

# Kapitola 1

## Termodynamické potenciály

Uvažme základní termodynamickou relaci

$$dU(S, V) = T(S, V) dS - P(S, V) dV . \quad (1.1)$$

Objevuje se zde pět stavových veličin:  $U$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $T$ , a  $P$ . Jak již víme, při vzniku rovnováhy současně vznikají, „vynořují se“, jisté relace mezi stavovými veličinami. V rovnováze jsou pouze dvě z uvedených pěti stavových veličin nezávislé, jejich číselná hodnota určuje stav termodynamického systému. Číselná hodnota ostatních stavových veličin je pak již stanovena uvedenými relacemi. Uvažujme nyní nikoliv o číselné hodnotě stavových veličin, ale o explicitní funkcionální formě relací mezi nimi. Jestliže tedy stav specifikujeme libovolnou dvojicí stavových veličin, musíme umět vyjádřit libovolnou ze zbývajících tří jako explicitní funkci dvou zvolených. Stavové veličiny jimiž jsme se rozhodli specifikovat stav nazýváme v této souvislosti stavovými proměnnými. Na jejich pořadí nezávisí a máme tedy celkem 10 různých dvojic stavových proměnných. Existuje tedy 30 stavových funkcí tvaru  $A = A(B, C)$ , kde  $B$  a  $C$  jsou zvolené stavové proměnné a  $A$  je některá ze tří zbývajících stavových veličin. Přehled stavových funkcí uvádí TAB. 1.1. Znalost explicitního tvaru těchto třiceti funkcí dvou proměnných pro daný termodynamický systém představuje úplnou termodynamickou informaci o tomto systému. Známe-li funkce  $A = A(B, C)$ , známe ovšem také jejich první a druhé parciální derivace. Ty také mohou přirozeným způsobem popisovat určité experimentálně důležité vlastnosti daného termodynamického systému.

Libovolná funkce stavových proměnných je opět stavová veličina. Má smysl zavádět takové nové kombinace stavových veličin? Nové stavové veličiny budou účelné, jestliže **i**: přirozeným způsobem vystihují podmínky určité třídy experimentů, **ii**: významným způsobem zjednodušují termodynamické úvahy, **iii**: mají snadno kontrolovatelné extrémální vlastnosti, **iv**: mají přímou souvislost s mikroskopickým popisem termodynamického systému. Z těchto hledisek hrají v termodynamice významnou roli tři nové stavové veličiny, které společně s vnitřní energií  $U$  nazýváme **termodynamickými potenciály**. V této kapitole budeme studovat jejich vlastnosti a postupně odhalovat příčiny jejich mimořádného významu v termodynamice.

Stavové proměnné	Stavové funkce		
$S, V$	$U(S, V)$	$T(S, V)$	$P(S, V)$
$S, T$	$U(S, T)$	$V(S, T)$	$P(S, T)$
$S, P$	$U(S, P)$	$V(S, P)$	$T(S, P)$
$U, S$	$V(U, S)$	$T(U, S)$	$P(U, S)$
$U, V$	$S(U, V)$	$T(U, V)$	$P(U, V)$
$U, T$	$S(U, T)$	$V(U, T)$	$P(U, T)$
$U, P$	$S(U, P)$	$V(U, P)$	$T(U, P)$
$V, T$	$U(V, T)$	$S(V, T)$	$P(V, T)$
$V, P$	$U(V, P)$	$S(V, P)$	$T(V, P)$
$T, P$	$U(T, P)$	$S(T, P)$	$V(T, P)$

Tabulka 1.1: Přehled stavových funkcí. Uvedených třicet stavových funkcí můžeme také rozdělit do deseti skupin po třech stavových funkcích. Přitom do určité skupiny zařadíme ty tři stavové funkce, které váží tři dané stavové veličiny. Například ve skupině  $(U, S, V)$  budou stavové funkce  $U(S, V)$ ,  $S(U, V)$ , a  $V(U, S)$ . Jednotlivé skupiny jsou tyto:  $(U, S, V)$ ,  $(U, S, T)$ ,  $(U, S, P)$ ,  $(U, V, T)$ ,  $(U, V, P)$ ,  $(U, T, P)$ ,  $(S, V, T)$ ,  $(S, V, P)$ ,  $(S, T, P)$ , a  $(V, T, P)$ .

Začneme definicemi. **Volná energie**  $F$  vznikne odečtením součinu  $TS$  od vnitřní energie:  $F = U - TS$ . **Entalpie**  $H$  vznikne přičtením součinu  $PV$  k vnitřní energii:  $H = U + PV$ . Konečně **Gibbsův potenciál**  $G$  vznikne přičtením kvadratické kombinace  $PV - TS$  ke vnitřní energii:  $G = U - TS + PV$ . Jednotkou všech termodynamických potenciálů v soustavě SI je joule (J). Takto jsme tedy termodynamické potenciály definovali pomocí vnitřní energie  $U$ , součinu dvou mechanických veličin  $PV$ , a součinu dvou termálních veličin  $TS$ . Zatím má vnitřní energie privilegované postavení. Z ryze formálního hlediska lze ovšem každý termodynamický potenciál vyjádřit pomocí jednoho zvoleného potenciálu a uvedených součinů  $PV$ ,  $TS$ . Přehled těchto vztahů je uveden v TAB. 1.2. Hlubší formální, geometrické a fyzikální souvislosti mezi potenciály rozvineme později v této kapitole; tyto souvislosti vlastně tvoří podstatnou část aparátu termodynamiky.

## 1.1 Vnitřní energie a $U$ -formulace

Při obecné změně stavu termodynamického systému dochází současně také ke změnám v jeho okolí (zbytek vesmíru). Pozorujeme například změnu pohybového stavu těles, která *netvoří* zkoumaný termodynamický systém, nebo změnu jejich polohy v potenciálových polích konzervativních sil. Z čistě mechanického hlediska zjišťujeme, že na okolí je konána práce. Abychom mohli monitorovat tuto práci konanou termodynamickým systémem na okolí, bude užitečná následující představa. V průběhu

	<i>U</i> -formulace	<i>F</i> -formulace	<i>H</i> -formulace	<i>G</i> -formulace
$U =$	$U$	$F + TS$	$H - PV$	$G + TS - PV$
$F =$	$U - TS$	$F$	$H - TS - PV$	$G - PV$
$H =$	$U + PV$	$F + TS + PV$	$H$	$G + TS$
$G =$	$U - TS + PV$	$F + PV$	$H - TS$	$G$

Tabulka 1.2: Vyjádření jednotlivých termodynamických potenciálů pomocí jednoho zvoleného potenciálu a dvou kombinací stavových veličin  $PV$ ,  $TS$ . Necht' je rovnovážný stav  $\mathcal{D}_0$  termodynamického systému specifikován číselnými hodnotami  $S_0$ ,  $V_0$  stavových proměnných  $S$  a  $V$ . Tuto skutečnost zapisujeme takto:  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$ . Číselné hodnoty ostatních stavových veličin  $T_0$ ,  $P_0$ ,  $U_0$ ,  $F_0$ ,  $H_0$ , a  $G_0$ , pak již nemohou být volitelné (nejsou snad ještě známy, víme však již, že jsou „fixovány“). Mezi těmito číselnými hodnotami platí v každém případě vztah například  $F_0 = U_0 - T_0 S_0$ .

změny stavu je termodynamický systém vázán s konzervativním mechanickým systémem, s takzvaným *rezervoárem práce*. Může to být například soustava závaží a kladek, jejíž součásti se pohybují bez tření v gravitačním poli. Tato soustava je jistým způsobem spojena s termodynamickým systémem. Při změně stavu termodynamického systému pozorujeme změnu mechanické energie (potenciální a/nebo kinetické) rezervoáru práce. Práce konaná systémem na okolí je takto konec konců měřena změnou mechanické energie rezervoáru práce.

V mechanice je vykonaná práce rovna úbytku mechanické energie. V termodynamice je situace podstatně složitější. Při přechodu mezi dvěma rovnovážnými stavy  $\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2$  práce  $W_{\Pi}(\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2)$  obecně *není* určena pouze zadáním výchozího a koncového stavu termodynamického systému. Je to *dějová* veličina, závisí na procesu  $\Pi$ , tj. na způsobu provedení uvedeného přechodu v celém jeho průběhu. Práce vykonaná termodynamickým systémem (a měřená změnou mechanické energie rezervoáru práce) může být například menší, jestliže je přechod mezi dvěma danými rovnovážnými stavy proveden rychle, v porovnání s tímž přechodem provedeným pomalu.

Vzniká otázka, zda lze alespoň v rámci jisté užší třídy termodynamických procesů „zachránit“ situaci z mechaniky. Zde vystupuje do popředí První Věta Termodynamiky. Lze ji formulovat takto.

Práce vykonaná termodynamickým systémem v průběhu *adiabatického* přechodu  $\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2$  mezi dvěma rovnovážnými stavy je určena právě jen výchozím rovnovážným stavem  $\mathcal{D}_1$  a koncovým rovnovážným stavem  $\mathcal{D}_2$ .

Protože termální interakce je v průběhu adiabatického procesu vyloučena, lze vykonanou práci zjistit i jinak než pozorováním rezervoáru práce: je rovna úbytku vnitřní

energie. Roli mechanické energie v mechanice tak nyní přebírá **vnitřní energie**. Proto lze v diskutované souvislosti vnitřní energii nazvat také **adiabatickým potenciálem**. Je to stavová veličina, jejíž úbytek v průběhu adiabatického procesu je roven práci, vykonané termodynamickým systémem na okolí. Zapsáno symboly,  $W_{\text{adia}}(\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2) = U_1 - U_2$ . Přitom úbytek vnitřní energie určuje vykonanou práci nezávisle na tom, zda je uvažovaný adiabatický děj vratný či nevratný. Například při adiabatické expanzi proti nulovému tlaku se nekoná práce, proto nedochází ke změně vnitřní energie.

Obraťme nyní pozornost k následující otázce. Do jaké míry lze ze známého funkcionálního tvaru jisté stavové funkce určit funkcionální tvar jiné stavové funkce? Nechť je například znám explicitní funkcionální tvar funkce  $U(S, V)$ . Pak jsou implicitně známy také stavové funkce  $S(U, V)$  a  $V(U, S)$  (budeme dále předpokládat, že implicitně zadanou funkci lze vždy vyjádřit explicitně). Dále si všimněme základní termodynamické relace (1.1). Na základě První a Druhé Věty Termodynamiky máme již zaručeno, že výraz na pravé straně je úplným diferenciálem. Nutně tedy platí

$$T(S, V) = \frac{\partial}{\partial S} U(S, V), \quad (1.2)$$

$$P(S, V) = -\frac{\partial}{\partial V} U(S, V). \quad (1.3)$$

Jinými slovy, známe explicitní tvar stavových funkcí  $T(S, V)$  a  $P(S, V)$ . Řešením příslušných implicitních rovnic opět získáme postupně stavové funkce  $S(V, T)$  a  $V(S, T)$ , a dále  $S(V, P)$  a  $V(S, P)$ . Nyní můžeme za argument  $S$  ve stavové funkci  $U(S, V)$  „dosadit“ stavovou funkci  $S(V, T)$ . Získáme tak funkci  $U(S(V, T), V)$ , tedy vlastně stavovou funkci  $U(V, T)$ . Podobně za argument  $V$  ve stavové funkci  $U(S, V)$  lze „dosadit“ nyní již známou stavovou funkci  $V(S, P)$ . Výsledkem je stavová funkce  $U(S, P)$ . Takto lze postupně najít všechny ostatní stavové funkce. Používáme přitom pouze dvě operace: vyloučení „nechtěné“ stavové proměnné substitucí a explicitní vyjádření implicitně zadané funkce. Celkově jsme tak dospěli k následujícímu závěru.

Znalost *funkcionální* závislosti vnitřní energie na proměnných  $S$  a  $V$  pro daný termodynamický systém (tj. znalost konkrétního funkcionálního tvaru funkce  $U(S, V)$  pro tento termodynamický systém) představuje úplnou termodynamickou informaci pro tento systém.

Právě z tohoto důvodu lze funkci  $U(S, V)$  nazvat **mistrovskou funkcí**. Stavové veličiny  $S$  a  $V$  budeme v této souvislosti nazývat **přirozenými proměnnými** pro vnitřní energii  $U$ .

Jestliže tedy mistrovská funkce představuje úplnou informaci o termodynamickém systému, mělo by být možné formulovat libovolnou jeho vlastnost prostřednictvím **i**: přirozených proměnných, **ii**: mistrovské funkce, **iii**: parciálních derivací mistrovské

funkce podle přirozených proměnných. Konec konců tak bude uvažovaná vlastnost vyjádřena jako jistá funkce přirozených proměnných  $S$  a  $V$ . Stručně řekneme, že jsme tuto vlastnost vyjádřili v  **$U$ -formulaci**. Mistrovská funkce pro *daný* termodynamický systém tak v ucelené formě zastupuje všechny tabulky, grafické závislosti, nomogramy, zkrátka všechny údaje, které charakterizují *tento* termodynamický systém. Její „odvození“ je prvotním úkolem a cílem teoretického popisu daného systému.

Znalost funkcionální závislosti vnitřní energie na jiných než přirozených proměnných, na **cizích proměnných**, představuje obecně menší, neúplnou informaci. Například explicitní znalost stavové funkce  $U(T, V)$  (někdy ji označujeme jako kalorickou stavovou rovnicí) pro daný termodynamický systém představuje obecně menší informaci než znalost stavové funkce  $U(S, V)$ . Kromě uvedeného deduktivního hlediska (ze znalosti mistrovské funkce dostaneme všechny vlastnosti) se zde nabízí také hledisko induktivní. Nechť je například pro daný termodynamický systém změřená závislost  $U = \Psi(T, V)$ , kde na pravé straně je jistá funkce dvou proměnných. Mezi jejími argumenty se objevuje absolutní teplota. V  $U$ -formulaci to je cizí proměnná a budeme ji reprezentovat jako parciální derivaci vnitřní energie podle entropie, tj. ve formě (1.2). Změřená závislost tak dostává tvar

$$U(S, V) = \Psi \left( \frac{\partial}{\partial S} U(S, V), V \right) . \quad (1.4)$$

Po tomto jejím převedení do  $U$ -formulace ji nyní nazíváme z nové perspektivy. Skutečně, změřená závislost představuje jistý výrok o mistrovské funkci  $U(S, V)$ , konkrétně jistou parciální diferenciální rovnicí pro funkci  $U(S, V)$ . Tento jeden výrok (jedna diferenciální rovnice) obvykle nestačí k úplnému nalezení mistrovské funkce. Vznikající parciální diferenciální rovnici bude totiž možné řešit „až na obecnou funkci objemu  $V$ “. Avšak i taková částečná specifikace mistrovské funkce může již do určité míry odhalit některé vlastnosti termodynamického systému. Právě popsany proces nazýváme **integrací stavové rovnice**.

### PŘÍKLAD 1.1

Pro jistý termodynamický systém byl navržen (popř. změřen) následující vztah mezi stavovými veličinami:

$$U = -a \frac{P}{V} . \quad (1.5)$$

Zde  $a$  je nenulový parametr. Vyjádřete tuto stavovou rovnici v  $U$ -formulaci a integrujte ji.

**ŘEŠENÍ:** Uvedená vlastnost studovaného termodynamického systému je vyjádřena ve formě explicitního funkcionálního tvaru pro stavovou funkci  $U(V, P)$ . Tlak je v  $U$ -formulaci „cizí“ proměnná. Nejprve jej tedy vyjádříme ve formě parciální derivace (1.3). Po dosazení do navrhované stavové rovnice tak máme

$$U(S, V) = \frac{a}{V} \frac{\partial}{\partial V} U(S, V) . \quad (1.6)$$

Nyní má již navrhovaný vztah formu parciální diferenciální rovnice pro mistrovskou funkci. Integraci provedeme metodou separace proměnných  $U$  a  $V$ , stavovou proměnnou  $S$  přitom chápeme zatím jako konstantu. Po provedení integrace máme

$$\ln U(S, V) = \frac{V^2}{2a} + \xi(S) , \quad (1.7)$$

kde  $\xi(S)$  je „integrační konstanta“, tj. libovolná funkce entropie. Explicitně tak máme

$$U(S, V) = \exp \left[ \xi(S) + \frac{V^2}{2a} \right]. \quad (1.8)$$

Mistrovská funkce je tedy nakonec určena až na libovolnou funkci entropie  $\xi(S)$ . Již v této fázi však můžeme usuzovat například o závislosti vnitřní energie na objemu při vratném adiabatickém ději. V jeho průběhu je splněna podmínka  $S = \text{konst}$  a tedy také  $\xi(S) = \text{konst}$ . Je-li navíc parametr  $a$  kladný, vnitřní energie při vratné adiabatické expanzi roste. Naopak pro  $a < 0$  je vratná adiabatická expanze spojena s poklesem vnitřní energie.



Vyslovíme nyní základní „gramatická pravidla“  $U$ -formulace:

- Rovnovážný stav termodynamického systému bude specifikován proměnnými  $S$  a  $V$ . Píšeme například  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$ .
- Vnitřní energii chápeme vždy jako funkci svých přirozených proměnných. Není tedy nutné explicitně vypisovat  $U(S, V)$ , použijeme prostě symbol  $U$ .
- Pro parciální derivace vnitřní energie podle přirozených proměnných budeme používat zápisu  $U_S, U_V$  (první parciální derivace) a  $U_{SS}, U_{SV} = U_{VS}, U_{VV}$  (druhé parciální derivace). Tyto symboly tedy představují opět jisté funkce proměnných  $S$  a  $V$ . Použití tohoto zkráceného zápisu parciálních derivací (pomocí spodního indexu) však omezíme výhradně na parciální derivace vnitřní energie podle přirozených proměnných.

V  $U$ -formulaci budou tedy všechny výsledky vyjádřeny pomocí funkcí  $U_S, U_V, U_{SS}, U_{SV} = U_{VS}, U_{VV}$ , a pomocí proměnných  $S$  a  $V$ . Výskyt těchto symbolů naopak svědčí o tom, že pracujeme v  $U$ -formulaci. V  $U$ -formulaci budeme zásadně psát místo  $T$  symbol  $U_S$  a místo  $P$  výraz  $-U_V$ . Podle úmluvy *nebudeme* například pro parciální derivaci teploty podle entropie při konstantním objemu používat symbol  $T_S$ , ale výhradně symbol  $U_{SS}$ .

Matematický aparát termodynamiky je poměrně jednoduchý, avšak současně značně nepřehledný. Velkou vinu na tom nese značné množství výrazů s parciálními derivacemi. Termodynamika však rozhodně není naukou o parciálních derivacích. V dalším odstavci zaútočíme přímo na podstatu problému a pokusíme se parciální derivace odstranit úplně. Přesněji řečeno, rozvineme metodu, v rámci které lze termodynamické derivace provádět průhledněji a snáze si zapamatovat jejich skutečný fyzikální smysl. Základem naší strategie bude apriorní volba jednotného „jazyka“, ve kterém budeme důsledně vyjadřovat všechny vlastnosti termodynamického systému. Tímto jazykem bude právě popsaná  $U$ -formulace.

## 1.2 Termodynamický experiment, úplná derivace

Většina experimentů, při kterých se stanovují makroskopické vlastnosti termodynamického systému, má následující obecný charakter. Nejprve se předepíše podmínky

experimentu. Jejich specifikace spočívá v požadavku, aby v průběhu experimentu byla jistá stavová veličina, řekněme veličina  $C$ , konstantní. Ve výchozí situaci se systém nachází v rovnovážném stavu. Následně je systém vystaven jisté poruše (sondě). Porucha spočívá v infinitezimální změně jisté stavové veličiny, řekněme veličiny  $B$ . Po vyslání sondy, tj. po provedení malé změny veličiny  $B$ , proběhnou v systému jisté procesy a vznikne nový rovnovážný stav. Přitom proběhnou procesy nemusejí být nutně vratné. Cílem experimentu je zjistit, jak na poruchu původního rovnovážného stavu systém reaguje, jaká je jeho odezva. Konkrétně pozorujeme takto vyvolané změny jisté stavové veličiny  $A$ , tj. reakce systému na poruchu se projevuje mimo jiné jistými změnami stavové veličiny  $A$ . Předem stanovené podmínky experimentu připouštějí pouze takové poruchy, které jsou vázány podmínkou  $C = \text{konst}$ , a pouze takové odezvy, které jsou vázány podmínkou  $C = \text{konst}$ .

Zatím budeme vycházet z množiny stavových veličin  $\{U, S, V, T, P\}$ . Lze tedy uvažovat  $5 \cdot 4 \cdot 3 = 60$  experimentů uvedeného typu. Pro výsledek libovolného takového experimentu použijeme zápisu  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$ , kde  $\{A, B, C\}$  je libovolná permutace sestavená z prvků množiny  $\{U, S, V, T, P\}$ . Význam symbolu  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$  nyní upřesníme. Libovolná zde zastoupená stavová veličina má zřejmě své vyjádření v přirozených proměnných  $S$  a  $V$ . Její totální diferenciál je lineární kombinací diferenciálů  $dS$  a  $dV$ . Konkrétně lze psát

$$dU = U_S dS + U_V dV , \quad (1.9)$$

$$dT = U_{SS} dS + U_{SV} dV , \quad (1.10)$$

$$dP = -U_{SV} dS - U_{VV} dV , \quad (1.11)$$

$$dS = 1 \cdot dS + 0 \cdot dV , \quad (1.12)$$

$$dV = 0 \cdot dS + 1 \cdot dV . \quad (1.13)$$

Všechny uvedené parciální derivace jsou vyčísleny ve výchozím stavu  $\mathcal{D}_0 = [S_0; V_0]$ . Obecně řečeno, pro funkce zastoupené v symbolu  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$  lze psát

$$dA = a_1 dS + a_2 dV , \quad (1.14)$$

$$dB = b_1 dS + b_2 dV , \quad (1.15)$$

$$dC = c_1 dS + c_2 dV . \quad (1.16)$$

Zde  $a_i$ ,  $b_i$  a  $c_i$ ,  $i = 1, 2$  jsou jistá čísla určená parciálními derivacemi vnitřní energie ve výchozím stavu  $\mathcal{D}_0 = [S_0; V_0]$ , nebo hodnoty 0, 1.

Uvažujme nyní výše popsany termodynamický experiment. Změna stavu bude vázána podmínkou  $C(S, V) = C_0 = \text{konst}$ , kde  $C_0 = C(S_0, V_0)$ . Při přechodu z daného výchozího stavu  $\mathcal{D}_0 = [S_0; V_0]$  do koncového stavu  $\mathcal{D}_1 = [S_0 + dS; V_0 + dV]$  již oba přírůstky přirozených proměnných nemohou být nezávislé. Skutečně, z výchozího stavu se musíme pohybovat po křivce  $C(S, V) = C_0$ . V případě infinitezimální změny stavu se musíme pohybovat po tečně k této křivce, sestrojené

v rovině  $(S, V)$  a vedené bodem  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$ . Tím vzniká lineární vazba mezi diferenciály dosud nezávisle proměnných. Přesněji řečeno, koncový stav musí být  $\mathcal{D}_1 = [S_0 + (dS)_C, V_0 + (dV)_C]$ , kde mezi  $(dS)_C$  a  $(dV)_C$  platí přímá úměra. Koefficient úměry získáme z požadavku vymizení diferenciálu  $dC$  v Rov. (1.16): musí platit  $c_1(dS)_C = -c_2(dV)_C$ . Zde spodní index upozorňuje na skutečnost, že jsme již vzali v úvahu vazbu mezi diferenciály generovanou požadavkem  $dC = 0$ . Jinými slovy, jen jeden z diferenciálů  $(dS)_C$ ,  $(dV)_C$  je nadále nezávislý.

Lineární vazbu mezi diferenciály  $(dS)_C$  a  $(dV)_C$  nyní uplatníme ve výrazech pro diferenciály stavových veličin  $A$  a  $B$ . Jestliže ji již vezmeme v úvahu, budeme psát místo  $dA$  a  $dB$  symboly  $(dA)_C$  a  $(dB)_C$ . Platí tedy

$$(dA)_C = a_1(dS)_C + a_2(dV)_C, \quad (1.17)$$

$$(dB)_C = b_1(dS)_C + b_2(dV)_C, \quad (1.18)$$

kde přírůstky přirozených proměnných jsou vázány vztahem  $c_1(dS)_C = -c_2(dV)_C$ . Podíl uvedených přírůstků veličin  $A$  a  $B$  při infinitezimální *vázané* změně stavu  $\mathcal{D}_0 \rightarrow \mathcal{D}_1$  je reprezentován jediným symbolem

$$\begin{aligned} \left. \left( \frac{dA}{dB} \right)_C \right|_{\mathcal{D}=\mathcal{D}_0} &= \lim_{(dS)_C \rightarrow 0, (dV)_C \rightarrow 0} \frac{A(S_0 + (dS)_C, V_0 + (dV)_C) - A(S_0, V_0)}{B(S_0 + (dS)_C, V_0 + (dV)_C) - B(S_0, V_0)} = \\ &= \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{b_1 c_2 - b_2 c_1}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Limitní proces je proveden za dodatečné podmínky  $c_1(dS)_C = -c_2(dV)_C$ . Výsledné číslo budeme nazývat **úplnou (totální) derivací** stavové funkce  $A$  podle proměnné  $B$  ve stavu  $\mathcal{D}_0$  při konstantní stavové veličině  $C$ .

Vyjádřením dané totální derivace v  $U$ -formulaci rozumíme vyjádření její hodnoty pomocí parciálních derivací vnitřní energie v bodě  $[S_0; V_0]$ . Procvičíme nyní metodiku výpočtu úplných derivací v  $U$ -formulaci na několika konkrétních příkladech.

### PŘÍKLAD 1.2

Vyjádřete úplnou derivaci  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_U$  v  $U$ -formulaci.

**ŘEŠENÍ:** Konečným cílem je explicitní vyjádření dané derivace pomocí funkce  $U(S, V)$  a jejich parciálních derivací. Přesněji řečeno, hledáme vyjádření typu  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_U = \Phi(U_S, U_V, U_{SS}, U_{SV}, U_{VV})$ , kde  $\Phi$  je známá funkce pěti proměnných.

**Krok 1:** Pro všechny tři zúčastněné stavové funkce  $P$ ,  $T$ , a  $U$  předpokládáme jejich závislost na proměnných  $S$  a  $V$ . Začneme vyjádřením totálního diferenciálu všech tří funkcí. Koefficienty u diferenciálů nezávisle proměnných  $S$  a  $V$  budou nutně první a druhé parciální derivace vnitřní energie. Skutečně, tlak  $P = -U_V$  je již sám o sobě roven (až na znamení) první parciální derivaci vnitřní energie. Jeho totální diferenciál bude mít tedy před  $dS$  koeficient  $-U_{SV}$  a před  $dV$  koeficient  $-U_{VV}$ . Podobně absolutní teplota je již sama o sobě parciální derivací:  $T = U_S$ . Její úplný diferenciál je tedy nutně sestaven z druhých parciálních derivací vnitřní energie. Konečně úplný diferenciál vnitřní energie  $U$  je ovšem sestaven z prvních parciálních derivací  $U_S$  a  $U_V$ . Rovnice pro tři úplné diferenciály zúčastněných funkcí napíšeme pod sebe. Celkově máme

$$dP = -U_{SV} dS - U_{VV} dV, \quad (1.20)$$

$$dT = U_{SS} dS + U_{SV} dV, \quad (1.21)$$

$$dU = U_S dS + U_V dV. \quad (1.22)$$



**Krok 2:** Nyní vezmeme v úvahu podmínku  $U = \text{konst} = U(S_0, V_0)$ , kde  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$  je stav, ve kterém hledáme uvažovanou úplnou derivaci. V půdorysně vzniká křivka implicitně určená rovnicí  $U(S, T) = U(S_0, T_0)$ . Vzniká tedy vazba mezi diferenciály  $dS$  a  $dV$ , které byly dosud nezávislé. K bodu  $[S_0, V_0]$  se již nemůžeme blížit z libovolného směru. Formálně vyjádříme vzniklou vazbu takto. Všechny diferenciály v soustavě rovnic vezmeme při konstantním  $U$  (tj. uzavřeme je do závorek a dopíšeme k závorkám spodní index  $U$ ). Navíc položíme  $(dU)_U = 0$ . Celkově tak výše uvedená soustava tří rovnic přejde do tvaru

$$(dP)_U = -U_{SV}(dS)_U - U_{VV}(dV)_U, \quad (1.23)$$

$$(dT)_U = U_{SS}(dS)_U + U_{SV}(dV)_U, \quad (1.24)$$

$$0 = (dU)_U = U_S(dS)_U + U_V(dV)_U. \quad (1.25)$$

**Krok 3:** Rov. (1.25) představuje zmiňovaný vztah mezi diferenciály. Lze tedy vyloučit  $(dS)_U$  ve prospěch  $(dV)_U$  nebo naopak. Zvolíme první možnost, to jest

$$(dS)_U = -\frac{U_V}{U_S}(dV)_U, \quad (1.26)$$

a výsledek dosadíme do zbývajících dvou rovnic, tj. do Rov. (1.23) a do Rov. (1.24). Obě tyto poslední rovnice tak získávají tvar

$$(dP)_U = \left[ U_{SV} \frac{U_V}{U_S} - U_{VV} \right] (dV)_U, \quad (1.27)$$

$$(dT)_U = \left[ -U_{SS} \frac{U_V}{U_S} + U_{SV} \right] (dV)_U. \quad (1.28)$$

**Krok 4:** Nakonec sestavíme podíl pravých stran posledních dvou rovnic. Jde o podíl lineárních částí přírůstků dvou stavových veličin (v daném případě tlak  $P$  a teplota  $T$ ), jestliže se stav termodynamického systému infinitesimalně změnil z výchozího stavu  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$  na koncový stav  $\mathcal{S}_1 = [S_0 + (dS)_U, V_0 + (dV)_U]$ . Přitom přírůstky  $(dS)_U$  a  $(dV)_U$  byly přímo úměrné, koeficient úměry je  $-\frac{U_V}{U_S}$ . Podíl přírůstků  $(dP)_U$  a  $(dT)_U$  představuje hledanou úplnou derivaci:

$$\frac{(dP)_U}{(dT)_U} = \left( \frac{dP}{dT} \right)_U = \frac{U_{SV}U_V - U_{VV}U_S}{U_{SV}U_S - U_{SS}U_V}, \quad (1.29)$$

kde všechny parciální derivace vnitřní energie  $U$  jsou vypočteny v bodě  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$ .



## PŘÍKLAD 1.3

Vyjádřete úplnou derivaci  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$  v  $U$ -formulaci.

**ŘEŠENÍ:** Zde studujeme změnu tlaku s teplotou v průběhu izochorického procesu. Například u plynů uvažujeme následující experiment. Plyn se nachází ve válci se znehybněným pístem. Plyn ohříváme (zvyšujeme jeho teplotu) a současně sledujeme nárůst tlaku. Očekáváme tedy, že uvedená úplná derivace bude nezáporná.

**Krok 1:** Pro všechny tři zúčastněné stavové veličiny  $P$ ,  $T$ , a  $V$  předpokládáme jejich závislost na proměnných  $S$  a  $V$ . Protože  $P = -U_V$  a  $T = U_S$  budou mít úplné diferenciály zúčastněných veličin tvar

$$dP = -U_{SV} dS - U_{VV} dV, \quad (1.30)$$

$$dT = U_{SS} dS + U_{SV} dV, \quad (1.31)$$

$$dV = 0 \cdot dS + 1 \cdot dV. \quad (1.32)$$

**Krok 2:** Podmínka  $V = \text{konst} = V_0$  znamená

$$(dP)_V = -U_{SV}(dS)_V - U_{VV}(dV)_V, \quad (1.33)$$

$$(dT)_V = U_{SS}(dS)_V + U_{SV}(dV)_V, \quad (1.34)$$

$$0 = (dV)_V = 0 \cdot (dS)_V + 1 \cdot (dV)_V. \quad (1.35)$$

**Krok 3:** Rov. (1.35) dává  $(dV)_V = 0$ . Tuto podmínku ihned uplatníme v rovnicích (1.33) a (1.34):

$$(dP)_V = -U_{SV}(dS)_V, \quad (1.36)$$

$$(dT)_V = U_{SS}(dS)_V. \quad (1.37)$$

**Krok 4:** Sestavíme podíl pravých stran posledních dvou rovnic.

$$\frac{(dP)_V}{(dT)_V} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V = -\frac{U_{SV}}{U_{SS}}. \quad (1.38)$$

Ve studované úplné derivaci se vyskytují pouze druhé parciální derivace vnitřní energie (první parciální derivace se mohou v určité úplné derivaci objevit tehdy a jen tehdy, jestliže některý ze symbolů  $A$ ,  $B$ , a  $C$  ve výrazu  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$  reprezentuje vnitřní energii  $U$ ). Vraťme se však k fyzikální interpretaci studované úplné derivace. Jak uvidíme později, má-li být stav  $\mathcal{D}_0 = [S_0, V_0]$  stabilní, musí být plocha  $U(S, V)$  konvexní v proměnné  $S$ . Předpokládejme tedy  $U_{SS} > 0$ . To tedy znamená, že kladná hodnota našeho výsledku implikuje  $U_{SV} < 0$ . Protože  $U_S = T$ , dostáváme závěr: při vratné adiabatické expanzi se plyn ochlazuje.



## PŘÍKLAD 1.4

Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T$  v  $U$ -formulaci.

**ŘEŠENÍ:**

**Krok 1:** Studujeme vlastně změny vnitřní energie při izotermické expanzi, nebo kompresi. Pro

všechny tři zúčastněné stavové funkce  $U$ ,  $V$ , a  $T$  předpokládáme jejich závislost na proměnných  $S$  a  $V$ . Protože  $T = U_S$  budou mít úplné diferenciály zúčastněných funkcí tvar

$$dU = U_S dS + U_V dV, \quad (1.39)$$

$$dV = 0 \cdot dS + 1 \cdot dV, \quad (1.40)$$

$$dT = U_{SS} dS + U_{SV} dV. \quad (1.41)$$

Krok 2: Podmínka  $T(S, V) = T(S_0, V_0) = \text{konst}$  znamená

$$(dU)_T = U_S (dS)_T + U_V (dV)_T, \quad (1.42)$$

$$(dV)_T = 0 \cdot (dS)_T + 1 \cdot (dV)_T, \quad (1.43)$$

$$0 = (dT)_T = U_{SS} (dS)_T + U_{SV} (dV)_T. \quad (1.44)$$

Krok 3: Rov. (1.44) dává  $(dS)_T = -\frac{U_{SV}}{U_{SS}} (dV)_T$ . Máme tedy možnost vyloučit  $(dS)_T$  z Rov. (1.42). Pravé strany obou rovnic (1.42), (1.43) tak budou úměrné přírůstku  $(dV)_T$ :

$$(dU)_T = \left[ -\frac{U_{SV}}{U_{SS}} U_S + U_V \right] (dV)_T, \quad (1.45)$$

$$(dV)_T = (dV)_T. \quad (1.46)$$

Krok 4: Přírůstek  $(dV)_T$  se již mění nezávisle. Sestavíme podíl pravých stran posledních dvou rovnic a uvedený přírůstek zkrátíme. Výsledkem je

$$\frac{(dU)_T}{(dV)_T} = \left( \frac{dU}{dV} \right)_T = U_V - \frac{U_S U_{SV}}{U_{SS}}. \quad \boxed{\checkmark} \quad (1.47)$$

Nyní jsme již získali určitou zkušenost s výpočtem úplných derivací. Současně se objevují některé obecné závěry. Jestliže je v hledané totální derivaci  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$  jedna z veličin  $A$ ,  $B$ ,  $C$  vnitřní energie, objeví se ve výsledném výrazu první parciální derivace  $U_S$  a  $U_V$ . Jestliže v hledané totální derivaci  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$  nepředstavuje žádná z veličin  $A$ ,  $B$ , a  $C$  vnitřní energii, mohou se ve výsledku vyskytovat pouze druhé parciální derivace  $U_{SS}$ ,  $U_{SV}$ , a  $U_{VV}$ . Jestliže je trojice veličin  $A$ ,  $B$ ,  $C$  tvořena vnitřní energií a přirozenými proměnnými  $S$  a  $V$ , vystupují ve výsledku právě jen první parciální derivace  $U_S$  a  $U_V$ . Další poznatek: ve výsledku se nemůže objevit explicitní závislost na přirozených proměnných. Konečně výpočet úplné derivace  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$  se výrazně zjednoduší, jestliže stavová veličina  $B$  (nebo stavová veličina  $C$ ) představuje některou z přirozených proměnných. Představuje-li symbol  $B$  entropii  $S$  a současně symbol  $C$  objem  $V$  (nebo naopak), je výpočet úplné derivace triviální. Například  $\left( \frac{dU}{dV} \right)_S = U_V$ . V tomto případě se úplné derivace redukuje na obvyklé parciální derivace.

### 1.3 Termodynamické koeficienty

Uvažme nyní speciální třídu úplných derivací typu  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$ , kde  $\{A, B, C\}$  je libovolná permutace, sestavená z prvků množiny  $\{S, V, T, P\}$ . Jinak řečeno, žádný ze symbolů

veličin  $A$ ,  $B$ , a  $C$  *nepředstavuje* vnitřní energii  $U$ . Tyto derivace budeme nazývat **termodynamickými koeficienty**. Máme tedy 24 termodynamických koeficientů. Protože však z definice úplné derivace okamžitě vidíme, že platí  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C \cdot \left(\frac{dB}{dA}\right)_C = 1$ , můžeme se omezit na 12 koeficientů. Konkrétně se zaměříme na úplné derivace, uvedené v TAB. 1.3. Naším prvním úkolem bude vyjádření termodynamických koeficientů v  $U$ -formulaci. Jak již víme, po formální stránce má uvedená třída úplných

$\left(\frac{dV}{dP}\right)_T$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$	$\left(\frac{dT}{dV}\right)_P$
$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V$	$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S$	$\left(\frac{dV}{dS}\right)_T$
$\left(\frac{dS}{dT}\right)_P$	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S$	$\left(\frac{dP}{dS}\right)_T$
$\left(\frac{dV}{dP}\right)_S$	$\left(\frac{dP}{dS}\right)_V$	$\left(\frac{dS}{dV}\right)_P$

Tabulka 1.3: Termodynamické koeficienty jsou úplné derivace  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$ , kde  $\{A, B, C\}$  je libovolná permutace prvků množiny  $\{S, V, T, P\}$ . V prvním řádku chybí mezi povolenými stavovými veličinami entropie  $S$ , ve druhém řádku chybí tlak  $P$ , ve třetím objem  $V$ , a ve čtvrtém absolutní teplota  $T$ . Pro daný řádek jsou koeficienty ve druhém sloupci tvořeny cyklickou permutací tří stavových veličin v prvním sloupci. Podobně pro vztah koeficientů ve druhém a ve třetím sloupci.

derivací následující vlastnost. Při vyjádření libovolného termodynamického koeficientu v  $U$ -formulaci vystupují ve výsledku právě jen druhé parciální derivace vnitřní energie podle jejich přirozených proměnných, to jest právě jen veličiny  $U_{SS}$ ,  $U_{SV}$ , a  $U_{VV}$ . O tom nás přesvědčí explicitní výpočty, provedené postupem z předešlého odstavce. Výsledky uvádí TAB. 1.4. Protože pro obecnou mistrovskou funkci  $U(S, V)$  jsou tři možné druhé parciální derivace obecně nezávislé, mohou být nezávislými nejvýše tři termodynamické koeficienty.

Z dvanácti termodynamických koeficientů jsou nejvýše tři nezávislé.

Stejný závěr platí i v jiných formulacích, tj. v  $F$ -formulaci,  $H$ -formulaci, a v  $G$ -formulaci. O tom bude pojednáno níže.

V principu by tedy bylo možné zvolit za výchozí veličiny přímo tři druhé parciální derivace  $U_{SS}$ ,  $U_{SV}$ , a  $U_{VV}$ . Z důvodu snazší interpretace typických experimentů se však vžil poněkud odlišný postup. Následující TAB. 1.5 uvádí definici modifikovaných termodynamických koeficientů, tj. veličin, které odráží standardní experimentální podmínky při měření vlastností termodynamických systémů. Číselné hod-

$\left(\frac{dV}{dP}\right)_T = -\frac{U_{SS}}{U_{SS}U_{VV}-U_{SV}^2}$	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = -\frac{U_{SV}}{U_{SS}}$	$\left(\frac{dT}{dV}\right)_P = -\frac{U_{SS}U_{VV}-U_{SV}^2}{U_{SV}}$
$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{1}{U_{SS}}$	$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = U_{SV}$	$\left(\frac{dV}{dS}\right)_T = -\frac{U_{SS}}{U_{SV}}$
$\left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \frac{U_{VV}}{U_{SS}U_{VV}-U_{SV}^2}$	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S = -\frac{U_{SV}}{U_{VV}}$	$\left(\frac{dP}{dS}\right)_T = \frac{U_{SS}U_{VV}-U_{SV}^2}{U_{SV}}$
$\left(\frac{dV}{dP}\right)_S = -\frac{1}{U_{VV}}$	$\left(\frac{dP}{dS}\right)_V = -U_{SV}$	$\left(\frac{dS}{dV}\right)_P = -\frac{U_{VV}}{U_{SV}}$

Tabulka 1.4: Vyjádření termodynamických koeficientů v  $U$ -formulaci. Pravé strany rovnic v jednotlivých buňkách tabulky závisí právě jen na druhých parciálních derivacích vnitřní energie. Pouze tři termodynamické koeficienty jsou nezávislé. Všimněte si například, že součin pravých stran rovnic v každém řádku tabulky je roven minus jedné.

noty těchto veličin lze nalézt ve speciálních tabulkách.

Každá z experimentálně důležitých veličin v TAB. 1.5 má opět své vyjádření v  $U$ -formulaci. Nyní však již ve výsledku mohou kromě druhých parciálních derivací  $U_{SS}$ ,  $U_{SV}$ , a  $U_{VV}$  vystupovat také první parciální derivace  $U_S$ , a  $U_V$  (jestliže vystupuje v definici příslušné veličiny teplota nebo tlak). V případě objemových roztažností a stlačitelností vystupuje ve výsledku sama přirozená proměnná  $V$ . V každém případě, pokud známe mistrovskou funkci  $U(S, V)$ , všechny veličiny v TAB. 1.5 jsou známými funkcemi přirozených proměnných  $S$  a  $V$ .

Nazíráno z hlediska experimentů, snadno měřitelnými veličinami jsou izotermický součinitel stlačitelnosti  $\kappa_T$  (nazývaný někdy také izotermická kompresibilita), izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti  $\alpha_P$ , a tepelná kapacita při konstantním tlaku  $C_P$ . Na základě existující konvence zvolme právě tyto tři veličiny jako výchozí. Upustíme-li na chvíli od pravidel  $U$ -formulace, můžeme vyjádřit všechny termodynamické koeficienty v TAB. 1.3 pomocí tří zvolených veličin  $\kappa_T$ ,  $\alpha_P$ , a  $C_P$ . Kromě nich nyní ve výsledku připustíme výskyt snadno měřitelných stavových veličin  $T$ ,  $P$ , a  $V$ . Výsledné vyjádření termodynamických koeficientů nazveme jejich **experimentálním vyjádřením**. Podobným způsobem, tj. pomocí snadno měřitelných veličin, lze vyjádřit všechny zbývající veličiny v TAB. 1.5.

## 1.4 Termodynamické identity

V odstavci 1.1 jsme tvrdili, že znalost *funkcionální formy*  $U(S, V)$  představuje úplnou informaci o termodynamickém systému. Libovolný vztah mezi stavovými veličinami jsme interpretovali jako výrok o mistrovské funkci. Ještě jinak řečeno, každá informace o *daném* termodynamickém systému představuje jistou podmínku pro *jeho* mistrovskou funkci  $U(S, V)$ . Na druhé straně Termodynamické Věty platí

Experiment	Definice	Název
Relativní přírůstek objemu při jednotkovém zvýšení teploty za stálého tlaku	$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P$	Izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti
Relativní přírůstek objemu při jednotkovém zvýšení teploty a při adiabatické izolaci	$\alpha_S = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_S$	Izentropický teplotní součinitel objemové roztažnosti
Relativní zvýšení tlaku při jednotkovém zvýšení teploty za stálého objemu	$\beta_V = \frac{1}{P} \left( \frac{dP}{dT} \right)_V$	Izochorický teplotní součinitel rozpínavosti
Relativní zvýšení tlaku při jednotkovém zvýšení teploty a při adiabatické izolaci	$\beta_S = \frac{1}{P} \left( \frac{dP}{dT} \right)_S$	Izentropický teplotní součinitel rozpínavosti
Relativní snížení objemu při jednotkovém zvýšení tlaku za stálé teploty	$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T$	Izotermický součinitel stlačitelnosti
Relativní snížení objemu při jednotkovém zvýšení tlaku a při adiabatické izolaci	$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_S$	Izentropický součinitel stlačitelnosti
Teplo potřebné k zvýšení teploty systému o jeden stupeň Kelvina za stálého objemu	$C_V = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_V$	Tepelná kapacita při konstantním objemu
Teplo potřebné k zvýšení teploty systému o jeden stupeň Kelvina za stálého tlaku	$C_P = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_P$	Tepelná kapacita při konstantním tlaku
Teplo potřebné k jednotkovému zvýšení tlaku za stálé teploty	$l_T = T \left( \frac{dS}{dP} \right)_T$	Latentní teplo vztažené na jednotkové zvýšení tlaku
Teplo potřebné k jednotkovému zvýšení tlaku za stálého objemu	$l_V = T \left( \frac{dS}{dP} \right)_V$	Teplo vztažené na jednotkové izochorické zvýšení tlaku

Tabulka 1.5: V prvním sloupci je heslovitý popis experimentu. V druhém sloupci je definice modifikovaných termodynamických koeficientů, které kvantitativně popisují příslušné experimenty z prvního sloupce. Ve třetím sloupci je název veličin definovaných v druhém sloupci.

pro *libovolný* termodynamický systém a ve svých důsledcích implikují určité univerzální vlastnosti mistrovské funkce.

Informace o makroskopických systémech získáváme v průběhu experimentů. Jak již víme, konkrétní způsob provedení experimentu indikuje přirozeným způsobem určitou úplnou derivaci  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$ . Informace tedy spočívá v měření číselných hodnot úplných derivací  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$ , alespoň v jistém oboru stavů  $\mathcal{D}$ . Předpokládejme, že někdo studoval vlastnosti *určitého* termodynamického systému. Provedl dva různé experimenty spočívající v měření dvou různých totálních derivací  $\left( \frac{dA}{dB} \right)_C$  a  $\left( \frac{dX}{dY} \right)_Z$ . Bylo zjištěno, že výsledky obou experimentů jsou v jistém vztahu. Jinými slovy, je navržena závislost

$$\left( \frac{dA}{dB} \right)_C = \Psi \left[ \left( \frac{dX}{dY} \right)_Z \right], \quad (1.48)$$

kde  $\Psi$  je daná funkce jedné proměnné. Co k tomu může říci teorie?

Začneme vyjádřením obou totálních derivací v  $U$ -formulaci. V dalším kroku „do-

sadíme“ jejich vyjádření pomocí parciálních derivací  $U_S$ ,  $U_V$ ,  $U_{SS}$ ,  $U_{SV}$ , a  $U_{VV}$  do testovaného vztahu. Nyní vznikají tři možnosti.

1. Po dosazení je pravá strana identicky rovna straně levé, tj. vznikne matematická identita. V tomto případě je testovaná relace mezi danými dvěma totálními derivacemi univerzálně platná, tj. musí být splněna pro *všechny* termodynamické systémy. Říkáme, že vztah (1.48) představuje **termodynamickou identitu**. Je to důsledek teoretické konstrukce, založené na ROV. 1.1, a tedy na platnosti První a Druhé Věty Termodynamiky. Jinými slovy (negace implikace), nesplnění uvažované termodynamické identity pro jistý termodynamický systém implikuje neplatnost Termodynamických Vět. Současně získáváme praktický důsledek, platný pro libovolný termodynamický systém. Skutečně, při znalosti informace obsažené v úplné derivaci  $\left(\frac{dX}{dY}\right)_Z$  neposkytuje již měření úplné derivace  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$  nic nového. Její hodnota  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$  je již pro libovolný systém určena termodynamickou identitou (1.48).
2. Po dosazení vznikne parciální diferenciální rovnice pro funkci  $U(S, V)$ . V tomto případě je pozorovaná závislost (1.48) výrokem o mistrovské funkci  $U(S, V)$  platným právě jen pro studovaný termodynamický systém. Vznikající diferenciální rovnici můžeme řešit, nelze z ní však dostat úplnou explicitní závislost vnitřní energie na obou přirozených proměnných.
3. Po dosazení vznikne výrok, který je z matematického hlediska zjevně neplatný. V tomto případě je navrhovaná závislost (1.48) jednoduše omylem. Její neplatnost je opět univerzální: neplatí pro *žádný* termodynamický systém.

Následující příklady ukazují užitečnost právě popsaného způsobu uvažování.

### PŘÍKLAD 1.5

Uvažme relaci

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_P = T \left(\frac{dP}{dT}\right)_S - P. \quad (1.49)$$

Dokažte, že se jedná o termodynamickou identitu. Důkaz proved'te v  $U$ -formulaci.

ŘEŠENÍ: Strategie řešení: obě totální derivace vyjádříme v jedné a téže formulaci, tj. pomocí parciálních derivací jistého termodynamického potenciálu. V téže formulaci vyjádříme i ostatní veličiny v dokazované identitě, tj. tlak a absolutní teplotu. Když bude vše vyjádřeno “jedním jazykem”, dostaneme algebraickou rovnici mezi veličinami  $U_S$ ,  $U_V$ ,  $U_{SS}$ ,  $U_{SV}$ , a  $U_{VV}$ , která bude (snad) platná. Navíc druhá věta ze zadání příkladu nás vybízí, abychom jako společný “jazyk” zvolili  $U$ -formulaci.

Krok 1: Uvažme totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dV}\right)_P$ . Postupem, který byl popsán v ODS. 1.2, dostaneme v  $U$ -formulaci

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_P = U_V - U_S \frac{U_{VV}}{U_{SV}}. \quad (1.50)$$

Krok 2: Uvažme totální derivaci  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_S$ . Postupem z ODS. 1.1 dostaneme v  $U$ -formulaci

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_S = -\frac{U_{VV}}{U_{SV}}. \quad (1.51)$$

Krok 3: V dokazované identitě (1.49) uplatníme na pravé straně vyjádření z ROV.(1.51). Na pravé straně dále položíme  $T = U_S$ ,  $P = -U_V$ . Na levé straně dosadíme vyjádření úplné derivace z ROV.(1.50). ROV.(1.49) získá tvar

$$U_V - U_S \frac{U_{VV}}{U_{SV}} = -U_S \frac{U_{VV}}{U_{SV}} - (-U_V) . \quad (1.52)$$

Levá strana je na první pohled identicky rovna straně pravé. Vztah (1.49) je univerzálně platná termodynamická identita.



Dosud uvažované identity svazovaly *dvě* úplné derivace. Pokud se v dokazované identitě setkáme s více než dvěma derivacemi, postup je naprosto stejný. Často v dokazované identitě nevystupují přímo úplné derivace, ale z nich odvozené veličiny. Setkáme se například s veličinami z TAB. 1.5. Ani tato skutečnost nic nemění na našem postupu. Prvním krokem je vždy vyjádření všech veličin v  $U$ -formulaci.

### PŘÍKLAD 1.6

Dokažte termodynamickou identitu

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_P} , \quad (1.53)$$

kde  $\kappa_S$  ( $\kappa_T$ ) je izentropický (izotermický) součinitel stlačitelnosti a  $C_V$  ( $C_P$ ) je tepelná kapacita při konstantním objemu (tlaku). Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

ŘEŠENÍ: TAB. 1.5 uvádí vyjádření obou tepelných kapacit a obou součinitelů stlačitelnosti pomocí jistých úplných derivací. Začneme vyjádřením těchto derivací v  $U$ -reprezentaci, tj. aplikujeme ve všech čtyřech případech metodu z Ods. 1.2. Postupně tak dostaneme

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{1}{U_{VV}} , \quad (1.54)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{U_{SS}}{U_{SV}^2 - U_{SS}U_{VV}} , \quad (1.55)$$

$$C_V = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_V = \frac{U_S}{U_{SS}} , \quad (1.56)$$

$$C_P = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_P = -\frac{U_S U_{VV}}{U_{SV}^2 - U_{SS}U_{VV}} . \quad (1.57)$$

Nyní je již vše „přeloženo do jednoho jazyka“, tj. vše potřebné je vyjádřeno v  $U$ -formulaci. Zbývá uplatnit toto jednotné vyjádření v dokazované identitě. Po dosazení má pravá a levá strana ROV.(1.53) tvar

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = -\frac{U_{SV}^2 - U_{SS}U_{VV}}{U_{SS}U_{VV}} , \quad (1.58)$$

$$\frac{C_V}{C_P} = -\frac{U_{SV}^2 - U_{SS}U_{VV}}{U_{SS}U_{VV}} . \quad (1.59)$$

Levá strana ROV. 1.53 je tedy identicky rovna straně pravé. Vztah (1.53) tedy skutečně představuje termodynamickou identitu.



Podobným způsobem lze termodynamické identity dokázat i v jiných formulacích. Výběr formulace závisí na nás. Je ovšem pravdou, že při volbě nevhodné formulace mohou být algebraické úpravy o něco komplikovanější. Ideální formulace je ta, ve které má většina zúčastněných úplných derivací jednoduché vyjádření pomocí druhých parciálních derivací zvoleného potenciálu.



## 1.5 Volná energie a $F$ -formulace

Kombinace  $U - TS$  je nepochybně stavovou funkcí. Je totiž sestavena ze stavových funkcí a tedy její *číslná* hodnota je určena stavem termodynamického systému. Ukazuje se, že v průběhu vratných izotermických dějů hraje právě tato kombinace roli potenciální energie v mechanice: její úbytek nás informuje o vykonané práci. Uvedenou kombinaci budeme označovat písmenem  $F$  a nazveme ji **volná energie**. Je tedy  $F = U - TS$ .

Fyzikální význam volné energie  $F$ : v průběhu vratného izotermického děje  $\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2$  je vykonaná práce  $W_{\text{izoterm,rev}}(\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2)$  rovna úbytku volné energie  $F_1 - F_2 = F(T_1, V_1) - F(T_2, V_2)$ . V průběhu takového děje jsou všechny stavy rovnovážné a leží na jedné a téže izotermě:  $T_1 = T_2 = T_R$ . Úbytek volné energie je tedy přesněji  $F_1 - F_2 = F(T_R, V_1) - F(T_R, V_2)$ . V průběhu děje je systém v kontaktu s rezervoárem o teplotě  $T_R$  a vyměňuje si s ním teplo. Přírůstek entropie systému je určen celkovým takto (vratně) vyměněným teplem:

$$S_2 - S_1 = \int_{\mathcal{D}_1}^{\mathcal{D}_2} \frac{dQ_{\text{izoterm,rev}}}{T_R} = \frac{1}{T_R} \int_{\mathcal{D}_1}^{\mathcal{D}_2} dQ_{\text{izoterm,rev}} = \frac{Q_{\text{izoterm,rev}}(\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2)}{T_R}. \quad (1.60)$$

Přitom budeme uvedené křivkové integrály počítat obvyklým způsobem, tj. vhodnou parametrizací křivky děje a převodem na Newtonův integrál. Entropie nevzniká ani nezaniká, pouze se přesouvá z rezervoáru do systému, nebo naopak.

V průběhu obecného (vratného i nevratného) izotermického děje přechází systém opět mezi dvěma rovnovážnými stavy:  $\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2$ . Přitom si opět vyměňuje teplo s jediným rezervoárem o teplotě  $T_R$ . Počáteční a koncový rovnovážný stav leží opět na jedné a téže izotermě, tj. nutně platí  $T_1 = T_2 = T_R$ . Avšak v obecných stavech v průběhu děje systém není v rovnováze, teplota *systému* není definována, neplatí stavové rovnice, průběh děje nelze zaznamenat křivkou v rovině dvou stavových parametrů. Protože volná energie je stavová funkce, je její úbytek v průběhu tohoto obecného izotermického děje tentýž, jako u vratného izotermického děje. Skutečně, úbytek je určen právě jen počátečním a koncovým stavem a ty jsou v obou případech stejné. Avšak nyní je vykonaná práce obecně jiná, než úbytek volné energie  $F(T_R, V_1) - F(T_R, V_2)$ . Ztrácí se korespondence mezi vykonanou prací a úbytkem volné energie. Úbytek volné energie však přece jen o vykonané práci něco vypovídá. Skutečně, v důsledku Druhé Věty Termodynamiky pro nevratné procesy může být vykonaná práce *nejvýše rovna* úbytku volné energie.

V průběhu obecného (vratného i nevratného) izotermického děje představuje úbytek volné energie horní hranici pro možnou vykonanou práci:  
 $W_{\text{izot}}(\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2) \leq F(T_R, V_1) - F(T_R, V_2)$ . Hranice je dosaženo tehdy a jen tehdy, je-li izotermický děj vratný:  $W_{\text{rev,izot}}(\mathcal{D}_1 \rightarrow \mathcal{D}_2) = F(T_R, V_1) - F(T_R, V_2)$ .

V předchozích úvahách jsme stav systému specifikovali stavovými proměnnými  $T$  a  $V$ . Mohli jsme použít i jiných dvou stavových proměnných. Tak například znalost mistrovské funkce v  $U$ -formulaci, tj. znalost funkcionální závislosti  $U(S, V)$ , poskytuje okamžitě závislost  $F(S, V)$ . Skutečně, v  $U$ -formulaci je absolutní teplota  $T = U_S$  jistou funkcí proměnných  $S$  a  $V$  a pro volnou energii máme

$$F(S, V) = U - T(S, V)S = U - U_S S . \quad (1.61)$$

To není překvapivé, protože znalost mistrovské funkce  $U(S, V)$  poskytuje úplnou informaci o termodynamickém systému a tedy musí dávat i volnou energii. Avšak platí také opačná implikace? Jinými slovy, lze z funkce  $F(S, V)$  dostat funkci  $U(S, V)$  a tím i úplnou termodynamickou informaci? Odpověď je záporná. Skutečně, vztah (1.61) představuje nyní parciální diferenciální rovnici

$$U(S, V) - S \frac{\partial}{\partial S} U(S, V) = F(S, V) , \quad (1.62)$$

kde na pravé straně je známá funkce proměnných  $S$  a  $V$ .

Shrnutím předešlých úvah je závěr: přirozenými proměnnými pro volnou energii jsou teplota  $T$  a objem  $V$ . Znalost explicitní *funkcionální* závislosti volné energie na proměnných  $T$  a  $V$  pro daný termodynamický systém (jistě množství plynu, kapaliny, jistá pevná látka, polymer, termální záření, povrchová vrstva, magnetikum, dielektrikum, apod.) představuje úplnou a neredundantní termodynamickou informaci pro tento systém. Speciálně lze z funkce  $F(T, V)$  deduktivně určit modifikované termodynamické koeficienty, studované v ODS. 1.2. Dostáváme se tak přirozeně k pojmu  $F$ -formulace, ve které roli mistrovské funkce hraje funkce  $F(T, V)$ .  $F$ -formulace znamená přijetí následující úmluvy.

- Preferovanými proměnnými, ve kterých budeme vyjadřovat všechny výsledky, jsou přirozené proměnné volné energie, tedy absolutní teplota  $T$  a objem  $V$ .
- Volnou energii chápeme vždy jako funkci svých přirozených proměnných. Není tedy nutné explicitně vypisovat  $F(T, V)$ , použijeme prostě symbol  $F$ .
- Pro parciální derivace vnitřní energie podle přirozených proměnných budeme používat zápisu  $F_T$ ,  $F_V$  (první parciální derivace) a  $F_{TT}$ ,  $F_{TV} = F_{VT}$ ,  $F_{VV}$

(druhé parciální derivace). Tyto symboly tedy představují opět jisté funkce proměnných  $T$  a  $V$ . Použití zkráceného zápisu parciálních derivací pomocí spodního indexu omezíme výhradně na parciální derivace vnitřní energie podle přirozených proměnných.

- Pro všechny ostatní derivace použijeme zápisu  $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$  a budeme se snažit je vyjádřit pomocí volné energie a jejích parciálních derivací.

Výchozí relací pro  $F$ -formulaci je vztah

$$dF(T, V) = -S(T, V) dT - P(T, V) dV, \quad (1.63)$$

ze kterého ihned píšeme  $S(T, V) = -F_T$  a  $P(T, V) = -F_V$ .

## 1.6 Entalpie a $H$ -formulace

## 1.7 Gibbsův potenciál a $G$ -formulace

## 1.8 Vybrané aplikace

$U$ -formulace	$F$ -formulace	$H$ -formulace	$G$ -formulace
$U(S, V)$	$F(T, V)$	$H(S, P)$	$G(T, P)$
$dU = T dS - P dV$	$dF = -S dT - P dV$	$dH = T dS + V dP$	$dG = -S dT + V dP$
$T = U_S, P = -U_V$	$S = -F_T, P = -F_V$	$T = H_S, V = H_P$	$S = -G_T, V = G_P$
$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\left(\frac{dP}{dS}\right)_V$	$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V$	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S = \left(\frac{dV}{dS}\right)_P$	$\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$

Tabulka 1.6: Přehled formálních vlastností jednotlivých potenciálů. V druhém řádku je zapsána mistrovská funkce v dané formulaci jako funkce svých přirozených proměnných. Ve třetím řádku je úplný diferenciál pro daný potenciál. Ve čtvrtém řádku jsou výrazy pro první parciální derivace daných potenciálů. V pátém řádku jsou Maxwellovy relace.

	<i>U</i> -formulace	<i>F</i> -formulace	<i>H</i> -formulace	<i>G</i> -formulace
$U =$	$U$	$F - F_T T$	$H - H_P P$	$G - G_T T - G_P P$
$F =$	$U - U_S S$	$F$	$H - H_S S - H_P P$	$G - G_P P$
$H =$	$U - U_V V$	$F - F_T T - F_V V$	$H$	$G - G_T T$
$G =$	$U - U_S S - U_V V$	$F - F_V V$	$H - H_S S$	$G$

Tabulka 1.7: Vyjádření jednotlivých termodynamických potenciálů v jednotlivých formulacích. Jestliže například pracujeme v *G*-formulaci a potřebujeme vyjádřit úplný diferenciál entalpie postupujeme takto. Východiskem je vyjádření samotné entalpie v *G*-formulaci, tj. vztah  $H = G - G_T T$ . Takto je skutečně entalpie vyjádřena jako funkce přirozených proměnných Gibbsova potenciálu, tj. proměnných  $T$  a  $P$ . Nyní je již jednoduché sestavit parciální derivace, které potřebujeme k vyjádření úplného diferenciálu  $dH$  v *G*-formulaci. Parciální derivace  $H$  podle  $T$  bude  $G_T - G_{TT}T - G_T \cdot 1$ , tj.  $-G_{TT}T$ . Parciální derivace  $H$  podle  $P$  bude  $G_P - G_{TP}T$ . Konečně celý hledaný diferenciál bude  $dH = -G_{TT}T dT + (G_P - G_{TP}T) dP$ .

---

mmmm

## CVIČENÍ

---

mmmm

**C1:** Převeďte následující rovnici do přirozených proměnných  $S, V$ , tj. vyjádřete ji jako parciální diferenciální rovnici pro funkci  $U(S, V)$ .

$$U = -a \frac{P}{V} .$$

Zde  $a$  je daná konstanta.

**C2:** Převeďte následující rovnici do přirozených proměnných  $S, V$ , tj. vyjádřete ji jako parciální diferenciální rovnici pro funkci  $U(S, V)$ .

$$T = -b \frac{P}{V} .$$

Zde  $b$  je daná konstanta.

**C3:** Převeďte následující rovnici do přirozených proměnných  $S, V$ , tj. vyjádřete ji jako parciální diferenciální rovnici pro funkci  $U(S, V)$ .

$$PV = RT .$$

Zde  $R$  je daná konstanta.

**C4:** Převeďte následující rovnici do přirozených proměnných  $S, V$ , tj. vyjádřete ji jako parciální diferenciální rovnici pro funkci  $U(S, V)$ .

$$S = -\frac{R}{2PV^3} .$$

Zde  $R$  je daná konstanta.

**C5:** Převed'te následující rovnici do přirozených proměnných  $S$ ,  $V$ , tj. vyjádřete ji jako parciální diferenciální rovnici pro funkci  $U(S, V)$ .

$$\frac{S}{R} = AP + (Ac + 1)V .$$

Zde  $R$ ,  $A$ , a  $c$  jsou dané konstanty.

**C6:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_S$  v  $U$ -formulaci. Popište experiment, při kterém je uvedená totální derivace měřena.

**C7:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dP}{dU}\right)_T$  v  $U$ -formulaci.

**C8:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dV}{dP}\right)_S$  v  $U$ -formulaci.

**C9:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dP}\right)_S$  v  $U$ -formulaci.

**C10:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dS}{dP}\right)_T$  v  $U$ -formulaci.

**C11:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dS}{dU}\right)_V$  v  $U$ -formulaci.

**C12:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dT}{dU}\right)_V$  v  $U$ -formulaci.

**C13:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dT}{dV}\right)_U$  v  $U$ -formulaci.

**C14:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dP}{dS}\right)_V$  v  $U$ -formulaci.

**C15:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dT}\right)_P$  v  $U$ -formulaci.

**C16:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dS}\right)_P$  v  $U$ -formulaci.

**C17:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dT}{dP}\right)_S$  v  $U$ -formulaci.

**C18:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dV}{dU}\right)_S$  v  $U$ -formulaci.

**C19:** Proveďte výpočty, nutné k sestavení TAB. 1.2, tj. vyjádřete všechny termodynamické koeficienty z TAB. 1.1 v  $U$ -formulaci.

**C20:** Vyjádřete všechny veličiny uvedené v TAB. 1.3 v  $U$ -formulaci.

**C21:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_P = T \left(\frac{dP}{dT}\right)_S - P .$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C22:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_P + P \left(\frac{dT}{dP}\right)_S = T .$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C23:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{P}{T - \left(\frac{dU}{dS}\right)_T}.$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C24:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = \left(\frac{dP}{dV}\right)_S + \left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_V\right]^2 \left(\frac{dT}{dS}\right)_V.$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C25:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_U = \left(\frac{dP}{dV}\right)_S - \frac{P}{T} \left(\frac{dT}{dV}\right)_S.$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C26:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \left(\frac{dP}{dV}\right)_S \left(\frac{dS}{dT}\right)_V.$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C27:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\frac{\left(\frac{dP}{dV}\right)_T}{\left(\frac{dP}{dV}\right)_S} = 1 + \left[\left(\frac{dT}{dP}\right)_S\right]^2 \left(\frac{dS}{dT}\right)_V \left(\frac{dP}{dV}\right)_S.$$

Důkaz proveďte v  $U$ -formulaci.

**C28:** Dokažte následující geometrickou vlastnost Legendreovy transformace. Tečna ke grafu funkce  $y = f(x)$  sestavená v tečném bodě  $A = [x_0; f(x_0)]$  vytýká na ose  $y$  úsek  $f(x_0) - x_0 p(x_0)$ , kde  $p(x) = f'(x)$  je derivace funkce  $f(x)$ .

**C29:** Je dána funkce jedné proměnné  $U(S) = S^2 + 1$ . Nalezněte její Legendreovu transformaci  $F(T)$ .

**C30:** Je dána funkce jedné proměnné  $U(S) = e^{\lambda S}$ , kde  $\lambda$  je daná konstanta. Nalezněte její Legendreovu transformaci  $F(T)$ .

**C31:** Je dána funkce jedné proměnné  $U(S) = \frac{1}{m} S^m$ , kde  $m$  je dané přirozené číslo. Nalezněte její Legendreovu transformaci  $F(T)$ .

**C32:** Pro jistý termodynamický systém má vnitřní energie v přirozených proměnných tvar  $U(S, V) = V^{-a} e^{bS}$ . Zde  $a, b$  jsou známé konstanty. Nalezněte volnou energii  $F(T, V)$  tohoto termodynamického systému.

**C33:** Pro jistý termodynamický systém má vnitřní energie v přirozených proměnných tvar  $U(S, V) = ASaV^b$ . Zde  $A, a, b$  jsou dané konstanty. Nalezněte volnou energii v přirozených proměnných.

**C34:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dT}{dP}\right)_S$  v  $F$ -formulaci.

**C35:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dT}{dV}\right)_U$  v  $F$ -formulaci.

**C36:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dS}{dP}\right)_U$  v  $F$ -formulaci.

**C37:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dS}\right)_V$  v  $F$ -formulaci.

**C38:** Vyjádřete totální derivaci  $\left(\frac{dU}{dS}\right)_P$  v  $F$ -formulaci.

**C39:** Dokažte termodynamickou identitu

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_P - \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \left(\frac{dV}{dT}\right)_P .$$

Důkaz proveďte nejprve v  $F$ -formulaci a potom v  $U$ -formulaci. V které formulaci je důkaz snazší a proč? Nakonec vyjádřete dokazovanou identitu pomocí tepelných kapacit  $C_P$ ,  $C_V$  a součinitelů  $\alpha_P$ ,  $\beta_V$ .