

# Fizyka statystyczna

## Potencjały termodynamiczne

## Przykłady zastosowania równań stanu

P. F. Góra

[https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel\\_gora/](https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel_gora/)

2023

## Funkcje jednorodne

Ścisłe znaczenie terminu “ekstensywny” zawiera się w stwierdzeniu, że energia wewnętrzna jest **funkcją jednorodną rzędu pierwszego**:

$$\forall \lambda: U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (1)$$

Pozwala to na operowanie pojęciami gęstości energii i gęstości entropii

$$u = \frac{U}{N} = u(s, v), \quad s = \frac{S}{N} = s(u, v), \quad (2)$$

gdzie  $v = V/N$  jest *objętością właściwą*. Z kolei wielkości intensywne są **funkcjami jednorodnymi zerowego rzędu**:

$$T = T(S, V, N) \equiv T\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (3)$$

Różniczkując wyrażenie (1) po  $\lambda$

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + N \frac{\partial U}{\partial N}, \quad (4)$$

$$U = TS - pV + \mu N. \quad (5)$$

Dla entropii mamy  $S = S(U, V, N)$  oraz

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{N} dN, \quad (6)$$

co otrzymujemy z (5) pod warunkiem, że spełnione są założenia twierdzenia o funkcjach uwikłanych.

## Potencjały termodynamiczne

Oprócz energii wewnętrznej, konstruuje się też inne **potencjały termodynamiczne**. Robi się to za pomocą **transformacji Legendre'a**, polegających na zamianie rolami wielkości ekstensywnych i kanonicznie sprzężonych z nimi wielkości intensywnych. W tym celu należy wyliczyć odpowiednią wielkość ekstensywną z równania stanu; zakładamy, że to jest możliwe (równania są odpowiednio gładkie, spełnione są założenia twierdzenia o funkcjach uwikłanych itp).

Transformacja Legendre'a polega na “uzupełnianiu do różniczki zupełnej”.  
Na przykład

$$dU \leq T dS - P dV + \mu dN = d(TS) - S dT - P dV + \mu dN . \quad (7)$$

Otrzymujemy w ten sposób **energię swobodną** (zwaną także **energią swobodną Helmholtza**):

$$F = U - TS, \quad (8a)$$

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN, \quad (8b)$$

$$F = F(T, V, N). \quad (8c)$$

Postępując podobnie jak w wypadku energii wewnętrznej, otrzymujemy

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N,T}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}, \quad (9)$$

oraz następujące **warunki całkowalności dla energii swobodnej**:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (10a)$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (10b)$$

$$- \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{V,T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (10c)$$

Zupełnie podobnie wprowadza się **entalpię**

$$H = U + pV, \quad (11a)$$

$$dH \leq T dS + V dP + \mu dN, \quad (11b)$$

$$H = H(S, P, N) \quad (11c)$$

z warunkami

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,N}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{N,S}, \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,P}, \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} \quad (13a)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{P,S} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{N,S} \quad (13b)$$

$$-\left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{N,P} = \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,P} \quad (13c)$$

... oraz **energię swobodną Gibbsa**, zwaną także **entalpią swobodną**:

$$H = U - TS + pV, \quad (14a)$$

$$dG \leq -S dT + V dP + \mu dN, \quad (14b)$$

$$G = G(T, P, N) \quad (14c)$$

z warunkami

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{N,T}, \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P}, \quad (15)$$

$$- \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} \quad (16a)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{P,T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{N,T} \quad (16b)$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N,P} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{N,P} \quad (16c)$$

Można wreszcie zamienić rolami potencjał chemiczny i liczbę cząstek; z czterech możliwości najciekawszy jest **wielki potencjał termodynamiczny**

$$\Omega = U - TS - \mu N = -PV, \quad (17a)$$

$$d\Omega \leq -S dT - P dV - N d\mu \quad (17b)$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) \quad (17c)$$

z warunkami

$$S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{\mu, V}, \quad P = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V}, \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{\mu, V} \quad (19a)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \mu} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V, \mu} \quad (19b)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{V, T} = \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{\mu, T} \quad (19c)$$



## Równowaga stabilna

Każdy z potencjałów termodynamicznych ma swoje naturalne zmienne. Wybór któregoś z potencjałów termodynamicznych jako “właściwego” do opisu jakiegoś procesu, zależy od narzuconych warunków, w jakich proces ten zachodzi. Wróćmy do nierówności (8b):

$$dF \leq -S dT - P dV + \mu dN .$$

Oznacza ona, że w każdym procesie zachodzącym w stałej temperaturze, stałej objętości i przy ustalonej liczbie cząstek,  $dF \leq 0$ . Innymi słowy, jeśli ustalimy warunki brzegowe w postaci  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ , system będzie mógł ewoluować na drodze procesów nieodwracalnych jedynie w stronę minimum energii swobodnej Helmholtza, to znaczy w stronę konfiguracji zapewniającej minimum energii swobodnej. Nie musi to być minimum globalne; możliwa jest “fałszywa próżnia”, czyli minimum lokalne.

Podobnie można powiedzieć o wszystkich pozostałych potencjałach termodynamicznych: Jeżeli narzucimy odpowiednie warunki brzegowe, układ będzie ewoluował w stronę minimum odpowiedniego potencjału termodynamicznego, mianowicie tego, którego naturalne zmienne odpowiadają warunkom narzuconym na system. **Minima potencjałów termodynamicznych odpowiadają stabilnym punktom równowagi układu przy warunkach brzegowych określonych w ten sposób, że wartości naturalnych zmiennych są ustalone.**

$$\begin{aligned}
 (T, V, N) = \text{const} &\Rightarrow \delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0 \\
 (S, P, N) = \text{const} &\Rightarrow \delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0 \\
 (T, P, N) = \text{const} &\Rightarrow \delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0 \\
 (T, V, \mu) = \text{const} &\Rightarrow \delta \Omega = 0, \quad \delta^2 \Omega > 0
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

(Lokalne) minimum odpowiedniego potencjału odpowiada zarazem (lokalnemu) maksimum entropii (układy podążają do minimów po drogach nieodwracalnych).

## Warunki równowagi

Rozważmy układ składający się z dwóch podukładów  $A, B$ . Mamy więc  $U = U_A + U_B$ ,  $V = V_A + V_B$ ,  $N = N_A + N_B$ . Jeśli spełniony jest warunek  $(U, V, N) = \text{const}$ , osiągamy jakiś stan minimum, w którym zachodzi

$$S = S_A + S_B = S(U_A, V_A, N_A) + S_B(U - U_A, V - V_A, N - N_A) \quad (21)$$

Ponieważ  $dS$  ma być różniczką zupełną, po uwzględnieniu (6) otrzymujemy

$$T_A = T_B, \quad p_A = p_B, \quad \mu_A = \mu_B. \quad (22)$$

Równowaga dwu układów wymaga, aby ich temperatury, ciśnienia i potencjały chemiczne były równe.

## Cel termodynamiki

Termodynamika dostarcza nam zbioru zależności pomiędzy wielkościami makroskopowymi, które można jawnie wyliczyć znając jeden (dowolny) potencjał termodynamiczny.

Termodynamika nie mówi, jak ten jeden potencjał poznać.

Na potrzeby termodynamiki ten jedyny potencjał termodynamiczny, który jest niezbędny do wyliczenia pozostałych wielkości termodynamicznych, **wyliczamy z fenomenologicznego równania stanu**. W fizyce statystycznej wynika on z uśredniania hamiltonianu po zmiennych mikroskopowych z odpowiednim rozkładem prawdopodobieństwa.

## Przykład 1

Przypuśćmy, że pewien układ, dla którego możliwa jest jedynie praca objętościowa, opisany jest równaniem stanu

$$P = f(V) T, \quad (23)$$

gdzie  $P$  jest ciśnieniem,  $T$  temperaturą,  $V$  objętością, a  $f(\cdot)$  dowolną odpowiednio gładką funkcją. Z Pierwszej Zasady Termodynamiki otrzymujemy

$$dU = dQ + dW \quad (24)$$

$$dQ = dU - dW \quad (25)$$

a po skorzystaniu z Drugiej Zasady Termodynamiki,

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{1}{T}dW = \frac{1}{T}dU + \frac{1}{T}PdV = \frac{1}{T}dU + f(V)dV, \quad (26)$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że praca jest objętościowa oraz z równania stanu (23).

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (27)$$

więc po wstawieniu do (26),

$$dS = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + f(V) \right) dV. \quad (28)$$

Pochodne mieszane członów po prawej stronie (28) muszą być sobie równe:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + f(V) \right) \quad (29)$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} f(V)}_{=0}, \quad (30)$$

co jest możliwe jedynie, gdy

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0. \quad (31)$$

Energia wewnętrzna dowolnego układu spełniającego równanie stanu postaci (23) nie zależy od objętości. Zauważmy, że gaz doskonały jest takim układem.

## Przykład 2

### Adiabata gazu doskonałego

Równanie stanu gazu doskonałego\* (równanie Clapeyrona) ma postać

$$PV = nRT, \quad (32)$$

gdzie  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  jest stałą,  $n$  — liczbą moli gazu, pozostałe wielkości — jak poprzednio. Widać, że równanie to łatwo przekształcić do postaci (23), skąd wnosimy, że *energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od objętości*, a zatem

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T}_{=0} dV = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT = n c_v dT, \quad (33)$$

\***Gaz doskonały**: gaz, którego cząsteczki oddziałują ze sobą tylko w zderzeniach binarnych.



gdzie  $c_v$  jest ciepłem właściwym przy stałej objętości.

Rozpatrzmy teraz proces adiabatyczny, dla którego  $dQ = 0$ . Pierwsza Zasada Termodynamiki  $dQ = dU - dW$  przybiera dla takiego procesu postać

$$nc_v dT + P dV = 0. \quad (34)$$

Z równania (32) otrzymujemy

$$P dV + V dP = nR dT. \quad (35)$$

Eliminując z tych dwu równań  $dT$ , po prostych przekształceniach otrzymujemy

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0, \quad (36)$$

gdzie  $\kappa = (1 + R/c_v) = (c_v + R)/c_v = c_p/c_v$ . Całkując to równanie, otrzymujemy równanie adiabaty gazu doskonałego, zwane niekiedy równaniem Poissona:

$$PV^\kappa = \text{const.} \quad (37)$$

## Przykład 3

### Energia wewnętrzna gazu doskonałego

W procesie adiabatycznym dla gazu doskonałego

$$0 = dQ = dU + P dV \rightarrow dU = -P dV = -P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\text{ad}} dT. \quad (38)$$

Dzieląc równanie (35) stronami przez  $PV$  dostajemy

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{nR dT}{PV} = \frac{nR dT}{nRT} = \frac{dT}{T}. \quad (39)$$

Łącząc to równanie z (36), możemy wyliczyć  $dV/dT$ , równe w tym wypadku  $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\text{ad}}$ :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\text{ad}} = \frac{1}{1 - \kappa} \frac{V}{T}, \quad (40)$$

a łącząc to wyrażenie z (38) dostajemy

$$dU = -P \cdot \frac{1}{1 - \kappa} \frac{V}{T} dT = \frac{1}{\kappa - 1} \frac{PV}{T} dT = \frac{nR}{\kappa - 1} dT. \quad (41)$$

Ostatecznie widzimy, że energia wewnętrzna gazu doskonałego jest równa

$$U = \frac{nR}{\kappa - 1} T + \text{const} = nc_v T + \text{const}, \quad (42)$$

co właściwie można otrzymać bezpośrednio z wyrażenia (33) ☺.

Korzystając ze znajomości ciepła właściwego jednoatomowego gazu doskonałego, możemy powyższe równanie przepisać jako

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (43)$$

gdzie  $N$  jest liczbą cząstek a  $k_B$  jest stałą Boltzmannna. Współczynnik  $3/2$  oznacza ekwipartycję energii.

## Przykład 4

### Entropia gazu doskonałego

Dla gazu doskonałego zachodzi (patrz równania (26), (28) wyżej)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + f(V) \right) dV \\ &= nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \end{aligned} \quad (44)$$

gdzie skorzystaliśmy z tego, co ustaliliśmy w poprzednich przykładach. Całkując równanie (44) otrzymujemy

$$S = n \left( c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right), \quad (45)$$

gdzie wielkości  $T_0, V_0$  są stałymi całkowania i odnoszą się do jakiegoś umownego “stanu referencyjnego”. Wyrażenie (45) w zasadzie określa zmianę entropii w stosunku do tego stanu referencyjnego.

Zauważmy, że wzór (45) jawnie pokazuje ekstensywny charakter entropii.

Dla jednoatomowego gazu doskonałego wyrażenie (45) przybiera postać

$$S = Nk_B \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right). \quad (46)$$

## Przykład 5

### Swobodna ekspansja do próżni

Co się dzieje, gdy gaz doskonały adiabatycznie (bez wymiany ciepła) rozprężą się do próżni, na przykład w wyniku raptownego usunięcia przegrody oddzielającej gaz od pustej części zbiornika? Jest to z pewnością proces nierównowagowy, nie umiemy określić chwilowych wartości entropii gazu, ponieważ jednak entropia jest funkcją stanu, możemy policzyć zmianę entropii na drodze kwazistatycznej, a więc skorzystać ze wzoru (45) zakładając, że stan początkowy i końcowy są równowagowe.

Rozprężanie *do próżni* oznacza, że gaz nie wykonuje pracy. Rozprężanie *swobodne* oznacza, że praca nie jest wykonywana nad gazem. Rozprężanie adiabatyczne oznacza, że nie ma przekazu ciepła. Z pierwszej Zasady



Termodynamiki wynika, że energia wewnętrzna gazu nie ulega wobec tego zmianie, a w tej sytuacji, zgodnie z (42), nie zmienia się temperatura gazu. Zmiana entropii jest zatem dana przez

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_k}{V_i} = Nk_B \ln \frac{V_k}{V_i}, \quad (47)$$

gdzie  $V_{k,i}$  są końcową i początkową objętością gazu. Ponieważ  $V_k > V_i$ ,  $\Delta S > 0$ . Proces jest nieodwracalny, **choć zachodzi bez wymiany ciepła**.

## Przykład 6

### Energia swobodna gazu doskonałego

Stosujemy transformację Legendre'a:

$$F = U - TS \quad (48)$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - S dT - T dS \\ &= nc_v dT - n(c_v \ln T + R \ln V + S_0)dT - Tc_v dT - \underbrace{\frac{nRT}{V}}_P dV . \end{aligned} \quad (49)$$

Całkujemy (49) po  $dT$ :

$$dF = -n(c_v \ln T + R \ln V + S_0)dT - nRT \frac{dV}{V} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} F &= -nc_v \left( \int \ln T dT \right) - nR \ln V T - nS_0 T + \varphi(V) \\ &= -nc_v (T \ln T - T) - nR \ln V T - nS_0 T + \varphi(V). \end{aligned} \quad (51)$$

Całkujemy (49) po  $dV$ :

$$F = -nRT \ln V + \psi(T). \quad (52)$$

Widzimy, że

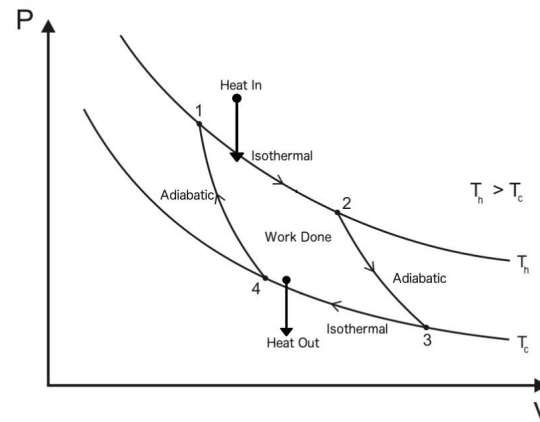
$$\psi(T) = -n(c_v T (\ln T - 1) + S_0 T + \text{const}). \quad (53)$$

Po uporządkowaniu wyrazów, dla jednoatomowego gazu doskonałego do-

stajemy

$$F = -Nk_B T \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right) + Nk_B T \ln N - Nk_B T. \quad (54)$$

## Cykl Carnota jeszcze raz



W silniku Carnota *jakieś* medium robocze podlega procesowi cyklicznemu: na odcinku 1–2 izotermicznie rozpręża się w temperaturze  $T_h$ , pobierając wtedy ciepło  $Q_h$ ; na odcinku 2–3 rozpręża się adiabatycznie, nie pobierając ani nie oddając ciepła; na odcinku 3–4 spręża się izotermicznie w temperaturze  $T_c$  ( $T_c < T_h$ ), oddając ciepło  $Q_c$ ; na odcinku 4–1 spręża się

adiabaticznie, nie pobierając ani nie oddając ciepła. Zgodnie z Pierwszą Zasadą Termodynamiki, całkowita praca wykonana w cyklu 1–2–3–4–1 wynosi

$$W = Q_h - Q_c. \quad (55)$$

## Gaz doskonały jako silnik roboczy

Jeśli czynnikiem roboczym silnika Carnota jest gaz doskonały, to na izoter-  
mie 1–2 energia wewnętrzna nie ulega zmianie:

$$0 = dU = dQ - pdV \Rightarrow Q_h = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT_h \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (56)$$

Analogicznie (chodzi nam o wartość  $Q_c$  — wiemy, że ono jest ujemne, ale  
to już uwzględniliśmy przez odpowiedni dobór znaków)

$$Q_c = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (57)$$

Skorzystajmy z równań adiabat 2–3 i 1–4:

$$P_2 V_2^\kappa = P_3 V_3^\kappa \quad (58a)$$

$$P_1 V_1^\kappa = P_4 V_4^\kappa \quad (58b)$$

z czego wynika

$$\frac{P_2 V_2^\kappa}{P_1 V_1^\kappa} = \frac{P_3 V_3^\kappa}{P_4 V_4^\kappa}. \quad (58c)$$

Teraz korzystamy z równań izoterm 1–2 i 3–4:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (59a)$$

$$P_3 V_3 = P_4 V_4 \quad (59b)$$



Po wyliczeniu z równań izoterm  $P_2$ ,  $P_4$  i wstawieniu ich do (58c), dostajemy

$$\frac{V_3^{\kappa-1}}{V_4^{\kappa-1}} = \frac{V_2^{\kappa-1}}{V_1^{\kappa-1}} \quad (60a)$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (60b)$$

A zatem

$$\frac{Q_c}{Q_h} = \frac{nRT_c \ln(V_2/V_1)}{nRT_h \ln(V_3/V_4)} = \frac{T_c}{T_h}. \quad (61)$$

Ostatecznie jako wyrażenie na sprawność silnika Carnota, którego czynnikiem roboczym jest gaz doskonały, otrzymujemy

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}. \quad (62)$$

Zwróćmy uwagę, że silnik Carnota działa na przepływach ciepła. Gdyby nie było przepływów  $T_c = T_h$ , sprawność silnika Carnota wynosiłaby zero.

## Przykład 7

### Gaz fotonów

Rozważmy gaz fotonów<sup>†</sup>. Energia jednostki objętości takiego gazu zależy tylko od temperatury,  $u = u(T)$ , a równanie stanu ma postać

$$P = \frac{1}{3}u(T). \quad (63)$$

Na tej podstawie wyznaczmy  $u(T)$  i gęstość entropii takiego gazu.

Z Pierwszej Zasady Termodynamiki mamy

$$dU = T dS - P dV = \underbrace{\left( T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T - P \right)}_{= \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = u(T)} dV + T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT \quad (64)$$

<sup>†</sup>Zamiast fotonów mogą być ultrarelatywistyczne elektrony, dla których energia spoczynkowa jest zaniedbywalna w porównaniu z kinetyczną.

gdyż  $U = u(T) V$ . Łącząc uzyskane wyrażenie na  $u(T)$  z równaniem stanu (63), dostajemy

$$u(T) = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - \frac{1}{3} u(T) \quad (65)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} \quad (66)$$

$$S = \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} V + \varphi(T), \quad (67)$$

gdzie  $\varphi(T)$  jest jakąś, na razie nieznaną, funkcją temperatury (tylko temperatury).

Z drugiej strony,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (68)$$

Po skorzystaniu z (67) i z faktu, że  $U = u(T)V$ , dostajemy

$$V \frac{du}{dT} = \frac{4}{3}VT \left( \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{1}{T^2}u(T) \right) + T \frac{d\varphi}{dT} \quad (69)$$

$$V \frac{du}{dT} = \frac{4}{3}V \frac{du}{dT} - \frac{4}{3}V \frac{u(T)}{T} + T \frac{d\varphi}{dT} \quad (70)$$

$$T \frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{3}V \left( 4 \frac{u(T)}{T} - \frac{du}{dT} \right) \quad (71)$$

Lewa strona (71) *nie* zależy od  $V$ , prawa zależy. Równość w (71) jest możliwa tylko gdy  $\varphi = \text{const}$  oraz wyrażenie w nawiasie po prawej znika:

$$-\frac{du}{dT} + 4 \frac{u(T)}{T} = 0 \quad (72)$$

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u(T)}{T} \quad (73)$$

$$u(T) = \sigma T^4 \quad (74)$$

a w konsekwencji

$$s(T) = \frac{4}{3}\sigma T^3 \quad (75)$$

$$P = \frac{1}{3}\sigma T^4 \quad (76)$$

Równanie (74) nazywa się prawem Stefana-Boltzmannna.

Łatwo teraz pokazać, że adiabata ( $dQ = 0$ ) gazu fotonowego ma postać

$$PV^{4/3} = \text{const} \quad (77)$$

## Fotonowy silnik Carnota

Rozważmy silnik Carnota, którego czynnikiem roboczym jest gaz fotonów, opisany powyżej. Dla takiego gazu izoterma  $T = \text{const}$  odpowiada  $P = \text{const}$ , a energia gazu w procesie izotermicznym nie zmienia się. W oznaczeniach jak na stronie 31, mamy

$$Q_h = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{1}{3} \sigma T_h^4 (V_2 - V_1) \quad (78)$$

$$Q_c = \frac{1}{3} \sigma T_c^4 (V_3 - V_4) \quad (79)$$

Po skorzystaniu z równania adiabaty (77) mamy

$$\frac{1}{3}\sigma T_h^4 V_2^{4/3} = \frac{1}{3}\sigma T_c^4 V_3^{4/3} \quad (80a)$$

$$\frac{1}{3}\sigma T_h^4 V_1^{4/3} = \frac{1}{3}\sigma T_c^4 V_4^{4/3} \quad (80b)$$

$$T_h^3 V_2 = T_c^3 V_3 \quad (81a)$$

$$T_h^3 V_1 = T_c^3 V_4 \quad (81b)$$

a zatem

$$T_h^3(V_2 - V_1) = T_c^3(V_3 - V_4), \quad (82)$$

a więc jako sprawność otrzymujemy

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{\frac{1}{3}\sigma T_c \cdot T_c^3(V_3 - V_4)}{\frac{1}{3}\sigma T_h \cdot T_h^3(V_3 - V_4)} \\ &= 1 - \frac{T_c T_c^3(V_3 - V_4)}{T_h T_h^3(V_3 - V_4)} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}.\end{aligned}\quad (83)$$

A zatem sprawność “fotonowego” silnika Carnota jest taka sama, jak sprawność silnika Carnota, którego czynnikiem roboczym jest (klasyczny) gaz doskonały (62). Jest to zgodne z wnioskiem z twierdzenia Carnota, iż wszystkie silniki Carnota, niezależnie od ich czynników roboczych, działające pomiędzy takimi samymi temperaturami, mają taką samą sprawność.