118. Να αποδειχθεί η σχέση $S = \frac{C_P}{T\alpha} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S$.

Επεξεργαζόμαστε την παράσταση του δεξιού μέλους της αποδεικτέας σχέσης. Γράφουμε τους ορισμούς για τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_P) και τον συντελεστή διαστολής (α). $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ και $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ και τους αντικαθιστούμε στο δεξιό μέλος: $\frac{C_P}{T\alpha} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S$. Από τη θεμελιώδη σχέση για την G, δηλ. $dG = -SdT + VdP$, έχουμε $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ και $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$. Λαμβάνοντας υπόψη την πρώτη από τις δύο ισότητες, η αποδεικτέα σχέση παίρνει τη μορφή $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S$. Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται δεξιά και αριστερά με το ίδιο πρόσημο οι παράγωγοι της G ως προς T μια φορά με σταθερή P και μια φορά με σταθερή S. Χρειαζόμαστε την γενική σχέση αλλαγής μεταβλητών που έχει τη μορφή $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$. Υπάρχουν δύο τρόποι εφαρμογής της σχέσης: α) z = P και w = S ή β) z = S και w = P. Διαπιστώνουμε με δοκιμή ότι η α) οδηγεί σε αδιέξοδο, ενώ η β) μας δίνει $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$. Η παράγωγος που εμφανίζεται πρώτη στο γινόμενο αναγνωρίζεται ως ίση με V από το δεύτερο πόρισμα που προέκυψε από το dG. Άρα για να επαληθευθεί η αποδεικτέα σχέση αρκεί να αποδειχθεί ότι $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$. Η τελευταία θυμίζει σχέση Maxwell, αλλά δεν μπορεί να είναι διότι εμφανίζονται συζυγείς μεταβλητές ως ανεξάρτητες [δηλ. στο αριστερό μέλος π.χ. παραγωγίζουμε ως προς T διατηρώντας την S σταθερή]. Όμως αντιστρέφοντας τις παραγώγους προκύπτει σχέση Maxwell $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ η οποία προκύπτει από την εφαρμογή του κριτηρίου Euler στη θεμελιώδη σχέση $dH = TdS + VdP$. Έτσι ολοκληρώθηκε η απόδειξη.

Μπορούμε να ανασυνθέσουμε την απόδειξη έτσι ώστε να είναι σαφής η πορεία, αλλά δεν θα φαίνεται η λογική στην οποία βασίστηκε. Ξεκινούμε από την

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$, αντικαθιστούμε τις $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ και $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$ οπότε προκύπτει $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$. Χρησιμοποιούμε την

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \dfrac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$, πολλαπλασιάζουμε αριθμητή και παρονομαστή με $\frac{T}{V}$, και γίνεται

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + \dfrac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{T\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = -S + \frac{C_P}{T\alpha}$ και τέλος $S = \frac{C_P}{T\alpha} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S$