

Wykład 8

Podstawy termodynamiki

Układy termodynamiczne

Termodynamika bada właściwości ciał makroskopowych, tj. ciał zawierających dużą ilość cząstek, nie uwzględniając budowy mikroskopowej ciał ani charakteru ruchu pojedynczych cząstek ciała. Termodynamika opiera się na kilku ustalonych doświadczalnie prawach (zasadach) a zatem wyniki, które otrzymujemy przy rozważaniu termodynamicznym, noszą ogólny charakter.

Podstawowym pojęciem w termodynamice jest pojęcie *układu termodynamicznego*. Układ termodynamiczny tworzą obiekty makroskopowe (ciała i pola), które mogą wymieniać się energią między sobą oraz z ośrodkiem zewnętrznym (otoczeniem). Układ termodynamiczny może znajdować się w różnych stanach posiadających różne ciśnienia, objętość, temperaturę itd. Wielkości fizyczne (ciśnienie, objętość, temperatura itd.) nazywamy *parametrami termodynamicznymi* albo *parametrami stanu* układu.

Mówimy, że układ termodynamiczny znajduje się w stanie *równowagi termodynamicznej*, jeżeli parametry stanu układu nie zmieniają się z czasem.

Parametry termodynamiczne układu znajdującego się w stanie równowagi nie są niezależne. Jeżeli stan układu opisują ciśnienie, temperatura i objętość, to równanie określająca zależność między sobą tych parametrów, na przykład

$$p = f(V, T) ,$$

nosi nazwę *równania stanu*. W termodynamice równanie stanu otrzymuje się na drodze doświadczalne. Natomiast w nauce, która nosi nazwę *fizyki statystycznej*, równania stanu wyprowadzają się teoretyczny na podstawie rozważania równań ruchu cząstek tworzących układ termodynamiczny.

Prawa gazów doskonałych

Z doświadczeń wynika, że przy dostatecznie małych gęstościach, wszystkie gazy, niezależnie od składu chemicznego wykazują podobne zachowania:

- w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości danej masy gazu jest stały
 $pV = \text{const}$ - prawo Boyle'a - Mariotte'a;
- przy stałej objętości gazu stosunek ciśnienia i temperatury danej masy gazu jest stały
 $p/T = \text{const}$ - prawo Charlesa;

- dla stałego ciśnienia stosunek objętości do temperatury danej masy gazu jest stały
 $V/T = \text{const}$ - prawo Gay - Lussaca.

W XIX w Clapeyrona uogólnił te trzy prawa doświadczalne w postaci jednego prawa

$$pV = NkT \quad , \quad (\text{VIII.1})$$

gdzie p , V i T - ciśnienie, objętość i temperatura gazu; N - liczba cząstek gazu w objętości V ,
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ jest stałą, która nazywa się *stałą Boltzmanna*.

Ze wzoru (VIII.1) widać, że jeżeli rozważmy różne gazy zawierające jednakowe liczby cząstek ($N = \text{const}$), to dla takich gazów

$$\frac{pV}{T} = Nk = \text{const} \quad . \quad (\text{VIII.2})$$

W fizyce za taką liczbę cząstek przyjmuje się *liczba Avogarda*:

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \quad . \quad (\text{VIII.3})$$

Liczba ta jest liczbą doświadczalną i jest to liczba atomów izotopu węgla ^{12}C w 12 gramach tego izotopu. Ilość substancji zawierającej N_A cząstek nazywa się *molem substancji*.

Dla jednego mola gazu równanie (VIII.3) przyjmuje postać

$$pV = (N_A k) \cdot T = R \cdot T \quad . \quad (\text{VIII.4})$$

Tu przez R oznaczyliśmy nową stałą, która nazywa się *stałą gazową*

$$R = N_A k = 6,02252 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,31 \text{ J/mol} \quad . \quad (\text{VIII.5})$$

Równanie (VIII.4) nazywa się *równaniem stanu gazu doskonałego*.

Z punktu widzenia mikroskopowego, gazom doskonałym będziemy nazywały taki rozrzedzony gaz, dla którego oddziaływaniami między cząstkami możemy zaniedbać. W gazie doskonałym cząstki znajdujący się w naczyniu zderzają się tylko ze ściankami naczynia. Zderzenia między cząstkami (oddziaływania między cząstkami) są takie rzadkie, że możemy ich nie rozważać.

Zerowa zasada termodynamiki

Z doświadczeń wiemy, że jeżeli dwa ciała o różnych temperaturach zetkniemy ze sobą (i odizolujemy od innych) to po dostatecznie długim czasie ich temperatury wyrównają się. Mówimy, że te ciała są w *równowadze termicznej* ze sobą. *Jeżeli ciała 1 i 2 są w równowadze*

termicznej i ciała 2 i 3 są w równowadze termicznej to ciała 1 i 3 są w tej samej równowadze termicznej. Zdanie to czasami nazywają zerową zasadą termodynamiki.

Ekwipartycja energii

Jeżeli tylko cząstka gazu nie ma kształtu kuli (nie jest cząstką jednoatomową) a ma pewną strukturę wewnętrzną to ta cząstka może wirować i drgać. Np. dwuatomowa w kształcie hantli cząstka może zacząć obracać się po zderzeniu. Dla cząstki wykonującej rotację i drgania oprócz energii kinetycznej ruchu postępowego środka masy, występuję również energia kinetyczna związana z tymi dodatkowymi ruchami. Cząstka jednoatomowa może poruszać się tylko ruchem postępowym w trzech kierunkach x, y, z . Mówimy, że ta cząstka ma trzy *stopnie swobody*. Jeżeli cząstka ma strukturę i może na przykład wirować dookoła pewnej swej osi, to mówimy, że ta cząstka posiada dodatkowy czwarty stopień swobody. Na podstawie mechaniki statystycznej można pokazać, że *gdy liczba punktów materialnych jest bardzo duża i obowiązuje mechanika Newtonowska to w określonej temperaturze średnia energia kinetyczna przypadająca na każdy stopień swobody cząstki jest taka sama i wynosi $kT/2$* . To twierdzenie nazywamy *zasadą ekwipartycji energii*.

Zgodnie z tą zasadą energia wewnętrzna gazu, zawierającego N cząstek o 6 stopniach swobody, czyli wykonujących oprócz ruchu postępowego ruchy obrotowe dookoła trzech osi, jest równa

$$U = 6 \cdot \frac{1}{2} kTN = 3NkT . \quad (\text{VIII.6})$$

Zwróćmy uwagę, że mówimy tu o energii "ukrytej" (wewnętrznej) cząstek a nie o energii makroskopowej (związanej z ruchem masy). O tej energii mówiliśmy przy zasadzie zachowania energii (energia indywidualnych cząstek nie zawarta w energii kinetycznej czy potencjalnej ciała jako całości). Energię wewnętrzną oznacza się zazwyczaj przez U i takie oznaczenie będziemy dalej stosować.

Pierwsza zasada termodynamiki

To jest po prostu inna wersja zasady zachowania energii, w której mamy rozdzieloną energię ciała na część makroskopową i mikroskopową. Makroskopowa to energia ruchu masy (energia mechaniczna). Mikroskopowa to "ukryta" energia cząstek (energia wewnętrzna).

Gdy dwa układy (ciała) o różnych temperaturach zetkniemy ze sobą to wskutek przepływu energii od cieplejszego ciała do ciała chłodniejszego zachodzi wyrównanie temperatur ciał. Tą energię, która przepływa z ciała cieplejszego do chłodniejszego

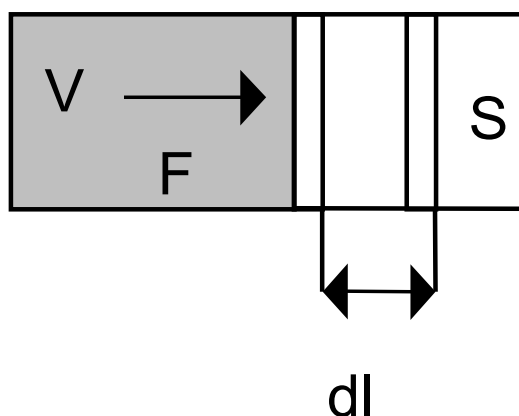
nazywamy *cieplem*. Jednostką pomiaru ilości ciepła jak energii i pracy jest dżul. Wcześniej dla pomiaru ilości ciepła była stosowana jednostka - *kaloria*. 1 kaloria jest równa 4,18 dżuli (1 cal = 4,18 J). Zgodnie z zasadą zachowania energii, ciepło ΔQ pobrane przez układ musi być równe wzrostowi energii wewnętrznej układu ΔU plus pracy ΔA wykonanej przez układ nad otoczeniem zewnętrznym czyli

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A . \quad (\text{VIII.7a})$$

To jest sformułowanie matematyczne *pierwszej zasady termodynamiki*.

Zasada ta jest słuszna "w obie strony" tzn, gdy nad układem zostanie wykonana praca to układ może oddawać ciepło. To równanie bardzo często przybiera postać

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta A . \quad (\text{VIII.7b})$$



Rys.VIII.1 Praca rozprężającego się gazu.

Obliczymy jako przykład pracę, którą wykonuje rozprężający się gaz przeciw sile nacisku tłoka. Gaz działa na tłok z siłą $F = pS$, gdzie S jest pole powierzchni tłoka. Zgodnie z rys.VIII.1 praca wynosi

$$\Delta A = \vec{F}d\vec{l} = (F/S)(Sdl) = p\Delta V . \quad (\text{VIII.8})$$

Praca ta jest dodatnia. Jeżeliby tłok ścisnął gaz to wtedy siła \vec{F} i przemieszczenie $d\vec{l}$ przeciwnie kierunki i praca byłaby ujemna.

Ciepło właściwe

Ciepło właściwe to jest ciepło ΔQ które musimy dostarczyć do jednostki masy ciała aby jego temperatura zwiększyła się o ΔT . Matematyczne ciepło właściwe jest określone wzorem

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} . \quad (\text{VIII.9})$$

Jeżeli jako jednostkę masy ciała rozważamy gram substancji to ciepło właściwe nazywamy *wagowym*. Jeżeli jako jednostkę masy ciała rozważamy masę mola substancji to ciepło właściwe nazywamy *molowym*.

Ciepło właściwe przy stałej objętości

Jeżeli ciało otrzymuje albo oddaje ciepło przy stałej objętości, to zgodnie z (VIII.8) i (VIII.7) mamy $\Delta U = \Delta Q$, a zatem

$$c_v = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_{V=const} = \frac{\Delta U}{\Delta T} . \quad (\text{VIII.10})$$

Dla gazu jednoatomowego (dla jednego mola) $U = (3/2)kT \cdot N_A$, a więc

$$c_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3}{2}R . \quad (\text{VIII.11})$$

Dla cząsteczki dwuatomowej $U = (5/2)kT \cdot N_A$ a więc spodziewamy się, że

$$c_v = \frac{5}{2}R . \quad (\text{VIII.12})$$

Dla cząstki wieloatomowej $U = 3kT \cdot N_A$, a zatem

$$c_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} = 3R . \quad (\text{VIII.13})$$

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

Ze wzoru (VIII.10) wynika, że

$$\Delta U = c_v \cdot \Delta T . \quad (\text{VIII.14})$$

A zatem z pierwszej zasady termodynamiki mamy

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = c_v \Delta T + p\Delta V . \quad (\text{VIII.15})$$

Dla jednego mola gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu $\Delta V = R\Delta T / p$, więc

$$\Delta Q = c_v \Delta T + R\Delta T . \quad (\text{VIII.16})$$

Z (VIII.16) otrzymujemy następujący wzór na ciepło właściwe mierzone przy stałym ciśnieniu

$$c_p = \left. \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right|_{p=const} = c_v + R . \quad (\text{VIII.17})$$

Rozprężanie izotermiczne i adiabatyczne

Działanie silnika opiera się o rozprężanie zapalanej mieszanki gazowej. Zwykle mamy dwa przypadki:

- rozprężanie izotermiczne;
- rozprężanie adiabatyczne.

Przy rozprężaniu izotermicznym trzeba utrzymywać stałą temperaturę ścian cylindra ($T = const$), czyli tłok musi poruszać się wolno, żeby gaz mógł pozostawać w równowadze termicznej ze ściankami cylindra. W tym przypadku ciepło $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ pobrane przez układ, kiedy gaz zwiększa objętość od V_1 do V_2 wynosi

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q_2 - Q_1 = \Delta A = \\ &= NkT \ln V_2 - NkT \ln V_1 = NkT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned} \quad (\text{VIII.18})$$

Przy rozprężaniu adiabatycznym tłok w silnikach porusza się bardzo szybko, więc nie ma dość czasu na przepływ ciepła pomiędzy gazem, a ścianami cylindra. Wtedy $\Delta Q = 0$ i

$$pV^\gamma = const, \quad (\text{VIII.19})$$

gdzie $\gamma = c_p/c_v$.

Procesy odwracalne i nieodwracalne

Procesy fizyczne możemy podzielić na procesy *odwracalne* i *nieodwracalne*. Proces nazywamy *odwracalnym*, jeżeli za pomocą bardzo małej zmiany otoczenia można wywołać proces odwrotny do niego tzn. przebiegający po tej samej drodze w przeciwnym kierunku. A zatem w przypadku procesu odwracalnego istnieje możliwość powrotu układu fizycznego do stanu początkowego. Dla procesu *nieodwracalnego* taka możliwość nie istnieje i nigdy nie można wywołać procesu odwrotnego. Na przykład stłuczona filiżanka nigdy samorzutnie nie wróci to stanu pierwotnego.

Entropia

W termodynamice przy rozważaniu *odwracalnych procesów*, związanych z przepływem ciepła od jednego ciała do drugiego dogodniej jest wprowadzić pojęcie *entropii*

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (\text{VIII.20})$$

Wzór (VIII.20) jest podobny do wzoru (VIII.8), określającego pracę, który też jest słuszny tylko dla procesów *odwracalnych*.

Fizyczny sens pojęcia entropii jest związany z pojęciem *nieuporządkowania* układu i o tym będzie mowa na końcu wykładu.

Dla *kołowego* albo *cyklicznego* procesu odwracalnego, dla którego parametry termodynamiczne p, V, T itd. stanu końcowego i początkowego układu są takie same,

pokrywają się również entropii stanu końcowego S_k i początkowego S_p układu. A zatem dla cyklicznego procesu odwracalnego całkowite zmiany entropii wynoszą zero.

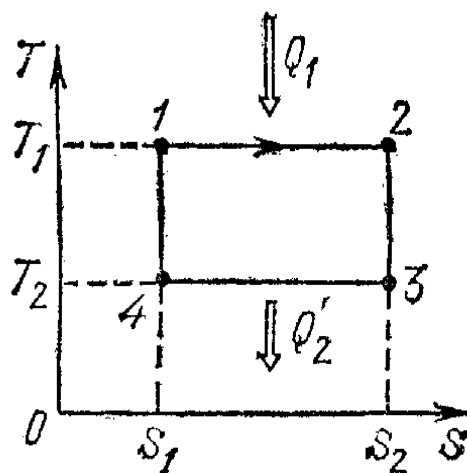
Ze wzoru (VIII.20) wynika, że w przypadku procesu adiabatycznego ($\Delta Q = 0$), entropia układu pozostaje wielkością stałą $S = const$ ($\Delta S = 0$).

Cykl Carnota

Będziemy nazywali proces kołowy *cyklem*. Bardzo ważnym cyklem odwracalnym jest *cykl Carnota* (rys.VIII.2). Cykl ten wyznacza granicę naszych możliwości zamiany ciepła na pracę i składa się z dwóch izoterm ($1 \rightarrow 2$ i $3 \rightarrow 4$ na rys.VIII.2) i dwóch adiabat ($2 \rightarrow 3$ i $4 \rightarrow 1$ na rys.VIII.2). Dla pracy maszyny cieplnej są potrzebne dwa ciepłe zbiorniki (rezervoary) – jeden z temperaturą większą niż temperatura gazu (grzejnik) i jeden z temperaturą mniejszą niż temperatura gazu (lodówka). Rozważmy kolejno cztery stadia pracy maszyny cieplnej Carnota, zakładając, że pojemności cieplne rezerwarów są równe nieskończoności. To oznacza, że w procesie wymiany ciepła między gazem maszyny cieplnej Carnota i rezerwuarem temperatura rezerwaru pozostaje bez zmian ($\Delta T = \Delta Q/C \cong 0$), a więc rezerwoary cieplne są dobrymi termostatami.

Stadium 1 (izoterma $1 \rightarrow 2$ na rys.VIII.2).

Gaz (dowolny) znajduje się w cylindrze w stanie równowagi określonym parametrami p_1, V_1, T_1 (punkt 1 na rys.VIII.2). Cylinder znajduje się w kontakcie z grzejnikiem o temperaturze T_1 i pozwalamy, żeby gaz rozprężył się izotermicznie do stanu p_2, V_2, T_1 (punkt 2 na rys.VIII.2). Przy takim rozprężeniu izotermicznym ($\Delta T = 0$) gaz wykonuje pracę, a zatem zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($\Delta Q = \Delta A = p \Delta V > 0$,



Rys.VIII.2. Cykl Carnota na diagramie T, S .
Tu $Q_1 \cong \Delta Q_1$, $Q_2' \cong \Delta Q_1$.

ponieważ $\Delta U = c_v \Delta T = 0$) gaz pobiera ciepło ΔQ_1 ($\Delta Q_1 > 0$) od grzejnika przez ścianki cylindra.

Ciepło pobrane od grzejnika, zgodnie z (VIII.8) wynosi

$$\Delta Q_1 = T_1(S_2 - S_1). \quad (\text{VIII.21})$$

Stadium 2 (adiabata 2 → 3 na rys. VIII.2). Zrywamy kontakt między cylindrem i rezerwuarami cieplnymi i pozwalamy na dalsze rozprężanie adiabatyczne gazu (np. zmniejszając obciążenie tłoka) do stanu p_3, V_3, T_2 (punkt 3 na rys. VIII.2). Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($c_v \Delta T = -\Delta A$, ponieważ $\Delta Q = 0$ wskutek tego, że cylinder jest odizolowany od „źródła” ciepła), gaz wykonuje pracę przy podnoszeniu tłoka i jego temperatura spada do T_2 ($\Delta A = p \Delta V > 0$, a zatem $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$).

Stadium 3 (izoterma 3 → 4 na rys. VIII.2). Cylinder znajduje się w kontakcie z rezerwuarem cieplnym (lodówką) o temperaturze $T_2 < T_1$ i sprężamy gaz izotermicznie do stanu p_4, V_4, T_2 (punkt 4 na rys. VIII.2). Przy takim sprężeniu izotermicznym ($\Delta T = 0$) siły zewnętrzne wykonują nad gazem pracę, a zatem zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki ($\Delta Q = \Delta A = p \Delta V < 0$, ponieważ $\Delta V < 0$), gaz oddaje ciepło ΔQ_2 ($\Delta Q_2 < 0$) do termostatu przez ścianki cylindra. Zgodnie ze wzorem (VIII.20) entropia maleje ($\Delta S = S_1 - S_2 = \Delta Q_2 / T_2 < 0$), a ciepło oddane lodówce wynosi

$$\Delta Q_2 = T_2(S_1 - S_2) \equiv -T_2(S_2 - S_1). \quad (\text{VIII.22})$$

Stadium 4 (adiabata 4 → 1 na rys. VIII.2). Cylinder izolujemy od rezerwuarów cieplnych i sprężamy adiabatycznie do stanu p_1, V_1, T_1 (punkt 1 na rys. VIII.2). Przy sprężaniu adiabatycznym $\Delta Q = 0$ a zatem z pierwszej zasady termodynamiki ($c_v dT = -pdV > 0$, ponieważ $dV < 0$), siły zewnętrzne wykonujące pracę podnoszą temperaturę gazu do T_1 .

Wypadkowa ilość ciepła pobrana przez układ podczas jednego cyklu wynosi $\Delta Q_1 + \Delta Q_2$. Wypadkowa zmiana energii wewnętrznej wynosi zero, bo stan końcowy pokrywa się z początkowym. Z pierwszej zasady termodynamiki mamy, więc

$$\Delta A = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = (T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1). \quad (\text{VIII.23})$$

Z rys. VIII.2 wynika, że pole powierzchni zawartej wewnątrz prostokąta 1234 wynosi

$$(T_1 - T_2) \cdot (S_2 - S_1) = T_1 \cdot (S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1) \equiv \Delta Q_1 + \Delta Q_2 \equiv \Delta A.$$

Sprawność silnika, określona jako stosunek wypadkowej pracy wykonanej przez silnik podczas jednego cyklu do ciepła pobranego w czasie tego cyklu ze zbiornika o wyższej temperaturze, wynosi

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} . \quad (\text{VIII.24})$$

Po podstawieniu do (VIII.24) wzorów (VIII.21) i (VIII.22) otrzymujemy

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 . \quad (\text{VIII.25})$$

Warto zwrócić uwagę, że wyprowadzając wzór (VIII.25) nie zakładaliśmy o konkretnej budowie silnika oraz o właściwościach gazu „pracującego” w silniku. A zatem możemy wnioskować, że sprawność wszystkich silników Carnota zależy tylko od stosunku temperatur zimnego T_2 i gorącego T_1 zbiornika cieplnego i nie zależy od konkretnej budowy silnika. To twierdzenie nosi nazwę *twierdzenia Carnota*.

Druga zasada termodynamiki

Zwróćmy jeszcze raz uwagę na to, że w trakcie pracy (cyklu) silnika cieplnego część pobieranego ciepła była oddawana do zbiornika o niższej temperaturze i w konsekwencji ta ilość ciepła nie była zamieniana na pracę. Powstaje pytanie, czy można skonstruować urządzenie, które pobierałoby ciepło i w całości zamieniałoby je na pracę? Moglibyśmy wtedy wykorzystać ogromne (z naszego punktu widzenia nieskończone) ilości ciepła zgromadzone w oceanach, które byłyby stale uzupełniane poprzez promieniowanie słoneczne.

Negatywna, niestety, odpowiedź na to pytanie jest zawarta w *drugiej zasadzie termodynamiki*. Druga zasada termodynamiki ma kilka sformułowań:

- Nie można zbudować *wiecznego silnika (perpetum mobile)* czyli silnika, który pobierałby ciepło z zewnątrz i całkowicie przekształcałby je w pracę.
- Gdy dwa izolowane od otoczenia ciała o różnych temperaturach znajdują się w kontakcie termicznym, wówczas ciepło będzie przepływało z cieplejszego ciała do chłodniejszego - *twierdzenie Clausiusa*.
- Żadna cykliczna maszyna cieplna pracująca pomiędzy temperaturami T_1 i T_2 nie może mieć sprawności większej niż $(T_1 - T_2)/T_1$ - *twierdzenie Carnota*.
- Samorzutny proces, dla którego początkowy i końcowy stan układu są stanami równowagowymi, mogą przebiegać tylko w kierunku wzrostu entropii układu

$$\Delta S = S_k - S_p \geq 0 . \quad (\text{VIII.26})$$

Wszystkie cztery twierdzenia drugiej zasady termodynamiki są równoważne i z jednego z nich wynikają wszystkie pozostałe.

Entropia a nieuporządkowanie. Wzór Boltzmanna

Entropia znajduje dość proste wytłumaczenie w ramach fizyki statystycznej – nauki badającej dynamikę układu wielu cząstek. Zgodnie z wynikami fizyki statystycznej, entropia jest *miarą nieuporządkowania* układu cząstek. Wzrost entropii w procesach nieodwracalnych oznacza, że w tych procesach układ ewoluuje zawsze do stanu, którego stan nieporządku położeń i prędkości cząstek jest większy (wspomnijmy przykład z filizanką na początku Wykładu).

Zanim przejdziemy do określenia entropii w ramach fizyki statystycznej przypomnijmy sobie niektóre elementarne pojęcia teorii prawdopodobieństwa. Prawdopodobieństwo W jakiegoś zdarzenia jest określone przez iloraz liczby realizacji tego zdarzenia do liczby wszystkich możliwych zdarzeń. Na przykład, rzucamy kostkę, na bokach którego są napisane liczby 1,2,3,4,5,6 i nas interesuje ile wynosi prawdopodobieństwo tego, że otrzymamy liczbę 5 (albo inną wybraną liczbę, na przykład 1). Liczba wszystkich możliwych zdarzeń wynosi 6. Jednak spośród tych zdarzeń tylko jedno zdarzenie odpowiada liczbie 5. A zatem, prawdopodobieństwo tego, że rzucając kostkę otrzymujemy 5 (albo 1) wynosi $1/6$.

Boltzmann po raz pierwszy udowodnił, że entropia układu termodynamicznego jest wprost związana z prawdopodobieństwem W znalezienia układu w danym stanie

$$S = k \cdot \ln W . \quad (\text{VIII.27})$$

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki ($\Delta S \geq 0$), a zatem ze wzoru (VIII.27) wynika, że układ ewoluując przechodzi od stanów o mniejszym prawdopodobieństwie do stanów o większym prawdopodobieństwie, ponieważ w miarę wzrostu W rośnie również entropia S .