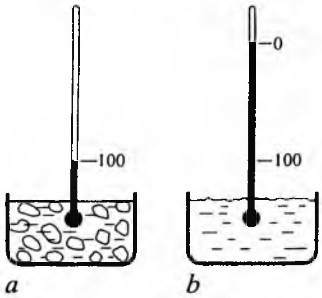
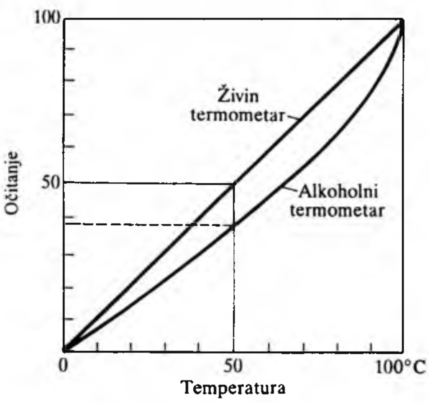
U svakodnevnoj upotrebi jedan je od najčešćih svakako živin termometar, u kojem je termometrijska tvar živa zatvorena u pomno kalibriranoj kapilarnoj cjevčici. Termometrijski je parametar živin obujam koji se vrlo pravilno mijenja s temperaturom.

Osnovni interval termometarske skale (stupanj) utvrđuje se pomoću dvaju odabranih toplinskih stanja termometrijske tvari. A. Celsius objavio je svoju termometarsku skalu 1742. godine. On je najprije živu, u posebno oblikovanoj staklenoj cjevčici, doveo u toplinsko ravnotežno stanje s ledom koji se otapa, a postignuti živin obujam označio na cjevčici brojkom 100 (sl. 1a). Zatim je to isto ponovio, ali s vodom koja vri (sve pri atmosferskom tlaku), a povećani je živin obujam označio znakom 0 (sl. 1b). Celsius je razmak na cjevčici svojeg termometra između znakova 100 i 0 podijelio na 100 jednakih dijelova i nazvao ih stupnjevima. Takvu je jednoličnu podjelu nastavio ispod oznaka 100 i iznad oznaka 0. Dobivena linearna temperaturna skala, iako po volji određena, omogućivala je uspoređivanje toplinskih stanja, odnosno temperatura različitih tijela. Današnje oznake 0 °C za ledište i 100 °C za vrelište potječu od C. Linnea i O. Ch. Strömera.



Sl. 1. Čvrste točke osnovne Celzijeve skale. *a* određivanje ledišta vode, *b* određivanje vrelišta vode

Termometri s kojom drugom termometrijskom tvari, npr. punjeni alkoholom ili pentanom, poklapaju se u pokazivanju temperature sa živinim termometrom u osnovnim stanjima 0 °C i 100 °C, ali nemaju linearnu ljestvicu jer se obujam termometrijskoj tvari s promjenom temperature mijenja nelinearno (sl. 2).



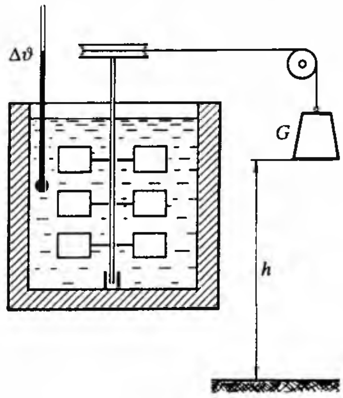
Sl. 2. Osnovna skala živina termometra i nelinearna skala alkoholnog termometra

Najprecizniji su plinski termometri, gdje se kao termometrijska tvar upotrebljava plin koji se s porastom temperature vrlo pravilno širi te omogućuje gotovo linearnu termometarsku skalu. Kao termometrijski plinovi najčešće služe helij, dušik i argon. Termometarska skala plinskog termometra u određenom se temperaturnom području gotovo savršeno poklapa s termodinamičkom temperaturom T, koja ne ovisi o termometrijskoj tvari. Potanje o mjerenju temperature i međunarodnoj temperaturnoj skali v. *Temperaturna mjerenja, temeljna*, TE 12, str. 677.

PRVI GLAVNI STAVAK TERMODINAMIKE

Fenomen topline poznat je od davnine i čovjek ga je pokušao rastumačiti na različite načine. Ipak, tek sredinom XIX. st. javlja se uvjerenje da je toplina samo jedan od oblika energije. Tako je J. R. Mayer ustvrdio (1842) postojanje mehaničkog ekvivalenta topline i pokušao ga izračunati. Njegov je suvremenik J. P. Joule utvrdio, izvodeći različite eksperimente, da određeni mehanički rad uvijek proizvodi i određenu količinu topline. On bi spuštanjem utega težine G s visine h utrošio potencijalnu energiju Gh za okretanje lopatičnoga kola i vrtloženje vode u izoliranoj posudi (sl. 3). Mjerenjem porasta temperature termometrom, uzevši u obzir ondašnje mogućnosti mjerne tehnike, Joule je utvrdio neobično točnu vrijednost tog ekvivalenta: $4{,}18 \cdot 10^7\,\mathrm{erg} = 1\,\mathrm{cal}$.

Sl. 3. Jouleov pokus



Iako je Joule objavio opis i rezultate svojih eksperimenata 1847. (time i *zakon o održanju energije*), a A. Mayer već 1842, dakle, još prije njega, ipak je prvu preciznu i eksplicitnu formulaciju zakona održanja energije objavio 1847. godine H. Helmholtz. Taj zakon glasi: energija se ne može stvoriti ni iz čega, niti se može uništiti ni u što, jedino se može jedan oblik energije pretvarati u neki drugi oblik. To je jedna od najvažnijih generalizacija mogućih događaja u prirodi, a danas se naziva *prvi glavni stavak termodinamike*. Prirodni je to zakon koji ne dopušta nikakve izuzetke. Prema tome zakonu nije moguće izraditi *perpetuum mobile* 1. vrste, napravu koja bi sama od sebe ni iz čega proizvodila energiju.

U čast Jouleu nazvan je iznos mehaničkog rada od 10^7 erga džulom (joule, J), tj. $10^7\,\mathrm{erg} = 1\,\mathrm{J}$, pa je prema tome Jouleov mehanički ekvivalent topline iznosio $4{,}18\,\mathrm{J} = 1\,\mathrm{cal}$.

Poslije su se mjerenja toplinskog ekvivalenta mehaničkog rada odnosila na kilokaloriju petnaestog stupnja (kcal_{15}), definiranu kao toplina potrebna da se 1 kg čiste destilirane vode zagrije za 1 °C, i to od 14,5 °C na 15,5 °C. To se trebalo navesti jer se potrebna toplina za zagrijavanje 1 kg vode za 1 °C mijenja s promjenom temperature. Izmjereni je ekvivalent iznosio

$$\mathrm{kcal}_{15} = 426{,}8\,\mathrm{kpm} = 426{,}8 \cdot 9{,}80665\,\mathrm{J} = 4185{,}478\,\mathrm{J}. \quad (4)$$

Toplinski ekvivalent još je točnije određen električnim mjerenjima pa je 1956. prihvaćena definicija za međunarodnu kaloriju:

$$\mathrm{cal}_{\mathrm{IT}} = 4{,}1868\,\mathrm{J}, \text{ odnosno } \mathrm{Mcal}_{\mathrm{IT}} = 1{,}163\,\mathrm{kWh} \text{ (točno)}. \quad (5)$$

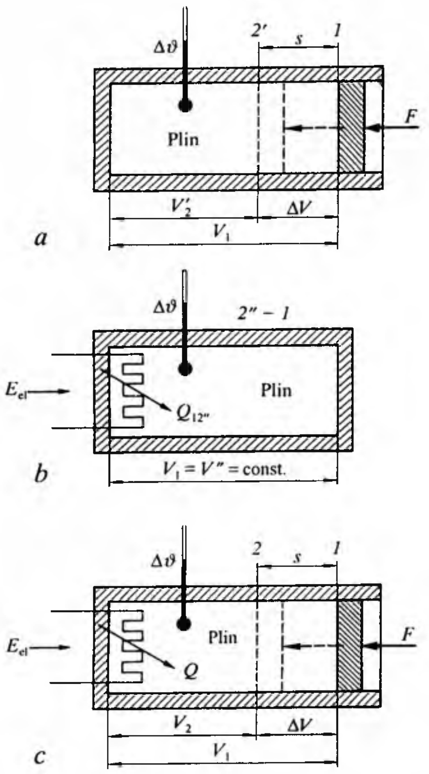
Iako je energija jedinstven pojam, ipak se u tehnici iskazuje različitim jedinicama. Tako se u sustavu SI mehanički rad iskazuje njutnmetrima (N m), toplinska energija džulima (J), a električna energija vatsekundama (W s). To su jednakovrijedne jedinice, pa je

$$\mathrm{N\,m} = \mathrm{J} = \mathrm{W\,s}. \quad (6)$$

Prvi glavni stavak zatvorenoga termodinamičkog sustava

Unutrašnja energija. Masa vode u posudi Jouleova pokusa (sl. 3) predstavlja zatvoreni termodinamički sustav. Prema zakonu održanja energije utrošena se potencijalna energija $E_\mathrm{p} = Gh$ nije mogla izgubiti, već je njezin ekvivalent utrošen na povećanje unutrašnje energije vode. Temperatura je vode pritom porasla za $\Delta\vartheta$, što je mjera povećanja unutrašnje energije vode. Kako unutrašnja energija vode ovisi samo o temperaturi, to znači da porast temperature znači i porast njezine unutrašnje energije, odnosno toplinskog stanja vode u kalorimetru Jouleova eksperimenta. Tako i druga tijela, slično kao i voda, sadrže određenu unutrašnju energiju, koja ovisi o temperaturi, odnosno o toplinskom stanju toga tijela.

Unutrašnja energija U čista je veličina stanja koja ovisi samo o vrsti i količini tvari promatranog tijela te o njegovu toplinskom stanju. Apsolutna se vrijednost unutrašnje energije ne može izmjeriti, već samo njezina promjena mjerenjem promjene temperature ili drugih veličina stanja.



Sl. 4. Mogućnosti povećanja unutrašnje energije plina; *a* dovođenjem mehaničkog rada (komprimiranjem), *b* dovođenjem topline, *c* dovođenjem mehaničkog rada i topline

Porast unutrašnje energije tijela može se postići dovođenjem energije bilo kojeg oblika, ali se u tehnički važnim postupcima najčešće dovodi mehanička ili toplinska energija ili obje istodobno. Tako se plinu mase m unutrašnja energija U može povećati njegovim tlačenjem (kompresijom) od obujma V_1 do V_2' utroškom mehaničkog rada W djelovanjem sile F na stap cilindra na putu s (sl. 4a). Pritom je

$$W_{12'} = \int_{s_1}^{s_{2'}} F\,\mathrm{d}s = U_{2'} - U_1. \qquad (7)$$

Unutrašnja se energija plina može povećati i dovođenjem toplinske energije Q (sl. 4b). Ta se energija dovodi npr. pretvorbom električne energije E_{el} u električnoj grijalici (Jouleova toplina) u toplinsku energiju. Utroškom električne energije $E_{el} = Q_{12''}$ povećava se unutrašnja energija plina, pa je

$$Q_{12''} = U_{2''} - U_1. \qquad (8)$$

Treća je mogućnost (sl. 4c) da se plinu zatvorenom u cilindru obujma V_1 unutrašnja energija poveća dovođenjem topline Q i utroškom mehaničkog rada $W = \int_{s_1}^{s_2} F\,\mathrm{d}s$ za smanjenje obujma V_1 na obujam V_2. Tada je

$$Q + W = U_2 - U_1. \qquad (9)$$

Ako se dovođenjem topline Q želi utjecati na promjenu unutrašnje energije i dobivanje mehaničkog rada W, treba na slici 4c promijeniti smjer djelovanja sile F. Tada plinu raste obujam od V_2 do V_1, plin se širi, pa je $-W = -\int_{s_2}^{s_1} F\,\mathrm{d}s$, odnosno:

$$Q = U_2 - U_1 + W. \qquad (10)$$

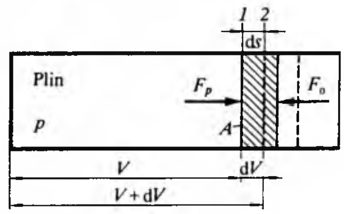
To je analitički izraz za prvi glavni stavak termodinamike.

Prilikom promjene toplinskog stanja sustav može mijenjati i svoje vanjsko stanje prirastom potencijalne ili kinetičke ili energije bilo kojega drugog oblika. Tada se prvi glavni stavak termodinamike piše u posve općenitom obliku:

$$Q = U_2 - U_1 + W + \sum \Delta E, \qquad (11)$$

gdje je ΔE prirast svih oblika energije.

Rad zatvorenog sustava. U prethodnim primjerima plinu je dovedeni mehanički rad $W = \int_{s_1}^{s_2} F\,\mathrm{d}s$ povećao unutrašnju energiju za $U_2 - U_1 = \Delta U$, ali mu i popratno smanjio obujam $V_2 - V_1 = -\Delta V$, pa je korisno istražiti u kojem je odnosu promjena obujma plina (tvari) s pojavom mehaničkog rada.



Sl. 5. Zatvoreni termodinamički sustav u obliku cilindra

Zahvaćeni plin mase m ima obujam V. Ako se stap cilindra (sl. 5) površine A pomakne za $\mathrm{d}s$ udesno od *1* do *2*, povećat će se obujam zahvaćenog plina za $\mathrm{d}V = A\,\mathrm{d}s$. Pri pomicanju stapa na njegovu unutrašnju površinu A stalno djeluje tlak plina p, odnosno sila $F_p = pA$ koja je jednaka sili F_0 što djeluje izvana. To je širenje obujma u mehaničkoj ravnoteži pa svako po volji maleno smanjenje sile F_0 uzrokuje dalje širenje obujma do postizanja nove ravnoteže. Tako je

$$\mathrm{d}W = F_p\,\mathrm{d}s = pA\,\mathrm{d}s = p\,\mathrm{d}V, \qquad (12)$$

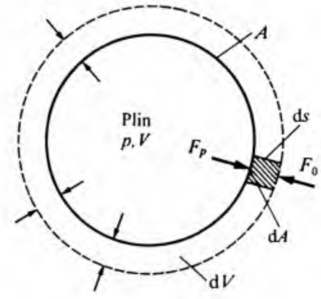
odakle se dobiva da je mehanički rad koji se ostvaruje širenjem zahvaćenog plina:

$$W \leqq \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V. \qquad (13)$$

Korisno je navesti da je tlak p omjer sile i površine (jedinica je tlaka paskal, $\mathrm{Pa} = \mathrm{N\,m^{-2}}$), te da je unutar plinovitog ili kapljevitog tijela posvuda jednak, što pretpostavlja i unutrašnju mehaničku ravnotežu u homogenoj tvari. Kako su, prema jednadžbi stanja, tlak i temperatura homogene tvari međusobno funkcijski povezani, to je za unutrašnju mehaničku ravnotežu nužna i unutrašnja toplinska ravnoteža. Ako se obujam plina širi u mehaničkoj neravnoteži (brzo popuštanje sile F_0, npr. eksplozija), tada je uvijek

$$\mathrm{d}W < p\,\mathrm{d}V. \qquad (14)$$

Izraz (13) vrijedi sasvim općenito, pa i onda kad granična opna sustava (sl. 6) dopušta pomake $\mathrm{d}s$ po čitavu svojem oplošju (npr. mjehur od sapunice ili gume).



Sl. 6. Zatvoreni termodinamički sustav u općenitu obliku

***p*, *V*-dijagram.** Prema izrazu (13) mehanički je rad funkcija $f(p, V)$ pa se njezin tok može prikazati u p, V-dijagramu (sl. 7) Na apscisu se nanosi obujam, a na ordinatu apsolutni tlak promatrane tvari. Ako promjena stanja teče od početnog stanja *1* do konačnog stanja *2* putem *a*, površina će ispod krivulje *a* (šrafirano) prikazivati zbroj elementarnih radova $p\,\mathrm{d}V$, pa će ukupni rad biti

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V. \tag{15}$$

Tada se izraz (10) za prvi glavni stavak termodinamike može napisati u obliku

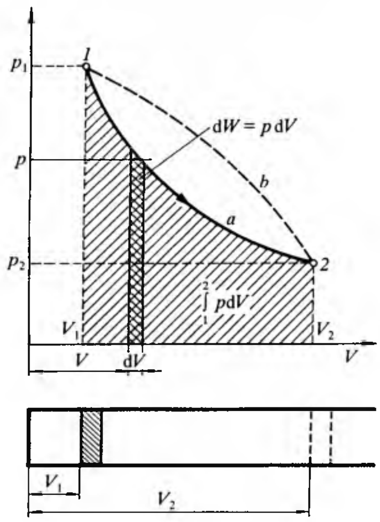
$$Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V, \tag{16}$$

ili u diferencijalnom obliku za jedinicu mase:

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v. \tag{17}$$

Tehnički rečeno: toplina $\mathrm{d}q$ privedena zatvorenom termodinamičkom sustavu upotrebljava se za povećanje njegove unutrašnje energije $\mathrm{d}u$ i obavljanje rada $p\,\mathrm{d}v$. Kad tvar obavlja rad (ekspanzija), tada je $\mathrm{d}v > 0$, a kad se tvar vanjskim radom tlači (komprimira), tada je $\mathrm{d}v < 0$.

Stanje se tvari može mijenjati i drugim putem, npr. putem *b* (sl. 7), drugačijim dovođenjem ili odvođenjem topline Q, pa će očito izvršeni rad na putu *b* od stanja *1* do stanja *2*, tj. površina ispod krivulje *b*, biti veći od onoga na putu *a*.



Sl. 7. Mehanički rad u p,V-dijagramu

Budući da je pokazano da mehanički rad ovisi o putu integracije, njegov je diferencijal nepotpun (rad ne ovisi samo o početnom stanju *1* i postignutom stanju *2*, već i o putu promjene stanja između tih dviju krajnosti). Naprotiv, prirast unutrašnje energije ΔU ovisi samo o razlici veličina stanja *1* i *2*, pa je njezin diferencijal totalni diferencijal. Dakako, tada je diferencijal privedene topline, kao zbroj diferencijala unutrašnje energije i diferencijala mehaničkog rada, također nepotpuni diferencijal, što se često piše u obliku $\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$.

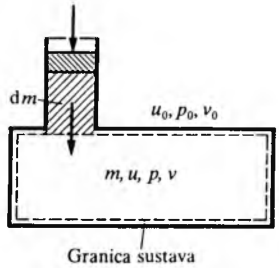
Prvi glavni stavak otvorenoga termodinamičkog sustava

Otvoreni termodinamički sustav karakterističan je po tome što uz kontroliranu izmjenu energije, topline i rada izmjenjuje s okolišem i tvar mase m. Radi jednostavnijeg prikaza neka to bude ista tvar, npr. zrak koji se nalazi i u granicama promatranog sustava.

Punjenje sustava. U promatranom se sustavu (sl. 8) nalazi tvar mase m, specifične unutrašnje energije u, tlaka p i specifičnog obujma v. Iz susjednog sustava utiskuje se u nekom kratkom vremenu $\mathrm{d}t$ tvar mase $\mathrm{d}m$, s veličinama stanja u_0, p_0 i v_0, pa susjedni sustav mora za to utrošiti rad utiskivanja $-p_0 v_0$, a to je za promatrani sustav dovedeni, pozitivni rad $+p_0 v_0$. Sustavu je, dakle, dovedena energija:

$$u_0\,\mathrm{d}m + p_0 v_0\,\mathrm{d}m = \mathrm{d}m(u_0 + p_0 v_0). \tag{18}$$

Sl. 8. Punjenje otvorenoga termodinamičkog sustava



Izraz među zagradama često se pojavljuje u termodinamici, i to uvijek kad je promatrani sustav otvoren i izmjenjuje tvar s okolišem. Zato se izraz među zagradama (18) naziva *specifična entalpija h* (J/kg). Entalpija je izvedena čista veličina stanja jer je funkcija čistih veličina stanja u, p i v. Uvođenjem entalpije izraz (18) dobiva oblik

$$h_0\,\mathrm{d}m = (u_0 + p_0 v_0)\mathrm{d}m, \tag{19}$$

gdje je $h_0\,\mathrm{d}m$ upravo ona dovedena energija koja povećava unutrašnju energiju sustava za $\mathrm{d}U$, pa je

$$h_0\,\mathrm{d}m = \mathrm{d}U. \tag{20}$$

Integrira li se od početnog stanja *1* do stanja *2* sustava, dobiva se

$$h_0(m_2 + m_1) = U_2 - U_1. \tag{21}$$

Izraz (21) predstavlja prvi glavni stavak termodinamike za otvoreni sustav u koji ulazi tvar iz okoliša.

Općenit je primjer otvorenog sustava prikazan na sl. 9 kad on izmjenjuje tvar mase $\mathrm{d}m$ i toplinu $\mathrm{d}Q$. Ako pak sustav mijenja i svoj obujam za $\mathrm{d}V$ i rad $\mathrm{d}W = p\,\mathrm{d}V$, izraz za prvi glavni stavak glasi

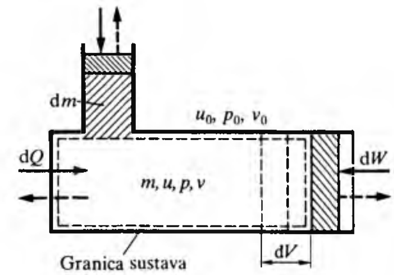
$$h_0\,\mathrm{d}m + \mathrm{d}W + \mathrm{d}Q = \mathrm{d}U, \tag{22}$$

odnosno nakon integracije:

$$h_0(m_2 - m_1) + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V + Q_{12} = U_2 - U_1. \tag{23}$$

Izraz (23) vrijedi i kad se otvoreni sustav prazni.

Sl. 9. Punjenje otvorenoga termodinamičkog sustava uz izmjenu topline $\mathrm{d}Q$ i mehaničkog rada $\mathrm{d}W$



Protjecanje kroz sustav vrlo je važan primjer otvorenog sustava. To je model (sl. 10) prema kojem rade svi strojevi za pretvorbu toplinske energije nekog masenog protoka $\dot{m}\,(\mathrm{kgs^{-1}})$ u mehaničku snagu P (npr. parni stroj, parna ili plinska turbina) ili za pretvorbu mehaničke snage u maseni protok veće energije (npr. kompresor). Sustav je redovito u stacionarnom stanju, tj. veličine se stanja vremenski ne mijenjaju, pa je i $\dot{m}_1 = \dot{m} = \dot{m}_2$. Sam sustav ne mijenja svoju unutrašnju energiju pa je $\mathrm{d}U = 0$. Sustavu se iz okoliša dovodi entalpijski tok:

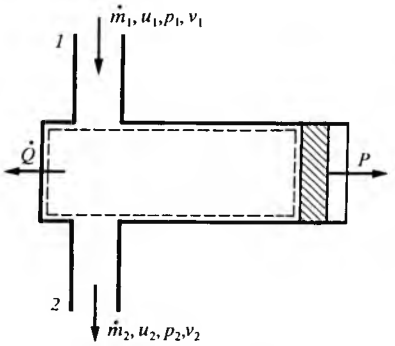
$$\dot{m}_1(u_1 + p_1 v_1) = \dot{m}_1 h_1, \tag{24a}$$

a odvodi se

$$\dot{m}_2(u_2 + p_2 v_2) = \dot{m}_2 h_2. \tag{24b}$$

Osim toga, odvodi se snaga P i toplinski tok $\dot{Q}$. Prvi stavak termodinamike za takav protočni otvoreni sustav glasi

$$\dot{m}(h_1 - h_2) = P + \dot{Q}. \tag{25}$$



Sl. 10. Protočni otvoreni termodinamički sustav uz izmjenu toplinskog toka $\dot{Q}$ i mehaničke snage P

Kad se promatra rad kompresora, dovedena je snaga $P>0$, odvedena toplina hlađenja $\dot{Q}<0$ i $h_2>h_1$, pa je

$$P = \dot{m}(h_2 - h_1) + \dot{Q}. \tag{26}$$

JEDNADŽBE STANJA I PROMJENE STANJA

Da bi se odredilo unutrašnje stanje tvari, treba najprije odrediti njezino agregatno stanje, koje može biti čvrsto, kapljevito i plinovito (parno). Osim toga, treba utvrditi je li ispitivana tvar homogena, tj. ima li svaki po volji maleni izdvojeni djelić jednak kemijski sastav i jednaka fizikalna svojstva.

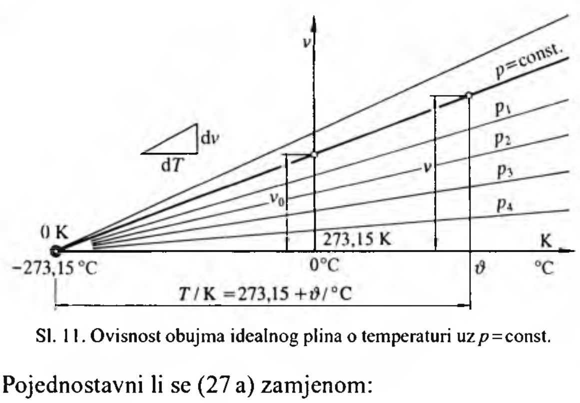
Čvrste tvari pružaju velik otpor promjeni oblika i obujma, *kapljevite tvari* malen otpor promjeni oblika i velik otpor promjeni obujma, a *plinovite tvari* pružaju neznatan otpor promjeni oblika i relativno malen otpor promjeni obujma.

Termička jednadžba stanja idealnih plinova. Plinovi su jednostavne tvari kojima se homogeno stanje vrlo lako i brzo uspostavlja. Iskustvo pokazuje da se unutrašnje stanje nekog plina u zatvorenu termodinamičkom sustavu može opisati dvjema veličinama stanja, npr. $v=f_1(p,T)$ ili $T=f_2(p,v)$ ili $p=f_3(v,T)$. Naime, L. J. Gay-Lussac je 1816. pronašao zakonitost po kojoj za specifični obujam plina v pri temperaturi ϑ i stalnom tlaku p vrijedi

$$v = \frac{v_0}{273{,}15}\left(273{,}15 + \frac{\vartheta}{°\mathrm{C}}\right), \tag{27 a}$$

gdje je v_0 specifični obujam plina pri temperaturi $\vartheta = 0\,°\mathrm{C}$ i tlaku $p = \mathrm{const.}$

Na slici 11. ta je zakonitost prikazana grafički. Za različite stalne tlakove p promjene obujma v s temperaturom ϑ leže na pramenu pravaca koji se sijeku u točki koja odgovara temperaturi $\vartheta = -273{,}15\,°\mathrm{C}$. To znači da je T temperatura kojoj je nulta točka pomaknuta na vrijednost $\vartheta = -273{,}15\,°\mathrm{C}$.



Sl. 11. Ovisnost obujma idealnog plina o temperaturi uz p = const.

Pojednostavni li se (27 a) zamjenom:

$$\frac{T}{\mathrm{K}} = 273{,}15 + \frac{\vartheta}{°\mathrm{C}}, \tag{27 b}$$

dobiva se izraz

$$v = \frac{v_0}{273{,}15\,\mathrm{K}}\,T, \tag{27 c}$$

koji pokazuje da je obujam v razmjeran upravo temperaturi T. Plinovi koji se strogo pokoravaju Gay-Lussacovu zakonu nazivaju se *idealnim plinovima.* Veličina $v_0/273{,}15$ funkcija je tlaka p, pa Gay-Lussacov zakon u općenitu obliku glasi

$$v = f(p)T. \tag{28}$$

Ispitujući idealne plinove pri konstantnoj temperaturi, pronašli su 1664. godine R. Boyle i, neovisno o njemu, 1676. godine E. Mariotte zakonitost:

$$p\,v = \mathrm{const.} = f_1(T), \tag{29}$$

što predstavlja jednadžbu porodica istostranih hiperbola (sl. 12). Funkcija $f_1(T)$ čista je temperaturna funkcija, pa se spajanjem zakonitosti prema jednadžbama (28) i (29) dobiva jednadžba stanja idealnog plina:

$$p\,v = R_{\mathrm{i}}\,T, \tag{30}$$

gdje je R_{i} *individualna plinska konstanta* koja ovisi samo o vrsti plina. To je termička jednadžba stanja idealnih plinova. Iz jednadžbe (30) slijedi da je za idealni plin

$$\frac{p\,v}{R_{\mathrm{i}}\,T} = 1. \tag{31}$$

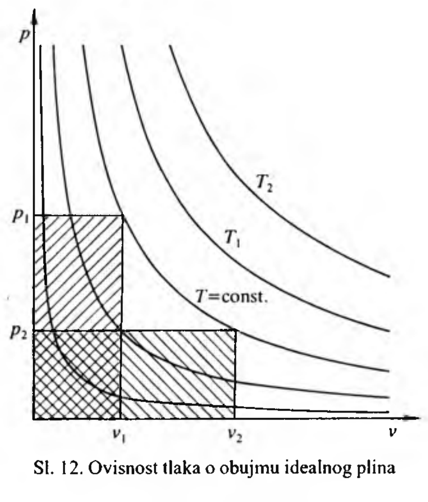
Za nagib pravca na slici 11 uz stalni tlak može se napisati:

$$\alpha = \frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{32}$$

To je *izobarni koeficijent rastezanja tvari.* Za idealne je plinove $\alpha = 1$. Slično se određuje i *izohorni koeficijent napetosti:*

$$\beta = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{33}$$

Za idealne je plinove i $\beta = 1$.



Sl. 12. Ovisnost tlaka o obujmu idealnog plina

Diferenciranjem jednadžbe (29) dobiva se

$$p\,\mathrm{d}v + v\,\mathrm{d}p = 0, \tag{34}$$

pa se može definirati *izotermni koeficijent kompresibilnosti*:

$$\gamma = -\frac{p}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{35}$$

Za idealne je plinove $\gamma = 1$. Da su za idealne plinove vrijednosti $\alpha = 1$, $\beta = 1$ i $\gamma = 1$, lako se dokazuje iz jednadžbe (31) do (35).

Svaka se termička veličina stanja može odrediti pomoću drugih dviju, pa se tako za temperaturu $T(p, v)$ može napisati njezin totalni diferencijal: