Odvození Meyerova vztahu mezi tepelnými kapacitami při konstantním objemu a tlaku

Poznámka: V dalším uvažujeme jednokomponentní plyn s konstantním počtem částic, závislost na N 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[1]

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

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 jednokomponentní plyn můžeme příslušný dvourozměrný stavový prostor parametrizovat proměnnými T, V a funkci odpovídající vnitřní energii tedy vyjádřit jako $U = U(T, V)$. První výraz na pravé straně rovnice (1) je tedy v konkrétním bodě *derivace funkce více proměnných $U = U(T, V)$ ve směru* $X = \mathrm{konst}$, 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 $X = \mathrm{konst}$ parametrizované teplotou T je objem funkcí teploty, $V = V(T)$.

[1]Pokud je stavový prostor vícedimenzionální, nelze křivku daného procesu charakterizovat jednoduše rovnicí $X = \mathrm{konst.}$ a tuto je nutno nahradit $|_{X=\mathrm{konst.}} \to |_C$, kde $C = C(T)$ označuje symbolicky požadovanou trajektorii ve stavovém prostoru. Následující obecná diskuse je potom až do rovnice (2) identická.

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

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

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

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

Pro izobaru, $X \equiv p$, je vztah složitější a platí

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

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)

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

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 entropie

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

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.*

Integrabilita tepla ve 2D prostoru - triviální tvrzení, ale dává samozřejmě také správný faktor λ

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

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

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

• vydělím $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_V$: $\left[\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_V\right]^{-1} = \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_V$ ← viz derivování implicitních funkcí

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

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

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

Ještě to není ona známá podmínka integrability

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

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