

3. Entropia (definicja mikroskopowa, małe przekazy ciepła); stan równowagi.

Entropia układu jest logarytmiczną miarą liczby stanów dozwolonych danego układu:

$$S \equiv k \cdot \ln \Omega \quad \frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}$$

Entropia stanowi miarę logarytmiczną stopnia przypadkowości (nieuporządkowania) układu.

Małe przekazy ciepła.

Układ A zostaje termicznie skontaktowany z innym układem i pobiera pewną ilość ciepła Q tak małą, że $|Q| \ll (\bar{E} - E_0)$, tzn. jest to ciepło dużo mniejsze od różnicy średniej energii wewnętrznej układu i energii jego stanu podstawowego, zachodząca zmiana średniej energii $\Delta \bar{E} = \bar{Q}$ układu A jest bardzo mała w porównaniu z nadwyżką średniej energii \bar{E} ponad jego energię stanu podstawowego. Temperatura bezwzględna układu A zmienia się wówczas o wielkość zanedbywalnie małą $\Delta \beta = \frac{\partial \beta}{\partial E} \cdot Q \propto -\frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} \cdot Q \propto -\frac{\beta}{\bar{E} - E_0} \cdot Q$. Ponieważ

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0 \text{ czyli } \frac{Q}{\bar{E} - E_0} \ll 1 \quad |\Delta \beta| = \left| \frac{\partial \beta}{\partial E} \cdot Q \right| \ll \beta, \text{ więc } \frac{|\Delta \beta|}{\beta} \ll 1$$

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\Delta \beta}{\beta} \Rightarrow \Delta T \ll T$$

Ilość ciepła Q pobrana przez układ jest dostatecznie mała wtedy, gdy zachodzi warunek $|\Delta \beta| \ll \beta$, to znaczy, gdy Q jest dostatecznie małe, by temperatura układu praktycznie nie uległa zmianie. Jeżeli układ pobiera tak małe ilości ciepła, to wówczas energia początkowa i energia końcowa będą z ogromnym prawdopodobieństwem równe swoim średnim wartościom \bar{E} i $\bar{E} + Q$. W czasie pobierania ciepła przez układ A zmienia się liczba dozwolonych stanów układu $\Omega(E)$. Korzystając z rozwinięcia w szereg Taylora:

$$\ln \Omega(\bar{E} + Q) - \ln \Omega(\bar{E}) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) Q^2 + \dots = \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \dots$$

Dalsze człony szeregu Taylora można zaniebawić ze względu na to, że $\Delta \beta \ll \beta$. Zatem zmiana logarytmu liczby stanów Ω wyrazi się wzorem: $\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \cdot Q = \beta \cdot Q$. Ale ponieważ:

$$S = k_B \ln \Omega, \text{ to } \Delta S = k_B \cdot \Delta \ln \Omega(E) \Rightarrow \Delta S = k_B \beta Q \Rightarrow$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \text{ jeżeli } Q \text{ jest dostatecznie małe.}$$

Jeśli ilość pobranego ciepła (DQ) jest rzeczywiście nieskończenie mała, to przyrost entropii możemy zapisać w postaci $dS = \frac{DQ}{T}$

Stan równowagi.

O układzie wielu cząstek, którego stan makroskopowy nie dąży do zmiany w czasie, mówimy, że jest w stanie równowagi.

Obserwuje się, że układy znajdujące się w pewnym szczególnym stanie, znacznie różnym od średniej wartości w stanie równowagi, dążyć będą zawsze do wartości średniej.

Czas potrzebny do zaniku takiej fluktuacji i powrotu do stanu równowagi nazywamy czasem relaksacji.

Ponieważ wszystkie możliwe sposoby ruchu cząstek układu prowadzą do stanu mniej uporządkowanego, więc układ będzie dążył do takiego stanu, w którym byłby on jak najmniej uporządkowany. Po osiągnięciu takiej najmniej uporządkowanej sytuacji układ nie będzie wykazywał tendencji do zmiany w czasie, co oznacza, że znajdzie się w stanie równowagi.

Własności stanu równowagi:

1. Stan makroskopowy układu znajdującego się w równowadze jest niezależny od czasu (z wyjątkiem fluktuacji).
2. Stan makroskopowy układu w równowadze jest najbardziej przypadkowym stanem układu w danych warunkach (z wyjątkiem fluktuacji).
3. Stan makroskopowy układu w równowadze nie zależy od uprzednich losów tego układu.
4. Stan makroskopowy układu w równowadze można opisać w sposób zupełny przy pomocy bardzo niewielu parametrów makroskopowych.

Ze stanami równowagi wiąże się termin nieodwracalności. Proces nazywamy **nieodwracalnym**, jeżeli po odwróceniu biegu czasu przebiegałby w sposób nie obserwowany w rzeczywistości prawie nigdy.