Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta

Ústav matematiky a biomatematiky

Matematický aparát termodynamiky

Bakalářská práce

Autor: Jaroslava Petřeková

Vedoucí práce: RNDr. Ing. Jana Kalová. Ph.D.

České Budějovice, 2014

Bibliografické údaje

Petřeková J., 2014: Matematický aparát termodynamiky [Mathematical apparatus of thermodynamics] - 42 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá použitím matematického aparátu v termodynamice, konkrétně použitím diferenciálního počtu funkcí více proměnných. Hlavní důraz je kladen na matematická odvození teoretických základů termodynamiky, např. Maxwellových relací. Dále jsou vysvětleny lineární diferenciální formy, pomocí kterých jsou definovány termodynamické zákony. V práci jsou uvedeny řešené příklady k objasnění matematických postupů. K porozumění této práce je nutná znalost analýzy, konkrétně diferenciálního počtu.

Annotation

This Thesis deals with the use of the mathematical apparatus in thermodynamics, specifically the use of Calculus of functions of several variables. The main emphasis is placed on creating a mathematical derivation of the theoretical foundations of thermodynamics, for example Maxwell relations. The following thing explains the linear differential forms with the help of them the laws of thermodynamics are defined. In the Thesis there are examples with solution to illustrate mathematical procedures. To understand this Thesis the knowledge of Calculus is required.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji také, že v souladu s §47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdání textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

České Budějovice, 21. dubna 2014

....
Jaroslava Petřeková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucí mé bakalářské práce RNDr. Ing. Janě Kalové, Ph.D. za odbornou pomoc a cenné rady, které mi vždy ochotně poskytla a za její trpělivost při vypracovávání této práce.

Obsah

Kapitola 1

Úvod

Termodynamika je ucelenou teorií, kterou lze dobře popsat matematicky. V této práci se budeme zabývat objasněním matematických postupů, z nichž vychází důležité vztahy a zákony termodynamiky.

V uceleném textu objasníme matematické pozadí termodynamických zákonů a důležitých fyzikálních vztahů. Pro snažší pochopení matematických postupů je do práce zařazeno mnoho řešených příkladů, z nichž některé jsou aplikované do termodynamiky.

V úvodu kapitol je uvedena literatura, ze které byla čerpána inspirace pro tvorbu dané části této práce. Citace jsou označovány přímo v textu.

Téma „Matematický aparát termodynamiky“ jsem si vybrala z důvodu mezioborového propojení matematiky a fyziky, které studuji.

Kapitola 2

Termodynamika

V této části budeme definovat některé pojmy a připomeneme tvrzení z teorie termodynamiky. Seznámíme se s termodynamickými postuláty a zákony, z nichž budeme vycházet později při odvozování vztahů. Hlavní literaturou pro tuto kapitolu je [1], [3], [10].

2.1 Co je to termodynamika a proč vznikla?

Termodynamika je fenomenologická[1] věda zabývající se studiem vlastností makroskopických systémů, vzorků látek nebo soustav těles v termodynamické rovnováze, a rovnovážnými procesy, které jsou spojeny s přenosem energie (teplo, práce, chemické reakce) a teplotou. Termodynamika zkoumá jak jevy spojené s tepelnou výměnou, tak i jevy, které probíhají v adiabaticky izolovaných soustavách a s okolím si žádné teplo nevyměňují (např. adiabatická expanze, adiabatická komprese plynu).

Mezi hlavní důvody vzniku termodynamiky patří:

Tepelné motory: Jako první přeměnil tepelnou energii získávanou spalováním paliva na mechanickou práci parní stroj (J. Watt, 1769). Tento vynález byl jedním z podnětů vzniku termodynamiky, která měla dát odpověď na to, jak učinit tento proces co nejefektivnější, tzn. docílit maximální účinnosti strojů.

[1] Pojem fenomenologie označuje soubor znalostí, které dávají do souvislosti různá empirická pozorování jevu (empirie = zkušenost získaná pozorováním) mající souvislost se základní teorií, ale nejsou z teorie přímo odvozená.

Perpetuum mobile: Lidstvo usilovalo o vytvoření zdroje věčného pohybu, tzv. perpetuum mobile. Perpetuum mobile I. druhu by vyrobilo nejméně tolik energie, co samo spotřebuje. Perpetuum mobile II. druhu by přeměnilo veškerou energii získanou z tepelné lázně na ekvivalentní mechanickou práci.

Vratné a nevratné děje: Termodynamika se zabývala tím, proč jsou děje v přírodě nevratné. Z pohledu Newtonovy mechaniky by mělo jít o děje vratné. (Např. při vhození rozžhavené koule do vědra s vodou dojde ke vzniku vodní páry a případně i k dalším efektům a systém postupně dojde do termodynamické rovnováhy. Opačně tento efekt nefunguje a to ani přesto, že se zachovává energie a Newtonovy rovnice jsou invariantní vůči změně znaménka času.) [1]

Energetika chemických reakcí: K objevu zákona zachování energie přispěla měření energií uvolněných při chemických reakcích.

2.2 Základní pojmy

Termodynamická soustava je skupina makroskopických objektů, nebo část prostoru, která je od zbytku vesmíru oddělena myšlenými nebo skutečnými hranicemi se specifikovanými vlastnostmi. [1]
Z hlediska vlastností stěn oddělujících soustavy od okolí je můžeme rozdělit do kategorií:

- Izolované stěny
  - Absolutně neprostupné pro částice i pro jakoukoliv formu energie (teplo, mechanická práce)
  - Izolovaný systém nekomunikuje s okolím a naopak
- Adiabaticky izolované stěny
  - Neprostupné pro teplo, prostupné pro práci
  - Systém na okolí a okolí na systém mohou konat práci
- Diatermické stěny
  - Prostupné pro teplo

  - Stěny vedou teplo a probíhá tepelná výměna systém – okolí
- Uzavřené stěny
  - Neprostupné pro částice, prostupné pro všechny formy energie
- Otevřené stěny
  - Prostupné pro částice i všechny formy energie

2.3 I. a II. postulát termodynamiky

2.3.1 I. postulát termodynamiky

Izolujeme-li termodynamickou soustavu na dostatečně dlouhou dobu od okolí, soustava samovolně přejde do stavu termodynamické rovnováhy. Ve stavu termodynamické rovnováhy soustava zůstane, dokud do ní nezasáhneme z vnějšku. [1]

V termodynamické rovnováze ustává veškerá výměna mezi částmi soustavy, tlaky v soustavě a koncentrace chemických látek se vyrovnají, fázové změny a chemické reakce ustanou. Dobu potřebnou pro přechod soustavy do termodynamické rovnováhy nazýváme relaxačním časem soustavy τ_r.

2.3.2 II. postulát termodynamiky

Všechny vnitřní parametry soustavy jsou funkcemi vnějších parametrů a teploty. [1]

V případě, že vnější parametry označíme a_1, a_2, až a_n, platí pro jakýkoli vnitřní parametr β_i

$$\beta_i = \beta_i(a_1, a_2, ..., a_n, T).$$

Vnitřní energii systému U lze tedy zapsat obecným vztahem

$$U = U(a_1, a_2, ..., a_n, T).$$

Pro jednoduchý homogenní systém, který má pouze jeden parametr (např. objem V), rovnou dostáváme rovnici $U = U(V, T)$ pro vnitřní energii systému a $p = p(V, T)$ pro tlak systému.

Poznámka 2.3.1 *O vnitřních a vnějších parametrech dále pojednáme v kapitole 2.4.1.*

2.4 Stavové veličiny a stavové funkce

Pomocí stavových veličin a stavových funkcí popisujeme termodynamické soustavy. Stavovou funkci lze vyjádřit jako funkci několika stavových veličin (např. vnitřní energie U je funkcí objemu V a teploty T)

$$U = U(V, T).$$

Stavové veličiny můžeme také nazývat parametry soustavy a patří mezi ně: teplota T, tlak p, objem V, hustota ρ, magnetizace vzorku $\boldsymbol{M}$, polarizace vzorku $\boldsymbol{P}$, koncentrace chemických látek $c_1, c_2, \ldots, c_n$, počet částic $N_1, N_2, \ldots, N_n$ atd.

Mezi stavové funkce patří např. vnitřní energie U, entropie S, entalpie H.
Rovnovážné stavy jsou jednoznačně charakterizovány jedinou časově neměnnou hodnotou odpovídající stavové veličiny nebo funkce. Z toho plyne, že ve všech místech termodynamické soustavy, která je v termodynamické rovnováze, mají stavové veličiny (tlak, teplota, atd.) stejné a časově neměnné hodnoty.

K úplnému popisu soustavy v termodynamické rovnováze postačuje určitý počet nezávislých parametrů. Tento počet, který závisí na vnějších podmínkách a vnitřních vlastnostech soustavy, musíme určit empiricky a je roven počtu stupňů volnosti soustavy. Pokud soustava není ve stavu termodynamické rovnováhy, toto tvrzení neplatí.

Z důvodu obtížnosti řešení soustav, které nejsou v termodynamické rovnováze, se dále zabýváme pouze soustavami, které v rovnováze jsou.

2.4.1 Dělení stavových veličin a funkcí

Stavové veličiny a funkce lze dělit podle toho, jak se chovají při spojení dvou identických soustav v termodynamické rovnováze.

- Intenzivní veličiny - při spojení soustav se jejich hodnota nemění
  - termodynamická teplota T, tlak p, hustota ρ, koncentrace c, ...
- Extenzivní veličiny - při spojení soustav jejich hodnotu sčítáme

– objem V, počet částic N, vnitřní energie U, entropie S, Helmholtzova volná energie F

Dále můžeme parametry popisující soustavu dělit na:

- Vnější parametry - jsou hodnotami pouze zobecněných souřadnic vnějších těles, se kterými je systém v interakci. Příkladem je objem V, hodnoty fyzikálních polí, se kterými systém interaguje - magnetické (intenzita magnetického pole $\boldsymbol{H}$), elektrické (intenzita elektrického pole $\boldsymbol{E}$), gravitační (gravitační konstanta $\boldsymbol{g}$).
- Vnitřní parametry - hodnota je při stejných vnějších parametrech závislá pouze na systému. Příkladem je tlak p, vnitřní energie U, hustota ρ, koncentrace c, polarizace $\boldsymbol{P}$, magnetizace $\boldsymbol{M}$.

2.4.2 Stavové rovnice systémů

Stavové rovnice vyjadřují závislosti mezi jednotlivými parametry termodynamických soustav. Při odvození stavových rovnic musíme vzít v úvahu poznatky o vnitřní struktuře látek, tzn. částice. Na tyto poznatky termodynamika nebere ohled a nelze z ní tudíž odvodit stavové rovnice. Musíme je odvodit pomocí experimentů nebo statistické fyziky.

Kalorická stavová rovnice

Tato rovnice vyjadřuje závislost vnitřní energie soustavy na teplotě a vnějších parametrech. Název získala podle jednotky (kalorie) a také podle toho, že je výchozím vztahem pro odvození tepelné kapacity. Pokud vnější parametry soustavy označíme $a_1, a_2, \ldots, a_n$, je obecná závislost vnitřní energie U, jakožto vnitřního parametru, dána II. postulátem termodynamiky:

$$U = U(a_1, a_2, ..., a_n, T). \tag{2.1}$$

Vztahem (2.1) je dána tzv. kalorická rovnice, kterou lze pro homogenní systém s jediným vnějším parametrem zjednodušit takto:

$$U = U(a, T).$$

Pokud za parametr a dosadíme objem V, dostáváme

$$U = U(V, T).$$

Termická stavová rovnice

Vztahy odvozené v termodynamice mají obecnou platnost pro řadu jiných systémů. Zavedeme zobecněné síly A_i, jež nahrazují konkrétní veličiny. Každé síle A_i je přiřazena zobecněná souřadnice, která odpovídá vnějšímu parametru systému a_i.
Ve shodě s II. postulátem vyjadřuje tato rovnice závislost zobecněné síly A_i (vnitřní parametr) na teplotě a na vnějších parametrech soustavy a_i.

$$A_i = A_i(a_1, a_2, ..., a_n, T).$$

Pokud budeme opět brát v úvahu jednoduchý homogenní systém, získáme $A = A(a, T)$. Příkladem zobecněné síly a vnějšího parametru je např. $p = p(V, T)$, kde p je tlak, V objem a T termodynamická teplota.

2.5 Termodynamické zákony

Termodynamika má celkem čtyři hlavní zákony, jsou to nultý, první, druhý a třetí termodynamický zákon. Pro nás bude důležitý především první a druhý.

2.5.1 Nultý termodynamický zákon

Jestliže termodynamické systémy A a B jsou v tepelné rovnováze s třetím systémem C, potom jsou také systémy A a B v termodynamické rovnováze. [1]

Tento zákon byl dodatečně začleněn do termodynamiky v době, kdy ostatní zákony byly dávno formulovány, proto nese název nultý.

2.5.2 První termodynamický zákon

Energie nemůže být vytvořena ani zničena. [1]
První termodynamický zákon je zákonem zachování energie. Matematický zápis tohoto zákona je

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{2.2}$$

Poznámka 2.5.1 *Více o významu symbolů z rovnice (2.2) se dozvíme v kapitolách 3.3 a 3.4.*

2.5.3 Druhý termodynamický zákon

Tento zákon je vyjádřen mnoha ekvivalentními tvrzeními, z nichž nejstarším je Clausiův princip. Uvedeme pět různých formulací druhého termodynamického zákona.

Clausiův princip: Neexistuje žádný cyklický proces (soustava vykoná řadu změn a vrátí se do původního stavu), jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla ze studenějšího tělesa na teplejší. [1]

Thomsonův princip: Nelze vytvořit cyklické děje, jejichž jediným výsledkem by bylo odebírání tepla ze zdroje a úplná přeměna v práci. [3]

Carnotův princip: Účinnost η je závislá pouze na empirických teplotách chladiče a ohřívače. [3]

Carathodóryho princip: V každém libovolném okolí daného stavu termicky homogenního systému existují adiabaticky nedosažitelné stavy. [1] (Adiabatický děj - soustava nepřijímá ani nevydává teplo)

Formulace pomocí entropie: Celková entropie jakéhokoli izolovaného systému se může pouze zvyšovat a blížit se své maximální hodnotě. [1]

2.5.4 Třetí termodynamický zákon

Teploty absolutní nuly nemůže žádný systém dosáhnout konečným počtem kroků. Může se k ní pouze libovolně přiblížit. [1]

Třetí termodynamický zákon se zabývá vlastnostmi systémů při teplotách blížících se absolutní nule a dosažitelností teploty 0 K.

Kapitola 3

Matematika v termodynamice

V termodynamice jsou stavové funkce často funkcemi více proměnných. Při počítání se stavovými funkcemi použijeme diferenciální počet funkce více proměnných. Proto se blíže seznámíme s významem parciálních derivací, úplného diferenciálu funkcí více proměnných, s Pfaffovými diferenciálními formami a křivkovým integrálem II. druhu.

3.1 Funkce více proměnných

Literatura k této kapitole: [2], [7], [9], [12].

Funkci n proměnných definujeme jako

$$z = f(x_1, x_2, \ldots, x_n),$$

kde každé množině čísel x_1, x_2, …, x_n z definičního oboru funkce f tento předpis přiřadí právě jednu hodnotu z.

Pokud bychom pro jednoduchost použili pouze funkci dvou proměnných x, y, její předpis by vypadal takto

$$z = f(x, y). \tag{3.1}$$

Graf funkce (3.1) si lze představit tak, že tato funkce určuje výšku terénu v horách v závislosti na naší poloze. Graf funkce $f(x, y)$ dvou proměnných definujeme jako

$$\text{graf} f = \{[x, y, z] \in \mathbb{R}^3 | [x, y] \in D_f, z = f(x, y)\} \qquad [12]$$

a je podmnožinou prostoru $\mathbb{R}^3$. Graf funkce více než dvou proměnných neznázorňujeme ve vícerozměrných prostorech. V tomto případě je výhodnější fyzikální interpretace. K vizualizaci funkce více proměnných lze použít například vhodný matematický software.

3.2 Parciální derivace

Definice 3.2.1 *Máme funkci $f = f(x, y)$ dvou nezávislých proměnných x a y. Jestliže existuje v bodě $A[x_0, y_0]$ vlastní limita*

$$\lim_{h \to 0} \frac{f(x_0 + h, y_0) - f(x_0, y_0)}{h}, \tag{3.2}$$

pak říkáme, že funkce $f = f(x, y)$ má v bodě A první parciální derivaci podle proměnné x. Pokud bychom chtěli definovat parciální derivaci funkce f podle proměnné y, musela by funkce f mít v bodě $A[x_0, y_0]$ vlastní limitu

$$\lim_{h \to 0} \frac{f(x_0, y_0 + h) - f(x_0, y_0)}{h}. \tag{3.3}$$

Parciální derivaci funkce f podle proměnné x v bodě A značíme $\dfrac{\partial f(A)}{\partial x}$ a parciální derivaci funkce f podle proměnné y v bodě A značíme $\dfrac{\partial f(A)}{\partial y}$ (nebo také $f'_x(A)$, resp. $f'_y(A)$).

V termodynamice většinou zdůrazňujeme proměnné, které zůstávají při derivování konstantní. Zapíšeme je jako indexy za závorku s parciální derivací. Např. parciální derivace funkce $U = U(V, T)$

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

znamená, že při výpočtu parciální derivace vnitřní energie U podle teploty T zůstává objem V konstantní.

Geometrický význam parciální derivace funkce dvou proměnných: při derivování funkce $f(x, y)$ podle proměnné y je hodnota parciální derivace v bodě $A[x_0, y_0]$ rovna směrnici tečny k dané funkci f v daném bodě A v rovině řezu funkce plochou $x = x_0$.

Parciální derivace druhého řádu značíme

$$\frac{\partial^2 f(A)}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial^2 f(A)}{\partial y^2}, \qquad \frac{\partial^2 f(A)}{\partial x \partial y}, \qquad \frac{\partial^2 f(A)}{\partial y \partial x}$$

nebo také

$$f''_{xx}(A), \qquad f''_{yy}(A), \qquad f''_{xy}(A), \qquad f''_{yx}(A).$$

Parciální derivace druhého řádu ze vztahu (3.4) se nazývají druhé čisté parciální derivace funkce $f(x, y)$. Při výpočtu se proměnná, podle které derivujeme, nemění.

$$\frac{\partial^2 f(A)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f(A)}{\partial x}\right), \qquad \frac{\partial^2 f(A)}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f(A)}{\partial y}\right) \tag{3.4}$$

Parciální derivace druhého řádu ze vztahu (3.5) se nazývají druhé smíšené parciální derivace funkce $f(x, y)$. Při výpočtu se proměnná, podle které derivujeme, mění.

$$\frac{\partial^2 f(A)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f(A)}{\partial x}\right), \qquad \frac{\partial^2 f(A)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f(A)}{\partial y}\right) \tag{3.5}$$

Poznámka 3.2.2 *V první rovnici ze vztahu (3.5) derivujeme nejprve podle x a poté podle y. U druhé rovnice je to naopak.*

Máme funkci dvou proměnných $f = f(x, y)$. Pokud tato funkce má v bodě A spojité derivace druhého řádu, pak v tomto bodě platí, že

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

Stejně tak, pokud funkce $f = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ má v bodě A spojité derivace druhého řádu, pak v tomto bodě rovněž platí, že

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}.$$

Poznámka 3.2.3 *Pro $i = j$ dostáváme čisté parciální derivace druhého řádu podle i-té proměnné, pro $i \neq j$ dostáváme smíšené parciální derivace druhého řádu.*

Při výpočtu smíšených derivací 2. řádu tedy nezáleží na pořadí, ve kterém derivujeme.

Příklad 3.2.4 *Je dána funkce $p = p(n, V, T) = \dfrac{nRT}{V}$, kde p je tlak, n látkové množství, R je univerzální plynová konstanta, V objem a T termodynamická teplota. Spočtěte parciální derivace funkce p podle všech proměnných. Spočtěte i druhé derivace a ukažte, že smíšené derivace se rovnají. Zadaná funkce je definovaná pro $V > 0, n > 0, T > 0$.*

Řešení:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T} = \frac{RT}{V}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{n,T} = -\frac{nRT}{V^2}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} = \frac{nR}{V}$$

Nyní vypočteme druhé derivace. Pro zpřehlednění zjednodušíme zápis druhých derivací. Např. místo $\frac{\partial}{\partial V}\left(\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T}\right)_{n,T}$ *budeme psát* $\frac{\partial^2 p}{\partial n \partial V}$ *atd.*

$$\begin{array}{rcc}
\frac{\partial^2 p}{\partial n^2} = 0, & \frac{\partial^2 p}{\partial n \partial V} = -\frac{RT}{V^2}, & \frac{\partial^2 p}{\partial n \partial T} = \frac{R}{V} \\
\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2nRT}{V^3}, & \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial n} = -\frac{RT}{V^2}, & \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = -\frac{nR}{V^2} \\
\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0, & \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial n} = \frac{R}{V}, & \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} = -\frac{nR}{V^2}
\end{array}$$

Příslušné smíšené derivace se rovnají

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 p}{\partial n \partial V} &= -\frac{RT}{V^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial n}, \\
\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial n} &= \frac{R}{V} = \frac{\partial^2 p}{\partial n \partial T}, \\
\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} &= -\frac{nR}{V^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}.
\end{aligned}$$

3.3 Diferenciály

Literatura k této kapitole: [2], [3], [4], [7].

3.3.1 Úplný diferenciál

Máme funkci dvou proměnných $f = f(x, y)$, jejíž hodnotu určíme v bodě $A[x_0, y_0]$, který patří do jejího definičního oboru. Pokud se od tohoto bodu vzdálíme o malé hodnoty Δx a Δy, hodnota funkce f se změní. Tuto změnu označíme Δf a můžeme napsat:

$$\Delta f = f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0) =$$

$$= f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) + f(x_0, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0) =$$
$$= \left[\frac{f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0 + \Delta y)}{\Delta x}\right] \Delta x + \left[\frac{f(x_0, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0)}{\Delta y}\right] \Delta y. \tag{3.6}$$

Ve vztahu (3.6) jsme ekvivalentními úpravami přičetli a odečetli $f = (x_0, y_0 + \Delta y)$. Výrazy v hranatých závorkách z výše uvedeného vztahu srovnáme nyní se vztahy pro parciální derivace (3.2) a (3.3). Výraz v druhé závorce je až na chybějící limitu identický s výrazem (3.3). Výraz v první závorce se liší. Podle definice parciálních derivací jdou Δx a Δy k nule, tzn. že dostáváme výraz (3.2) pro parciální derivaci funkce podle x.

Pro malé konečné změny Δx a Δy přibližně platí

$$\Delta f \approx \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y}\Delta y.$$

Pro infinitezimální změny $\mathrm{d}x$ a $\mathrm{d}y$ potom

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\mathrm{d}y. \tag{3.7}$$

Definice 3.3.1 *Je-li $f(x, y)$ v bodě A diferencovatelná, nazývá se výraz (3.7) úplný diferenciál funkce $f = f(x, y)$.*

Poznámka 3.3.2 *Úplný diferenciál je lineární aproximace přírůstku dostatečně hladké funkce f. Nazýváme ho také totálním diferenciálem funkce nebo diferenciálem 1. řádu.*

Úplný diferenciál diferencovatelné funkce n proměnných $f = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ je

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

Příklad 3.3.3 *Spočtěte úplné (totální) diferenciály následujících funkcí*

1. $f(x, y) = e^{xy}$
   Řešení: $\mathrm{d}f = ye^{xy}\mathrm{d}x + xe^{xy}\mathrm{d}y$

2. $f(x, y) = \dfrac{1}{x+y}$
   Řešení: $\mathrm{d}f = -\dfrac{1}{(x+y)^2}\mathrm{d}x - \dfrac{1}{(x+y)^2}\mathrm{d}y$

3. $f(x, y) = \ln(xy)$
   Řešení: $\mathrm{d}f = \dfrac{1}{xy}y\,\mathrm{d}x + \dfrac{1}{xy}x\,\mathrm{d}y = \dfrac{1}{x}\mathrm{d}x + \dfrac{1}{y}\mathrm{d}y$

4. $f(x, y) = x\sin y + y\sin x$
   Řešení: $\mathrm{d}f = (\sin y + y\cos x)\mathrm{d}x + (x\cos y + \sin x)\mathrm{d}y$

5. $p(n, V, T) = \dfrac{nRT}{V}$ *(proměnné mají stejný význam jako v příkladu 3.2.4)*
   Řešení:
   $$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T}\mathrm{d}n + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{n,T}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V}\mathrm{d}T = \frac{RT}{V}\mathrm{d}n - \frac{nRT}{V^2}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}T$$

3.3.2 Derivace inverzní funkce a „pravidlo minus jedničky“

Mějme funkce dvou proměnných $x = x(y,z), y = y(x,z)$ a $z = z(x,y)$. Úplný (totální) diferenciál funkce $x = x(y,z)$ je roven

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z \tag{3.8}$$

a funkce $y = y(x,z)$

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z. \tag{3.9}$$

Z rovnice (3.9) dosadíme do rovnice (3.8) za dy a dostáváme se ke vztahu

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

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

Pokud v tomto vztahu zvolíme z konstantní, tzn. d$z = 0$, dostaneme známý vztah pro derivaci inverzní funkce

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

který platí za předpokladu, že obě derivace existují a jsou nenulové. Pokud zvolíme x konstantní, tzn. d$x = 0$, dostáváme

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y.$$

Aplikujeme vztah pro derivaci inverzní funkce

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

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1. \tag{3.10}$$

Vztah (3.10) nazveme „pravidlo minus jedničky“. Pravidlo platí opět pouze, pokud derivace existují a jsou nenulové.

Příklad 3.3.4 *Ukažte, že* $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$*, přičemž* $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ *je koeficient teplotní roztažnosti a* $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ *koeficient izotermické stlačitelnosti. Použijte pravidlo minus jedničky.*

Řešení: Pravidlo minus jedničky říká, že $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$*. Potom platí*

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{-V\alpha}{-V\kappa_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Věta 3.3.5 *Máme funkce dvou proměnných* $f = f(x,y)$ *a* $g = g(x,y)$*. Pak platí*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \qquad a \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g .$$

Důkaz *Nejdříve spočteme úplné diferenciály* $\mathrm{d}f(x,y)$ *a* $\mathrm{d}y(x,g)$

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y, \qquad \mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \mathrm{d}g.$$

Do výrazu pro $\mathrm{d}f$ *dosadíme za* $\mathrm{d}y$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}f &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \mathrm{d}g\right) \\ &= \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g\right) \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \mathrm{d}g. \end{aligned}$$

Pokud bychom funkci f *považovali za funkci proměnných* x, g*, měla by diferenciál* $\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x \mathrm{d}g$*. Tato dvě vyjádření pro* $\mathrm{d}f$ *si musí být rovna pro libovolné infinitezimálně malé přírůstky* $\mathrm{d}x$ *a* $\mathrm{d}g$*. Potom platí, že*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x \mathrm{d}g = \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g\right) \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \mathrm{d}g,$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g \qquad a \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x .$$

[4]

Příklad 3.3.6 *Máme funkce dvou proměnných* $f(x,y) = x^2y + xy^2$ *a* $g(x,y) = e^{-(x^2+y^2)}$*. Vypočtěte parciální derivace* $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x$ *a* $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g$*.*

Řešení:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{1}{\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x} = (x^2 + 2xy)\frac{1}{e^{-(x^2+y^2)}(-2y)}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g$$

Z pravidla minus jedničky vyjádříme $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g = -\left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y$.

Zároveň víme, že $\left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x}$.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{1}{\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = 2xy + y^2 - (x^2 + 2xy)\frac{1}{e^{-(x^2+y^2)}(-2y)} e^{-(x^2+y^2)}(-2x) = 2xy + y^2 - \frac{x^3}{y} - 2x^2$$

3.4 Pfaffovy formy

Literatura k této kapitole: [2], [4].

Pfaffovy formy n-tého stupně jsou lineární diferenciální formy

$$\delta\omega(x_1, x_2, \ldots, x_n) = X_1 \mathrm{d}x_1 + X_2 \mathrm{d}x_2 + \cdots + X_n \mathrm{d}x_n, \tag{3.11}$$

jejichž koeficienty $X_i = X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ jsou obecně funkcemi n proměnných. Formy lze zapsat pomocí skalárního součinu, pokud jejich koeficienty, tzn. funkce X_1, X_2, …, X_n, považujeme za složky jedné vektorové funkce, která jednoznačně určuje vektorové pole. Toto pole přiřazuje každému bodu prostoru právě jeden vektor tohoto pole.

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

Předpokládejme, že $\mathrm{d}\boldsymbol{x} = [\mathrm{d}x_1, \mathrm{d}x_2, \ldots, \mathrm{d}x_n]$ je vektorem posunutí v prostoru proměnných. Poté lze Pfaffovovu formu psát jako skalární součin

$$\delta\omega = \boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

V termodynamice používáme Pfaffovy formy velice často. Touto formou je dokonce i I. termodynamický zákon

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V.$$

Označíme-li $\mathrm{d}x_1 = \mathrm{d}S, \mathrm{d}x_2 = \mathrm{d}V, X_1 = T, X_2 = -p$, pak podle (3.11) platí $\delta\omega = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$. V tomto vztahu je $T(S, V)$ termodynamická teplota, $-p(S, V)$ záporná hodnota tlaku, S entropie, V objem. Pfaffova forma $\delta\omega$ se v tomto případě označuje $\mathrm{d}U$ a znamená přírůstek vnitřní energie.

Poznámka 3.4.1 *Pro tuto Pfaffovu formu už nyní používáme symbol* $\mathrm{d}U$*, z toho důvodu, že jde o úplný diferenciál, jak ukážeme později.*

3.4.1 Pfaffovy formy a úplný diferenciál

Pokud je Pfaffova forma

$$\delta\omega(x_1, x_2, \ldots, x_n) = X_1\mathrm{d}x_1 + X_2\mathrm{d}x_2 + \cdots + X_n\mathrm{d}x_n$$

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

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

tzn. že pro koeficienty Pfaffovy formy musí platit

$$X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_i}\right). \tag{3.12}$$

Pfaffova forma může, ale také nemusí, být úplným diferenciálem nějaké funkce. Zda-li jím je, zjistíme následujícím způsobem: z kapitoly 3.2 víme, za jakých podmínek lze zaměnit smíšené derivace vyšších řádů, aby nezáleželo na pořadí, ve kterém derivujeme

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}.$$

Pokud zderivujeme rovnici (3.12) podle x_j, dostaneme po použití pravidla o záměně derivací

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

Rovnice (3.13) je podmínkou nutnou a zároveň podmínkou postačující k tomu, aby Pfaffova forma byla úplným diferenciálem

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \qquad \text{pro všechna } i, j.[2] \tag{3.13}$$

Poznámka 3.4.2 *Nutnou a postačující podmínkou k tomu, aby Pfaffova forma dvou proměnných $\delta\omega = X(x,y)dx + Y(x,y)dy$, byla úplným diferenciálem nějaké funkce je*

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

Definice 3.4.3 *Pokud Pfaffova forma je úplným diferenciálem, nazýváme ji holonomní formou.*

Na příkladech si ukážeme, kdy se jedná o úplný (totální) diferenciál, tzn. Pfaffova forma musí splňovat podmínku (3.13), a kdy o diferenciál neúplný.

Příklad 3.4.4 *Určete, zda Pfaffova forma $\delta\omega(x,y) = 5\mathrm{d}x - 6x\mathrm{d}y$ je úplným diferenciálem.*
Řešení:

$$\frac{\partial\omega}{\partial x} = 5, \qquad \frac{\partial\omega}{\partial y} = -6x$$
$$\frac{\partial^2\omega}{\partial x\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial^2\omega}{\partial y\partial x} = -6$$

Pro úplný diferenciál platí, že se smíšené parciální derivace rovnají, tzn. že

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial x\partial y} = \frac{\partial^2\omega}{\partial y\partial x}.$$

V tomto případě neplatí rovnost smíšených derivací $0 \neq -6$. Zadaná Pfaffova forma není totálním diferenciálem.

Příklad 3.4.5 *Ověřte, zda zadané Pfaffovy formy jsou úplnými diferenciály.*

1. $\delta\omega(x,y) = \dfrac{\mathrm{d}x}{x^2y} + \dfrac{\mathrm{d}y}{xy^2}, x \neq 0, y \neq 0$
   Řešení:
   $$\frac{\partial\left(\dfrac{1}{x^2y}\right)}{\partial y} = -\frac{1}{x^2y^2}, \qquad \frac{\partial\left(\dfrac{1}{xy^2}\right)}{\partial x} = -\frac{1}{x^2y^2}$$
   Forma je totální diferenciál.

2. $\delta\omega(x,y) = \dfrac{\mathrm{d}x}{xy^2} + \dfrac{\mathrm{d}y}{x^2y}, x \neq 0, y \neq 0$
   Řešení:
   $$\frac{\partial\left(\dfrac{1}{xy^2}\right)}{\partial y} = \frac{-2}{xy^3}, \qquad \frac{\partial\left(\dfrac{1}{x^2y}\right)}{\partial x} = \frac{-2}{x^3y}$$
   Forma není totální diferenciál.

3. $\delta\omega(x,y) = 2x^2y\,\mathrm{d}x + x^3\mathrm{d}y$

Řešení:

$$\frac{\partial(2x^2y)}{\partial y} = 2x^2, \qquad \frac{\partial x^3}{\partial x} = 3x^2$$

Forma není totální diferenciál.

4. $\delta\omega(x,y) = \ln y\,\mathrm{d}x + \dfrac{x}{y}\,\mathrm{d}y$

Řešení:

$$\frac{\partial(\ln y)}{\partial y} = \frac{1}{y}, \qquad \frac{\partial\left(\dfrac{x}{y}\right)}{\partial x} = \frac{1}{y}$$

Forma je totální diferenciál.

3.4.2 Integrační faktor

Pokud Pfaffova forma je neúplným diferenciálem, může k ní existovat nenulová funkce, tzv. integrační faktor $\mu(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ takový, že po vynásobení Pfaffovy formy dostaneme novou Pfaffovu formu, která už je úplným diferenciálem nějaké funkce σ.

$$\mu\delta\omega(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \mu X_1\mathrm{d}x_1 + \mu X_2\mathrm{d}x_2 + \cdots + \mu X_n\mathrm{d}x_n =$$
$$= \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_1}\right)\mathrm{d}x_1 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_2}\right)\mathrm{d}x_2 + \cdots + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_n}\right)\mathrm{d}x_n = \mathrm{d}\sigma(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

Věta 3.4.6 *Jestliže je funkce μ integračním faktorem dané formy, pak je také libovolná funkce tvaru $\mu' = \mu(\sigma)$ integračním faktorem této formy.*

Důkaz *Mějme Pfaffovu formu $\delta\omega = X_1\mathrm{d}x_1 + X_2\mathrm{d}x_2$, která není totálním diferenciálem, ale má integrační faktor μ. Poté Pfaffova forma $\mu\delta\omega = \mu X_1\mathrm{d}x_1 + \mu X_2\mathrm{d}x_2$ je totálním diferenciálem. Existuje funkce $\sigma(x_1, x_2)$ taková, že platí*

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial\sigma}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 = \mu X_1\mathrm{d}x_1 + \mu X_2\mathrm{d}x_2.$$

Chceme dokázat, že pokud místo μ vezmeme libovolnou spojitou funkci funkce σ a zvolíme nový integrační faktor $\varphi(\sigma)\mu$, dostaneme rovněž úplný diferenciál.
Chceme ukázat, že existuje funkce σ_1, jejíž totální diferenciál se rovná

$$\mathrm{d}\sigma_1 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial\sigma_1}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 = \varphi(\sigma)\mu X_1\mathrm{d}x_1 + \varphi(\sigma)\mu X_2\mathrm{d}x_2.$$

Dostáváme

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\sigma_1 &= \varphi(\sigma)\mu X_1 \mathrm{d}x_1 + \varphi(\sigma)\mu X_2 \mathrm{d}x_2 = \varphi(\sigma)\frac{\partial\sigma}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \varphi(\sigma)\frac{\partial\sigma}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 \\
&= \varphi(\sigma)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial\sigma}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2\right).
\end{aligned}$$

Stačí tedy vzít funkci $\sigma_1 = \int \varphi(\sigma)\mathrm{d}\sigma$. Dokázali jsme, že pokud existuje k dané formě jeden integrační faktor, existuje jich nekonečně mnoho.

Definice 3.4.7 *Pfaffova forma je holonomní, pokud má úplný diferenciál nebo pokud má integrační faktor. Jestliže tyto podmínky nesplňuje, nazýváme ji neholonomní.*

Poznámka 3.4.8 *V termodynamice se dá ukázat, že teplo δQ dodané do termodynamického systému není úplným diferenciálem. Z druhého termodynamického zákona plyne, že $\frac{\delta Q}{T}$ úplným diferenciálem je. Integračním faktorem v tomto případě je $\frac{1}{T}$. Znakem T značíme termodynamickou teplotu. Převrácená hodnota jakékoliv spojité rostoucí funkce proměnné T, je rovněž integračním faktorem (např. teplota vyjádřená v jiné teplotní stupnici).*

Poznámka 3.4.9 *Pfaffovy formy jedné proměnné jsou vždy úplné diferenciály. Pfaffovy formy dvou proměnných mají vždy integrační faktor. Pro více proměnných existují i formy neintegrabilní.*

Pro zjednodušení se zabýváme formami do tří proměnných. Jak ale poznáme, že k takovéto formě existuje integrační faktor? Především musí být splněna podmínka typu (3.13), která pro formu tří proměnných představuje tyto tři rovnice

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

Zderivujeme-li součin funkcí a vynásobíme-li první rovnici funkcí X_3, druhou funkcí X_1 a třetí funkcí X_2 dostaneme

$$X_3 X_1 \frac{\partial\mu}{\partial x_2} + X_3\mu\frac{\partial X_1}{\partial x_2} = X_3 X_2 \frac{\partial\mu}{\partial x_1} + X_3\mu\frac{\partial X_2}{\partial x_1},$$

$$X_1X_2\frac{\partial\mu}{\partial x_3} + X_1\mu\frac{\partial X_2}{\partial x_3} = X_1X_3\frac{\partial\mu}{\partial x_2} + X_1\mu\frac{\partial X_3}{\partial x_2},$$
$$X_2X_3\frac{\partial\mu}{\partial x_1} + X_2\mu\frac{\partial X_3}{\partial x_1} = X_2X_1\frac{\partial\mu}{\partial x_3} + X_2\mu\frac{\partial X_1}{\partial x_3}.$$

Rovnice sečteme a uspořádáme členy

$$\mu\left[X_1\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_2}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_3}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)\right] = 0. \quad (3.14)$$

Integrační faktor je nenulová funkce, tzn. že můžeme rovnici vydělit μ. Jestliže výsledný vztah (3.14) zapíšeme pomocí vektorů, dostaneme podmínku (3.15), nutnou a postačující k tomu, aby Pfaffova forma měla integrační faktor:

$$\boldsymbol{X}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{X}) = 0. \quad (3.15)$$

Poznámka 3.4.10 *Symbol ∇ nazýváme nabla. Je to diferenciální operátor s vektorovým charakterem. Používá se pro zkrácený zápis matematických operátorů jako jsou gradient, rotace nebo divergence.*

V n-rozměrném prostoru lze operátor ∇ vyjádřit formálním zápisem pomocí znaků pro parciální derivace.

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{x_1}, \frac{\partial}{x_2}, \dots, \frac{\partial}{x_n}\right)$$

Operátor ∇^2 je Laplaceův operátor, který lze formálně vyjádřit ve tvaru

$$\nabla^2 = \nabla\cdot\nabla = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2}.$$

Aplikace operátoru ∇ na skalární funkci se nazývá gradient, značíme grad. *Máme-li skalární funkci $\phi(x, y, z)$, pak*

$$\mathrm{grad}\phi = \nabla\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y}, \frac{\partial\phi}{\partial z}\right).$$

Ze skalární funkce ϕ jsme dostali vektorovou funkci, jejíž složky tvoří parciální derivace skalární funkce ϕ.

Aplikace operátoru ∇ na vektorovou funkci se nazývá divergence, značíme div. *Máme-li vektorovou funkci $\boldsymbol{W}[W_x, W_y, W_z]$, pak*

$$\mathrm{div}\boldsymbol{W} = \nabla\cdot\boldsymbol{W} = \left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z}\right).$$

Aplikací operátoru ∇ na vektorovou funkci jsme dostali funkci skalární.

Další možnou aplikací operátoru ∇ na vektorovou funkci $\boldsymbol{W}[W_x, W_y, W_z]$ je rotace, značíme rot

$$\mathrm{rot}\boldsymbol{W} = \nabla\times\boldsymbol{W} = \left(\frac{\partial W_z}{\partial y} - \frac{\partial W_y}{\partial z}, \frac{\partial W_x}{\partial z} - \frac{\partial W_z}{\partial x}, \frac{\partial W_y}{\partial x} - \frac{\partial W_x}{\partial y}\right).$$

Rotace vytváří z vektorové funkce jinou vektorovou funkci tvořenou formálním vektorovým součinem.

Příklad 3.4.11 *Zjistěte, zda zadaná Pfaffova forma $\delta q(T, v)$ je úplným diferenciálem, případně zda existuje integrační faktor. Pro jeden mol látky platí $\delta q = c_v \mathrm{d}T + p\mathrm{d}v$, kde δq je teplo předané jednomu molu látky, c_v měrná tepelná kapacita při konstantním objemu, v molární objem a p tlak. Úlohu řešte pro ideální plyn.*

Řešení: Pro ideální plyn platí stavová rovnice $pv = RT$, kde R je univerzální plynová konstanta. Kdyby forma δq byla úplným diferenciálem, muselo by platit

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Z termodynamických úvah ale plyne, že měrná tepelná kapacita c_v pro ideální plyn závisí pouze na teplotě T, tedy $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$. [3] Ze stavové rovnice ideálního plynu vyjádříme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \neq 0.$$

Vidíme, že

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

a tedy Pfaffova forma δq není úplným diferenciálem.
Ukážeme nyní, že k dané formě existuje integrační faktor $\mu = \frac{1}{T}$. Zadanou Pfaffovu formu vynásobíme členem $\mu = \frac{1}{T}$. Pak je

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{c_v}{T}\mathrm{d}T + \frac{p}{T}\mathrm{d}v.$$

Pro úplný diferenciál musí platit rovnost

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{c_v}{T}\right)}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial T}\right)_v.$$

Protože c_v nezávisí na objemu, je

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{c_v}{T}\right)}{\partial v}\right)_T = 0. \tag{3.16}$$

Dále platí, že

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial\left(\frac{R}{v}\right)}{\partial T}\right)_v = 0. \tag{3.17}$$

Smíšené derivace (3.16) a (3.17) se tedy rovnají, $\frac{\delta q}{T}$ *je úplný diferenciál a* $\frac{1}{T}$ *je integrační faktor. Totéž platí i pro teplo* Q*, které není vztaženo jen na jeden mol látky. Podíl* $\frac{\delta Q}{T}$ *označujeme* $\mathrm{d}S$ *a nazýváme přírůstkem entropie.*

3.4.3 Geometrický význam Pfaffových forem

Pokud Pfaffovu formu tří proměnných položíme rovnu nule, dostaneme Pfaffovu rovnici

$$\delta\omega(x_1, x_2, x_3) = X_1\mathrm{d}x_1 + X_2\mathrm{d}x_2 + X_3\mathrm{d}x_3 = 0. \qquad [2]$$

Jestliže je forma holonomní, pak Pfaffovu rovnici můžeme psát ve tvaru

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

a integrací této rovnice dostaneme množinu rovnic

$$\sigma(x_1, x_2, x_3) = konst., \tag{3.18}$$

tedy integrací rovnice holonomní Pfaffovy formy dostaneme množinu vzájemně se neprotínajících ploch. Z libovolného bodu $A[x_{1A}, x_{2A}, x_{3A}]$ plochy dané předpisem (3.18) se lze posunout do jiného bodu této plochy. Ostatní plochy jsou při splnění Pfaffovy rovnice nedostupné. [2]
Konkrétním příkladem tohoto tvrzení je holonomní forma s Pfaffovou rovnicí

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

Integrací dostáváme funkci, která odpovídá množině kulových ploch v prostoru

$$x^2 + y^2 + z^2 = konst.$$

Kulová plocha je určena konstantou na pravé straně a tzn., že při splnění Pfaffovy formy se lze posouvat pouze po této ploše. [2]
Jesliže máme neholonomní Pfaffovu formu, integrace Pfaffovy rovnice vede na křivku v prostoru. Touto křivkou lze spojit libovolné dva body v prostoru, tzn. všechny body jsou při

splnění Pfaffovy rovnice dostupné z libovolného počátečního bodu.

Konkrétní případ neholonomní formy, která vede na Pfaffovu rovnici je

$$\delta\omega(x, y, z) = \mathrm{d}x + x\mathrm{d}y + \mathrm{d}z = 0. \tag{3.19}$$

Ukažme nyní, že forma (3.19) umožňuje spojit libovolné dva body prostoru křivkou, která všude splňuje rovnici (3.19). Začínáme v počátku souřadnicové soustavy S[0,0,0].

- Jestliže se pohybujeme v rovině $x = 0$, tzn. d$x = 0$, podle rovnice (3.19) je dy libovolný přírůstek a d$z = 0$. Můžeme se pohybovat libovolně ve směru osy y do bodu Y_0.
- Z bodu $Y_0[0, y_0, 0]$ se lze pohybovat v rovině $y = y_0 = konst.$, tzn. d$y = 0$. Rovnice (3.19) platí, pokud dx + d$z = 0$. Pohybujeme se po přímce $x + z = 0$.
- Dostaneme se do bodu $X[x_0, y_0, -x_0]$. Pohybujeme se v rovině $x = x_0 = konst.$, tzn. d$x = 0$. Z rovnice (3.19) plyne $x\mathrm{d}y + \mathrm{d}z = 0$, odkud lze vyjádřit $\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}y} = -x = -x_0$. Pohybujeme se na přímce v rovině $x = konst.$, tudíž měníme souřadnice y, z.

Kombinacemi a opakováním výše uvedených posunutí lze spojit libovolné dva body prostoru a současně splnit rovnici (3.19).

3.5 Křivkový integrál II. druhu

Literatura k této kapitole: [2], [7], [11].

Křivkový integrál II. druhu je integrál tvaru

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

kde $\boldsymbol{X}$ je vektorová funkce představující vektorové pole a d$\boldsymbol{x}$ posunutí v tomto vektorovém poli. Tento skalární součin lze samozřejmě rozepsat na Pfaffovu formu

$$\boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x} = X_1\mathrm{d}x_1 + X_2\mathrm{d}x_2 + \cdots + X_n\mathrm{d}x_n = \delta\omega(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

Pro křivkový integrál II. druhu existuje taková třída vektorových polí, tzn. vektorových funkcí $\boldsymbol{X} = [X_1, X_2, \ldots, X_n]$, pro která je hodnota křivkového integrálu nezávislá na integrační cestě, po níž se pohybujeme při přechodu ze stavu A do stavu B. Tato pole se nazývají konzervativní.

Věta 3.5.1 *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 $\int\limits_A^B \boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}$, kde A a B leží v oblasti $\mathcal{P}$, nezávisí na cestě z bodu A do B. Proto integrál*

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

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

4. *Pfaffova forma $\boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}$ je úplným diferenciálem. [2]*

3.5.1 Význam křivkového integrálu v termodynamice

Věta o křivkovém integrálu 3.5.1 je velice důležitá z pohledu termodynamiky. Úplné a neúplné diferenciály se při integraci chovají rozdílně. Díky ní můžeme rozdělovat veličiny na stavové a dějové funkce.

Pokud je Pfaffova forma úplným diferenciálem funkce, tzn. $\delta\omega = \mathrm{d}\omega$, nezáleží na integrační cestě, po které se z jednoho stavového bodu pohybujeme do druhého stavového bodu. Záleží jen na rozdílu hodnot stavové funkce v počátečním a koncovém stavovém bodě. Křivkový integrál přes křivku C v prostoru proměnných x, y je

$$\int_C \mathrm{d}\omega = \Delta\omega = \omega(x_1, y_1) - \omega(x_0, y_0). \tag{3.20}$$

Součet infinitezimálních přírůstků $\mathrm{d}\omega$ funkce ω dává celkový přírůstek $\Delta\omega$. Výsledek integrace je závislý pouze na počátečním a koncovém bodě křivky C a ne na jejím tvaru. Ve speciálním případě uzavřené křivky, kdy $[x_1, y_1] = [x_0, y_0]$, platí

$$\oint_C \mathrm{d}\omega = 0. \tag{3.21}$$

Nezáleží tedy na termodynamickém ději, který způsobil změnu veličiny. Veličiny, které jsou úplnými diferenciály, se nazývají stavové funkce nebo také termodynamické potenciály a patří mezi ně např. vnitřní energie U, volná energie F, entropie S, entalpie H a Gibbsova volná energie G. O termodynamických potenciálech a jejich významu se zmíníme později.

Pfaffovy formy, které jsou neúplnými diferenciály, vlastnosti (3.20) a (3.21) nemají. Integrály závisejí na tvaru integrační cesty, která odpovídá termodynamickému ději. Integrál přes uzavřenou křivku je obecně nenulový. Tuto druhou třídu veličin označujeme jako dějové funkce, příkladem je práce W a teplo Q. [2]

Příklad 3.5.2 *Rozhodněte, zda je Pfaffova forma $\delta\omega = x^2 y\,\mathrm{d}x + xy\,\mathrm{d}y$ úplným diferenciálem. K výpočtu použijte křivkový integrál. Integraci proveďte z bodu $[0,0]$ do bodu $[1,1]$ podle křivek $x = y$ a $x^2 = y$.*

Řešení:

$$I_1 = \int\limits_{[0,0]\,y=x}^{[1,1]} (x^2 y\mathrm{d}x + xy\,\mathrm{d}y) \qquad\qquad y = x \quad a \quad \mathrm{d}y = \mathrm{d}x$$

$$I_1 = \int\limits_0^1 (x^3\mathrm{d}x + x^2\mathrm{d}x) = \left[\frac{x^4}{4} + \frac{x^3}{3}\right]_0^1 = \frac{1}{4} + \frac{1}{3} = \frac{7}{12}$$

$$I_2 = \int\limits_{[0,0]\,y=x^2}^{[1,1]} (x^2 y\mathrm{d}x + xy\mathrm{d}y) \qquad\qquad y = x^2 \quad a \quad \mathrm{d}y = 2x\mathrm{d}x$$

$$I_2 = \int\limits_0^1 (x^4\mathrm{d}x + 2x^4\mathrm{d}x) = \left[\frac{x^5}{5} + 2\frac{x^5}{5}\right]_0^1 = \frac{1}{5} + \frac{2}{5} = \frac{3}{5}$$

Došli jsme k závěru, že záleží na integrační cestě, po které integrujeme. Zadaná Pfaffova forma není úplným diferenciálem.

3.6 Eulerova věta o homogenních funkcích

Literatura k této kapitole: [5].

Definice 3.6.1 *Funkci $f = f(x,y)$ nazýváme homogenní funkcí n-tého stupně v oblasti O, jestliže pro každý bod $[x,y] \in O$ platí*

$$f(tx,ty) = t^n f(x,y). \qquad [5] \tag{3.22}$$

Pro názornost si uvedeme několik příkladů

1. Funkce $f = x^2 + y^2$ je homogenní funkce stupně $n = 2$

$$(tx)^2 + (ty)^2 = t^2(x^2 + y^2) \qquad \text{v celé rovině.}$$

2. Funkce f je homogenní funkce stupně $n = -\frac{1}{2}$

$$f = \frac{1}{\sqrt{x-y}} \qquad \text{v polorovině } x > y,$$

$$\frac{1}{\sqrt{tx-ty}} = \frac{1}{\sqrt{t}\sqrt{x-y}} = t^{-\frac{1}{2}}\frac{1}{\sqrt{x-y}}\,.$$

Věta 3.6.2 (Eulerova věta o homogenních funkcích) *Má-li homogenní funkce $f = f(x,y)$ n-tého stupně v oblasti O totální diferenciál, pak v O platí*

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} = nf(x,y). \qquad [5]$$

Příklad 3.6.3 *Nechť $f = x^2 + y^2$. Pak $x\dfrac{\partial f}{\partial x} + y\dfrac{\partial f}{\partial y} = x2x + y2y = 2(x^2 + y^2)$.*

Pro homogenní funkci m proměnných n-tého stupně za obdobných podmínek platí

$$f(tx_1, tx_2, \ldots, tx_m) = t^n f(x_1, x_2, \ldots, x_m), \tag{3.23}$$

$$x_1\frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2\frac{\partial f}{\partial x_2} + \cdots + x_m\frac{\partial f}{\partial x_m} = nf(x_1, x_2, \ldots, x_m).$$

Důkaz *Z definice 3.6.1 plyne, že vztah (3.23) platí pro všechna t. Zderivujeme-li obě strany rovnice (3.23) podle t, získáme:*

derivace levé strany

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial(tx_1)}x_1 + \frac{\partial f}{\partial(tx_2)}x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial(tx_m)}x_m = \frac{1}{t}\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_m}x_m\right),$$

derivace pravé strany

$$\frac{\partial\left(t^n f(x_1, x_2, \ldots, x_m)\right)}{\partial t} = nt^{n-1}f(x_1, x_2, \ldots, x_m).$$

Nyní obě strany porovnáme

$$\frac{1}{t}\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_m}x_m\right) = nt^{n-1}f(x_1, x_2, \ldots, x_m)$$

a tedy

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2}x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_m}x_m = nt^n f(x_1, x_2, \ldots, x_m).$$

Pro $t = 1$ dostáváme $\dfrac{\partial f}{\partial x_1}x_1 + \dfrac{\partial f}{\partial x_2}x_2 + \cdots + \dfrac{\partial f}{\partial x_m}x_m = nf(x_1, x_2, \ldots, x_m)$, což jsme chtěli dokázat.

3.6.1 Aplikace Eulerovy věty

Nechť $f = U, x = S, y = V$, kde U je vnitřní energie, S je entropie a V objem. Máme funkci $U = U(S, V)$. Z fyzikálních úvah plyne, že

$$U(\lambda S, \lambda V) = \lambda U(S, V), \tag{3.24}$$

kde λ je libovolné nenulové číslo.

Z Eulerovy věty plyne, že $U = TS - pV$. Nyní si ukážeme postup, jakým se k tomuto vztahu dostaneme.

Podle prvního termodynamického zákona platí, že

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V, \qquad \frac{\partial U}{\partial S} = T, \qquad \frac{\partial U}{\partial V} = -p.$$

Protože platí (3.24), pak podle Eulerovy věty je

$$S\frac{\partial U}{\partial S} + V\frac{\partial U}{\partial V} = U(S, V)$$

a tedy $TS - pV = U$.

3.7 Legendreova transformace

Literatura k této kapitole: [6].

Nechť veličina A je funkcí dvou proměnných B, C, tzn. $A = A(B, C)$. Diferenciál $\mathrm{d}A = X\mathrm{d}B + Y\mathrm{d}C$, kde

$$X = \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \qquad \text{a} \qquad Y = \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B.$$

Protože $\mathrm{d}A$ je úplný diferenciál, musí platit

$$\left(\frac{\partial X}{\partial C}\right)_B = \frac{\partial^2 A}{\partial B \partial C} = \frac{\partial^2 A}{\partial C \partial B} = \left(\frac{\partial Y}{\partial B}\right)_C. \tag{3.25}$$

Nyní můžeme provést Legendreovu transformaci. Zavedeme veličinu $\widetilde{A} = A - XB$. Její diferenciál je

$$\mathrm{d}\widetilde{A} = \mathrm{d}(A - XB) = X\mathrm{d}B + Y\mathrm{d}C - X\mathrm{d}B - B\mathrm{d}X,$$

$$\mathrm{d}\widetilde{A} = -B\mathrm{d}X + Y\mathrm{d}C.$$

Od $A(B,C)$ jsme přešli k $\widetilde{A}(X,C)$. Pro diferenciál d$\widetilde{A}$ platí

$$B = -\left(\frac{\partial \widetilde{A}}{\partial X}\right)_C \qquad Y = \left(\frac{\partial \widetilde{A}}{\partial C}\right)_X .$$

Protože d$\widetilde{A}$ je úplný diferenciál, musí rovněž platit

$$\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_X = -\frac{\partial^2 \widetilde{A}}{\partial X \partial C} = -\frac{\partial^2 \widetilde{A}}{\partial C \partial X} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_C . \tag{3.26}$$

Vztahy (3.25) a (3.26) se nazývají Maxwellovy vztahy. Ukážeme aplikaci v termodynamice. Dříve jsme podle Eulerovy věty odvodili, že $U(S,V) = TS - pV$, kde

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S .$$

Protože dU je úplný diferenciál, musí platit

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

Vztah $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ se nazývá Maxwellův. Pomocí Legendreovy transformace odvodíme další Maxwellovy vztahy. Provedeme Legendreovu transformaci $U(S,V) \to F(T,V)$:

$$F = U - TS,$$

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T,$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V.$$

Odtud plyne tzv. Maxwellův vztah

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V .$$

Funkce F se v termodynamice nazývá Helmholtzova volná energie. Analogicky lze pomocí Legendreovy transformace zavést i další funkce.

Pro entalpii H dostaneme

$$H = U + pV, \qquad \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

a odtud plyne další Maxwellův vztah

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p .$$

Pro Gibbsovu volnou energii je analogicky

$$G = U - TS + pV = F + pV = H - TS, \qquad \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

a máme další Maxwellův vztah

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

3.8 Termodynamické potenciály

Literatura k této kapitole: [3], [6], [10], [13].

V této kapitole se budeme podrobněji zabývat termodynamickými potenciály. Jako termodynamický potenciál označujeme extenzivní stavovou veličinu, která má rozměr energie. Potenciály se navzájem liší různými proměnnými. Ty lze mezi sebou převést pomocí tzv. Legendreovy transformace.

Doposud jsme pracovali se systémy s konstantním počtem částic. Dále se budeme zabývat systémy, které konstantní počet částic nemají.

3.8.1 Vnitřní energie $U(S, V, n)$

Vnitřní energie je nejznámějším termodynamickým potenciálem. V případě, že počet částic není konstantní, je funkce U funkcí přirozených proměnných S, V, n. Úplný diferenciál má tvar

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n, \tag{3.27}$$

kde μ je chemický potenciál a n je látkové množství. Vypočteme parciální derivace vnitřní energie $U = U(S, V, n)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} &= T, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} &= -p, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} &= \mu. \end{aligned}$$

Takto tedy lze jednoduše stanovit termodynamické proměnné pomocí parciálních derivací termodynamických potenciálů. Jestliže vypočteme druhé parciální derivace, získáme tři Maxwellovy relace.

Postup výpočtu si ukážeme na rovnicích

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T \qquad a \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p.$$

Vypočteme smíšené parciální derivace

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} \qquad a \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n}.$$

Za příslušných podmínek uvedených v kapitole 3.2, platí

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S},$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n}. \tag{3.28}$$

Vztah (3.28) nazýváme Maxwellovou relací. Pokud vezmeme v úvahu zbylé dvě dvojice rovnic

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T \qquad \text{a} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p \qquad \text{a} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu,$$

aplikujeme na ně stejný postup, získáme další dvě Maxwellovy relace

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,n}, \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,n}. \end{aligned}$$

3.8.2 Entalpie $H(S, p, n)$

Entalpie vyjadřuje energii uloženou v termodynamickém systému, značíme ji H. Jejími přirozenými proměnnými jsou entropie S, tlak p a látkové množství n. Je definována vztahem

$$H = U + pV. \tag{3.29}$$

Diferencováním této rovnice získáme

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p.$$

Za $\mathrm{d}U$ dosadíme ze vztahu (3.27) a dostáváme

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p, \quad \text{po úpravě} \quad \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n.$$

Dále pokračujeme stejně jako v kapitole 3.8.1. Vypočteme parciální derivace

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} &= T,\\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} &= V,\\ \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} &= \mu.\end{aligned}$$

Maxwellovy relace jsou

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n},\\ \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,p} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,n},\\ \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{S,p} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,n}.\end{aligned}$$

Transformovali jsme vnitřní energii $U(S, V, n)$ na entalpii $H(S, p, n)$. Použili jsme k tomu Legendreovu transformaci, která vyměňuje úlohy veličin, v tomto případě veličin p a V. Funkce H se rovná funkci U, ke které přičteme nebo odečteme součin těch dvou proměnných, kterými se funkce liší. V tomto případě je to součin pV. To také vysvětluje vyjádření rovnice (3.29).

3.8.3 Helmholtzova volná energie $F(T, V, n)$

V tomto případě budeme transformovat vnitřní energii $U(S, V, n)$ na volnou energii $F(T, V, n)$. Nezávislou proměnnou S převedeme na termodynamickou teplotu T. Volná energie F se bude rovnat

$$F = U - TS.$$

Vypočteme diferenciály a dosadíme za dU

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T,$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n,$$

$$\mathrm{d}F = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T.$$

Výsledkem je úplný diferenciál

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n. \tag{3.30}$$

Helmholtzova volná energie má přirozené proměnné T, V, n. Z rovnice (3.30) vytvoříme rovnice s parciálními derivacemi

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} &= -S,\\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} &= -p,\\ \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} &= \mu.\end{aligned}$$

Maxwellovy relace jsou

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n},\\ \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n},\\ \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,n}.\end{aligned}$$

3.8.4 Gibbsova volná energie $G(T, p, n)$

V případě Gibbsovy energie transformujeme vnitřní energii U na Gibbsovu volnou energii G. Přirozené proměnné S a V nahradíme proměnnými T a p. Toto nahrazení lze považovat za dvojitou Legendreovu transformaci U nebo za jednoduchou Legendreovu transformaci potenciálu $H = U + pV$ nebo $F = U - TS$.

$$G = U - TS + pV$$

Opět vypočteme diferenciály a dosadíme

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p,$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n,$$

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p.$$

Výsledkem je úplný diferenciál

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n. \tag{3.31}$$

Gibbsova volná energie má přirozené proměnné T, p, n. Z rovnice (3.31) vytvoříme rovnice s parciálními derivacemi

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} &= -S,\\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} &= V,\\ \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} &= \mu.\end{aligned}$$

Maxwellovy relace jsou

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n},\\ \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n},\\ \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n}.\end{aligned}$$

3.8.5 Grandkanonický potenciál $\Omega(T, V, \mu)$

Při výpočtu grandkanonického potenciálu transformujeme vnitřní energii U na grandkanonický potenciál Ω. Nahradíme nezávislé proměnné V a n proměnnými p a μ. Postupovat můžeme tak, že provedeme dvojitou Legendreovu transformaci U nebo jednoduchou transformaci F.

S tímto potenciálem se setkáme především v souvislosti s otevřenými systémy. Není tolik používaný jako předchozí potenciály.
Rovnice vypadá takto

$$\Omega = U - TS - \mu n.$$

Vypočteme diferenciály a dosadíme

$$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) - \mathrm{d}(\mu n) = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T - \mu\mathrm{d}n - n\mathrm{d}\mu,$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n,$$

$$\mathrm{d}\Omega = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T - \mu\mathrm{d}n - n\mathrm{d}\mu.$$

Výsledkem je úplný diferenciál

$$\mathrm{d}\Omega = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - n\mathrm{d}\mu. \tag{3.32}$$

Přirozené proměnné grandkanonického potenciálu jsou T, V, μ. Z rovnice (3.32) vytvoříme rovnice s parciálními derivacemi

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= -p,\\ \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} &= -S,\\ \left(\frac{\partial\Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= -n.\end{aligned}$$

Maxwellovy relace jsou

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu},\\ \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_{T,\mu},\\ \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{V,\mu}.\end{aligned}$$

3.9 Regulární zobrazení a funkcionální determinanty

Literatura k této kapitole: [5], [8].

Definice 3.9.1 *Mějme v n-rozměrné oblasti M definováno m funkcí*

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n),\\ y_2 &= f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n),\\ \ldots &\ \ldots\ \ldots\ldots\ldots\ldots\\ y_m &= f_m(x_1, x_2, \ldots, x_n). \end{aligned} \tag{3.33}$$

Soustavou (3.33) je každému bodu $X[x_1, x_2, \ldots, x_n]$ z M přiřazen určitý bod $Y[y_1, y_2, \ldots, y_m]$ z m-rozměrného prostoru R. Toto přiřazení nazýváme zobrazením. Bod X nazýváme vzorem, bod Y obrazem. [5]

Definice 3.9.2 *Zobrazení*

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n),\\ y_2 &= f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n),\\ \ldots &\ \ldots\ \ldots\ldots\ldots\ldots\\ y_n &= f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n), \end{aligned} \tag{3.34}$$

kde počet funkcí je roven počtu argumentů, nazýváme regulárním v oblasti M, má-li každá z funkcí $y_1, y_2, \ldots, y_n$ spojité parciální derivace 1. řádu v M a je-li v M determinant J různý od nuly.

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}.$$

[5]

Determinant J nazýváme funkcionálním determinantem zobrazení. Jiné používané názvy jsou Jacobiho determinant nebo také Jacobián. Značíme ho

$$J = \frac{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}.$$

Ze spojitosti Jacobiánu a z toho, že je v M nenulový, vyplývá, že má v oblasti M stále stejné znaménko.

Definice 3.9.3 *Zobrazení (3.33) nazýváme spojitým v bodě $A[x_1, x_2, \ldots, x_n]$, jsou-li všechny funkce $f_1, f_2, \ldots, f_m$ spojité v bodě A. [5]*

Definice 3.9.4 *Pokud je zobrazení (3.33) takové, že každému vzoru $X \in M$ odpovídá jediný obraz $Y \in R$ a zároveň toto platí také naopak, nazýváme zobrazení vzájemně jednoznačným nebo jinak také prostým. Zobrazení, kdy Y je vzorem a X je obrazem, nazýváme inverzním k zobrazení (3.33).*

Pokud máme regulární zobrazení v M, pak toto zobrazení je v dostatečně malém okolí bodu X_0 z oblasti M vzájemně jednoznačné. Tedy v oblasti každého takového bodu X_0 existuje inverzní zobrazení. Platí to však jen lokálně, tzn. že toto zobrazení nemusí být na celé oblasti M vzájemně jednoznačným.
Máme zobrazení jedné proměnné $y = f(x)$. Pokud je Jacobián tohoto zobrazení v určitém intervalu různý od nuly, tak funkce $y = f(x)$ je v tomto intervalu rostoucí, případně klesající a zároveň k ní v tomto intervalu existuje i inverzní zobrazení. Nyní přejdeme k zobrazení

(3.34), které budeme považovat za regulární v okolí bodu X_0 oblasti M, pak bude také regulárním inverzní zobrazení v okolí odpovídajícího bodu Y_0 a hodnoty Jacobiánů budou dány

$$\frac{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = \frac{1}{\dfrac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_n)}}.$$

Jedná se tedy o převrácené hodnoty.

Zobrazení, které je výsledkem dvou po sobě provedených regulárních zobrazení, je opět regulární. Jacobián tohoto zobrazení se rovná součinu jacobiánů dříve provedených zobrazení

$$\frac{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = \frac{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_n)}{\partial(u_1, u_2, \ldots, u_n)} \frac{\partial(u_1, u_2, \ldots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}. \tag{3.35}$$

3.9.1 Praktické použití Jacobiánů

Jedno z použití Jacobiánu je při přechodu souřadnic k souřadnicím polárním nebo sférickým. Jacobián je koeficientem změny elementární plošky při transformaci souřadnic (v našem případě se jedná o přechod od souřadnic w, x k souřadnicím y, z).

Máme dvě funkce $w(y, z)$ a $x(y, z)$. Oblast dwdx v rovině wx souvisí s oblastí dydz z roviny yz tímto vztahem

$$\mathrm{d}w\mathrm{d}x = \frac{\partial(w, x)}{\partial(y, z)}\mathrm{d}y\mathrm{d}z,$$

kde

$$\frac{\partial(w, x)}{\partial(y, z)} = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial w}{\partial y}\right)_z & \left(\dfrac{\partial w}{\partial z}\right)_y \\ \left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_z & \left(\dfrac{\partial x}{\partial z}\right)_y \end{vmatrix} = J.$$

Nyní je $J = J(y, z)$. Ve speciálním případě se mění pouze jedna proměnná.

$$\frac{\partial(w, x)}{\partial(y, x)} = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x$$

Stejně tak může nastat případ z rovnice (3.35), kdy máme další dvě proměnné s, t

$$\frac{\partial(w, x)}{\partial(y, z)} = \frac{\partial(w, x)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(y, z)}.$$

Nejdříve jsme přešli od souřadnic w, x k souřadnicím s, t a pak od souřadnic s, t k souřadnicím y, z.

Příklad 3.9.5 *Proveďte změnu proměnných tepelné kapacity* $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$*, která je vyjádřena pomocí teploty* T *a objemu* V*. Tyto souřadnice transformujte na souřadnice teploty* T *a tlaku* p*.*

$$C_v = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} =$$

$$= T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)\left(\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) \tag{3.36}$$

Platí, že

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = 1, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 1.$$

Rovnice 3.36 se nyní zjednodušila na

$$C_v = \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{C_p} - T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

kde C_p je tepelná kapacita vyjádřená pomocí teploty a tlaku.

Nyní definujeme koeficient teplotní roztažnosti $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ a koeficient izotermické stlačitelnosti $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Tyto koeficienty jsou závislé pouze na stavové rovnici. Tuto skutečnost uvedeme společně s Maxwellovým vztahem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.37}$$

Pokud dosadíme z rovnice (3.37) a následně použijeme vztahy pro C_v, α a κ_T, dostáváme

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

$$C_v = C_p - TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{neboli} \quad C_p - C_v = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \tag{3.38}$$

Odvodili jsme vztah mezi C_p a C_v.

Pro ideální plyn za předpokladu, že $\kappa_T > 0$ a $C_p > C_v$ obdržíme vztahy

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

(n je látkové množství, R je univerzální plynová konstanta).

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial p}\right)_T = \frac{nRT}{p^2V} = \frac{1}{p}$$

Podle vztahu (3.38) lze pro ideální plyn psát $C_p - C_v = TVT^{-2}p = \frac{pV}{T} = nR$. Tento vztah se nazývá Mayerův. Obvykle ho píšeme ve tvaru

$$C_p = C_v + nR.$$

Kapitola 4

Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na matematický aparát termodynamiky. Je koncipována jako doplněk ke studiu dané problematiky a lze ji použít pro obohacení teoretických základů termodynamiky o matematická odvození nebo jako rozšíření matematické analýzy o aplikace do fyziky. Tato práce obsahuje nezbytnou teorii, která je pro lepší pochopení doplněna mnoha řešenými příklady a matematickými důkazy.

Možným rozšířením problematiky, kterou se zabýváme v této práci, by mohlo být doplnění části s extrémy jak volnými, tak vázanými. Příklady v této práci se týkají pouze ideálního plynu. Nabízí se další možnost rozšíření a to zpracování reálného plynu nebo Van der Waalsova plynu. Dále bychom mohli pro rovnovážnou soustavu získat termodynamické nerovnosti.

Literatura

[1] Varady, Michal. *Učební text k termodynamice* [online]. 2011 [cit. 2014-03-1]. Dostupné z: http://physics.ujep.cz/ mvarady/td_lecture_1.pdf

[2] Varady, Michal. *Učební text k termodynamice* [online]. 2011 [cit. 2014-03-1]. Dostupné z: http://physics.ujep.cz/ mvarady/td_lecture_2.pdf

[3] Blažek, Josef. *Úvod do termodynamiky a statistické fyziky.* 1. vyd. České Budějovice: Jihočeská univerzita, 1993, 163 s. ISBN 80-7040-099-4.

[4] *Math background for Thermodynamics* [online]. University of Windsor, 2000, 3.10.2001 [cit. 2014-03-20]. Dostupné z: http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/introphyschem/handouts/mathsht.pdf

[5] Rektorys, Karel a kol. *Přehled užité matematiky.* 5. vyd. Praha: SNTL, 1988, 720 s. ISBN 80-858-4992-5.

[6] GOODWIN, A, J SENGERS a Cor J PETERS. *Applied thermodynamics of fluids.* Cambridge: RSC Publishing, c2010, xxiii, 509 p. ISBN 978-1-84755-806-0.

[7] DRÁBEK, Pavel a Stanislav MÍKA. *Matematická analýza II.*: 4. vyd. V Plzni: Západočeská univerzita, 2003, 269 s. ISBN 80-7082-977-X.

[8] *Maxwell Relations* [online]. 2005, [cit. 2014-04-5]. Dostupné z: http://www.hep.wisc.edu/ leonard/OtherFiles/715wk2.pdf

[9] Daněček, Josef. *Matematická analýza II.: Přednášky z předmětu UMB 565.* České Budějovice: Přírodovědecká fakulta Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, 2012.

[10] Předota, Milan. *Termodynamika a statistická fyzika: Přednášky z předmětu UFY TSF.* České Budějovice: Přírodovědecká fakulta Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, 2014.

[11] Daněček, Josef. *Matematická analýza III.: Přednášky z předmětu UMB 566.* České Budějovice: Přírodovědecká fakulta Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, 2013.

[12] Krupková, Vlasta. *Matematická analýza: pro předmět IMA na FIT* [online]. Brno: VUT v Brně, 2008 [cit. 2014-04-5].
Dostupné z: http://www.umat.feec.vutbr.cz/ krupkova/textyIMA08.pdf

[13] Addison, Stephen R. *Thermodynamic Potentials and Maxwell Relations* [online]. 2003, [cit. 2014-03-24].
Dostupné z: http://faculty.uca.edu/saddison/Thermal2003/ThermodynamicPotentials.pdf