

Termodynamika: ile pracy da się wyciągnąć z ciepła

Energia jest zachowana, a mimo to „zużywamy” ją, bo ciepło nie zamienia się samo w pracę. Ile najwyżej może dać silnik, ile ciepła może przepompować lodówka, dlaczego woda w górach wrze w niższej temperaturze i czym naprawdę jest entropia: na wszystkie te pytania odpowiadają dwie zasady termodynamiki, a teoria kinetyczna z działu 8 wyjaśnia, skąd się biorą.

CZAS

ok. 4 h teorii + ok.
5 h zadań

ZADANIA

25 zadań w treści
+ 8
feynmanowskich,
z odpowiedziami

ŹRÓDŁO

Feynmana
wykłady z fizyki, t.
I, rozdz. 44–46

W TYM DZIALE

- 0 Prolog: inżynier, który pytał o granicę
- 1 Pierwsza zasada: energia, ciepło i praca
- 2 Druga zasada i silnik Carnota
- 3 Entropia
- 4 Entropia i prawdopodobieństwo
- 5 Zastosowania: wrzenie, topnienie, gumka
- 6 Metoda i przykłady rozwiązane
- 7 Błędne intuicje
- 8 Zadania feynmanowskie
- 9 Sprawdź się
- 10 Karta wzorów i co dalej

Prolog: inżynier, który pytał o granicę

Na początku XIX w. maszyny parowe pompowały wodę z kopalń i napędzały fabryki, ale zamieniały na pracę tylko kilka procent ciepła ze spalane go węgla. Wynalazcy próbowali innych czynników roboczych (powietrza, alkoholu), wyższych ciśnień i sprytniejszych zaworów. Nikt nie wiedział, czy istnieje granica.

W 1824 r. młody francuski inżynier Sadi Carnot wydał niewielką książkę *Rozważania o sile poruszającej ognia*. Odpowiedział na to pytanie, choć jeszcze błędnie uważał ciepło za niezniszczalny fluid. Jego wniosek przetrwał: sprawność najlepszej możliwej maszyny zależy tylko od temperatur, między którymi pracuje, a nie od czynnika roboczego ani konstrukcji. Książkę prawie nikt nie przeczytał; Carnot zmarł na cholerę w wieku 36 lat. Dopiero Clapeyron, Kelvin i Clausius odkryli ją na nowo i zbudowali na niej termodynamikę. FLP I-44-1

Feynman nazywa wniosek Carnota „błyskotliwym” i pokazuje, że z jednego zdania („nie da się zamienić ciepła na pracę w jednej temperaturze bez żadnych innych zmian”) wyprowadza się bezwzględną skalę temperatury, entropię i związki między własnościami materii, nie wiedząc nic o atomach.

Pytanie na start. Elektrownia węglowa podgrzewa parę do 550 °C, a skrapla ją w 27 °C. Jaką część ciepła ze spalania węgla może w najlepszym razie zamienić na prąd? Odpowiedź w części 2 i w przykładzie 9.2.

1

Pierwsza zasada: energia, ciepło i praca

W dziale 8 „Ciepło i teoria kinetyczna” energia wewnętrzna U gazu okazała się sumą energii ruchu cząsteczek. Można ją zmienić na dwa sposoby: wykonując nad gazem pracę (tłok, mieszadło) albo dostarczając ciepła (kontakt z cieplejszym ciałem). Ciepło to energia przekazana wskutek różnicy temperatur, praca to energia przekazana w każdy inny sposób.

PRAWO · PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

$$\Delta U = Q - W, \quad W = \int p dV.$$

Q to ciepło dostarczone do układu, W to praca wykonana przez układ (dodatnia przy rozprężaniu). U jest funkcją stanu: zależy tylko od bieżącego stanu (np. T i V), a nie od historii. Q i W funkcjami stanu nie są: zależą od drogi między stanami (lekcja 3.4 Całki krzywoliniowe, pola potencjalne i różniczki zupełne, przykład 4.1).

Na wykresie p - V praca to pole pod krzywą procesu, a praca w cyklu to pole wewnątrz pętli. Cztery procesy dla gazu doskonałego (n moli, $U = nC_V T$):

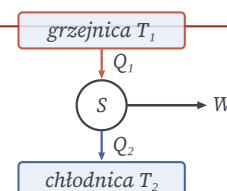
Procesy gazu doskonałego

proces	warunek	praca W	ciepło Q
izochoryczny	$V = \text{const}$	0	$nC_V \Delta T$
izobaryczny	$p = \text{const}$	$p\Delta V = nR\Delta T$	$nC_p \Delta T$, $C_p = C_V + R$
izotermiczny	$T = \text{const}$	$nRT \ln(V_2/V_1)$	$Q = W$ (bo $\Delta U = 0$)
adiabatyczny	$Q = 0$, $pV^\kappa = \text{const}$	$nC_V(T_1 - T_2)$	0

Wszystkie te wzory zakładają procesy **kwazistatyczne**: tak powolne, że gaz w każdej chwili jest w równowadze i ma określone p i T . Gwałtowne procesy (pęknięcie przegrody, wybuch) nie mają drogi na wykresie p - V , ale pierwsza zasada obowiązuje dla nich tak samo.

⚠️ PUŁAPKA · ZNAK PRACY

Fizycy zwykle piszą $\Delta U = Q - W$ z pracą wykonaną *przez* układ, a chemicy $\Delta U = Q + W$ z pracą wykonaną *nad* układem. Oba zapisy mówią to samo. Przed rachunkiem zawsze sprawdź, którą konwencję stosuje źródło.



ZADANIA · CZĘŚĆ 1

5 zadań · ok. 30 min

- 1 Gaz pobiera 500 J ciepła i wykonuje 200 J pracy. Jak zmienia się jego energia wewnętrzna? A gdy wykonuje 200 J pracy bez dopływu ciepła?
- 2 Jeden mol gazu doskonałego rozpręża się izotermicznie w 300 K do dwa razy większej objętości. Ile pracy wykonuje i ile ciepła pobiera?
- 3 Ile ciepła trzeba, by ogrzać 1 mol helu o 10 K przy stałej objętości, a ile przy stałym ciśnieniu? Skąd różnica?
- 4 Gaz przechodzi cykl prostokątny na wykresie p - V : $(1 \text{ bar}, 1 \text{ l}) \rightarrow (1 \text{ bar}, 3 \text{ l}) \rightarrow (2 \text{ bar}, 3 \text{ l}) \rightarrow (2 \text{ bar}, 1 \text{ l}) \rightarrow$ z powrotem. Ile pracy wykonuje gaz w jednym cyklu? Czy to silnik, czy pompa?
- 5 Pokaż, że w procesie adiabatycznym praca gazu wynosi $W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\kappa - 1}$.

2 Druga zasada i silnik Carnota

Pierwsza zasada nie zabrania silnikowi zamienić całego ciepła na pracę ani lodówce przepompować ciepła bez zasilania. Zabrania tego druga zasada, którą można wyrazić na dwa równoważne sposoby: FLP I-44-2

⚡ PRAWO · DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI

- **Clausius:** ciepło nie przepływa samorzutnie od ciała zimniejszego do cieplejszego.
- **Kelvin:** nie istnieje proces, którego jedynym skutkiem jest pobranie ciepła z jednego zbiornika i zamiana go w całości na pracę.

Gdyby można było złamać jedno sformułowanie, dałoby się złamać i drugie: silnik łamiący zasadę Kelvina mógłby napędzać zwykłą lodówkę, a całość przepompowywałaby ciepło od zimnego do gorącego bez żadnej pracy z zewnątrz.

2.1 Silnik odwracalny Carnota

Silnik cieplny pobiera ciepło Q_1 z gorącego zbiornika (grzejnicy) w temperaturze T_1 , oddaje Q_2 zimnemu (chłodnicy) w T_2 , a różnicę $W = Q_1 - Q_2$ zamienia na pracę. Carnot rozważył silnik **odwracalny**: taki, w którym nigdzie nie ma tarcia ani przepływu ciepła przy skończonej różnicy temperatur, więc puszczony wstecz działa jak lodówka z dokładnie tymi samymi Q_1 , Q_2 , W . Cykl Carnota dla gazu to dwie izotermy (wymiana ciepła ze zbiornikami przy tej samej temperaturze) i dwie adiabaty (przejście między temperaturami bez wymiany ciepła). FLP I-44-3

Argument Carnota: przypuśćmy, że jakiś silnik ma większą sprawność niż silnik odwracalny pracujący między tymi samymi zbiornikami. Niech napędza odwracalny silnik puszczony wstecz. Wtedy całość nie wykonuje pracy, a netto przenosi ciepło od zimnego do gorącego zbiornika, co łamie zasadę Clausiusa. Wniosek: żaden silnik nie jest sprawniejszy od odwracalnego, a wszystkie silniki odwracalne mają tę samą sprawność, zależną tylko od temperatur zbiorników. Licząc ją dla gazu doskonałego (zadanie 2.5):

WYNIK · SPRAWNOŚĆ CARNOTA

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Temperatury w kelwinach. Ten związek definiuje **termodynamiczną skalę temperatury** niezależną od jakiejkolwiek substancji (Kelvin): stosunek temperatur to stosunek ciepł wymienianych przez silnik odwracalny. Ta skala pokrywa się ze skalą gazu doskonałego z działu 8. FLP I-44-4, 44-5

Elektrownia z parą o temperaturze 550 °C i chłodnicą w 27 °C ma sprawność Carnota 64%; w praktyce osiąga 40–45%. Silnik samochodu pracuje inaczej (cykl Otta: spalanie przy stałej objętości), a jego sprawność teoretyczna przy stopniu sprężania 10 to $1 - 10^{1-\kappa} \approx 60\%$; w praktyce 25–35%.

2.2 Lodówki i pompy ciepła

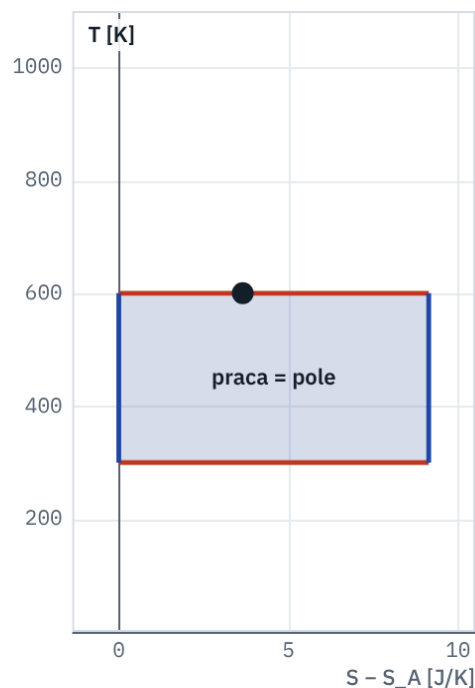
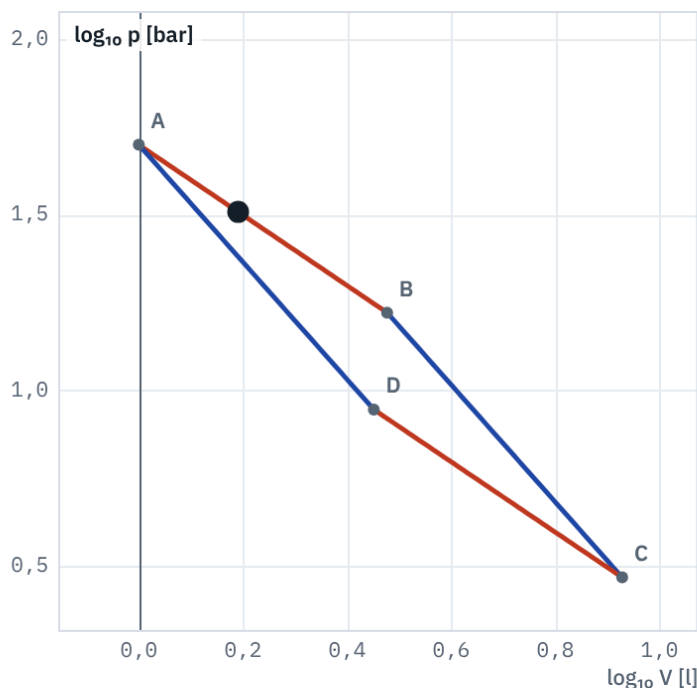
Silnik puszczony wstecz pobiera pracę W i przenosi ciepło Q_2 od zimnego do gorącego. Od lodówki chcemy jak najwięcej Q_2 przy jak najmniejszym W , od pompy ciepła jak najwięcej ciepła $Q_1 = Q_2 + W$ oddanego do domu. Dla urządzeń odwracalnych współczynniki wydajności są duże:

$$\text{COP}_{\text{lodówki}} = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad \text{COP}_{\text{pompy}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Pompa ciepła ogrzewająca podłogę do 35 °C, gdy na zewnątrz jest 0 °C, mogłaby w teorii dać 8,8 kWh ciepła z 1 kWh prądu; prawdziwe pompy osiągają 3–4, czyli i tak 3–4 razy więcej niż grzałka elektryczna.

SYMULACJA 1

Cykl Carnota dla 1 mola gazu doskonałego. Pierwszy wykres: p - V w skali logarytmicznej (izotermy i adiabaty są tam prostymi). Drugi wykres: ten sam cykl na osiach temperatura-entropia, gdzie jest prostokątem, a jego pole to praca. Zmieniaj temperatury, rodzaj gazu i stopień rozprężania, i porównaj sprawność ze wzorem $1 - T_2/T_1$.



— izotermy — adiabaty — stan gazu

Q_1 (pobrane) 5480 J

Q_2 (oddane) 2740 J

praca $W = Q_1 - Q_2$ 2740 J

sprawność W/Q_1 50,0%

$1 - T_2/T_1$ 50,0%

A→B: rozprężanie izotermiczne, gaz pobiera ciepło Q_1 z grzejnicy. Na osiach logarytmicznych izotermy ($pV = \text{const}$) i adiabaty ($pV^\kappa = \text{const}$) są prostymi o nachyleniach -1 i $-\kappa$. Sprawność nie zależy od gazu ani od V_B/V_A , tylko od T_2/T_1 .

Stan na rysunku: 1 mol gazu, $T_1 = 600$ K, $T_2 = 300$ K, $V_B/V_A = 3,0$; $Q_1 = 5480$ J, $W = 2740$ J, sprawność 50,0%.

ZADANIA · CZĘŚĆ 2

5 zadań · ok. 35 min

1 Jaka jest sprawność Carnota silnika pracującego między wrzącą wodą a temperaturą pokojową (20 °C)? Między 600 °C a 30 °C?

2 Silnik odwracalny pobiera 1000 J z grzejnicy w 500 K i oddaje ciepło chłodnicy w 300 K. Ile pracy wykonuje i ile ciepła oddaje?

- 3 Lodówka utrzymuje 4°C w kuchni o temperaturze 20°C . Jaki jest najwyższy możliwy COP? Ile ciepła oddaje do kuchni, gdy kompresor pobiera 100 W , a COP wynosi 3?
- 4 Wynalazca twierdzi, że jego silnik pobiera 10 kJ ciepła w 400 K , oddaje 6 kJ w 300 K i wykonuje 4 kJ pracy. Czy to możliwe?
- 5 Pokaż, że w cyklu Carnota dla gazu doskonałego $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$. Oznacz stany A, B (izoterma T_1), C, D (izoterma T_2).

▢▢ podstawowe ▢▢ średnie ▢▢▢ feynmanowskie

3 Entropia

W silniku odwracalnym $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$: wielkość „ciepło przez temperaturę” pobrana z grzejnicy równa się tej oddanej chłodnicy. Clausius nadał jej nazwę **entropia**. Każdy cykl odwracalny można rozłożyć na wiele małych cykli Carnota, a wtedy suma $\delta Q/T$ po zamkniętym cyklu odwracalnym znika. To znaczy, że $\delta Q/T$ jest różniczką zupełną: istnieje funkcja stanu S (lekcja 3.4 Całki krzywoliniowe, pola potencjalne i różniczki zupełne, gdzie dla gazu doskonałego znaleźliśmy ją jawnie). FLP I-44-6

🔧 DEFINICJA · ENTROPIA

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{odwr}}}{T}, \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{odwr}}}{T}.$$

Całkę liczymy po dowolnej drodze *odwracalnej* z A do B; jeśli prawdziwy proces był nieodwracalny, wymyślmy odwracalny zastępczy między tymi samymi stanami. Dla gazu doskonałego: $\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$.

🔧 PRAWO · DRUGA ZASADA W JĘZYKU ENTROPII

$$\Delta S_{\text{układu izolowanego}} \geq 0.$$

Równość tylko dla procesów odwracalnych. Entropia pojedynczego ciała może maleć (stygająca herbata), ale wtedy entropia otoczenia rośnie co najmniej o tyle samo.

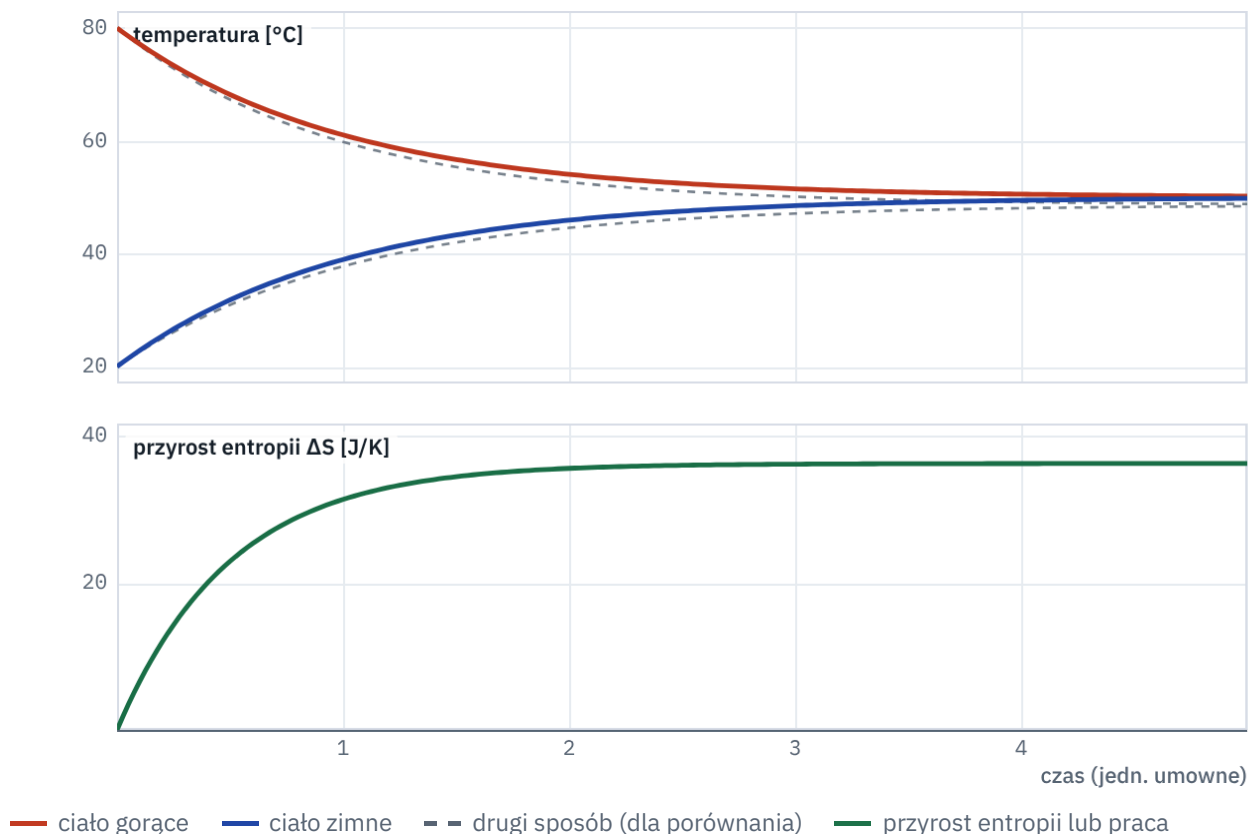
Trzy podstawowe procesy nieodwracalne:

- **Przepływ ciepła** Q od T_1 do $T_2 < T_1$: $\Delta S = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$.
- **Swobodne rozprężanie** gazu do próżni (pęka przegroda): $Q = 0$, $W = 0$, T bez zmian, ale objętość rośnie: $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$. Dla mola i podwojenia objętości: $R \ln 2 \approx 5,76 \text{ J/K}$.
- **Tarcie**: praca W zamienia się w ciepło w temperaturze T : $\Delta S = W/T$.

Entropia mierzy, ile możliwości wykonania pracy zostało bezpowrotnie straconych. Gdy dwa ciała o różnych temperaturach wyrównują je przez bezpośredni kontakt, entropia rośnie. Gdyby zamiast tego połączyć je silnikiem odwracalnym, entropia by się nie zmieniła, a silnik wykonałby pracę (symulacja 2, przykład 9.4). Energia nie ginie, ale traci użyteczność. Feynman podsumowuje to dwoma zdaniami, które pochodzą od Clausiusa (1865): energia świata jest stała, entropia świata dąży do maksimum.

SYMULACJA 2

Dwa ciała (po 1 kg wody) o różnych temperaturach dochodzą do równowagi. Przy bezpośrednim kontakcie temperatura końcowa to średnia arytmetyczna, a entropia rośnie. Przez silnik odwracalny temperatura końcowa jest niższa (średnia geometryczna), entropia stała, a różnicę energii stanowi wykonana praca. Przerywane linie pokazują drugi sposób.



temperatura końcowa 50,00 °C

przyrost entropii 36,2 J/K

uzyskana praca 0 kJ

praca możliwa do uzyskania 11,68 kJ

Ciepło płynie samo z gorącego do zimnego. Entropia całości rośnie o 36,2 J/K, a szansa na wykonanie 11,7 kJ pracy przepada bezpowrotnie.

Stan na rysunku: dwa ciała po 1 kg wody, 80 °C i 20 °C, kontakt bezpośredni; temperatura końcowa 50,00 °C; możliwa praca 11,68 kJ, przyrost entropii przy kontakcie 36,2 J/K.

⚠ PUŁAPKA · ENTROPIA GAZU PO SWOBODNYM ROZPRĘŻANIU

W swobodnym rozprężaniu $Q = 0$, a mimo to $\Delta S > 0$. Nie ma tu sprzeczności: wzór $dS = \delta Q/T$ dotyczy tylko procesów odwracalnych. Entropię liczymy po drodze zastępczej, np. powolnym rozprężaniu izotermicznym, w którym gaz pobiera ciepło $nRT \ln(V_2/V_1)$.

- 1 1000 J ciepła przepływa z ciała w 400 K do ciała w 300 K. O ile zmienia się entropia każdego z nich i całości?
- 2 Ile wynosi zmiana entropii 1 kg lodu topniejącego w 0 °C ($L = 334 \text{ kJ/kg}$)?
- 3 Mol jednoatomowego gazu doskonałego przechodzi z (300 K, 10 l) do (400 K, 20 l). Oblicz ΔS . Czy wynik zależy od tego, jak przebiegał proces?
- 4 Na wykresie $T-S$ narysuj cykl Carnota. Jakim polem jest praca, a jakim ciepło Q_1 ? Dlaczego z tego obrazka widać od razu, że $\eta = 1 - T_2/T_1$?
- 5 Kawałek miedzi o pojemności cieplnej C i temperaturze T_1 wrzucono do jeziora o temperaturze T_0 . Pokaż, że całkowita zmiana entropii $C[\ln(T_0/T_1) + (T_1 - T_0)/T_0]$ jest dodatnia zarówno dla $T_1 > T_0$, jak i $T_1 < T_0$.

podstawowe średnie feynmanowskie

4 Entropia i prawdopodobieństwo

Prawa Newtona są odwracalne w czasie: film ze zderzeniem dwóch cząsteczek puszczonej wstecz pokazuje równie poprawne zderzenie. Skąd więc nieodwracalność? Gaz, który wypełnił całe naczynie, nigdy nie wraca sam do połowy, choć żadne prawo mechaniki tego nie zabrania.

FLP I-46-3, 46-4

Odpowiedź Boltzmanna: stan makroskopowy (opisany przez p, V, T) może być zrealizowany przez ogromnie wiele stanów mikroskopowych (położeń i prędkości wszystkich cząsteczek). Rozmieszczeń N cząsteczek, w których wszystkie są w lewej połowie, jest 2^N razy mniej niż wszystkich możliwych. Dla 100 cząsteczek szansa przypadkowego zebrania się w połowie to $2^{-100} \approx 10^{-30}$; dla mola $10^{-1,8 \cdot 10^{23}}$.

$$S = k \ln W,$$

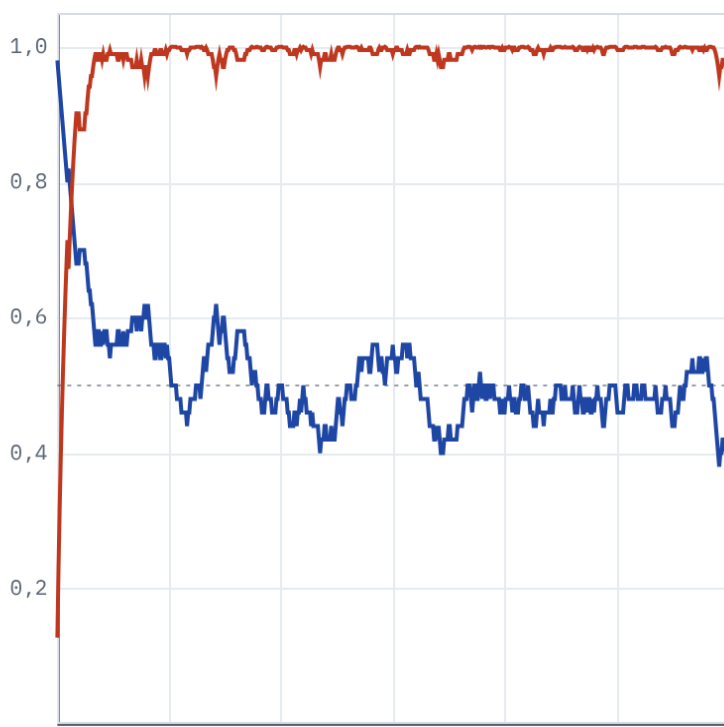
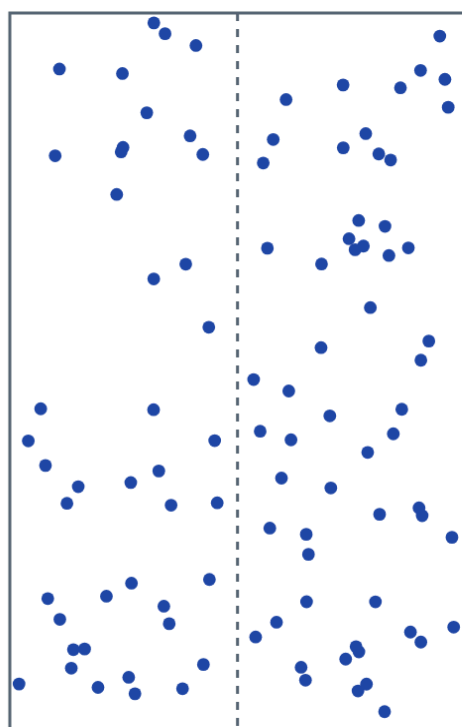
gdzie W to liczba stanów mikroskopowych zgodnych z danym stanem makroskopowym (ten wzór jest wyryty na nagrobku Boltzmann w Wiedniu). Druga zasada mówi, że układ przechodzi do stanów makroskopowych, które da się zrealizować na więcej sposobów, bo jest ich przytłaczająco więcej. FLP I-46-5

Sprawdźmy zgodność z termodynamiką. Przy podwojeniu objętości każda cząsteczka ma dwa razy więcej miejsc, więc W rośnie 2^N razy, a $\Delta S = k \ln 2^N = Nk \ln 2$. Dla mola: $N_A k \ln 2 = R \ln 2$, dokładnie jak w części 3. Przy rachunkach z silniami pomaga wzór Stirlinga $\ln N! \approx N \ln N - N$ (lekcja 5.1 Prawdopodobieństwo i rozkłady).

W małych układach druga zasada przestaje być absolutna: cztery cząsteczki zbierają się w jednej połowie naczynia średnio w co ósmej chwili (z prawdopodobieństwem $2 \cdot 2^{-4}$, licząc obie połowy). Fluktuacje względne maleją jak $1/\sqrt{N}$ i dla makroskopowych ilości materii są niewidoczne, ale da się je obserwować w ruchach Browna (dział 8).

SYMULACJA 3

Model Ehrenfestów: w każdym kroku losowa cząstka przeskakuje na drugą stronę przegrody. Zacznij od wszystkich cząstek po lewej i obserwuj, jak układ dochodzi do równego podziału, a entropia $S = k \ln W$ do maksimum. Zmieniaj liczbę cząstek: przy kilku cząstkach powroty są częste, przy tysiącach praktycznie niemożliwe.



— ułamek cząstek po lewej — entropia $S/k = \ln W$ (względem maksimum)

N 100

po lewej 42 (42,0%)

$S / S_{\max}$ 0,981

typowe odchylenie od $N/2 \pm 5,0$ (10,0%)

$P(\text{wszystkie po lewej}) = 2^{-N} 10^{-30}$

Każda cząstka ma tę samą szansę przeskoku, a każdy ruch można odwrócić. Mimo to układ dąży do równego podziału: z liczniejszej strony częściej losujemy cząstkę, a stanów bliskich połowie jest najwięcej. Fluktuacje względne maleją jak $1/\sqrt{N}$: dla mola cząstek są rzędu 10^{-12} .

Stan na rysunku: $N = 100$, po lewej 42; $S/S_{\max} = 0,981$.

4.1 Demon Maxwella i zapadka Feynmana

Maxwell wyobraził sobie istotę, która otwiera klapkę w przegrodzie tylko szybkim cząsteczkom lecącym w prawo i wolnym lecącym w lewo. Prawa strona by się nagrzewała, lewa stygła, bez żadnej pracy. Feynman analizuje mechaniczną wersję: zapadkę z kółkiem zębatym połączoną z wiatraczkiem w gazie. Uderzenia cząsteczek obracają wiatraczek w obie strony, a zapadka przepuszcza tylko jeden kierunek, więc kółko powinno się kręcić i podnosić ciężarek. Nie kręci się, jeśli zapadka ma tę samą temperaturę co gaz: sama zapadka drga cieplnie i co jakiś czas podskakuje, przepuszczając ząbek wstecz dokładnie tak często, by średni ruch zniknął. Gdy

zapadka jest zimniejsza od gazu, urządzenie działa jak silnik cieplny, ze sprawnością nie większą niż Carnota. (FLP I-46-1, 46-2, 46-3)

Demona ostatecznie pokonała teoria informacji. Żeby sortować cząsteczki, demon musi zapisywać, co widzi, a pamięć jest skończona. Landauer (1961) pokazał, że wymazanie jednego bitu informacji wymaga oddania otoczeniu co najmniej $kT \ln 2$ ciepła ($2,9 \cdot 10^{-21}$ J w 300 K), a Bennett (1982) zauważył, że właśnie to równoważy zysk demona. Granicę Landauera zmierzono doświadczalnie w 2012 r.

SKĄD TO WIEMY?

Pierwszą i drugą zasadę potwierdza każda pomiarowa tabela termodynamiczna: entropie substancji zmierzone kalorymetrycznie (całkując $C_p dT/T$ od temperatur bliskich zera) pozwalają przewidzieć stałe równowagi reakcji chemicznych, a przewidywania zgadzają się z pomiarami. Statystyczny charakter drugiej zasady widać bezpośrednio: w 2002 r. zmierzono krótkie przedziały czasu, w których kulka ciągnięta pułapką optyczną pobierała ciepło z otoczenia i zamieniała je w pracę (ujemna produkcja entropii), z częstością zgodną z „twierdzeniem o fluktuacjach”.

ZADANIA · CZĘŚĆ 4

5 zadań · ok. 30 min

- 1 Cztery rozróżnialne cząsteczki rozmieszczamy w dwóch połowach naczynia. Ile jest mikrostanów z podziałem 4:0, 3:1, 2:2? Który stan makroskopowy ma największą entropię?

- 2 Oblicz minimalną energię potrzebną do wymazania 1 GB ($8 \cdot 10^9$ bitów) w 300 K. Porównaj z energią, którą zużywa współczesny układ pamięci (rzędu 10^{-12} – 10^{-9} J na bit).

- 3 Korzystając ze wzoru Stirlinga, pokaż, że $\ln \left(\frac{N}{N/2} \right) \approx N \ln 2$ dla dużych N . Co to oznacza dla entropii gazu, który wypełnił całe naczynie?

- 4 Jakie jest typowe odchylenie liczby cząsteczek w lewej połowie od $N/2$ dla $N = 100$ i dla $N = 10^{20}$? Jak to wygląda względnie?

- 5 Wyjaśnij, dlaczego zapadka Feynmana nie działa, gdy ma temperaturę gazu, ale działa, gdy jest zimniejsza. W którą stronę kręci się, gdy jest cieplejsza od gazu?


5 Zastosowania: wrzenie, topnienie, gumka

Siła termodynamiki polega na tym, że z samych zasad, bez modelu cząsteczek, wynikają związki między mierzalnymi wielkościami. Feynman wyprowadza je, prowadząc małe cykle Carnota przez dowolną substancję. (FLP I-45-1, 45-2)

5.1 Równanie Clausiusa–Clapeyrona

Weźmy ciecz w równowadze z parą. Przeprowadźmy cykl Carnota: odparujmy masę m w temperaturze $T + dT$ pod ciśnieniem pary nasyconej $p + dp$, ochłódźmy, skroplijmy w T pod ciśnieniem p . Na wykresie p – V to wąski prostokąt o wysokości dp i szerokości $m\Delta v$ (zmiana objętości właściwej). Praca $dp \cdot m\Delta v$ podzielona przez ciepło mL musi równać się sprawności Carnota dT/T : (FLP I-45-3)

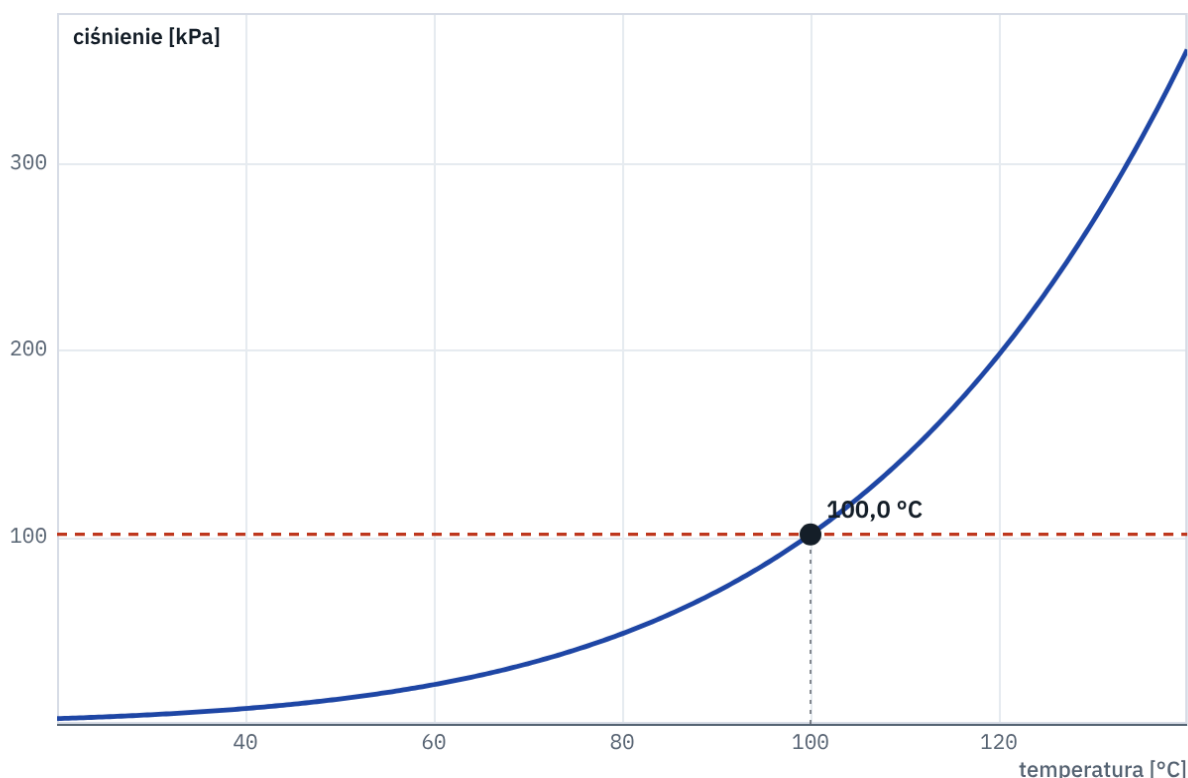
WYNIK · RÓWNANIE CLAUSIUSA–CLAPEYRONA

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}.$$

L to ciepło przemiany na kilogram, Δv zmiana objętości właściwej. Dla parowania $\Delta v \approx v_{\text{pary}} = RT/(pM)$, więc $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_{\text{mol}}}{RT^2}$ i $p(T) = p_0 \exp \left[-\frac{L_{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$: ciśnienie pary rośnie wykładniczo z temperaturą (czynniki Boltzmanna z działu 8!).

Woda wrze, gdy ciśnienie jej pary zrówna się z ciśnieniem otoczenia. Na Rysach (ok. 75 kPa) wrze w ok. 92 °C, na Evereście (34 kPa) w ok. 71–72 °C, a w szybkowarze z nadciśnieniem 1 atm w ok. 121 °C (przykład 9.6).

SYMULACJA 4 Ciśnienie pary nasyconej wody (z równania Clausiusa–Clapeyrona) i ciśnienie otoczenia. Punkt przecięcia to temperatura wrzenia. Zmieniaj wysokość nad poziomem morza i nadciśnienie w szybkowarze.



— ciśnienie pary nasyconej wody - - - ciśnienie otoczenia

ciśnienie otoczenia 101,3 kPa

ciśnienie w garnku 101,3 kPa

temperatura wrzenia 100,0 °C

nachylenie dp/dT w tym punkcie 3,56 kPa/K

Woda wrze, gdy ciśnienie jej pary zrówna się z ciśnieniem nad nią. Krzywa pochodzi z równania Clausiusa–Clapeyrona przy stałym cieple parowania 40,7 kJ/mol; ciśnienie na wysokości z modelu izotermicznego ($H = 8,4$ km).

Stan na rysunku: wysokość 0 m, nadciśnienie 0 kPa; ciśnienie 101,3 kPa, woda wrze w 100,0 °C.

5.2 Lód, łyżwy i gumka

Dla topnienia lodu $\Delta v < 0$ (lód jest lżejszy od wody), więc $dp/dT < 0$: ciśnienie obniża temperaturę topnienia, ale tylko o ok. 0,0075 K na atmosferę. Dlatego nacisk łyżwy nie wyjaśnia ślizgania (mit w części 7).

Feynman zaczyna rozdział o termodynamice od gumki. Rozciągnięta szybko gumka się ogrzewa (sprawdź, przykładając ją do warg), a obciążona gumka po ogrzaniu się *skraca*, odwrotnie niż metalowy drut. Oba efekty to ta sama termodynamika: guma składa się z długich, splecionych

łańcuchów, a rozciąganie je porządkuje i zmniejsza ich entropię. Siła sprężystości gumy pochodzi głównie z dążenia łańcuchów do bezładu, więc rośnie z temperaturą, tak jak ciśnienie gazu.

FLP I-44-1, 45-2

PUŁAPKA · TRZECIA ZASADA

Wzór $\Delta S = nC_V \ln(T_2/T_1)$ przy $T_1 \rightarrow 0$ daje nieskończoność. To znak, że w niskich temperaturach C_V musi maleć do zera, co jest jednym z przejawów mechaniki kwantowej (zadanie feynmanowskie 4 w dziale 8). Trzecia zasada termodynamiki (Nernst 1906, w dzisiejszej postaci Planck 1911) mówi, że entropia czystego kryształu dąży do zera przy $T \rightarrow 0$, a zera bezwzględnego nie da się osiągnąć w skończonej liczbie kroków.

ZADANIA · CZĘŚĆ 5

5 zadań · ok. 30 min

- 1 Ciepło parowania wody w 100 °C to 40,7 kJ/mol. Oblicz dp/dT dla pary wodnej w tej temperaturze. O ile stopni zmienia się temperatura wrzenia, gdy ciśnienie zmienia się o 1 kPa?

- 2 W jakiej temperaturze wrze woda na szczycie Mount Everestu (33,7 kPa)? Użyj scałkowanego równania Clausiusa–Clapeyrona.

- 3 Gęstość lodu to 917 kg/m³, wody 1000 kg/m³, ciepło topnienia 334 kJ/kg. Oblicz zmianę temperatury topnienia na 1 atm. Jakie ciśnienie obniża ją o 1 K?

- 4 Gumka rozciągana adiabatycznie (szybko) się ogrzewa. Jaki znak ma zmiana jej entropii „konfiguracyjnej” przy rozciąganiu i skąd bierze się ciepło?

- 5 Pokaż, że dla gazu doskonałego związek $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$ daje $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$: energia wewnętrzna nie zależy od objętości.


 podstawowe  średnie  feynmanowskie

☰ METODA DLA TERMODYNAMIKI

1. **Określ układ i jego granice:** co jest gazem, co zbiornikiem, co otoczeniem. Ustal znak pracy.
2. **Pierwsza zasada:** $\Delta U = Q - W$; dla gazu doskonałego $\Delta U = nC_V\Delta T$ niezależnie od procesu.
3. **Rozpoznaj proces** (izochoryczny, izobaryczny, izotermiczny, adiabatyczny) i użyj odpowiedniego wzoru na W i Q .
4. **Druga zasada:** porównaj ze sprawnością Carnota $1 - T_2/T_1$ lub COP; sprawdź, czy $\sum \Delta S \geq 0$.
5. **Entropia procesu nieodwracalnego:** wymyśl odwracalną drogę między tymi samymi stanami i policz po niej $\int \delta Q/T$.
6. **Sprawdzenie:** temperatury w kelwinach, bilans energii, granice ($T_2 \rightarrow T_1$: sprawność $\rightarrow 0$).

Przykład 9.1

Sprężanie izotermiczne i adiabatyczne

Mól powietrza (300 K, 1 atm) sprężamy do połowy objętości: raz powoli w kontakcie z otoczeniem (izotermicznie), raz szybko (adiabatycznie). Porównaj pracę, ciśnienie końcowe i temperaturę.

- 1 Izotermicznie: $W_{\text{nad gazem}} = RT \ln 2 \approx 1729 \text{ J}$, $p_2 = 2 \text{ atm}$, $T = 300 \text{ K}$. Tyle samo energii gaz oddaje otoczeniu jako ciepło.
- 2 Adiabatycznie ($\kappa = 1,4$): $T_2 = 300 \cdot 2^{0,4} \approx 396 \text{ K}$, $p_2 = 2^{1,4} \approx 2,64 \text{ atm}$.
- 3 Praca: $W = C_V\Delta T = \frac{5}{2}R \cdot 95,9 \approx 1992 \text{ J}$.

Wynik: sprężanie adiabatyczne wymaga ok. 15% więcej pracy, bo gaz się ogrzewa i mocniej stawia opór. Pompka rowerowa się nagrzewa właśnie dlatego.

Sprawdzenie: na wykresie p – V adiabata jest bardziej stroma niż izoterma, więc pole pod nią (przy sprężaniu od tego samego punktu) jest większe ✓.

Przykład 9.2

Granica sprawności elektrowni

Elektrownia węglowa: para 550 °C, skraplacz 27 °C. Jaka jest sprawność Carnota? Ile najwyżej energii elektrycznej da kilogram węgla (30 MJ ciepła)? Elektrownia osiąga 42%; ile ciepła na kilogram trafia do rzeki lub chłodni kominowej?

- 1 $\eta_C = 1 - 300/823 \approx 0,64$.
- 2 Najwyżej $0,64 \cdot 30 \approx 19$ MJ prądu z kilograma.
- 3 Przy 42%: 12,6 MJ prądu i 17,4 MJ ciepła odpadowego.

Wynik: granica 64%, rzeczywistość 42%. W prawdziwej elektrowni ponad połowa ciepła ze spalania trafia do otoczenia; nawet idealny silnik przy tych temperaturach musiałby oddać co najmniej 36%, niezależnie od postępu techniki.

Sprawdzenie: dlatego elektrociepłownie wykorzystują ciepło odpadowe do ogrzewania miast, a nowoczesne bloki gazowo-parowe podnoszą temperaturę grzejnicy (turbina gazowa ok. 1500 °C) i osiągają ok. 60% ✓.

Przykład 9.3

Pompa ciepła zamiast grzałki

Dom potrzebuje 10 kW ciepła, ogrzewanie podłogowe pracuje w 35 °C, na zewnątrz jest 0 °C. Ile prądu zużywa grzałka elektryczna, ile idealna pompa ciepła, a ile prawdziwa z COP = 3,5?

- 1 Grzałka: 10 kW (COP = 1).
- 2 Idealna pompa: $\text{COP} = 308/35 \approx 8,8$, moc $10/8,8 \approx 1,1$ kW.
- 3 Prawdziwa: $10/3,5 \approx 2,9$ kW; reszta, 7,1 kW, pochodzi z zimnego powietrza na zewnątrz.

Wynik: 10 kW, 1,1 kW i 2,9 kW. Pompa nie tworzy energii: przepompowuje ją z zimnego otoczenia, a prąd płaci tylko za „pod górę”.

Sprawdzenie: przy mrozie -20 °C idealny COP spada do $308/55 \approx 5,6$, a prawdziwy do ok. 2; im większa różnica temperatur, tym drożej ✓.

Przykład 9.4

Mieszanie gorącej i zimnej wody

Mieszamy 1 kg wody w 80 °C z 1 kg w 20 °C. Ile wynosi przyrost entropii? Ile pracy mógłby wykonać silnik odwracalny pracujący między tymi dwiema porcjami?

- 1 Temperatura końcowa 50 °C (323,15 K). $\Delta S = c \ln \frac{323,15}{353,15} + c \ln \frac{323,15}{293,15} = 4186 \cdot (-0,0888 + 0,0974) \approx 36 \text{ J/K}$.
- 2 Silnik odwracalny: $\Delta S = 0$, więc $c \ln \frac{T_f}{353,15} + c \ln \frac{T_f}{293,15} = 0$, $T_f = \sqrt{353,15 \cdot 293,15} \approx 321,75 \text{ K}$ (48,6 °C).
- 3 Praca = $c(353,15 - T_f) - c(T_f - 293,15) \approx 11,7 \text{ kJ}$.

Wynik: mieszanie produkuje 36 J/K entropii i marnuje możliwość uzyskania 11,7 kJ pracy, czyli ok. 9% ciepła oddanego przez gorącą wodę.

Sprawdzenie: rachunek z symulacją 2 (80 °C i 20 °C) daje te same liczby; przy równych temperaturach początkowych oba wyniki dają 0 ✓.

Przykład 9.5

Lód topnieje w pokoju

Kilogram lodu w 0 °C topnieje w pokoju o temperaturze 20 °C (pokój jest tak duży, że jego temperatura się nie zmienia). Oblicz zmianę entropii lodu, pokoju i całości.

- 1 Lód pobiera $Q = 334 \text{ kJ}$ w 273,15 K: $\Delta S_{\text{lód}} = +1223 \text{ J/K}$.
- 2 Pokój oddaje to samo ciepło w 293,15 K: $\Delta S_{\text{pokój}} = -1139 \text{ J/K}$.
- 3 Razem: +83 J/K.

Wynik: całkowita entropia rośnie o 83 J/K: proces zachodzi samorzutnie. Odwrotny (zamarzanie w ciepłym pokoju) dałby -83 J/K i jest niemożliwy.

Sprawdzenie: gdyby pokój miał 0 °C, zmiana całkowita byłaby zerowa: lód i woda współistnieją w równowadze ✓.

Przykład 9.6

Gotowanie w górach i w szybkowarze

Oblicz temperaturę wrzenia wody na Kasprowym Wierchu (1987 m), na Evereście (33,7 kPa) i w szybkowarze z nadciśnieniem 1 atm. Ciepło parowania 40,7 kJ/mol, ciśnienie na wysokości z modelu izotermicznego ($H = 8,4$ km).

- 1 Kasprowy: $p = 101,3 e^{-1,987/8,43} \approx 80$ kPa. $\frac{1}{T} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,314}{40\,660} \ln \frac{80}{101,3}$, $T \approx 366,6$ K = 93,4 °C.
- 2 Everest: 71 °C (zadanie 5.2).
- 3 Szybkowar: $p = 2$ atm, $\frac{1}{T} = \frac{1}{373,15} - \frac{8,314}{40\,660} \ln 2$, $T \approx 394$ K = 121 °C.

Wynik: 93 °C, 71 °C i 121 °C. Na Evereście jajko na twardo trzeba gotować bardzo długo, a w szybkowarze fasola mięknie kilka razy szybciej.

Sprawdzenie: tablicowa temperatura wrzenia przy 2 atm to 120,6 °C; nasz wynik różni się o ok. 0,2 K. Dwa przybliżenia (para jako gaz doskonały i stałe ciepło parowania) działają w przeciwne strony i częściowo się znoszą ✓.

7 Błędne intuicje, których trzeba się oduczyć

× „Energia się zużywa.”

Energia jest zachowana; zużywa się jej zdolność do wykonania pracy. Miarą tej straty jest przyrost entropii.

× „Lepsza technika pozwoli zbudować silnik o sprawności bliskiej 100%.”

Silnik cieplny jest ograniczony sprawnością Carnota $1 - T_2/T_1$. Ogniwa paliwowe i silniki elektryczne mogą mieć wyższą sprawność, bo nie zamieniają energii przez ciepło.

× „Pompa ciepła o COP równym 4 łamie zasadę zachowania energii.”

Nie tworzy energii, tylko ją przenosi: na 1 kWh prądu dostarcza do domu 4 kWh, z czego 3 kWh pobrała z zimnego otoczenia.

× „Lodówka z otwartymi drzwiami ochłodzi kuchnię.”

Ogrzeje ją: całe ciepło pobrane z kuchni wraca do kuchni, a do tego dochodzi energia pobrana z gniazdka.

× „Entropia zawsze rośnie.”

W układzie izolowanym. Lodówka, kryształ rosnący z roztworu czy żywa komórka zmniejszają swoją entropię, eksportując jeszcze więcej entropii do otoczenia.

× „Łyżwy ślizgają się, bo nacisk topi lód.”

Nacisk łyżwiarza obniża temperaturę topnienia najwyżej o kilka dziesiątych kelwina (przy samej krawędzi płozy o ok. 1–2 K), a łyżwy ślizgają się dobrze także w $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Śliskość lodu wynika głównie z cienkiej, quasi-ciekłej warstwy na powierzchni i z ciepła tarcia.

× „Życie przeczy drugiej zasadzie.”

Ziemia dostaje od Słońca promieniowanie o temperaturze ok. 5800 K, a wypromieniowuje tę samą energię w ok. 255 K, w postaci ok. 20 razy większej liczby fotonów. Ta różnica entropii z nadmiarem pokrywa porządek w organizmach.

8 Zadania feynmanowskie

Te zadania wymagają więcej myślenia niż liczenia.

ZADANIA FEYNMANOWSKIE

8 zadań · ok. 2 godziny

- 1 **Silnik z oceanu.** Woda powierzchniowa w tropikach ma $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a na głębokości 1000 m $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaka jest sprawność Carnota elektrowni wykorzystującej tę różnicę (OTEC)? Dlaczego takie elektrownie są mimo to rzadkie, choć ocean jest ogromnym zbiornikiem ciepła?
- 2 **Lodówka w kuchni.** Lodówka z kompresorem o mocy 100 W i $\text{COP} = 3$ stoi w zamkniętej kuchni z otwartymi drzwiami. Ile wynosi netto moc cieplna dostarczana do kuchni? A gdyby była to klimatyzacja z wylotem gorącego powietrza za oknem?
- 3 **Paradoks Gibbsa.** Dwie połowy naczynia zawierają po molu różnych gazów (np. He i Ar) w tej samej temperaturze i ciśnieniu. Usuwamy przegrodę. O ile rośnie entropia? A gdyby w obu połowach był ten sam gaz?
- 4 **Szansa na pustą połowę pokoju.** W pokoju jest ok. 10^{27} cząsteczek powietrza. Jakie jest prawdopodobieństwo, że w danej chwili wszystkie znajdują się w jednej połowie? Ile zer po przecinku miałby ten ułamek?

- 5 **Rozciągnięta gumka.** Zawieś ciężarek na gumce i ogrzej ją suszarką. Ciężarek się podniesie. Wyjaśnij to za pomocą entropii i porównaj z gazem w cylindrze z tłokiem obciążonym ciężarkiem.
- 6 **Dlaczego para parzy bardziej niż wrzątek.** Porównaj ciepło oddane skórze (37°C) przez 1 g pary w 100°C i 1 g wody w 100°C . Ciepło parowania to 2257 J/g .
- 7 **Zapadka jako silnik.** Zapadka Feynmana ma temperaturę T_2 , a wiatraczek jest w gazie o temperaturze $T_1 > T_2$. Ząbek przesuwają się, gdy wiatraczek dostanie energię $\varepsilon + L\theta$ (gdzie $L\theta$ to praca podniesienia ciężarka na jeden ząbek), a cofa się, gdy zapadka sama podskoczy o ε . Pokaż, że koło kręci się naprzód, gdy $(\varepsilon + L\theta)/T_1 < \varepsilon/T_2$, i że w granicy powolnego ruchu stosunek pracy do ciepła pobranego to $1 - T_2/T_1$.
- 8 **Ziemia jako silnik.** Ziemia pochłania ok. $1,2 \cdot 10^{17}\text{ W}$ promieniowania słonecznego i wypromieniowuje tyle samo w podczerwieni. Traktując promieniowanie słoneczne jak ciepło w 5800 K , a wypromieniowane jak ciepło w 255 K , oszacuj, ile entropii na sekundę Ziemia eksportuje. Jaką moc „pracy” dopuszczałaby sprawność Carnota?

▢▢▢ podstawowe ▢▢▢ średnie ▢▢▢ feynmanowskie

9 Sprawdź się

Odpowiedz w myślach, zanim rozwiniesz odpowiedź.

- 1 Które z wielkości U , Q , W , S są funkcjami stanu?
 U i S . Q i W zależą od drogi.
- 2 Ile wynosi sprawność Carnota między 400 K a 300 K ?
 25% .
- 3 Dlaczego wszystkie silniki odwracalne między tymi samymi zbiornikami mają tę samą sprawność?
Gdyby jeden był sprawniejszy, mógłby napędzać drugi wstecz i razem przenosiłyby ciepło od zimnego do gorącego bez pracy, łamiąc drugą zasadę.

4 Jak policzyć zmianę entropii w procesie nieodwracalnym?

Po dowolnej odwracalnej drodze między tymi samymi stanami: $\int \delta Q_{\text{odwr}}/T$.

5 O ile rośnie entropia mola gazu przy swobodnym rozprężaniu do podwójnej objętości?

$R \ln 2 \approx 5,8 \text{ J/K}$.

6 Co oznacza W we wzorze $S = k \ln W$?

Liczbę mikrostanów odpowiadających danemu stanowi makroskopowemu.

7 Dlaczego woda w górach wrze w niższej temperaturze?

Wrze, gdy ciśnienie jej pary równa się ciśnieniu otoczenia, a w górach ciśnienie jest niższe (Clausius–Clapeyron).

8 Ile najmniej ciepła wymaga wymazanie jednego bitu w 300 K?

$kT \ln 2 \approx 2,9 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ (granica Landauera).

PIERWSZA I DRUGA ZASADA

$$\Delta U = Q - W, \quad W = \int p \, dV; \text{ gaz doskonały}$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T$$

izoterma: $W = nRT \ln(V_2/V_1)$; adiabata:

$$W = nC_V(T_1 - T_2)$$

$$\text{Carnot: } \eta = 1 - T_2/T_1, \quad Q_2/Q_1 = T_2/T_1$$

COP: lodówka $T_2/(T_1 - T_2)$, pompa

$$T_1/(T_1 - T_2)$$

$$\text{Otto: } \eta = 1 - r^{1-\kappa}$$

ENTROPIA

$$dS = \delta Q_{\text{odwr}}/T; \quad \Delta S_{\text{izol}} \geq 0$$

$$\text{gaz: } \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{przemiana fazowa: } \Delta S = mL/T$$

Boltzmann: $S = k \ln W$; Landauer: $kT \ln 2$
na bit

$$\text{Clausius-Clapeyron: } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

Do przeczytania u Feynmana

- **Obowiązkowo:** rozdz. 44 (prawa termodynamiki).
- **Dla chętnych:** rozdz. 45 (przykłady zastosowań, równanie Clausiusa-Clapeyrona), 46 (koło zapadkowe i zapadka, porządek i entropia).

Następny dział: **Płyny: ciśnienie, przepływ, lepkość i siły aerodynamiczne**. Gaz i ciecz potraktujemy jako ciągły ośrodek, który płynie. Ciśnienie z działu 8 i zasada zachowania energii dadzą równanie Bernoulliego, lepkość z ruchów cząsteczek wyjaśni opór, a cyrkulacja wokół skrzydła pokaże, skąd bierze się siła nośna.



Odpowiedzi

Zadania • część 1

1. $\Delta U = 500 - 200 = 300$ J. W drugim przypadku $\Delta U = -200$ J: gaz się ochładza (rozprężanie adiabatyczne).
2. $W = RT \ln 2 \approx 1729$ J, $Q = W$, bo energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od temperatury.
3. $\frac{3}{2}R \cdot 10 \approx 125$ J i $\frac{5}{2}R \cdot 10 \approx 208$ J. Przy stałym ciśnieniu gaz się rozszerza i wykonuje pracę $R\Delta T \approx 83$ J.
4. Pole prostokąta to $1 \text{ bar} \cdot 2 \text{ l} = 200$ J. Rozprężanie przebiega przy niższym ciśnieniu, a sprężanie przy wyższym, więc cykl idzie przeciwnie do ruchu wskazówek zegara i gaz *pobiera* 200 J pracy w każdym cyklu: to lodówka lub pompa ciepła, a nie silnik.
5. $W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2)$, a $nC_V T = pV/(\kappa - 1)$ (bo $C_V = R/(\kappa - 1)$, dział 8). Stąd wynik.

Zadania • część 2

1. $1 - 293/373 \approx 21\%$; $1 - 303/873 \approx 65\%$.
2. $Q_2 = 1000 \cdot 300/500 = 600$ J, $W = 400$ J.
3. $277/16 \approx 17$. Przy $\text{COP} = 3$: z wnętrza 300 W, do kuchni $300 + 100 = 400$ W.
4. Energia się zgadza, ale sprawność 40% przekracza sprawność Carnota $1 - 300/400 = 25\%$. Niemożliwe.
5. $Q_1 = nRT_1 \ln(V_B/V_A)$, $Q_2 = nRT_2 \ln(V_C/V_D)$. Z adiabat: $T_1 V_B^{\kappa-1} = T_2 V_C^{\kappa-1}$ i $T_1 V_A^{\kappa-1} = T_2 V_D^{\kappa-1}$; dzieląc: $V_B/V_A = V_C/V_D$. Logarytmy się skracają: $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$.

Zadania • część 3

1. $-1000/400 = -2,5$ J/K i $+1000/300 = +3,33$ J/K; razem $+0,83$ J/K.
2. $\Delta S = L/T = 334\,000/273,15 \approx 1223$ J/K.
3. $\frac{3}{2}R \ln \frac{4}{3} + R \ln 2 \approx 3,59 + 5,76 = 9,35$ J/K. Nie zależy, bo S jest funkcją stanu (lekcja 3.4 Całki krzywoliniowe, pola potencjalne i różniczki zupełne, przykład 4.1).
4. Prostokąt: izotermy poziome, adiabaty pionowe (S stałe). $Q_1 = T_1 \Delta S$ to pole pod górnym bokiem, praca to pole prostokąta $(T_1 - T_2)\Delta S$. Stosunek: $(T_1 - T_2)/T_1$.
5. Miedź: $C \ln(T_0/T_1)$; jezioro przyjmuje ciepło $C(T_1 - T_0)$ w stałej temperaturze: $C(T_1 - T_0)/T_0$. Dla $x = T_1/T_0$: $C(x - 1 - \ln x) \geq 0$, bo $\ln x \leq x - 1$ z równością tylko dla $x = 1$.

Zadania • część 4

1. $\binom{4}{0} = 1$, $\binom{4}{1} = 4$, $\binom{4}{2} = 6$ (oraz symetrycznie 1:3 i 0:4); razem 16. Największa entropia: 2:2, $S = k \ln 6$.
2. $8 \cdot 10^9 \cdot kT \ln 2 \approx 2,3 \cdot 10^{-11}$ J. Prawdziwe układy zużywają 10^8 – 10^{12} razy więcej; granica Landauera jest daleko.

- $\ln N! - 2 \ln(N/2)! \approx N \ln N - N - 2\left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2}\right) = N \ln 2$. Prawie wszystkie z 2^N mikrostanów mają podział bliski połowie: $S \approx Nk \ln 2$ więcej niż przy wszystkich cząsteczkach w jednej połowie.
- Rozkład dwumianowy o $p = \frac{1}{2}$: odchylenie standardowe $\sqrt{N}/2$. Dla 100: 5, czyli 10% wartości $N/2 = 50$; dla 10^{20} : $5 \cdot 10^9$, czyli 10^{-10} wartości $N/2$. Względne odchylenie to $1/\sqrt{N}$.
- Przy równych temperaturach prawdopodobieństwo, że wiatraczek dostanie energię do przesunięcia zapadki o ząbek naprzód, równa się prawdopodobieństwu, że sama zapadka podskoczy i ząbek cofnie się (oba z czynnikiem $e^{-\varepsilon/kT}$). Gdy zapadka jest zimniejsza, jej podskoki są rzadsze i koło kręci się naprzód. Gdy jest cieplejsza, kręci się wstecz: rozbujała zapadka sama spycha koło do tyłu, a ciepło płynie od zapadki do gazu. (FLP I-46-2)

Zadania · część 5

- $\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{mol}} p}{RT^2} \approx \frac{40\,700 \cdot 101\,325}{8,314 \cdot 373^2} \approx 3,6 \text{ kPa/K}$; 1 kPa zmienia temperaturę wrzenia o ok. 0,28 K.
- $\frac{1}{T} = \frac{1}{373,15} - \frac{R}{L} \ln \frac{33,7}{101,3} \approx 0,002680 + 0,000225$, $T \approx 344 \text{ K} = 71^\circ \text{C}$.
- $\Delta v = 1/1000 - 1/917 = -9,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$; $dT/dp = T\Delta v/L \approx -7,4 \cdot 10^{-8} \text{ K/Pa} = -0,0075 \text{ K/atm}$. Na 1 K potrzeba ok. 133 atm.
- Rozciąganie porządkuje łańcuchy: entropia konfiguracyjna maleje. W szybkim (adiabatycznym, w przybliżeniu odwracalnym) procesie całkowita entropia jest stała, więc musi wzrosnąć entropia drgań cieplnych: gumka się ogrzewa. Ciepło nie dopływa; wzrost temperatury pochodzi z pracy wykonanej przy rozciąganiu.
- $p = nRT/V$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = nR/V$, $T \cdot nR/V - p = 0$. Ten związek Feynman wyprowadza z małego cyklu Carnota; dla gazów rzeczywistych prawa strona jest różna od zera i mierzy siły międzycząsteczkowe. (FLP I-45-1, 45-2)

Zadania feynmanowskie

1. $1 - 278/298 \approx 6,7\%$; prawdziwe instalacje osiągają ok. 3%, a część tej energii zużywają pompy.
2. Żeby uzyskać 100 MW, przez instalację musi przepłynąć ciepło rzędu kilku GW, czyli ogromne ilości wody z głębin rurami o średnicy kilku metrów. Ciepła jest dużo, ale różnica temperatur mała, a to ona decyduje o pracy.
1. Z kuchni pobiera 300 W, do kuchni oddaje 400 W: netto ogrzewa ją mocą 100 W, jak grzejnik.
2. Klimatyzacja wyrzuca 400 W na zewnątrz i pobiera 300 W z pokoju: chłodzi. Liczy się to, gdzie stoi chłodnica, czyli gdzie trafia oddawane ciepło.
1. Każdy gaz rozpręża się do podwójnej objętości: $\Delta S = 2R \ln 2 \approx 11,5 \text{ J/K}$.
2. Ten sam gaz: nic się makroskopowo nie zmienia, przegrodę można wstawić z powrotem, $\Delta S = 0$.
Rozwiązanie paradoksu: cząsteczki tego samego gazu są nierozróżnialne, więc zamiana dwóch cząsteczek nie daje nowego mikrostanu. W pełni wyjaśnia to dopiero mechanika kwantowa.
1. $2 \cdot 2^{-10^{27}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{26}}$.
2. Liczba zer po przecinku to ok. $3 \cdot 10^{26}$. Zapisanie jej po jednej cyfrze na atom wymagałoby kilku kilogramów materii; nawet sprawdzając pokój co 10^{-12} s przez cały wiek Wszechświata (ok. $4 \cdot 10^{17} \text{ s}$), wykonalibyśmy tylko ok. 10^{30} prób. Druga zasada jest statystyczna, ale w praktyce absolutna.

5. 1. Siła gumy to głównie „siła entropowa”: łańcuchy dążą do bezładnych, zwiniętych konfiguracji, a dążenie to jest tym silniejsze, im wyższa temperatura (tak jak ciśnienie gazu $p = nkT$). Ogrzana gumka ciągnie mocniej i się skraca. (FLP I-44-1, 45-2)
2. Gaz w cylindrze też podnosi tłok po ogrzaniu. Różnica tylko w kierunku: gaz „pcha”, guma „ciągnie”, ale w obu przypadkach siła jest proporcjonalna do T .
6. 1. Woda: $4,19 \cdot 63 \approx 264$ J.
2. Para: skropi się, oddając 2257 J, a potem ostygnie jak woda: razem ok. 2520 J, prawie 10 razy więcej. Z punktu widzenia entropii: para ma dużo większą entropię niż ciecz, a skraplając się, oddaje ją razem z ciepłem L .
7. 1. Częstości kroków naprzód i wstecz są proporcjonalne do $e^{-(\varepsilon+L\theta)/kT_1}$ i $e^{-\varepsilon/kT_2}$. Naprzód wygrywa, gdy pierwszy wykładnik jest mniejszy co do wartości bezwzględnej.
2. Na krok naprzód gaz oddaje $\varepsilon + L\theta$, z czego $L\theta$ to praca, a ε trafia do zapadki (chłodnicy). W granicy równowagi $(\varepsilon + L\theta)/T_1 = \varepsilon/T_2$, czyli $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$, i sprawność $L\theta/(\varepsilon + L\theta) = 1 - T_2/T_1$: sprawność Carnota. (FLP I-46-2)
8. 1. $\dot{S} \approx P\left(\frac{1}{255} - \frac{1}{5800}\right) \approx 4,5 \cdot 10^{14}$ W/K (dokładniejszy rachunek dla promieniowania daje czynnik $\frac{4}{3}$).
2. Carnot: $\eta = 1 - 255/5800 \approx 96\%$. Wiatry, prądy morskie, obieg wody i życie wykorzystują niewielki ułamek tego, a cała ich praca i tak kończy się jako ciepło.

Fizyka · Dział 9: Termodynamika i entropia · Źródło: R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, t. I (Addison-Wesley 1963; New Millennium Edition 2011), rozdz. 44–46. Odnośniki w formacie tom–rozdział–podrozdział. Wszystkie liczby policzone na nowo.