

# Wykład 5

## II Zasada Termodynamiki c.d.

- Pojęcie entropii i temperatury absolutnej
- II zasada termodynamiki dla procesów nierównowagowych
- Równania Gibbsa dla procesów quasistatycznych
- Równania Eulera
- Relacje Gibbsa-Duhema

# Konsekwencje II zasady termodynamiki w odniesieniu do procesów quasistatycznych (odwracalnych).

## Uwaga 1

II zasada stwierdza, że adiabaty  $DQ = 0$  nie przecinają się ani nie są styczne w żadnym punkcie do wspólnej hiperpowierzchni.

## Uwaga 2

$\forall$  procesu termodynamicznego tak zdefiniowanego  
 $\exists$  para funkcji  $(\tau, \sigma)$ :

$$DQ = \tau d\sigma$$

$\tau \equiv \lambda$  wprowadzone na poprzednim wykładzie

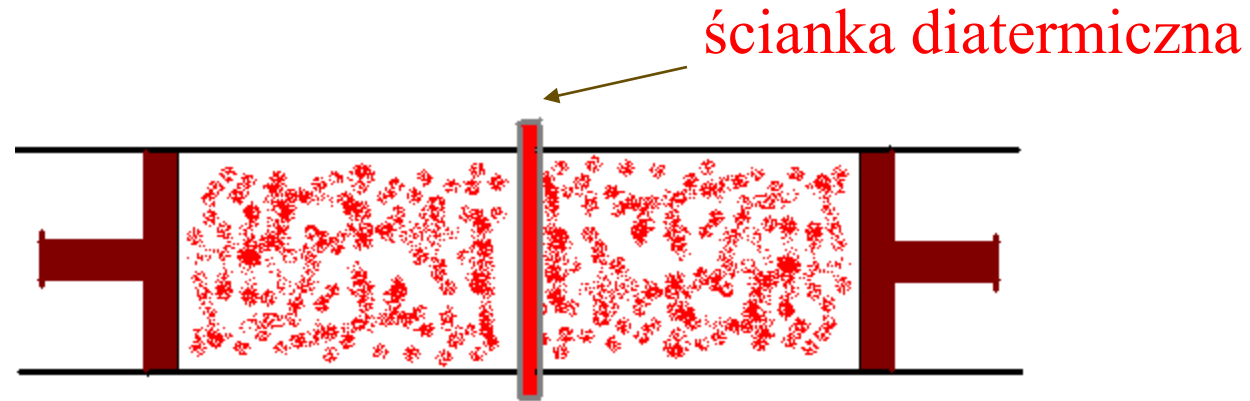
### Uwaga 3

**II zasada termodynamiki ma trywialny aspekt :  
dla układów opisywanych przez conajwyżej 2 zmienne  
termodynamiczne (np. zbiornik z gazem, pojedyncza  
ciecz jednorodna, ciało proste, etc.) jest twierdzeniem  
(a nie niezależnym postulatem).**

### Uwaga 4

**Ponieważ  $(\tau, \sigma)$  nie jest jednoznacznie zdefiniowana,  
ani  $\tau$  ani  $\sigma$  nie może być jeszcze związana z absolutną  
temperaturą i entropią.**

Osiągniemy to dopiero analizując warunek równowagi  
( + addytywność dla DQ ) dla dwóch (lub więcej)  
podukładów będących we wzajemnym kontakcie.  
W tym przypadku II zasada przestaje być trywialna,  
bo mamy więcej niż 2 zmienne niezależne.



$$F(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0$$

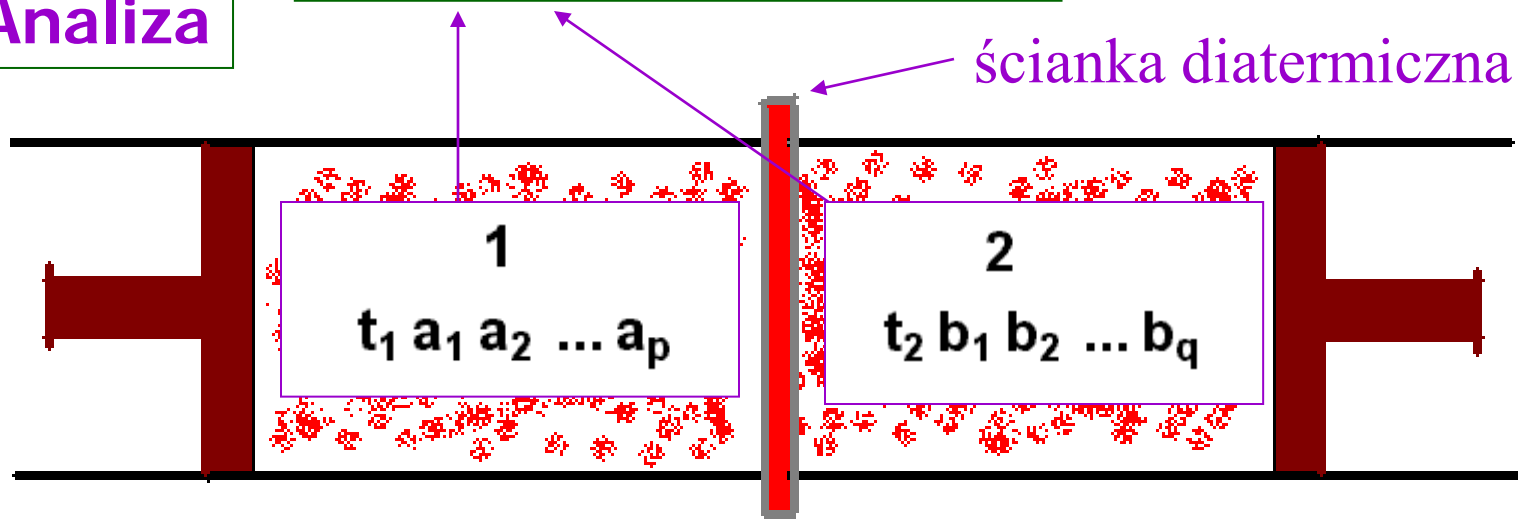
Bądź ogólnie:

$$F(a_1, a_2, \dots, a_p; b_1, b_2, \dots, b_q) = 0$$

zmieniamy oznaczenia  $\tau$ : czynnik całkujący  
 $t$ : temperatura empiryczna  
(lub czas)

Analiza

(niezależne parametry stanu)



każdy z podukładów ma czynnik całkujący :

$$DQ_1 = \tau_1(t_1, a_1, \dots, a_p) d\sigma_1(t_1, a_1, \dots, a_p)$$

$$DQ_2 = \tau_2(t_2, b_1, \dots, b_q) d\sigma_2(t_2, b_1, \dots, b_q)$$

w równowadze

termodynamicznej :

$$t_1 = t_2 = t$$

wybierając  $t, a_1, \dots, a_p, b_1, \dots, b_q$  jako zmienne niezależne dla połączonego układu otrzymujemy :

$$DQ = \tau(t, \dots) d\sigma(t, \dots) = DQ_1 + DQ_2 = \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2$$


$$\tau d\sigma = \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2$$

Powyższy związek wynikający z addytywności ciepła, po dołączeniu równowagi termodynamicznej (istnienie  $t$ ) + własności różniczek pozwoli wprowadzić temperaturę absolutną i entropię

$$d\sigma = \frac{\tau_1}{\tau} d\sigma_1 + \frac{\tau_2}{\tau} d\sigma_2 \quad \Rightarrow \quad \sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_i} = \frac{\tau_i}{\tau} \quad (i = 1, 2) \quad \Rightarrow \quad \frac{\tau_i}{\tau} \text{ zależy jedynie od } \sigma_1, \sigma_2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\tau_i}{\tau} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\tau_i} \frac{\partial \tau_i}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln(\tau_i)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial t}$$


$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\tau_i}{\tau} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\tau_i} \frac{\partial \tau_i}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln(\tau_i)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial t} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln(\tau_1)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau_2)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial t}$$

**Biorąc pod uwagę, że każda z funkcji  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau$  zależy od różnego zbioru zmiennych, równość powyższa zachodzi tylko wtedy, gdy istnieje uniwersalna (i jedyna) funkcja  $g(t)$ , tj. niezależna od indywidualnych własności ciał, taka że**

$$\frac{\partial \ln(\tau_1)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau_2)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial t} = g(t)$$

$$d\sigma = \frac{\tau_1}{\tau} d\sigma_1 + \frac{\tau_2}{\tau} d\sigma_2 \Rightarrow \sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_i} = \frac{\tau_i}{\tau} \quad (i = 1, 2) \Rightarrow \frac{\tau_i}{\tau} \text{ zależy jedynie od } \sigma_1, \sigma_2$$

$$\frac{\partial \ln(\tau_1)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau_2)}{\partial t} = \frac{\partial \ln(\tau)}{\partial t} = g(t)$$

**Stąd**

$$\tau_i = \bar{\psi}_i(\sigma_i) \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$$

$$\tau = \bar{\psi}(\sigma_1, \sigma_2) \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$$

Dla dowolnego makroskopowego układu termodynamicznego w równowadze z innym układem (otoczeniem), czynnik całkujący  $\tau$  dla  $DQ$ :  $DQ = \tau d\sigma$  jest iloczynem czynnika zależnego jedynie od  $\sigma_i$  i uniwersalnej funkcji temperatury empirycznej! Ten drugi czynnik wprowadza pojęcie tzw. temperatury bezwzględnej (absolutnej).



**DEF.**

**Temperaturę bezwzględną definiujemy jako :**

**$T \stackrel{\text{df}}{=} C \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$ , gdzie **C** jest dowolną stałą. Na ogół przyjmujemy **C > 0**.**

**UWAGA 1**

**C służy do kalibracji temperatury :**

**$T(t_{\text{wrz H}_2\text{O}}, 1 \text{ atm}) - T(t_{\text{topn. lodu}}, 1 \text{ atm}) = 100^\circ \text{K}$   
punkt potrójny wody : **T = 273.16 K (SI)****

## UWAGA 2

$$\tau \stackrel{\text{df}}{=} C \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$$

**C** jest jedyną dowolną stałą występującą w definicji **T**.

Zatem wybór znaku **C**, np. **C** > 0, oznacza, że dla

dowolnego stanu termodynamicznego **T** ≥ 0 !!!

⇒ **T = 0** jest jednoznacznie zafiksowane i ma uniwersalne znaczenie!

## POJĘCIE ENTROPII

$$\tau d\sigma = \tau_1 d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2$$
$$\tau_i = \bar{\psi}_i(\sigma_i) \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]; \quad \tau = \bar{\psi}(\sigma_1, \sigma_2) \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$$

$$\bar{\psi}(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma = \bar{\psi}_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \bar{\psi}_2(\sigma_2) d\sigma_2 \implies \bar{\psi}(\sigma_1, \sigma_2) = \bar{\psi}(\sigma)$$

$$T \stackrel{\text{df}}{=} C \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$$

**Zatem dla dowolnego układu w równowadze** (podlegającego procesom odwracalnym)

$$\begin{aligned} DQ &= \tau d\sigma = \left[ C \exp\left[\int^t g(t') dt'\right] \right] \left[ C^{-1} \bar{\psi}(\sigma) d\sigma \right] \\ &= T(t) dS \end{aligned}$$

gdzie

$$S \stackrel{\text{df}}{=} \frac{1}{C} \int^{\sigma} \bar{\psi}(\sigma') d\sigma'; \quad T \stackrel{\text{df}}{=} C \exp\left[\int^t g(t') dt'\right]$$

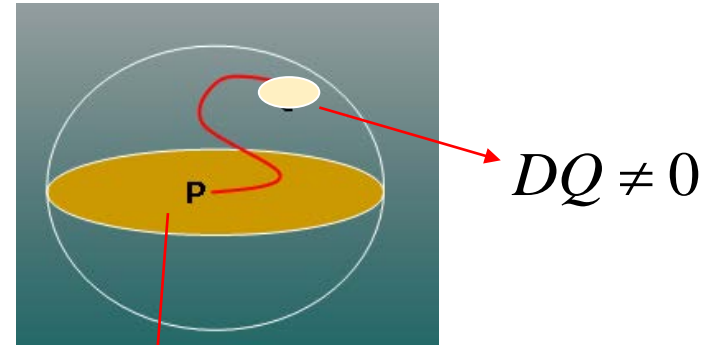
**Funkcję stanu S nazywa się entropią układu. Mamy również**

$$DQ = T dS$$

$$TdS = T dS_1 + T dS_2 \iff S = S_1 + S_2 (+ \text{const})$$

## II Zasada Termodynamiki (podsumowanie)

W otoczeniu **dowolnego** stanu termodynamicznego **zawsze są stany**, których nie można osiągnąć po drogach adiabatycznych tzn. w wyniku procesu adiabatycznego ( $DQ = 0$ )

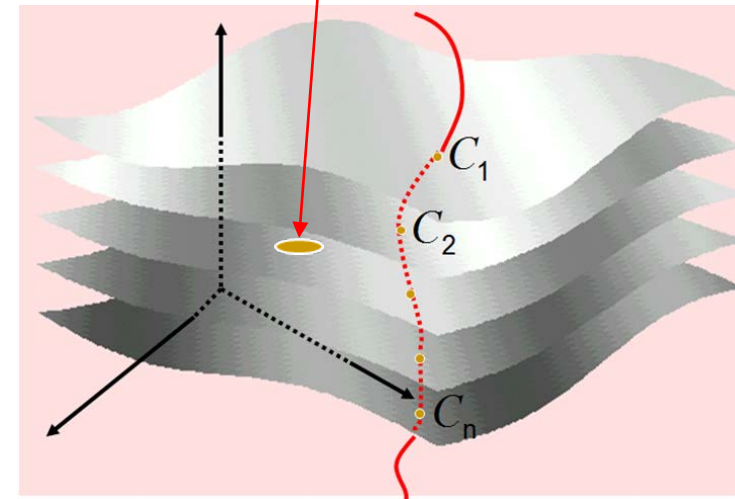


Hiperpowierzchnie pokrywają (przynajmniej lokalnie)  $\mathbb{R}^n$ , a rodzina  $\{f^{-1}(C)_{C \in \mathbb{R}}\}$  nazywa się uwarstwieniem  $\mathbb{R}^n$ .

Hiperpowierzchnie odpowiadające różnym wartościom  $C$  nie przecinają się ani nie stykają !!!

Jest to zagwarantowane przez warunek :

$$\sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 = \sum_i X_i^2 > 0$$



II zasada stwierdza, że adiabaty  $DQ = 0$  nie przecinają się ani nie są styczne w żadnym punkcie do wspólnej hiperpowierzchni.

**Dowiedliśmy zatem, że geometryczne sformułowanie II zasady termodynamiki dla procesów odwracalnych (Caratheodory) zawiera wszystkie najważniejsze oczekiwania, tzn.**

- Istnienie absolutnej skali dla temperatury (która zależy jedynie od temperatury empirycznej).  
Dodatkowo wyróżniony został punkt  $T = 0$ .
- Istnienie nowej funkcji stanu układu (związanej z ciepłem) tzn. entropii.
- **Uwaga:** rachunki możemy prowadzić także dla procesów nieodwracalnych zastępując dany proces równoważnym proc. quasist. odwracalnym.

Łącząc I-szą i II-gą zasadę termodynamiki otrzymujemy szereg bardzo ważnych relacji

• Równania Gibbsa (ważne dla procesów quasistatycznych)

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j \\ dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{X_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j \end{cases}$$

$$U = U(S, V, \{X_i\}, \{N_j\})$$

$$S = S(U, V, \{X_i\}, \{N_j\})$$

naturalne zmienne (ekstensywne)  
wynikające  
z I-szej i II-giej zasady

## Równania Eulera (konsekwencje jednorodności 1- szego rzędu dla U i S)

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda x_i\}, \{\lambda N_j\}) = \lambda U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) \quad (\lambda \geq 1)$$

różniczkując obie strony po  $\lambda$  otrzymamy :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \dots = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \dots = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda \mathbf{S})} \mathbf{S} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda \mathbf{V})} \mathbf{V} + \dots = U(\mathbf{S}, \mathbf{V}, \{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{N}_j\})$$

wstawiając  $\lambda = 1$  dostajemy

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{S}} \mathbf{S} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{V}} \mathbf{V} + \dots = U(\mathbf{S}, \mathbf{V}, \{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{N}_j\})$$

i pamiętając, że

$$dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j$$

otrzymamy

$$\begin{cases} U(\mathbf{S}, \mathbf{V}, \{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{N}_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_j \\ \mathbf{S}(U, \mathbf{V}, \{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{N}_j\}) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{X_i}{T} x_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_j \end{cases}$$



## •Najprostsze z równań Eulera (przykłady)

(a) dla układu jednoskładnikowego i jednofazowego

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

(b) dla gazu fotonowego w doskonale czarnej wnęce

$$U(S, V, N) = TS - pV; \quad \mu = 0$$

(w tym przypadku potencjał chemiczny = 0  
bo nie ma ograniczenia na ilość fotonów;  
N jest nieokreślone ( również  $\langle N \rangle$  )

(c) powyższe relacje jednorodności są prawdziwe jedynie wtedy, gdy potencjały termodynamiczne są ekstensywne ( w granicy termodynamicznej, dla krótkozasięgowych oddziaływań)

# Równanie Gibbsa Duhema

**Równanie Eulera musi być konsyistentne z I-szą zasadą termodynamiki dla procesów quasistatycznych.**

**(To wymusza dodatkową relację między parametrami intensywnymi)**

$$(\mathbf{dU})_{\text{I+II zas. term.}} = (\mathbf{dU})_{\text{policzone z rel. Eulera}}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{TdS} - \mathbf{pdV} + \sum_i \mathbf{X}_i \mathbf{dx}_i + \sum_j \mathbf{\mu}_j \mathbf{dN}_j &= \\ \mathbf{d} \left( \mathbf{TS} - \mathbf{pV} + \sum_i \mathbf{X}_i \mathbf{x}_i + \sum_j \mathbf{\mu}_j \mathbf{N}_j \right) &= \\ \mathbf{TdS} - \mathbf{pdV} + \sum_i \mathbf{X}_i \mathbf{dx}_i + \sum_j \mathbf{\mu}_j \mathbf{dN}_j + \\ \left( \mathbf{SdT} - \mathbf{Vdp} + \sum_i \mathbf{x}_i \mathbf{dX}_i + \sum_j \mathbf{N}_j \mathbf{d\mu}_j \right) & \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\mathbf{SdT} - \mathbf{Vdp} + \sum_i \mathbf{x}_i \mathbf{dX}_i + \sum_j \mathbf{N}_j \mathbf{d\mu}_j = \mathbf{0}$$

PODSUMOWANIE (U i S w swych naturalnych zmiennych (ekstensywnych)); procesy quasistatyczne)

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j \\ dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{X_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j \end{cases}$$

$$U = U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

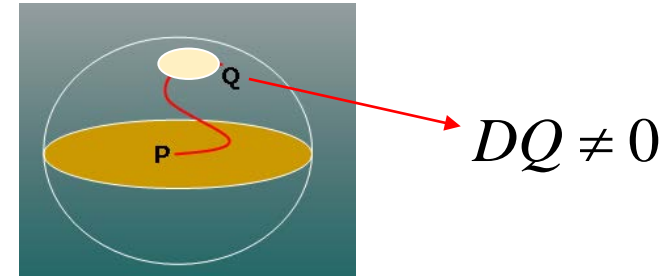
$$S = S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$\begin{cases} U(S, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS - pV + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_j \\ S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\}) = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{X_i}{T} x_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_j \end{cases}$$

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_i x_i dX_i + \sum_j N_j d\mu_j = 0}$$

## II Zasada Termodynamiki ogólnie (postulat) (Carathéodory, Born)

W otoczeniu **dowolnego** stanu termodynamicznego **zawsze są stany**, których nie można osiągnąć po drogach adiabatycznych tzn. w wyniku procesu adiabatycznego (  $DQ = 0$  )



## Konsekwencje dla procesów nieodwracalnych

**W dowolnych procesach adiabatycznych entropia układu jest funkcją niemalejącą :**

$$\boxed{\Delta S \geq 0},$$

**gdzie znak równości obowiązuje dla procesów odwracalnych.**

**(a) procesy adiabatyczne quasistatyczne (odwracalne)**

$$\mathbf{DQ = 0 \iff \Delta S = 0 \qquad DQ = TdS}$$

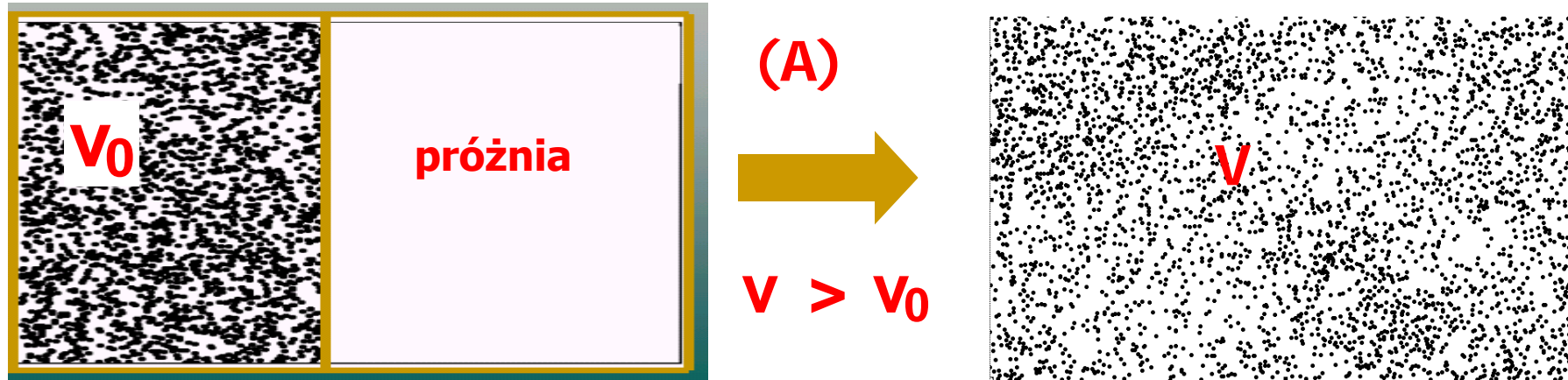
**(b) ogólne procesy adiabatyczne :  $DQ = 0$ ,  $\Delta S \neq 0$**

$$\mathbf{( DQ \neq TdS)}$$

**(c) mamy produkcję entropii w procesach nieodwracalnych**

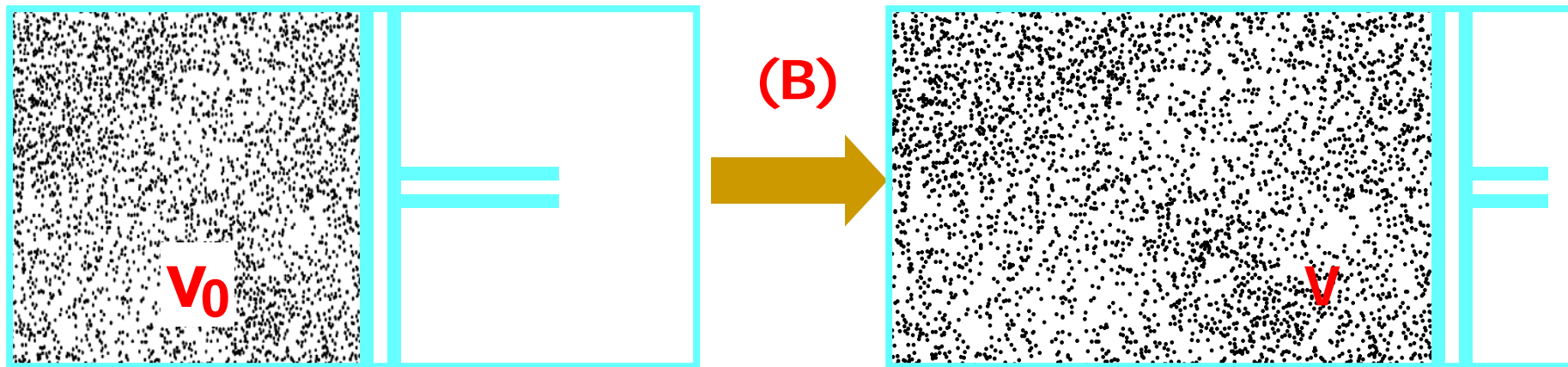
Zamiast dowodu, przykład:

nieodwracalne rozprężanie gazu doskonałego do próżni



Szukamy  $\Delta S$  dla procesu (A)

**Ponieważ stany początkowy i końcowy są stanami równowagi można przeprowadzić równoważny proces quasistatyczny (odwracalny)**



Ponieważ entropia jest funkcją stanu, więc (liczbowo)

$$(\Delta S)_A = (\Delta S)_B$$

$(\Delta S)_B$  możemy wyliczyć z I – szej części II zasady termodynamiki :

$$dU = TdS - pdV \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

ale dla gazu doskonałego  $U = U(T) \Rightarrow$  rozprężanie nie zmienia energii wewnętrznej gazu doskonałego. Stąd

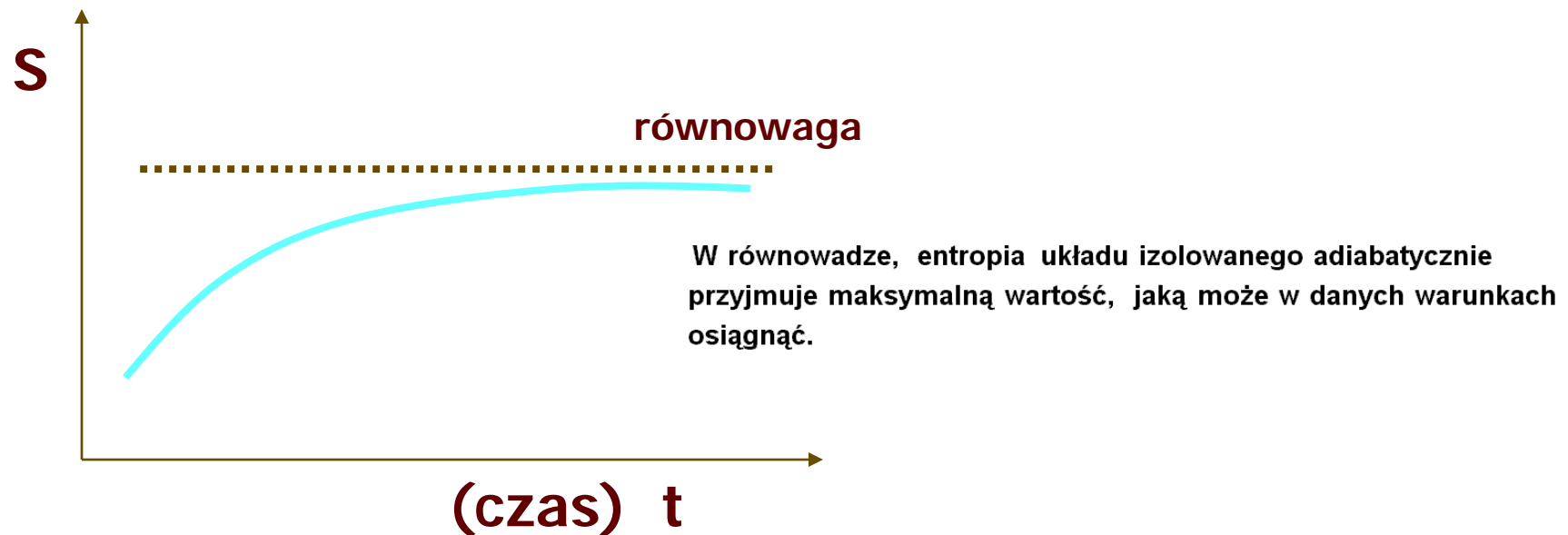
$$dS = \frac{p}{T} dV \Rightarrow \int_{V_0}^V dS = nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$S(V) - S(V_0) = \Delta S = nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

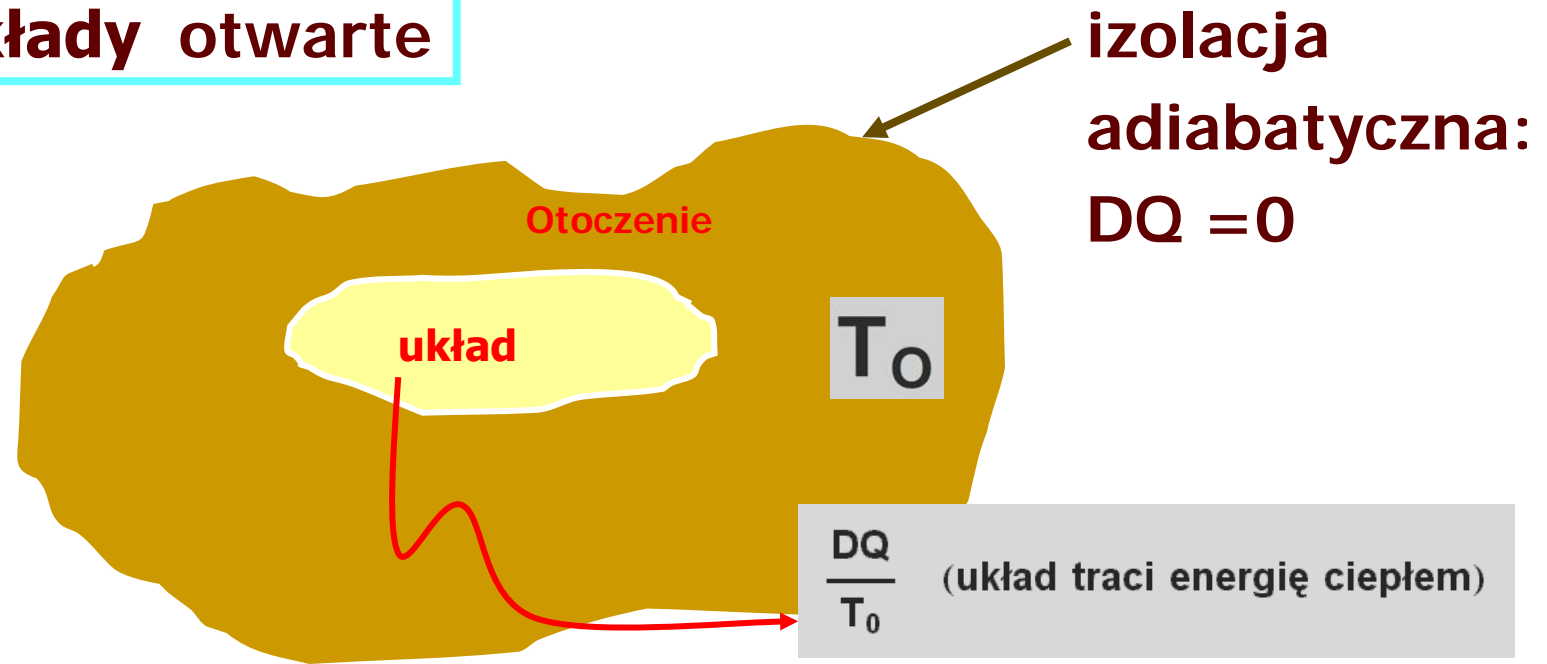


# II zasada jako zasada wariacyjna

$$\Delta S \text{ układ izolowany adiabatycznie} \equiv DQ = 0 \quad \geq 0$$



# Układy otwarte



(a) w przypadku adiabatycznej izolacji układu :

$$\Delta S_U |_{DQ=0} = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0$$

(b) po usunięciu izolacji układ traci dodatkowo energię ciepłem

$$\int \frac{DQ}{T_0}$$

stąd, dla dowolnego procesu

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0 + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{wyprodukowana}} \geq 0 + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

**Stąd dla dowolnego procesu:**

$$\Delta S_U \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

**Jest to najogólniejsze sformułowanie II zas.**

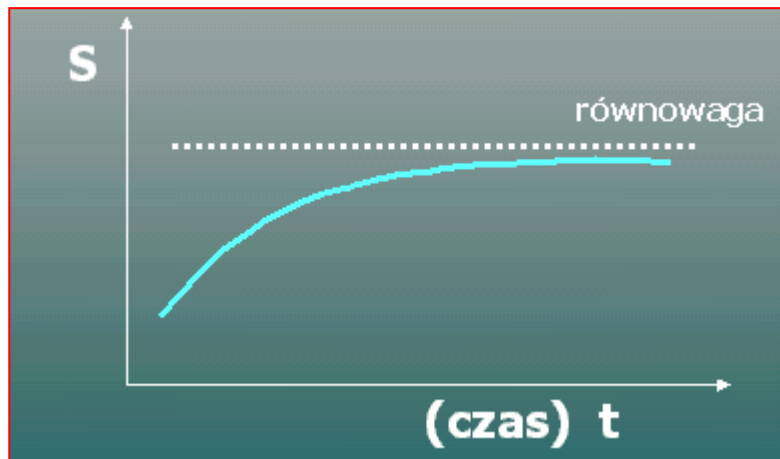
# DYGRESJA

$$\Delta S_U = \underbrace{\Delta S_{\text{wyprodukowana}}}_{\geq 0} + \int \frac{DQ}{T_0} \geq \int \frac{DQ}{T_0}$$

- dla procesów kołowych:

$$0 = \oint dS_U \geq \oint \frac{DQ}{T_0} \quad (\text{nierówność Clausiusa})$$

- można również (układ izolowany):



$$\frac{dS_{\text{wyprodukowana}}}{dt} = \sigma_S \geq 0$$

Podstawa termodynamiki procesów nieodwracalnych

$\sigma_S$  : nazywane jest źródłem entropii

## Podsumowanie (konsekwencje II zasady term.):

- Wyrażenie różniczkowe  $dQ$  dla ciepła pobranego w sposób odwracalny przez termicznie jednorodny układ jest całkowalne. Wśród różnych czynników całkujących jeden  $T = T(t)$  jest uniwersalną funkcją temperatury empirycznej i nie zależy od reszty parametrów stanu oraz indywidualnych własności ciał

równanie  $dQ = T(t) dS$  określa nową funkcję stanu  $S$  zwaną entropią.

- We wszystkich procesach zachodzących w dowolnym adiabatycznie izolowanym układzie entropia jest funkcją niemalejącą:

$$S_{\text{końcowe}} - S_{\text{początkowe}} \geq 0;$$

równość zachodzi dla procesów odwracalnych

- Sformułowanie Caratheodory'ego odnosi się także do układów niejednorodnych termicznie

# UZUPEŁNIENIA

## Przykład na zastosowanie pojęcia entropii (na ćwiczenia)

### **Pokażę, że termometr którym jest gaz doskonały mierzy temperaturę absolutną**

Tzn. jeśli przyjąć r. stanu gazu doskonałego w formie

$$pV = nf(t) \equiv n\tilde{T} = n\phi(T)$$

wtedy, z dokładnością do stałej multiplikatywnej  $\tilde{T}$  jest temperaturą absolutną:  $\tilde{T} = AT$

1. Na początek dowiedzimy, że jeśli ciało proste dla którego  $dU = TdS - pdV$  spełnia równanie stanu  $p = h(V)T$ , wtedy  $U = U(T)$ . Szczególnym przypadkiem jest oczywiście gaz doskonały.

$$Z \quad dU = TdS - pdV \implies dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV;$$

Niech  $U = U(T, V)$ , wtedy

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \frac{p}{T} dV \\ &= \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT \end{aligned}$$

$$\implies \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

ale dla pełnych różniczek

mamy tożsamości krzyżowe

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \implies \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right]$$

lub

$$\frac{-1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}.$$



$dU$  też jest różniczką zupełną, zatem  $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p} = 0 \text{ dla } p = h(V)T$$

Zatem, w szczególności dla gazu doskonałego  $U = U(T)$ .

A teraz druga część dowodu: Załóżmy, że  $pV = n\phi(T)$  oraz  $U = U(T)$  ( $T$ : temperatura absolutna). Poprzednio wyprowadziliśmy, że

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0; \text{ mnożąc stronami przez } V$$

otrzymamy

$$T \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_V - pV = 0 \Rightarrow nT \frac{d\phi(T)}{dT} - n\phi(T) = 0$$

rozwiązując to równanie różniczkowe otrzymamy

$$T \left( \frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_V - pV = 0 \implies nT \frac{d\phi(T)}{dT} - n\phi(T) = 0$$

rozwiązując to równanie różniczkowe otrzymamy

$$\phi(T) = \text{const} \times T = AT \implies pV = nAT; \text{ biorąc } A = R$$

otrzymamy T w skali Kelwina.

