

2. Definicja i własności temperatury bezwzględnej; temperatura układów w równowadze cieplnej; pomiar temperatury.

Jakie warunki muszą być spełnione, by dwa układy oddziałujące ze sobą termicznie były w równowadze? Rozważmy dwa układy A i A', tak, że układ $A^* = A + A'$ jest układem izolowanym. Szukamy maksimum prawdopodobieństwa, że układ A ma energię E : $P(E) = C \cdot \Omega(E) \cdot \Omega(E^* - E)$
Logarytmując ten związek i przyrównując pochodną do zera otrzymujemy:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

definiując: $\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$; $\beta'(E') \equiv \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}$

otrzymujemy dla stanu najbardziej prawdopodobnego (stan równowagi):

$$\beta(E) = \beta'(E')$$

Definiujemy temperaturę bezwzględną T jako: $\frac{1}{\beta} \equiv kT$,

Gdzie $k \approx 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/deg jest stałą Boltzmanna. Często zamiast k będziemy używali zamiennie symbolu k_B .

Ponadto definiujemy entropię (S) jako: $S \equiv k \ln \Omega$.

Dążenie układów do równowagi cieplnej

Rozważmy przypadek, w którym układy A i A' są początkowo izolowane od siebie i każdy z osobna znajduje się w równowadze, mając odpowiednio średnią energię \tilde{E}_i i \tilde{E}'_i . Przypuśćmy, że układy te skontaktujemy termicznie tak, by mogły wymieniać energię. Układy te zatem będą wykazywać skłonność do wymiany energii dopóki nie osiągną ostatecznie równowagi. Tak więc w stanie końcowym średnie energie \bar{E} i \bar{E}' staną się równe energiom: $\bar{E} = \tilde{E}$ oraz $\bar{E}' = \tilde{E}' = E^* - \tilde{E}$, dla których występuje maksimum prawdopodobieństwa. Parametry β tych układów będą wówczas równe, czyli $\beta(E) = \beta'(E')$.

Założenie, że układy będą wymieniać energię do chwili osiągnięcia sytuacji maksymalnego prawdopodobieństwa $P(E)$, jest równoważne wypowiedzi, że będą one wymieniać energię, dopóki ich całkowita entropia nie

osiągnie maksimum. Końcowe prawdopodobieństwo, a zatem i entropia, nigdy nie może być mniejsze od swoich wartości początkowych $S(\bar{E}_K) + S'(\bar{E}'_K) \geq S(\bar{E}_P) + S'(\bar{E}'_P)$, czyli $\Delta S + \Delta S' \geq 0$. W procesie wymiany energia całkowita układu zostaje zachowana. Wynika stąd, że $Q + Q' = 0$, gdzie Q i Q' oznaczają odpowiednio ilość ciepła pobranego przez układy A i A' .

W oddziaływaniu termicznym muszą być spełnione poniższe dwa warunki:

1. Jeżeli dla dwóch układów, z których każdy z osobna znajduje się w równowadze, wartości parametru β są takie same, to po skontaktowaniu termicznym układów równowaga zostanie utrzymana i nie nastąpi wymiana ciepła.
2. Jeżeli dla dwóch układów wartości β są różne, to po skontaktowaniu termicznym tych układów równowaga nie zostanie utrzymana i nastąpi wymiana ciepła.

Wypowiedzi te pozwalają sformułować bardzo ważny wniosek, tzw. **zerową zasadę termodynamiki**:

Jeżeli dwa układy znajdują się w równowadze termicznej z układem trzecim, to muszą one znajdować się w równowadze termicznej ze sobą.

Definicja i własności temperatury bezwzględnej.

Parametr β jest szczególnie przydatnym i podstawowym parametrem temperaturowym. To właśnie było powodem nazwania **temperaturą bezwzględną** odpowiadającego mu parametru $T \equiv \frac{1}{k_B \beta}$, zdefiniowanego przy pomocy β .

Własności:

1. Temperatura bezwzględna układu zdefiniowana jest wzorem $\frac{1}{k_B T} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$. Dla każdego zwyczajnego układu jego liczba stanów $\Omega(E)$ jest niezmiernie szybko rosnącą funkcją energii E . Z powyższego wzoru wynika zatem, że dla każdego zwyczajnego układu $\beta > 0$, czyli $T > 0$, więc: **temperatura bezwzględna każdego zwyczajnego układu jest dodatnia.**
2. Możemy łatwo oszacować w przybliżeniu rząd wielkości temperatury bezwzględnej układu. Przybliżona zależność funkcyjna $\Omega(E)$ podawana jest zazwyczaj w postaci wzoru $\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$, gdzie f oznacza liczbę stopni swobody, a E jest energią układu, dla którego

energia stanu podstawowego wynosi E_0 . A zatem $\ln \Omega \propto f \ln(E - E_0) + \text{const}$, czyli $\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \propto \frac{f}{E - E_0}$. Wartość T można zatem oszacować przyjmując energię $E = \bar{E}$, czyli przyjmując je jako równe średniej energii układu. Możemy stąd wyciągnąć wniosek, że dla każdego zwyczajnego układu $k_B T = \frac{1}{\beta} \propto \frac{\bar{E} - E_0}{f}$, czyli **dla każdego zwyczajnego układu o temperaturze bezwzględnej T , wielkość $k_B T$ jest w przybliżeniu równa średniej energii przypadającej na jeden stopień swobody układu.**

3. Wielkość β jest miarą nachylenia krzywej $\ln \Omega$ w funkcji E . Nachylenie tej krzywej musi maleć ze wzrostem E , czyli dla każdego układu $\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0$. $\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k_B \beta} \right) = - \frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E}$, stąd wynika $\frac{\partial T}{\partial E} > 0$, czyli **temperatura bezwzględna każdego układu jest rosnącą funkcją jego energii.**
4. Ustalmy jeszcze ogólny związek pomiędzy temperaturami bezwzględnymi dwóch układów a kierunkiem przepływu ciepła między nimi: **Jeżeli skontaktujemy ze sobą termicznie dwa zwyczajne układy, to układ o wyższej temperaturze bezwzględnej będzie ciepło oddawał, a układ o niższej temperaturze bezwzględnej będzie ciepło pobierał.**

Pomiar temperatury.

Zerowa zasada termodynamiki umożliwia stosowanie układów próbnych, zwanych **termometrami**, do mierzenia temperatury. Takim termometrem może być dowolny układ makroskopowy M dobrany według dwóch następujących kryteriów:

1. Spośród wielu parametrów makroskopowych charakteryzujących układ M należy wybrać jeden (ϑ) zmieniający się dostatecznie szybko, gdy układ M zyskuje lub traci energię przez oddziaływanie termiczne. Nazywamy go parametrem termometrycznym ϑ układu M .
2. Układ M winien być znacznie mniejszy (tzn. winien mieć o wiele mniej stopni swobody) niż układy, które chcemy za jego pomocą zbadać.

PRZYKŁADY TERMOMETRÓW: 1) rurka wypełniona cieczą (rtęć lub alkohol) - ϑ to wysokość słupa cieczy; 2) termometr gazowy o stałej objętości - ϑ ciśnienie; 3) termometr gazowy o stałym ciśnieniu - ϑ objętość; 4) termometr oporowy - ϑ opór; 5) próbka z

materiału paramagnetycznego utrzymywana pod stałym ciśnieniem - ϑ podatność magnetyczna.

Weźmy teraz dowolny termometr M z dowolnym parametrem ϑ , wybranym jako parametr termometryczny. Wartość ϑ , otrzymaną po dojściu do równowagi termicznej termometru M z jakimś układem A , nazywać będziemy temperaturą układu A względem danego parametru termometrycznego ϑ danego termometru M .

Dwa układy pozostaną w równowadze po ich skontaktowaniu termicznym wtedy i tylko wtedy, gdy ich temperatury względem tego samego termometru są równe.

Przypuśćmy, że mamy jakiś termometr M , dla którego znamy zależność funkcyjną parametru β od parametru termometrycznego ϑ . Jeżeli termometr ten skontaktujemy termicznie z jakimś układem A , to wiemy, że w stanie równowagi $\beta = \beta_A$. Zatem termometr ten będzie mierzył fundamentalną własność układu A , a mianowicie względny przyrost liczby stanów dozwolonych układu, przypadający na jednostkowy przyrost energii.

Jeżeli jako parametr termometryczny termometru stosować będziemy jego parametr β , to dla danego określonego układu każdy taki termometr pokaże tę samą temperaturę. Ponadto, zdefiniowana w ten sposób temperatura będzie miarą fundamentalnej własności, charakteryzującej liczbę stanów badanego układu.

Dlatego parametr β wyznacza temperaturę bezwzględną układu.