Учебно пособие

за сем. упражнения (*задачи*) по СФТД

Гл. ас. Петко Митев

I. Статистическа физика

Тема: Микроканонично разпределение

🕮 Теоретичен минимум

За адиабатна (*затворена*) система, описвана със съвкупност от канонични променливи (x) при неизменни външни параметри (λ_i), хамилтонианът $H(x,\lambda_i)$ не зависи явно от времето ($H = E = const$) и затова равновесната функция на статистическото й разпределение следва да има вида

(1) $$w_E(x) = \frac{1}{\Omega(E,\lambda)}\,\delta(E - H(x,\lambda)),$$

където нормировъчният делител $\Omega(E,\lambda)$ е

(2) $$\Omega(E,\lambda) = \int_X \delta(E - H(x,\lambda))\,dx\,.$$

В (2) интегрирането се извършва по фазовите променливи (x) в цялото фазово пространство X на системата.

При известна функция на статистическо разпределение средната стойност на една физична величина $F(x)$ се дава с т.нар. *средна по ансамбъл*:

(3) $$\overline{F} = \frac{1}{\Omega(E,\lambda)}\int_X F(x)\;\delta(E - H(x,\lambda))\,dx\,.$$

Ако с $\mu(E,x)$ означим фазовия обем на областта, ограничена от хиперповърхнината $H(x) = E$, т.е.

(4) $$\mu(E,\lambda) = \int_{H(x,\lambda)\le E} dx\,,$$ то

(5) $$\Omega(E,\lambda).dE = d\mu(E,\lambda),$$

т.е. величината $\Omega(E,\lambda).dE$ изразява фазовия обем на областта, ограничена от две фазови хиперповърхнини σ_E и σ_{E+dE}.

За система от $N = N_{a1} + N_{a2} + \ldots + N_{an}$ частици, имаща s-степени на свобода, фазовият обем $\Gamma(E,\lambda)$, заеман от една частица, се дава с израза

(6) $$\Gamma(E,\lambda) = \frac{\mu(E,\lambda)}{(2\pi\hbar)^s\left(\prod_i N_{ai}!\right)}.$$

С помощта на фазовият обем $\Gamma(E,\lambda)$ се дефинира величината **ентропия** на макроскопична система

(7) $$S = k\ln\Gamma(E,\lambda)\,.$$

Посредством ентропията се дефинира ТД величина **температура**

(8) $$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_\lambda^{-1}$$

а величините

$$(9)\qquad F_i = -\overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}}, \qquad i = 1,\ldots,\nu$$

се наричат **обобщени сили**, съответстващи на определен **външен параметър** λ_i.

✸ **Задача**: В обем V са затворени N частици на идеален газ, които се подчиняват на микроканоничното разпределение. Определете за тази система фазовия обем Γ, ентропията S и температурата T. Намерете уравнението на състоянието на газа.

✍ **Решение**: енергията Е на идеален газ зависи само от обобщените импулси на частиците, т.е. от налягането. И понеже налягането има смисъл на обобщена сила, съответстваща на външния параметър „обем” V, то очевидно фазовият обем $\Gamma = \Gamma(E,V)$. Той по определение се дава с

$$(1)\qquad \Gamma(E,V) = \frac{\mu(E,V)}{(2\pi\hbar)^s \left(\prod_i N_{ai}!\right)},$$

или още за система от N тъждествени частици

$$(2)\qquad \Gamma(E,V) = \frac{\mu(E,V)}{h^s N!},$$

където

$$(3)\qquad \mu(E,V) = \int_X dq\, dp$$

е обемът на фазовото пространство, „заеман” от системата частици. Този обем може да бъде пресметнат като произведение от обемите на „пространствената” и „импулсната” части от единното фазовото пространство, т.е.

$$(4)\qquad \mu(E,V) = \mu_q . \mu_p,$$

където за система от N тъждествени частици пространственият фазов обем е

$$(5)\qquad \mu_q = V^N,$$

а импулсният фазов обем е

$$(6)\qquad \mu_p = {V_p}^N.$$

В (6) с V_p е обозначен обемът на $3N$-мерно кълбо в пространството на импулсите. Този обем, с точност до константа, е пропорционален на R_p^{3N}, където с R_p е обозначен радиусът на споменатото по-горе „кълбо”. Понеже в импулсното пространство са „позволени” само фазови траектории, удовлетворяващи условието

$$(7)\qquad \frac{p^2}{2m} \le E,$$

то логично е да се приеме, че радиусът на „хиперкълбото” в импулсно представяне е $R_p \approx \sqrt{E}$. С отчитането на този факт можем да заключим, че

$$(8)\qquad \mu_p \approx R_p^{3N} = E^{\frac{3N}{2}}.$$

От този чисто качествен анализ става ясно, че фазовият обем $\Gamma(E,V)$, даващ се с (2), може да се представи във вида

(9) $$\Gamma(E,V) = A_N \, V^N \, E^{\frac{3N}{2}},$$

където A_N е константа, зависеща само от броя N на частиците, но не и от обема V и енергията E.

След тези уточнения можем да пристъпим към определянето на термодинамичните величини, които се търсят в условието на задачата:

а) Ентропия:

(10) $$S = k\ln\Gamma = k\ln A_N + Nk\ln V + \frac{3Nk}{2}\ln E.$$

б) Температура: по определение

(11) $$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V^{-1} = \left(\frac{\partial}{\partial E}(k\ln A_N + Nk\ln V + \frac{3Nk}{2}\ln E)\right)_V^{-1} =$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial E}\frac{3Nk}{2}\ln E\right)_V^{-1} = \left(\frac{3Nk}{2}\frac{\partial}{\partial E}\ln E\right)_V^{-1} = \left(\frac{3Nk}{2}\frac{1}{E}\right)^{-1} = \frac{2E}{3Nk}.$$

От полученото равенство можем да изразим **енергията** на системата от частици

(12) $$E = \frac{3}{2}NkT.$$

Очевидно средната енергия, „падаща се” на една частица от идеалния газ, е

(13) $$\overline{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT.$$

в) За да определим **налягането** на идеалния газ, използваме основното термодинамично съотношение

(14) $$T.dS = d\overline{E} + \sum_{i=1}^{\nu} F_i \, d\lambda_i ,$$

или в конкретния случай

(15) $$T.dS = d\overline{E} + p.dV,$$

откъдето можем да изразим налягането

(16) $$p = T.\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = T.\frac{\partial}{\partial V}\left(k\ln A_N + Nk\ln V + \frac{3Nk}{2}\ln E\right)_E \equiv T.\frac{\partial}{\partial V}\left(Nk\ln V\right)_E =$$

$$= NkT.\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln V\right)_E = NkT.\frac{1}{V}.$$

И така

(17) $$p = \frac{NkT}{V} = n_0\, kT.$$

г) Уравнението на състоянието: следва непосредствено от (17)

(18) $$pV = NkT.$$

Ако в това равенство изразим броя частици посредством числото на Авогадро

(19) $$N = nN_A,$$

където n - количество вещество в молове, то

(20) $pV = nN_A kT$.

Но както е известно $k.N_A = R$ - универсална газова константа. Така уравнението за състоянието на идеалния газ доби окончателния вид

(21) $pV = nRT$,

т.е. получихме уравнението на Клапейрон-Менделеев.

Тема: Класическо канонично разпределение

🕮 Теоретичен минимум

За класическа система, състоянието на която се описва с функция на Хамилтон $H(x,\lambda)$, класическото канонично разпределение се дава с израза

(1) $$w(x) = \frac{1}{Z_0} e^{-\frac{H(x,\lambda)}{\theta}},$$

където:

- $\theta = kT$ - модул на каноничното разпределение;
- Z_0 - константа на каноничното разпределение.

Z_0 може да бъде определена от нормировъчното условие и се дава с

(2) $$Z_0 = \int_X e^{-\frac{H(x,\lambda)}{\theta}} dx.$$

Величината

(3) $$Z = \frac{Z_0}{(2\pi\hbar)^s \left(\prod_i N_{ai}!\right)}$$

се нарича **статистически интеграл**. Той играе огромна роля, защото посредством него могат да бъдат изразени много термодинамични величини, като напр. термодинамичният потенциал **свободна енергия**

(4) $\Psi = -\theta \ln Z$.

Ако от (4) изразим (*формално*) статистическия интеграл Z

(5) $Z = e^{-\frac{\Psi}{\theta}}$, или още $Z^{-1} = e^{\frac{\Psi}{\theta}}$,

и го заместим в (3), след което заместим Z_0 от (3) в (1), ще получим следното представяне за класическото канонично разпределение

(6) $$w(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s \left(\prod_i N_{ai}!\right)} e^{\frac{\Psi - H(x,\lambda)}{\theta}} \equiv w_0\, e^{\frac{\Psi - H(x,\lambda)}{\theta}}.$$

С помощта на класическото канонично разпределение може да бъде определена средната стойност на дадена физична величина $f(x)$, зависеща от фазовите променливи

(7) $$\bar{f} = \int_{(X)} f(x)\, w(x)\, dx.$$

Вероятността една система да има енергия Е, т.е. енергия в диапазона $(E, E+dE)$, се дава с

(8) $w(E) = \rho(E)\, dE$,

където

(9) $\rho(E) = \int\limits_{(X)} \delta(E - H(x))\, w(x)\, dx = \dfrac{1}{Z_0} \int\limits_{(X)} \delta(E - H(x))\, e^{-\frac{H(x)}{\theta}}\, dx =$

$= \ldots\ldots = \dfrac{1}{Z_0}\, e^{-\frac{E}{\theta}}\, \Omega(E)$,

и където

(10) $\Omega(E) = \int\limits_{(X)} \delta(E - H(x))\, dx$

е нормировъчната константа на микроканоничното разпределение.

✷ **Задача**: С помощта на класическото канонично разпределение да се изведе (*получи*) разпределението на Максуел по скорости за система от частици.

✍ **Решение**: хамилтонианът на система от (*тъждествени*) частици е

(1) $H(p,q) = \dfrac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x,y,z)$

Съгласно каноничното разпределение вероятността системата да се намира във фазово състояние (p,q) е

(2) $dw(p,q) = w_0\, e^{-\frac{H(p,q)}{\theta}}\, dp\, dq = \left\{ a\, e^{-\frac{T(p)}{\theta}}\, dp \right\} \left\{ b\, e^{-\frac{U(q)}{\theta}}\, dq \right\}$, т.е.

(3) $dw(p,q) = dw_p . dw_q$,

където

(4) $dw_p = a\, e^{-\frac{T(p)}{\theta}}\, dp = a\, e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}}\, dp_x dp_y dp_z$, и

(5) $dw_q = b\, e^{-\frac{U(q)}{\theta}}\, dq = b\, e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}\, dx\, dy\, dz$.

Нека разгледаме разпределението dw_p в пространството на импулсите, т.е. скоростите. За да определим константата a в това разпределение, ще използваме условието за нормировка

(6) $a \int\limits_{-\infty}^{\infty} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}}\, dp_x dp_y dp_z = 1$,

записано още

(7) $a \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = 1$

С помощта на известната формула (*интеграл*) на Поасон

(8) $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\alpha\, z^2\right) dz = \sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha}}$

всеки от трите интеграла в (7) може да бъде решен елементарно. И понеже за всеки от тях константата α (*по смисъла на (8)*) има стойност $\alpha = \dfrac{1}{2mkT}$, то очевидно

$$(9) \qquad a\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = a\left(\sqrt{2m\pi\, kT}\right)^3 = 1,$$

откъдето следва, че

$$(10) \qquad a = \left(\sqrt{2m\pi\, kT}\right)^{-3} = (2m\pi\, kT)^{-\frac{3}{2}}.$$

След заместване на константата a в (4) получаваме

$$(11) \qquad dw_p = \frac{1}{(2m\pi\, kT)^{\frac{3}{2}}}\, e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\, dp_x dp_y dp_z .$$

Преминавайки от проекции на импулса към проекции на скоростта, ще имаме ($p_i^2 \to m^2 V_i^2$); ($dp_i \to m\, dV_i$)

$$(12) \qquad dw_V = \frac{m^3}{(2m\pi\, kT)^{\frac{3}{2}}}\, e^{-\frac{m(V_x^2+V_y^2+V_z^2)}{2kT}}\, dV_x dV_y dV_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(V_x^2+V_y^2+V_z^2)}{2kT}\right) dV_x dV_y dV_z .$$

Вижда се, че всъщност (12) представлява произведение от 3 “еднотипни” вероятности (за V_x, за V_y и за V_z), всяка една от вида

$$(13) \qquad dw_{V_i} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\, kT}}\, \exp\left(-\frac{m(V_i^2)}{2kT}\right) dV_i \qquad \text{за} \qquad i = x, y, z .$$

Нека от декартови преминем към сферични координати. Понеже $V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2$, а $dV_x dV_y dV_z$ е елементарен „обем” (*в декартови координати*) в пространството на скоростите, който може да бъде представен още във вида (*в сферични координати*)

$$(14) \qquad dV_x dV_y dV_z = V^2 \sin\theta\, dV\, d\theta\, d\varphi,$$

то очевидно (12) може да бъде представена

$$(15) \qquad dw_{V,\theta,\varphi} = \left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 \sin\theta\, dV\, d\theta\, d\varphi .$$

За да получим само разпределение по **големината на скоростта**, без значение каква е посоката й, следва да интегрираме (*усредним*) по θ и по φ

$$(16) \qquad dw_{|V|} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 \sin\theta\, dV\, d\theta\, d\varphi =$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 dV \int\limits_{\theta=0}^{\pi} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi .$$

Лесно се установява, че

$$(17) \qquad \int\limits_{\theta=0}^{\pi} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 2\pi \int\limits_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta \, d\theta = 2\pi(-\cos\theta)\Big|_0^{\pi} =$$

$$= 2\pi(-\cos\pi + \cos 0) = 2\pi(-(-1)+1) = 4\pi .$$

След заместване в (16) получаваме търсеното разпределение на Максуел

$$(18) \qquad dw_{|V|} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 dV .$$

✷ **Задача**: С помощта на формула (18) от предишната задача да се изрази средната стойност на n-тата степен на големината на скоростта на частиците на идеален газ, при предположение, че $\operatorname{Re} n > -3$.

✍ **Решение**: по определение за средна стойност

$$(1) \qquad \bar{V}^n = \int\limits_0^{\infty} V^n dw_{|V|} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int\limits_0^{\infty} V^n \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) V^2 dV =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int\limits_0^{\infty} V^{n+2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) dV .$$

Нека в интеграла (1) положим

$$(2) \qquad \frac{mV^2}{2kT} = x , \quad \text{т.е.} \quad (3) \qquad V = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\sqrt{x} , \qquad dV = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{x}} dx\right)$$

Така получаваме интеграла

$$(3) \qquad \bar{V}^n = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int\limits_0^{\infty} \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}}\sqrt{x}\right)^{n+2} \exp(-x) \sqrt{\frac{2kT}{m}}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{x}} dx\right) =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}}\right)^{n+2} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2kT}{m}} \int\limits_0^{\infty} (\sqrt{x})^{n+2} \frac{1}{\sqrt{x}} \exp(-x) \, dx =$$

$$= \frac{2\pi}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}}\right)^{n+3} \int\limits_0^{\infty} (\sqrt{x})^{n+1} e^{-x} dx =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n+3}{2}} \int\limits_0^{\infty} (x^{\frac{1}{2}})^{n+1} e^{-x} dx =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \int\limits_0^{\infty} x^{\frac{n+1}{2}} e^{-x} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \int\limits_0^{\infty} x^{\left[\frac{n+3}{2}\right]-1} e^{-x} dx =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

И така доказахме, че

$$(4) \qquad \boxed{\overline{V}^{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)}.$$

Нека приложим тази обща формула в няколко частни случая:

а) $n=1$

При тази стойност на n ще определим всъщност средната стойност $\overline{V}$ на скоростта на частиците. При $n=1$ от (4) следва

$$(5) \qquad \overline{V} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1+3}{2}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}\, \Gamma(1+1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

б) $n=2$

При тази стойност на n ще определим всъщност средната стойност на квадрата на скоростта на частиците, т.е. т.нар. средноквадратична скорост. При $n=2$ от (4) следва

$$(6) \qquad \overline{V}^{2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right) \Gamma\left(\frac{2+3}{2}\right) = \frac{4kT}{m\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{4kT}{m\sqrt{\pi}} \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) =$$

$$= \frac{6kT}{m\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{6kT}{m\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3kT}{m\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3kT}{m\sqrt{\pi}} \sqrt{\pi} = \frac{3kT}{m}.$$

И така доказахме, че

$$(7) \qquad \overline{V}^{2} = \frac{3kT}{m},$$

откъдето следва, че

$$(8) \qquad V_{ср.кв.} \equiv \sqrt{\overline{V}^{2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Като допълнение към тази задача ще определим т.нар. „**най-вероятна**” скорост. По определение това е тази скорост, за която разпределението на Максуел по големина на скоростта

$$(9) \qquad dw_{|V|} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mV^{2}}{2kT}\right) V^{2} dV$$

има екстремум (*максимум*). Както е известно НДУ за това е да бъде равна на нула производната

$$(10) \qquad \frac{dw_{|V|}}{dV} = 0.$$

Изпускайки (*за улеснение*) константите от (9), получаваме следното еквивалентно на (10) условие

(11) $\dfrac{d}{dV}\left[e^{-\frac{mV^2}{2kT}}V^2\right]=0$, т.е.

$$V^2 e^{-\frac{mV^2}{2kT}}\frac{d}{dV}\left[-\frac{mV^2}{2kT}\right]+e^{-\frac{mV^2}{2kT}}2V=0 \qquad \Bigg|\times e^{\frac{mV^2}{2kT}}$$

$$V^2\left(-\frac{m}{2kT}2V\right)+2V=0, \qquad \Rightarrow \qquad V^2\left(\frac{m}{2kT}\right)2V=2V \qquad \Big|:2V$$

$$V^2\left(\frac{m}{2kT}\right)=1 \qquad \Rightarrow \qquad V^2=\frac{2kT}{m} \qquad \Rightarrow \qquad V=\sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

И така, най-вероятната скорост е

(12) $V_m=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$.

Определихме 3 характерни скорости за система от частици (*идеален газ*):

(13) $\bar{V}=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$; $\qquad V_{ср.кв.}=\sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$; $\qquad V_m=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$.

Очевидно:

(14) $V_{ср.кв.}>\bar{V}>V_m$

Тема: Канонично разпределение (*квантовомеханична интерпретация*)

🕮 Теоретичен минимум

Вероятността една КМ система да се намира в КМ състояние с енергия E_n, се дава с **каноничното разпределение**

(1) $w(E_n)=\dfrac{1}{Z}e^{-\frac{E_n}{kT}}$,

където Z се нарича **статистическа сума**. Функцията

(2) $\Psi=-kT\ln Z$

се нарича **свободна енергия** на изотермната макроскопична система.

От условието за нормировка на $w(E_n)$, изразяващо се с равенството

(3) $\sum\limits_n w(E_n)=1$

получаваме следното явно аналитично представяне за статистическата сума

(4) $Z=\sum\limits_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$.

Очевидно статистическата сума Z се представя чрез сума по **всички** квантови състояния на системата, имащи енергии E_n. В квазикласическо приближение статистическата сума преминава в **статистически интеграл**.

Средната стойност на енергията $\bar{E}$ на една система (*наричана още* ***вътрешна енергия***) се дава с

(5) $$\overline{E} = \frac{\sum_n E_n\, e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \equiv \frac{1}{Z}\sum_n E_n\, e^{-\frac{E_n}{kT}}\,.$$

С помощта на статистическата сума $Z = Z(T, \lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_\nu)$ може да се изгради изцяло апарата на **статистическата термодинамика**, имащ за цел пълно макроскопично описание на дадена термодинамична система. Чрез статистическата сума могат да бъдат изразени, в частност, някои основни термодинамични потенциали:

☞ **Свободна енергия** $\Psi = \Psi(T, \lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_\nu)$: представянето й чрез статистическата сума се дава с (2), а пълният й диференциал се изразява във вида:

(6) $$d\Psi = -S.dT - \sum_{i=1}^{\nu} F_i\, d\lambda_i\,,$$

където:

- λ_i - външни параметри;
- F_i - обобщени сили.

***Забележка**: за частния случай на зависимост от един външен параметър (*обемът* V), на който съответства една обобщена сила – налягането p, горната формула (6) се конкретизира в добре познатото ТД съотношение

(7) $$d\Psi = -S.dT - p.dV\,.$$

☞ **Вътрешна енергия** $\overline{E}$: за да се изрази тя чрез статистическата сума Z, се прилага несложна техника на диференциране (*по* T) на (4) при постоянни външни параметри λ_i:

(8) $$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}\right)_{\lambda_i} = \sum_n \left(-\frac{E_n}{k}\right)\left(-\frac{1}{T^2}\right) e^{-\frac{E_n}{kT}} = \frac{1}{kT^2}.\sum_n E_n\, e^{-\frac{E_n}{kT}}\,.$$

Но съгласно (5) сумата в (8) може да бъде заменена с израза

(9) $$\sum_n E_n\, e^{-\frac{E_n}{kT}} = Z.\overline{E}\,,$$

с отчитането на което (8) може да бъде записана във вида

(10) $$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i} = \frac{Z.\overline{E}}{kT^2}\,,$$

откъдето получаваме търсеното представяне за $\overline{E}$:

(11) $$\overline{E} = kT^2\,\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i} = kT^2\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i} \equiv kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i}\,.$$

И така

(12) $$\overline{E} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i}\,.$$

Със средствата на статистическата термодинамика могат да бъдат изразени (*определени*) и някои **термодинамични величини**:

♦ **Ентропия** S: по определение

(13) $S = -\left(\dfrac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{\lambda_i}$,

или още, с отчитане на представянето (2) за Ψ:

(14) $S = -\left(\dfrac{\partial}{\partial T}(-kT\ln Z)\right)_{\lambda_i} = k\ln Z + \dfrac{kT}{Z}\left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\lambda_i}$.

♦ **Обобщени сили**: по определение

(15) $F_i = -\left(\dfrac{\partial\Psi}{\partial\lambda_i}\right)_T$,

или още, с отчитане на представянето (2) за Ψ:

(16) $F_i = -\left(\dfrac{\partial}{\partial\lambda_i}(-kT\ln Z)\right)_T = kT\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\lambda_i}\right)_T$.

В частност **налягането** (*като обобщена сила*) се дава с

(17) $p = -\left(\dfrac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T$.

♦ **Топлоемност C**: по определение

(18) $C = \left(\dfrac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_{\lambda_i}$.

♦ **Основното съотношение на термодинамиката**. За неговото получаване се диференцира релацията на Гибс-Хелмхолц

(19) $S.T = \overline{E} - \Psi$,

в резултат от което се получава

(20) $T.dS = d\overline{E} + \sum\limits_{i=1}^{\nu} F_i\, d\lambda_i$.

Чрез статистическата сума Z или чрез ТД величини, вече изразени чрез Z, могат да бъдат представени и други ТД потенциали:

♦ **Енталпия** H:

(21) $H = \overline{E} + p.V$,

където вътрешната енергия $\overline{E}$ се изразява от (12), а налягането p - от (17).

♦ **Потенциал на Гибс** G:

(22) $G = \Psi + p.V$,

където свободната енергия Ψ се изразява от (2), а налягането p - от (17).

✸ **Задача**: (стр. 99/зад. 629[Б]) Да се докаже, че

(1) $C_V = \dfrac{k}{T^2}\dfrac{\partial^2\ln Z}{\partial\left(\dfrac{1}{T}\right)^2}$.

✍ **Доказателство**: по определение

(2) $$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V,$$

където вътрешната енергия $\overline{E}$ се изразява посредством статистическата сума

(3) $$\overline{E} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V.$$

Тогава очевидно

(4) $$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)\right)_V = 2kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V.$$

Нека сменим диференциалните оператори в (4), т.е. нека заместим:

$$\frac{\partial}{\partial T} \to \frac{\partial}{\partial\left(\frac{i}{T}\right)} \qquad \text{и} \qquad \frac{\partial^2}{\partial T^2} \to F\left(\frac{\partial}{\partial\left(\frac{i}{T}\right)}, \frac{\partial^2}{\partial\left(\frac{i}{T}\right)^2}\right).$$

Понеже $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}dT$, то очевидно

(5) $$\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}$$,или още (6) $$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

За намиране диференциалния оператор на втората производна ще диференцираме (6) по T:

(7) $$\frac{\partial^2}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right] = -\frac{(-2)}{T^3}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right] =$$

$$= \frac{2}{T^3}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{1}{T^2}\left(-\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\left[\frac{\partial}{\partial\left(\frac{i}{T}\right)}\right]\right) = \frac{2}{T^3}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{1}{T^4}\frac{\partial^2}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}$$

И така

(8) $$\frac{\partial^2}{\partial T^2} = \frac{2}{T^3}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{1}{T^4}\frac{\partial^2}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}.$$

С така намерените в (6) и в (8) представяния за диференциалните оператори $\frac{\partial}{\partial T}$ и $\frac{\partial^2}{\partial T^2}$ заместваме в (4)

(9) $$C_V = 2kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V =$$

$$= 2kT\left(-\frac{1}{T^2}\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_V + kT^2\left(\frac{2}{T^3}\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{1}{T^4}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}\right)_V =$$

$$= -\frac{2k}{T}\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{2k}{T}\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} + \frac{k}{T^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2} = \frac{k}{T^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}, \qquad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: Да се изчислят класическата Z_K и квантовата Z статистически суми за система от N еднакви едномерни невзаимодействащи помежду си хармонични осцилатори със собствени честоти ω. Да се определи вътрешната енергия, топлоемността и ентропията на такива системи.

✍ **Решение**:

I. Класическа система от едномерни осцилатори:

За един едномерен класически осцилатор функцията на Хамилтон има вида

(1) $$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \; .$$

Класическата статистическа сума (*статистически интеграл*) за един осцилатор ще бъде

(2) $$Z_{K1} = \frac{1}{h^1 1!}\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dp\, dx = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}\right) dx \, .$$

Нека решим поотделно интегралите, съдържащи се в (2), свеждайки ги към интеграл на Поасон

(3) $$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\alpha z^2\right) dz = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \, .$$

В интеграла

(4) $$I_p = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \quad \text{имаме} \quad \alpha = \frac{1}{2mkT},$$

а в интеграла

(5) $$I_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}\right) dx \quad \text{имаме} \quad \alpha = \frac{m\omega^2}{2kT} \, .$$

Така с отчитане на (3) за стойностите на тези два интеграла ще имаме съответно

(6) $$I_p = \sqrt{2m\pi kT}$$ и (7) $$I_x = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} = \sqrt{\frac{2m\pi kT}{m^2\omega^2}} = \frac{\sqrt{2m\pi kT}}{m\omega} \, .$$

Заместваме така намерените стойности на тези два интеграла в (2), при което получаваме

(8) $$Z_{K1} = \frac{1}{h}\sqrt{2m\pi kT}.\frac{\sqrt{2m\pi kT}}{m\omega} = \frac{1}{h}\frac{2m\pi kT}{m\omega} = \frac{2\pi}{h}\frac{kT}{\omega} = \frac{1}{\hbar}\frac{kT}{\omega} = \frac{kT}{\hbar\omega} \, .$$

Тогава статистическата сума Z_K за цялата система от N класически осцилатора ще бъде произведение от статистическите суми на всеки от тях, т.е.

(9) $$Z_K = (Z_{K1})^N = \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^N .$$

II. Квантова система от едномерни осцилатори:

Всеки един квантов осцилатор притежава дискретен енергетичен спектър, като възможните стойности на енергията на такъв осцилатор се дават с формулата

(10) $$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Тогава статистическата сума за един КМ осцилатор ще бъде (*по определение*)

(11) $$Z_1 = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right).$$

Можем да получим едно още по-удобно представяне за Z_1, ако представим (11) във вида

(12) $$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}n\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}n\right),$$

т.е.

(13) $$Z_1 = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \times S ,$$

където с S е представена безкрайната сума

(14) $$S = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}n\right).$$

Вижда се, че тази безкрайна сума е сбор от членовете на намаляваща геометрична прогресия с първи член $a_0 = 1$ и частно $q = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$. Както е добре известно тази сума е

(15) $$S = \frac{a_0}{1-q} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}.$$

Замествайки S от (15) в (13) получаваме следното представяне за статистическата сума на един квантовомеханичен осцилатор

(16) $$Z_1 = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}.$$

Тогава статистическата сума Z за цялата система от N квантовомеханични осцилатора ще бъде произведение от статистическите суми на всеки от тях, т.е.

$$(17)\qquad Z=(Z_1)^N=\left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\right)^N .$$

След определянето на статистическите суми в двата случая (*класически и квантов*), нека преминем към определянето на вътрешната енергия за тези системи. По определение

$$(18)\qquad \bar{E}=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V .$$

Прилагаме (18) най-напред за система от класически осцилатори:

$$(19)\qquad \bar{E}_K=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_K}{\partial T}\right)_\lambda=kT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^N\right)_\lambda=kT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}N\ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)\right)_\lambda=$$

$$=NkT^2\frac{1}{\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)\right)_\lambda=N\hbar\omega T\frac{k}{\hbar\omega}=NkT .$$

И така класическият израз за вътрешната енергия на система от N класически осцилатора има вида

$$(20)\qquad \bar{E}_K=NkT .$$

Нека сега приложим (18) за намиране вътрешната енергия на система от квантовомеханични осцилатори:

$$(21)\qquad \bar{E}=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V=kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\right)^N=$$

$$=NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\right)=NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\,\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)-\ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)\right]=$$

$$=NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\hbar\omega}{2kT}-\ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)\right]=-NkT^2\frac{\hbar\omega}{2k}\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\right]-$$

$$-NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)=-NkT^2\frac{\hbar\omega}{2k}\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{1}{T^2}\right]-$$

$$-\frac{NkT^2}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\frac{\partial}{\partial T}\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)=\frac{N\hbar\omega}{2}+\frac{NkT^2}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\frac{\partial}{\partial T}\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)=$$

$$= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{NkT^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\left(-\frac{\hbar\omega}{k}\right)\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{NkT^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}\left(\frac{\hbar\omega}{kT^2}\right) =$$

$$= \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} = \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega\,\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right]} =$$

$$= \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega\,\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1} = N\hbar\omega\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1}\right].$$

И така, вътрешната енергия на система от N квантовомеханични свободни осцилатори е

$$(22) \quad \overline{E} = N\hbar\omega\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1}\right].$$

***Забележка**: може да се покаже, че в класическо приближение $\frac{\hbar\omega}{kT} << 1$ имаме $\overline{E} \to NkT$, т.е. „квантовата" формула за енергията преминава в класическата такава.

След определянето на вътрешните енергии можем да определим топлоемностите С на системата от осцилатори в класическо и в квантово приближения съответно. За тази цел използваме съотношението

$$(23) \quad C = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{\lambda}.$$

Топлоемността на системата от N класически осцилатора ще бъде

$$(24) \quad C_K = \left(\frac{\partial \overline{E}_K}{\partial T}\right)_{\lambda} = \frac{\partial}{\partial T}(NkT) = Nk.$$

А за система от N квантовомеханични осцилатора топлоемността ще е

$$(25) \quad C = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{\lambda} = \frac{\partial}{\partial T}N\hbar\omega\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1}\right] \equiv N\hbar\omega\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)-1}\right) =$$

$$= -N\hbar\omega \frac{\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)^2} \equiv -N\hbar\omega \frac{\dfrac{\partial}{\partial T}\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)^2} = -N\hbar\omega \frac{\dfrac{\hbar\omega}{k}\left(-\dfrac{1}{T^2}\right)\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)^2} =$$

$$= N\frac{\hbar^2\omega^2}{kT^2}\frac{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)^2} = \frac{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 (Nk)\,.$$

И така

$$(26) \quad C = \frac{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)-1\right)^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 (Nk) \equiv const.\, f\left(\frac{1}{T}\right).\left(\frac{1}{T^2}\right).C_K\,,$$

където $C_K = N.k$ е „класическата” топлоемност на системата от осцилатори. Очевидно израза за квантовомеханичната топлоемност отчита и температурна зависимост, както това добре се вижда от (26).

II. Термодинамика

Тема: Метод на термодинамичните потенциали

🕮 Теоретичен минимум

1. Термодинамични потенциали

Абстрактно въведение По определение термодинамичните потенциали са такива **функции на състоянието** на една термодинамична система, чрез които и чрез производните на които може да се определи еднозначно **статистическата сума** на системата, както и да се получат полезни **ТД съотношения** за нейното описание.

Ако термодинамичният потенциал Π е функция на някакви ТД параметри (*величини*) X и Y, т.е. $\Pi = \Pi(X,Y)$, то той може да бъде представен чрез пълния си диференциал по тези величини

$$(0.1) \qquad d\Pi = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial Y}\right)_X dY\,,$$

или още

$$(0.2) \qquad d\Pi = f(\lambda_i, \xi_j, T)\, dX + g(\lambda_i, \xi_j, T)\, dY\,,$$

където $f(\lambda_i, \xi_j, T)$ и $g(\lambda_i, \xi_j, T)$ са функции (*в общия случай*) на температурата T и на набор от външни (λ_i) и вътрешни (ξ_j) параметри на системата. Явният аналитичен вид на тези функции зависи от вида (*избора*) на самия потенциал.

От горните две идентични представяния за пълния диференциал $d\Pi$ на термодинамичния потенциал Π следват очевидните равенства:

(0.3^{А}) $f(\lambda_i,\xi_j,T)=\left(\dfrac{\partial\Pi}{\partial X}\right)_Y$, и (0.3^{Б}) $g(\lambda_i,\xi_j,T)=\left(\dfrac{\partial\Pi}{\partial Y}\right)_X$.

Релации на Максуел за този ТД потенциал Π се получават чрез прилагане на съотношението, изразяващо равенството на смесените (*от втори ред*) производни на този потенциал, или в случая

(0.4) $$\frac{\partial^2\Pi}{\partial X\,\partial Y}=\frac{\partial^2\Pi}{\partial Y\,\partial X}.$$

Заместването на (0.3^{А}) и (0.3^{Б}) в (0.4) позволява тази релация да бъде записана в следния **явен вид**

(0.5) $$\left(\frac{\partial f(\lambda_i,\xi_j,T)}{\partial Y}\right)_X=\left(\frac{\partial g(\lambda_i,\xi_j,T)}{\partial X}\right)_Y,$$

където се подразбира, очевидно, че параметрите X и Y принадлежат на множеството (*набора*) от параметри (λ_i,ξ_j,T), от които зависи и чрез които се описва състоянието на разглежданата ТД система.

Конкретизация:

✓ **Вътрешна енергия:** $\boxed{\overline{E}=\overline{E}(S,V)}$

(1.1) $d\overline{E}=T.dS-p.dV$

Релация на Максуел за този ТД потенциал:

(1.2) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

✓ **Свободна енергия:** $\boxed{\Psi=\Psi(T,V)}$**;** $\Psi=\overline{E}-T.S$**.**

(2.1) $d\Psi=-S.dT-p.dV$

Релация на Максуел за този ТД потенциал:

(2.2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

✓ **ТД потенциал на Гибс:** $\boxed{G=G(T,p)}$**;** $G=\overline{E}-T.S+p.V$**.**

(3.1) $dG=-S.dT+V.dp$

Релация на Максуел за този ТД потенциал:

(3.2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

✓ **Енталпия:** $\boxed{H=H(S,p)}$**;** $H=\overline{E}+p.V$**.**

(4.1) $dH=T.dS+V.dp$

Релация на Максуел за този ТД потенциал:

(4.2) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p.$$

2. Доказване на съотношения между производни на термодинамичните величини по метода на термодинамичните потенциали

Термодинамични съотношения се получават, преобразуват и/или доказват по различни начини, два от най-ефективните от които са:

А) с помощта на якобиан

(1) $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x}.\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y}.\frac{\partial v}{\partial x}$$

и негови свойства:

(2) $$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} \equiv \frac{\partial(y,u)}{\partial(y,x)};$$

(3) $$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)}, \qquad \text{или още} \qquad \frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)} = -\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)};$$

(4) $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(z,t)}\frac{\partial(z,t)}{\partial(x,y)}$$ - *формула за смяна на променливите*.

✍ **Пример**: да се докаже, че $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)} =$$

$$= \frac{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}}\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{T.\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{T.\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Б) с помощта на следствия от изрази (*представяния*) за диференциали на термодинамични величини, получени напр. чрез смяна реда на тяхното диференциране и др.

✍ **Пример**: да се докаже, че $\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$.

По определение $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, където ентропията S може да бъде представена чрез потенциала на Гибс $G = G(T,p)$, а именно $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$.

Друга алтернатива е да се използва, че $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, където $H = H(S,p)$ е енталпията, чийто пълен диференциал се дава с $dH = T.dS + V.dp$.

Нека докажем съотношението и по двата подхода. По първия ще имаме:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right)_T = T\,\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T} = T\,\frac{\partial^2}{\partial p\,\partial T}\left(-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right) = -T\left(\frac{\partial^3 G}{\partial p\,\partial T^2}\right).$$

Ако сменим реда на диференциране, т.е. използваме, че

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial p\,\partial T^2}\right) = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^2\partial p}\right),$$

ще имаме по-нататък

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^2\partial p}\right) = -T\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}\,\frac{\partial G}{\partial p}\right) = -T\,\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

където е взето под внимание, че $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$.

А ако работим по втория подход, ще имаме

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T.dS + V.dp}{dp}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(V + T\,\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Но съгласно релация на Максуел $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, следователно

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(V + T\,\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) = \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial T} - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

с което отново доказахме, че $\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$.

✸ **Задача**: (стр. 109/зад. 694[А]) Да се докаже, че ако три величини x, y и z са свързани помежду си с функционална зависимост $f(x, y, z) = 0$, то

(1) $$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1,$$

✍ **Доказателство**: прилагаме метода на якобианите

(2) $$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)}\times\frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)}\times\frac{\partial(y,x)}{\partial(z,x)} =$$

$$= \frac{\partial(z,y)}{\partial(y,z)}\times\frac{\partial(x,z)}{\partial(z,x)}\times\frac{\partial(y,x)}{\partial(x,y)} = \left[-\frac{\partial(z,y)}{\partial(z,y)}\right]\times\left[-\frac{\partial(x,z)}{\partial(x,z)}\right]\times\left[-\frac{\partial(y,x)}{\partial(y,x)}\right] =$$

$$= -\frac{\partial(z,y)}{\partial(z,y)}\times\frac{\partial(x,z)}{\partial(x,z)}\times\frac{\partial(y,x)}{\partial(y,x)} = -1.1.1 = -1,$$ к.т.д.

✸ **Задача**: (стр. 109/зад. 694[Б]) Да се докаже съотношението

(1) $$\alpha = p.\gamma.\beta_T,$$

където

(2[А]) $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ - температурен коефициент на разширение;

(2[Б]) $\gamma = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ - термодинамичен коефициент на наляганeто;

(2[В]) $\beta_T = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ - коефициент на изотермично свиване.

✍ **Доказателство**: Трябва да докажем равенството

(3) $$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = p\times\left[\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\times\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]$$, или още

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

Доказателството на (4) ще извършим по два начина.

I начин: Прилагаме релации на Максуел спрямо следните две производни, участващи в (4):

(5) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T ,$$ и (6) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T .$$

След заместването на (5) и (6) в (4), получаваме

(7) $$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \equiv -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T .$$

Получи се тъждествено равенство, откъдето заключаваме, че релацията (1), от която тръгнахме и над (*т.е. спрямо*) която прилагахме само и единствено тъждествени преобразования, за да достигнем до вярното равенство (7), изразява също вярно равенство, к.т.д.

II начин: Прилагаме метода на якобианите по отношение дясната страна на (4):

(8) $$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)}\times\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)}\times\frac{\partial(V,T)}{\partial(T,V)} =$$
$$= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\times\left[-\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}\right] = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\times\left[\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}\right] \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Ако заместим (8) в дясната страна на (4), отново ще получим тъждествено равенство, с което можем да считаме за завършено доказателството и по този метод.

✷ **Задача**: (стр. 110/зад. 696) Да се докажат равенствата

(а) $$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_P ;$$

(б) $$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T = \beta_T{}^2 - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\right)_T ;$$

(в) $$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_V = -\gamma^2 + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V .$$

✍ **Доказателство**: Нека най-напред припомним, че

(1) $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ - температурен коефициент на разширение;

(2) $\gamma = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ - ТД коефициент на налягането;

(3) $\beta_T = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ - коефициент на изотермично свиване.

✍ **Доказателство** на (**а**): нека преобразуваме (*поотделно*) двете страни на подлежащото на доказателство съотношение

(4) $$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\}_T = -\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial T} .$$

(5) $$-\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}_P = -\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{V}\frac{\partial^2 V}{\partial T\,\partial p} .$$

Ако сравним десните страни на (4) и (5), отчитайки че $\dfrac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial T} = \dfrac{\partial^2 V}{\partial T\,\partial p}$, можем да заключим, че съотношението (а) е вярно (*изразява вярно равенство*).

✍ **Доказателство** на (**б**): нека преобразуваме само лявата страна на това съотношение:

(6) $$\left(\frac{\partial\beta_T}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left\{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}_T = \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\right)_T =$$
$$= \left(-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)\left(-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right) - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\right)_T = \beta_T{}^2 - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\right)_T .$$

Щом преобразувайки лявата страна на (б) получихме дясната страна, то очевидно (б) е вярно равенство, к.т.д.

✍ **Доказателство** на (**в**): нека преобразуваме пак само лявата страна на това съотношение:

(7) $$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\}_V = -\frac{1}{p^2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V =$$
$$= -\left(\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)\times\left(\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = -\gamma^2 + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V .$$

Отново имаме ситуация, при която преобразувайки лявата страна на съотношение (в) получихме дясната му страна, следователно (в) е вярно равенство, к.т.д.

✸ **Задача**: (стр. 115/зад. 738) Да се докаже, че термодинамичните коефициенти на **изотермно** и **адиабатно** свиване

(1) $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, и (2) $\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$

са свързани със съотношението

(3) $\beta_T = \gamma\,.\,\beta_S$, където $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

✍ **Доказателство**: Трябва да докажем термодинамичното тъждество

(4) $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{C_P}{C_V}\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, или още

(5) $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$.

За да докажем (5), респективно (3), нека преобразуваме само дясната страна на (5), прилагайки за целта метода на якобианите:

(6) $$\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S =$$

$$= \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}\times\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)} = \frac{\partial(S,p)}{\partial(p,S)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}\times\frac{\partial(V,S)}{\partial(S,V)} =$$

$$= \left[-\frac{\partial(S,p)}{\partial(S,p)}\right]\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}\times\left[-\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,S)}\right] = \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,p)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}\times\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,S)} \equiv$$

$$\equiv \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Вижда се, че ако заместим $\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ от (6) в дясната страна на (5), ще получим тъждествено равенство, с което доказателството на (5), а оттам и на (3), е завършено.

✸ **Задача**: Да се пресметне стойността на израза

(1) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = ?$

✍ **Решение**: лесно се вижда, че изразът представлява разгърнат запис на якобиан

(2) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)}$.

Нека за този якобиан приложим правилото за смяна на променливи:

(3) $$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,T)}\times\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,V)} = \left[-\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,p)}\right]\times\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,V)} =$$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \ \dots \text{ релация на Максуел } \dots \ = -\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \equiv 1.$$

✸ **Задача**: (стр. 123/зад. 787[A]) Да се докаже равенството

(1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 1.$$

✍ **Доказателство:** вижда се, че изразът представлява разгърнат запис на якобиан

(2) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)}.$$

Нека за този якобиан приложим правилото за смяна на променливи:

(3) $$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,p)} \times \frac{\partial(T,p)}{\partial(p,V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \times \left[-\frac{\partial(T,p)}{\partial(V,p)}\right] =$$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \dots \text{ релация на Максуел } \dots = -\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \equiv 1, \qquad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: (стр. 123/зад. 788) Да се докаже равенството

(1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{V\beta_T C_V}.$$

✍ **Доказателство:** в горния запис се съдържат две равенства, които трябва да докажем. Най-напред ще докажем, че

(2) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

За целта представяме лявата страна на (2) посредством якобиан

(3) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)}.$$

За този якобиан ще приложим правилото за смяна на променливи:

(4) $$\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(T,p)}{\partial(V,p)} \times \frac{\partial(V,p)}{\partial(S,V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \times \left[-\frac{\partial(p,V)}{\partial(S,V)}\right] =$$

$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \dots \text{ релация на Максуел } \dots = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left[-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right] =$$

$$= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S,$$

с което равенство (2) е доказано. Остава да докажем второ равенство. Тук има 2 варианта:

1. да докажем, че $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\frac{T}{V\beta_T C_V}$, или

2. да докажем, че $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{T}{V\beta_T C_V}$.

Понеже и при двата варианта изразът вдясно е един и същ, нека преобразуваме най-напред именно него по метода на якобианите:

$$-\frac{T}{V\beta_T C_V}=-\frac{T}{V}\times\frac{1}{\left(-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)}\times\frac{1}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}=\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}\times\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=$$

$$=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}=\frac{\partial(p,T)}{\partial(S,V)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(p,T)}{\partial(S,V)}\times\left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\right]=$$

$$=-\frac{\partial(p,T)}{\partial(S,V)}=-\left[\frac{\partial p}{\partial S}\frac{\partial T}{\partial V}-\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial S}\right]=\left[\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial T}{\partial S}-\frac{\partial p}{\partial S}\frac{\partial T}{\partial V}\right]\equiv\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Както се вижда доказахме точно равенството във вариант 1, с което задачата е решена докрай.

✸ **Задача**: (стр. 123/зад. 790) Да се докаже равенството

(1) $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\frac{V\beta_T C_V}{T}.$$

✍ **Доказателство:** в горния запис се съдържат две равенства, които трябва да докажем. Най-напред ще докажем, че

(2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

За целта представяме лявата страна на (2) посредством якобиан

(3) $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}.$$

Нека в този якобиан приложим правилото за смяна на променливи:

(4) $$\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}=\frac{\partial(S,V)}{\partial(p,V)}\times\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,p)}=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\times\left[-\frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)}\right]=$$

$$=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\ldots\text{ релация на Максуел }\ldots=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left[-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]=$$

$$=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T,$$

с което равенство (2) е доказано. Остава да докажем второ равенство. Тук отново има 2 варианта:

1. да докажем, че $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\frac{V\beta_T C_V}{T}$, или

2. да докажем, че $\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\dfrac{V\beta_T C_V}{T}$.

Понеже и при двата варианта изразът вдясно е един и същ, нека преобразуваме най-напред именно него, отново по метода на якобианите:

$$-\frac{V\beta_T C_V}{T} = -\frac{V}{T}\times\left(-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)\times T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}\times\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,V)}\times\frac{\partial(S,V)}{\partial(p,T)} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(p,T)}\times\left[-\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}\right] =$$

$$= -\frac{\partial(S,V)}{\partial(p,T)} = -\left[\frac{\partial S}{\partial p}\frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial p}\right] = \left[\frac{\partial S}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p}\frac{\partial V}{\partial T}\right] \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Както се вижда доказахме точно равенството във вариант 1, с което задачата е решена.

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 802) Да се докажат равенствата

(а) $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T$, и (б) $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \dfrac{C_P}{C_V}\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T$.

✍ **Доказателство** на (**а**): забелязваме, че дясната страна на равенството може да бъде представена във вида

(1) $\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T \equiv \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.

Тогава доказателството на (а) се свежда до доказване на равенството

(2) $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$.

Но (2) е вярно равенство, понеже изразява една от релациите на Максуел, с което доказателството на (а) може да се счита за завършено.

✍ **Доказателство** на (**б**): понеже дясната му страна е по-комплицирана, нека преобразуваме само нея, прилагайки метода на якобианите:

(3) $$\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}\times\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\times\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\times\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T =$$

$$= \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}\times\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)}\times\frac{\partial(p,T)}{\partial(T,p)} =$$

$$= \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)}\times\left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\right]\times\left[-\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)}\right] = \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)}\times\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\times\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} \equiv$$

$$\equiv \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S.$$

Вижда се, че след преобразуване на дясната страна на (б) се получи лявата му страна, което означава, че (б) е вярно равенство.

✸ **Задача**: (стр. 125/зад. 803) Да се докажат равенствата

(а) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$, и (б) $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V : \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$.

✍ **Доказателство** на (**а**): забелязваме, че дясната страна на равенството може да се запише във вида

(1) $$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V .$$

Тогава остава да докажем, че

(2) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V ,$$

а това е вярно равенство, понеже изразява една от релациите на Максуел.

✍ **Доказателство** на (**б**): нека преобразуваме само дясната страна на равенството, като за целта приложим най-напред релацията на Максуел

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

с отчитането на която имаме

(4) $$\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V : \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T : \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V} : \frac{\partial S}{\partial p}\right)_T =$$

$$= \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T =$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} =$$

$$= \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,p)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \times \left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\right] \times \left[-\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)}\right] =$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S .$$

И така доказахме, че

(5) $$\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S ,$$

с което равенството (б) е доказано.

✸ **Задача**: да се определи как се изменя ентропията на една система при нейното квазистатично изобарно разширение. Зависи ли характерът на изменението на ентропията от коефициента на топлинно разширение $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$?

✍ **Решение**: характерът на изменението на ентропията при **изобарно разширение** може да бъде определен, ако се изследва напр. поведението на производната на S по някоя от термодинамичните величини V или T (*при* $p = const$). Нека разгледаме напр.

(1) $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(S,p)}{\partial(V,p)} = \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}\frac{\partial(T,p)}{\partial(V,p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P =$$

$$= \frac{T}{T}\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_P}{T.V.\alpha}.$$

И така, доказахме че

(2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{C_P}{T.V}\right)\frac{1}{\alpha}.$$

Понеже при квазистатично изобарно разширение ($dV > 0$) знакът на величината $\left(\frac{C_P}{T.V}\right)$ остава неизменен (*положителен*), то очевидно знакът на производната $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$ остава да зависи единствено от този на коефициента на топлинно разширение α:

- ☞ ако $\alpha > 0$, то $dS > 0$, т.е. ентропията нараства;
- ☞ ако $\alpha < 0$, то $dS < 0$, т.е. ентропията намалява.

Пример за ТД система с $\alpha < 0$ е напр. водата в температурния диапазон $0 \div 4\ ^oC$.

✸ **Задача**: да се намери уравнението за състоянието на ТД система, за която са известни условията:

(1^А) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = 0,$$ и (1^Б) $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0.$$

✍ **Решение**: нека най-напред получим уравнения-следствия от (1^А) и (1^Б). По дефиниция за ТД потенциали $\bar{E}$ (*свободна енергия*) и H (*енталпия*) ще имаме:

(2) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{T.dS - p.dV}{dV}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

След прилагане релацията на Максуел $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ получаваме

(3) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

а с отчитането на (1^А) в (3) получаваме

(4^А) $$-p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0,$$ т.е. (4^Б) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T}.$$

По аналогичен начин процедираме и за (1^Б):

(5) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\dfrac{T.dS + V.dp}{dp}\right)_T = V + T\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T$.

След прилагане релацията на Максуел $\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, ще имаме

(6) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

С отчитането на ($1^Б$) в (6) получаваме

($7^А$) $V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$, т.е. ($7^Б$) $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \dfrac{V}{T}$.

Ако така получените две уравнения-следствия ($4^Б$) и ($7^Б$) запишем още във вида

(8) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \dfrac{T}{p}$, и (9) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \dfrac{T}{V}$,

то с тяхна помощ можем да изразим пълен диференциал

(10) $dT = \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_V .dp + \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_P .dV$

от температурата T, разглеждана като функция от p и V, т.е. $T = T(p,V)$. Така след заместване на (8) и (9) в (10) получаваме

(11) $dT = \dfrac{T}{p}.dp + \dfrac{T}{V}.\ dV$ $\quad \Big| :T$

(12) $\dfrac{dT}{T} = \dfrac{dp}{p} + \dfrac{dV}{V}$.

Последното уравнение лесно се интегрира

(13) $\ln T = \ln p + \ln V - \ln C$,

откъдето след антилогаритмуване получаваме търсеното уравнение за състоянието $f(p,V,T) = 0$

(14) $p.V = C.T$.

В горното равенство C е **интеграционна константа**, която не може да бъде определена от термодинамични съображения.

✸ **Задача**: (стр. 116/зад. 741) Да се докаже, че в равнината на променливите S и T изохората ($V = const$) през произволна точка е не по-малко стръмна от изобарата ($p = const$) през същата тази точка.

✍ **Решение**: мярка за стръмността на двете графики са ъгловите им коефициенти (*т.е. производните, даващи* $tg\alpha$)

(а) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_V$, и (б) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_P$.

След това уточнение задачата може да бъде решена (*поне*) по два начина:

I начин:

(1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{T}\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_V}\text{, и}$$

(2) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{T}\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{T}{C_P}.$$

Следователно:

(3) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \frac{T}{C_V}\frac{C_P}{C_P} = \frac{C_P}{C_V}\frac{T}{C_P} = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P.$$

Понеже $\frac{C_P}{C_V} \geq 1$, то очевидно

(4) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P,$$

т.е. изохората през произволна точка има не по-малък ъглов коефициент от изобарата през същата тази точка, к.т.д.

II начин: (*чрез якобиан*)

(5) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(T,p)}{\partial(T,p)} \times \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,p)} =$$
$$= \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)} \times \frac{\partial(T,p)}{\partial(S,p)} \times \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S.$$

В по-нататъшните разглеждания е удобно да привлечем следните два ТД коефициента:

☞ коефициент на изотермично разширение (*свиване*)

($6^А$) $$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\text{, и}$$

☞ коефициент на адиабатно разширение (*свиване*)

($6^Б$) $$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

За тези два коефициента е в сила връзката (*ще бъде доказана в отделна задача*)

(7) $\beta_T = \gamma.\beta_S$, където $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$, като $\gamma \geq 1$.

С помощта на тези два коефициента можем да представим:

(8) $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta_T.V$, и (9) $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\beta_S.V$.

С отчитането на (8) и (9) равенство (5) добива вида

(10) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{-\beta_T.V}{-\beta_S.V}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{\beta_T}{\beta_S}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P.$$

Ако в (10) отчетем релацията (7), получаваме окончателно

(11) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{\beta_T}{\beta_S}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{\gamma\beta_S}{\beta_S}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P,$$

откъдето, отчитайки че в общия случай $\gamma \geq 1$ заключаваме (*отново*), че

(12) $$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P, \text{ к.т.д.}$$

✸ **Задача**: Като допълнение към току-що решената задача (стр. 116/зад. 741) може да се докаже, че в равнината на променливите p и V адиабатата ($S = const$) през произволна точка е по-стръмна от изотермата ($T = const$) през същата тази точка.

✍ **Решение**: мярка за стръмността на двете графики отново са ъгловите им коефициенти (*т.е. производните, даващи* $tg\alpha$) в p-V координати

(a) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad \text{и} \quad (б) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S.$$

И тук задачата може да бъде решена (*поне*) по два начина:

I начин: отново използваме

☞ изотермичен коефициент на разширение (*свиване*)

(1) $$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \text{ и}$$

☞ адиабатен коефициент на разширение (*свиване*)

(2) $$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S,$$

свързани с релацията

(3) $\beta_T = \gamma.\beta_S$, като $\gamma \geq 1$.

С помощта на тези два коефициента можем да представим:

(4) $$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta_T.V, \quad \text{и} \quad (5) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\beta_S.V,$$

или още

(6) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\beta_T.V}, \quad \text{и} \quad (7) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{\beta_S.V}.$$

С отчитането на (3) производните (6) и (7) могат да бъдат сравнени

(8) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{\beta_S.V} = -\frac{1}{\beta_S.V}\frac{\beta_T}{\beta_T} = \frac{\beta_T}{\beta_S}\left(-\frac{1}{\beta_T.V}\right) = \frac{\gamma\beta_S}{\beta_S}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \text{ т.е.}$$

(9) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

откъдето следва, че $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \geq \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, т.е. адиабатата през произволна точка действително има по-голям ъглов коефициент от изотермата през същата тази точка, к.т.д.

II начин: (*чрез якобиан*)

(5) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} =$$

$$= \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,S)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \times \left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}\right] \times \left[-\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)}\right] =$$

$$= \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T =$$

$$= \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \equiv \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,$$

т.е. отново получихме $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, откъдето следва $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \geq \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, к.т.д.

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 792[А,Б]) Да се докажат равенствата:

(А) $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_P = C_P + p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$, и (Б) $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

✍ **Доказателство**:

(1) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{T.dS - p.dV}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

В (1) следва да вземем под внимание 2 неща:

✓ $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$, и ✓ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ - релация на Максуел

С тяхното отчитане (1) добива вида

(2) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P - p\left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = C_P + p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \text{ к.т.д.}$$

Аналогично:

(3) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{T.dS - p.dV}{dp}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

В (3) следва да вземем под внимание, че

✓ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ - релация на Максуел

С нейното отчитане (3) добива вида

(4) $$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \text{ к.т.д.}$$

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 794[А,Б]) Да се докажат равенствата:

(А) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, и (Б) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

✍ **Доказателство**:

(1) $$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{T.dS + V.dp}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T .$$

В (1) следва да вземем под внимание релацията на Максуел

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

с отчитането на която (1) добива вида

(2) $$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T , \quad \text{к.т.д.}$$

Аналогично:

(3) $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{T.dS + V.dp}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ,$$

където сме взели под внимание, че $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$.

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 795^{А,Б}) Да се докажат равенствата:

(А) $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ,$$ и (Б) $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P .$$

✍ **Доказателство**:

(1) $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{T.dS + V.dp}{dp}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V .$$

В (1) следва да вземем под внимание релацията на Максуел

✓ $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ,$$

с отчитането на която (1) добива вида

(2) $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad \text{к.т.д.}$$

Аналогично:

(3) $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{T.dS + V.dp}{dT}\right)_P \equiv \left(\frac{T.dS}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \equiv C_P ,$$

където сме взели под внимание, че $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$.

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 797^{А,Б}) Да се докажат равенствата:

(А) $$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial S}\right)_V = -\frac{S.T}{C_V} ,$$ и (Б) $$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_S = S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V - p .$$

✍ **Доказателство**:

(1) $$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{-S.dT-p.dV}{dS}\right)_V\equiv\left(\frac{-S.dT}{dS}\right)_V=-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=-S\frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}=-\frac{S.T}{C_V},$$

като в (1) сме взели под внимание, че $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=C_V$.

Аналогично:

(2) $$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{-S.dT-p.dV}{dV}\right)_S=-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S-p.$$

В (2) следва да вземем под внимание релацията на Максуел

✓ $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,$$

с отчитането на която (2) добива вида

(3) $$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_S=-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S-p=S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V-p,\quad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 799[А,Б]) Да се докажат равенствата:

(А) $\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_V=-\frac{S.T}{C_V}-V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$, и (Б) $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_S=S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$.

✍ **Доказателство**:

(1) $$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{-S.dT+V.dp}{dS}\right)_V=-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-S\frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}+V\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

В (1) следва да отчетем 2 неща:

✓ $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=C_V$, и ✓ $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ - релация на Максуел

С отчитането им (1) добива вида

(2) $$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_V=-S\frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}+V\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\frac{S.T}{C_V}-V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S,\ \text{к.т.д.}$$

Аналогично:

(3) $$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{-S.dT+V.dp}{dV}\right)_S=-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S.$$

В (3) следва да вземем под внимание релацията на Максуел

✓ $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,$$

с отчитането на която (3) добива вида

(4) $$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_S=-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,\quad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: (стр. 124/зад. 800[А,Б]) Да се докажат равенствата:

(А) $\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P = -\frac{S.T}{C_P}$, и (Б) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = V - S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$.

✍ **Доказателство**:

(1) $$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{-S.dT + V.dp}{dS}\right)_P \equiv \left(\frac{-S.dT}{dS}\right)_P = -S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -S\frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = -\frac{S.T}{C_P},$$

като в (1) сме отчели, че $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$.

Аналогично:

(2) $$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{-S.dT + V.dp}{dp}\right)_S = -S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + V.$$

В (2) следва да вземем под внимание релацията на Максуел

✓ $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$

с отчитането на която (2) добива вида

(3) $$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = -S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + V = V - S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$ к.т.д.

✸ **Задача**: (стр. 114/зад. 725[A]) Да се докаже равенството:

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

✍ **Доказателство**: по определение

(1) $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, и още (2) $C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V$.

Тогава

(3) $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 \overline{E}}{\partial V\,\partial T} \equiv \frac{\partial^2 \overline{E}}{\partial T\,\partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_T =$$
$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T.dS - p.dV}{dV}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(T.\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right).$$

Ако тук приложим релацията на Максуел

(4) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, ще имаме

(5) $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(T.\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(T.\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) =$$
$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T.\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T.\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V,$$ к.т.д.

✸ **Задача**: Аналогична на току-що решената (стр. 114/зад. 725[A]) Да се докаже равенството:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P .$$

✍ **Доказателство**: по определение

(1) $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, и още (2) $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

Тогава

$$(3)\quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial T} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T =$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T.dS + V.dp}{dp}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(V + T.\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right).$$

Ако тук приложим релацията на Максуел

(4) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, ще имаме

$$(5)\quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(V + T.\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(V - T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T.\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T.\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \qquad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: Да се докаже тъждеството:

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

✍ **Доказателство**: ще използваме метода на якобианите

$$(1)\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)} \times \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)} =$$

$$= \frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)} = \frac{T}{C_V}\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)}$$

Нека „разпишем" якобиана $\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)}$ от (1) в явен вид

$$(2)\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{C_V}\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)} = \frac{T}{C_V}\left[\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial V}\right] \equiv$$

$$\equiv \frac{T}{C_V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

За две от производните, съдържащи се в средните скоби на (2), ще приложим следните представяния:

(3) $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\times T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \text{ и}$$

(4) $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ - релация на Максуел}$$

С отчитането на (3) и (4) формула (2) добива вида

(5) $$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{T}{C_V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{C_V}{T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] =$$

$$= \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{C_V}{T} - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2, \quad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: Да се докаже тъждеството:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2.$$

✍ **Доказателство**: отново ще използваме метода на якобианите

(1) $$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)}\times\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)} =$$

$$= \frac{T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)} = \frac{T}{C_P}\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)}.$$

Нека „разпишем” якобианът $\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)}$ от (1) в явен вид

(2) $$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_P}\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)} = \frac{T}{C_P}\left[\frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial p}\right] \equiv$$

$$\equiv \frac{T}{C_P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right].$$

За две от производните, съдържащи се в средните скоби на (2), ще приложим следните представяния:

(3) $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\times T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}, \text{ и}$$

(4) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ - релация на Максуел}$$

С отчитането на (3) и (4) формула (2) добива вида

(5) $$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{C_P}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] =$$

$$= \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{C_P}{T} - \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: (стр. 114/зад. 725[В]) Да се докаже, че:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{E}} = \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right].$$

✍ **Доказателство**: отново ще използваме метода на якобианите

(1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{E}} = \frac{\partial(T,\bar{E})}{\partial(V,\bar{E})} = \frac{\partial(T,\bar{E})}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,\bar{E})} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(\bar{E},V)}\right] =$$

$$= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{E}}\right)_V = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{1}{C_V}$$

Нека определим

(2) $$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{T.dS - p.dV}{dV}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p =$$

$$= \ldots\text{релация на Максуел}\ldots = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\,.$$

След заместване на $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ от (2) в (1), получаваме

(11) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{E}} = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] = \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right],$$ к.т.д.

✸ **Задача**: (стр. 125/зад.813) Да се докажат неравенствата

(1) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\bar{E}} > 0$, и (2) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$ $(T > 0)$

Като се използват доказаните неравенства, да се покаже, че са необратими следните процеси:

а) адиабатно разширяване на газ (*без извършване на работа*);

б) разширение на газ, при което енталпията му H остава постоянна.

✍ **Доказателство**:

За доказване на (1) ще използваме, че ентропията S, разглеждана като функция на $\bar{E}$ и V, е термодинамичен потенциал. Действително, ако използваме, че

(3) $$d\bar{E} = T.dS - p.dV\,,$$

то очевидно

(4) $$dS = \frac{1}{T}d\bar{E} + \frac{p}{T}dV\,,$$

от което се вижда, че $S(\bar{E},V)$ е ТД потенциал (*пълен диференциал*). В качеството си на такъв той може да се представи още във вида

(5) $$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}}\right)_V d\bar{E} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\bar{E}} dV\,.$$

От сравняването на (4) и (5) заключаваме, че

(6) $\quad \left(\dfrac{\partial S}{\partial \overline{E}}\right)_V = \dfrac{1}{T}$, и (7) $\quad \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{\overline{E}} = \dfrac{p}{T}$.

От (7) непосредствено се вижда, че $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{\overline{E}} > 0$, с което (1) е доказано.

А за доказване на неравенството (2) ще представим ентропията S като ТД потенциал от вида $S = S(H, p)$. Действително, ако използваме, че

(8) $\quad dH = T.dS + V.dp$,

то очевидно

(9) $\quad dS = \dfrac{1}{T}dH - \dfrac{V}{T}dp$,

от което се вижда, че $S(H, p)$ е ТД потенциал (*пълен диференциал*). В качеството си на такъв той може да се представи още във вида

(10) $\quad dS = \left(\dfrac{\partial S}{\partial H}\right)_P dH + \left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_H dp$.

От сравняването на (10) и (9) заключаваме, че

(11) $\quad \left(\dfrac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \dfrac{1}{T}$, обаче (12) $\quad \left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\dfrac{V}{T} < 0$.

От (12) непосредствено се вижда, че $\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$, с което (2) е доказано.

Нека сега приложим доказаните неравенства за двата процеса:

А) адиабатно разширяване на газ (*без извършване на работа*). За такъв процес, съгласно I принцип на ТД

(12) $\quad \delta Q = d\overline{E} + dA$.

Но процесът е адиабатен ($\delta Q = 0$), и освен това по условие работа не се върши ($dA = 0$), следователно и $d\overline{E} = 0$, т.е. вътрешната енергия при този процес е $\overline{E} = const$. Последното означава, че прилагането на неравенство (1) по отношение на този процес е абсолютно коректно.

И така при този процес на разширение ($dV > 0$) имаме $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{\overline{E}} > 0$, което означава, че $\boxed{dS > 0}$. А щом това е така, то разглежданият процес е **необратим**. (****Справка****: един ТД процес е обратим, ако за него* $dS = 0$).

Б) разширение на газ, при което енталпията му H остава постоянна. За такъв процес на разширение ($dV > 0$) при $H = const$ можем веднага да приложим неравенство (2), по силата на което $\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$. Тук за да определим знака на dS, трябва предварително да определим знака на изменението на налягането dp. Логично е да се предположи, че при процес на разширение налягането ще намалее, т.е. $dp < 0$. Че това е действително така може да се обоснове и малко по-строго:

(13) $H = \overline{E} + p.V \quad \Rightarrow \quad$ (14) $dH = d\overline{E} + p.dV + V.dp$

Но по условие $dH = 0$, следователно

(15) $dp = -\dfrac{1}{V}[d\overline{E} + p.dV] \quad \Rightarrow \quad$ (16) $dp < 0$.

А щом за този изоенталпиен процес $dp < 0$, то по силата на (2) ще следва, че $dS > 0$, т.е. и този процес е **необратим**, к.т.д.

✸ **Задача**: (стр. 125/зад.806) Да се намери ТД потенциал с независими променливи H (*енталпията*) и налягането p, и да се напише съответната му релация на Максуел.

✍ **Решение**: ако изходим от представянето за пълния диференциал на енталпията

(1) $dH = T.dS + V.dp$,

то очевидно

(2) $dS = \dfrac{1}{T}dH - \dfrac{V}{T}.dp$.

От това представяне се вижда, че търсеният ТД потенциал е ентропията $S = S(H, p)$. Очевидно щом $S = S(H, p)$ е ТД потенциал, то неговият пълен диференциал може да се представи още във вида

(3) $dS = \left(\dfrac{\partial S}{\partial H}\right)_P dH + \left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_H .dp$.

От сравняването на (2) и (3) заключаваме, че

(4) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \dfrac{1}{T}$, и (5) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\dfrac{V}{T}$.

Търсената релация на Максуел за този ТД потенциал ще получим от равенството на вторите (*смесените*) производни на S

(5) $\dfrac{\partial^2 S}{\partial p\, \partial H} = \dfrac{\partial^2 S}{\partial H\, \partial p}$,

което в конкретния случай се свежда до

(6) $\dfrac{\partial}{\partial p}\left(\dfrac{1}{T}\right)_H = \dfrac{\partial}{\partial H}\left(-\dfrac{V}{T}\right)_P$, или още

(7) $-\dfrac{1}{T^2}\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \dfrac{V}{T^2}\left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_P - \dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_P \qquad \Big| \times(-T^2)$

(8) $\boxed{\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -V\left(\dfrac{\partial T}{\partial H}\right)_P + T\left(\dfrac{\partial V}{\partial H}\right)_P}$.

✸ **Задача**: (стр. 125/зад.807) Да се намери ТД потенциал с независими променливи G (*потенциал на Гибс*) и налягането p, и да се напише съответната му релация на Максуел.

✍ **Решение**: ако изходим от представянето за пълния диференциал на потенциала на Гибс

(1) $\quad dG = -S.dT + V.dp$,

то очевидно

(2) $\quad dT = -\dfrac{1}{S}dG + \dfrac{V}{S}.dp$.

От това представяне се вижда, че търсеният ТД потенциал е температурата $T = T(G, p)$. Очевидно щом $T = T(G, p)$ е ТД потенциал, то неговият пълен диференциал може да се представи още във вида

(3) $\quad dT = \left(\dfrac{\partial T}{\partial G}\right)_P dG + \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_G .dp$.

От сравняването на (2) и (3) заключаваме, че

(4) $\quad \left(\dfrac{\partial T}{\partial G}\right)_P = -\dfrac{1}{S}$, и (5) $\quad \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_G = \dfrac{V}{S}$.

Търсената релация на Максуел за този ТД потенциал ще получим от равенството на вторите (*смесените*) производни на T

(5) $\quad \dfrac{\partial^2 T}{\partial p\,\partial G} = \dfrac{\partial^2 T}{\partial G\,\partial p}$,

което в конкретния случай се свежда до

(6) $\quad \dfrac{\partial}{\partial p}\left(-\dfrac{1}{S}\right)_G = \dfrac{\partial}{\partial G}\left(\dfrac{V}{S}\right)_P$, или още

(7) $\quad \dfrac{1}{S^2}\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_G = -\dfrac{V}{S^2}\left(\dfrac{\partial S}{\partial G}\right)_P + \dfrac{1}{S}\left(\dfrac{\partial V}{\partial G}\right)_P \qquad \Big|\times(S^2)$

(8) $\quad \boxed{\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_G = -V\left(\dfrac{\partial S}{\partial G}\right)_P + S\left(\dfrac{\partial V}{\partial G}\right)_P}$.

✸ **Задача**: (стр. 125/зад.808) Да се намери ТД потенциал с независими променливи G (*потенциал на Гибс*) и температурата T, и да се напише съответната му релация на Максуел.

✍ **Решение**: ако изходим от представянето за пълния диференциал на потенциала на Гибс

(1) $\quad dG = -S.dT + V.dp$,

то очевидно

(2) $\quad dp = \dfrac{1}{V}dG + \dfrac{S}{V}.dT$.

От това представяне се вижда, че търсеният ТД потенциал е налягането $p = p(G,T)$. Очевидно щом $p = p(G,T)$ е ТД потенциал, то неговият пълен диференциал може да се представи още във вида

(3) $\quad dp = \left(\dfrac{\partial p}{\partial G}\right)_T dG + \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_G .dT$.

От сравняването на (2) и (3) заключаваме, че

(4) $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \frac{1}{V}$, и (5) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V}$.

Търсената релация на Максуел за този ТД потенциал ще получим от равенството на вторите (*смесените*) производни на p

(5) $$\frac{\partial^2 p}{\partial T\,\partial G} = \frac{\partial^2 p}{\partial G\,\partial T},$$

което в конкретния случай се свежда до

(6) $$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{V}\right)_G = \frac{\partial}{\partial G}\left(\frac{S}{V}\right)_T,$$ или още

(7) $$-\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = -\frac{S}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_T + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T \qquad \Big| \times(-V^2)$$

(8) $$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = S\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T}.$$

✷ **Задача**: (стр. 125/зад.809) Да се намери ТД потенциал с независими променливи Ψ (*свободната енергия*) и температурата T, и да се напише съответната му релация на Максуел.

✍ **Решение**: ако изходим от представянето за пълния диференциал на свободната енергия

(1) $d\Psi = -S.dT - p.dV$,

то очевидно

(2) $$dV = -\frac{1}{p}d\Psi - \frac{S}{p}.dT.$$

От това представяне се вижда, че търсеният ТД потенциал е обемът $V = V(\Psi, T)$. Очевидно щом $V = V(\Psi, T)$ е ТД потенциал, то неговият пълен диференциал може да се представи още във вида

(3) $$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T d\Psi + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\Psi .dT.$$

От сравняването на (2) и (3) заключаваме, че

(4) $\left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T = -\frac{1}{p}$, и (5) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\Psi = -\frac{S}{p}$.

Търсената релация на Максуел за този ТД потенциал ще получим от равенството на вторите (*смесените*) производни на V

(5) $$\frac{\partial^2 V}{\partial T\,\partial \Psi} = \frac{\partial^2 V}{\partial \Psi\,\partial T},$$

което в конкретния случай се свежда до

(6) $$\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{1}{p}\right)_\Psi = \frac{\partial}{\partial \Psi}\left(-\frac{S}{p}\right)_T,$$ или още

(7) $$\frac{1}{p^2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi = \frac{S}{p^2}\left(\frac{\partial p}{\partial \Psi}\right)_T - \frac{1}{p}\left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_T \qquad \Big| \times(p^2)$$

(8) $$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\Psi} = S\left(\frac{\partial p}{\partial \Psi}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_T}.$$

✸ **Задача**: (стр. 125/зад.810) Да се докажат съотношенията:

(1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S - \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P,$$ (2) $$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \frac{V}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

✍ **Доказателство**:

а) Използваме резултати от решаването на зад. 806, където доказахме, че за термодинамичния потенциал ентропия $S = S(H, p)$, имащ пълен диференциал

(3) $$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}.dp,$$

са в сила съотношенията

(4) $$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \frac{1}{T},$$ и (5) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T}.$$

Релацията на Максуел за този ТД потенциал е

(6) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P + T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P.$$

За да докажем (1), ще използваме (6), записана във вида

(7) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P + T\left(\frac{\partial V}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P =$$

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P - V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P - V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\right]\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P.$$

Остава в (7) да заместим $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P$ от (4), след което получаваме

(8) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P - V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\right]\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P - \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P.$$

Накрая прилагаме релацията на Максуел $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$, и получаваме

(9) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P - \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P,$$ к.т.д.

б) Използваме резултати от решаването на зад. 807, където доказахме, че за термодинамичния потенциал температура $T = T(G, p)$, имащ пълен диференциал

(3) $$dT = -\frac{1}{S}dG + \frac{V}{S}.dp,$$

са в сила съотношенията

(4) $$\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P = -\frac{1}{S},$$ и (5) $$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_G = \frac{V}{S}.$$

Релацията на Максуел за този ТД потенциал е

(6) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = -V\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_P + S\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_P .$$

За да докажем (1), ще използваме (6), записана във вида

(7) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = -V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P + S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P =$$

$$= S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P - V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P = \left[S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P .$$

Остава в (7) да заместим $\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P$ от (4), след което получаваме

(8) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = \left[S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]\left(-\frac{1}{S}\right) = \frac{V}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Накрая прилагаме релацията на Максуел $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$, и получаваме

(9) $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = \frac{V}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T , \quad \text{к.т.д.}$$

✸ **Задача**: (стр. 125/зад.811) Да се докажат съотношенията:

(1) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{S}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T , \qquad (2) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{S}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T .$$

✍ **Доказателство**:

а) Използваме резултати от решаването на зад. 809, където доказахме, че за термодинамичния потенциал обем $V = V(\Psi, T)$, имащ пълен диференциал

(3) $$dV = -\frac{1}{p}d\Psi - \frac{S}{p}.dT ,$$

са в сила съотношенията

(4) $$\left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T = -\frac{1}{p}, \quad \text{и} \quad (5) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\Psi = -\frac{S}{p} .$$

Релацията на Максуел за този ТД потенциал е

(6) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi = S\left(\frac{\partial p}{\partial \Psi}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial \Psi}\right)_T .$$

За да докажем (1), ще използваме (6), записана във вида

(7) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi = S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T =$$

$$= S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T = \left[S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T .$$

Остава в (7) да заместим $\left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T$ от (4), след което получаваме

(8) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi = \left[S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]\left(-\frac{1}{p}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \frac{S}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T .$$

Накрая прилагаме релацията на Максуел $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, и получаваме

(9) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \frac{S}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{S}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T ,$$ к.т.д.

б) Използваме резултати от решаването на зад. 808, където доказахме, че за термодинамичния потенциал налягане $p = p(G,T)$, имащ пълен диференциал

(3) $$dp = \frac{1}{V}dG + \frac{S}{V}.dT ,$$

са в сила съотношенията

(4) $$\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \frac{1}{V},$$ и (5) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V}.$$

Релацията на Максуел за този ТД потенциал е

(6) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = S\left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T .$$

За да докажем (1), ще използваме (6), записана във вида

(7) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T =$$

$$= S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \left[S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T .$$

Остава в (7) да заместим $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T$ от (4), след което получаваме

(8) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \left[S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{1}{V}\right) = \frac{S}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T .$$

Накрая прилагаме релацията на Максуел $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, и получаваме

(9) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{S}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ,$$ к.т.д.

Тема: Термодинамика и молекулна физика

🕮 Теоретичен минимум:

1. Изопроцеси:

Изотермичен:	**Уравнение на процеса:**	$p\,.V = const$

(T = $const$) $\Delta\overline{E} = 0$	Първи принцип на ТД за изотермичен п-с:	$\delta Q = dA$
	Работа при изотермичен процес:	$A = \int_1^2 p\, dV = \int_1^2 \frac{RT}{V}\, dV = RT \ln\frac{V_2}{V_1}$
	Количество топлина, обменено при изотермичен процес:	$Q = \int_1^2 C_P\, dT = C_P(T_2 - T_1)$
	Изменение на вътрешната енергия при изотермичен процес:	$\Delta\overline{E} = 0$

Изобарен: (p = $const$)	**Уравнение на процеса**:	$\frac{V}{T} = const$
	Първи принцип на ТД за изобарен п-с:	$\delta Q = d\overline{E} + dA$
	Работа при изобарен процес:	$A = \int_1^2 p\, dV = p.(V_2 - V_1)$
	Количество топлина, обменено при изобарен процес:	$Q = \int_1^2 C_P\, dT = C_P(T_2 - T_1)$
	Изменение на вътрешната енергия при изобарен процес:	$\Delta\overline{E} = \int_1^2 C_V\, dT = C_V(T_2 - T_1)$

Изохорен: (V = $const$) ***A = 0***	**Уравнение на процеса**:	$\frac{p}{T} = const$
	Първи принцип на ТД за изохорен п-с:	$\delta Q = d\overline{E}$
	Работа при изохорен процес:	A = 0
	Количество топлина, обменено при изохорен процес:	$Q = \int_1^2 C_V\, dT = C_V(T_2 - T_1)$
	Изменение на вътрешната енергия при изохорен процес:	$\Delta\overline{E} = \int_1^2 C_V\, dT = C_V(T_2 - T_1)$

Адиабатен: (***S = const***) $Q = 0$	**Уравнение на процеса**:	$p.V^{\gamma} = const$ $T.V^{\gamma-1} = const$ $T.p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const$

	Първи принцип на ТД за адиабатен п-с:	$dA = -d\overline{E}$
	Работа при адиабатен процес:	I нач. $A = \int_1^2 p\,dV = \frac{1}{1-\gamma}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ II нач. $A = \int_1^2 C_V\,dT = C_V(T_2 - T_1)$
	Количество топлина, обменено при адиабатен процес:	$Q = 0$
	Изменение на вътрешната енергия при адиабатен процес:	$\Delta\overline{E} = \int_1^2 C_V\,dT = C_V(T_2 - T_1)$

Политропен: **(Топлоемност C =** ***const*****)** $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$	**Уравнение на процеса**:	$p.V^n = const$ $T.V^{n-1} = const$ $T.p^{\frac{1-n}{n}} = const$
	Първи принцип на ТД за политропен п-с:	$\delta Q = d\overline{E} + dA$
	Работа при политропен процес:	$A = \int_1^2 p\,dV = \frac{1}{1-n}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$
	Количество топлина, обменено при политропен процес:	$Q = \int_1^2 C\,dT = C\,(T_2 - T_1)$
	Изменение на вътрешната енергия при политропен процес:	$\Delta\overline{E} = \int_1^2 C_V\,dT = C_V(T_2 - T_1)$

2. Първи принцип на термодинамиката:

$\delta Q = d\overline{E} + dA$, или още $C.dT = C_V.dT + p.dV$

3. Ентропия.

$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$dS = (C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V})$
$dS = (C_V \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p})$	$dS = (C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p})$

Изменение на ентропията при изопроцеси:

Изотермичен	$dS_T = R\frac{dV}{V} = -R\frac{dp}{p}$
Изобарен	$dS_P = C_P \frac{dT}{T} = C_P \frac{dV}{V}$

Изохорен	$dS_V = C_V \dfrac{dT}{T} = C_V \dfrac{dp}{p}$
Адиабатен	$dS = 0$

Закон за нарастване на ентропията: $T.d\,S \geq d\,\overline{E} + p.d\,V$

4. Основни уравнения на молекулно – кинетичната теория:

$p = \dfrac{2}{3}\, n_0\, \overline{E}_K = \dfrac{2}{3}\, n_0\, \dfrac{m_0.\overline{V}^2}{2} = \dfrac{1}{3}\, \rho.\overline{V}^2$	$\overline{E}_K = \dfrac{i}{2} kT$	$p = n_0\, k\, T$

$p.V = \dfrac{1}{3} N.m_0\,.\overline{V}^2$	$T = \dfrac{1}{3}\dfrac{m_0}{k}.\overline{V}^2 = \dfrac{2}{3}\dfrac{\overline{E}_K}{k}$

Скорости на топлинно движение на частиците:

Най-вероятна:	Средна:	Средноквадратична:
$V_B = \sqrt{\dfrac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\dfrac{2Rt}{\mu}}$	$\overline{V} = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi.m_0}} = \sqrt{\dfrac{8Rt}{\pi.\mu}}$	$V_{Cp.кв} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\dfrac{3Rt}{\mu}}$

5. Разпределения на частиците по скорости и по енергия:

А. Разпределение на молекулите по **големината на скоростта** си на топлинно движение:

$$f(V) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} V^2\, e^{-\frac{m_0 V^2}{2kT}}$$

Брой на молекулите, имащи скорости в интервала $(V,\ V + d\,V)$:

$$dn(V) = n\,.\,f(V)\,.\,dV$$

Б.) Разпределение на Болцман: брой на молекулите в силово гравитационно поле ($U(x) = mgx$), които се намират на разстояние $(x\ ,\ x\ +\ d\,x)$ от силовия център:

$$dN(x) = N\,\frac{mg}{kT}\, e^{-\frac{mgx}{kT}}\, dx$$

Барометрична формула: $p(h) = p_0\, e^{-\frac{mgh}{kT}}$

6. Преносни явления:

А.) Дължина на средния свободен пробег на молекулите:

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}.\pi.d_{ef}.n_0}$$

Б.) Дифузия (*пренос на маса*):

Уравнение на процеса (*закон на Фик*): $$m = -D\frac{\Delta\rho}{\Delta x}\Delta S\ \Delta t$$	Коефициент на дифузията: $$D = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\,\bar{V}$$

В.) Вътрешно триене (*"пренос" на импулс*):

Уравнение на процеса (*закон на Нютон*): $$F_{Tp} = -\eta\frac{\Delta V}{\Delta x}\Delta S$$	Коефициент на вътрешно триене: $$\eta = \frac{1}{3}\rho\,\bar{\lambda}\,\bar{V}$$

В.) Топлопроводност (*пренос на енергия*):

Уравнение на процеса (*закон на Фурие*): $$\Delta Q = -k\frac{\Delta T}{\Delta x}\Delta S\ \Delta t$$	Коефициент на топлопроводност: $$k = \frac{1}{3}\rho\,\bar{\lambda}\,\bar{V}$$

7. Кръгови процеси. КПД на топлинен двигател.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$ **Карно:** $\eta_K = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$ **-** не зависи от работното тяло.

8. Втори принцип на ТД:

А.) не съществува ТД процес, **единственият** резултат от който да е превръщането на топлина, получена от нагревател, в еквивалентна на нея работа.

Б.) не е възможен ТД процес, **единственият** резултат от който да е предаването на топлина от по-топло към по-студено тяло.

9. Трети принцип на ТД (*теорема на Нернст*):

$$\lim_{T \to 0} S = 0$$

10. Реални газове. Уравнение на Ван дер Ваалс.

а.) уравнение за 1 mol газ:

$(p + p_a).(V_m - b) = RT$, където:

- $V_m = \dfrac{V}{\left(\dfrac{m}{\mu}\right)}$ - моларен обем;
- $p_a = \dfrac{a}{V_m^2}$ - вътрешно налягане;
- $b = 4.N_A.V_{1\,mole}$ или $b = 4\,(V_C)_m$ - поправка, отчитаща собствения обем V_C на газа;

б.) уравнение за $\dfrac{m}{\mu}$ мола газ:

$$\left(p + \left(\frac{m}{\mu}\right)^2 \frac{a}{V^2}\right).\left(V - \frac{m}{\mu}.b\right) = \frac{m}{\mu}RT$$

в.) вътрешна енергия на реален газ:

$$E_m = (C_m)_V.T - \frac{a}{V_m}$$

г. критични параметри на реален газ:

$$p_{Kp} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \qquad V_{Kp} = 3.b \qquad T_{Kp} = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}$$

д.) ефект на Джаул – Томпсън:

- изоенталпиен процес: $\overline{E}_1 + p_1.V_1 = \overline{E}_2 + p_2.V_2$
- инверсна температура: $T_i = \frac{2a}{RB}\left(1 - \frac{b}{V}\right)$

При $T < T_I$ газът се охлажда $(\Delta T < 0)$.

11.Свойства на течности. Повърхностно напрежение.

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad [\frac{N}{m}] \qquad \sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S} \quad [\frac{J}{cm^2}]$$

Налягане под извита повърхност (*Лапласово налягане*): $\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$

- за сферична повърхност ($R_1 = R_2 = R$) : $\Delta p = \frac{2\,\sigma}{R}$;
- за цилиндрична повърхност ($R_1 = \infty$, $R_2 = R$) : $\Delta p = \frac{\sigma}{R}$.

12.Фазови преходи. Уравнение на Клапейрон – Клаузиус:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T.(v_2 - v_1)}{\lambda},$$ където λ - (*скрита*) топлина на фазовия преход

***Забележка**: Цитираните в настоящото ръководство задачи (Стр. *xxx*, Зад. *yyy*) визират „**Сборник задачи по теоретична физика**”, с автори **Кръстю Иванов**, **Вълю Великов**, **Стефка Казакова**, Пловдивско университетско издание, **2002 г.**

Декември 2009 г. Гл. ас. Петко Митев