Přednáška 2

Matematika termodynamiky

Vzhledem k tomu, že stavové funkce vyskytující se v termodynamice jsou často funkcemi dvou nebo dokonce více proměnných (viz II. postulát termodynamiky), je přirozeně jejím matematickým aparátem diferenciální počet funkcí více proměnných. Konkrétně hrají v termodynamice významnou roli parciální derivace, totální diferenciál funkcí více proměnných, otázky týkající se holonomnosti Pfaffových diferenciálních forem, klíčová věta o výpočtu křivkového integrálu II. druhu je-li integrand úplným diferenciálem nějaké funkce a hledání tzv. vázaných extrémů funkcí více proměnných. Cílem této kapitoly je stručně shrnout tyto matematické vědomosti a techniky v míře nezbytné k pochopení termodynamiky v rozsahu tohoto textu.

2.1 Funkce více proměnných

Funkcí n proměnných rozumíme předpis typu

$$\boxed{z = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)\ ,} \tag{2.1}$$

který každé množině čísel $x_1, x_2, \ldots, x_n$ z definičního oboru funkce f přiřadí právě jednu hodnotu z. Vezměme pro jednoduchost funkce pouze dvou proměnných, tedy

$$z = f(x, y)\ . \tag{2.2}$$

Jak si takovou funkci přestavit? U funkcí jediné proměnné $y = f(x)$ si každý nepochybně představí její graf načrtnoutý na listu papíru. Co však s funkcí dvou proměnných? Vezměme rovnou podlahu místnosti tvaru kvádru za rovinu $x - y$, přičemž osa x například odpovídá průsečíku stěny před námi a podlahy, osa y průsečíku stěny vpravo od nás a podlahy a osa z odpovídá průsečíku čelní a pravé stěny místnosti. Nyní kamkoli se v místnosti postavíme, odpovídá naší poloze nějaký bod se souřadnicemi $[x, y]$ na podlaze místnosti. Dosadíme–li tyto souřadnice do předpisu $z = f(x, y)$ dostame funkční hodnotu, kterou vyneseme z bodu kde stojíme vertikálně ve směru osy z. Kdybychom nyní spočetli funkční hodnoty funkce f pro velký počet uspořádaných dvojic $[x, y]$ z definičního oboru funkce a zvizualizovali je, dostali bychom obecně zvlněnou plochu, jejíž tvar by byl dán předpisem $z = f(x, y)$. Funkci dvou proměnných si tedy můžeme při troše fantazie představit jako plochu ve třídimenzionálním prostoru. Lze si tedy představit, že funkce $z = f(x, y)$ vlastně určuje výšku terénu v horách v závislosti na naší poloze. Podobně si představit funkce více proměnných tak snadné není, protože bychom k jejich vizualizaci potřebovali prostory s více než třemi dimenzemi.

2.2 Diferenciální počet funkcí více proměnných

2.2.1 Parciální derivace

Základním pojmem teorie funkcí více proměnných je parciální derivace. Parciální derivace funkce $f = f(x, y)$ podle x určuje rychlost změny funkce se změnou proměnné x, přičmž proměnnou y považujeme při derivování za konstantu. Přesná definice parciální derivace funkce podle x v bodě $A = [x_A, y_A]$ je

Jeli $f = f(x, y)$ funkcí dvou proměnných proměnných a existuje-li v bodě $[x_A, y_A]$ vlastní limita

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x_A, y_A) = \lim_{h \to 0} \frac{f(x_A + h, y_A) - f(x_A, y_A)}{h}$$

pak říkáme, že funkce $f = f(x, y)$ má v bodě $A = [x_A, y_A]$ parciální derivaci podle x.

Obdobně je definována parciální derivace podle y v daném bodě

Jeli $f = f(x, y)$ funkcí dvou proměnných proměnných a existuje-li v bodě $[x_A, y_A]$ vlastní limita

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x_A, y_A) = \lim_{h \to 0} \frac{f(x_A, y_A + h) - f(x_A, y_A)}{h}$$

pak říkáme, že funkce $f = f(x, y)$ má v bodě $A = [x_A, y_A]$ parciální derivaci podle y.

Uvedené definice lze samozřejmě snadno zobecnit na funkce více než dvou proměnných. Geometricky je hodnota parciální derivace funkce dvou proměnných třeba podle x v bodě A rovna směrnici tečny k dané funkci v daném bodě A v rovině řezu funkce plochou $x = x_A$.

V termodynamice je zvykem zdůraznit proměnné, které zůstávají během derivování konstantní tak, že je zapíšeme jako indexy za závorku v níž je symbol derivace. Je-li například $U = U(V, T)$, potom zápis

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

vyjadřuje parciální derivaci vnitřní energie U podle teploty T s tím, že se zdůrazní, že během derivování zůstává objem V konstantní.

2.2.2 Úplný diferenciál

Mějme funkci dvou proměnných $F = F(x, y)$. Hodnotu této funkce lze samozřejmě určit v každém bodě jejího definičního oboru. Předpokládejme, že jsme tak učinili v konkrétním bodě $A = [x_A, y_A]$. Nyní nás bude zajímat odhad jak moc se hodnota této funkce změní, jestliže se z tohoto bodu malinko (nicméně konečně) vzdálíme v obecném směru, takže jednotlivé souřadnice bodu A změníme o (malé) hodnoty Δx a Δy. Pro změnu funkce ΔF dostáváme

$$\begin{aligned} \Delta F &= F(x_A + \Delta x, y_A + \Delta y) - F(x_A, y_A) = \\ &= F(x_A + \Delta x, y_A + \Delta y) + F(x_A, y_A + \Delta y) - F(x_A, y_A + \Delta y) - F(x_A, y_A) = \\ &= \left[\frac{F(x_A + \Delta x, y_A + \Delta y) - F(x_A, y_A + \Delta y)}{\Delta x} \right] \Delta x + \left[\frac{F(x_A, y_A + \Delta y) - F(x_A, y_A)}{\Delta y} \right] \Delta y \, , \end{aligned} \tag{2.3}$$

kde jsme vztah ekvivalentně upravili přičtením a odečtením $F(x_A, y_A + \Delta y)$. Srovnejme nyní výrazy v hranatých závorkách s definicemi parciálních derivací podle x a y, které jsme uvedli v minulém článku. Zatímco, výraz ve druhé závorce je až na chybějící limitu identický s definicí parciální derivace podle y, výraz v první závorce se poněkud liší. Vezmeme–li však v úvahu, že podle definice parciálních derivací jdou Δx a Δy k nule dostáváme zde také parciální derivaci podle x. Vidíme tedy, že pro malé konečné změny Δx a Δy platí přibližný vztah

$$\Delta F \approx \frac{\partial F(x_A, y_A)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial F(x_A, y_A)}{\partial y} \Delta y \, . \tag{2.4}$$

Pro inifinitezimální změny $\mathrm{d}x$ a $\mathrm{d}y$ dostáváme

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right) \mathrm{d}y \, . \tag{2.5}$$

Tento výraz nazýváme *úplným diferenciálem* funkce dvou proměnných $F = F(x, y)$. Pro funkci n proměnných $F = F(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ dostaneme identicky

$$\boxed{\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right) \mathrm{d}x_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right) \mathrm{d}x_2 + \cdots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_n} \right) \mathrm{d}x_n = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) \mathrm{d}x_i \, .} \tag{2.6}$$

2.2.3 Užitečná pravidla pro výpočet parciálních derivací

Záměnnost pořadí derivací

Mějme funkci dvou proměnných $z = f(x, y)$. Pokud tato funkce má v daném bodě spojité derivace II. řádu potom platí

$$\boxed{\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \, ,} \tag{2.7}$$

což lze ve zkrácené formě zapsat jako $f_{xy} = f_{yx}$. Podobně platí pro funkce více proměnných

$$\boxed{\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}\,,} \tag{2.8}$$

tedy $f_{x_i x_j} = f_{x_j x_i}$. Při výpočtu smíšených derivací vyšších řádů tedy *nezáleží na pořadí derivování.*

Derivace inverzní funkce a pravidlo „minus jedničky"

Vezměme funkci dvou proměnných $z = z(x, y)$. Stejnou funkci můžeme (za jistých podmínek) napsat tak, že za nezávisle proměnné zvolíme například y, z a tedy stejná funkce bude dána předpisem $x = x(y, z)$ nebo x, z a funkce bude dána předpisem $y = y(x, z)$. Napišme nyní úplný diferenciál funkce $x = x(y, z)$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z \tag{2.9}$$

a nyní stejné funkce vyjádřené jako $y = y(x, z)$

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z\,. \tag{2.10}$$

Dosadíme-li rovnici (2.10) za $\mathrm{d}y$ do rovnice (2.9) dostaneme

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \mathrm{d}z\,. \tag{2.11}$$

Držíme-li nyní z konstantní, nebo-li $\mathrm{d}z = 0$, dostaneme důležitý a často používaný vztah

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}\,,} \tag{2.12}$$

který platí za přepokladu, že obě derivace existují a jsou nenulové.

Držíme-li nyní x konstantní, nebo-li $\mathrm{d}x = 0$, je závorka na pravé straně rovnice (2.11) nulová a s využitím vztahu (2.12) dostáváme další důležitý vztah

$$\boxed{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1\,,} \tag{2.13}$$

který opět platí když všechny derivace existují a jsou nenulové. Toto pravidlo budeme pracovně nazývat *pravidlem minus jedničky*.

2.3 Pfaffovy formy a jejich význam pro termodynamiku

Lineární diferenciální formy typu

$$\boxed{\delta\omega(x_1, x_2, ..., x_n) = X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2 + ... + X_n\,\mathrm{d}x_n\ ,} \tag{2.14}$$

kde koeficienty formy $X_i = X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ jsou obecně funkcemi n proměnných se nazývají *Pfaffovými formami n-tého stupně*. Pfaffovy formy lze zapsat pomocí skalárního součinu tak, že jejich koeficienty, tedy funkce $X_1, X_2, \ldots, X_n$ považujeme za složky jedné vektorové funkce

$$\boldsymbol{X} = [X_1, X_2, \ldots, X_n]\ . \tag{2.15}$$

Tato funkce jednoznačně určuje *vektorové pole*, jež přiřazuje každému bodu prostoru právě jeden vektor tohoto pole. Dále zavedeme v tomto poli vektor posunutí $\mathrm{d}\boldsymbol{x} = [\,\mathrm{d}x_1,\ \mathrm{d}x_2, \ldots,\ \mathrm{d}x_n]$. S využitím tohoto formalismu lze Pfaffovy formy psát jako skalární součin

$$\boxed{\delta\omega = \boldsymbol{X}\cdot\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\ .} \tag{2.16}$$

Pfaffovy formy jsou v termodynamice velmi běžné. Ostatně i I. termodynamický zákon

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V \tag{2.17}$$

takovou formou je. Zcela klíčové pro studium termodynamiky je jaké vlastnosti mají konkrétní Pfaffovy formy vyskytující se v termodynamice. Abychom si ujasnili jakým směrem budeme dále postupovat zformulujeme nyní čtyři klíčové otázky týkající se Pfaffových forem:

1. Je daná lineární Pfaffova forma úplným diferenciálem nějaké funkce a jak to poznáme?
2. Jestliže ne, existuje k dané formě $\delta\omega(x_1, x_2, ..., x_n)$ nějaká funkce $\mu(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, kterou nazveme *integrační faktor*, taková že vynásobíme–li formu tímto integračním faktorem stane se úplným diferenciálem nějaké funkce?
3. Jak poznáme, že pro danou Pfaffovu formu existuje integrační faktor?
4. Proč je z hlediska termodynamiky tak důležité, zda Pfaffova forma je úplným diferenciálem?

V dalším textu budeme hledat odpovědi na tyto otázky, přičemž se v většinou omezíme na formy do *třetího stupně*.

2.3.1 Pfaffovy formy a úplný diferenciál

Je-li Pfaffova forma

$$\delta\omega(x_1, x_2, ..., x_n) = X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2 + ... + X_n\,\mathrm{d}x_n \tag{2.18}$$

úplným diferenciálem musí existovat funkce $\sigma(x_1, x_2, ..., x_n)$ taková, že platí

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\sigma(x_1, x_2, ..., x_n) &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_1}\right) \mathrm{d}x_1 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2}\right) \mathrm{d}x_2 + \cdots + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_n}\right) \mathrm{d}x_n = \\ &= X_1 \,\mathrm{d}x_1 + X_2 \,\mathrm{d}x_2 + ... + X_n \,\mathrm{d}x_n \,, \end{aligned} \tag{2.19}$$

tedy pro koeficienty formy musí platit

$$X_i(x_1, x_2, ..., x_n) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i}\right) . \tag{2.20}$$

Jak poznáme, že daná Pfaffova forma je úpným diferenciálem? Z matematiky víme, že při výpočtu smíšených derivací vyšších řádů nezáleží na pořadí derivování, tedy

$$f_{xy} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = f_{yx} \,. \tag{2.21}$$

Zderivujeme–li rovnici (2.20) podle x_j, uplatněním pravidla o záměnnosti derivací dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial x_j} X_i = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} X_j \,. \tag{2.22}$$

Dostali jsme tak *podmínku nutnou a postačující* k tomu, aby byla Pfaffova forma úplným diferenciálem. Tuto podmínku lze zapsat jako

$$\boxed{\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \,,} \tag{2.23}$$

pro všechna i, j. V konkrétním případě formy se dvěma proměnnými x a y

$$\delta\omega = X(x, y)\,\mathrm{d}x + Y(x, y)\,\mathrm{d}y \tag{2.24}$$

je nutná a postačující podmínka to, aby forma byla úplným diferenciálem nějaké funkce

$$\boxed{\frac{\partial X(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial Y(x, y)}{\partial x} \,.} \tag{2.25}$$

Nyní tedy známe způsob jak zjistit zda Pfaffova forma ja či není úplným diferenciálem nějaké funkce. Jestliže forma je úplným diferenciálem nějaké funkce nazýváme ji *holonomní*.

2.3.2 Integrační faktor Pfaffových forem

Jestliže zjistíme, že daná Pfaffova forma není úplným diferenciálem nějaké funkce, může, ale nemusí existovat nenulová funkce $\mu = \mu(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, kterou když formu vynásobíme stane se úplným diferenciálem, tedy

$$\begin{aligned} \mu\,\delta\omega(x_1, x_2, ..., x_n) &= \mu X_1 \,\mathrm{d}x_1 + \mu X_2 \,\mathrm{d}x_2 + ... + \mu X_n \,\mathrm{d}x_n = \\ &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_1}\right) \mathrm{d}x_1 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2}\right) \mathrm{d}x_2 + \cdots + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_n}\right) \mathrm{d}x_n = \\ &= \mathrm{d}\sigma(x_1, x_2, ..., x_n) \,, \end{aligned} \tag{2.26}$$

kde $\sigma = \sigma(x_1, x_2, ..., x_n)$ je funkce jejímž úplným diferenciálem daná Pfaffova forma je. Funkci $\mu = \mu(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, kterou jsme formu vynásobili se nazveme *integračním faktorem* dané formy. Lze snadno dokázat (viz poznámka pod čarou), že je–li $\mu = \mu(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ integračním faktorem dané formy, pak také libovolná funkce ve tvaru $\mu' = \mu f(\sigma)$ [1] je také integračním faktorem dané formy. Najdeme-li tedy jeden integrační faktor k dané formě existuje jich nekonečně mnoho. Pokud Pfaffova forma není úplným diferenciálem, ale má integrační faktor nazýváme ji rovněž *holonomní*. Pokud forma integrační faktor nemá nazýváme ji *neholonomní*.

Položme si nyní otázku jak poznáme, že k dané formě existuje integrační faktor. Připomeňme, že se budeme zabývat pouze formami do třetího stupně. Má-li forma integrační faktor stává se po vynásobení tímto faktorem úplným diferenciálem nějaké funkce a nutně musí být splněny podmínky (2.23), které pro formu *třetího stupně* představují tyto tři rovnice

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_2}(\mu X_1) &= \frac{\partial}{\partial x_1}(\mu X_2) \, , \\ \frac{\partial}{\partial x_3}(\mu X_2) &= \frac{\partial}{\partial x_2}(\mu X_3) \, , \\ \frac{\partial}{\partial x_1}(\mu X_3) &= \frac{\partial}{\partial x_3}(\mu X_1) \, . \end{aligned} \tag{2.27}$$

Provedeme-li derivaci součinu funkcí a vynásobíme-li první rovnici funkcí X_3, druhou funkcí X_1 a třetí funkcí X_2 dostaneme

$$\begin{aligned} X_3 X_1 \frac{\partial \mu}{\partial x_2} + X_3 \mu \frac{\partial X_1}{\partial x_2} &= X_3 X_2 \frac{\partial \mu}{\partial x_1} + X_3 \mu \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \, , \\ X_1 X_2 \frac{\partial \mu}{\partial x_3} + X_1 \mu \frac{\partial X_2}{\partial x_3} &= X_1 X_3 \frac{\partial \mu}{\partial x_2} + X_1 \mu \frac{\partial X_3}{\partial x_2} \, , \\ X_2 X_3 \frac{\partial \mu}{\partial x_1} + X_2 \mu \frac{\partial X_3}{\partial x_1} &= X_2 X_1 \frac{\partial \mu}{\partial x_3} + X_2 \mu \frac{\partial X_1}{\partial x_3} \, . \end{aligned} \tag{2.28}$$

Nyní tyto rovnice sečteme, převedeme všechny členy na levou stranu a uspořádáme takto

$$\mu \left[X_1 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_2} \right) + X_2 \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_3} \right) + X_3 \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right) \right] = 0 \, , \tag{2.29}$$

přičemž integračním faktorem, jakožto nenulovou funkcí můžeme celou rovnici vydělit. Výsledný vztah lze snadno napsat pomocí vektorového formalismu jako

$$\boxed{\boldsymbol{X} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{X}) = 0 \, .} \tag{2.30}$$

Dostali jsme tak *nutnou a postačující podmínku* pro to, aby Pfaffova forma třetího stupně měla integrační faktor. Pro formy stupně $n \leq 2$ lze dokázat tvrzení (viz Příklady k procvičení na konci této kapitoly), že integrační faktor existuje vždy a všechny takové formy jsou holonomní.

[1] $\sigma = \sigma(x_1, x_2, ..., x_n)$ je funkce jejímž úplným diferenciálem se Pfaffova forma po vynásobení integračním faktorem stane. Důkaz je snadný, je–li $\delta Q/\mu_1 = \mathrm{d}\sigma_1$ potom $\delta Q/[\mu_1 \varphi(\sigma_1)] = \mathrm{d}\sigma_1/\varphi(\sigma_1) = \mathrm{d}\sigma_1{}'$, kde $\sigma_1{}' = \int \mathrm{d}\sigma_1/\varphi(\sigma_1)$, takže $\mu_1' = \mu_1 \varphi(\sigma_1)$ je také integrujícím dělitelem.

2.3.3 Geometrický význam holonomnosti a neholomnosti Pfaffových forem

Položíme-li Pfaffovu formu rovnu nule[2], tedy

$$\delta\omega(x_1, x_2, x_3) = X_1 \,\mathrm{d}x_1 + X_2 \,\mathrm{d}x_2 + X_3 \,\mathrm{d}x_3 = 0 \qquad (2.31)$$

dostaneme tzv. Pfaffovu rovnici.

Holonomní formy

Je-li daná forma holonomní je úplným diferenciálem nějaké funkce nebo k ní existuje integrační faktor. Položíme–li tuto formu rovnu nule dostaneme Pfaffovu rovnici

$$\mu(X_1 \,\mathrm{d}x_1 + X_2 \,\mathrm{d}x_2 + X_3 \,\mathrm{d}x_3) = \ \mathrm{d}\sigma(x_1, x_2, x_3) = 0 \;, \qquad (2.32)$$

jejíž integrací obdržíme množinu ploch v prostoru danou předpisem

$$\sigma(x_1, x_2, x_3) = konst \;. \qquad (2.33)$$

Dostáváme se z hlediska termodynamiky ke klíčovému závěru: integrací holonomních forem dostáváme množinu vzájemně se neprotínajících ploch určených konstantou na pravé straně (2.33). Odpovídá-li tedy Pfaffova rovnice (2.31) holonomní formě potom z libovolného bodu $A = [x_{1A}, x_{2A}, x_{3A}]$ na ploše dané rovnicí (2.33) se při dodržení Pfaffovy rovnice lze posunout pouze do jiného bodu, který však leží na stejné ploše, nikdy ne mimo tuto plochu. Všechny body ležící mimo danou plochu jsou při splnění dané Pfaffovy rovnice nedostupné z libovolného bodu ležícího na dané ploše.

Jako konkrétní příklad lze uvést holonomní formu, které odpovídá Pfaffova rovnice

$$\delta\omega(x, y, z) = x \,\mathrm{d}x + y \,\mathrm{d}y + z \,\mathrm{d}z = 0 \;. \qquad (2.34)$$

Její integrací okamžitě dostaneme funkci

$$x^2 + y^2 + z^2 = konst \;, \qquad (2.35)$$

která odpovídá množině kulových ploch v prostoru. Jakékoli posunutí z libovolného bodu konkrétní kulové plochy určené konstantou na pravé straně tedy při splnění odpovídající Pfaffovy rovnice skončí na stejné kulové ploše. Všechny body protoru mimo danou kulovou plochu jsou při splnění dané Pfaffovy formy nedostupné.

Neholonomní formy

Je-li Pfaffova forma neholonomní potom integrace Pfaffovy rovnice nevede na rovnici plochy v prostoru, ale na křivku v prostoru. V tomto případě lze křivkou vyhovující dané Pfaffově rovnici spojit libovolné

[2]Pro jednoduchost se zbýváme pouze formami do třetího stupně.

dva body v prostoru. Všechny body prostoru jsou tedy při splnění dané Pfaffovy rovnice dostupné z libovolného počátečního bodu.

Jako konkrétní příklad lze uvést neholonomní formu vedoucí na Pfaffovu rovnici

$$\delta\omega(x, y, z) = y\,\mathrm{d}x + \mathrm{d}y + \mathrm{d}z = 0\,. \tag{2.36}$$

Ukažme, že tato forma umožňuje spojit libovolné dva body v prostoru nějakou křivkou, která všude splňuje (2.36). Začněme v počátku soustavy souřadné a posuňme se nejprve v rovině $y = 0$, tedy $\mathrm{d}y = 0$. Rovnice (2.36) bude platit když $\mathrm{d}z = 0$. Postupujeme tedy ve směru osy x. Nyní se z kteréhokoli bodu na ose x budeme pohybovat v rovině $x = konst$, tedy $\mathrm{d}x = 0$. Rovnice (2.36) bude platit pokud $\mathrm{d}y + \mathrm{d}z = 0$, takže se pohybujeme v rovině $y + z = 0$. Kombinací těchto dvou posunutí dosáhneme libovolného bodu v rovině $y + z = 0$. Z jakéhokoli bodu v této rovině se však můžeme pohybovat v rovině $y = konst$, tedy $\mathrm{d}y = 0$ podél přímky splňující rovnici $\mathrm{d}z/\,\mathrm{d}x = -y = konst$ a rovnice (2.36) je opět splněna. Množina přímek protínajících rovinu $y + z = 0$ vyplňuje celý prostor, takže lze kombinacemi výše uvedených posunutích spojit libovolné dva body prostoru při současném splnění rovnice (2.36).

2.3.4 Význam pro termodynamiku

Připomeňme si II. termodynamický zákon. Ten lze vyjádřit Caratheodóryho principem':

V každém libovolném okolí libovolně daného stavu termicky homogenního systému existují stavy nedosažitelné vratnou adiabatickou cestou. (Existují adibaticky nedosažitelné stavy.)

Tento princip jinými slovy tvrdí:

1. Pfaffova rovnice odpovídající I. termodynamickému zákonu[3]

   $$đQ = \mathrm{d}U + \sum_{i=1}^{n} A_i\,\mathrm{d}a_i = 0\,, \tag{2.37}$$

   jakkoli je komplikovaná je *vždy holonomní* takže k ní existuje integrační faktor. Rozepsáním diferenciálu vnitřní energie, pro niž dle II. postulátu termodynamiky platí $U = U(a_1, \ldots, a_n, T)$, dostaneme

   $$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_j \neq a_i, T} + A_i\right] \mathrm{d}a_i = 0 \tag{2.38}$$

   tedy obecnou Pfaffovu rovnici pro vratné adiabatické děje.

2. Libovolnou vratnou adiabatickou změnou, tedy při splnění Pfaffovy rovnice (2.37) nebo ekvivalentní rovnice (2.38) se nikdy nelze dostat mimo plochu danou integrálem výše uvedených rovnic. Rovnice množiny těchto ploch - tzv. *adiabatické plochy*, je obecně dána předpisem

   $$S(a_1, \ldots, a_n, T) = konst\,. \tag{2.39}$$

[3]Pfaffova rovnice odpovídá podmínce pro adiabatičnost systému $đQ = 0$.

Pro systémy s jediným vnějším parametrem a potom integrace vede na jednoduchou rovnici

$$S(a,T) = konst\ , \tag{2.40}$$

která je rovnicí neprotínajících se křivek - tzv. *adiabat* ve 2-D prostoru.

Závěrem lze shrnou, že matematický aparát, který jsme představili v článcích týkajících se Pfaffových forem použijeme k nalezení integračního faktoru pro teplo a pro zavedení nové, důležité stavové funkce - *entropie*.

2.4 Věta o křivkovém integrálu II. druhu

Křivkové integrály II. druhu mají tvar

$$\boxed{\int_A^B \boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}\ ,} \tag{2.41}$$

kde vektorová funkce $\boldsymbol{X}$ představuje vektorové pole a $\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ posunutí v tomto poli. Rozepsáním skalárního součinu dostaneme samozřejmě v integrandu Pfaffovu formu. Pro křivkové integrály II. druhu existuje určitá třída vekrorových polí (tedy vektorových funkcí $\boldsymbol{X} = [X_1, X_2, \ldots, X_n]$) taková, že pro vektorová pole z této třídy *hodnota tohoto křivkového integrálu nezávisí na cestě*, po které se pohybujeme při přechodu soustavy ze stavu A do stavu B. Vektorová pole z této třídy nazýváme *konzervativní*. Platí následující klíčová věta:

Věta: Vektorové pole $\boldsymbol{X}$, které má spojité parciální derivace ve spojité oblasti prostoru $\mathcal{P}$ je konzervativní tehdy, a jen tehdy, platí-li kterékoli z následujících tvrzení:

1. Integrál $\int_A^B \boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}$, kde A a B leží v oblasti $\mathcal{P}$ nezávisí na cestě z bodu A do B. Proto integrál

$$\oint_C \boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0 \tag{2.42}$$

   po jakékoli uzavřené křivce C ležící v $\mathcal{P}$ je roven nule.

2. Existuje jednoznačná funkce polohy ϕ taková, že platí $\boldsymbol{X} = \nabla\phi$.

3. $\nabla \times \boldsymbol{X} = \boldsymbol{0}$.

4. Pfaffova forma $\boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}$ je *úplným diferenciálem*.

2.4.1 Význam pro termodynamiku

Význam právě formulované věty pro termodynamiku je zásadní. Pokud je nějaká Pfaffova forma, s nimiž termodynamika velmi často pracuje, úplným diferenciálem nějaké funkce, potom při výpočtu velikosti změny dané veličiny odpovídající funkci jejíž diferenciací dostaneme uvažovanou Pfaffovu formu, nebude záležet na termodynamickém ději (tedy na cestě), který změnu veličiny způsobil. V termodynamice nazýváme takovéto veličiny *stavové funkce*[3], nebo–li *termodynamické potenciály*. Jako příklady termodynamických potenciálů můžeme uvést vnitřní energii U, entropii S, volnou energii F, entalpii H a Gibbsovu volnou energii G.

Kromě stavových funkcí operujeme v termodynamice ještě s druhou třídou veličin, jejichž Pfaffovy formy *nejsou úplnými diferenciály žádné funkce*. Takovéto veličiny jsme v termice označovali jako *dějové funkce*. Na výpočet těchto funkcí při termodynamických dějích nelze aplikovat větu z předešlého článku a je tedy skutečně nutné provést integraci křivkového integrálu II. druhu po cestě, která odpovídá danému termodynamickému ději. Příkladem funkcí tohoto druhu jsou práce W a teplo Q.

2.5 Metoda Lagrangeových multiplikátorů

Nejen v termodynamice často potřebujeme, například při hledání podmínek termodynamické rovnováhy, najít tzv. *vázané exrémy funkcí více proměnných*. Jak si představit smysl této úlohy například pro funkce dvou proměnných? V předešlém výkladu jsme uvedli, že funkci dvou proměnných si lze představit jako předpis, kterým určujeme tvar hornatého terénu. Tento terén má své stacionární body, tedy lokální maxima a minima, která můžeme najít metodami matematické analýzy funkcí více proměnných. O ty nám zde však nejde. Představme si, že tímto terénem vede cesta, po které jdeme. Řekneme, že náš pohyb je *vázán* na tuto cestu. Pokud naše cesta nevede přes nejvyšší kopec, nikdy nedosáhneme absolutního maxima funkce, nicméně i na této cestě projdeme nějakým nejvyšším a nejnižším bodem. Protože tyto extrémy nejsou dané jenom tvarem terénu, ale také cestou po níž jdeme, nazýváme je vázané extrémy. Jak je najít?

Diskutujme nejprve funkce dvou proměnných. Hledáme maximum funkce $f = f(x, y)$ vázané na podmínku $g(x, y) = c$, kde c je konstanta. S využitím naší analogie popisuje funkce $f = f(x, y)$ výšku hornatého terénu nad hladinou moře a podmínka $g(x, y) = c$ je rovnicí cesty po níž jdeme. Nejpřímočařejší cestou ke zjištění vázaných extrémů by samozřejmě bylo vyjádřit z funkce $g(x, y) = c$ jako závisle proměnnou y nebo x a toto vyjádření potom dosadit za y nebo x do funkce $f = f(x, y)$. Dostali bychom tak funkci jedné proměnné jejíž extrémy bychom snadno určili známými metodami pro funkce jedné proměnné. Tento způsob by však často vedl k velmi náročným algebraickým úpravám a pro funkce více než dvou proměnných by byl zdlouhavý. Proto použijeme jednodušší metodu tzv. *Lagrangeových multiplikátorů*.

Podmínka pro stacionární body funkce f je

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\,\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\,\mathrm{d}y = 0\,. \tag{2.43}$$

Kdyby $\mathrm{d}x$ a $\mathrm{d}y$ byly navzájem nezávislé, bylo by možno podmínku zjednodušit takto

$$f_x = f_y = 0\,. \tag{2.44}$$

[3]Jejich hodnota je funkcí *stavu* v němž se soustava nachází a nesouvisí s ději, které systém do daného stavu přivedly.

V našem případě hledání vázaného extrému však nezávislé nejsou, ale vzhledem k existenci funkce $g(x, y) = c$ (která je konstantní) musí splňovat

$$\mathrm{d}g = \frac{\partial g}{\partial x}\,\mathrm{d}x + \frac{\partial g}{\partial y}\,\mathrm{d}y = 0\,. \tag{2.45}$$

Vynásobením $\mathrm{d}g$ zatím neznámým číslem λ a přičtením k $\mathrm{d}f$ dostaneme

$$\mathrm{d}(f + \lambda g) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda\frac{\partial g}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda\frac{\partial g}{\partial y}\right)\mathrm{d}y = 0\,, \tag{2.46}$$

kde λ se nazývá *Lagrangeův neurčitý multiplikátor*. V poslední rovnici jsou již $\mathrm{d}x$ a $\mathrm{d}y$ navzájem nezávislé a libovolné, takže musíme najít λ takové, aby

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda\frac{\partial g}{\partial x} &= 0\,,\\ \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda\frac{\partial g}{\partial y} &= 0\,.\end{aligned} \tag{2.47}$$

Po doplnění těchto dvou rovnic rovnicí vyjadřující vazebnou podmínku

$$g(x, y) = c \tag{2.48}$$

dostáváme soustavu tří rovnic pro tři neznámé λ, x a y, kde souřadnice x a y označují polohu stacionárního bodu.

Metodu Lagrangeových multiplikátorů lze použít k nalezení stacionárních bodů funkcí i více než dvou proměnných, na něž se vztahuje více vazebných podmínek, přičemž samozřejmě musí platit, že počet vazeb musí být menší než počet proměnných funkce jejíž extrémy hledáme. Mějme například funkci tří proměnných $f = f(x, y, z)$ a máme najít její stacionární body v místech daných vazbami $g(x, y, z) = c_1$ a $h(x, y, z) = c_2$, kde c_1 a c_2 jsou konstanty. Aplikací metody Lagrangeových multiplikátorů dostáváme

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}(f + \lambda g + \mu h) &= \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda\frac{\partial g}{\partial x} + \mu\frac{\partial h}{\partial x} = 0\,,\\ \frac{\partial}{\partial y}(f + \lambda g + \mu h) &= \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda\frac{\partial g}{\partial y} + \mu\frac{\partial h}{\partial y} = 0\,,\\ \frac{\partial}{\partial z}(f + \lambda g + \mu h) &= \frac{\partial f}{\partial z} + \lambda\frac{\partial g}{\partial z} + \mu\frac{\partial h}{\partial z} = 0\,,\end{aligned} \tag{2.49}$$

což spolu s vazebnými podmínkami

$$g(x, y, z) = c_1\,, \tag{2.50}$$

$$h(x, y, z) = c_2\,, \tag{2.51}$$

opět tvoří soustavu tentokrát 5-ti rovnic pro pět proměnných x, y, z, λ, μ. Ukažme si nyní aplikaci této metody na příkladech.

2.5.1 Příklady použití metody

Příklad: Teplota libovolného bodu v prostoru je dána funkcí $T(x, y) = 1 + xy$. Na jednotkové kružnici $x^2 + y^2 = 1$ najděte body s maximální teplotou.

Řešení: Hledáme maximum funkce $T(x,y)$, při platnosti vazební podmínky $x^2+y^2=1$. Dosazením do (2.47) dostáváme

$$\begin{aligned} y+2\lambda y &= 0\,, \\ x+2\lambda x &= 0\,, \end{aligned} \tag{2.52}$$

což spolu s vazebnou podmínkou

$$x^2+y^2=1\,, \tag{2.53}$$

tvoří soustavu tří rovnic pro tři neznámé x, y, λ. Její řešení jsou tato

$$\begin{aligned} x=y \quad &\Rightarrow \quad x=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\,, \qquad y=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\,, \\ x=-y \quad &\Rightarrow \quad x=\mp\frac{1}{\sqrt{2}}\,, \qquad y=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\,. \end{aligned}$$

Maximální teplotu na jednotkové kružnici dostaneme snadno dosazením nalezených souřadnic bodů do funkce $T(x,y)$. Maximální teplota $T_{max}=3/2$ je v bodech $x=y=\pm\frac{1}{\sqrt{2}}$.

2.6 Příklady k procvičení

1. Dokažte, že koeficienty izotermické stlačitelnosti κ a izobarické teplotní roztažnosti β jsou pro jeden mol:

   (a) Ideálního plynu rovny $\kappa = 1/P$ a $\beta = 1/T$.

   (b) Van der Waalsova plynu rovny

   $$\kappa = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3-2a(v-b)^2}\,, \qquad \beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3-2a(v-b)^2}$$

2. Dokažte, že mezi koeficienty izotermické stlačitelnosti κ, izobarické teplotní roztažnosti β a izochorické rozpínavosti γ platí jednoduchý vztah $\beta = P\gamma\kappa$.

3. Pro určitý plyn bylo experimentálně zjištěno, že jeho vnitřní energii lze aproximovat vztahem $U = aT - bP$, kde a a b jsou konstanty. Dále bylo zjištěno, že koeficienty β a γ jsou stejné jako u ideálního plynu: $\kappa = 1/P$ a $\beta = 1/T$. Určete tepelnou kapacitu tohoto plynu při konstantním objemu C_V jako funkci a, b, T a P.

   (Výsledek: $C_V = a - bP/T$.)

4. Pro plyn popsaný termickou stavovou rovnicí ve tvaru

   $$PV = RT\exp\left(-\frac{\alpha}{VRT}\right)$$

   určete koeficienty β, κ a γ.

5. Určete které z následujících Pfaffových forem jsou úplným diferenciálem, které jsou holonomní a které neholonomní:

(a) $\mathrm{d}F(x,y) = 3y\,\mathrm{d}x + x\,\mathrm{d}y$

(b) $\mathrm{d}G(x,y,z) = (x+y+z)\,\mathrm{d}x + x\,\mathrm{d}y + x\,\mathrm{d}z$

(c) $\mathrm{d}H(x,y,z) = xz(x+y+z)\,\mathrm{d}x + x^2z\,\mathrm{d}y + x^2z\,\mathrm{d}z$

(d) $\mathrm{d}K(x,y,z) = y\,\mathrm{d}x + \,\mathrm{d}y + \,\mathrm{d}z$

6. Dokažte, že teplo $đQ$ není úplným diferenciálem:

   (a) Pro jednoduchý homogenní systém popsaný termickou stavovou rovnicí typu $A = A(a,T)$.

   (b) Pro obecný systém u něhož zobecněné síly A_i dle II. postulátu termodynamiky jsou dány funkcemi $A_i = A_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$.

7. Dokažte, že Pfaffovy formy druhého stupně (dvou proměnných) jsou vždy holonomní, tedy vždy k nim existuje integrační faktor.