
SPIS TREŚCI

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 1. Termodynamika klasyczna | 2 |
| 1.1. Silnik Carnota | 2 |
| 1.2. Twierdzenie Carnota | 2 |
| 2. Mechanika kwantowa | 5 |
| 2.1. Ciało doskonale czarne | 5 |
| 2.2. Ciało o dwóch stanach | 6 |
| 2.3. Macierz gęstości | 7 |
| Wykaz literatury | 9 |
| Wykaz rysunków | 10 |
| Wykaz tabel | 11 |

1. TERMODYNAMIKA KLASYCZNA

1.1. SILNIK CARNOTA

Cykl Carnota jest serią czterech przemian, które tworzą cykl zamknięty. Przemiany te to po kolei: sprężanie izotermiczne w temperaturze T_1 ; sprężanie adiabatyczne, której skutkiem jest podniesienie temperatury do T_2 ; rozprężanie izotermiczne w tej samej temperaturze; oraz rozprężanie adiabatyczne do temperatury początkowej. Zakładając, że w przemianach adiabatycznych nie występują żadne straty w postaci na przykład tarcia, a przemiany izotermiczne występują bez różnicy temperatur między czynnikiem roboczym a zbiornikiem cieplnym. Ponieważ energia wewnętrzna U jest całkowitą zupełną to w procesie kołowym:

$$dU = dQ - dW, W = \oint dW = \oint dQ = Q. \quad (1.1)$$

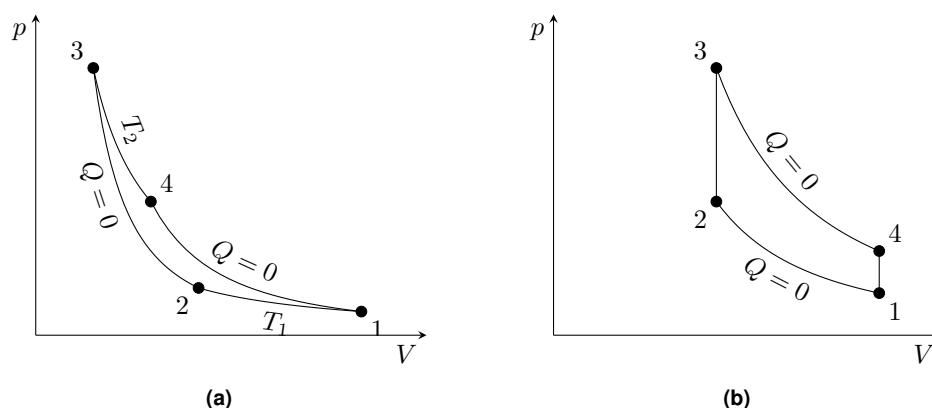
Rozdzielając ciepło na dostarczone Q_2 i wyprowadzone Q_1 mamy

$$W = Q_2 - Q_1. \quad (1.2)$$

Opisany powyżej cykl jest cyklem prawobieżnym, którego skutkiem jest wykonanie pracy $W = \oint p dV$ kosztem ciepła Q_2 pobranego ze zbiornika ciepła w temperaturze T_2 . Sprawność silnika cieplnego jest zdefiniowana jako

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (1.3)$$

Każda z przemian silnika Carnota jest odwracalna, a więc i cały cykl jest odwracalny. Silnik taki można uruchomić w drugą stronę. Spowoduje to zmianę znaków W , Q_2 oraz Q_1 i w efekcie kosztem włożonej pracy pobrane zostanie ciepło Q_1 z zimniejszego T_1 i oddanie ciepła Q_2 do cieplejszego T_2 . Aby przemiana izotermiczna była odwracalna musi być nieskończenie powolna. Cykl ten jest więc nieosiągalny w rzeczywistości, ale ma duże znaczenie w teorii termodynamiki, ponieważ stanowi górną granicę dla sprawności silników cieplnych.



Rys. 1.1. Porównanie wykresów cykli prawobieżnych: (a) Carnota i (b) Otto.

1.2. TWIERDZENIE CARNOTA

Udowodnimy teraz, że dla danych dwóch zbiorników ciepła o temperaturach zimniejszego T_1 i cieplejszego T_2 silnik odwracalny zawsze będzie miał maksymalną sprawność. Przyjmijmy, że

mamy jeden silnik odwracalny, może być to silnik Carnota, pracujący w obiegu lewobieżnym, który oznaczmy C, oraz dowolny inny silnik X pracujący w obiegu prawobieżnym. Mają one sprawności odpowiednio η_C oraz η_X . Są one ze sobą połączone tak, że cała praca wytworzona przez silnik X jest wykorzystywana przez silnik C. Niech ciepło dostarczone do zbiornika ciepłego przez silnik C jest równe Q . Wtedy praca wytworzona przez X będzie według równania (1.3) równa $\eta_C Q$, a ciepło pobrane przez silnik C ze zbiornika zimnego będzie równe $(1 - \eta_C)Q$. Dla silnika X ciepło pobrane ze zbiornika ciepłego i oddane do zimnego są równe odpowiednio $\frac{W}{\eta_X} = \frac{\eta_C}{\eta_X} Q$ oraz $\left(\frac{\eta_C}{\eta_X} - \eta_C\right)Q$. Całkowite ciepło pobrane ze zbiornika ciepłego i oddane do zbiornika zimnego jest równe $\left(\frac{\eta_C}{\eta_X} - 1\right)Q$. Z drugiej zasady termodynamiki wiemy, że niemożliwym jest, aby w jakimkolwiek procesie jedynym skutkiem było przepłynięcie ciepła ze zbiornika zimniejszego do cieplejszego. Stąd, ponieważ $Q > 0$ otrzymujemy $\left(\frac{\eta_C}{\eta_X} - 1\right) \geq 0$, co sprowadza się do:

$$\eta_C \geq \eta_X. \quad (1.4)$$

Sprawność dowolnego silnika nie może być większa od sprawności silnika odwracalnego. W szczególności sprawność każdego silnika odwracalnego jest sobie równa i jest zależna jedynie od temperatur zbiorników;

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - f(T_1, T_2). \quad (1.5)$$

W układzie trzech zbiorników o temperaturach spełniających $T_1 < T_2 < T_3$ możemy umieścić dwa silniki Carnota między odpowiednio T_3 i T_2 oraz T_2 i T_1 . Z górnego zbiornika pobieramy ciepło Q_3 , wykonujemy pracę $W_2 = [1 - f(T_2, T_3)]Q_3$ i oddajemy ciepło $Q_2 = f(T_2, T_3)Q_3$ do środkowego zbiornika. Drugi silnik pobiera ciepło Q_2 z środkowego zbiornika i podobnie wykonuje pracę $W_1 = [1 - f(T_1, T_2)]Q_2$ oddając ciepło $Q_1 = f(T_1, T_2)Q_2$. Całkowita wykonana praca jest równa

$$W = [1 - f(T_2, T_3)]Q_3 + [1 - f(T_1, T_2)]f(T_2, T_3)Q_3 = [1 - f(T_1, T_2)f(T_2, T_3)]Q_3. \quad (1.6)$$

Ponieważ silnik górny odprowadza do zbiornika o temperaturze T_2 takie samo ciepło, jak to pobrane przez silnik górny możemy ten układ zamienić jednym silnikiem Carnota umieszczonego między temperaturami T_3 i T_1 . Praca wykonana przez ten silnik jest równa

$$W = (1 - f(T_1, T_3))Q_3. \quad (1.7)$$

Obydwie prace muszą być sobie równe, stąd po przekształceniach otrzymujemy:

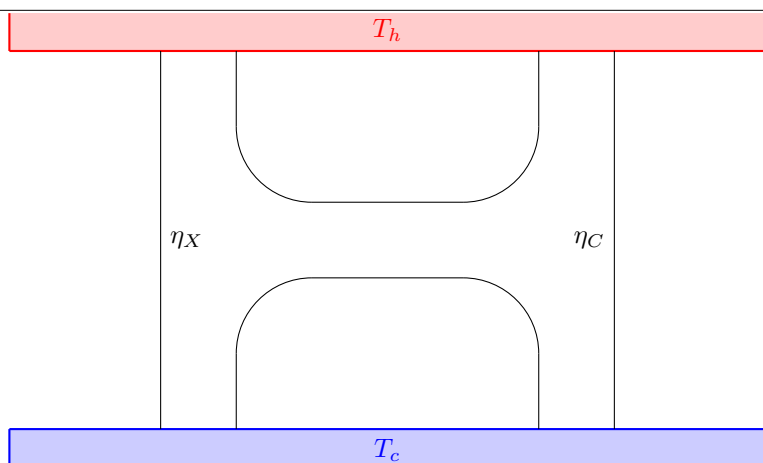
$$f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3). \quad (1.8)$$

Zależność ta jest spełniona przez

$$f(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}, \quad (1.9)$$

którą wybieramy w tej postaci, aby występująca tu temperatura pokrywała się z temperaturą zdefiniowaną poprzez gaz doskonały opisany wzorem $pV = nRT$. Z tej zależności otrzymujemy sprawność silnika Carnota pracującego między temperaturami T_2 i T_1 jako:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.10)$$



Rys. 1.2. Schemat

2. MECHANIKA KWANTOWA

2.1. CIAŁO DOSKONAŁE CZARNE

Jednym z ostatnich nierozwiązanych problemów fizyki pod koniec XIX wieku było promieniowanie elektromagnetyczne pochodzące od rozgranych ciał. Idealistycznym przykładem takiego ciała jest ciało doskonale czarne. Ma ono zdolność absorptywną niezależną od częstotliwości, lub długości fali, oraz równą jedności: $A(\nu, T) = A(\lambda, T) = 1$ [1]. Dla takiego ciała w równowadze termodynamicznej z otaczającym promieniowaniem ma ono formę wyznaczoną prawem Kirchhoffa:

$$B_\nu = \frac{E_\nu}{A_\nu}, \quad B_\lambda = \frac{E_\lambda}{A_\lambda}, \quad (2.1)$$

skąd radiancja B_ν, B_λ jest równa zdolności emisyjnej ciała doskonale czarnego. W teorii klasycznej istniały dwa rozwiązania problemu spektrum tego ciała: Rayleigh'a–Jeans'a; oraz Wiena.

Pierwsze z nich można otrzymać przyjmując, że pole elektromagnetyczne jest układem oscylatorów harmoniczych, a następnie zastosowanie statystycznego czynnika Boltzmanna na ich populację [2]. Otrzymana zależność

$$B_\nu(\nu, T) = \frac{2\nu^2 kT}{c^2}, \quad B_\lambda(\lambda, T) = \frac{2ckT}{\lambda^4}$$

rozbiega się jednak dla fal krótkich, a cała energia promieniowania jest nieograniczona. Niedokładność ta została później nazwana katastrofą w nadfiolecie.

Drugie z rozwiązań zostało podane przez Wiena. Wyprowadził on prawo przesunięć zakładając adiabatyczną przemianę promieniowania w cylindrze oraz prawo Stefana–Boltzmanna [3], a następnie wykorzystał je by zapisać równanie jakie musi spełniać promieniowanie:

$$B_\nu(\nu, T) \propto \nu^3 f_\nu\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad B_\lambda(\lambda, T) \propto \lambda^{-5} f_\lambda(\lambda T).$$

Zakładając, że częstotliwość promieniowania jest proporcjonalna prędkości cząstek zaproponował wzór [4]:

$$B_\nu(\nu, T) \propto \nu^3 \exp\left(\frac{c\nu}{T}\right), \quad B_\lambda(\lambda, T) \propto \lambda^{-5} \exp\left(\frac{c\lambda}{\lambda T}\right).$$

Wzór ten jest zbieżny z doświadczeniem dla fal krótkich, ale nie długich, więc tak samo jak wzór Rayleigh'a–Jeans'a jest niepełny.

Pełne rozwiązanie podał Planck wyprowadzając je półempirycznie, ale bez dobrego wytłumaczenia fizycznego. Aby takie znaleźć konieczne stało się wprowadzenie kwantu energii i zapoczątkowanie mechaniki kwantowej.

$$B_{cz,\nu}(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad B_{cz,\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}. \quad (2.2)$$

Jeśli kilka ciał jest w kontakcie z pewnym promieniowaniem, to zależność (2.1) musi być spełniona dla każdego z tych ciał. Ciała, które nie są doskonale czarne emitują promieniowanie o

spektrum podanym przez wzór:

$$B_\nu(\nu, T) = A_\nu B_{cz, \nu}(\nu, T) = A_\nu \frac{2h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1},$$

$$B_\lambda(\lambda, T) = A_\nu B_{cz, \lambda}(\lambda, T) = A_\nu \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}.$$

2.2. CIAŁO O DWÓCH STANACH

Stany ciała są oznaczone g dla stanu podstawowego oraz e dla stanu wzbudzonego. Przejścia między stanami są możliwe na trzy sposoby: absorpcja kwantu pola elektromagnetycznego o energii $E_f = h\nu = E_e - E_g$ przez ciało w stanie podstawowym; emisja wymuszona tym samym kwantem ze stanu wzbudzonego na podstawowy z emisją dodatkowego kwantu; oraz emisja spontaniczna ze stanu wzbudzonego na podstawowy z emisją tego samego kwantu. Dynamika populacji obu stanów wyrażona jest wzorami:

$$\frac{dn_g}{dt} = (A_{eg} + B_{eg}u)n_e - B_{ge}un_g, \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = -(A_{eg} + B_{eg}u)n_e + B_{ge}un_g, \quad (2.4)$$

gdzie A_{eg} , B_{eg} , B_{ge} to współczynniki Einsteina określające odpowiednio emisję spontaniczną, emisję wymuszoną oraz wzbudzenie. Szybkość drugiego i trzeciego z tych procesów jest zależna od gęstości promieniowania elektromagnetycznego, ponieważ zachodzą one pod wpływem interakcji z istniejącymi już kwantami. W stanie stacjonarnym mamy $\frac{dn_g}{dt} = \frac{dn_e}{dt} = 0$, co prowadzi do równania:

$$(A_{eg} + B_{eg}u)n_e - B_{ge}un_g = 0 \quad (2.5)$$

$$-(A_{eg} + B_{eg}u)n_e + B_{ge}un_g = 0 \quad (2.6)$$

$$A_{eg}n_e + B_{eg}un_e = B_{ge}un_g \quad (2.7)$$

$$(A_{eg} + B_{eg}u)n_e = B_{ge}un_g \quad (2.8)$$

$$\frac{n_e}{n_g} = \frac{B_{ge}u}{A_{eg} + B_{eg}u} \quad (2.9)$$

$$\frac{n_e}{n_g} = \frac{\frac{B_{ge}}{B_{eg}}}{\frac{A_{eg}}{B_{eg}} \frac{1}{u} + 1} \quad (2.10)$$

$$u = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{u} = \frac{c^2}{2h\nu^3} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.12)$$

$$\frac{n_e}{n_g} = \frac{\frac{B_{ge}}{B_{eg}}}{\frac{A_{eg}}{B_{eg}} \frac{1}{u} + 1} \quad (2.13)$$

$$(2.14)$$

Współczynniki Einsteina:

$$\frac{dn_1}{dt} = -B_{12}un_1 + (A_{21} + B_{21}u)n_2$$

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}un_1 - (A_{21} + B_{21}u)n_2$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{g_1}{Z} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{g_2}{Z} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$$

$$\frac{n}{n_2} = \frac{Z}{g_2} \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right)$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$A_{21} + B_{21}u = B_{12}u \frac{n_1}{n_2}$$

$$A_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + B_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)u = B_{12}g_1u$$

$$u = \frac{\frac{2h\nu^3}{c^3}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

$$A_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + B_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \frac{\frac{2h\nu^3}{c^3}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} = B_{12}g_1 \frac{\frac{2h\nu^3}{c^3}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

$$A_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right) + B_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \frac{2h\nu^3}{c^3} = B_{12}g_1 \frac{2h\nu^3}{c^3}$$

$$A_{21}g_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] + B_{21}g_2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \frac{2h\nu^3}{c^3} = B_{12}g_1 \frac{2h\nu^3}{c^3}$$

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow A_{21}g_2 = B_{12}g_1 \frac{2h\nu^3}{c^3}$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow B_{21}g_2 = B_{12}g_1$$

$$B_{12} = B_{21} \frac{g_2}{g_1}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{2h\nu^3}{c^3}$$

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2}$$

2.3. MACIERZ GĘSTOŚCI

Mechanika kwantowa jest teorią falową, więc funkcja falowa ma kluczowe znaczenie. Zawiera ona całą informację o rozpatrywanym układzie. Funkcja falowa jest wektorem w przestrzeni Hilberta, a więc można ją wyrazić za pomocą dowolnej bazy, na której dana przestrzeń jest rozciągnięta. Częstym wyborem są funkcje własne operatorów parami komutujących opisujących dane zagadnienie. W ogólności operatory te, poza dyskretnymi wartościami własnymi (widmo dyskretne), mogą mieć również widmo ciągłe lub mieszane. Dowolna funkcja może być wtedy zapisana jako suma kombinacji liniowej i całki [5]:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle + \int a_F |\psi_F\rangle dF, \quad (2.15)$$

gdzie wektory bazy są wzajemnie ortogonalne. Typowo rozpatruje się układy ograniczone do jedynie widma dyskretnego. Wtedy:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle. \quad (2.16)$$

Funckję falową można przeskalować bez zmiany ważnych własności, jak na przykład wartości własne, dlatego typowo normalizuje się ją do jedności:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \sum_{nk} a_k^* a_n \langle\psi_k|\psi_n\rangle = \sum_{nk} a_k^* a_n \delta_{nk} = \sum_n a_n^* a_n = \sum_n |a_n|^2 = 1. \quad (2.17)$$

WYKAZ LITERATURY

- [1] M. Planck. *Theory of Heat*. 1957.
- [2] D. Bohm. *Quantum Theory*. 1989.
- [3] E. Buckingham. „On the Deduction of Wien's Displacement Law”. W: *Bulletin of Bureau of Standards* (1912).
- [4] W. Wien. „Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers”. W: *Annalen der Physik* 294 (8 1896).
- [5] A. S. Davydov. *Mechanika kwantowa*. 1969.
- [6] I. P. Dilip Kondepudi. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. 1998.
- [7] K. Huang. *Podstawy fizyki statystycznej*. 2012.
- [8] K. Huang. *mechanika statystyczna*. 1987.
- [9] Z. R. Krzysztof Pigoń. *Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. T. 1. 2013.
- [10] Z. R. Krzysztof Pigoń. *Chemia fizyczna. Fizykochemia molekularna*. T. 2. 2012.
- [11] J. M. L. Lew D. Landau. *Fizyka statystyczna. Fizyka teoretyczna*. 2011.
- [12] L. P. P. Jewgienij M. Lifszyc. *Kinetyka fizyczna. Fizyka teoretyczna*. 2013.
- [13] W. Pudlik. *Termodynamika*. 2020.

WYKAZ RYSUNKÓW

| | |
|---|---|
| 1.1. Porównanie wykresów cykli prawobieżnych: a Carnota i b Otto. | 2 |
| 1.2. Schemat | 4 |

WYKAZ TABEL