes I: The simple fluid, Physical Review 58, (1940)

- Eckart C., The thermodynamics of irreversible processes III: Relativistic theory of the simple fluid, *Physical Review* 58 (1940)
- Eddington A.S., *The Internal Constitution of the Stars*, Cambridge, University Press (1926)
- Einstein A., Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, *Annalen der Physik* (4) 9 (1902) pp. 417–433
- Einstein A., Quantentheorie der Strahlung, *Physikalische Gesellschaft Zürich, Mitteilungen* 16 pp. 47–62 (1916)
- Einstein A., Quantentheorie der Strahlung, *Physikalische Zeitschrift* 18 pp. 121–128 (1917)
- Einstein A., Quantentheorie des einatomigen idealen Gases II Sitzungsberichte physikalisch mathematische Klasse, February 1925 pp. 3–14
- Einstein A., Quantentheorie des einatomigen idealen Gases, Sitzungsberichte physikalisch mathematische Klasse, September 1924 pp. 261–267
- Einstein A., Strahlungsemission und –absorption nach der Quantentheorie, *Deutsche physikalische Gesellschaft, Verhandlungen* 18 pp. 318–323 (1916)
- Einstein A., Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen, *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik* 4 (1907) pp. 411–462
- Einstein A., Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Standpunkt, *Annalen der Physik* (4) 17 (1905)
- Einstein A., Die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* (4) 17 (1905) pp. 549–560
- Emden R., *Gaskugeln: Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie*, Teubner, Leipzig and Berlin (1907)
- Fick A., Über Diffusion, *Annalen der Physik* 94 (1855) pp. 59–86
- Friedrichs K.O., Lax P.D., Systems of conservation equations with a convex extension, *Proceeding of the National Academy of Science USA* 68 (1971)
- Gentile G., Osservazioni sopra le statistiche intermedia, *Nuovo Cimento* 17, 1940, p. 493–497
- Gibbs J. W., *Elementary principles in statistical mechanics – developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*, Yale University Press (1902)
- Godunov S. K., An interesting class of quasi-linear systems, *Soviet Mathematics* 2 (1961)
- Helmholtz H., Über die Erhaltung der Kraft, *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Bd. I (1882)
- Israel W., Nonstationary irreversible thermodynamics: A causal relativistic theory, *Annals of Physics* 100 (1976)
- Joule J.P., On the existence of an equivalence relation between heat and the ordinary forms of mechanical power, Letter to the editors of the *Philosophical Magazine and Journal*. *Philosophical Magazine*. Series III, Vol. 27 (1845), p. 205 ff
- Joule J.P., On the heating effects of magneto-electricity and on the mechanical value of heat, *Philosophical Magazine*, Series III, Vol. 23 (1843) p. 263ff, 347ff, 435ff
- Joule J.P., *Philosophical Magazine*, Series III, Vol. 26 (1845), p. 369 ff

- Jüttner F., Das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung in der Relativtheorie, *Annalen der Physik* 84 (1911) pp. 856–882
- Jüttner F., Die Dynamik eines bewegten Gases in der Relativtheorie, *Annalen der Physik* 35 (1911) pp. 145–161
- Jüttner F., Die relativistische Quantentheorie des idealen Gases, *Zeitschrift für Physik* 47 (1964), pp. 542–566
- Kawashima S., Large-time behaviour of solutions to hyperbolic-parabolic systems of conservation laws and applications, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh A* 106 (1987)
- Kuhn W., Beziehungen zwischen Molekülgröße, statistischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe, *Kolloidzeitschrift* 76, p. 258 (1936)
- Kuhn W., Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen, *Kolloidzeitschrift* 68, p. 2 (1934)
- Landau L.D., The theory of superfluidity of Helium II, *Journal of Physics (USSR)* 5 (1941)
- Lifszyt E. M., Radiation of sound in Helium II, *Journal of Physics (USSR)* 8 (1944)
- LIU I-SHIH, Method of Lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 46, 131-148 (1972)
- Liu I-Shih, Method of Lagrange multipliers for the exploitation of the entropy principle, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 46 (1972)
- Liu I-Shih, Müller I., Extended thermodynamics of classical and degenerate gases, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 46 (1983)
- Liu I-Shih, Müller I., Ruggeri T., Relativistic thermodynamics of gases, *Annals of Physics* 100 (1986)
- Liu I-Shih, Müller I., Ruggeri T., Relativistic thermodynamics of gases, *Annals of Physics* 169 (1986)
- Loschmidt J., Zur Grösse der Luftmoleküle, *Zeitschrift für mathematische Physik* 10, (1865), p. 511
- Lummer O., Pringsheim E., Kritisches zur schwarzen Körper Strahlung, *Annalen der Physik* 6 (1901) p. 192-210
- Maxwell J.C., A dynamical theory of the electro-magnetic field, *Royal Society Transactions CLV* (1864)
- Maxwell J.C., An elementary treatise on electricity, William Garnett (ed.) (1881)
- Maxwell J.C., On Faraday's lines of force, *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, X (1856)
- Maxwell J.C., On physical lines of force. Parts I and II, *Philosophical Magazine* XXI (1861), parts III and IV, *Philosophical Magazine* (1862)
- Maxwell J.C., *Treatise on electricity and magnetism*, Oxford University Press (1873)
- Meixner J., *Zeitschrift der physikalischen Chemie B* 53 (1943) p. 235
- Meixner J., Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in Gasen mit chemisch reagierenden, dissoziierenden und anregbaren Komponenten, *Annalen der Physik* (5) 43 (1943) pp. 244-270

- Mendeleejew D.I., Chemisches Zentralblatt (1904) Vol. I p. 137
- Michelson A. A., The relative motion of the earth and the luminiferous ether, American Journal of Science 22 (1881), p. 122
- Middleton Knowles W.E., The History of the Thermometer and its Use in Meteorology, The Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland (1966)
- Müller I., A new approach to thermodynamics of simple mixtures, Zeitschrift für Naturforschung 28a (1973)
- Müller I., On the frame-dependence of stress and heat flux, Archive for Rational Mechanics and Analysis 45 (1972)
- Müller I., Speeds of propagation in classical and relativistic extended thermodynamics, <http://www.livingreviews.org/Articles/Volume2/1999-1mueller>.
- Navier L., Mémoires de l'Académie des Sciences VI (1822) p. 389
- Nernst W., Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Verlag W. Knapp, Halle (1917), p. 77
- Nernst W., Thermodynamik und spezifische Wärme, Berichte der königlichen preußischen Akademie der Wissenschaften (1912)
- Nernst W., Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermodynamischen Messungen, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen 1, (1906)
- Noll W., A mathematical theory of the mechanical behaviour of continuous media, Archive for Rational Mechanics and Analysis 2 (1958)
- Onsager L., Reciprocal relations in irreversible processes, Physical Review (2) 37 (1931) pp. 405-426 and 38 (1932) pp. 2265-2279
- Osborne D.V., The rotation of liquid Helium II, Proceedings Physical Society A 63 (1950)
- Ott H., Lorentz-Transformation der Wärme und der Temperatur, Zeitschrift für Physik 175 (1963) 70-104
- Planck M., Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie, Nobel lecture to the Royal Swedish Academy of Sciences in Stockholm, held on June 2nd, 1920
- Planck M., Eine neue Strahlungshypothese, Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, February 3, 1911
- Planck M., Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, Annalen der Physik (4) 4 (1901) pp. 553-563
- Planck M., Über eine Verbesserung der Wien'schen Spektralgleichung, Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, 2 (1900) pp. 202-204
- Planck M., Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden, Sitzungsberichte der königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin, (1897)
- Planck M., Zur Dynamik bewegter Systeme, Sitzungsberichte der königlichen preußischen Akademie der Wissenschaften (1907); Annalen der Physik 26 (1908) p. 1
- Poincaré J.H., w: "Congress of Arts and Science. Universal Exhibition Saint Louis 1904." Houghton, Mifflin & Co. Boston and New York (1905)
- Poisson S. D., Journal de l'Ecole Polytechnique XIII cahier 20 p. 139

- Prigogine I., Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Desoer, Liège (1947)
- Regnault H.V., Relations des expériences ...pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, Paris, Vol. 21 (1847) pp. 1–748
- Rosseland S., Note on the absorption of radiation within a star, Monthly Notices Vol. 84 (1924) p. 525
- Rosseland S., The theory of the stellar absorption coefficient, Astrophysical Journal Vol. 61 (1925) p. 424
- Rubens H., Kurlbaum F., Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes, Annalen der Physik 4 (1901) p. 649
- Ruggeri T., Galilean invariance and entropy principle for systems of balance laws. The structure of extended thermodynamics, Continuum Mechanics and Thermodynamics 1 (1989)
- Ruggeri T., Strumia A., Main field and convex covariant density for quasi-linear hyperbolic systems. Relativistic fluid dynamics, Annales Institut Henri Poincaré 34 A (1981)
- Schrödinger E., Statistical thermodynamics, Cambridge at the University Press (1948)
- Schrödinger E., Statistical thermodynamics. A course of seminar lectures, Cambridge at the University Press (1948)
- Schwarzschild K., Über das Gleichgewicht der Sonnenatmosphäre, Göttinger Nachrichten 1906 p. 41
- Schwarzschild K., Über Diffusion und Absorption in der Sonnenatmosphäre, Berliner Sitzungsberichte 1914 p. 1183
- Stokes G.G., Mathematical and Physical Papers, Cambridge at the Universities Press (1880 – 1905)
- Stokes G.G., On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums, Transactions of the Cambridge Philosophical Society IX (1851) p. 8
- Stokes G.G., On the theories of the internal friction of fluids in motion and of the equilibrium and motion of elastic solids, Transactions of the Cambridge Philosophical Society. III (1845) p. 287
- Thomson W., On the absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of the motive power of heat, and calculated from Regnault's observations, Philosophical Magazine, Vol. 33 (1848) pp. 313–317
- Thomson W., On the convective equilibrium of temperature in the atmosphere, Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester (3) II (1862) pp. 125–131
- Thomson W., On the secular cooling of the earth, Transactions of the Royal Society of Edinburgh (1862)
- Tisza L., Transport phenomena in He II, Nature 141 (1938)
- Truesdell C., Mechanical Basis of diffusion, Journal of Chemical Physics 37 (1962)
- Truesdell C., The elements of continuum mechanics, Springer, New York (1966)
- van der Waals J. D., Over de continuïteit van den gasen vloeistoestand... Dissertation, Leiden (1873)

Wegener A.L., Thermodynamik der Atmosphäre, Verlag J.A. Barth, Leipzig (1911)

Weiss W., Müller I., Light scattering and extended thermodynamics, Continuum Mechanics and Thermodynamics 7 (1995)

Weiss W., The balance of entropy on earth, Thermodynamics and Continuum Mechanics 8, (1996)