KYSYMYS
Osoita, että

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{1}$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \quad . \tag{2}$$

VASTAUS
Määritelmät ovat

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{3}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} \quad . \tag{4}$$

Differentiaalit ovat

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{5}$$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN \ , \tag{6}$$

joten

$$dU = TdS \quad \text{kun } dV = 0, dN = 0 \tag{7}$$

$$dH = TdS \quad \text{kun } dP = 0, dN = 0 \ , \tag{8}$$

eli

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{9}$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} \quad . \tag{10}$$

Käyttämällä osittaisderivoinnin laskusääntöä ("muuttujan lisäys")

$$T = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{C_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} \tag{11}$$

$$T = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{C_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} \ , \tag{12}$$

mistä seuraa väite.

Saman voi ajatella näin. Koska $U = U(S, V, N) = U(S)$, kun $dV = 0$ ja $dN = 0$, niin sisäenergian lämpötilariippuvuus tulee entropian lämpötilariippuvuudesta. Käytetään derivoinnin ketjusääntöä,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}}_{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} . \tag{13}$$

Samalla tavalla saa C_P:n entropian kautta.