

سیستم های ساده ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۲۷ مهر ۱۴۰۳

۱ مقدمه

در این فصل یاد می گیریم که چگونه با ترکیبی از نتایج تجربی و آزمایشگاهی و استفاده از روابط اصلی ترمودینامیکی و کمی ریاضیات می توان شکل کامل تابع آنتروپی را بدست آورد و از آنجا بقیه کمیت های ترمودینامیکی را محاسبه کرد. برای این کار نیز به چند سیستم مشخص مثل گاز ایده آل، گاز ونداروالس و یا یک ماده جامد دی الکتریک توجه می کنیم. نخست به چند رابطه ساده و مفید ریاضی احتیاج داریم که آن ها در بخش بعد مطالعه می کنیم.

۲ چند رابطه ریاضی مفید

ممکن است از خود بپرسید که چرا یک مشتق جزئی را در ترمودینامیک به صورت $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ می نویسیم و نه به صورت ساده ی $\frac{\partial V}{\partial T}$. مگر نه این است که وقتی می نویسیم $V = V(T, P)$ پس مشتق گیری نسبت به یکی از این متغیرها به معنای ثابت بودن متغیر دیگر است و دیگر نیازی به تاکید دوباره روی آن نیست. پاسخ این است که در ترمودینامیک با بسیاری دیگر از توابع حالت نیز سراغ داریم. مثلا انرژی کل یک تابع حالت

است که آن را با U نشان می دهیم. انرژی را می توانیم به عنوان تابعی از هر کدام از جفت متغیرهای (V, T) یا (V, P) یا (P, T) نوشت. تابع انرژی بر حسب این جفت ها شکل های متفاوتی به خود می گیرد. با نوشتن آن متغیر به صورت یک زیرنویس نشان می دهیم که کدام جفت متغیر را برای نوشتن تابع و در نتیجه برای محاسبه مشتق آن به کار برده ایم. بعد از این نیاز داریم به دو رابطه ریاضی مهم اشاره کنیم که در ترمودینامیک کاربردهای خیلی مفیدی دارند. این روابط را به صورت کلی برای یک تابع دلخواه و خارج از چارچوب ترمودینامیک می نویسیم.

فرض کنید که

$$f(x, y, z) = 0$$

یک رابطه تابعی پیوسته بین سه متغیر باشد. همواره می توانیم در هر همسایگی از یک نقطه بنویسیم:

$$z = z(x, y), \quad (1)$$

و از آن نتیجه بگیریم

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2)$$

هم چنین می توانیم نتیجه بگیریم

$$x = x(y, z), \quad (3)$$

که از آن بدست می آید

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz. \quad (4)$$

دقت کنید که ممکن است به صورت سرتاسری نتوان رابطه (۱) را نوشت، ولی آنچه از آنجا که ما فقط رابطه مشتقات را می خواهیم کافی است همواره به یک همسایگی به اندازه کوچک توجه کنیم که در آن همسایگی همواره چنین رابطه ای برقرار است. با جایگذاری (۴) در (۲) به این نتیجه خواهیم رسید که

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (5)$$

و یا

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy \quad (6)$$

رابطه بالا یک رابطه بین متغیرهای مستقل y و z است. بنابراین نتیجه می گیریم

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1 \quad (۷)$$

و یا

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}. \quad (۸)$$

این رابطه نخستین رابطه ریاضی مهمی است که معرفی می کنیم. از معادله (۶) هم چنین دومین رابطه مهم را نتیجه می گیریم و آن اینکه:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (۹)$$

با جایگذاری (۸) در (۹) بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (۱۰)$$

حال یک تابع دلخواه مثل G از این متغیرهای (x, y, z) در نظر می گیریم. از آنجا که این سه متغیر از هم مستقل نیستند، این تابع را می توانیم به عنوان تابعی از هر کدام از جفت متغیرها در نظر بگیریم. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$G = G(x, y) = G'(x, z) = G''(y, z) \quad (۱۱)$$

طبیعی است که این فرم های متفاوت تابعی با هم رابطه دارند. اما برای سادگی فرم های تابعی متفاوت را با نمادهای متفاوت مثل G و G' نشان نمی دهیم و برای همه آنها از همان نماد G استفاده کنیم. به عبارت دیگر می نویسیم:

$$G(x, y) = G'(x, z(x, y)) \quad (۱۲)$$

نوع متغیرهایی که برای هر تابع می نویسیم به سادگی نشان می دهد که در باره کدام تابع حرف می زنیم. حال رابطه (۱۲) را در نظر می گیریم و از طرفین نسبت به متغیرها مشتق می گیریم و به رابطه های زیر می رسم:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x. \quad (13)$$

برای حل مسائل ترمودینامیکی می بایست به کرات و به نحو مناسبی از این روابط استفاده کرد. منظور از نحوه مناسب هم این است که به درستی تشخیص دهیم که یک تابع را بر حسب کدام متغیرهای مستقل تعریف کنیم. در مسئله های پایانی این فصل یک تمرین در باره تعمیم این نوع روابط به تعداد بیشتری متغیر حل خواهید کرد.

■ **تمرین:** به تعمیمی از روابط بالا فکر کنید. فرض کنید که چهار متغیر x, y, z, w مستقل از هم نیستند. نشان دهید که تعمیم روابط (۸) و (۱۰) به شکل زیر خواهد بود:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y,w}}. \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,w} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x,w} = -1. \quad (15)$$

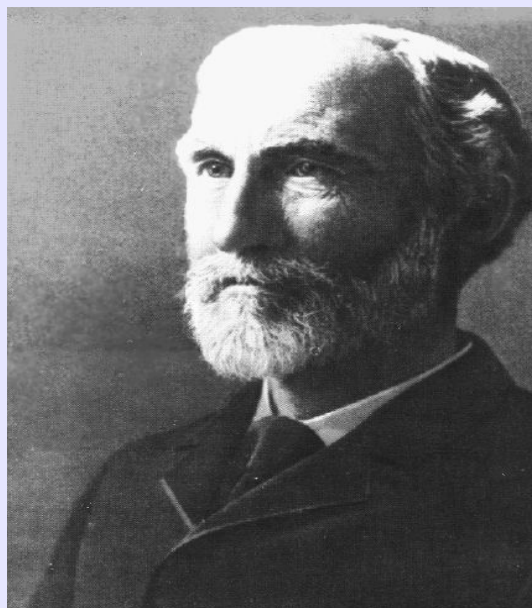
۳ رابطه اویلر

می دانیم که اصل بقای انرژی یعنی رابطه اصلی ترمودینامیکی به صورت زیر نوشته می شود:

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k. \quad (16)$$

این رابطه تغییرات U را به تغییرات S ، N_k ها یعنی تعداد مولهای هر کدام از مواد و V ربط می دهد. هم چنین این رابطه بیان می کند که می توان U را به صورت تابعی از متغیرهای مستقل N_k ها، V و S نوشت:

$$U = U(S, V, N). \quad (17)$$



شکل ۱: جوشیا ویلارد گیس

جوشیا ویلارد گیس^۱ (۱۸۳۹-۱۹۰۳) دانشمند آمریکایی است که سهم مهمی در توسعه فیزیک، شیمی و ریاضیات داشته است. کار او در کاربرد ترمودینامیک در شیمی فیزیک، نقش مهمی در پی ریزی این رشته از دانش، بر مبنای محکم داشته است. به همراه جیمز کلرک ماکسول و لودویک بولتزمان، او را پایه گذار مکانیک آماری می شناسند. کار آن ها نشان داد که قوانین ترمودینامیک را می توان از مکانیک آماری استخراج کرد. در واقع نام مکانیک آماری را نیز گیس برای این علم برگزیده است. او هم چنین مستقل و تقریباً همزمان با اولیور هیویساید^۲ مخترع حساب دیفرانسیل برداری^۳ در ریاضیات است. گیس ظاهراً نخستین کسی است که معادلات ماکسول را برای توصیف پدیده های اپتیکی به کار برده است.

در سال ۱۸۶۳ دانشگاه ییل^۴ اولین مدرک دکتری در رشته مهندسی تاریخ آمریکا را به گیس و به رساله دکتری او با عنوان «در باره فرم

هندسی دندانه های چرخ دنده « اعطا کرد. او تقریباً تمامی زندگی علمی خود را به عنوان استاد دانشگاه ییل سپری کرد. گیبس هرگز ازدواج نکرد و تمام عمر خود را در همان شهر دانشگاهی ییل و در خانه خواهرش گذراند و به جز مدت‌های کوتاه از این شهر خارج نشد. او بر خلاف زمانه اش زندگی بسیار آرامی داشت، رفتاری به غایت ساده و محترمانه با دیگران داشت و از هر گونه رفتاری که معمولاً به افراد متصف به نبوغ نسبت داده می شود دور بود. از نظر کسانی که او را از نزدیک می شناختند، بزرگی کارهای علمی او هرگز بر زیبایی و وقار رفتارش سایه نینداخت. اینشتین او را بزرگترین ذهن در تاریخ امریکا نامیده است.

Josiah Willard Gibbs¹
 Oliver Heaviside²
 Vector Analysis³
 Yale University⁴

حال دقت می کنیم که کمیت های U ، N ، V و S همگی فزونور هستند. بنابراین می توان نوشت:

$$\lambda U = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots) \quad (18)$$

از رابطه بالا نسبت به λ مشتق می گیری و سپس λ را مساوی ۱ قرار می دهیم. در نتیجه

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_k \frac{\partial U}{\partial N_k} N_k \quad (19)$$

اما از رابطه (۱۶) می دانیم که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,S} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S,V} = \mu_k \quad (20)$$

از تلفیق این دو رابطه اخیر بدست می آوریم:

$$U = TS - PV + \sum_k \mu_k N_k \quad (21)$$

این رابطه، رابطه اوایلر^۱ نامیده می شود. این رابطه از آن جهت اهمیت دارد که تا کنون ما فقط رابطه ای بین تغییرات توابع حالت U ، S و T و نظایر آن داشتیم. اما این رابطه بین خود این کمیت ها رابطه مستقیمی برقرار می کند. طبیعی است که برای یک دستگاه مرکب رابطه اوایلر به شکل زیر در می آید:

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i \quad (22)$$

¹Euler Relation

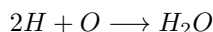
و یا

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \sum_k \frac{\mu_k}{T} N_k. \quad (23)$$

دقت کنید که در این رابطه کمیت های S, U, V, N_k همگی فزونور و کمیت های T, P, μ_k همگی نافزونور هستند. این رابطه را به صورت زیر بنویسیم که در آن همگی کمیت ها به صورت چگالی و در نتیجه نافزونور هستند:

$$u = Ts - Pv + \sum_i \mu_k \nu_k \quad (24)$$

که در آن $\nu_k := \frac{N_k}{N}$ کسر مولی مولکولهای از نوع k ام است. حال سوال می کنیم که رابطه (۱۶) را چگونه می توان بر حسب چگالی ها نوشت. در نگاه اول ممکن است فکر کنیم با تقسیم این رابطه بر N به رابطه ای معتبر برای چگالی ها می رسیم، چرا که در اثر تبادلات فیزیکی و شیمیایی N_k ها تغییر می کنند ولی N ثابت باقی می ماند. اما این استدلال درست نیست، زیرا در اثر تبادلات شیمیایی تعداد کل مولهای ماده نیز تغییر می کند. مثلا در واکنش



دو مول هیدروژن و یک مول اکسیژن از بین می رود و تنها یک مول آب تولید می شود. بنابراین تعداد کل مولهای مواد یعنی N ثابت باقی نمی ماند. بنابراین برای استخراج دقیق رابطه ترمودینامیکی برای چگالی ها باید به این نکته دقت کنیم. برای این کار رابطه (۱۶) را به صورت زیر بازنویسی می کنیم:

$$dU - TdS + PdV - \sum_k \mu_k dN_k = 0 \quad (25)$$

با توجه به اینکه

$$\begin{aligned} dU &= d(uN) = u dN + du N \\ dS &= d(sN) = s dN + ds N, \\ dV &= d(vN) = v dN + dv N, \\ dN_k &= d(\nu_k N) = \nu_k dN + d\nu_k N, \end{aligned} \quad (26)$$

و جایگذاری این ها در رابطه (۲۵) به رابطه زیر می رسیم:

$$(du - Tds + Pdv - \sum_k \mu_k d\nu_k)N + (u - Ts + Pv - \sum_k \mu_k \nu_k)dN = 0 \quad (27)$$

اما با توجه به رابطه (۲۴) پراتنز دوم برابر با صفر است (اگر چه ممکن است dN که ضریب آن غیر صفر باشد). در نتیجه به تساوی زیر می‌رسیم:

$$du = Tds - Pdv + \sum_k \mu_k d\nu_k. \quad (28)$$

اگر گاز فقط از یک نوع ماده تشکیل شده باشد و هیچ نوع واکنش شیمیایی نیز رخ ندهد (دما آنقدر بالا نباشد که مولکول‌های بخار آب تجزیه به هیدروژن و اکسیژن تجزیه شوند) یا آنقدر پایین هم نباشد که تغییر فاز فیزیکی رخ دهد (بخشی از بخار تبدیل به اب شود یا حتی یخ ببندد) در این صورت رابطه بالا به شکل ساده‌تر زیر در می‌آید:

$$du = Tds - Pdv. \quad (29)$$

بنابراین وقتی رابطه اصلی ترمودینامیک را به این شکل می‌نویسیم، عملاً به معنای این است که شرایط خاصی را در نظر گرفته ایم که گذار فاز رخ نمی‌دهد.

۴ معادلات حالت

بد نیست که دانسته‌های خود را تا اینجا خلاصه کنیم. برای یک گاز تک مولفه ای معادله اساسی ترمودینامیک به دو صورت معادل نوشته می‌شود.

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, N) && \text{در نمایش انرژی} \\ S &= S(U, V, N) && \text{در نمایش انتروپی} \end{aligned} \quad (30)$$

از آنجا که S تابعی صعودی بر حسب U است، این دو معادله یکسان هستند. از یکی از آنها مثلاً اولی می‌توانیم روابط سه گانه زیر را بدست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N) = T(s, v) \\ P &= P(S, V, N) = P(s, v) \\ \mu &= \mu(S, V, N) = \mu(s, v). \end{aligned} \quad (31)$$

این ها معادلات حالت یک گاز تک مولفه ای و همگن را تشکیل می دهند و محتوی آنها با رابطه اساسی ترمودینامیک یکسان است. این که در طرف راست، دما، فشار و پتانسیل شیمیایی هر سه بر حسب دو متغیر (s, v) بیان شده اند، نشانگر این است که این سه متغیر نافزونور از هم مستقل نیستند، بلکه یک رابطه بین آنها وجود دارد که می توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\mu = \mu(T, P). \quad (۳۲)$$

در اینجا توجه به یک نکته مهم است و آن اینکه ممکن است از همان رابطه اول S را بر حسب (T, V, N) بدست آوریم و در بقیه معادلات جایگزین کنیم و روابط سه گانه فوق را به صورت زیر درآوریم:

$$\begin{aligned} S &= S(T, V, N) \\ P &= P(T, V, N) \\ \mu &= \mu(T, V, N). \end{aligned} \quad (۳۳)$$

اتفاقا معادله دوم از این مجموعه همان چیزی است که ما معمولا به نام معادله حالت گاز می شناسیم. اما باید تاکید کنیم که محتوای این سه معادله با معادله اساسی ترمودینامیک یکسان نیست و نمی توان از آن ها معادله اساسی ترمودینامیک را بدست آورد. دلیل اش هم این است که از معادله دیفرانسیل $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} = T$ نمی توان S را بر حسب T, V, N بدست آورد و به معادله اساسی ترمودینامیک بازگشت زیرا همواره یک تابع ناشناخته در انتگرال گیری این معادله ایجاد خواهد شد که راهی برای تعیین آن وجود ندارد.

۵ رابطه گیبس دوهایم

رابطه اساسی ترمودینامیکی چه در نمایش انرژی و چه در نمایش انتروپی رابطه ای دیفرانسیلی بین متغیرهای فزونور یک سیستم ترمودینامیکی است. این رابطه بیان می کند که در هر فرایند ترمودینامیکی ایستاوار متغیرهای فزونور چگونه تغییر می کنند. حال که رابطه اوایلر در هر نقطه یک رابطه بین همه متغیرهای ترمودینامیکی، چه فزونور^۲ و چه نافزونور^۳ برقرار می کند، می توانیم از این رابطه استفاده کرده و یک رابطه دیفرانسیلی بین متغیرهای نافزونور بدست آوریم. این رابطه به ما خواهد گفت که در هر فرایند ترمودینامیکی ایستاوار، متغیرهای نافزونور چگونه تغییر خواهند کرد. برای این کار کافی است که رابطه اساسی ترمودینامیکی را با رابطه اوایلر ترکیب کنیم. می نویسیم:

$$dU = d(TS - PV + \sum_k \mu_k N_k) = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_k \mu_k dN_k + \sum_k N_k d\mu_k. \quad (۳۴)$$

Extensive^۱
Intensive^۲

اما از رابطه اساسی ترمودینامیک می دانیم که

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k,$$

بنابراین رابطه (۳۴) تبدیل می شود به

$$SdT - VdP + \sum_k N_k d\mu_k = 0. \quad (35)$$

این رابطه، رابطه گیبس دوهایم^۴ نامیده می شود. این رابطه بیان می کند که همه متغیرهای نافزونور یک سیستم ترمودینامیکی از هم مستقل نیستند. به طور کلی در هر سیستم ترمودینامیکی، تعداد متغیرهای نافزونوری که مستقل هستند و بنابراین علی الاصول می توان آنها را در آزمایشگاه تغییر داد، **درجات آزادی سیستم ترمودینامیکی** نامیده می شود. برای سیستمی که از r مولفه تشکیل شده باشد، تعداد متغیرهای نافزونور برابر است با $r + 2$ تا. اما بین این ها یک رابطه وجود دارد و بنابراین تعداد متغیرهای نافزونوری که مستقل هستند و می توان آنها را به دلخواه تغییر داد برابر است با $r + 1$. یعنی یک سیستم r مولفه ای درجات آزادی ترمودینامیکی اش برابر با $r + 1$ است. در مورد سیستمی که فقط از یک نوع گاز تشکیل شده باشد، رابطه گیبس دوهایم به صورت زیر ساده می شود:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0. \quad (36)$$

اگر طرفین را بر N تقسیم کنیم بدست می آوریم:

$$d\mu = vdP - sdT, \quad (37)$$

که نشان می دهد پتانسیل شیمیایی را می توان به عنوان تابعی از فشار و دما نوشت، یعنی

$$\mu = \mu(T, P). \quad (38)$$

رابطه گیبس دوهایم را به شکل دیگری نیز می توان نوشت. برای این کار کافی است به نمایش آنتروپی توجه کنیم. در این نمایش رابطه اوایلر به شکل زیر است

$$S = \frac{1}{T}(U - PV + \mu N) \quad (39)$$

و هم چنین داریم

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (40)$$

Gibbs-Duhem^۴

با مشتق گیری از رابطه اولی و استفاده از دومی به رابطه زیر می رسم:

$$ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) - d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0. \quad (41)$$

این رابطه نیز رابطه گیبس-دوهایم نامیده می شود.

■ **مثال:** معادله اساسی برای یک سیستم ترمودینامیکی به شکل زیر است:

$$U = \left(\frac{v_0^2 \theta}{R^3}\right) \frac{S^4}{NV^2}, \quad (42)$$

که در آن v_0 و θ ثابت هستند. برای این گاز پتانسیل شیمایی را بر حسب فشار و دما بنویسید.

حل: برای سادگی موقتا قرار می دهیم

$$a := \left(\frac{v_0^2 \theta}{R^3}\right).$$

حال دقت می کنیم که:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 4aS^3N^{-1}V^{-2}, \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = 2aS^4N^{-1}V^{-2}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -aS^4N^{-2}V^{-2}. \quad (43)$$

حدس می زنیم که رابطه ای که می خواهیم باید به شکل زیر باشد:

$$\mu(T, P) = \eta T^x P^y \quad (44)$$

با مساوی قرار دادن توان های N , S , V و هم چنین ضرایب دو طرف به نتیجه نهایی زیر می رسم:

$$\mu(T, P) = -\frac{1}{64} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta}\right) \frac{T^4}{P^2}. \quad (45)$$

پس از یادگرفتن این روابط ریاضی به مطالعه چند دستگاه ساده ترمودینامیکی می پردازیم.

۶ گاز ایده آل ساده

یک گاز، در شرایطی که در آن تغییر شیمیایی یا فیزیکی رخ نمی دهد، با پارامترهای حجم در واحد مول ($v = \frac{V}{N}$)، فشار (P) و دما (T) مشخص می شود. در این زیربخش گاز ایده آل را بررسی می کنیم. گاز ایده آل لزوماً از اتم های خنثی مثل آرگون یا نئون تشکیل نشده، بلکه در بسیاری از گازها برهم کنش بین ذرات (اتم ها یا مولکوها) ی تشکیل دهنده گاز ناچیز است. معمولاً وقتی که چگالی گاز کم باشد یعنی فاصله اتم ها از هم زیاد باشد، یا این که دما بالا باشد که اتم ها به دلیل سرعت زیاد فرصت نکنند کنار هم بمانند، این شرایط مهیا می شود. دقت کنید که علاقه فراوانی که به این سیستم ترمودینامیکی یعنی گاز ایده آل وجود دارد تنها ناشی از سادگی مطالعه این نوع گاز نیست بلکه به خاطر فراوانی این نوع سیستم ها در همه جای طبیعت و در همه آزمایشهاست. مثالهایی از یک سیستم هیدروآبسیستم گسترده وسیعی شامل ظرف آب درون یخچال، آب درون یک اقیانوس، جو زمین، هلیوم مایع، پلازمای درون یک راکتور و گاز درون یک ستاره را در برمی گیرد. گاز ایده آل با دو معادله حالت زیر توصیف می شود:

$$PV = NRT \quad (۴۶)$$

$$U = cNRT \quad (۴۷)$$

در این رابطه N تعداد مولهای گاز و R ثابت جهانی گازهاست و مقدار عددی اش برابر است با:

$$R = 8.314 \text{ Joule/Kelvin.mole.}$$

دقت کنید که چون در باره یک گاز تک مولفه ای صحبت می کنیم که تعداد ذرات آن ثابت است و هیچ نوع واکنش شیمیایی در آن نیز صورت نمی گیرد، تعداد ذرات یا تعداد مول های گاز ثابت است و دیگر یک متغیر ترمودینامیکی نیست و همین دو معادله حالت نیز به طور کامل رفتار گاز را تبیین می کنند. در رابطه انرژی ثابت c عددی است که برای یک گاز ساده تک اتمی ساده مثل آرگون یا نئون تا محدوده بزرگی از دماها مثلاً تا ۱۰ هزار درجه کلوین که هنوز گاز یونیزه نشده برابر با $\frac{3}{2}$ است. برای گازهای دو و چند اتمی مقدار آن با دما تغییر می کند. بسته به مقدار دما و هم چنین ساختار داخلی مولکولهای گاز این مقدار می تواند به $\frac{5}{2}$ و $\frac{7}{2}$ نیز برسد. دلیل این تغییر هم، آنچنانکه بعدها در درس مکانیک آماری خواهیم آموخت، این است که انرژی جنبشی مولکولهایی که ساختار درونی دارند، مثل CO_2 یا H_2O تنها ناشی از حرکت مرکز جرم این مولکولها نیست بلکه ناشی از نوسانات آنها و یا دوران آنها نیز هست. ولی این موضوعی نیست که ما در ترمودینامیک به آن علاقمند باشیم. فعلاً می دانیم که این معادلات حالت با تجربیات آزمایشگاهی توسط رابرت بویل و شارل گی لوساک و دیگران بدست آمده اند.



شکل ۲: رابرت بویل.

رابرت بویل^۱ (۱۶۲۷-۱۶۹۱ میلادی) فیلسوف طبیعی، فیزیکدان و شیمیدان و مخترع ایرلندی بود که امروزه به عنوان اولین شیمیدان مدرن و یکی از بنیانگذاران شیمی مدرن شناخته می شود. او هم چنین یکی پیشگامان روش تجربی در علوم جدید است. مهم ترین کار او اثبات تجربی قانون معکوس بودن فشار گازها نسبت به حجم آنها در دمای ثابت است. کتاب او به نام «شیمیدان شکاک» یکی از کتاب های مهم در تاریخ شیمی است. او هم چنین به خاطر تالیفاتش در الاهیات شناخته می شود.

Boyle Robert^۱



شکل ۳: ژوزف لویی گی لوساک

ژوزف لویی گی لوساک^آ (۱۷۷۸-۱۸۵۰) فیزیکدان و شیمیدان فرانسوی است که به خاطر قانون مشهورش در باره تغییرات خطی فشار گازها در اثر دما وقتی که حجم ثابت است شناخته می شود. وی هم چنین به همراه آلکساندر فون هومبولت^ب کشف کرد که آب از دو قسمت هیدروژن و یک قسمت اکسیژن تشکیل شده است. علاوه بر این او کاشف چند عنصر و ترکیب شیمیایی دیگر نیز هست از جمله بور و سیانوزن است. ج^د

Gay-Lussac Louis Goseph^آ
 von-Humboldt Alexander^ب
 boron^ع
 Gay-Lussac Louis Goseph^پ

حال سوال می کنیم که انتروپی چنین دستگاهی چیست. هرگاه آنتروپی آن را بدست آوریم می توانیم پتانسیل شیمیایی آن را نیز تعیین کنیم. این پتانسیل شیمیایی برای مطالعه این گاز تک اتمی فایده خاصی ندارد ولی اگر در مجاورت گازهای دیگر قرار گرفت و با آنها واکنش شیمیایی انجام داد یا وقتی که در اثر تغییر فشار و دما گاز دچار گذار فازی شد و قسمتی از آن به مایع تبدیل شد، دانستن آن اهمیت پیدا می کند. برای یافتن آنتروپی می توانیم به رابطه زیر توجه کنیم:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (48)$$

و سپس از معادلات حالت (۴۷) و (۴۶)

به ترتیب به جای $\frac{1}{T}$ و $\frac{P}{T}$ جایگزین می‌کنیم و به رابطه زیر می‌رسیم:

$$ds = \frac{cR}{u} du + \frac{R}{v} dv. \quad (49)$$

روی یک مسیر ساده براحتی این رابطه انتگرال‌گیری می‌شود و به نتیجه زیر می‌رسد:

$$s = s_0 + cR \ln u + R \ln v = s_0 + cR \ln \frac{U}{N} + R \ln \frac{V}{N}. \quad (50)$$

که در آن s_0 یک مقدار ثابت است. مقدار آنتروپی کل برابر خواهد شد با:

$$S = Ns_0 + NcR \ln \frac{U}{N} + NR \ln \frac{V}{N}. \quad (51)$$

این عبارت آنتروپی یک گاز کامل است. حال از این رابطه می‌توان پتانسیل شیمیایی را محاسبه کرد:

$$\mu = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = s_0 + cR \ln \frac{U}{N} + R \ln \frac{V}{N} - (c+1)R. \quad (52)$$

■ تمرین: با استفاده از روابطی که بدست آورده ایم تفاوت آنتروپی بین دو نقطه تعادلی که دارای حجم، انرژی و تعداد مول‌های متفاوت هستند را بدست آورید.

این محاسبه هیچگاه به ما اجازه نمی‌دهد که مقدار مطلق آنتروپی را برای یک حالت تعادلی محاسبه کنیم. چنین محاسبه‌ای نیازمند استفاده از مکانیک آماری و هم چنین مکانیک کوانتومی است. یعنی موضوعی که در درس‌های آینده به آن خواهیم پرداخت.

۷ مقدار مطلق آنتروپی

در مطالعه گاز ایده آل دیدیم که مقدار مطلق آنتروپی را با محاسبه ترمودینامیکی نمی‌توانیم حساب کنیم. برای این که این قضیه را بطور کلی بفهمیم فرض کنید که آنتروپی یک دستگاه را به شکل زیر تغییر دهیم:

$$S \rightarrow S' = S + \eta N, \quad (53)$$

که در آن η یک عدد ثابت است. در این صورت دو معادله حالت اول که مربوط به فشار و دما هستند تغییر نمی کنند و فقط پتانسیل شیمیایی به شکل زیر تغییر می کند:

$$\mu' \rightarrow \mu - \eta T. \quad (54)$$

آیا این تغییر در پتانسیل شیمیایی را می توان از طریق تست کردن رابطه گیبس-دوهایم رد کرد و معتبر ندانست؟ پاسخ اش منفی است، زیرا رابطه گیبس دوهایم جدید بازهم برقرار است. در واقع داریم

$$U = TS' - PV + \mu'N = T(S + \eta N) - PV + (\mu - \eta T)N = TS - PV + \mu N. \quad (55)$$

در درس مکانیک آماری وقتی تعبیر میکروسکوپی از آنتروپی را بفهمیم این مقدار مطلق محاسبه خواهد شد. در واقع در درس های آینده توجه به پارادکس زیر موسوم به پاراداکس گیبس به ما یاد خواهد داد که عبارت مطلق آنتروپی را چگونه باید تعریف و محاسبه کنیم. این آزمایش فکری نخستین بار توسط گیبس طرح شده و به همین جهت نیز پاراداکس گیبس نام گرفته است.

۸ گاز واندروالس

با افزایش فشار یا کاهش دما رفتار گاز ایده آل به تدریج تغییر می کند و اثرات نزدیکی ذرات به هم و برهم کنش آنها با یک دیگر ظاهر می شود. با کاهش بازهم بیشتر دما یا افزایش فشار گاز به صورت مایع در می آید. مسلم است که در این شرایط رابطه فشار و حجم دیگر به شکلی که قبلا می شناختیم یعنی $PV = NRT$ نیست و تغییر می کند. معادله واندروالس^۵ ساده ترین اصلاحی است که برای توصیف چنین گاز یا چنین مایعی به کار می رود چرا که خصوصیات کیفی این گاز یا مایع را به خوبی توصیف می کند. این معادله به شکل زیر است:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (56)$$

در این معادله v حجم مولی است. برای اینکه این معادله را بهتر بفهمیم می توانیم آن را به شکل زیر بنویسیم:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (57)$$

^۵ Van der Waals

دلیل فیزیکی جملاتی که در این معادله معرفی شده اند بسیار ساده است. نخست در نظر گرفته شده است که بر خلاف گاز ایده آل مولکول های گاز نقطه ای نیستند بلکه یک حجمی دارند و حجمی که در اختیار یک مول از گاز برای حرکت مولکولهایش وجود دارد دیگر v نیست بلکه کمتر از آن است. اگر بخواهیم حساب سرانگشتی کنیم می توانیم بگوییم که b از مرتبه عدد زیر است

$$b \approx N_0 r_0^3$$

است که در آن N_0 عدد آووگادرو و r_0 از مرتبه شعاع یک اتم است. بنابراین می توان انتظار داشت که b عددی در مرتبه

$$b \sim 6 \times 10^{23} \times (10)^{-30} \sim 10^{-6} m^3$$

باشد. هم چنین نیروی جاذبه ای که بین مولکول ها بوجود می آید و گاز را متراکم و نهایتاً تبدیل به مایع می کند باعث می شود که فشار گاز واندروالس از فشار گاز ایده آل کمتر باشد. این کاهش فشار متناسب با تعداد جفت های ذرات است و به همین دلیل کاهش فشار متناسب با عکس مجذور حجم شده است. جدول زیر پارامترهای چند گاز واندروالس را نشان می دهد.

Gas	$a(Pa.m^6)$	$b(10^{-6} m^3)$	c
He	0.00346	23.7	3/2
H_2	0.0248	26.6	5/2
CO_2	0.401	42.7	7/2
H_2O	0.544	30.5	3.1
Cl_2	0.659	56.3	2.8

سوال این است که آیا می توان معادله حالت دوم گاز واندروالس را همچنان به صورت $U = cNRT$ نوشت؟ از روابط ترمودینامیکی ای که تا کنون یاد گرفته ایم خواهیم فهمید که پاسخ این سوال منفی است. دلیل اش هم این است که هر دو معادله حالت از معادله اصلی (یا در نمایش انتروپی و یا در نمایش انرژی) بدست می آیند و می بایست با هم سازگار باشند. این سازگاری قیدی روی معادله حالت انرژی قرار خواهد داد. برای تعیین معادله انرژی معادله حالت اول را به صورت زیر می نویسیم:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{Tv^2}. \quad (58)$$

انرژی می بایست رابطه ای با دما و حجم داشته باشد، یعنی داشته باشیم $u = u(T, v)$. انتظار داریم که انرژی تابعی صعودی از دما باشد. بنابراین می توانیم این رابطه را معکوس کنیم و T را به عنوان تابعی از انرژی و حجم بنویسیم و بنویسیم $T = T(u, v)$. اما شکل تابع $T(u, v)$ چگونه

است؟ برای فهمیدن شکل این تابع به یک رابطه سازگاری نگاه می کنیم. می دانیم که بنابر اصل موضوع دوم، تابع آنتروپی یک تابع مشتق پذیر است. بنابراین می بایست مثل هر تابع مشتق پذیر دیگری وقتی که ترتیب مشتق گیری نسبت به متغیرها را عوض می کنیم نتیجه فرقی نکند. در نتیجه داریم:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_v = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_u \quad (59)$$

باید داشته باشیم:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right) \quad (60)$$

و یا

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{T(u, v)} = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \right). \quad (61)$$

با محاسبه مشتق ها این رابطه به صورت زیر درمی آید:

$$-\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{a}{v^2} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial u} \quad (62)$$

با ساده کردن طرفین به رابطه زیر می رسیم:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial T}{\partial u}. \quad (63)$$

این رابطه را می توان با حدس و گمان حل کرد، اگر چه روش سیستماتیکی موسوم به روش مشخصه ها^۶ هم برای حل این نوع معادله و معادلات پیچیده تر از این وجود دارد که خواننده علاقمند می تواند به آن مراجعه کند. در ضمیمه این درس نشان می دهیم که چگونه از این روش می توانیم برای حل معادله بالا استفاده کنیم.^۷ اما واقعا برای این مثال ساده احتیاجی به مطالعه روش مشخصه ها نیست و همان حدس و گمان ساده حل معادله را به دست می دهد. برای این کار توجه می کنیم که T تابعی از (u, v) است. تغییرات این تابع برابر است با:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u dv.$$

^۶Method of Characteristics

^۷Method of Characteristics, see Wikipedia.

حال از رابطه (۶۳) استفاده می‌کنیم و این رابطه را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v du - a \frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v dv,$$

و یا

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v \left(du - a \frac{1}{v^2} dv\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v d\left(u + \frac{a}{v}\right) \quad (۶۴)$$

این رابطه بیان می‌کند که هر گاه $u + \frac{a}{v}$ ثابت باشد، آنگاه T نیز ثابت است که به این معناست که T واقعا تابعی از متغیرهای u و v به صورت جداگانه نیست بلکه تابعی از متغیر $u + \frac{a}{v}$ است. بنابراین می‌نویسیم:

$$T(u, v) = T\left(u + \frac{a}{v}\right) \quad (۶۵)$$

که در آن T یک تابع دلخواه است. اما فرم تابع را با توجه به حالت حدی آن یعنی وقتی که $a = 0$ است تعیین می‌کنیم، زیرا در این حد، این رابطه می‌بایست تبدیل به رابطه گاز ایده آل شود که می‌دانیم برابر است با:

$$T = \frac{u}{cR}$$

. بنابراین برای گاز واندروالس بدست می‌آوریم:

$$T = \frac{u + \frac{a}{v}}{cR} \quad (۶۶)$$

و یا

$$u = cRT - \frac{a}{v}. \quad (۶۷)$$

برای یادآوری یک بار دیگر دو معادله حالت گاز واندروالس را می‌نویسیم:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad u = cRT - \frac{a}{v} \quad (۶۸)$$

علامت منفی در انرژی نشان می‌دهد که انرژی داخلی گاز واندروالس از انرژی داخلی گاز ایده آل کمتر است که از نظر فیزیکی و شهودی می‌بایست هم چنین باشد، زیرا همانطور که جاذبه مولکول‌ها از فشار بر دیواره‌ها کم می‌کند، می‌بایست باعث کاهش انرژی (در اینجا انرژی پتانسیل) هم بشود.

■ تمرین: آنتروپی گاز واندرووالس یعنی $S(V, U, N)$ را بدست آورید و سپس پتانسیل شیمیایی این گاز را حساب کنید.

۹ ترمودینامیک تابش

اگر یک جسم جامد (فلز، سرامیک، یا هر چیزی شبیه به آن را) داغ کنیم شروع به تابش می کند. در اثر تابش به تدریج سرد شده و به حالت اول خود باز می گردد. اگر دمای آن را ثابت نگاه داریم تابش آن نیز ثابت باقی می ماند. اگر به جای جسم جامد توپر یک جسم جامد توخالی را در چنین آزمایشی به کار ببریم، درون این محفظه پر از نور می شود. چنین چیزی یک کاواک الکترومغناطیسی^۸ نامیده می شود. دیواره های چنین محفظه ای می تواند عایق یا رسانا باشد، یعنی چنین گازی می تواند با بیرون مبادله حرارتی داشته باشد یا اینکه کاملاً یک دستگاه بسته باشد. این نور که در دامنه گسترده ای از فرکانس ها ایجاد می شود با جسم جامد به تعادل گرمایی می رسد. می توانیم خصوصیات این نور مثلاً میزان انرژی کل آن یا میزان انرژی آن در هر بازه فرکانسی را و هم چنین فشار تابشی آن را اندازه گیری کنیم. از دیدگاه کلاسیک، آنچه که در این دستگاه با ماده به تعادل رسیده است، امواج الکترومغناطیسی یا همان امواج تابشی است.

اما امروزه با دانشی که از مکانیک کوانتومی فراگرفته ایم می دانیم که نور گازی از فوتون هاست، یعنی ذراتی بدون جرم که با سرعت نور حرکت می کنند و رابطه انرژی و تکانه آنها به صورت $\epsilon = pc = \hbar kc$ است. این فوتون ها بسیار به ندرت با هم برهم کنش می کنند و براحتی از کنار یکدیگر عبور می کنند بدون اینکه اثری بر یکدیگر داشته باشند. چنین گازی یک گاز کاملاً ایده آل است و مثل هر گاز دیگری وضعیت آن با مختصات ماکروسکوپی حجم، فشار و دما تعیین می شود. می توان یک گاز از فوتون ها را در یک محفظه ایجاد کرد، کافی است که محفظه را به شرط اینکه ذوب نشود گرم کنیم. چنین گازی می تواند به دیواره های ظرف فشار وارد کند. خیلی طبیعی است که از خود پرسیم معادله حالت چنین گازی چیست؟ فشار آن در یک دمای معین چقدر است؟ آیا می توان گفت که معادله حالت گاز فوتونی نیز همان $PV = NkT$ است؟

بنابراین دو تصویر متفاوت میکروسکوپی از تابش گرمایی داریم. اما ترمودینامیک، همان طور که در ابتدای این درس گفته ایم کاری به تصویر میکروسکوپی ما از ماده یا تابش ندارد. در ترمودینامیک آنچه که مهم است متغیرهای ماکروسکوپی اندازه پذیر در آزمایشگاه و روابط بین آنهاست. در ترمودینامیک می خواهیم بفهمیم که چه رابطه ای بین حجم، انرژی، دما و فشار چنین دستگاهی وجود دارد. در مجموعه متغیرهای

^۸Cavity Electromagnetic

ماکروسکوپی تابش چیزی به نام تعداد ذرات یا مول ها وجود ندارد. آنچه که از مشاهده و آزمایش های دقیق بدست آمده نشان می دهد که بین این متغیرها رابطه های زیر برقرار است:

$$U = bVT^4 \quad (۶۹)$$

که در آن

$$b = 7.56 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{K}^4.$$

$$PV = \frac{U}{3}. \quad (۷۰)$$

آنتروپی تابش می بایست به گونه ای باشد که داشته باشیم:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \rightarrow \left(\frac{U}{bV}\right)^{-1/4} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad (۷۱)$$

و

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \rightarrow \frac{1}{3}b^{1/4}\left(\frac{U}{V}\right)^{3/4} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \quad (۷۲)$$

با توجه به فرم ساده و توانی این روابط و برای آنکه آنتروپی چنین دستگاهی را حساب کنیم، قرار می دهیم:

$$S = AU^\alpha V^\beta \quad (۷۳)$$

ثابت های فوق با جایگذاری آنتروپی در روابط بالا بدست می آید و آنتروپی برابر می شود با:

$$S = \frac{4}{3}b^{1/4}U^{3/4}V^{1/4}. \quad (۷۴)$$

۱۰ غشای کشسان

بسیاری از مواد در شرایط معمول فشار و دما به صورت جامد هستند. این جامدات به درجات مختلف دارای خاصیت کشسانی یا الاستیک هستند. خاصیت کشسانی این مواد در بسیاری از کاربردهای صنعتی اهمیت فوق العاده دارد. کابلی که یک پل معلق را نگاه می دارد، فنری که در یک

دستگاه صنعتی ضربه های سنگین را مهار می کند، و لاستیکی که در چرخ های اتومبیل به کار رفته همه کاربردها را مرهون این خاصیت الاستیک هستند. این کاربردها منحصر به صنعت نیستند. یک ماکرومولکول یا پروتئین نیز خاصیت الاستیک دارد و کارکرد آن در سلولهای موجودزنده نیز به این خاصیت ارتباط دارد. غشای سلول زیستی نیز دارای همین خاصیت الاستیک است. بسته به اینکه این دستگاه ها یک بعدی، دو بعدی یا سه بعدی باشند نام های خاص تری به آنها اطلاق می شود مثل سیم کشسان یا غشای کشسان و در این موارد مختصات ترمودینامیکی هر کدام به طور خاص تعریف می شوند. به عنوان مثال برای یک سیم کشسان متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از طول سیم، نیروی کشش سیم و دما (T, L, τ) و یا برای غشای کشسان متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از مساحت، کشش سطحی و دما (T, A, σ) . این مواد چه فرقی با جامدات دارند؟ مگر نه این است که این مواد هم شکل خود را حفظ می کنند و مثل مایعات جاری نمی شوند؟ پاسخ این سوال در همان خاصیت کشسانی آنها نهفته است. برای این مواد نیز می توان تابع پاسخ تراکم پذیری را تعریف کرد. نکته این است که تراکم پذیری این نوع مواد می تواند صدها برابر بیشتر از تراکم پذیری جامدات معمولی باشد. تراکم پذیری جامدات معمولاً در محدوده 10^{-6} Atm^{-1} است و حال آنکه تراکم پذیری بعضی از مواد الاستیک به 10^{-4} Atm^{-1} می رسد. اگر توجه خود را فعلاً به سیم کشسان معطوف کنیم، می دانیم که متغیرهای آن عبارتند از نیروی کشش τ طول سیم L و دمای T . آزمایش نشان می دهد که برای یک نوار کشسان، معادلات حالت را می توان به صورت زیر نوشت:

$$U = cL_0T, \quad \tau = bT \frac{L - L_1}{L_1 - L_0} \quad L_0 < L < L_1 \quad (75)$$

که در آن L_0 طول حالت آزاد نوار، L_1 طولی است که بیشتر از آن حالت کشسانی نوار از بین می رود و b و c دو مقدار ثابت اند که بستگی به جنس نوار کشسان دارند. آنتروپی این نوار کشسان با توجه به روابط زیر بدست می آید:

$$dU = TdS + \tau dL \rightarrow dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\tau}{T}dL \quad (76)$$

و یا

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \rightarrow \frac{cL_0}{U} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_L \quad (77)$$

و

$$\frac{\tau}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U \rightarrow \frac{b(L - L_1)}{L_1 - L_0} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U. \quad (78)$$

حل این دو معادله عبارت انتروپی را به دست می دهد:

$$S = S_0 + cL_0 \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2(L_1 - L_0)}(L - L_0)^2. \quad (79)$$

$$\tau = \alpha T \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right). \quad (80)$$

در این جا α ضریبی است که به صورت تجربی تعیین می شود و به چگالی ماده و ساختار میکروسکوپی آن بستگی دارد و L_0 طول اولیه سیم است یعنی وقتی که هیچ نیرویی هنوز به آن وارد نشده است. برای غشای کشسان نیز معادله حالت را می توان به صورت پدیده شناسی و با آزمایش بدست آورد. عبارت آنتروپی را می توانیم بر حسب دما و طول نوار کشسان نیز بنویسیم:

$$S = S_0 + cL_0 \ln \frac{T}{T_0} - \frac{b}{2(L_1 - L_0)}(L - L_0)^2. \quad (81)$$

■ یک نکته از آینده: اگر عبارت های انتروپی در مورد اکثر سیستم ها مثل گازها را با عبارت انتروپی در مورد نوار کشسان مقایسه کنیم متوجه یک تفاوت بزرگ می شویم. در حالی که در یک دمای ثابت با افزایش حجم آنتروپی گازها زیاد می شود، با افزایش طول انتروپی نوار کشسان کاهش می یابد و کمترین مقدار آن وقتی است که طول نوار به بیشترین مقدار خود یعنی L_1 می رسد و بیشترین مقدار آن نیز وقتی است که نوار کشسان در واقع آزاد است و طول آن برابر با L_0 است. اگر یک گاز را به حال خود رها کنیم تمام حجم در اختیار خود را پر می کند ولی اگر یک نوار کشسان را به حال خود رها کنیم بلافاصله به حالتی که طول آن L_0 است می رود. رفتار هر دو این سیستم ها بر اساس اصل موضوع ترمودینامیک قابل توضیح است. هر دو به حالتی می روند که بیشترین انتروپی را اختیار کنند. در مکانیک آماری خواهیم دید که از نظر میکروسکوپی انتروپی به تعداد حالت های میکروسکوپی^۹ در دسترس یک سیستم بستگی دارد. یک نوار کشسان از مولکول های بسیار بلند تشکیل شده که درون یک دیگر نیز ممکن است پیچ و تاب بخورند. همان طور که شکل (۴) نشان می دهد در حالت کشیده شده تعداد میکرواحالت های در دسترس این مولکولها خیلی کم و در حالت آزاد خیلی زیاد است.

■ یک نکته: ممکن است سوال شود چرا در این سیستم ها حجم را به عنوان یک متغیر ترمودینامیکی در نظر نمی گیریم. پاسخ اش این است که معمولاً حجم در یک نوار یا غشای کشسان تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند و بنابراین می توان آن را به عنوان یک متغیر ترمودینامیکی کنار گذاشت.

^۹ Microstate



a



b



c



d

شکل ۴: در حالت کشیده شده آنتروپی یعنی تعداد میکروحالت هایی که در اختیار یک نوار کشسان است بسیار کم و در حالتی که نوار جمع شده باشد آنتروپی یعنی تعداد این میکروحالت ها خیلی زیاد است. به همین دلیل است که یک نوار کشیده شده وقتی رها می شود به حالت آزاد خود بر می گردد.

۱۱ مواد دی الکتریک و مواد مغناطیسی

تا کنون سیستم هایی را مطالعه کردیم که متغیرهای فزونور آنها عبارت بودند از حجم، تعداد ذرات مختلف و انرژی داخلی و البته انتروپی که تابعی از این هاست. این ها سیستم های ساده ای بودند (عمدتا گاز یا مایعی که از مواد شیمیایی گوناگون تشکیل شده اند). اما سیستم های دیگری هم وجود دارند که علاوه بر این ها متغیرهای ترمودینامیکی دیگری دارند. مثلا در یک ماده دی الکتریک، قطبش الکتریکی کل یعنی P یا در یک ماده مغناطیسی مغناطش کل M نیز متغیرهای ماکروسکوپی هستند. در این سیستم ها به کار مکانیکی

$$dW_m = -PdV$$

می بایست کارهای به ترتیب الکتریکی

$$dW_e = EdP$$

یا مغناطیسی

$$dW_B = BdM$$

را نیز افزود. البته معمولا ولی نه همیشه این گونه سیستم ها جامد هستند که در این صورت حجم آنها تغییر نمی کند و عبارت کار تنها شامل کار الکتریکی یا کار مغناطیسی است. هم چنین تعداد ذرات در این سیستم ها نیز ثابت است. بنابراین در مورد این سیستم ها داریم:

$$dU = TdS - EdP \quad \text{سیستم های الکتریکی} \quad (۸۲)$$

و

$$dU = TdS - BdM. \quad \text{سیستم های مغناطیسی} \quad (۸۳)$$

در اینجا فرض کرده ایم که این مواد همسانگرد هستند به همین جهت قطبش الکتریکی و مغناطیسی به صورت کمیت های عددی درآمده اند. در حالت کلی تر وقتی که ماده همسانگر نباشد این روابط جای خود را به روابط زیر خواهند داد:

$$dU = TdS - \vec{E} \cdot \vec{P} \quad (۸۴)$$

و

$$dU = TdS - \vec{B} \cdot \vec{M} \quad (۸۵)$$

بدیهی است اگر با سیستمی سروکار داشته باشیم (مثل یک گاز قطبیده یا مغناطیده) آنگاه حجم هم نیز به عنوان یک متغیر ماکروسکوپی باید در نظر گرفته شود یا اگر تعداد ذرات به دلیلی تغییر کند تعداد ذرات نیز یک متغیر ترمودینامیکی است. برای چنین سیستمی باید بنویسیم:

$$dU = TdS - \vec{E} \cdot \vec{P} - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (86)$$

یا

$$dU = TdS - \vec{B} \cdot \vec{M} - PdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (87)$$

۱۲ توابع پاسخ

در درس ترمودینامیک خیلی از اوقات از تابع پاسخ^{۱۰} یک ماده یا یک سیستم ترمودینامیکی صحبت می‌کنیم. تابع پاسخ به چه معناست؟ تابع پاسخ بیان می‌کند که وقتی یک متغیر ترمودینامیکی را از یک سیستم تحت شرایط معین تغییر می‌دهید دیگر متغیرهای سیستم چگونه تغییر می‌کنند و سیستم چگونه به این تغییر پاسخ می‌دهد. مثلاً دمای یک ماده را زیاد می‌کنیم، حجم اش چقدر زیاد می‌شود؟ فشار بر یک جسم را زیاد می‌کنیم، چقدر حجم اش کم می‌شود و فشرده می‌شود. این نوع توابع پاسخ را می‌توان در آزمایشگاه اندازه گرفت و از آنها اطلاعات مهمی در باره سیستم تحت مطالعه بدست آورد. اگر توابع پاسخ مناسبی را در یک بازه از پارامترها اندازه گیری کرده باشیم، می‌توانیم با حل کردن معادلات دیفرانسیل در همان بازه معادله حالت آن سیستم را نیز معین کنیم. البته اندازه گیری هر تابع پاسخی مثل هر کار آزمایشگاهی دیگری نیازمند ابتکار و خلاقیت زیاد و البته تحمل زحمت است. در این بخش نحوه اندازه گیری دو تا از این توابع پاسخ را شرح می‌دهیم و خودتان خواهید فهمید که چقدر در آنها خلاقیت به کار رفته. برای سیستمی که متغیرهای دینامیکی اش U, V, N هستند، می‌دانیم که سه متغیر نافزونور T, P, μ را به عنوان مشتقات آنتروپی نسبت به این متغیرهای فزونور می‌توانیم تعریف کنیم. حال تابع پاسخی مثل

$$\alpha_T := \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (88)$$

^{۱۰}Response Function

بیان می کند که وقتی در فشار ثابت دمای سیستم را زیاد می کنیم حجم آن به صورت نسبی چقدر افزایش پیدا می کند. این تابع پاسخ ضریب انبساط گرمایی در فشار ثابت ^{۱۱} نامیده می شود. یک تابع پاسخ دیگر عبارت است از:

$$\kappa_T := \left(\frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (۸۹)$$

که نشان می دهد در دمای ثابت تغییر فشار چه تاثیری بر حجم دارد. این تابع پاسخ، ضریب تراکم پذیری همدم ^{۱۲} نامیده می شود. و بالاخره یک تابع پاسخ مهم دیگر این است:

$$C_P := \left(\frac{dQ}{dt} \right)_P = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (۹۰)$$

که نشان می دهد در فشار ثابت چه مقدار گرما به سیستمی باید داده شود تا دمای آن به مقدار معینی بالا برود. این تابع پاسخ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ^{۱۳} نامیده می شود. یک تابع پاسخ دیگر که اهمیت دارد این است:

$$C_V := \left(\frac{dQ}{dt} \right)_V = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_V,$$

که ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ^{۱۴} نامیده می شود. این کمیت ها را هر گاه بر تعداد مول ها تقسیم کنیم، آنها را ظرفیت های گرمایی ویژه می نامیم و با حروف c_p و c_v نشان می دهیم. از آنجا که تعداد متغیرهای ترمودینامیکی زیاد است، توابع پاسخ متعددی نیز (بسته به این که تغییرات چه چیزی را نسبت به چه چیزی وقتی چه چیز دیگری ثابت نگاه داشته شده است) می توان تعریف کرد. مثلاً می توان توابع پاسخی مثل زیر تعریف کرد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad \dots$$

البته ممکن است همه این توابع پاسخ معنای عملی و آزمایشگاهی روشنی نداشته باشند یا اندازه گیری آنها ساده نباشد. ولی نکته مهم این است که می توانیم نشان دهیم همه این توابع پاسخ مستقل نیستند و می توان همه آنها را بر حسب سه تابع پاسخ، κ_T ، α_T ، و C_P حساب کرد. دلیل کلی اش هم این است که همگی این توابع پاسخ را می توان به مشتقات دوم آنتروپی به متغیرهایش ربط داد و از آنجا که آنتروپی یک تابع مشتق پذیر است این مشتقات دوم به یک دیگر ربط پیدا می کنند. این قضیه را بعدها در درس های آینده ثابت خواهیم کرد. به خصوص ثابت خواهیم کرد که روابط زیر برقرارند:

^{۱۱} Expansion coefficient at constant pressure

^{۱۲} Isothermal compressibility

^{۱۳} Heat capacity at constant pressure

^{۱۴} Heat capacity at constant volume

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha_T^2}{N\kappa_T} \quad \kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha_T^2}{Nc_P} \quad (91)$$

۱.۱۲ اندازه گیری ضریب انبساط گرمایی یک جامد

طبیعتا جامد را به صورت یک بلوک مکعبی در می آوریم که ابعادش L_1, L_2, L_3 هستند. بنابراین حجم این بلوک برابر است با

$$V = L_1 L_2 L_3. \quad (92)$$

البته ممکن است این ماده جامد همسانگرد نباشد، خاصیتی که کمیاب هم نیست. در این صورت وقتی دمای آن را زیاد می کنیم ممکن است در هر جهتی به میزان متفاوتی منبسط شود. بنابراین می نویسیم:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = L_2 L_3 \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + L_1 L_3 \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + L_1 L_2 \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P. \quad (93)$$

با کمی ساده کردن خواهیم داشت:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{L_1} \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_2} \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_3} \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P \quad (94)$$

با تعریف ضریب انبساط طولی

$$\alpha_i := \frac{1}{L_i} \left(\frac{\partial L_i}{\partial T}\right) \quad (95)$$

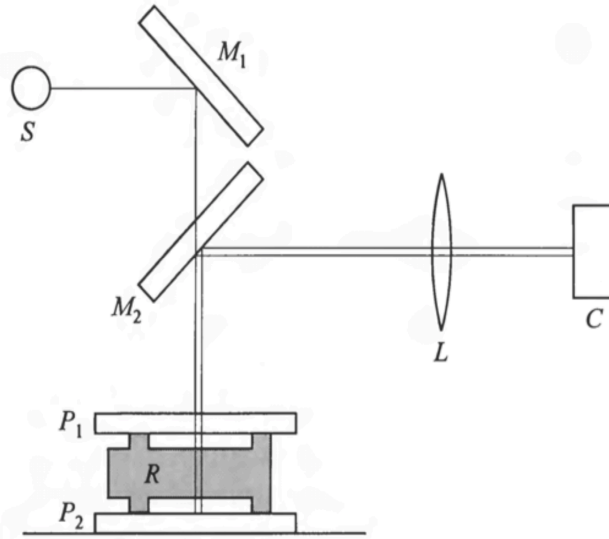
به این نتیجه می رسیم:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (96)$$

برای ماده ای که همسانگرد است این رابطه تبدیل به رابطه ساده زیر می شود.

$$\beta = 3\alpha. \quad (97)$$

بنابراین تنها می بایست یک ضریب انبساط طولی را اندازه بگیریم تا ضریب انبساط حجمی را تعیین کنیم.



شکل ۵: اندازه گیری تراکم پذیری یک جامد

حال باید برای اندازه گیری ضریب انبساط طولی فکری بکنیم و البته برای اندازه گیری طول هیچ چیز به خوبی روش های اپتیکی و استفاده از تداخل سنجی نیست. در حقیقت با استفاده از همین روش های تداخل سنجی بود که نخستین بار مایکلسون^{۱۵} و مورلی^{۱۶} نشان دادند که زمین در دریایی به نام اتر غوطه ور نیست و اخیراً هم با روش های پیشرفته تر تداخل سنجی وجود امواج گرانشی به اثبات رسید. هدف ما نیز در این آزمایش این است که ضخامت یک تیغه جامد را اندازه بگیریم و تعیین کنیم که در اثر دما چقدر تغییر می کند. بنابراین از همان روش مایکلسون استفاده می کنیم.

نوری که از چشمه S می تابد یک بار از سطح بالایی تیغه و یک بار از سطح پایینی تیغه منعکس شده و سپس پس از انعکاس از آینه M این دو شعاع باهم تداخل کرده و روی پرده طرح تداخلی ایجاد می کنند. تغییر دما و تغییر ضخامت تیغه در اثر آن، باعث تغییر اختلاف راه اپتیکی و در نتیجه حرکت نوارهای تاریک و روشن طرح تداخلی می شود. اگر در اثر تغییر دما N نوار روشن از نقطه مرکزی جابجا شوند، به معنای این است که تغییر طول تیغه از L_0 به L برابر بوده است با N برابر نصف طول موج، یعنی $L - L_0 = N \frac{\lambda}{2}$ و در نتیجه

^{۱۵} Albert Mickelson

^{۱۶} Robert Morely

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{N\lambda}{2L_0} \quad (98)$$

از این رابطه ضریب α بدست می آید:

$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{N\lambda}{2L_0} \right) \quad (99)$$

که برای جامدهای همسانگرد یا ناهمسانگرد می توان از آن استفاده کرد و ضریب انبساط حجمی را حساب کرد.

۲۰۱۲ اندازه گیری تراکم پذیری یک جامد

برای اندازه گیری تراکم پذیری همدمای یک جامد می بایست قطعه جامد را در دمای ثابت در ماشین پرس قرار داد و تغییر حجم آن را اندازه گرفت. این گونه ماشین های پرس قادرند تا فشارهای به اندازه چندین هزار اتمسفر را به جسم وارد کنند. رابطه زیر ضریب تراکم پذیری همدمای را برای این جامدات به دست می دهد.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (100)$$

اما می دانیم بین ضریب تراکم پذیری همدمای و ضریب تراکم پذیری بی درو^{۱۷} یعنی

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (101)$$

رابطه مشخصی وجود دارد و اندازه گیری یکی منجر به دانستن دیگری می شود. این رابطه که بعداً آن را ثابت می کنیم چنین است:

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{Tv\beta^2}{c_P} \quad (102)$$

به این ترتیب برای جامدات ضریب تراکم همدمای در آزمایشگاه اندازه گیری می شود و ضریب تراکم بی درو^{۱۷} در رواز رابطه بالا بدست می آید. در مورد مایعات برعکس عمل می کنیم. به این معنا که ضریب تراکم بی درو^{۱۷} در آزمایشگاه اندازه گیری کرده و ضریب تراکم همدمای را با محاسبه از رابطه بالا بدست می آوریم.

^{۱۷}Adiabatic Compressibility

۳.۱۲ اندازه گیری ضریب تراکم بی در رو برای مایعات

در درس مکانیک یا موج یاد گرفته ایم که سرعت انتشار موج طولی در یک مایع از چه رابطه ای بدست می آید. این رابطه چنین است:

$$v = \frac{1}{\rho \kappa_S}. \quad (103)$$

بنابراین اگر سرعت انتشار موج را در یک مایع بدست بیاوریم مثل این است که ضریب تراکم پذیری بی در روی آن مایع را تعیین کرده ایم. اگر استدلال مربوط به سرعت امواج در مایعات را فراموش کرده ایم بهترین راه این است که سرعت انتشار یک موج طولی در یک سیستم از گوی و فنر را به یاد بیاوریم. می دانیم که این سرعت چنین است:

$$v = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (104)$$

که در آن m جرم گوی ها و k ثابت فنرهاست. اما ثابت فنر چیزی نیست از رابطه $k = \frac{\Delta F}{\Delta a}$ تعیین می شود که مشخص می کند فنر در اثر نیروی وارده چقدر جابجایی پیدا می کند. در این جا a طول آزاد هر فنر است. بنابراین می توانیم بنویسیم که:

$$v = \sqrt{\frac{\Delta F}{m \Delta a}} \quad (105)$$

و یا

$$v = \sqrt{\frac{\Delta F a}{\Delta a} \frac{1}{m}} \quad (106)$$

امادر حالت پیوسته یعنی وقتی که فاصله گوی ها و جرم آنها نیز به سمت صفر میل می کند $\frac{m}{a}$ چیزی نیست جز چگالی جرمی ذرات یعنی ρ و $\frac{\Delta a}{\Delta F}$ نیز چیزی نیست جز ضریب تراکم پذیری این سیستم جرم و فنر یعنی κ_S . با جایگذاری این مقادیر در رابطه $v = \sqrt{\frac{k}{m}}$ به همان رابطه (۱۰۳) می رسیم. دلیل این که ضریب تراکم پذیری به صورت بی ددر رو در این رابطه وارد می شود این است که در انبساط و انقباض سیستم جرم و فنر یا در واقع مایع اینقدر سریع انجام می شود که در هر المان کوچک از حجم مایع و در آن بازه زمانی که این انبساط و تراکم رخ می دهد هیچ فرصتی برای مبادله گرما وجود ندارد.

۱۳ مثال های حل شده

در این بخش چند مثال را حل می کنیم.

■ **مثال یک:** رابطه بین حجم و دمای یک مایع واندروالس ایده آل را در یک فرآیند بی در رو بدست آورید.

حل: فرض ما این است که این مایع همگن است (یخ نمی زند و بخار نمی شود). بنابراین تعداد مول های آن ثابت است و تعداد مول ها متغیر ترمودینامیکی نیست. بنابراین رابطه اصلی ترمودینامیک به این صورت خواهد بود:

$$dU = TdS - PdV$$

از آنجا که فرآیند بی در روست، این رابطه تبدیل می شود به $dU = -PdV$ و چون تعداد مول های مایع تغییر نمی کند،

$$du = -Pdv \quad (107)$$

برای گاز واندروالس می دانیم که:

$$u = cRT - \frac{a}{v}, \quad P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (108)$$

با جایگذاری این رابطه در رابطه (107) بدست می آوریم:

$$cRdT + \frac{a}{v^2}dv = -\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)dv \quad (109)$$

و پس از ساده کردن

$$cdT = -\frac{T}{v-b}dv$$

و یا

$$\frac{cdT}{T} = -\frac{dv}{v-b}$$

که حل آن چنین است:

$$c \ln \frac{T}{T_0} = -\ln \frac{v-b}{v_0-b}$$

که می توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$(v - b)T^c = (v_0 - b)T_0^c \quad (110)$$

که در آن v_0 و T_0 حجم و دما در نقطه آغاز فرایند است.

■ **مثال دو:** دمای تابش زمینه کیهانی برابر با 2.7 کلوین است. فشار تابش زمینه کیهانی چقدر است؟

حل: برای پاسخ به این سوال، بر خلاف انتظار احتیاج به حجم کیهان نداریم. کافی است که طرفین دو رابطه

$$U = bVT^4, \quad PV = \frac{1}{3}U$$

را در هم ضرب کنیم. عبارت UV از دو طرف حذف می شود و بدست می آوریم:

$$P = \frac{b}{3}T^4.$$

با جایگذاری مقدار $K^4 = 7.65 \times 10^{-16} \text{ Joule/m}^3$ بدست می آوریم:

$$P = 1.34 \times 10^{-19} \text{ Atm} = 1.34 \times 10^{-14} \text{ Pascal}$$

■ **مثال سه:** چگالی گاز بین کهکشانی که عموماً از اتم های هیدروژن تشکیل شده چنان است که فشار این گاز برابر با 10^{-23} پاسکال است.

الف: چگالی گاز بین کهکشانی چقدر است؟

ب: نسبت انرژی جنبشی این گاز را به انرژی تابش زمینه کیهانی حساب کنید.

پ: با در نظر گرفتن انرژی سکون این گاز، نسبت انرژی کل گاز میان کهکشانی را به تابش زمینه کیهانی حساب کنید.

حل: الف: به دلیل فشار فوق العاده کم و رقیق بودن این گاز، می توانیم آن را یک گاز ایده آل بگیریم. برای چنین گازی داریم:

$$PV = NRT, \quad \rightarrow \quad n := \frac{N}{V} = \frac{P}{RT} \quad (111)$$

که در آن n چگالی گاز بر حسب مول بر متر مکعب است. بنابراین

$$n = \frac{10^{-23}}{8.314 \times 2.7} = 4.45 \times 10^{-25} \text{ Mole/m}^3. \quad (112)$$

به این ترتیب تعداد اتم های هیدروژن در هر متر مکعب از ضرب کردن این عدد در عدد آووگادرو بدست می آید که حدودا 0.26 اتم هیدروژن بر متر مکعب یا یک اتم هیدروژن در چهار متر مکعب است.

ب: انرژی تابش را قبلا حساب کرده ایم. انرژی گاز میان کلهکشانی هم مثل هر گاز ایده آل دیگری قابل محاسبه است. بنابراین

$$\frac{U_{\text{Kinetic Matter}}}{U_{\text{radiation}}} = \frac{\frac{3}{2}NRT}{bVT^4} = \frac{3}{2} \frac{n}{bT^3} = 3.7 \times 10^{-10}.$$

پ: کافی است انرژی سکون گاز را با انرژی جنبشی گاز مقایسه کنیم. داریم:

$$\frac{U_{mc^2}}{U_{\text{Kinetic Matter}}} = \frac{mc^2 \times N \times \mathcal{N}_0}{\frac{3}{2}NRT} = \frac{mc^2 \mathcal{N}_0}{\frac{3}{2}RT}$$

که در آن $\mathcal{N}_0 = 6.02 \times 10^{23}$ عدد آووگادرو است. با جایگذاری اعداد، بدست می آوریم

$$\frac{U_{mc^2}}{U_{\text{Kinetic Matter}}} = 2.9 \times 10^{12}.$$

به این ترتیب می بینیم که انرژی جنبشی گاز در مقایسه با انرژی در حال سکون آن قابل صرف نظر کردن است. در نتیجه انرژی کل گاز میان کلهکشانی تقریبا 2900 برابر انرژی تابش زمینه کیهانی است.

۱۴ مسئله ها

■ **تمرین: الف:** فرض کنید که چهار متغیر به شکل $f(x, y, z, w) = 0$ به هم وابسته هستند. بنابراین هر سه تایی از این متغیرها را می

توانیم مستقل بگیریم. نشان دهید که به ازای هر انتخابی از متغیرها روابط زیر برقرارند:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w} \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{y,w} = 1 \quad (113)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y,w} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,w} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x,w} = -1. \quad (114)$$

ب: فرض کنید که متغیرهای x, y, z, w به شرحی که در قسمت قبل گفته شد به هم وابسته باشند. به صورت موضعی می توان تابعی مثل G را به عنوان تابعی از سه متغیر مستقل x, y, z و به صورت $G(x, y, z)$ نوشت یا همان تابع را به صورت تابع جدیدی از متغیرهای x, y, w نوشت که البته برای سادگی آن را دوباره $G(x, y, w)$ نشان می دهیم:

$$G(x, y, w) \equiv G(x, y, z(x, y, w))$$

نوشت. در این صورت روابط بین مشتق های این توابع را بدست آورید. به عنوان مثال نشان دهید که:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial w}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_{x,y} \quad (115)$$

■ مسئله یک:

این مساله شامل دو بخش جدا از هم است.

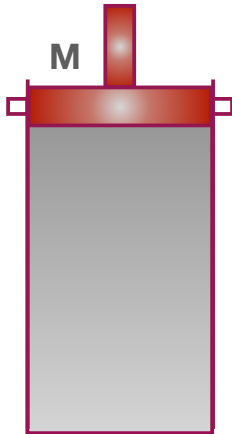
الف) فرض کنید n مول گاز کامل تک اتمی درون یک محفظه بی دررویی قرار دارد که بالای آن یک پیستون به جرم M و سطح A وجود دارد و پیستون قفل شده است. ناگهان، پیستون آزاد شده و سقوط می کند. فرض کنید لحظه ای قبل از سقوط حجم و دمای ظرف به ترتیب V_0 و T_0 باشد. پیستون رها شده پس از کمی نوسان می ایستد و در حال تعادل قرار می گیرد. از اثرات اصطکاک و ظرفیت گرمایی پیستون صرف نظر کنید. دما و حجم نهایی سیستم را بیابید. (فرض کنید فشار هوای بیرون ظرف P_0 است.)

ب) بخشی از یک محفظه با n مول گاز کامل تک اتمی پر شده است و در فشار P_0 و دما T_0 قرار دارد. یک پیستون با جرم ناچیز، بخش خلا را از بخش پر از گاز جدا کرده است و این پیستون به یک فنر بی جرم با ثابت فنر k متصل است. محفظه را بی دررو بگیرید. فرض کنید پیستون و فنر کشیده شده آن تا مدت زیادی با یک قفل به محفظه چفت شده باشند. ناگهان در یک لحظه این قفل برداشته می شود و پیستون با سرعت زیادی، حجمش دو برابر می شود. از اثرات اصطکاک، ظرفیت گرمایی پیستون و محفظه صرف نظر کنید. فشار و دمای نهایی گاز را بیابید.

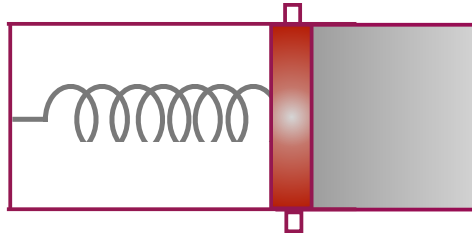
■ مسئله دو:

یک گاز به معادله حالت وان دروالسی در نظر بگیرید بطوری که

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (116)$$



شکل ۷: مسئله یک - الف



شکل ۷: مسئله یک - ب

شکل ۶: شکل مربوط به مسئله یک.

و در آن a و b ثوابت گازند. در این رابطه n تعداد مولهای گاز است.

الف) کار انجام شده بوسیله n مول از این گاز در یک فرایند برگشت پذیر هم دما به دمای T از حجم V_1 به حجم V_2 چقدر است؟

ب) عبارت آنتروپی این گاز را بر حسب دما و حجم بدست آورید و سپس از این آنتروپی ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را حساب کنید.

ج) تغییر آنتروپی n مول گاز وان دروالس را وقتی از حالت V_0 و T_0 به حالت V و T می رود، حساب کنید.

د) تغییر انرژی داخلی n مول گاز وان دروالس را مثل بخش (ج) حساب کنید.

ه) معادله تغییرات بی در رو را بر حسب حجم و دما بدست آورید.

ز) دمای نهایی n مول گاز وان دروالس در یک انبساط بی در رو به خلا وقتی حجم و دمای اولیه V_0 و T_0 و حجم نهایی $2V_0$ است، محاسبه کنید.

ح) تغییر آنتروپی گاز در فرایند برگشت ناپذیر (ز) چقدر است؟

■ مسئله سه:

برای یک ماده پارامغناطیس، رابطه اساسی به شکل زیر است: $U = NRT_0 \exp\left(\frac{S}{NR} + \frac{M^2}{N^2 M_0^2}\right)$ که در آن M مغناطش کل و N تعداد

مول هاست. M_0 نیز یک مقدار ثابت با دیمانسیون مغناطش کل است.

الف: معادله حالت این ماده، یعنی رابطه بین مغناطش کل، میدان مغناطیسی و دما را به دست آورید.

ب: اگر یک مول از این ماده در دمای 300 درجه کلوین داشته باشیم، مقدار انرژی داخلی آن چقدر است؟

ج: ضریب نفوذ پذیری مغناطیسی که آن را با χ نشان می دهیم به صورت زیر تعریف می شود:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)^T.$$

این ضریب نشان می دهد که در دمای ثابت مغناطش ایجاد شده چقدر نسبت به تغییرات میدان مغناطیسی حساس است. نشان دهید که برای این

$$\text{ماده } \chi = \frac{M}{B}.$$

■ مسئله چهار:

یک گاز ایده آل را در نظر بگیرید. معادلات حالت این گاز عبارت اند از:

$$PV = NRT, \quad U = cNRT.$$

که در آن تعداد مولهای گاز برابر با N است. الف) نشان دهید که برای این گاز ایده آل روابط زیر برقرار است.

$$c_v = cR \quad \alpha = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = \frac{1}{P}$$

$$\kappa_S = \frac{c}{c+1} \frac{1}{P} \quad c_P = (c+1)R$$

ب) با استفاده از روابط بخش الف درستی روابط زیر را نشان دهید.

$$c_P = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad \kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{Nc_P}$$

■ مسئله پنج:

یک گاز ایده آل ترکیبی از گازهای متفاوت است. تعداد مولهای گاز از نوع j را با N_j نشان می دهیم. نشان دهید که

الف) برای این گاز ایده آل چند جزئی روابط زیر برقرار است.

$$c_v = \bar{c}R \quad \alpha = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = \frac{1}{P}$$

$$\kappa_S = \frac{\bar{c}}{\bar{c} + 1} \frac{1}{P} \quad c_P = (\bar{c} + 1)R$$

که در روابط بالا $\bar{c} = \sum_j c_j x_j = \frac{1}{N} \sum_j c_j N_j$ است.

(ب) با استفاده از روابط بخش الف درستی روابط زیر را نشان دهید.

$$c_P = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad \kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{Nc_P}$$

■ مسئله هفت:

معادلات حالت سیستمی به صورت زیر است:

$$T = \frac{3As^2}{v} \quad (117)$$

$$P = \frac{As^3}{v^2} \quad (118)$$

که در آن‌ها A یک ثابت است.

الف) پتانسیل شیمیایی را به عنوان تابعی از فشار و دما بدست آورید.

ب) μ را به عنوان تابعی از s و v بدست آورید و با استفاده از معادله اوایلر، معادله اساسی سیستم را بدست آورید.

ج) حال با استفاده از فرم دیفرانسیلی زیر و انتگرال گیری $U(S, V)$ را بدست آورید و با نتیجه قسمت قبل مقایسه کنید.

$$du = Tds - Pdv \quad (119)$$

■ مسئله هشت:

ضریب انبساط در فشار ثابت (α) و ضریب تراکم هم دما (κ_T) و ضریب تراکم بی دررو (κ_S) را برای گاز واندروالس بدست آورید.

■ مسئله نه:

برای سیستمی با معادله اساسی

$$U = \left(\frac{v_0^2 \theta}{R^3}\right) \frac{S^4}{NV^2}$$

معادله حالت یعنی رابطه حجم، فشار و دما را بدست آورید. هم چنین پتانسیل شیمیایی را بر حسب دما و فشار تعیین کنید.

■ مسئله ۵۵:

معلوم شده است که در یک سیستم روابط زیر برقرارند:

$$U = PV, \quad P = BT^2, \quad (120)$$

که در آن B یک ثابت است. معادله اساسی این سیستم را تعیین کنید.

■ مسئله یازده:

در یک موتور مشخص، گاز درون پیستون فشرده می شود. اندازه گیری دمای لحظه ای نشان می دهد که رابطه زیر هنگام این فشرده شدن برقرارند:

$$T = \left(\frac{V}{V_0}\right)^\eta T_0, \quad (121)$$

که در آن η یک ثابت و T_0 و V_0 حجم و دمای اولیه هستند. اگر حجم نهایی گاز V_1 و کل فرایند هم ایستاوار باشد:

الف: کار انجام شده روی گاز را حساب کنید.

ب: تغییر انرژی گاز را حساب کنید.

ج: با استفاده از دو قسمت قبلی مقدار گرمای داده شده به گاز را (از طریق دیواره ها) حساب کنید.

د: حال گرما را مستقیماً با استفاده از رابطه $dQ = TdS$ حساب کنید.

ه: از نتایجی که در قسمت های قبلی بدست آورده اید، تعیین کنید که برای کدام مقدار η مقدار گرمای مبادله شده برابر با صفر است.

■ مسئله دوازده:

یک مخزن به حجم 0.1 m^3 با گاز هلیوم پر شده و فشار آن برابر با $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ است. یک مخزن دیگر نیز به حجم 0.15 m^3 و با فشار

$6 \times 10^6 \text{ Pa}$ با گاز هلیوم پر شده. شیری که دو مخزن را به هم وصل کرده را باز می کنیم.

الف: با فرض اینکه دیواره های دو مخزن بی در رو باشند، فشار نهایی را پیدا کنید.

ب: اگر دمای دو مخزن به ترتیب 300 و 400 درجه کلوین باشد، دمای نهایی چقدر خواهد بود؟

■ مسئله سیزده:

اگر در مسئله قبل، دمای مخزن اول ۳۰۰ درجه کلوین باشد و مخزن دوم به جای هلیوم حاوی یک گاز دو اتمی با $c = \frac{5}{2}$ در دمای ۳۵۰ درجه کلوین باشد، دمای نهایی چقدر خواهد بود؟

■ مسئله چهارده:

کدام یک از جفت معادله های حالت زیر با یکدیگر سازگارند. برای آنها که سازگارند، معادله اساسی را پیدا کنید:

$$\begin{aligned} a) \quad & u = aPv, & Pv^2 &= bT \\ b) \quad & u = aPv^2, & Pv^2 &= bT \\ c) \quad & u = \frac{uc + buv}{v a + buv}, & T &= \frac{u}{a + buv}. \end{aligned} \quad (122)$$

۱۵ ضمیمه: روش مشخصه ها برای حل کردن معادلات دیفرانسیل

در این ضمیمه روش مشخصه ها را برای حل یک معادله دیفرانسیل ساده شرح می دهیم. معادله دیفرانسیل زیر را در نظر بگیرید:

$$a(x, y) \frac{\partial f}{\partial x} + b(x, y) \frac{\partial f}{\partial y} = 0. \quad (123)$$

می خواهیم $f(x, y)$ را پیدا کنیم. دقت می کنیم که گرادیان تابع $f(x, y)$ به شکل زیر است:

$$\nabla f = \hat{x} \frac{\partial f}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial f}{\partial y}. \quad (124)$$

اگر در جهت $d\mathbf{l} = \hat{x}dx + \hat{y}dy$ حرکت کنیم، تغییر تابع f برابر خواهد بود با

$$df = d\mathbf{l} \cdot \nabla f = dx \frac{\partial f}{\partial x} + dy \frac{\partial f}{\partial y}. \quad (125)$$

هرگاه در جهتی حرکت کنیم که عمود بر ∇f باشد، تغییرات تابع f برابر با صفر است. این جهت همان جهت مماس بر یک منحنی است که در طول آن تابع f مقدارش ثابت است. بنابراین با مقایسه معادله (۱۲۳) و معادله (۱۲۵) به این نتیجه می رسیم که معادله منحنی های $f = const$

به صورت زیر است:

$$\frac{dx}{a(x, y)} = \frac{dy}{b(x, y)}. \quad (126)$$

حل این معادله یک منحنی به صورت $g(x, y) = c$ را به دست می دهد که در طول آن f ثابت است و فقط به c یا همان $g(x, y)$ بستگی دارد. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$f(x, y) = f(g(x, y)). \quad (127)$$

در مورد معادله (۱۲۳) داریم:

$$\frac{dv}{v^2} = \frac{du}{a} \quad (128)$$

و یا

$$d\left(\frac{-1}{v} + \frac{u}{a}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad u + \frac{a}{v} = \text{const} \quad (129)$$

بنابراین f تابعی از این ترکیب است، یعنی

$$f(u, v) = f\left(u + \frac{a}{v}\right). \quad (130)$$