Pfaffovy formy, Carathéodory a T jako integrační faktor

• Pfaffova forma – lin. forma v diferenciálech nezávislých proměnných (1-forma)

$$d\omega(X_1,\dots,X_k) = \sum_{i=1}^{k} A_i(X_1,\dots,X_k)\,dX_i \qquad (1)$$

• $\exists\ \omega = \omega(X_1,\dots,X_k)$ taková, že (1) je její úplný diferenciál?

$\Updownarrow$

"$d\omega$ je přímo integrabilní"

• pokud ano, potom

a) $A_i = (\nabla\omega)_i \iff \vec{A} = \nabla\omega$

b) $\left(\dfrac{\partial A_i}{\partial X_j}\right) = \left(\dfrac{\partial A_j}{\partial X_i}\right) \quad \dots \binom{k}{2} = \frac{1}{2}k(k+1)$ podmínek integrability $(i,j = 1,\dots,k)$

• srov. 3D: $\vec{A} = \nabla\omega \Rightarrow \nabla\times\vec{A} = \nabla\times(\nabla\omega) \equiv 0$

• pokud $d\omega$ není úplný diferenciál, může existovat integrační faktor – funkce $\lambda = \lambda(X_1,\dots,X_k)$ taková, že $d\sigma = \quad d\omega$ je úplný diferenciál funkce $\sigma = \sigma(X_1,\dots,X_k)$ ($d\omega$ integrabilní – holonomní)

Pozn: význam σ: $d\sigma = 0 \iff d\omega = 0$

• pokud je tedy $d\omega = đQ$ a $\sigma = S$, potom $S = \text{konst.}$ definuje adiabaty (iso-entropy), po kterých platí $đQ = 0$

• podmínky pro existenci μ

$$\left(\frac{\partial(\lambda A_i)}{\partial X_j}\right) = \left(\frac{\partial(\lambda A_j)}{\partial X_i}\right) \Rightarrow \boxed{A_i\frac{\partial \log\lambda}{\partial X_j} - A_j\frac{\partial\log\lambda}{\partial X_i} = \frac{\partial A_j}{\partial X_i} - \frac{\partial A_i}{\partial X_j} \equiv F_{ij} \neq 0}$$

- celkem $\frac{1}{2}k(k-1)$ parc. diferenciálních rovnic pro $\lambda(X_1,\dots,X_k)$
- λ, pokud $\exists$, není určeno jednoznačně:

λ je int. faktor a $d\sigma = \lambda\, d\omega \Rightarrow \bar{\lambda} = \lambda f(\sigma)$ je také int. faktor:

$$\bar{\lambda}\, d\omega = f(\sigma)\,d\sigma = d\left(\int_0^{\sigma} f(\sigma')\,d\sigma'\right)$$

1) $k=2$ ... $\frac{1}{2}k(k+1)$ je jediná rovnice a μ vždy $\exists$

Př: $đQ = dU + p\,dV$ & $U = U(p,V)$

$$\Rightarrow đQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp$$

a) je možné nahlédnout, že $đQ = 0$ jednoznačně definuje adiabatickou trajektorii $p = p(V)$:

$$đQ = 0 \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{dp}{dV}\right)_{ad} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V^{-1}$$

$\Rightarrow$ obyčejná diferenciální rovnice, řešení existuje za velmi obecných podmínek

b) podmínka integrability:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V}\right) + \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_V \neq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p}\right) \quad \Leftrightarrow \quad 1 \neq 0$$

c) integrační faktor

$$d\sigma = \lambda\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV + \lambda\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] + \cancel{\lambda\left(\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V}\right)} + \lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V + \cancel{\lambda\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p}\right)}$$

• vydělím $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_V$: $\quad \left[\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_V\right]^{-1} = \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V$

$$\Rightarrow p + \lambda\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial \lambda}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\lambda \qquad \frac{\partial}{\partial V} U(V, p(V,\lambda)) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\lambda$$

$$\Rightarrow \lambda\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V + p = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\lambda\right] = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\lambda$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\lambda + p = -\lambda\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V = -\lambda\left(\frac{\partial p}{\partial(\lambda^{-1})}\right)_V \left(\frac{\partial(\lambda^{-1})}{\partial \lambda}\right)_V = \lambda^{-1}\left(\frac{\partial p}{\partial(\lambda^{-1})}\right)_V$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\frac{1}{\lambda}} + p = \lambda^{-1}\left(\frac{\partial p}{\partial(\lambda^{-1})}\right)_V \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad \Leftrightarrow \lambda = \frac{1}{T}$$

2) $\underline{k=3}$ ... $\frac{1}{2}k(k-1)=3$

$\Rightarrow$ podmínky integrability dávají 3 PDR pro $\lambda=\lambda(X_1,X_2,X_3)$

$\Rightarrow$ λ může a nemusí existovat

- $$A_i \frac{\partial \log \lambda}{\partial X_j} - A_j \frac{\partial \log\lambda}{\partial X_i} = -\left(\frac{\partial A_i}{\partial X_j} - \frac{\partial A_j}{\partial X_i}\right) \equiv F_{ij} \qquad (*)$$

- $y_i = \frac{\partial \log\lambda}{\partial X_i}$; $\vec{F} = (F_{23}, F_{31}, F_{12}) = \mathrm{rot}\,\vec{A}$

$\Rightarrow$ $(*)$ lze zapsat jako $\vec{A}\times\vec{y} = \mathrm{rot}\,\vec{A} \qquad / \vec{A}\cdot$

$\Rightarrow$ nutná podmínka pro $\exists\lambda$ je $\boxed{\vec{A}\cdot\mathrm{rot}\,\vec{A}=0}$ $(**)$

- je to podmínka postačující, matice na LHS v $(*)$

$$M\vec{y}=\vec{F}$$

má hodnost $h(M)=2$ a $(**)$ zajišťuje, že $\vec{F}$ leží ve správné rovině (je lin. kombinací nez. sloupců M)

Př: • dva jednokomponentní plyny v tepelné rovnováze

a) $\vartheta = \Phi_A(p_A,V_A) = \Phi_B(p_B,V_B)$ je empirická teplota

$\Rightarrow$ za 3 nez. proměnné mohu volit V_A, V_B, ϑ

$U_A = U_A(V_A,\vartheta)$, $U_B = U_B(V_B,\vartheta)$ ve vzáj. rovnováze

b) $$đQ = dU_A + p_A dV_A + dU_B + p_B dV_B$$
$$= \left[\left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A}\right)_\vartheta + p_A\right]dV_A + \left[\left(\frac{\partial U_B}{\partial V_B}\right)+p_B\right]dV_B + \left[\left(\frac{\partial U_A}{\partial\vartheta}\right)_{V_A} + \left(\frac{\partial U_B}{\partial\vartheta}\right)_{V_B}\right]d\vartheta$$

$$F_i = (\mathrm{rot}\,\vec{A})_i = \varepsilon_{ijk}\frac{\partial A_k}{\partial X_j}$$

$$F_1 = \frac{\partial A_3}{\partial V_B} - \frac{\partial A_2}{\partial\vartheta} = \underbrace{\left(\frac{\partial^2 U_A}{\partial V_B\partial\vartheta}\right)}_{=0} + \cancel{\frac{\partial^2 U_B}{\partial V_B\partial\vartheta}} - \cancel{\frac{\partial^2 U_B}{\partial\vartheta\partial V_B}} - \frac{\partial p_B}{\partial\vartheta} = -\left(\frac{\partial p_B}{\partial\vartheta}\right)_{V_B}$$

$$F_2 = \frac{\partial A_1}{\partial\vartheta} - \frac{\partial A_3}{\partial V_A} = \frac{\partial^2 U_A}{\partial\vartheta\partial V_A} + \frac{\partial p_A}{\partial\vartheta} - \frac{\partial^2 U_A}{\partial V_A\partial\vartheta} - \frac{\partial^2 U_B}{\partial V_A\partial\vartheta} = \left(\frac{\partial p_A}{\partial\vartheta}\right)_{V_A}$$

$$F_3 = \frac{\partial A_2}{\partial V_A} - \frac{\partial A_1}{\partial V_B} \equiv 0$$

$$\Rightarrow \vec{F} = \mathrm{rot}\,\vec{A} = \left[-\left(\frac{\partial p_B}{\partial \vartheta}\right)_{V_B}, \left(\frac{\partial p_A}{\partial \vartheta}\right)_{V_A}, 0 \right]$$

- aby $đQ$ bylo integrabilní, musí platit $\vec{A}\cdot\mathrm{rot}\,\vec{A} = 0$

$$\Rightarrow -\left(\frac{\partial p_B}{\partial \vartheta}\right)_{V_B}\left[\left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A}\right)_\vartheta + p_A\right] + \left(\frac{\partial p_A}{\partial \vartheta}\right)_{V_A}\left[\left(\frac{\partial U_B}{\partial V_B}\right)_\vartheta + p_B\right] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{\partial p_A}{\partial \vartheta}\right)_{V_A}}{\left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A}\right)_\vartheta + p_A} = \frac{\left(\frac{\partial p_B}{\partial \vartheta}\right)_{V_B}}{\left(\frac{\partial U_B}{\partial V_B}\right)_\vartheta + p_B} = f(\vartheta)$$

LHS nez. na V_B, RHS na V_A

- $f(\vartheta)$ nemůže záviset na vlastnostech systémů A, B $\Rightarrow$
  $\Rightarrow$ vztah implikuje existenci absolutní teploty
- zvolíme-li $\vartheta = T$, dostáváme z podmínky integrability

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad f(T) = T^{-1}$$

Př: • plyn magnetických částic

$$dU = đQ - p\,dV + H\,dM$$

$$\Rightarrow đQ = dU + p\,dV - H\,dM \quad \& \quad U = U(T, V, M)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right) - H\right] dM$$

$\Rightarrow$ stejným postupem dostáváme z $\vec{A}\cdot\mathrm{rot}\,\vec{A} = 0$

$$\frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,M}}{\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{T,V} - H} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,M}}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,M} + p} \overset{(+)}{=} \frac{1}{T}$$

(+) zde potřebujeme analog rovnice integrability pro $dS = \frac{1}{T} dU - \frac{H}{T} dM$
a navíc Maxwellovu relaci vycházející z integrability volné energie $dF(T,V,M) = -S\,dT - p\,dV + H\,dM$, což zatím neumíme...

Holonomní vs. anholonomní formy

- holonomní ≡ integrovatelné (přímo nebo prostřednictvím λ)

Př: 1, holonomní

$$đw = x_1 dx_1 + x_2 dx_2 + x_3 dx_3 = 0 \Leftrightarrow x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = r^2 \quad \text{(sféra)}$$

- pokud se nacházíme na sféře o poloměru r, není možné ji opustit po trajektorii splňující $đw = 0$

2, anholonomní

$$đw = x_2 dx_1 + dx_2 + dx_3 = 0 \quad \text{isoplochu nedefinuje}$$

a, ověřte, že forma není integrabilní: $\vec{A} \cdot \text{rot}\,\vec{A} \neq 0$

b, rozmyslete, že libovolné dva body v $\mathbb{R}^3$ lze spojit po trajektorii $đw = 0$

[hint: spec. je možné se do libovolného bodu dostat z počátku $(0,0,0)$]

⇒ **Carathéodoryho teorém**

Vektorové pole $\vec{A}$ asociované s Pfaffovou formou $đw = \vec{A} \cdot d\vec{r}$ je integrovatelné právě tehdy, pokud v libovolném okolí bodu P příslušného prostoru existují body nedosažitelné po (adiabatické) trajektorii $đw = 0$.

Dk: • Viz např. Luscombe ← Born, Natural Philosophy of Cause and Chance, Oxford, 1949 (str. 145, dostupné na archive.org)

• Boyling, Commun. math. Phys. 10, 52-68 (1968) (dostupné z domény MFF)

- 2.TDZ implikuje integrabilitu $đQ$ s integračním faktorem mající vlastnosti teploty ⇒ lze ekvivalentně zformulovat

Carathéodory:

V okolí libovolného bodu stavového prostoru existují body adiabaticky nedosažitelné.