

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 ѝ разпределение следва да има вида

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

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

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

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*:

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

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

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

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

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

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

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

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

Посредством ентропията се дефинира ТД величина **температура**

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

а величините

$$(9) \quad F_i = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}, \quad i = 1, \dots, \nu$$

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 E 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

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

или още за система от N тъждествени частици

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

където

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

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 фазово пространство, т.е.

$$(4) \quad \mu(E, V) = \mu_q \cdot \mu_p,$$

където за система от N тъждествени частици пространственият фазов обем е

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

а импулсният фазов обем е

$$(6) \quad \mu_p = V_p^N.$$

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

$$(7) \quad \frac{p^2}{2m} \leq E,$$

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

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

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

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

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:

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

б) Температура: по определение

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

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

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

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

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

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

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

или в конкретния случай

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

откъдето можем да изразим налягането

$$(16) \quad p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = T \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left(k \ln A_N + Nk \ln V + \frac{3Nk}{2} \ln E \right)_E \equiv T \cdot \frac{\partial}{\partial V} (Nk \ln V)_E = \\ = NkT \cdot \frac{\partial}{\partial V} (\ln V)_E = NkT \cdot \frac{1}{V}.$$

И така

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

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

$$(18) \quad pV = NkT.$$

Ако в това равенство изразим броя частици посредством числото на Авогадро

$$(19) \quad N = nN_A,$$

където n - количество вещество в молове, то

$$(20) \quad pV = nN_A kT.$$

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

$$(21) \quad pV = nRT,$$

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

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

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

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

Величината

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

където

$$(9) \quad \rho(E) = \int_{(x)} \delta(E - H(x)) w(x) dx = \frac{1}{Z_0(x)} \int \delta(E - H(x)) e^{-\frac{H(x)}{\theta}} dx = \\ = \dots = \frac{1}{Z_0} e^{-\frac{E}{\theta}} \Omega(E),$$

и където

$$(10) \quad \Omega(E) = \int_{(x)} \delta(E - H(x)) dx$$

е нормировъчната константа на микроканоничното разпределение.



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

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

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

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

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

$$(3) \quad dw(p, q) = dw_p \cdot dw_q,$$

където

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

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

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

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

записано още

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

С помощта на известната формула (интеграл) на Поасон

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha z^2) dz = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

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 $\alpha = \frac{1}{2mkT}$, то очевидно

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

откъдето следва, че

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

След заместване на константата a в (4) получаваме

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

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

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

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

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

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

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)

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

то очевидно (12) може да бъде представена

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

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

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

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

Лесно се установява, че

$$(17) \quad \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta = 2\pi(-\cos \theta) \Big|_0^{\pi} = \\ = 2\pi(-\cos \pi + \cos 0) = 2\pi(-(-1) + 1) = 4\pi.$$

След заместване в (16) получаваме търсеното разпределение на Максвел

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

*** 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 $\text{Re } n > -3$.

✍ Решение: по определение за средна стойност

$$(1) \quad \bar{V}^n = \int_0^{\infty} V^n dw_{|V|} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} V^n \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) V^2 dV = \\ = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} V^{n+2} \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) dV.$$

Нека в интеграла (1) положим

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

Така получаваме интеграла

$$(3) \quad \bar{V}^n = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} \sqrt{x} \right)^{n+2} \exp(-x) \sqrt{\frac{2kT}{m}} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{x}} dx \right) = \\ = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} \right)^{n+2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^{\infty} (\sqrt{x})^{n+2} \frac{1}{\sqrt{x}} \exp(-x) dx = \\ = \frac{2\pi}{\pi^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} \right)^{n+3} \int_0^{\infty} (\sqrt{x})^{n+1} e^{-x} dx = \\ = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n+3}{2}} \int_0^{\infty} (x^2)^{n+1} e^{-x} dx = \\ = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{n+1}{2}} e^{-x} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{n}{2}} \int_0^{\infty} x^{\left[\frac{n+3}{2} \right] - 1} e^{-x} dx =$$

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

И така доказахме, че

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

Нека приложим тази обща формула в няколко частни случая:

а) $n=1$

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

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

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

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

И така доказахме, че

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

откъдето следва, че

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

Като допълнение към тази задача ще определим т.нар. „най-вероятна“ скорост. По определение това е тази скорост, за която разпределението на Максвел по големината на скоростта

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

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

$$(10) \quad \frac{dw_{|v|}}{dV} = 0.$$

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

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

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

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

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

И така, най-вероятната скорост е

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

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

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

Очевидно:

$$(14) \quad V_{\text{ср.кв.}} > \bar{V} > V_m$$

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**

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

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

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

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

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

$$(3) \quad \sum_n w(E_n) = 1$$

получаваме следното явно аналитично представяне за статистическата сума

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

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

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

С помощта на статистическата сума $Z = Z(T, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\nu)$ 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** $\Psi = \Psi(T, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\nu)$: представянето ѝ чрез статистическата сума се дава с (2), а пълният ѝ диференциал се изразява във вида:

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

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

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

☞ **Вътрешна енергия** \bar{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 :

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

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

$$(9) \quad \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = Z \cdot \bar{E} ,$$

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

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

откъдето получаваме търсеното представяне за \bar{E} :

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

И така

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

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

◆ **Ентропия S** : по определение

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

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

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

◆ **Обобщени сили**: по определение

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

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

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

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

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

◆ **Топлоемност C** : по определение

$$(18) \quad C = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{\lambda_i}.$$

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

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

в резултат от което се получава

$$(20) \quad T.dS = d\bar{E} + \sum_{i=1}^{\nu} F_i d\lambda_i.$$

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

◆ **Енталпия H** :

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

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

◆ **Потенциал на Гибс G** :

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

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



* **Задача**: (стр. 99/зад. 629^b) Да се докаже, че

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

☞ **Доказателство**: по определение

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

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

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

Тогава очевидно

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

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

$$\frac{\partial}{\partial T} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \left(\frac{i}{T} \right)} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2}{\partial T^2} \rightarrow F \left[\frac{\partial}{\partial \left(\frac{i}{T} \right)}, \frac{\partial^2}{\partial \left(\frac{i}{T} \right)^2} \right].$$

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

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

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

$$(7) \quad \begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial T^2} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = -\frac{(-2)}{T^3} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = \\ &= \frac{2}{T^3} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{1}{T^2} \left(-\frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \left[\frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \right) = \frac{2}{T^3} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} + \frac{1}{T^4} \frac{\partial^2}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)^2} \end{aligned}$$

И така

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

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)

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

$$\begin{aligned}
&= 2kT \left(-\frac{1}{T^2} \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_V + kT^2 \left(\frac{2}{T^3} \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} + \frac{1}{T^4} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)^2} \right)_V = \\
&= -\frac{2k}{T} \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} + \frac{2k}{T} \frac{\partial \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} + \frac{k}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)^2} = \frac{k}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)^2}, \quad \text{к.т.д.}
\end{aligned}$$

★ **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

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

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

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

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

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

В интеграла

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

а в интеграла

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

т.е.

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

където с S е представена безкрайната сума

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$(19) \quad \begin{aligned} \bar{E}_K &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_K}{\partial T} \right)_\lambda = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^N \right)_\lambda = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} N \ln \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right) \right)_\lambda = \\ &= NkT^2 \frac{1}{\left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right) \right)_\lambda = N\hbar\omega T \frac{k}{\hbar\omega} = NkT. \end{aligned}$$

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

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

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

$$(21) \quad \begin{aligned} \bar{E} &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \right)^N = \\ &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \right) = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) \right] = \\ &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) \right] = -NkT^2 \frac{\hbar\omega}{2k} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \right] - \\ &- NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) = -NkT^2 \frac{\hbar\omega}{2k} \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{T^2} \right] - \\ &- \frac{NkT^2}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \frac{\partial}{\partial T} \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{NkT^2}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \frac{\partial}{\partial T} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{NkT^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \left(-\frac{\hbar\omega}{k}\right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{NkT^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \left(\frac{\hbar\omega}{kT^2}\right) = \\
&= \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} = \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]} = \\
&= \frac{N\hbar\omega}{2} + N\hbar\omega \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \right].
\end{aligned}$$

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

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

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

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

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

Топлоемността на системата от N класически осцилатора ще бъде

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

А за система от N квантовомеханични осцилатора топлоемността ще е

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

$$\begin{aligned}
&= -N\hbar\omega \frac{\frac{\partial}{\partial T} \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2} \equiv -N\hbar\omega \frac{\frac{\partial}{\partial T} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2} = -N\hbar\omega \frac{\frac{\hbar\omega}{k} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2} = \\
&= N \frac{\hbar^2\omega^2}{kT^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2} = \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 (Nk).
\end{aligned}$$

И така

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

където $C_K = N \cdot k$ 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

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

или още

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

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:

$$(0.3^A) \quad f(\lambda_i, \xi_j, T) = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X} \right)_Y, \quad \text{и} \quad (0.3^B) \quad g(\lambda_i, \xi_j, T) = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial Y} \right)_X.$$

Релации на Максвел 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

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

Заместването на (0.3^A) и (0.3^B) в (0.4) позволява тази релация да бъде записана в следния **явен вид**

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

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:** $\boxed{\bar{E} = \bar{E}(S, V)}$

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

Релация на Максвел за този ТД потенциал:

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

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

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

Релация на Максвел за този ТД потенциал:

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

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

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

Релация на Максвел за този ТД потенциал:

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

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

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

Релация на Максвел за този ТД потенциал:

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

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

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

и негови свойства:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \\ &= \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \end{aligned}$$

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 $dH = T \cdot dS + V \cdot dp$.

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T \cdot dS + V \cdot dp}{dp} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(V + T \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \end{aligned}$$

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^A) Да се докаже, че ако три величини x, y и z са свързани помежду си с функционална зависимост $f(x, y, z) = 0$, то

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

✍ **Доказателство:** прилагаме метода на якобианите

$$\begin{aligned} (2) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x &= \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} \times \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \times \frac{\partial(y, x)}{\partial(z, x)} = \\ &= \frac{\partial(z, y)}{\partial(y, z)} \times \frac{\partial(x, z)}{\partial(z, x)} \times \frac{\partial(y, x)}{\partial(x, y)} = \left[- \frac{\partial(z, y)}{\partial(z, y)} \right] \times \left[- \frac{\partial(x, z)}{\partial(x, z)} \right] \times \left[- \frac{\partial(y, x)}{\partial(y, x)} \right] = \\ &= - \frac{\partial(z, y)}{\partial(z, y)} \times \frac{\partial(x, z)}{\partial(x, z)} \times \frac{\partial(y, x)}{\partial(y, x)} = -1.1.1 = -1, \quad \text{к.т.д.} \end{aligned}$$

★ **Задача:** (стр. 109/зад. 694^B) Да се докаже съотношението

$$(1) \quad \alpha = p \cdot \gamma \cdot \beta_T,$$

където

$$(2^A) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad - \text{температурен коефициент на разширение};$$

$$(2^B) \quad \gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad - \text{термодинамичен коефициент на налягането};$$

$$(2^B) \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad - \text{коефициент на изотермично свиване.}$$

✎ **Доказателство:** Трябва да докажем равенството

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

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

Доказателството на (4) ще извършим по два начина.

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

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

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

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

Получи се тъждествено равенство, откъдето заключаваме, че релацията (1), от която тръгнахме и над (*т.е. спрямо*) която прилагаме 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):

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

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

$$(a) \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T} \right)_p;$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ако сравним десните страни на (4) и (5), отчитайки че $\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}$,

можем да заключим, че съотношението (а) е вярно (*изразява вярно равенство*).

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

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

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

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:

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

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

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

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

са свързани със съотношението

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} (6) \quad \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S &= \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \\ &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \times \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} \times \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(p, S)} \times \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \times \frac{\partial(V, S)}{\partial(S, V)} = \\ &= \left[-\frac{\partial(S, p)}{\partial(S, p)} \right] \times \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \times \left[-\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, S)} \right] = \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, p)} \times \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \times \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, S)} \equiv \\ &\equiv \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \end{aligned}$$

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 твърдествено равенство, с което доказателството на (5), а оттам и на (3), е завършено.

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

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

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

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

Нека за този якобиан приложим правилото за смяна на променливи:

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

$$\begin{aligned}
&= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \dots \text{релация на Максвел} \dots = -\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \equiv 1.
\end{aligned}$$

★ **Задача:** (стр. 123/зад. 787^A) Да се докаже равенството

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

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

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

Нека за този якобиан приложим правилото за смяна на променливи:

$$\begin{aligned}
(3) \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, p)} \times \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \times \left[-\frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)}\right] = \\
&= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \dots \text{релация на Максвел} \dots = -\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \equiv 1, \quad \text{к.т.д.}
\end{aligned}$$

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

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

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

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

За целта представяме лявата страна на (2) посредством якобиан

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

За този якобиан ще приложим правилото за смяна на променливи:

$$\begin{aligned}
(4) \quad \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} &= \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} \times \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \times \left[-\frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)}\right] = \\
&= -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \dots \text{релация на Максвел} \dots = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left[-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right] = \\
&= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S,
\end{aligned}$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} -\frac{T}{V\beta_T C_V} &= -\frac{T}{V} \times \frac{1}{\left(-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)} \times \frac{1}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \times \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(p,T)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(p,T)}{\partial(S,V)} \times \left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\right] = \\ &= -\frac{\partial(p,T)}{\partial(S,V)} = -\left[\frac{\partial p}{\partial S} \frac{\partial T}{\partial V} - \frac{\partial p}{\partial V} \frac{\partial T}{\partial S}\right] = \left[\frac{\partial p}{\partial V} \frac{\partial T}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \frac{\partial T}{\partial V}\right] \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

За целта представяме лявата страна на (2) посредством якобиан

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

Нека в този якобиан приложим правилото за смяна на променливи:

$$\begin{aligned} (4) \quad \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} &= \frac{\partial(S,V)}{\partial(p,V)} \times \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \times \left[-\frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)}\right] = \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \dots \text{ релация на Максвел } \dots = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left[-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \end{aligned}$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} -\frac{V\beta_T C_V}{T} &= -\frac{V}{T} \times \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right) \times T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} \times \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(V,T)}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(S,V)}{\partial(p,T)} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(p,T)} \times \left[-\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,T)}\right] = \\ &= -\frac{\partial(S,V)}{\partial(p,T)} = -\left[\frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p}\right] = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T}\right] \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

Но (2) е вярно равенство, понеже изразява една от релациите на Максвел, 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:

$$\begin{aligned} (3) \quad \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \times \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \times \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \times \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \\ &= \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,p)} = \\ &= \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} \times \left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\right] \times \left[-\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)}\right] = \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} \equiv \\ &\equiv \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

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

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

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

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

Тогава остава да докажем, че

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

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

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

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

с отчитането на която имаме

$$\begin{aligned} (4) \quad \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V : \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T : \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} : \frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \\ &= \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} = \\ &= \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,T)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,p)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \times \left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)}\right] \times \left[-\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)}\right] = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \end{aligned}$$

И така доказахме, че

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

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.

$$(1) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \\ = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{T.V.\alpha}.$$

И така, доказахме че

$$(2) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{C_p}{T.V}\right) \frac{1}{\alpha}.$$

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 $0 \div 4$ °C.

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

$$(1^A) \quad \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \text{и} \quad (1^B) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0.$$

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

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

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

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

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

$$(4^A) \quad -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0, \quad \text{т.е.} \quad (4^B) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T}.$$

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

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

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

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

С отчитането на (1^b) в (6) получаваме

$$(7^A) \quad V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0, \text{ т.е. } (7^B) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V}{T}.$$

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

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

то с тяхна помощ можем да изразим пълен диференциал

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

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

$$(11) \quad dT = \frac{T}{p} \cdot dp + \frac{T}{V} \cdot dV \quad | :T$$

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

Последното уравнение лесно се интегрира

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

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

$$(14) \quad p \cdot V = C \cdot T.$$

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 $tg \alpha$)

$$(a) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V, \quad \text{и} \quad (б) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P.$$

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

I начин:

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

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

Следователно:

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

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

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

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)

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

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

☞ коефициент на изотермично разширение (свиване)

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

☞ коефициент на адиабатно разширение (свиване)

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

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

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

С помощта на тези два коефициента можем да представим:

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

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

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

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

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

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

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

★ 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

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

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

I начин: отново използваме

☞ изотермичен коефициент на разширение (свиване)

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

☞ адиабатен коефициент на разширение (свиване)

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

свързани с релацията

$$(3) \quad \beta_T = \gamma \cdot \beta_S, \text{ като } \gamma \geq 1.$$

С помощта на тези два коефициента можем да представим:

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

или още

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

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

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

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

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)

$$\begin{aligned}
 (5) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} = \\
 &= \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(V,S)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \times \left[-\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}\right] \times \left[-\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)}\right] = \\
 &= \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \times \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} \times \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \\
 &= \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \equiv \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T,
 \end{aligned}$$

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^{A,B}) Да се докажат равенствата:

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

☞ **Доказателство:**

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

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

$$\checkmark \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P, \quad \text{и} \quad \checkmark \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad - \text{релация на Максвел}$$

С тяхното отчитане (1) добива вида

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

Аналогично:

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

В (3) следва да вземем под внимание, че

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

С нейното отчитане (3) добива вида

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

★ Задача: (стр. 124/зад. 794^{A,B}) Да се докажат равенствата:

$$(A) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad \text{и} \quad (B) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

☞ Доказателство:

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

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

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

с отчитането на която (1) добива вида

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

Аналогично:

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

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

★ Задача: (стр. 124/зад. 795^{A,B}) Да се докажат равенствата:

$$(A) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{и} \quad (B) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p.$$

☞ Доказателство:

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

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

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

с отчитането на която (1) добива вида

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

Аналогично:

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

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

★ Задача: (стр. 124/зад. 797^{A,B}) Да се докажат равенствата:

$$(A) \quad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial S} \right)_V = - \frac{S.T}{C_V}, \quad \text{и} \quad (B) \quad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_S = S \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V - p.$$

☞ Доказателство:

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

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

Аналогично:

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

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

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

с отчитането на която (2) добива вида

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

★ Задача: (стр. 124/зад. 799^{A,B}) Да се докажат равенствата:

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

✍ Доказателство:

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

В (1) следва да отчетем 2 неща:

$$\checkmark T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \text{и} \quad \checkmark \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \text{релация на Максвел}$$

С отчитането им (1) добива вида

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

Аналогично:

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

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

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

с отчитането на която (3) добива вида

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

★ Задача: (стр. 124/зад. 800^{A,B}) Да се докажат равенствата:

$$(A) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P = -\frac{S.T}{C_P}, \quad \text{и} \quad (B) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = V - S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P.$$

☞ **Доказателство:**

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

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

Аналогично:

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

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

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

с отчитането на която (2) добива вида

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

★ **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

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

Тогава

$$(3) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial V \partial T} \equiv \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T =$$

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

Ако тук приложим релацията на Максвел

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

$$(5) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) =$$

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

★ **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

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

Тогава

$$(3) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \\ = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T \cdot dS + V \cdot dp}{dp}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(V + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right).$$

Ако тук приложим релацията на Максвел

$$(4) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \text{ще имаме} \\ (5) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(V + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) = \\ = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \cdot \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \quad \text{к.т.д.}$$

★ **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:

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

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

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

$$(5) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= \frac{T}{C_V} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{C_V}{T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] = \\ &= \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{C_V}{T} - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2, \text{ к.т.д.} \end{aligned}$$

★ **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

$$(1) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)} \times \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)} = \\ &= \frac{T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)} = \frac{T}{C_P} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)}. \end{aligned}$$

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

$$(2) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S &= \frac{T}{C_P} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)} = \frac{T}{C_P} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} \right] \equiv \\ &\equiv \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right]. \end{aligned}$$

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

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

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

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

$$(5) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S &= \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{C_P}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] = \\ &= \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{C_P}{T} - \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \text{ к.т.д.} \end{aligned}$$

★ **Задача:** (стр. 114/зад. 725^B) 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

$$\begin{aligned} (1) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\bar{E}} &= \frac{\partial(T, \bar{E})}{\partial(V, \bar{E})} = \frac{\partial(T, \bar{E})}{\partial(T, V)} \times \frac{\partial(T, V)}{\partial(V, \bar{E})} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left[-\frac{\partial(T, V)}{\partial(\bar{E}, V)} \right] = \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{E}}\right)_V = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{1}{C_V} \end{aligned}$$

Нека определим

$$\begin{aligned} (2) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{T.dS - p.dV}{dV}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = \\ &= \dots \text{релация на Максвел} \dots = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

то очевидно

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

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

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

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

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

От (7) непосредствено се вижда, че $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\bar{E}} > 0$, 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

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

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

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

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

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

От (12) непосредствено се вижда, че $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H < 0$, 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

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

Но процесът е адиабатен ($\delta Q = 0$), и освен това по условие работа не се върши ($dA = 0$), следователно и $d\bar{E} = 0$, т.е. вътрешната енергия при този процес е $\bar{E} = const$. 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 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\bar{E}} > 0$, 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 $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H < 0$. 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:

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

Но по условие $dH = 0$, следователно

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

А щом за този изоенталпниен 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 Максвел.

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

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

то очевидно

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

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

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

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

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

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

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

което в конкретния случай се свежда до

$$(6) \quad \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{T}\right)_H = \frac{\partial}{\partial H} \left(-\frac{V}{T}\right)_p, \quad \text{или още}$$

$$(7) \quad -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p \quad \left| \times (-T^2) \right.$$

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

*** 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 Максвел.

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

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

то очевидно

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

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

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

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

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

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

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

което в конкретния случай се свежда до

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

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

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

★ 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 Максвел.

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

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

то очевидно

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

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

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

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

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

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

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

което в конкретния случай се свежда до

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

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

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

*** 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 Максвел.

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

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

то очевидно

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

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

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

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

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

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

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

което в конкретния случай се свежда до

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

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

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

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

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

✍ **Доказателство:**

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

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

са в сила съотношенията

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

Релацията на Максвел за този ТД потенциал е

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

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

$$(7) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= -V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial H} \right)_P + T \left(\frac{\partial V}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial H} \right)_P = \\ &= T \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_P - V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_P = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P - V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \right] \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_P. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

са в сила съотношенията

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

Релацията на Максвел за този ТД потенциал е

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

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

$$(7) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G &= -V\left(\frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial G}\right)_P + S\left(\frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial G}\right)_P = \\ &= S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P - V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P = \left[S\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right] \left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_P. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

✍ Доказателство:

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

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

са в сила съотношенията

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

Релацията на Максвел за този ТД потенциал е

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

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

$$(7) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Psi &= S\left(\frac{\partial p}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T = \\ &= S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T = \left[S\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Psi}\right)_T. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

са в сила съотношенията

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

Релацията на Максвел за този ТД потенциал е

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

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

$$(7) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G &= S\left(\frac{\partial V}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial G}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \\ &= S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \left[S\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T. \end{aligned}$$

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

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

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

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

Тема: Термодинамика и молекулна физика

Теоретичен минимум:

1. Изопроцеси:

Изотермичен:	Уравнение на процеса:	$p \cdot V = const$
--------------	-----------------------	---------------------

$(T = const)$ $\Delta \bar{E} = 0$	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:	$\Delta \bar{E} = 0$

Изобарен: $(p = const)$	Уравнение на процеса:	$\frac{V}{T} = const$
	Първи принцип на ТД за изобарен п-с:	$\delta Q = d\bar{E} + dA$
	Работа при изобарен процес:	$A = \int_1^2 p dV = p \cdot (V_2 - V_1)$
	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:	$\Delta \bar{E} = \int_1^2 C_v dT = C_v(T_2 - T_1)$

Изохорен: $(V = const)$ $A = 0$	Уравнение на процеса:	$\frac{p}{T} = const$
	Първи принцип на ТД за изохорен п-с:	$\delta Q = d\bar{E}$
	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:	$\Delta \bar{E} = \int_1^2 C_v dT = C_v(T_2 - T_1)$

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

	Първи принцип на ТД за адиабатен п-с:	$dA = -d\bar{E}$
	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:	$\Delta\bar{E} = \int_1^2 C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$

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:	$\delta Q = d\bar{E} + dA$
	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:	$\Delta\bar{E} = \int_1^2 C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$

2. Първи принцип на термодинамиката:

$$\delta Q = d\bar{E} + dA, \text{ или още } C \cdot dT = C_V \cdot dT + p \cdot dV$$

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

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

4. Основни уравнения на молекулно – кинетичната теория:

$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_K = \frac{2}{3} n_0 \frac{m_0 \cdot \bar{V}^2}{2} = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{V}^2$	$\bar{E}_K = \frac{i}{2} kT$	$p = n_0 kT$
--	------------------------------	--------------

$p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m_0 \cdot \bar{V}^2$	$T = \frac{1}{3} \frac{m_0}{k} \cdot \bar{V}^2 = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}_K}{k}$
---	---

Скорости на топлинно движение на частиците:

Най-вероятна: $V_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2Rt}{\mu}}$	Средна: $\bar{V} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m_0}} = \sqrt{\frac{8Rt}{\pi \cdot \mu}}$	Средноквадратична: $V_{Cp,ks} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3Rt}{\mu}}$
--	--	---

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 $(V, V + dV)$:

$$dn(V) = n \cdot f(V) \cdot dV$$

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

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{ef} \cdot n_0}$$

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.) Теплопроводност (пренос на енергия):

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

7. Кръгови процеси. КПД на топлинен двигател.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Карно: $\eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ - 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):

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

10. Реални газове. Уравнение на Ван дер Ваалс.

а.) уравнение за 1 mol газ:

$$(p + p_a) \cdot (V_m - b) = RT, \text{ където:}$$

$$- V_m = \frac{V}{\left(\frac{m}{\mu}\right)} \text{ - моларен обем;}$$

$$- p_a = \frac{a}{V_m^2} \text{ - вътрешно налягане;}$$

$$- b = 4 \cdot N_A \cdot V_{1 \text{ mole}} \text{ или } b = 4 (V_C)_m \text{ - поправка, отчитаща собствения обем } V_C \text{ на газа;}$$

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

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

в.) вътрешна енергия на реален газ:

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

г. критични параметри на реален газ:

$$p_{kp} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad V_{kp} = 3 \cdot b \quad T_{kp} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

д.) ефект на Джаул – Томпсън:

$$\text{- изоенталпиен процес: } \bar{E}_1 + p_1 \cdot V_1 = \bar{E}_2 + p_2 \cdot V_2$$

$$\text{- инверсна температура: } T_i = \frac{2a}{RB} \left(1 - \frac{b}{V} \right)$$

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

11. Свойства на течности. Повърхностно напрежение.

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

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

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

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

12. Фазови преходи. Уравнение на Клапейрон – Клаузиус:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot (v_2 - v_1)}{\lambda}, \quad \text{където } \lambda \text{ - (скрита) топлина на фазовия преход}$$

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

Декември 2009 г.

Гл. ас. Петко Митев