

$$f(W) = \text{const} \cdot \ln W. \quad (2.63)$$

Revenind la (2.58) și la numărul de microstări ale sistemului Ω , precum și determinând constanta din (2.63) aplicând această ecuație pentru un gaz particular, de exemplu, pentru gazul ideal, se obține relația lui Boltzmann $S_B = k_B \ln \Omega$.

2.2. Metoda funcțiilor caracteristice

Problema 16. Să se demonstreze că

$$c_P - c_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Rezolvare: Din (1.37):

$$\begin{aligned} dQ = TdS &= dH(T, P) - VdP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Din (2.64) rezultă:

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (2.65)$$

$$c_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.66)$$

Prin urmare, luând diferența dintre (2.65) și (2.66), se obține:

$$c_P - c_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (2.67)$$

Problema 17. Să se exprime derivatele entropiei $(\partial S / \partial V)_T$ și $(\partial S / \partial P)_T$ prin coeficienții termodinamici (vezi pag.10 și problema 7).

Rezolvare: Aplicând relațiile Maxwell (1.53) și (1.54), se obține:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta_V \cdot P, \quad (2.68)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha_P \cdot V. \quad (2.69)$$

Problema 18. Să se determine în formă generală $(\partial c_V / \partial V)_T$ și $(\partial c_P / \partial P)_T$. Să se calculeze $(\partial c_V / \partial V)_T$ pentru gazul van der Waals.

Rezolvare: Folosind formulele (2.3) și (1.35), se obține:

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (2.70)$$

În mod analogic, din (2.65) și (1.37) rezultă:

$$c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (2.71)$$

Astfel, din (2.70), (2.68) și (2.71), (2.69) se obțin, respectiv, expresiile:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned} \quad (2.72)$$

și

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \end{aligned} \quad (2.73)$$

Formula (2.72) a mai fost obținută la pag.79 (vezi (2.19)), unde se arată, că pentru gazul van der Waals P este o funcție liniară de T (vezi (2.17)) și, prin urmare, $(\partial c_V / \partial V)_T = 0$.

Problema 19. Să se calculeze pentru un proces adiabatic derivatele $(\partial T / \partial V)_S$, $(\partial T / \partial P)_S$ și $(\partial P / \partial V)_S$.

Rezolvare: Folosind proprietățile Jacobianului (1.58) și (2.70), se obține:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (2.74)$$

sau, ținând cont în (2.74) de relația Maxwell (1.53), avem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.75)$$

În mod analogic, din (2.71) se obține:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} \\ &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (2.76)$$

și, folosind consecutiv relația Maxwell (1.54), se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.77)$$

În final, pentru $(\partial P / \partial V)_S$ avem:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} \\
&= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (2.78) \\
&= \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{c_V}{T}\right) = \frac{c_P}{c_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T
\end{aligned}$$

unde sunt aplicate (2.70) și (2.71). Formula (2.78) reprezintă relația (2.39) obținută la pag. 83.

Problema 20. Să se demonstreze relațiile:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{1}{c_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right], \\
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].
\end{aligned}$$

Rezolvare: Din proprietățile Jacobianului (1.58) și formula (2.3) avem:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,U)} = \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,T)} \cdot \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,U)} \\
&= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T
\end{aligned} \quad (2.79)$$

sau, ținând cont în (2.79) de relația (2.15), se obține:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{c_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (2.80)$$

În continuare vom demonstra relația a doua din enunțul problemei, folosindu-ne și de formula (2.65):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)} = \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,H)} \\
&= -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T
\end{aligned} \tag{2.81}$$

și, ținând cont de definiția entalpiei (1.37) și relația Maxwell (1.54), se obține expresia finală:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= -\frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \right] \\
&= -\frac{1}{c_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] \\
&= \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].
\end{aligned} \tag{2.82}$$

Problema 21. Utilizând Jacobianul (1.58), să se exprime diferența capacităților termice $c_p - c_v$ în variabilele: a) V, T ; b) P, T (vezi problema 5, pag. 80).

Rezolvare: a) Din (2.71) avem:

$$\begin{aligned}
c_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,V)} \bigg/ \frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)} \\
&= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \bigg/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \\
&= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] \\
&= c_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T
\end{aligned} \tag{2.83}$$

unde s-au folosit formulele (2.70) și (1.53).

b) Prin analogie, folosind relațiile (2.71) și (1.54), din (2.70) se obține:

$$\begin{aligned}
 c_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \\
 &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\
 &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] \\
 &= c_P + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T
 \end{aligned} \tag{2.84}$$

sau

$$c_P - c_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \tag{2.85}$$

La dilatarea izotermă a corpului, presiunea întotdeauna scade, adică derivata $(\partial P / \partial V)_T$ este întotdeauna negativă. De aici urmează că pentru toate corpurile $c_P > c_V$.

Problema 22. Se numește temperatură de inversie temperatura T_i , pentru care efectul Joule-Thomson își schimbă semnul (vezi pag.55). Să se calculeze *temperatura de inversie* a gazele reale caracterizate de ecuația lui van der Waals.

Rezolvare: Cunoaștem că efectul diferențial Joule-Thomson este descris de parametrul μ_{JT} , numit coeficient Joule-Thomson

(Kelvin), care-i definit $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$. Prin urmare, conform relației

(2.82), avem:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]. \tag{2.86}$$

În cazul gazului van der Waals, diferențind ecuația de stare (vezi detalii la pag.11)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (2.87)$$

în raport cu T la presiune constantă, se obține:

$$-\frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R,$$

de unde

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V - b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V - b)^2}. \quad (2.88)$$

Considerând gazul nu prea dens și limitându-ne la termenii liniari în raport cu a și b , obținem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V}\right) \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx \frac{V}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right). \quad (2.89)$$

Înlocuind (2.89) în (2.86), se poate scrie

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right].$$

De aici urmează că variația temperaturii gazului van der Waals la dilatarea adiabatică ireversibilă este condiționată de abaterea lui de la starea ideală. Parametrii a și b exercită o influență contrară asupra semnului efectului.

Temperatura de inversie se determină din condiția $\mu_{JT} = 0$. Astfel,

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (2.90)$$

La această temperatură gazul real se comportă ca cel ideal. Pentru $T < T_i$ avem $\mu > 0$ și gazul se răcește, iar pentru $T > T_i$ avem $\mu < 0$ și gazul se încălzește.

Problema 23. La temperaturi joase, după legea lui Debye, capacitatea termică c_V a cristalelor este proporțională cubului temperaturii absolute $c_V = \alpha T^3$ (coeficientul α depinde de natura și volumul corpului). Să se demonstreze că diferența $c_P - c_V$ pentru cristale, când $T \rightarrow 0$, este proporțională cu temperatura la puterea a șaptea..

Rezolvare: Înlocuind în ecuația (2.26) formulele (2.68) și (2.69), obținem

$$c_P - c_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (2.91)$$

Pentru a determina dependența derivatelor $(\partial S / \partial V)_T$ și $(\partial S / \partial P)_T$ de temperatură, determinăm energia liberă a cristalului la temperaturi joase. Deoarece

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \alpha T^3, \quad (2.92)$$

dependența energiei interne de temperatură se determină de formula

$$U = \alpha \int T^3 dT = \frac{\alpha}{4} T^4.$$

Pentru a determina energia liberă, ținem cont de faptul că

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V.$$

și
$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT = -\frac{\alpha}{12} T^4.$$

Astfel, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{3}T^3$, de unde rezultă că $(\partial S / \partial V)_T \sim T^3$,
 $(\partial S / \partial P)_T \sim T^3$ și, prin urmare, $c_P - c_V \sim T^7$.

2.3. Termodinamica substanțelor dielectrice

Problema 24. Să se scrie prima lege a termodinamicii pentru o unitate de volum a dielectricului, introdus în câmp electric exterior constant (de exemplu între plăcile unui condensator), presupunând pentru simplitate că vectorii \vec{E} și \vec{D} sunt paraleli în orice punct, iar volumul specific este constant.

Rezolvare: Conform relației (1.62), $dW = -\frac{1}{4\pi}(\vec{E}, d\vec{D})$ și

pentru $\vec{E} \parallel \vec{D}$ lucrul elementar al polarizării electrice pe o unitate de volum a dielectricului izotrop va fi $-(E/4\pi)dD$. Neglijind, în dependență de condiția problemei, lucrul de dilatare (comprimare) $P dV$, scriem prima lege a termodinamicii în forma

$$dQ = dU_{total} - \frac{E dD}{4\pi}, \quad (2.93)$$

unde dQ este cantitatea elementară de căldură transmisă corpului, U_{total} reprezintă densitatea energiei sistemului, care include și energia câmpului electric în vid $E^2/8\pi$. Prin urmare,

$$U_{total} = U + \frac{E^2}{8\pi}. \quad (2.94)$$

Introducem polarizarea electrică \vec{P} conform relației $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ (vezi pag. 61). Atunci obținem din (2.93) și (2.94):

$$dQ = dU - E dP. \quad (2.95)$$