Odvození Meyerova vztahu mezi tepelnými kapacitami při konstantním objemu a tlaku

Poznámka: V dalším uvažujeme výhradně systém s konstantním počtem částic N, závislost na této proměnné tedy explicitně neuvádíme.

Nejprve uvažme charakter jednotlivých veličin vystupujících v prvním termodynamickém zákonu, který v diferenciálním tvaru lze zapsat jako

$$\mathrm{d}U = đQ + đW.$$

Přeškrtnutá đ u tepla a práce vyjadřují, že Q a W neexistují jako funkce stavových proměnných. Pro konkrétní trajektorii (izochora, izobara, adiabata,...) ovšem existují jako funkce jedné proměnné (ideálně teploty T), která parametrizuje odpovídající křivku ve stavovém prostoru. Například v procesu, ve kterém se zachovává veličina X, tedy existuje $Q = Q(T)$ a v definici tepelné kapacity

$$C_X = \left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}}$$

vystupuje na pravé straně (úplná) derivace této funkce jedné proměnné. S využitím prvního termodynamického zákona pro tepelnou kapacitu dostáváme

$$\left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}} = \left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}} - \left.\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}}. \tag{1}$$

Pro práci platí stejné úvahy jako pro teplo, druhý výraz na pravé straně je tedy opět derivace funkce jedné proměnné $W = W(T)$ definované podél zvolené trajektorie.

Vnitřní energie naopak existuje jako stavová funkce, tj. je jednoznačně definovaná pro každý bod stavového prostoru podobně jako potenciální energie pro konzervativní pole. Pro jednoduchý systém se dvěma nezávislými stavovými parametry ji můžeme vyjádřit například jako $U = U(T, V)$, kde za nezávislé proměnné jsme zvolili teplotu a objem. První výraz na pravé straně rovnice (1) je tedy v konkrétním bodě *derivace funkce více proměnných U ve směru $X =$ konst*, pro kterou platí

$$\left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}} = \nabla U. \left.\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T}, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)\right|_{X=\mathrm{konst}}, \tag{2}$$

neboť podél konkrétní trajektorie $X =$ konst parametrizované teplotou T je objem $V = V(T)$ funkcí teploty.

Dosazením (2) do (1) nyní získáme obecný výraz pro tepelnou kapacitu

$$C_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left.\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}} + p \left.\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right|_{X=\mathrm{konst}}, \tag{3}$$

kde jsme využili $\mathrm{d}T/\mathrm{d}T|_{X=\text{konst}} = 1$ podél libovolné trajektorie a dosadili za mechanickou práci opět s využitím $V = V(T)$. Speciálně podél izochory $X \equiv V$ ale $\mathrm{d}W/\mathrm{d}T|_{V=\text{konst}}$ i $\mathrm{d}V/\mathrm{d}T|_{V=\text{konst}}$ vymizí a dostáváme pouze

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{4}$$

zatímco pro izobaru $X \equiv p$ platí

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\bigg|_{p=\text{konst}} + p\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\bigg|_{p=\text{konst}}. \tag{5}$$

Vztah mezi oběma kapacitami potom získáme, zvolíme-li ve fázovém prostoru za nezávislé proměnné teplotu a tlak, tedy $V = V(T,p)$. Podél konkrétní trajektorie tento vztah přejde na $V = V(T, p(T))$ a tedy (opět se jedná o derivaci ve směru)

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\bigg|_{p=\text{konst}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T}\bigg|_{p=\text{konst}} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\bigg|_{p=\text{konst}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{6}$$

Odtud již okamžitě vidíme, že

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{7}$$

Vztah (7) lze ještě dále upravit s využitím podmínky integrability (viz cvičení č. 3 – hledání fundamentální rovnice van der Waalsova plynu)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{8}$$

na tvar

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \tag{9}$$

ze kterého je zřejmé, že vztah mezi C_p a C_V je plně určen jen termickou stavovou rovnicí systému.

Poznámka: Poslední dvě úpravy v rovnici (9) *budou vysvětleny později v semestru.*