A 6. feladatsor 10. feladatának azonossága

Az azonosság a II. főtétel következménye. Pontosabban annak, hogy *létezik* az entrópia mint állapotjelző, s ezért kifejezhető a T hőmérséklet és a V térfogat függvényeként (is). Kihasználjuk továbbá, hogy ez a kétváltozós függvény – mint általában a makroszkopikus jelenségeket leíró függvények – folytonos és sima, azaz kétszer (legalább) deriválható.

Mivel a két főtétel egyesítése szerint kis megváltozásokra $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$, igaz, hogy $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V$. Az $S(T,V)$ függvény első parciális deriváltjai tehát, mivel a belső energia függhet a térfogattól is:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Tekintsük ezután S vegyes második deriváltját. A folytonosság miatt ez független a sorrendtől, tehát

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right]_V = \frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T .$$

Az első, T szerinti deriválás argumentumában U és p/T is függhet a hőmérséklettől, ezért a derivált

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right]_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)_V .$$

Hasonlóan

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}.$$

A két kifejezést egyenlővé téve, és használva, hogy U vegyes deriváltja is független a sorrendtől, kapjuk, hogy

$$-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)_V = 0.$$

vagyis

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

A jobb oldalon a törtfüggvény deriválását elvégezve kapjuk a

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

azonosságot. A nyomásra vonatkozó állapotegyenlet tehát meghatározza azt, hogy a belső energiára vonatkozó állapotegyenletben milyen lehet a *térfogatfüggés*, s mindez a II. főtétel miatt van így.