

Wykład 12

Rozkłady statystyczne

Elementy teorii prawdopodobieństwa

Rozważmy gaz w stanie równowagi termodynamicznej zawierający N jednakowych cząstek. Zakładamy, że N jest dużą liczbą (w języku matematycznym oznacza to, że $N \rightarrow \infty$). Niech jakaś wielkość x , określająca stan molekuly, może przyjmować wartości dyskretne: x_1, x_2, \dots . Jeżeli udało się zmierzyć jednocześnie wartości x dla wszystkich molekuł, to wtedy otrzymaliśmy, że N_1 cząstek gazu mają wartość x_1 , N_2 cząstek - wartość x_2 , ..., N_i cząstek mają wartość x_i . *Prawdopodobieństwem $P(x_i)$ tego, że wielkość x dla dowolnej molekuly jest równa x_i , nazywamy wartość ułamka*

$$P(x_i) = \frac{N_i}{N} . \quad (12.1)$$

Ponieważ $\sum N_i = N$, suma wszystkich prawdopodobieństw musi spełniać warunek

$$\sum_i P(x_i) = \frac{\sum N_i}{N} = 1 . \quad (12.2)$$

Zbiór wartości $P(x_i)$ nazywamy *rozkładem prawdopodobieństwa (dyskretnym)*.

Przypuśćmy, że oprócz wielkości x , stan każdej cząstki określa też wielkość y , która może przyjmować wartości y_1, y_2, \dots . Przypuśćmy, że jednocześnie N'_1 cząstek gazu mają wartość y_1 , N'_2 cząstek - wartość y_2 , ..., N'_k cząstek mają wartość y_k . Wtedy, zgodnie z (12.1) prawdopodobieństwo $P(y_k)$ tego, że wielkość y dla dowolnej cząstki jest równa y_k wynosi

$$P(y_k) = \frac{N'_k}{N} . \quad (12.3)$$

Każda molekula ma teraz określone wartości x i y . Znajdziemy prawdopodobieństwo $P(x_i, y_k)$ tego, że cząstka gazu ma jednocześnie wartość x_i wielkości x oraz wartość y_k wielkości y . Ze wzoru (12.1) wynika, że wartość x_i mają $N_i = N P(x_i)$ cząstek. Jeżeli każda z tych cząstek może mieć dowolną wartość y , spośród tych N_i cząstek, zgodnie z (12.3)

$$N_k(x_i) = N_i \cdot P(y_k) = N \cdot P(x_i)P(y_k) \quad (12.4)$$

cząstek będą miały wartość y_k . Dzieląc (12.4) przez N znajdujemy szukane prawdopodobieństwo

$$P(x_i, y_k) = P(x_i)P(y_k) . \quad (12.5)$$

Wzór (12.5) wyprowadziliśmy zakładając, że wartości x_i oraz y_k które mogą przyjmować odpowiednio wielkości x i y są niezależne od siebie. Oznacza to, że wartość wielkości y , którą może przyjmować cząstka, nie zależy od tego jaką wartość x ma ta cząstka. Takie wielkości nazywamy *wielkościami niezależnymi statystycznie*. Ze wzoru (12.5) wynika, że *prawdopodobieństwo zajścia jednocześnie dwóch niezależnych zdarzeń jest równe iloczynowi zajścia poszczególnych zdarzeń*.

W przypadku gdy wielkość x , określająca stan molekuly, może przyjmować wartości ciągle z przedziału $\{a, b\}$, wprowadzamy pojęcie prawdopodobieństwa $dP(x)$ tego, że wielkość x ma wartości z przedziału od x do $x+dx$:

$$dP(x) = f(x)dx . \quad (12.6)$$

Funkcja $f(x)$ we wzorze (12.6) nosi nazwę *gęstości rozkładu prawdopodobieństwa* i spełnia warunek

$$\int_a^b dP(x) = \int_a^b f(x)dx = 1 . \quad (12.7)$$

Wartość średnia dowolnej funkcji $\varphi(x)$ jest określona wzorem

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_a^b \varphi(x) \cdot dP(x) = \int_a^b \varphi(x) \cdot f(x)dx . \quad (12.8)$$

Rozkład prędkości Maxwella

Każdy gaz ma charakterystyczny rozkład prędkości cząstek, który zależy od temperatury i masy cząstek gazu. Dla gazu zawierającego N cząsteczek rozkład prędkości cząsteczek po raz pierwszy wyprowadził angielski fizyk J.C.Maxwell. Rozkład *Maxwella* ma postać

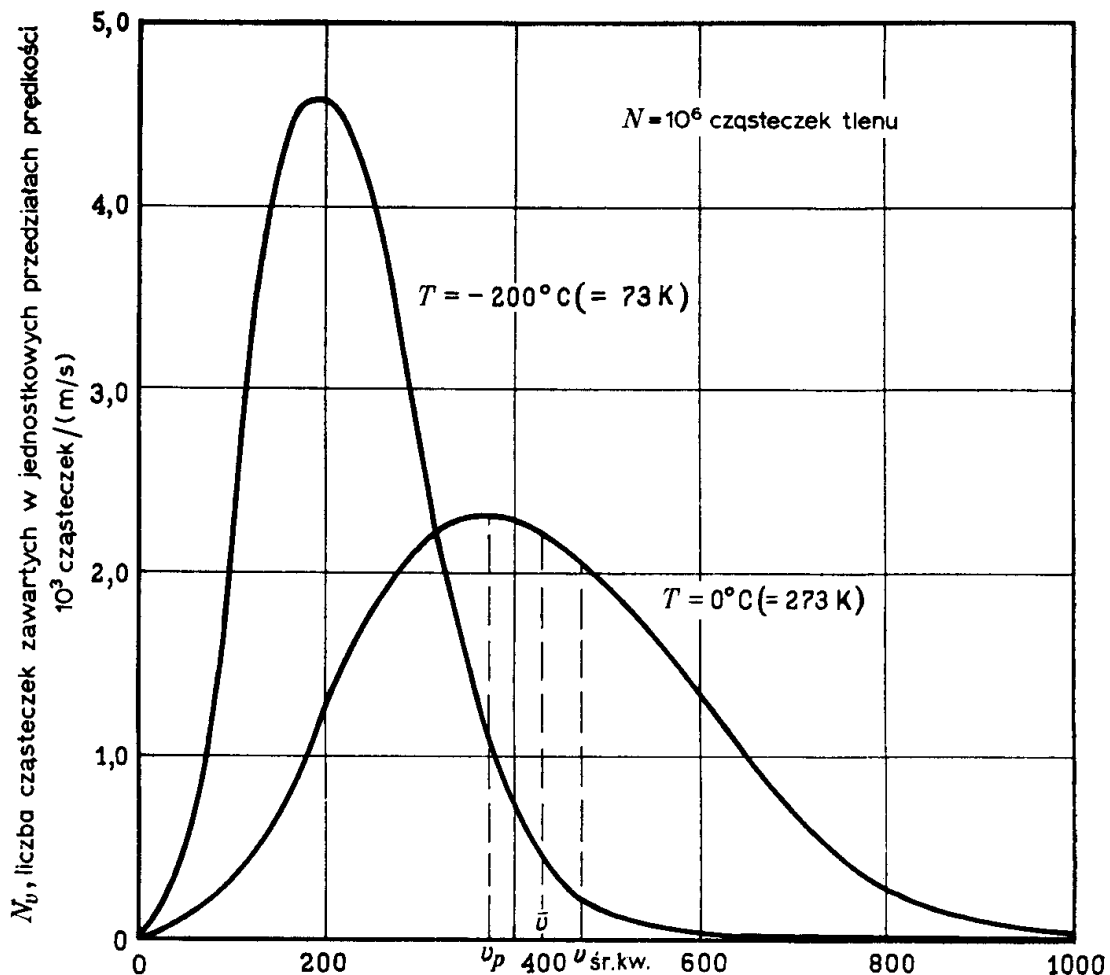
$$dP(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv . \quad (12.9)$$

Mnożąc (12.9) przez N otrzymujemy liczbę cząstek o prędkościach z przedziału od v do $v+dv$:

$$dN(v) = N \cdot dP(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv . \quad (12.10)$$

We wzorze (12.10) T jest temperatura bezwzględna gazu, k - stała Boltzmana, m - masa cząsteczki.

Całkowaną liczbę cząsteczek możemy zatem obliczyć dodając (całkując) liczby dla poszczególnych różniczkowych przedziałów prędkości



Rys.12.1. Rozkład Maxwella dla dwóch różnych temperatur.

$$N = \int_0^{\infty} dN(v) .$$

Na rys.12.1 przedstawiony jest rozkład Maxwella dla dwóch różnych temperatur.

Na rysunku tym $\langle v \rangle$ jest to prędkość średnia cząstek, $\langle v^2 \rangle$ - prędkość średnia kwadratowa cząstek, v_p - prędkość najbardziej prawdopodobna. Prędkości te możemy wyliczyć korzystając ze wzoru (12.8) oraz z rozkładu Maxwella (12.9). Wyniki obliczeń $\langle v \rangle$ i $\langle v^2 \rangle$ są następujące:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot dP(v) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} , \quad (12.11)$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \cdot dP(v) = \frac{3kT}{m} . \quad (12.12)$$

Prędkości najbardziej prawdopodobnej v_p odpowiada maksima funkcji (12.9). Wartość v_p znajdziemy z warunku:

$$\frac{d}{dv} (v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}) = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) v = 0 . \quad (12.13)$$

Skąd otrzymujemy:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} . \quad (12.14)$$

Ze wzoru (12.12) wynika, że ze wzrostem temperatury rośnie prędkość średnia kwadratowa cząstek. Obszar prędkości jest teraz większy. Ponieważ liczba cząstek (pole pod krzywą) jest stała więc rozkład się "rozpłaszcza". Wzrost temperatury powoduje również wzrost prędkości cząstek najbardziej prawdopodobnej. Wzrost wraz z temperaturą, liczby cząstek o prędkościach większych od danej tłumaczy wiele zjawisk takich jak np. wzrost szybkości reakcji chemicznych towarzyszących zwiększeniu temperatury. Z równania widać, że rozkład prędkości zależy od masy cząsteczek. Im mniejsza masa tym więcej szybkich cząsteczek (w

danej temperaturze). Dlatego wodór łatwiej ucieka z górnych warstw atmosfery niż tlen czy azot.

Funkcja (12.10) określa rozkład prędkości cząstek gazu. Ale łatwo otrzymać wzór określający rozkład energii kinetycznej cząstek, korzystając ze wzoru $\varepsilon = mv^2/2$. Biorąc pod uwagę, iż

$$v^2 = \frac{2\varepsilon}{m}, \quad v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}, \quad dv = d\varepsilon \cdot \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon}},$$

ze wzoru (12.10) znajdujemy

$$dN(\varepsilon) = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (12.15)$$

W równaniu tym $dN(\varepsilon)$ jest liczbą cząstek o energiach kinetycznych z przedziału od ε do $\varepsilon + d\varepsilon$.

Procesy odwracalne i nieodwracalne

Procesy fizyczne możemy podzielić na procesy odwracalne i nieodwracalne. Żeby zrozumieć różnicę między tymi procesami, rozpatrzmy dwa krańcowe przypadki.

1. Dwa naczynia, jeden z gazem, a drugi pusty, zostały połączone między sobą. Wskutek dyfuzji cząstek gaz szybko zajmie całą przestrzeń dwóch naczyń. Proces odwrotny związany z powrotem wszystkich cząstek gazu do jednego z naczyń nigdy nie zachodzi.

2. Tłok przesuwamy bardzo powoli, tak że ciśnienie i temperatura gazu są w każdej chwili dobrze określone. Ponieważ zmiana jest niewielka to gaz szybko osiąga nowy stan równowagi. Możemy złożyć cały proces z ciągu takich małych przesunięć tłoka i wtedy podczas całego procesu gaz jest bardzo blisko równowagi. Jeżeli będziemy zmniejszać nasze zmiany to w granicy dojdziemy do procesu idealnego, w którym wszystkie stany pośrednie (pomiędzy początkowym i końcowym) są stanami równowagi.

Proces typu (1) nazywamy *procesem nieodwracalnym* a proces typu (2) *procesem odwracalnym*.

Proces nazywamy odwracalnym gdy za pomocą bardzo małej (różniczkowej) zmiany otoczenia można wywołać proces odwrotny do niego tzn. przebiegający po tej samej drodze w przeciwnym kierunku.

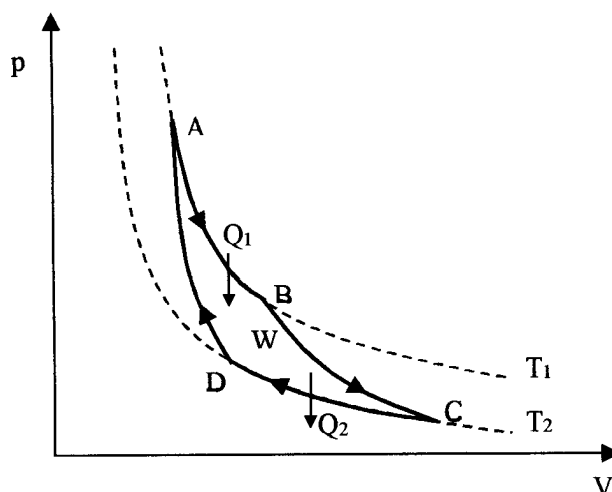
Cykl Carnota

Zmieniając temperaturę, ciśnienie albo objętość gazu możemy zmieniać stan gazu. W skutek takich zmian gaz może powrócić do swojego pierwotnego stanu równowagi. Taki proces będziemy nazywali *procesem kołowym albo cyklem*. Cykl może być odwracalnym albo nieodwracalnym. Bardzo ważnym cyklem odwracalnym jest *cykl Carnota* (rys.12.2). Cykl ten wyznacza granicę naszych możliwości zamiany ciepła na pracę.

Stadium 1. Gaz znajduje się w cylindrze w stanie równowagi określonym parametrami p_1, V_1, T_1 (rys.12.2 - punkt *A*). Cylinder stawiamy na zbiorniku ciepła i pozwalamy, żeby gaz rozprężył się izotermicznie do stanu p_2, V_2, T_1 (punkt *B*). Gaz pobiera ciepło Q_1 przez podstawę cylindra.

Stadium 2. Cylinder stawiamy na izolującej podstawie i pozwalamy na dalsze rozprężanie adiabatyczne gazu (np. zmniejszając obciążenie tłoka) do stanu p_3, V_3, T_2 (rys.12.2 - punkt *C*). Gaz wykonuje pracę przy podnoszeniu tłoka i jego temperatura spada do T_2 .

Stadium 3. Cylinder stawiamy na (zimniejszym) zbiorniku (T_2) i sprężamy gaz izotermicznie do stanu p_4, V_4, T_2 (rys.12.2 - punkt *D*). Z gazu do zbiornika przechodzi ciepło Q_2 .



Rys.12.2. Cykl Carnota

Stadium 4. Cylinder stawiamy na izolującej podstawie i sprężamy adiabatycznie do stanu p_1, V_1, T_1 (punkt A). Siły zewnętrzne wykonują pracę i temperatura gazu podnosi się do T_1 .

Wypadkowa praca A wykonana przez układ w czasie pełnego cyklu jest opisana przez powierzchnię zawartą wewnątrz krzywej 1,2,3,4. Wypadkowa ilość ciepła pobrana przez układ podczas jednego cyklu wynosi $Q_1 - Q_2$. Wypadkowa zmiana energii wewnętrznej wynosi zero bo stan końcowy pokrywa się z początkowym. Z pierwszej zasady termodynamiki mamy więc

$$A = Q_1 - Q_2 .$$

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

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} . \quad (12.16)$$

Znajdziemy sprawność silnika Carnota, w którym jako roboczy gaz występuje gaz doskonały. Na odcinku AB temperatura, a zatem energia wewnętrzna gazu nie zmienia się. Wtedy, z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że ciepło Q_1 pobrane przez gaz musi być równe pracy A_1 , którą wykonuje gaz podnosząc tłok i rozprężając od objętości V_1 do objętości V_2 :

$$Q_1 = A_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (12.17)$$

Z równania stanu gazy doskonałego mamy

$$p = \frac{nRT}{V} , \quad (12.18)$$

gdzie n ilość moli gazu w objętości V .

Podstawiając (12.18) do (12.17), znajdujemy

$$Q_1 = A_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} d(\ln V) = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (12.19)$$

Podobnie, przy izotermicznym sprężaniu gazu wzdłuż krzywej CD praca A_2 , którą wykonuje tłok (czynnik zewnętrzny) jest równa

$$A_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT_2 \int_{V_3}^{V_4} d(\ln V) = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 . \quad (12.20)$$

Znak ujemny w (12.20) jest związany z tym, że $V_4 < V_3$. W równaniu (12.16) na sprawność silnika Q_1 i Q_2 są wartości bezwzględne ciepła, a zatem ciepło Q_2 oddane gazem do zbiornika wynosi

$$Q_2 = |A_2| = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} > 0 . \quad (12.21)$$

Dzieląc równania (12.21) i (12.19) stronami otrzymujemy

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 \ln V_3 / V_4}{T_1 \ln V_2 / V_1} . \quad (12.22)$$

Z równania stanu gazy doskonałego ($pV = nRT$) dla odcinków izotermicznych AB i CD mamy

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad \text{oraz} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{p_4}{p_3} . \quad (12.23)$$

Dla przemian adiabatycznych na odcinkach BC i DA możemy zapisać (patrz wykład 11)

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma , \quad (12.24)$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma . \quad (12.25)$$

Tu $\gamma = c_p/c_v$.

Dzieląc równania (12.24) i (12.25) stronami i biorąc pod uwagę wzór (12.23) otrzymujemy

$$\frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{V_2^\gamma}{V_1^\gamma} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{p_3}{p_4} \cdot \frac{V_3^\gamma}{V_4^\gamma} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} . \quad (12.26)$$

Skąd

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} . \quad (12.27)$$

Po podstawieniu (12.27) do wzoru (12.16) znajdujemy

$$\left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = \frac{T_2}{T_1} . \quad (12.28)$$

A zatem sprawność silnika Carnota, w którym gazem roboczym jest gaz doskonały, wynosi

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 . \quad (12.29)$$

Ze wzoru (12.29) wynika, że sprawność silnika Carnota z gazem doskonałym zależy tylko od stosunku temperatur zimnego T_2 i gorącego T_1 zbiorników.

Cykl Carnota można prowadzić w kierunku przeciwnym i otrzymać maszynę chłodzącą. Taka "lodówka" pobiera ciepło Q_2 w niższej temperaturze T_2 i oddaje ciepło $Q_1 > Q_2$ w wyższej temperaturze T_1 . Różnica ciepła równa jest pracy A jaką należy przy tym wykonać

$$A = Q_1 - Q_2 .$$

Współczynnik wydajności chłodniczej takiej chłodzącej maszyny określa wzór

$$K = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} . \quad (12.30)$$

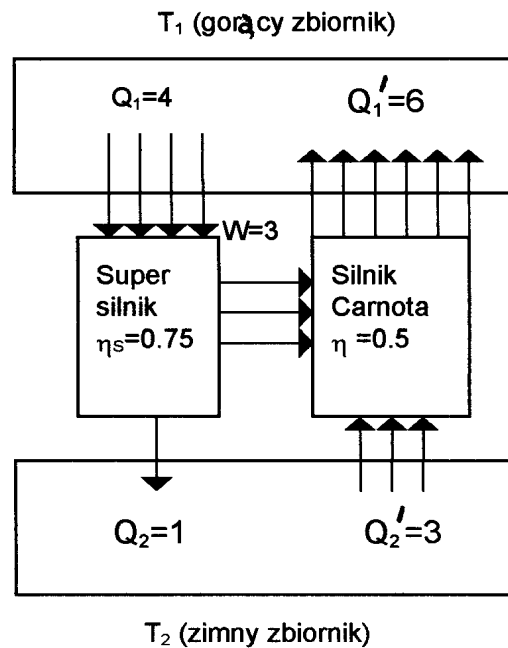
Druga zasada termodynamiki

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 kilku sformułowań:

- Nie można zbudować *perpetum mobile* drugiego rodzaju,
- Gdy dwa ciała o różnych temperaturach znajdują się w kontakcie termicznym, wówczas ciepło będzie przepływało z cieplejszego 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*.



Rys.12.3 Dowód twierdzenia Carnota

Udowodnimy że sprawność dowolnego cyklicznego silnika nie może być większa niż sprawność silnika Carnota (12.16). Rozpatrzmy schemat pokazany na rys.12.3, w którym super silnik o sprawności większej od silnika Carnota napędza ten silnik. Super silnik pobiera ciepło Q_1 w temperaturze T_1 a oddaje ciepło Q_2 w temperaturze T_2 . Silnik Carnota o biegu wstecznym (chłodzący) pobiera ciepło Q_2' w temperaturze T_2 a oddaje ciepło Q_1' w temperaturze T_1 . Zakładamy, że praca wykonana przez super silnik w czasie jednego cyklu jest dokładnie równa pracy potrzebnej do napędzania silnika Carnota

$$A = A' \quad \text{czyli} \quad Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2'. \quad (12.31)$$

Z założenia, że sprawność super silnika jest większa od sprawności silnika Carnota mamy

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} . \quad (12.32)$$

Biorąc pod uwagę wzór (12.31) ze wzoru (12.32) otrzymujemy

$$\frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q'_1} \quad \text{czyli} \quad Q'_1 - Q_1 > 0 . \quad (12.33)$$

Po podstawieniu (12.33) do (12.31) znajdujemy

$$Q'_2 - Q_2 > 0 . \quad (12.34)$$

$Q'_2 - Q_2$ to jest ciepło które traci zimne źródło. Natomiast $Q'_1 - Q_1$ to jest ciepło które zyskuje gorące źródło. Ale w tym układzie połączonych silników nie została wykonana żadna praca. Więc przenieśliśmy ciepło od chłodniejszego ciała do cieplejszego, nie wykonując żadnej pracy. (Efektem końcowym pracy silników z rys.12.3 jest przeniesienie dwóch jednostek ciepła z *zimniejszego* do *cieplejszego* zbiornika.) A to jest sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki podana przez Clausiusa.

Termodynamiczna skala temperatur

Ze wzoru (12.16) wynika, że sprawność silnika Carnota zależy tylko od stosunku ciepła oddanego Q_2 w temperaturze T_2 (stadium 3) do ciepła pochłoniętego Q_1 w temperaturze T_1 (stadium 1)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} . \quad (12.35)$$

Natomiast w przypadku silnika Carnota z gazem doskonałym sprawność silnika, zgodnie z (12.29) wynosi

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (12.36)$$

Naprowadziło to Kelvina na myśl, że stosunek Q_2/Q_1 dla dowolnego silnika Carnota zależy wyłącznie od stosunku temperatur T_2/T_1 :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} . \quad (12.37)$$

Zatem stosunek temperatur dowolnych zbiorników ciepła można wyznaczyć mierząc przenoszenie ciepła podczas jednego cyklu Carnota. Powyższy wzór stanowi definicję *termodynamicznej skali temperatur Kelvina*. Ze wzoru (12.37) wynika, że termodynamiczna skala temperatur pokrywa się ze zwykłą skalą temperaturową, którą rozważaliśmy wcześniej.