Apologia termodynamiki

Piotr CHANKOWSKI, Paweł JAKUBCZYK**

* Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

Termodynamika kojarzy się niektórym wyłącznie z zadaniami polegającymi na obliczaniu końcowej temperatury kilku różnych substancji umieszczonych w jednym kalorymetrze. Możemy świetnie zrozumieć brak entuzjazmu uczniów zmuszanych programem liceum do robienia takich obliczeń, bo rzeczywiście nie są to interesujące problemy. Nie stanowią one jednak istoty termodynamiki! Ilustrują w gruncie rzeczy tylko jedną z zaledwie kilku podstawowych zasad stanowiących jej fundament, a mianowicie to, że każdy makroskopowy (tj. składający się z wielu oddziałujących wzajemnie elementów – atomów, cząsteczek itp.) układ fizyczny osiąga po pewnym (zazwyczaj dość krótkim) czasie stan tzw. równowagi termodynamicznej. Drugim fundamentem termodynamiki jest zasada zachowania energii. Rozróżnia ona tylko jej postacie (energia ruchu cząsteczek, energia momentów magnetycznych w zewnętrznym polu magnetycznym) i sposoby przekazywania (w postaci pracy lub ciepła), bo jednym z „kanonicznych" zagadnień fizyki (z których w ogóle rozwinęła się termodynamika) było przekształcanie energii cieplnej (zmagazynowanej np. w kotle z wrzącą parą wodną) w użyteczną pracę mechaniczną (np. napędzanie lokomotywy). Najważniejszy jest trzeci fundament termodynamiki, zwany jej drugą zasadą. Można ją sformułować bardzo prosto słowami Lorda Kelvina: niemożliwe jest stworzenie działającego cyklicznie urządzenia (maszyny cieplnej), które pobierając ciepło (z jakiegoś rezerwuaru), zamieniałoby je całkowicie w użyteczną pracę. To, co czyni termodynamikę tak fascynującą, to ogólność wniosków, jakie można wyprowadzić z tak prosto i zdawałoby się wąsko (interesującej na pierwszy rzut oka tylko inżynierów!) sformułowanej zasady. Z drugiej zasady wynika jednak istnienie tajemniczej wielkości fizycznej zwanej entropią oraz prawo niemalenia tejże we wszystkich procesach fizycznych, chemicznych, biologicznych… Z kolei istnienie entropii pozwala wykorzystać drugą zasadę w sposób matematyczny, co prowadzi do różnych ilościowych i często zupełnie nieoczekiwanych związków występujących między zdawałoby się różnymi, bezpośrednio mierzalnymi wielkościami fizycznymi. Ogólność i siła drugiej zasady bierze się z tego, iż w zwarty sposób ujmuje ona zasadnicze ograniczenia, jakie na procesy fizyczne nakłada funkcjonowanie przyrody na poziomie mikroskopowym. Wnioski z niej wynikające są jednak czasem nieoczywiste i zaskakujące nawet dla wytrawnych nauczycieli fizyki! Jeden z takich wniosków, dotyczący bardzo prostej sytuacji fizycznej, a ilustrujący w znakomity sposób, jak mikroskopowa struktura materii wpływa na zwykłe procesy, jest tak pouczający, że warto go tu przedstawić.

Jednym z elementarnych wniosków, jakie w zasadzie bez użycia skomplikowanej matematyki i wprowadzania pojęcia entropii można wywieść z drugiej zasady w sformułowaniu Kelvina, jest to, że ze wszystkich silników cieplnych pracujących pomiędzy dwoma zbiornikami ciepła o ustalonych temperaturach: wyższej T_H i niższej T_L, największą sprawnością, tj. stosunkiem $\eta = \bar{W}/Q$ wykonanej pracy mechanicznej $\bar{W}$ do pobranego (w całym cyklu) ciepła Q, odznacza się silnik Carnota. Jego sprawność η_C zależy tylko od stosunku T_L/T_H temperatur bezwzględnych wykorzystywanych w cyklu zbiorników ciepła:

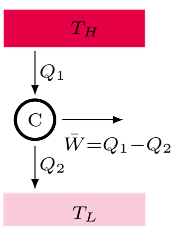
$$\eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}\,. \tag{1}$$

W szczególności, sprawność silnika musi maleć do zera, jeśli $\delta T = T_H - T_L \to 0$ (co jest po prostu wyrazem drugiej zasady w ujęciu Kelvina). Wniosek (1), zwany twierdzeniem Carnota, jest absolutnie niepodważalny i całkowicie równoważny drugiej zasadzie. Wszystkie konsekwencje drugiej zasady, w tym istnienie entropii i prawo jej wzrostu, można wyprowadzić, rozpatrując elementarne silniczki cieplne i przyjmując, że ich sprawność nie może przewyższyć sprawności odwracalnego silnika Carnota. Niemniej, niekiedy można się zapędzić i o tym zapomnieć…

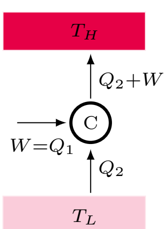
Na pierwszej Międzynarodowej Olimpiadzie Fizycznej w roku 1967 (odbywającej się w Warszawie) uczestnicy otrzymali do rozstrzygnięcia następujący problem.

Równoważne sformułowaniu W. T. Kelvina jest sformułowanie R. Clausiusa: Nie można zbudować cyklicznie pracującego urządzenia, którego jedynym skutkiem działania byłoby przekazanie ciepła ze zbiornika zimniejszego do cieplejszego. Druga zasada ma też inne, bardziej abstrakcyjne sformułowania, ale wszystkie one idą w kierunku przekształcenia termodynamiki z teorii fenomenologicznej, tj. opartej na uogólnieniu bezpośrednich obserwacji, w teorię dedukcyjną, tj. opartą na abstrakcyjnych postulatach.

Druga zasada mówi, że nie można całego ciepła pobranego z jednego zbiornika przekształcić w pracę. Najprostsze możliwe urządzenie przekształcające ciepło w pracę mechaniczną musi więc składać się z przynajmniej dwóch zbiorników ciepła. (Może też być ich i więcej). Drugi jest potrzebny do tego, by silnik mógł doń przekazywać „zmarnowane" ciepło, tj. to, którego w myśl drugiej zasady nie zużyje na pracę. Współczynnik η, czyli sprawność silnika, mówi, jak dużo ciepła dany silnik „marnuje".



Silnik Carnota działa odwracalnie, tzn. może też, działając w odwrotną stronę, przekazywać ciepło ze zbiornika o niższej temperaturze T_L do zbiornika cieplejszego, o temperaturze $T_H > T_L$, kosztem pracy $W = -\bar{W} > 0$ dostarczanej mu z zewnątrz.



Taki sposób przekazywania ciepła jest już zgodny z drugą zasadą w sformułowaniu Clausiusa.

Do wniosku wyrażonego wzorem (1) doszedł francuski inżynier Nicolas Léonard Sadi Carnot (syn Lazara Carnota, ministra wojny z czasów Wielkiej Rewolucji Francuskiej – pamiętamy: Danton, Robespierre, jakobini, trybunały rewolucyjne i tym podobne przyjemne okoliczności…) w roku 1824, czyli na długo przed sformułowaniem drugiej zasady przez Kelvina i Clausiusa (1851).

Naturalnie wielu było też takich, którzy w sposób świadomy, wykorzystując różne znane sobie (ale nie do końca…) procesy fizyczne, usiłowali zaprojektować urządzenie mające wyższą sprawność niż silnik Carnota. Celem takich prób było zazwyczaj stworzenie tzw. *perpetuum mobile* drugiego rodzaju, czyli silnika o sprawności $\eta = 1$. To oczywiście nie mogło się udać…

Rozwiązanie zadania M 1682.
Zamieniając miejscami x i y, dostajemy

$$f(xy) = f(y)x^2 + f(x).$$

Porównując prawe strony naszych równości, mamy

$$f(y)x^2 + f(x) = f(x)y^2 + f(y)$$

lub równoważnie

(†) $\quad f(x)(y^2 - 1) = f(y)(x^2 - 1).$

Wobec tego

$$\frac{f(x)}{x^2 - 1} = \frac{f(y)}{y^2 - 1}$$

dla dowolnych $x, y \neq \pm 1$, skąd istnieje stała C, dla której $f(x) = C(x^2 - 1)$ dla każdego $x \neq \pm 1$.
Jednakże wzór ten zachodzi również dla $x = \pm 1$, gdyż podstawiając $x := \pm 1$ w równaniu (†), dostajemy równość

$$f(\pm 1)(y^2 - 1) = f(y)((\pm 1)^2 - 1) = 0,$$

zachodzącą dla dowolnego $y \neq \pm 1$, skąd oczywiście wynika, że $f(\pm 1) = 0$.
Podstawiając wzór naszej funkcji do wyjściowego równania, dostajemy:

$$Cx^2y^2 - C = Cx^2y^2 - \cancel{Cy^2} + \cancel{Cy^2} - C,$$

więc funkcja $f(x) = C(x^2 - 1)$ spełnia warunki zadania dla dowolnej stałej C.

Dane są dwie identyczne (jednorodne) kule, np. żelazne. Obie mają takie same temperatury. Jedna z nich, kula A, spoczywa (w ziemskim polu grawitacyjnym) na poziomej powierzchni, np. na stole, druga zaś, kula B, zwisa z sufitu na sznurze. Obu kulom dostarczona zostaje ta sama ilość ciepła δQ. Która z nich będzie miała wyższą temperaturę? Wszelkie straty ciepła związane z podłożem (kula A) czy sznurem (kula B) i powietrzem należy pominąć (doświadczenie można przeprowadzić w próżni).

Oczekiwane przez autorów rozwiązanie (nazwijmy je standardowym) zadania miało być proste i opierać się na wzięciu pod uwagę rozszerzalności cieplnej ciał: wskutek występowania tego zjawiska środek ciężkości kuli A (leżącej na stole) po jej podgrzaniu powinien się podnieść. Tym samym część energii dostarczonej w formie ciepła kuli A zostałaby zużyta na zwiększenie jej energii potencjalnej i tylko pozostała część spowodowałaby wzrost temperatury. Z tego samego powodu przekazanie ciepła kuli B (zwisającej) powinno spowodować obniżenie jej środka ciężkości. Utracona dzięki temu energia potencjalna zamieniona zostałaby na dodatkowe ciepło, które także zostałoby zużyte na zwiększenie energii wewnętrznej kuli. Oczekiwana odpowiedź miała więc być taka, że to kula B, wisząca na sznurze, będzie miała na końcu temperaturę wyższą niż kula A leżąca na stole.

Zanim za autorami analizy [∗] pokażemy, że rozwiązanie standardowe jest sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki, warto przeanalizować je nieco bardziej ilościowo. Przyjmijmy, że znamy pojemność cieplną C_0 kul (i tak jak się to czyni w rozwiązaniu standardowym, że nie zmienia się ona wskutek znajdowania się kul w polu ciężkości), ich masę M, promień R oraz współczynnik ich (liniowej) rozszerzalności α zdefiniowany w ten sposób, że zmiana promienia kuli towarzysząca zmianie jej temperatury o δT jest równa

(2) $$\delta R = \alpha R\, \delta T.$$

Matematycznie współczynnik liniowej rozszerzalności jest zdefiniowany jako pochodna

$$\alpha = \frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_{p,g}.$$

Można go wyznaczyć doświadczalnie. Można go też obliczyć teoretycznie, jeśli znany jest związek promienia R z temperaturą T. Należy też przyjąć (tak jak to wynika z dalszych rozważań), że może on zależeć od warunków, w jakich znajduje się kula: np. od ciśnienia p (które w rozpatrywanym problemie jest ustalone, i nie ma znaczenia dla rozwiązania) i wartości g pola ciężkości (przyjmujemy tu, tak jak wyjaśnione to jest w tekście, że rozpatrujemy zawsze kulę przymocowaną do stołu i zmieniamy znak g). Związek taki nazywa się równaniem stanu (układu fizycznego, jakim tu jest kula).

Bilans energii w przypadku kuli A jest następujący:

(3) $$\delta Q = C_0\, \delta T_A + Mg\, \delta R_A = C_0\, \delta T_A + Mg\, \alpha R\, \delta T_A = (C_0 + Mg\, \alpha R)\, \delta T_A\,.$$

Analogiczny bilans energii w przypadku kuli B ma postać

(4) $$\delta Q = (C_0 - Mg\, \alpha R)\, \delta T_B\,.$$

Ponieważ $\alpha > 0$, z bilansów tych wynika, że $\delta T_A < \delta T_B$. Dobrze jest jednak spojrzeć na problem nieco inaczej, co okaże się dalej bardzo wygodne. W tym celu zauważmy, że kulę wiszącą na sznurze można traktować tak jak leżącą na stole (i doń przytwierdzoną), jeśli przyjmie się, że znajduje się ona w polu ciężkości skierowanym do góry. Sytuacje obu kul można więc odróżniać tylko znakiem stałej g: kula A znajduje się w polu ciężkości $g > 0$, a kula B w polu ciężkości $g < 0$. Pozwala to zdefiniować wzorem

(5) $$C_g(g) = C_0 + MgR\, \alpha$$

efektywną pojemność cieplną zależną od wartości g i zapisać wzory (3) i (4) w zwarty sposób jako

(6) $$\delta T = \delta Q / C_g(g)\,.$$

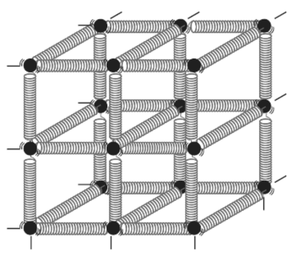
Ponieważ według rozwiązania standardowego efektywna pojemność cieplna C_g kuli B jest mniejsza, bo $g < 0$, to wzrost jej temperatury $\delta T_B = \delta Q / C_g(-|g|)$ jest większy.

Jednak w roku 2015 (niemal pół wieku po wspomnianej Olimpiadzie!) zauważono [∗], że gdyby przytoczone wyżej rozwiązanie standardowe było poprawne, to możliwe by było skonstruowanie silnika o wyższej sprawności niż silnik Carnota (a wiadomo, że francuska technika jest zawsze najlepsza!). Cykl dający taki silnik składałby się z następujących etapów. (1) Na stole o temperaturze T_L leży żelazna kula, taka jak rozpatrywane wyżej, także o temperaturze T_L. (2) Kulę tę izolujemy od stołu i doprowadzamy do kontaktu termicznego z dużym zbiornikiem ciepła (grzejnikiem) o temperaturze $T_H = T_L + \delta T > T_L$. Zgodnie z rozwiązaniem standardowym pobierze ona ciepło $\delta Q = (C_0 + Mg\, \alpha R)\, \delta T$ i środek jej masy podniesie się o $\delta R = \alpha R\, \delta T$. (3) Następnie, bez zmieniania położenia kuli, podwieszamy ją na sznurze do sufitu i usuwamy spod niej stół. (4) W kolejnym kroku doprowadzamy kulę do kontaktu termicznego ze zbiornikiem ciepła (chłodnicą) o temperaturze T_L (takiej samej jak temperatura stołu). Po oziębieniu się kuli do temperatury T_L i przekazaniu przez nią ciepła do chłodnicy jej promień powróci do swej wyjściowej wartości i tym samym środek kuli podniesie się jeszcze dodatkowo o δR. W ten sposób zyskałaby ona energię potencjalną równą $2Mg\,\delta R$, którą można bez kłopotu przekształcić, jako ostatni (5) etap cyklu, w pracę mechaniczną $\delta W = 2Mg\,\delta R$, spuszczając ją z powrotem na stół. Jaka byłaby zatem sprawność takiego silnika uzyskana w wyniku wykonania przezeń całego cyklu? To proste:

$$\eta = \frac{\delta\bar{W}}{\delta Q} = \frac{2Mg\,\alpha R}{C_0 + Mg\,\alpha R}\,. \tag{7}$$

Sprawność ta jednak nie zależy od różnicy temperatur $\delta T = T_H - T_L$ i tym samym nie maleje do zera, gdy $\delta T \to 0$! Oznacza to, że przy dostatecznie małej różnicy δT sprawność ta byłaby wyższa niż sprawność silnika Carnota wykorzystującego te same zbiorniki ciepła, czyli że działanie takiego silnika byłoby sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki! Zatem rozwiązanie standardowe problemu olimpijskiego musi być błędne! Gdzie jednak został popełniony w nim błąd?!

Odpowiedź skrywa się w na pozór niewinnym i nawet nie przedyskutowanym wyżej założeniu, że kula stanowiąca „serce” naszego silnika pozostaje kulą, tj. ma symetrię sferyczną niezależnie od wartości (i znaku, gdy traktujemy kulę zawieszoną na sznurze jak leżącą na stole) siły ciężkości. Rzeczywista kula ulega w takim polu odkształceniu: kula A leżąca na stole nieco się spłaszczy, a kula B wisząca na sznurze (lub przytwierdzona do stołu, ale znajdująca się w polu g ujemnym) nieco się wyciągnie. Tym samym środek ciężkości kuli, stanowiącej serce naszego silnika, gdy leży ona na stole, jest nieco niżej niż zakładaliśmy i nieznacznie jeszcze się obniży, gdy podwiesimy ją na sznurze i usuniemy spod niej stół. Te niewielkie efekty muszą być uwzględnione w analizie, zwłaszcza gdy rozpatrujemy granicę $\delta T \to 0$ i proporcjonalna do δT zmiana położenia środka ciężkości kuli powodowana wymianą ciepła ze zbiornikami jest niewielka: efekty powodowane odkształceniami nie maleją w tej granicy i przy dostatecznie małej różnicy temperatur δT będą większe niż uwzględniana w rozwiązaniu standardowym zmiana położenia środka ciężkości proporcjonalna do δT. To właśnie ten efekt „ratuje” drugą zasadę termodynamiki. Należy jednak odwrócić kota do góry ogonem i powiedzieć, że to ta zasada mówi nam, że efekty odkształcenia spowodują, iż rzeczywisty silnik nie będzie miał sprawności wyższej niż silnik Carnota.



Mikroskopową strukturę kuli można sobie wyobrazić w postaci trójwymiarowej siatki małych kulek (atomów żelaza) połączonych sprężynkami. (W tradycji warszawskiego Wydziału Fizyki taki układ nazywa się *materacem Brojana*.) W polu siły ciężkości położenia równowagi sprężynek, które w rzeczywistości nie spełniają dokładnie prawa Hooke'a, ulegną pewnemu przesunięciu, co spowoduje zmianę składających się na energię wewnętrzną materiału energii kinetycznej drgań kulek i energii potencjalnej sprężynek.

Wydawać się może, iż bez skorzystania z informacji o wewnętrznej mikroskopowej budowie materiału, z którego wykonana jest kula, nie da się wyjść poza podane wyżej jedynie jakościowe wyjaśnienie, dlaczego w rzeczywistym świecie zaproponowany silnik nie będzie lepszy niż silnik Carnota. Co więcej, wydaje się, że analiza taka musiałaby być dość skomplikowana, bo dotyczyłaby zachowania się wielkiej liczby cząsteczek. Jednak termodynamika – i to właśnie stanowi jej siłę i piękno! – pozwala pójść dalej, uwzględniając wpływ budowy materii w sposób, jak to się w fizyce mówi, fenomenologiczny. Przedstawiona poniżej termodynamiczna analiza problemu, która jest adaptacją argumentów wziętych z pracy [∗], może wydawać się skomplikowana, ale nie chcemy jej pominąć, bo stanowi doskonałą ilustrację standardowych metod termodynamiki.

Analiza ta wymaga po pierwsze sparametryzowania kształtu kuli (która w polu siły cieżkości kulą w sensie matematycznym być przestaje, ale żeby nie komplikować, będziemy ją nadal nazywać kulą), np. odległością Y jej środka ciężkości od podłoża (według konwencji, w której kula zawsze spoczywa na stole), i, po drugie, przyjęcia, że jej energia wewnętrzna, tradycyjnie w termodynamice oznaczana literą U, zależy nie tylko od temperatury T, ale także od wartości g (i zapewne też od ciśnienia, ale to, jako że jest ustalone, nie odgrywa w analizie roli i będziemy je tu pomijać): $U = U(T, g)$. Z tego, że kształt kuli zależy zarówno od jej temperatury, jak i od wartości pola g wynika, iż musi istnieć jakiś związek postaci

$$f(T, Y, g) = 0\,, \tag{8}$$

pełniący rolę równania stanu, który mówi, że z trzech zmiennych tylko dwie są niezależne, i pozwala wyrazić np. Y jako funkcję T i g. Siła termodynamiki polega na tym, że nawet bez znajomości konkretnej postaci energii wewnętrznej U jako funkcji T i g oraz dokładnej postaci tego równania stanu, korzystając tylko z ogólnych zasad, możemy rozwiązać olimpijski problem!

Równanie stanu $f(T, Y, g) = 0$ pełni tu tę samą rolę, jaką znane ze szkoły równanie Clapeyrona $pV - nRT = 0$, czy mniej znane równanie Van der Waalsa $(p + A/V^2)(V - B) - nRT = 0$, pełni w termodynamice gazów. Mocne nadużywanie gazu doskonałego jako „kanonicznego” przykładu w nauczaniu termodynamiki skutkuje na ogół niezrozumieniem, a z pewnością niedocenieniem ogólności tej pięknej teorii.
To, co czyni termodynamikę interesującą także z matematycznego punktu widzenia, to jej związek z formami różniczkowymi (w zasadzie w termodynamice wykorzystuje się tylko tzw. jedno-formy) i ich klasyfikacją na różniczki zupełne, formy całkowalne, czyli mające czynnik całkujący (taką jest właśnie forma $đQ$), i pozostałe. Wiąże się z tym twierdzenie C. Caratheodory'ego i jego sformułowanie drugiej zasady termodynamiki. Wspominamy tu o tym, aby zachęcić Czytelnika do samodzielnych studiów.

Zachowanie energii, czyli pierwsza zasada termodynamiki, ma w przypadku kuli, której dostarczono ciepło δQ, postać

$$\delta Q = \delta U + Mg\,\delta Y\,. \tag{9}$$

Wyraża ona po prostu to, że część ciepła δQ przekazanego układowi (kuli), zostaje zużyta na zmianę jego (jej) energii wewnętrznej, a część na wykonanie przez układ pracy (która, gdy $g > 0$, jest dodatnia, bo wykonywana przeciw sile ciężkości, i ujemna, gdy $g < 0$) przy przemieszczaniu się środka ciężkości układu (kuli). W połączeniu z drugą zasadą pozwala ona znaleźć ogólną postać zależności pojemności cieplnej C_g kuli od g, a to właśnie, poprzez wzór (6), da prawidłową odpowiedź, która z kul, A czy B, będzie cieplejsza. Druga zasada w sformułowaniu Kelvina poprzez rozumowania, które wykorzystują cykle Carnota, prowadzi do wniosku, że gdy proces, jakiemu podlega układ, jest odwracalny (tak jak cykl Carnota), to pobrane przez układ ciepło δQ można utożsamić z wyrażeniem różniczkowym $đQ = TdS$, gdzie dS jest różniczką (wspomnianej już) entropii układu, czyli infinitezymalną zmianą tej tajemniczej wielkości przy zmianie stanu układu (tu zachodzącej pod wpływem pobrania przez układ ciepła). Ponieważ entropię, która jest uczciwą funkcją stanu układu, można traktować jak funkcję dowolnej pary z trzech zmiennych T, Y i g, to możemy przepisać równość (9) w postaci

$$dU(T,g) = TdS(T,g) - Mg\,dY(T,g)\,. \tag{10}$$

Aby zredukować przekształcenia do niezbędnego minimum, wygodnie jest zamiast funkcji $U(T,g)$ posłużyć się nową funkcją stanu (w termodynamice nazywa się ją entalpią) $H(T,g) = U(T,g) + MgY(T,g)$. Jej różniczka ma, jak łatwo zobaczyć, postać

$$dH(T,g) = TdS(T,g) + MY(T,g)\,dg.$$

Wykorzystując w powyższym wyrażeniu różniczkę entropii obliczoną tak jak na marginesie i porównując tak otrzymane wyrażenie z definicją różniczki entalpii, uzyskujemy tożsamości wiążące różne pochodne, które przydadzą się nam w dalszych obliczeniach:

$$dH(T,g) = \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_g}_{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_g} dT + \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial g}\right)_T + MY(T,g)\right]}_{\left(\frac{\partial H}{\partial g}\right)_T} dg. \tag{11}$$

Tak jak energia wewnętrzna U, również entropia S może być tu traktowana jak funkcja niezależnych zmiennych T i g. Gdy jej oba argumenty ulegną niezależnym zmianom o dT i dg, jej wartość ulega zmianie o

$$\Delta S = S(T + dT,\ g + dg) - S(T,g)\,.$$

Na potrzeby prezentowanego tu rozumowania wystarczy wiedzieć, że różniczka dS jest po prostu główną, liniową względem zmian dT i dg, częścią zmiany ΔS i można ją wyrazić przez tzw. pochodne cząstkowe funkcji S po jej argumentach

$$dS \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_g dT + \left(\frac{\partial S}{\partial g}\right)_T dg\,.$$

Pochodną $(\partial S/\partial T)_g$ oblicza się tak jak zwykłą pochodną df/dx funkcji $f(x)$ jednej zmiennej, traktując drugą zmienną, tj. g, jak stałą. To właśnie oznacza dopisek $_g$. Analogicznie oblicza się pochodną $(\partial S/\partial g)_T$.

Jako że utożsamiliśmy δQ z $đQ = TdS(T,g)$, a przy dostarczaniu ciepła kuli rozpatrywanej w naszym problemie wartość g pozostaje stała, czyli $dg = 0$, co oznacza, że

$$đQ|_{g=\text{const.}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_g dT\,,$$

przeto z porównania powyższej równości ze wzorem (6) i wzorem (11), wnioskujemy, że

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_g = C_g(T,g)\,.$$

Wyznaczenie zależności pojemności cieplnej $C_g(T,g)$ od g jest teraz kwestią zastosowania znanego twierdzenia z analizy funkcji wielu zmiennych, które mówi, że

$$\left(\frac{\partial}{\partial g}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_g\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial g}\right)_T\right)_g.$$

Wynika z niego tzw. tożsamość Maxwella, czyli związek $(\partial S/\partial g)_T = -M(\partial Y/\partial T)_g$. Pozwala ona (ponownie korzystając z przemienności drugich pochodnych, tym razem entropii) napisać:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_g(T,g)}{\partial g}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial g}\,T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_g\right)_T = \\ &= T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial g}\right)_T\right)_g = -MT\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial T^2}\right)_g \equiv \\ &\equiv -MTY\left[\alpha^2(T,g) + \frac{\partial\alpha(T,g)}{\partial T}\right].\end{aligned} \tag{12}$$

Ostatnia równość wynika z definicji współczynnika rozszerzalności $\alpha Y = (\partial Y/\partial T)_g$, takiej samej jak na marginesie na str. 9, tylko z R zastąpionym przez Y. Zwróćmy tu uwagę, że kluczowe w wyprowadzeniu tego wzoru było zapisanie pobranego ciepła w formie $TdS(T,g)$ (co z kolei pozwoliło wyrazić pierwszą zasadę termodynamiki w postaci związków między zmianami funkcji stanu), czyli wykorzystanie właśnie (matematycznej konsekwencji) drugiej zasady termodynamiki.

Uzyskany wzór daje zupełnie przeciwny wniosek niż wynikający ze wzoru (5), zgodnie z którym $(\partial C_g(T,g)/\partial g)_T > 0$. Pochodna $\partial\alpha(T,g)/\partial T$ jest na ogół mała i w przypadku większości materiałów, z których może być wykonana kula, dodatnia. Niewątpliwie zawsze dodatni jest też wyraz $\alpha^2(T,g)$ i o znaku pochodnej $(\partial C_g(T,g)/\partial g)_T$ decyduje występujący po prawej stronie (12) znak minus. Zatem konkluzja płynąca z poprawnego zastosowania termodynamiki jest przeciwna: to temperatura kuli A będzie wyższa!

Pora na wnioski. Jak wiadomo, fizyka teoretyczna jest sztuką idealizacji polegającą na pomijaniu „nieistotnych" elementów rzeczywistości, które komplikowałyby analizę i uniemożliwiały ujęcie zjawisk w mniej lub bardziej proste, ale zawsze piękne matematyczne równania. Jak pokazuje przedstawiony tu problem, w takim postępowaniu kryje się jednak niebezpieczna pułapka, od której może nas (w takim przypadku jak tu) uchronić niezachwiana wiara w słuszność drugiej zasady termodynamiki. Rozpatrzony tu problem znakomicie ilustruje także status drugiej zasady termodynamiki jako zasady *par excellence* fizycznej. Na gruncie czystej analizy matematycznej można sobie wyobrazić świat, w którym ciała stałe nie ulegają odkształceniom, lub ulegają takowym w dowolnie małym stopniu (ciała takie nazywa się w mechanice bryłami sztywnym), i w którym rozwiązanie standardowe problemu kul byłoby słuszne. Druga zasada termodynamiki w takim świecie nie byłaby bezwzględnie słuszna – możliwe by było jej obchodzenie. Jednak bezwzględne jej obowiązywanie w rzeczywistym świecie fizycznym mówi nam, że idealizacja polegająca na pominięciu odkształceń jest w problemie kul niedopuszczalna. Druga zasada jest uogólnieniem wniosków płynących z wielu różnych doświadczeń i w ten sposób uwzględnia to, jakie są rzeczywiste właściwości materii wynikające z jej mikroskopowej (cząsteczkowej) budowy. Przykład kul pokazuje też funkcjonowanie termodynamiki jako teorii fenomenologicznej: pole ciężkości wpływa w pewien sposób na energię wewnętrzną U kuli, ale nie musimy tego analizować na poziomie mikroskopowym. Wystarczy wiedzieć, że jest to zakodowane w równaniu stanu (8). A równanie to – poprzez związek $đQ = TdS$, będący matematyczną konsekwencją drugiej zasady termodynamiki – dyktuje, jak U i w konsekwencji C_g zależą od g. Potrzebne jest więc tylko wyznaczenie równania stanu (8), a kompletna informacja o jego postaci jest zawarta w bezpośrednio mierzalnych współczynnikach, takich jak α.

Termodynamika, dzięki niewielkiej liczbie zasad, na których jest oparta, jest najogólniejszą z teorii fizycznych. Stosuje się ona do wszystkich makroskopowych układów. Czasem, jak w przypadku takich egzotycznych układów jak czarna dziura, słuszność jej zasad może wydawać się nieoczekiwana, ale pozostaje niewzruszonym faktem. Odznacza się też wielką elegancją formalną i znakomicie służy wyrabianiu nie tylko intuicji fizycznej, ale także precyzji rozumowania i formułowania myśli. Dlatego na zawsze powinna pozostać fundamentem wykształcenia każdego fizyka.

[*] G. De Palma, M. C. Sormani *Counterintuitive effect of gravity on the heat capacity of a metal sphere: re-examination of a well-known problem*, American Journal of Physics **83**, 723 (2015).

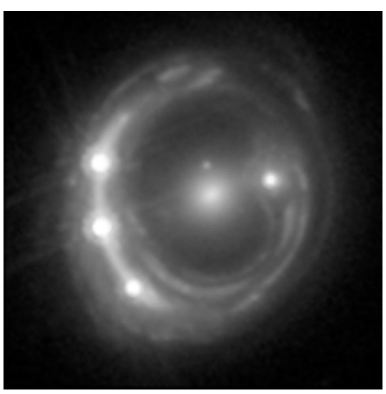
O soczewkach grawitacyjnych produkujących nieparzystą liczbę obrazów

*Konrad TOPOLSKI**

*Student, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

Jednym z najbardziej intrygujących zastosowań topologii różniczkowej w astronomii jest *twierdzenie o nieparzystej liczbie obrazów* w opisie zjawiska soczewkowania grawitacyjnego. Mówi ono o tym, że przy pewnych założeniach na temat charakteru soczewki oraz źródła liczba obrazów, jakich może spodziewać się obserwator, jest zawsze nieparzysta. Czytelnicy zapoznani z obserwacjami astronomicznymi mogą zaprotestować – wiele przypadków soczewkowania tworzy bowiem parzystą liczbę obrazów. Mają tu oni oczywiście rację – przytoczone twierdzenie mówi bowiem o pewnym szczególnym przypadku, realizowanym nie we wszystkich sytuacjach.

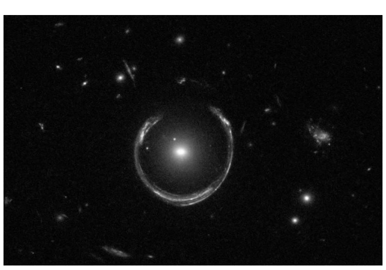
Niezgodność pomiędzy teorią a praktyką spowodowana jest tu zarówno uproszczeniami w twierdzeniu, które wykluczają pewne scenariusze obserwowane w rzeczywistości, jak i trudnościami w znajdowaniu kolejnych obrazów, z jakimi muszą mierzyć się astronomowie.



Rys. 1. Obraz odległego kwazara RXJ1131-1231; centralnie położona galaktyka rozsmarowuje obraz tła, tworząc jasny łuk (po lewej) i cztery wyraźne obrazy.
ESA/Hubble/NASA/Suyu

Opowiemy teraz pokrótce, czym jest soczewkowanie grawitacyjne i kiedy zachodzi. Przedyskutujemy potem treść tytułowego twierdzenia, wprowadzimy nieco aparatu matematycznego i przedstawimy szkic dowodu. Na zakończenie wskażemy potencjalne uogólnienia i rozwinięcia tego pomysłu.

Soczewkowanie grawitacyjne



Rys. 2. Pierścień Einsteina, o nazwie LRG 3-757, tworzący niepełny okrąg. Pierścień Einsteina powstaje, gdy (silne) soczewkowanie tworzy obraz okręgu lub, częściej, łuku okręgu.
ESA/Hubble &NASA

Silne soczewkowanie występuje najczęściej w wyniku przejścia promieni świetlnych pochodzących od galaktyki lub aktywnego kwazara przez soczewkę, którą stanowi inna galaktyka bądź gromada galaktyk. Charakterystyczne dla tego soczewkowania jest powstanie wielokrotnych obrazów źródła oraz w bardzo szczególnym przypadku, gdy obserwator, soczewka i źródło znajdują się w przybliżeniu na jednej prostej – pierścienia Einsteina. Taki pierścień jest mocno zdeformowanym obrazem źródła. Model używany do opisu soczewkowania zakłada zwykle przybliżenie geometrycznie cienkiej soczewki (tzn. promień świetlny porusza się po linii prostej z wyjątkiem jednego odchylenia zmieniającego jego kierunek ruchu) i niewielkie odstępstwo od współliniowości składników (rys. 3). Równanie dla takiej soczewki grawitacyjnej ma postać:

$$\beta = \theta - \alpha(\theta),$$

gdzie matematyczny opis zjawiska ugięcia promieni świetlnych zawarty jest w zależności $\alpha(\theta)$. Przy zadanym kącie β równanie dopuszcza wiele rozwiązań ze względu na θ, co oznacza powstanie obrazów wielokrotnych.