Kapitola 1

Termodynamické potenciály a identity

1.1 Diferenciální formy

Diferenciální forma 1. stupně je zobrazení $\omega : \mathbb{R}^n \to (\mathbb{R}^n)^*$.
Příklad: Nechť $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ je hladká funkce. Derivace f v bodě x_0 je lineární funkcionál

$$df(x_0) = \sum_i \left.\frac{\partial f}{\partial x_i}\right|_{x_0} dx_i.$$

Diferenciál funkce je tedy diferenciální forma 1. stupně. Obecně můžeme zapsat diferenciální formu ve tvaru

$$\omega(x) = \sum_i \omega_i(x) dx_i.$$

Diferenciální forma ω je **exaktní**, existuje-li funkce f, taková, že ω je její diferenciál. ω je uzavřená, platí-li

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i}.$$

Diferenciální formy můžeme integrovat po dráze. Je-li $\varphi : \langle a, b\rangle \to \mathbb{R}^n$ dráha, pak platí

$$\int_\varphi \omega = \int_a^b \omega(\varphi(t))\varphi'(t)dt.$$

Je-li ω exaktní, pak snadno zjistíme, že integrál nezávisí na trajektorii

$$\int_\varphi \omega = \int_a^b f'(\varphi(t))\varphi'(t)dt = \int_a^b (f\circ\varphi)'(t)dt = f(\varphi(b)) - f(\varphi(a)).$$

Diferenciální forma ω je konzervativní, platí-li

$$\int_{\varphi_1} \omega = \int_{\varphi_2} \omega,$$

pro všechny dráhy φ_1, φ_2 které mají společný počáteční a koncový bod. Platí následující tvrzení:

$$\omega \text{ je exaktní} \Longleftrightarrow \oint_{\varphi} \omega = 0 \Longleftrightarrow \omega \text{ je konzervativní.}$$

Příklad: První princip termodynamiky můžeme zapsat ve tvaru

$$dU = \delta Q - \delta W.$$

Diferenciály δQ a δW nejsou exaktní. Dodané teplo a vykonaná práce závisí na tom, jaký děj soustava koná. Diferenciál dU ale exaktní je, existuje tedy funkce U – vnitřní energie. Změna vnitřní energie tedy nezávisí na ději, jen na počátečním a koncovém stavu soustavy. Proto se také U říká stavová funkce.

1.2 Termodynamické potenciály

1.2.1 Vnitřní energie

Z prvního principu termodynamiky pro uzavřený systém můžeme vyjádřit diferenciál vnitřní energie ve tvaru

$$dU = TdS - PdV.$$

Pokud si soustava může vyměňovat částice s okolím, musíme vztah rozšířit o člen popisující změnu energie v závislosti na změně počtu částic

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Veličina μ se nazývá chemický potenciál. Odpovídá množství energie dodané systému, pokud do něj přidáme jednu částici adiabaticko-izochorickou cestou. Protože dU je exaktní diferenciál, existuje vnitřní energie U jako stavová funkce. Její přirozené proměnné jsou S, V, N. Z exaktnosti dU plyne

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

což je část první série Maxwellových vztahů (viz. kapitola 1.3). V termodynamické rovnováze dále platí

$$U(S,V,N) = NU(s,v,1), \qquad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

Vnitřní energie je tedy homogenní funkce 1. stupně, z čehož plyne vztah

$$U(S,V,N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} N = TS - PV + \mu N.$$

Při adiabatickém ději ($dQ = 0, dS = 0$) koná soustava práci na úkor svojí vnitřní energie,

$$dW_S = -dU.$$

1.2.2 Volná energie

K volné energii se dostaneme od vnitřní energie Legendreovou transformací $(S, V, N) \longrightarrow (T, V, N)$. Volná energie je definována jako

$$F = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S = U - TS.$$

Přirozené proměnné volné energie jsou (T, V, N), což jsou také přirozené proměnné kanonického souboru (viz kapitola **??**). Pro diferenciál volné energie dostaneme vztah

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Protože dF je exaktní, platí vztahy

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

Při izotermickém ději a konstantním počtu částic koná soustava práci na úkor svojí volné energie

$$dW_T = -dU + TdS = -d(U - TS) = -dF.$$

1.2.3 Entalpie

Entalpii dostaneme z vnitřní energie Legendreovou transformací $(S, V, N) \longrightarrow (S, P, N)$

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V,N} V = U + PV.$$

Přirozené proměnné entalpie jsou tedy (S, P, N). Diferenciál entalpie je roven

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN.$$

Z exaktnosti dH plynou vztahy

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

1.2.4 Gibbsův potenciál

Ke Gibbsovu potenciálu se dostaneme Legendreovou transformací vnitřní energie vzhledem k $(S, V, N) \longrightarrow (T, P, N)$. Platí tedy

$$G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V = U - TS + PV = \mu N.$$

Přirozené proměnné Gibbsova potenciálu (T, P, N) jsou také přirozené proměnné izotermicko-izobarického souboru (viz kapitola **??**). Diferenciál Gibbsova potenciálu je roven

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN,$$

z jeho exaktnosti pak plynou vztahy

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

Vyjádřením diferenciálu dG ve tvaru

$$dG = \mu dN + Nd\mu = -SdT + VdP + \mu dN$$

dostaneme Gibbs-Duhemův vztah

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0,$$

který je matematickým vyjádřením toho, že k popisu stavu soustavy nestačí pouze intenzivní proměnné T, P, μ. Vždy potřebujeme alespoň jednu extenzivní proměnnou (S, V, nebo N). Z Gibbs-Duhemova vztahu se dá odvodit např. následující rovnost

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \frac{N}{V}.$$

1.2.5 Grandkanonický potenciál

Grandkanonický potenciál dostaneme z vnitřní energie Legendreovou transformací $(S, V, N) \longrightarrow (T, V, \mu)$

$$\Omega = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} N = U - TS - \mu N = -PV.$$

Přirozené proměnné grandkanonického potenciálu jsou (T, V, μ), což jsou také přirozené proměnné grandkanonického souboru (viz kapitola **??**). Diferenciál Ω je roven

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

1.3 Maxwellovy vztahy

Shrňme si nejprve diferenciály termodynamických potenciálů

$$\begin{aligned}
dU &= TdS - PdV + \mu dN,\\
dF &= -SdT - PdV + \mu dN,\\
dH &= TdS + VdP + \mu dN,\\
dG &= -SdT + VdP + \mu dN,\\
d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu.
\end{aligned}$$

Z jejich exaktnosti plyne 1. série Maxwellových vztahů

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N}, \\ P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}, \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}. \end{aligned}$$

Pokud jsou navíc potenciály dostatečně hladké funkce, pak ze záměnnosti druhých parciálních derivací dostaneme 2. sérii Maxwellových vztahů

$$\begin{aligned} dU &\Longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}, \\ dF &\Longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}, \\ dH &\Longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}, \\ dG &\Longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}. \end{aligned}$$

1.4 Jakobiány, záměna proměnných

Uvažujme hladké zobrazení $f : (x, y) \mapsto (u, v)$. Jeho derivace v bodě (x_0, y_0) je lineární zobrazení vyjádřené maticí

$$df(x_0, y_0) = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix}_{(x_0,y_0)}.$$

Jakobián zobrazení f je determinant matice derivace (pro jednoduchost zápisu nebudeme explicitně vypisovat bod (x_0, y_0)).

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y.$$

Pomocí jakobiánu můžeme vyjádřit i samostatnou parciální derivaci jako

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.$$

Z vlastností determinantu plynou pro jakobiány vztahy:

1. prohození proměnných odpovídá změně znaménka,
$$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)},$$
2. jakobián inverzního zobrazení je převrácená hodnota,
$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} = \frac{1}{\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}},$$
3. jakobián můžeme rozšířit jedničkou:
$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\frac{\partial(t,s)}{\partial(t,s)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)}.$$

Příklad: Druhá série Maxwellových vztahů je ekvivaletní identitě
$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} = 1. \tag{1.1}$$

Např. první vztah z druhé série můžeme postupně převést na identitu (1.1) (proměnnou N můžeme vynechat, protože je konstatní na obou stranách)
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \Longrightarrow \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} \Longrightarrow 1 = -\frac{\partial(V,S)}{\partial(T,S)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}.$$

Podobně můžeme libovolný vztah z druhé série odvodit rozšířením identity (1.1), např. druhý vztah dostaneme takto
$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} = 1 \Longrightarrow \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} \Longrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Při úpravě parciálních derivací je často potřeba přejít k novým proměnným. Uvažujme funkci $f(x,y)$, její diferenciál je
$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \tag{1.2}$$

Od proměnné y přejdeme k nové proměnné z. V nových proměnných (x,z) má diferenciál funkce f tvar
$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz. \tag{1.3}$$

Abychom mohli předchozí výrazy porovnat, budeme uvažovat z jako funkci (x, y). Diferenciál dz pak můžeme zapsat ve tvaru

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Dosazením do (1.3) dostaneme

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right] dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \tag{1.4}$$

Porovnáním koeficientů u diferenciálů dx a dy ve výrazech (1.2) a (1.4) dostaneme vztahy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x &= \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Ke stejným vztahům můžeme snadno dospět i použitím úprav jakobiánů, např.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial(f, x)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(f, x)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(z, x)}{\partial(z, x)} = \frac{\partial(f, x)}{\partial(z, x)} \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, x)} = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

1.5 Příklady

Příklad 1.1. Dokažte ****-vztah

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Návod: Analogie 2. série Maxwellových vztahů pro diferenciál entropie.

Příklad 1.2. Tepelné kapacity jsou definovány jako

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \qquad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Dokažte Mayerův vztah

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Návod: Vyjádřete diferenciál entropie v proměnných T, P a převeďte ho do proměnných T, V.

Příklad 1.3. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P .$$

Příklad 1.4. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S .$$

Návod: Použijte jakobiány.

Příklad 1.5. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P .$$

Návod: Vyjádřete diferenciál dP v proměnných T, V a převeďte ho do proměnných T, S.

Příklad 1.6. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \frac{C_P}{T}\left[\frac{V}{S} - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\right] .$$

Návod: Jedna možnost je využít toho, že při $G =$ konst. je $dG = -SdT + VdP = 0$. Odtud plyne identita

$$\frac{V}{S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_G .$$

Vztah lze pak převést do tvaru (1.5). Alternativní postup je rozšířit levou stranu (je to vlastně použití věty o derivaci implicitní funkce)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \frac{\partial(S,G)}{\partial(P,G)}\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,P)} = -\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P},$$

a zbytek upravit pomocí Maxwellových vztahů a jakobiánů.