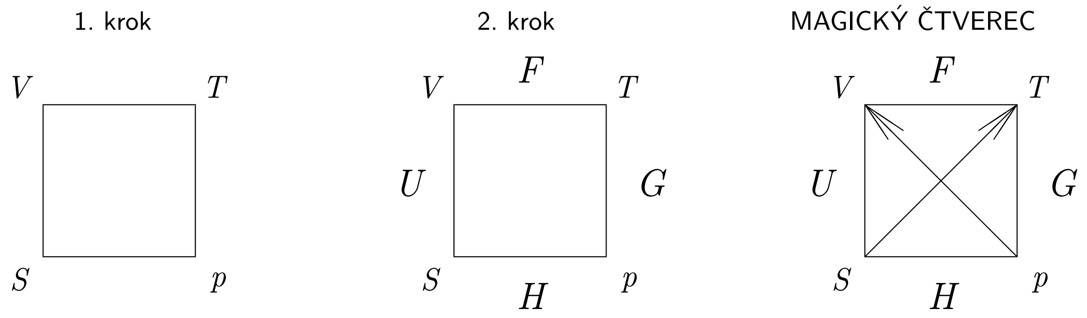
Magický čtverec MagCtv-1.tex

Řadu vztahů mezi termodynamickými proměnnými a energiemi („potenciály“) pro jednoduchý systém si lze snadno zapamatovat z následujícího **magického čtverce**:
1) Do rohů čtverce zapíšeme V, T, p, S (jde o **V**elmi **T**ěžko **p**amatovatelné **S**chéma!)
2) Ke hranám připíšeme energie v abecedním pořadí, tedy F, G, H, U
3) Magickou moc dodají šipky; směřují vzhůru a určují pak znaménka výrazů.



Magický čtverec nám připomene následující fakta a vzorce:

1. „Správné“ proměnné pro příslušnou energii jsou vždy ty sousední:

   $\boxed{F = F(V, T)}$ $\boxed{G = G(T, p)}$ $\boxed{H = H(p, S)}$ $\boxed{U = U(S, V)}$

2. Diferenciál energie je lineární kombinací (Pfaffovou formou) diferenciálů jejích proměnných (v rozích). Pro koeficienty této formy si dojdeme naproti. Jdeme-li po šipce, znaménko bude „+“, jdeme-li proti šipce, bude znaménko „−“. Tedy:

   $\boxed{\mathrm{d}F = -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T}$ $\boxed{\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p}$ $\boxed{\mathrm{d}H = V\,\mathrm{d}p + T\,\mathrm{d}S}$

   a konečně „spojené věty termodynamické“ $\boxed{\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V}$.

3. Ze zápisu diferenciálů plynou rovnice $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}T}\right)_V = -S}$, a podobně

   $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}T}\right)_p = -S; \left(\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}p}\right)_T = V}$ $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}p}\right)_S = V; \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}S}\right)_p = T}$ $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}S}\right)_V = T; \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right)_S = -p}$

4. Diferenciály ad 2) jsou ovšem úplnými diferenciály; musí proto platit podmínky integrability. To jsou Riemannovy-Cauchyovy rovnosti, vyjadřující záměnnost v pořadí proměnných u druhých derivací. Zde se nazývají **Maxwellovy vztahy**:

   $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}V}\right)_T}$ $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}p}\right)_T = -\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p}$ $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}S}\right)_p = \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_S}$ $\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}\right)_S = -\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}S}\right)_V}$

   Příklad odvození první z rovnic záměnností druhých parciálních derivací F:

   $\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} p\,(V,T) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \frac{-\mathrm{d}F(V,T)}{\mathrm{d}V} = \frac{-\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}T\,\mathrm{d}V} = \frac{-\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}V\,\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V} \frac{-\mathrm{d}F(V,T)}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}V}\right)_T$

   V magickém čtverci jde o dva trojúhelníky s jednou společnou odvěsnou (na níž je energie, o jejíž druhé derivace jde); opět šipky přepon určí znaménko.

5. Pro energie platí následující definiční vztahy; šipky opět určují znaménko:

   $\boxed{H = U + pV}$ $\boxed{U = F + ST}$ $\boxed{F = G - Vp}$ $\boxed{G = H - TS}$.

6. Další fantazii se meze nekladou.