Maxwellovy relace a redukce derivací

Následující postup je převzatý z [Callen] Kap. 7.3. Cílem je vyjádřit libovolnou derivaci termodynamických veličin pomocí tří nezávislých druhých derivací Gibbsova potenciálu:

1. koeficient tepelné roztažnosti
$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$
2. izotermická kompresibilita
$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$
3. tepelná kapacita při konstantním tlaku
$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Níže se všude předpokládá zachování počtu částic, N jako konstantní veličinu u jednotlivých derivací proto explicitně neuvádíme. *Jednotlivé kroky je třeba provádět v uvedeném pořadí.* Postup lze aplikovat i na dielektrika nebo magnetické systémy asociací $E, H \leftrightarrow p$ a $P, M \leftrightarrow V$.

Užitečné vztahy:

1. Diferenciál vnitřní energie
$$dU = TdS - pdV + \mu dN + EdP \pm HdM$$
Znaménko mínus u magnetické práce odpovídá diamagnetikům.
2. Diferenciály ostatních termodynamických potenciálů, které získáme z dU provedením příslušných Legendreových transformací.
3. Gibbsův-Duhemův vztah pro chemický potenciál (i.e., pro jednokomponentní systém diferenciál molárního Gibbsova potenciálu)
$$d\mu = -sdT + vdp$$
4. Maxwellovy relace plynoucí ze záměnnosti smíšených druhých derivací termodynamických potenciálů, například
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) \leftrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$
5. Derivace inverzní funkce
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$
6. Derivace složené funkce
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

7. Derivace implicitní funkce

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

Postup redukce derivací pro jednokomponentní systémy

1. Termodynamické potenciály převedeme do čitatele a eliminujeme pomocí příslušného diferenciálu.
   Příklad:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = -\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p} = /dG = -SdT + Vdp/ = -\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p}$$

2. Chemický potenciál eliminujeme pomocí Gibbsova-Duhemova vztahu. Toto je jen speciální případ předchozího bodu pro molární Gibbsův potenciál.

3. Eliminace derivací s entropií:

   (a) Entropii převedeme do čitatele (pomocí vztahů pro derivaci implictní nebo inverzní funkce)

   (b) Kde je to možné, tam příslušnou derivaci eliminujeme pomocí Maxwellovy relace (záměnnost druhých derivací vhodného termodynamického potenciálu, který identifikujeme podle nezávislých proměnných, vystupujících v dané derivaci entropie).

   (c) V ostatních případech převedeme na derivaci entropie podle teploty s použitím vztahu pro derivaci složené funkce a identifikujeme příslušnou tepelnou kapacitu. Na základní sadu derivací lze následně převést pomocí Meyerova vztahu.

   Příklad:

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

   neboť z diferenciálu Gibbsova potenciálu (nezávislé proměnné T,p) přečteme Maxwellovu relaci

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

   a výraz ve jmenovateli dostáváme rovnou (až na T) tepelnou kapacitu při konstantním tlaku.

4. Eliminace derivací objemu:

   (a) V převedeme do čitatele,

   (b) Vyjádříme pomocí α a κ_T.