1. Termodynamické nerovnosti

Odvoďme si nějaké další vztahy vyplývající z podmínek rovnováhy.
Nechť je chemický systém v rovnováze. Potom platí

$$dU = TdS - pdV = 0 \qquad U = U_0 \qquad d^2U > 0$$

v nějakých bodech S_0, V_0. Rozložme U v okolí $U_0 = U(S_0, V_0)$ do Taylorovy řady:

$$U = U_0 + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV\right] + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}d^2S + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}dSdV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}d^2V\right] + \dots$$

což je ale

$$U = U_0 + dU + \frac{1}{2}d^2U + \dots$$

Protože ovšem je $dU = 0$, platí, že

$$d^2U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}d^2S + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}dSdV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}d^2V \geq 0$$

Forma je pozitivně definitní, a proto musí být podle Sylvestrova kritéria (1. rohový subdeterminant)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

ale i celkový determinant musí být kladný

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = -\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$$

Zkoumejme rozdíl $C_p - C_V$. Platí, že

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

Upravme si

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

a dosaďme do rozdílu $C_p - C_V$:

$$C_p - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

Druhá mocnina je vždy kladná, teplota v tomto případě rovněž a zbytek je kladný kvůli dříve vypočteným nerovnostem. Z toho plyne, že $C_p - C_V > 0$, a tedy máme důležitý závěr, že při kvazistatických dějích platí coby důsledek podmínek rovnováhy

$$C_p > C_V > 0$$