

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



انتشارات دانشگاه فردوسی (مشهد)، شماره ۱۰۸

ترمودینامیک، نظریه جنبشی و ترمودینامیک آماری

فرانسیس و. سیرز
گرهارد ل. سالینجر

ترجمه

دکتر محمد هادی هادیزاده یزدی
دکتر غلامحسین توتونچی صراف

آبان ۱۳۶۸

۱۳۶۸

۱۳۶۸

۱۳۶۸

۱۳۶۸

- نام کتاب : ترمودینامیک ، نظریه جنبشی ، و ترمودینامیک آماری
تألیف : فرانسیس و. سیرز - گرهارد ل. سالینجر
ترجمه : دکتر محمد هادی هادی زاده یزدی ، دکتر غلامحسین توتونچی صراف
ویرایش : جعفر گودرزی
طراحی و مونتاژ : محسن مؤمنی مهرجردی
تیراژ : ۲۰۰۰ نسخه
ناشر : انتشارات دانشگاه فردوسی (مشهد)
تاریخ انتشار : مهرماه ۱۳۶۸
چاپ و صحافی : چاپخانه دانشگاه فردوسی (مشهد)
قیمت : ۱۶۰۰ ریال
حق چاپ محفوظ

فهرست

یازده

پیشگفتار

۱ مفاهیم اساسی

۲	۱-۱ چشم انداز ترمودینامیک
۳	۲-۱ سیستمهای ترمودینامیکی
۴	۳-۱ حالت یک سیستم . ویژگیها
۵	۴-۱ فشار
۶	۵-۱ تعادل گرمایی و دما - قانون صفرم
۹	۶-۱ دمای تجربی و ترمودینامیکی
۱۷	۷-۱ مقیاس بین المللی دمای تجربی
۱۹	۸-۱ تعادل ترمودینامیکی
۲۰	۹-۱ فرایندها

۲ معادلات حالت

۳۰	۱-۲ معادلات حالت
۳۱	۲-۲ معادله حالت یک گاز کامل
۳۲	۳-۲ سطح $P-v-T$ برای یک گاز کامل
۳۴	۴-۲ معادلات حالت گازهای حقیقی
۳۷	۵-۲ سطوح $P-v-T$ برای مواد حقیقی
۴۸	۶-۲ معادلات حالت سیستمهای غیر $P-v-T$
۵۰	۷-۲ مشتقات جزئی . انبساط پذیری و تراکم پذیری

۵۹	۸-۲	ثابتهای بحرانی یک گاز وان در والز
۶۲	۹-۲	روابط بین مشتقات جزئی
۶۴	۱۰-۲	دیفرانسیلهای کامل

۳ قانون اول ترمودینامیک

۷۶	۱-۳	مقدمه
۷۶	۲-۳	کار در تغییر حجم
۸۰	۳-۳	شکلهای دیگر کار
۸۴	۴-۳	کار بستگی به مسیر دارد
۸۶	۵-۳	کار پیکربندی و کار اتلافی
۸۸	۶-۳	قانون اول ترمودینامیک
۸۹	۷-۳	انرژی داخلی
۹۱	۸-۳	جریان گرما
۹۳	۹-۳	جریان گرما بستگی به مسیر دارد
۹۴	۱۰-۳	معادل مکانیکی گرما
۹۷	۱۱-۳	ظرفیت گرمایی
۱۰۱	۱۲-۳	گرماهای تبدیل، آنتالپی
۱۰۴	۱۳-۳	شکل کلی قانون اول
۱۰۶	۱۴-۳	معادله انرژی جریان پایا

۴ چند نتیجه از قانون اول

۱۲۰	۱-۴	معادله انرژی
۱۲۰	۲-۴	T و v مستقل
۱۲۳	۳-۴	T و P مستقل
۱۲۴	۴-۴	P و v مستقل
۱۲۶	۵-۴	آزمایش گی لوساک - ژول و ژول - تامسون
۱۳۳	۶-۴	فرایندهای بی در روی برگشت پذیر
۱۳۶	۷-۴	چرخه کارنو

۱۳۹ ۸-۴ ماشین گرمایی و یخچال

۵ آنتروپی و قانون دوم ترمودینامیک

۱۵۲ ۱-۵ قانون دوم ترمودینامیک

۱۵۴ ۲-۵ دمای ترمودینامیکی

۱۵۸ ۳-۵ آنتروپی

۱۶۱ ۴-۵ محاسبه تغییرات آنتروپی در فرایندهای برگشت پذیر

۱۶۴ ۵-۵ نمودارهای دما-آنتروپی

۱۶۵ ۶-۵ تغییرات آنتروپی در فرایندهای برگشت پذیر

۱۶۸ ۷-۵ اصل افزایش آنتروپی

۱۷۱ ۸-۵ بیانهای کلاو، سیوس و کلونین - پلانک از قانون دوم

۶ ترکیب قوانین اول و دوم

۱۸۴ ۱-۶ مقدمه

۱۸۵ ۲-۶ T و v مستقل

۱۹۱ ۳-۶ T و P مستقل

۱۹۳ ۴-۶ P و v مستقل

۱۹۴ ۵-۶ معادلات $T ds$

۱۹۷ ۶-۶ خواص یک ماده خالص

۱۹۹ ۷-۶ خواص یک گاز کامل

۲۰۱ ۸-۶ ویژگیهای یک گاز وان دروالز

۲۰۴ ۹-۶ ویژگیهای یک مایع یا جامد تحت فشار هیدروستاتیکی

۲۰۶ ۱۰-۶ آزمایشهای ژول و ژول - تامسون

۲۰۸ ۱۱-۶ دمای تجربی و ترمودینامیکی

۲۱۱ ۱۲-۶ سیستمهای چند متغیری . اصل کاراتئودری

۷ پتانسیل‌های ترمودینامیکی

۲۲۴ ۱-۷ تابع هلمهولتز و تابع گیبس

۲۲۸	پتانسیلهای ترمودینامیکی	۲-۷
۲۳۴	روابط ماکسول	۳-۷
۲۳۵	تبادل پایدار و ناپایدار	۴-۷
۲۳۹	گذارهای فاز	۵-۷
۲۴۳	معادله، کلاو، سیوس - کلاپیرن	۶-۷
۲۴۶	قانون سوم ترمودینامیک	۷-۷

۸ کاربردهای ترمودینامیک در سیستمهای ساده

۲۵۸	پتانسیل شیمیایی	۱-۸
۲۶۴	تبادل فاز و قاعده، فاز	۲-۸
۲۷۱	وابستگی فشار بخار به فشار کل	۳-۸
۲۷۳	کشش سطحی	۴-۸
۲۷۷	فشار بخار یک قطره مایع	۵-۸
۲۷۹	باطری ولتایی برگشت پذیر	۶-۸
۲۸۳	تابش جسم سیاه	۷-۸
۲۸۶	ترمودینامیک مغناطیس	۸-۸
۲۹۲	کاربردهای مهندسی	۹-۸

۹ نظریه، جنبشی

۳۱۲	مقدمه	۱-۹
۳۱۳	فروضهای اساسی	۲-۹
۳۱۶	شار مولکولی	۳-۹
۳۲۲	معادله، حالت یک گاز کامل	۴-۹
۳۲۸	برخورد با دیواره، متحرک	۵-۹
۳۳۰	اصل همپاری انرژی	۶-۹
۳۳۳	نظریه، کلاسیک ظرفیت گرمایی ویژه	۷-۹
۳۳۸	ظرفیت گرمایی ویژه، یک جسم جامد	۸-۹

۱۰ نیروهای بین مولکولی . پدیده انتقال

۳۴۴	۱-۱۰ نیروهای بین مولکولی
۳۴۴	۲-۱۰ معادله حالت وان دروالز
۳۴۸	۳-۱۰ مقطع برخورد . مسیر آزاد میانگین
۳۵۷	۴-۱۰ ضریب چسبندگی
۳۶۳	۵-۱۰ رسانایی گرمایی
۳۶۶	۶-۱۰ پخش
۳۶۸	۷-۱۰ خلاصه فصل

۱۱ ترمودینامیک آماری

۳۷۶	۱-۱۱ مقدمه
۳۷۶	۲-۱۱ حالت‌های انرژی و ترازهای انرژی
۳۸۲	۳-۱۱ حالت‌های ماکروسکوپیکی و حالت‌های میکروسکوپیکی
۳۸۵	۴-۱۱ احتمال ترمودینامیکی
۳۸۹	۵-۱۱ آمار بوز - اینشتین
۳۹۵	۶-۱۱ آمار فرمی - دیراک
۳۹۸	۷-۱۱ آمار ماکسول - بولتزمن
۴۰۲	۸-۱۱ تعبیر آماری آنتروپی
۴۰۷	۹-۱۱ تابع توزیع بوز - اینشتین
۴۱۲	۱۰-۱۱ تابع توزیع فرمی - دیراک
۴۱۴	۱۱-۱۱ تابع توزیع کلاسیک
۴۱۴	۱۲-۱۱ مقایسه توابع توزیع ذرات تمیزناپذیر
۴۱۶	۱۳-۱۱ تابع توزیع ماکسول - بولتزمن
۴۱۸	۱۴-۱۱ تابع افراز
۴۱۹	۱۵-۱۱ ویژگیهای ترمودینامیکی یک سیستم

۱۲ کاربرد آمار در گازها

۴۳۶	۱-۱۲ گاز کامل تک اتمی
-----	-----------------------

- ۴۴۱ ۱۲-۲ توزیع سرعت‌های مولکولی
 ۴۵۰ ۱۲-۳ تحقیق تجربی در توزیع تندی ماکسول - بولتزمن ، باریکه‌های مولکولی
 ۴۵۵ ۱۲-۴ گاز کامل در یک میدان گرانشی
 ۴۶۰ ۱۲-۵ اصل همپاری انرژی
 ۴۶۲ ۱۲-۶ نوسانگر خطی کوانتیده
 ۴۶۸ ۱۲-۷ ظرفیت گرمایی ویژه، یک گاز دو اتمی

۱۳ کاربردهای آمار کوانتومی در مورد سایر سیستمها

- ۴۸۰ ۱۳-۱ نظریهٔ اینشتین در بارهٔ ظرفیت گرمایی ویژه، یک جسم جامد
 ۴۸۲ ۱۳-۲ نظریهٔ دبای در بارهٔ ظرفیت گرمایی ویژه، یک جسم جامد
 ۴۹۱ ۱۳-۳ تابش جسم سیاه
 ۴۹۶ ۱۳-۴ پارامغناطیس
 ۵۰۴ ۱۳-۵ دماهای منفی
 ۵۰۶ ۱۳-۶ گاز الکترون

پیوست

- ۵۲۰ الف : دیفرانسیل‌های برگزیده از یک مجموعهٔ فشرده از فرمولهای ترمودینامیکی
 ۵۲۳ ب : روش ضرایب نامعین لاگرانژ
 ۵۲۷ ج : ویژگیهای فاکتوریل
 ۵۳۱ د : راه دیگری برای به دست آوردن توابع توزیع
 ۵۳۷ ه : انرژی پتانسیل مغناطیسی

پیشگفتار

این کتاب ، ویرایش کامل " تجدید نظر شده‌ای است از کتاب " مقدمه‌ای بر ترمودینامیک ، نظریه جنبشی ، و مکانیک آماری " تألیف فرانسویس و . سیرز . روش کلی برخورد با موضوعات تغییر نکرده و سطح کتاب نیز ثابت باقی مانده است ، فقط شاید از حیث حجم ، به خاطر پوشش مطالب بیشتر ، کمی افزایش یافته باشد . استفاده از کتاب برای دانشجویان سالهای آخر فیزیک و مهندسی که مقداری آشنایی با ریاضیات عمومی داشته باشند توصیه می‌شود .

هشت فصل اول به‌ارائه ترمودینامیک کلاسیک ، بدون توسل به نظریه جنبشی یا مکانیک آماری ، اختصاص دارد . این نکته فوق‌العاده حائز اهمیت است که دانشجویان بفهمند اگر بعضی از ویژگیهای ماکروسکوپیکی یک سیستم به‌طور تجربی تعیین شوند ، هم‌ویژگیهای سیستم را می‌توان بدون هیچگونه اطلاعی از ویژگیهای میکروسکوپیکی آن مشخص کرد . در فصلهای بعدی نشان می‌دهیم که چگونه ویژگیهای میکروسکوپیکی سیستم را می‌توان با استفاده از روشهای نظریه جنبشی و مکانیک آماری تعیین کرد و آنها را برای محاسبه وابستگی ویژگیهای ماکروسکوپیکی سیستم به متغیرهای ترمودینامیکی به‌کار بست .

ارائه خیلی از موضوعات با کتاب قبلی متفاوت است . سیستم‌های غیر PVT در فصل دوم معرفی می‌شوند و در سرتاسر کتاب مورد بحث قرار می‌گیرند . قانون اول به‌صورت تعریفی از اختلاف در انرژی داخلی یک سیستم بین دو حالت تعادل برحسب کار در یک فرایند بی‌دررو بین آن حالتها که در آن انرژی جنبشی و پتانسیل سیستم تغییر نمی‌کنند ، بیان می‌شود . به این ترتیب ، شارش گرما عبارت است از اختلاف بین کار در یک فرایند دلخواه بین دو حالت تعادل و کار در یک فرایند بی‌دررو بین همان حالتها . سعی می‌شود که پیامدهای

تغییرات در انرژی جنبشی و پتانسیل نیز توضیح داده شود. پس از بحث قانون اول، مثالهای گوناگونی ارائه خواهد شد تا نشان دهیم کدام ویژگیهای سیستم را می توان فقط براساس قانون اول تعیین کرد.

این گفته که "در هر فرایندی که در یک سیستم منزوی رخ می دهد، آنتروپی سیستم یا افزایش می یابد و یا ثابت باقی می ماند" به عنوان قانون دوم به کار می رود. با ذکر یک رشته مثال نشان می دهیم که این گفته با بیانهای مربوط به "ماشین" و کاراتئودوری هم ارز است. پتانسیلهای ترمودینامیکی مفصلتر از کتاب قبلی ارائه می شوند. پتانسیل جدید F^* برای سازگار ساختن بررسی های ترمودینامیکی و آماری فرایندی که در آن انرژی پتانسیل یک سیستم تغییر می کند، معرفی می شود. بحث سیستمهای باز، که در فصل ۸ اضافه شده است، برای راه جدید دستیابی به آمار مورد نیاز است.

نظریه جنبشی گازها در فصلهای ۹ و ۱۰ مورد بررسی قرار می گیرد. هرچند که پوشش این مبحث به نظر می رسد نسبت به ویرایش قبلی کاهش یافته باشد، ولی باقیمانده مطالب در فصل ۱۲ از دیدگاه آمار مورد بحث قرار می گیرد.

نحوه به دست آوردن توابع توزیع برای انواع مختلف آمارها کاملاً با ویرایشهای قبلی متفاوت است. از ابتدا ترازهای انرژی گسسته را در نظر می گیریم. تعداد حالتهای میکروسکوپی متعلق به هر حالت ماکروسکوپی به روش سنتی برای آمارهای بوز-اینشتین، فرمی-دیراک و ماکسول-بولتزمن محاسبه می شود. ثابت می شود که آنتروپی متناسب است با لگاریتم طبیعی تعداد کل حالتهای میکروسکوپی قابل دسترس سیستم و نه تعداد حالتهای میکروسکوپی در محتملترین حالت ماکروسکوپی. توزیع ذرات در میان ترازهای انرژی بدون استفاده از ضرائب لاگرانژ و تقریب استرلینگ، با محاسبه تغییر در تعداد کل حالتهای میکروسکوپی و قتیکه از یک تراز انرژی خاص سیستم یک ذره برداشته می شود، تعیین می گردد. لگاریتم این تغییر متناسب است با تغییر آنتروپی سیستم.

فقط تابع افراز ذره مجرد معرفی می شود و برای به دست آوردن ویژگیهای ترمودینامیکی سیستمها مورد استفاده قرار می گیرد. روال کار خیلی شبیه ویرایش قبلی است با این تفاوت که کاملاً مبتنی بر ترازهای گسسته است. فصل مربوط به افت و خیزها حذف شده است.

تعداد مسائل در پایان هر فصل افزایش یافته است. اگر به ماشین حسابهای کوچک دسترسی نباشد، بعضی از مسائل خیلی پر زحمت خواهند بود. سیستم یكاهای بین المللی (SI) در سرتاسر کتاب مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین، یكاهای همان سیستم MKS هستند و، مثلاً، برای گنجایش گرمایی ویژه به صورت $J \text{ kilomole}^{-1} K^{-1}$ نوشته

می‌شوند .

قسمت مربوط به نرم‌ودینامیک کلاسیک را می‌توان برای یک درس سه‌ماهه به‌کار برد . برای یک درس نیم‌سالی می‌توان آنرا همراه با یکی از فصلهای نظریه جنبشی یا ترمودینامیک آماری ، ولی نه هر دو آنها ، تدریس کرد ، مگر اینکه فقط آمار کلاسیک مورد بحث قرار گیرد ، که آنرا می‌توان با استفاده از بخشهای مربوط به آمار بوز- اینشتین و در نظر گرفتن حد $N_j \gg g_j$ عملی ساخت .

از پیشنهاد های مفید مرورکنندگان متن اصلی ، بخصوص ال . اس . لرنر و سی . اف . هوپسر ، که قسمتی از متن اصلی را عملاً در درسهای خود به‌کار بردند سپاسگزاریم . یکی از ما (جی . ال . اس) مایل است که از همکارانش در " رنسلر " به‌خاطر بحثهای مفیدی که با آنها داشته است تشکر کند .

جی . ایتکین همهٔ مسائل را حل کرد و پاسخها را مورد بررسی قرار داد . فیلیس کالنبورگ با حوصله و دقت و شوخ‌طبعی بسیار ، خیلی از بخشهای متن اصلی را دوباره تایپ کرد . تشویق همسران ، و تحمل فرزندان ما کمک قابل ملاحظه‌ای در انجام این کار بود . از انتقادات بعدی استادان و دانشجویان استقبال می‌کنیم .

اف - دبلو . اس

جی . ال . اس

نورویچ ، ورمانت

تروی ، نیویورک

اکتبر ۱۹۷۴ (۱۳۵۳)

۱

مفاهیم اساسی

- ۱-۱ چشم انداز ترمودینامیک
- ۲-۱ سیستمهای ترمودینامیکی
- ۳-۱ حالت یک سیستم، ویژگیها
- ۴-۱ فشار
- ۵-۱ تعادل گرمایی و دما، قانون صفرم
- ۶-۱ دمای تجربی و ترمودینامیکی
- ۷-۱ مقیاس بین المللی دمای تجربی
- ۸-۱ تعادل ترمودینامیکی
- ۹-۱ فرایندها

۱ - ۱ چشم انداز ترمودینامیک

ترمودینامیک علمی است تجربی که بر پایه چند اصل به دست آمده و تعمیم یافته از تجربه استوار است. این علم فقط به ویژگیهای ماکروسکوپیکی یا بزرگ - مقیاس ماده می پردازد و هیچ فرضیه ای پیرامون ساختار کوچک - مقیاس یا میکروسکوپیکی ماده اتخاذ نمی کند. از اصول ترمودینامیک، می توان روابط کلی بین کمیت هایی مثل ضرایب انبساط، ضرایب تراکم ظرفیت های گرمایی ویژه، گرماهای تبدیل، و ضرایب مغناطیسی و دی الکتریکی، بخصوص هنگامی که این کمیتها تحت تأثیر دما قرار می گیرند، به دست آورد. اصول ترمودینامیک همچنین بیان می دارند که از میان این روابط، کدامشان را باید به طریق تجربی تعیین کرد تا بتوان به طور کامل تمام ویژگیهای سیستم را مشخص کرد.

اندازه های واقعی کمیت هایی نظیر کمیت های فوق را می توان فقط بر اساس مدل مولکولی محاسبه کرد. نظریه جنبشی مواد، قوانین مکانیک را برای تک تک مولکولهای سیستم به کار می برد و ما را قادر می سازد که، مثلاً، مقدار عددی ظرفیت گرمایی ویژه یک گاز را محاسبه و به ویژگیهای گازها بر حسب قانون نیروی حاکم بین مولکولها پی ببریم.

ترمودینامیک آماری، بررسی مفصل مولکولها به طور تک تک را نادیده می گیرد و برای یافتن نحوه توزیع تعداد بسیار زیادی مولکول که یک قطعه ماکروسکوپیکی ساده را تشکیل می دهند، در بین حالت های انرژی سیستم، ملاحظات آماری را به کار می برد. برای سیستم هایی که بتوان حالت های انرژی آنها را به روش فیزیک کوانتومی یا کلاسیک محاسبه کرد، اندازه های کمیت های پیش گفته و نیز روابط بین آنها را می توان با روش هایی کاملاً کلی تعیین کرد. روش های آماری همچنین به منش عمیقتری پیرامون مفهوم آنتروپی و اصل افزایش آنتروپی ارائه می دهند. ترمودینامیک مکمل نظریه جنبشی و ترمودینامیک آماری است. ترمودینامیک روابط بین ویژگیهای فیزیکی هر سیستم را، بعد از چند اندازه گیری معین، به دست می دهد. نظریه جنبشی و ترمودینامیک آماری ما را قادر می سازند که اندازه های این ویژگیها را برای سیستم هایی که حالت های انرژی آنها را می توان تعیین کرد، محاسبه کنیم.

علم ترمودینامیک از اوایل قرن نوزدهم به صورت نتیجه حاصل از کوشش های به عمل آمده در راه بهبود بازده های ماشینهای بخار، که ورودی آنها گرما، و خروجی آنها کار مکانیکی است، شروع شد. بنابراین، همان گونه که از اسم آن پیداست، ترمودینامیک ابتدا به جنبه های گرمایی و مکانیکی، یا دینامیکی، می پرداخته است. با گسترش موضوع و شناخت و درک بیشتر قوانین اساسی آن، چشم انداز ترمودینامیک وسیعتر شد. در حال حاضر، اصول ترمودینامیک توسط مهندسان برای طراحی ماشینهای احتراقی درونسوز، نیروگاه های سنتی و هسته ای،

سیستمهای سردکن و تهویه مطبوع، و سیستمهای جلوبرنده راکتها، موشکها، سفینه‌های فضایی، کشتیها و وسائل نقلیه زمینی به‌کار می‌روند. بخش اعظم علوم شیمی - فیزیک و فیزیک - شیمی را کاربرد ترمودینامیک در شیمی، و تعادل‌های شیمیایی تشکیل می‌دهد. ایجاد دماهای فوق‌العاده پایین، در نزدیکی صفر مطلق، کاربرد اصول ترمودینامیکی در سیستمهای مغناطیسه‌های مولکولی و هسته‌ای را ایجاد می‌کند. ارتباطات، نظریه اطلاعات، و حتی بعضی از فرایندهای زیست‌شناختی مثالهایی از زمینه‌های وسیعی هستند که در آنها استدلالهای ترمودینامیکی می‌توانند به‌کار روند.

در این کتاب، ابتدا اصول ترمودینامیک را بررسی می‌کنیم و نشان می‌دهیم که چگونه بر سیستمهای با طبیعت‌های مختلف اعمال می‌شوند. سپس روشهای نظریه جنبشی و آماری را مورد بحث قرار داده و آنها را به روشهای ترمودینامیکی ربط می‌دهیم.

۱ - ۲ سیستمهای ترمودینامیکی

کلمه سیستم، آن گونه که در ترمودینامیک به‌کار می‌رود، به‌قسمت معینی از جهان اطلاق می‌شود که در داخل یک سطح بسته، که اصطلاحاً "مرز سیستم خوانده می‌شود، محصور است. این مرز ممکن است حاوی یک جامد، مایع، یا گاز، یا یک مجموعه از دو قطب‌های مغناطیسی یا حتی مقداری انرژی تابشی یا فوتون در خلاء باشد. مرز گفته شده می‌تواند یک مرز حقیقی باشد، مانند سطح داخلی یک تانک حاوی یک گاز متراکم، یا می‌تواند یک مرز خیالی باشد، مانند سطحی که جرم معینی از یک سیال در حال جریان در داخل یک لوله را در بر گرفته و با جلورفتن آن، در عالم خیال تعقیب می‌شود. این مرز لزوماً از نظر شکل یا حجم ثابت نیست. پس هنگامی که یک سیال در مقابل پیستونی انبساط می‌یابد، حجم محصور به مرز افزایش می‌یابد.

مسائل زیادی در ترمودینامیک، شامل تبادل انرژی بین یک سیستم مفروض و سیستمهای دیگر است. سیستمهایی که بتوانند با یک سیستم مفروض تبادل انرژی کنند، اصطلاحاً "محیطهای اطراف آن سیستم نامیده می‌شوند. یک سیستم و محیطهای اطراف آن را اصطلاحاً "یک جهان می‌نامند.

چنانچه شرایط به‌گونه‌ای باشند، که تبادل انرژی با محیطهای اطراف انجام نگیرد، سیستم را اصطلاحاً "منزوی می‌نامند. اگر هیچ ماده‌ای از مرز عبور نکند، سیستم را اصطلاحاً "بسته می‌خوانند. اگر تبادل ماده بین سیستم و محیطهای اطراف آن صورت بگیرد، سیستم باز است.

۱-۳ حالت یک سیستم . ویژگیها

حالت یک سیستم ترمودینامیکی توسط مقادیر چند کمیت معین که به طریق تجربی قابل اندازه گیری هستند و متغیرهای حالت یا ویژگیها ، نامیده می شوند ، مشخص می شود . مثالهایی از این ویژگیها عبارتند از دمای یک سیستم ، فشار اعمال شده توسط آن ، و حجمی که سیستم اشغال می کند . سایر ویژگیهای مورد توجه عبارتند از مغناطش یک جسم مغناطیده ، قطبش یک دی الکتریک ، و مساحت سطح یک مایع .

ترمودینامیک با کمیتهایی که جزء ویژگیهای یک سیستم نیستند نیز سروکار دارد . بنابراین این وقتی که بین یک سیستم و محیطهای اطراف آن تبادل انرژی وجود دارد ، انرژی منتقل شده نه یک ویژگی سیستم است و نه یک ویژگی محیطهای اطراف آن .

ویژگیهای یک سیستم واقع در یک حالت مفروض که متناسب با جرم آن می باشند ، ویژگیهای فزونور خوانده می شوند . برای مثال ، حجم کل و انرژی کل یک سیستم از این مقوله اند . ویژگیهایی که مستقل از جرم می باشند ، ویژگیهای نافزونور نام دارند . دما ، فشار ، و چگالی مثالهایی از این ویژگیها هستند .

مقدار ویژه یک ویژگی فزونور ، به صورت نسبت مقدار آن ویژگی به جرم سیستم ، یا مقدار آن بر واحد جرم ، تعریف می شود . برای مشخص کردن ویژگیهای فزونور حروف بزرگ و برای مشخص کردن مقادیر ویژه متناظر با آنها حروف کوچک را به کار خواهیم برد . بنابراین ، حجم کل یک سیستم با V و حجم ویژه آن با v نشان داده می شود ، و داریم

$$v = \frac{V}{m}$$

واضح است که حجم ویژه عبارت است از عکس چگالی ρ ، که به صورت جرم واحد حجم تعریف می شود :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}$$

چون هر ویژگی فزونور متناسب با جرم است ، بنابراین مقدار ویژه ، متناظر مستقل از جرم ، و یک ویژگی نافزونور است .

نسبت مقدار یک ویژگی فزونور به تعداد مولهای یک سیستم ، مقدار ویژه مولی آن ویژگی نامیده می شود . ما حروف کوچک را برای معرفی مقادیر ویژه مولی نیز به کار می بریم . پس اگر

n معرف تعداد مولهای یک سیستم باشد، حجم ویژه مولی برابر است با

$$v = \frac{V}{n}$$

توجه کنید که در دستگاه MKS کلمه "مول" معرف کیلوگرم مول یا کیلومول است، یعنی جرمی است برحسب کیلوگرم که از نظر عددی معادل با وزن مولکولی می باشد. بنابراین یک کیلومول O_2 به معنای ۳۲ کیلوگرم O_2 است. از به کار بردن یک حرف، مثلاً، هم برای حجم بر واحد جرم، و هم برای حجم بر مول هیچ اشکالی پیش نخواهد آمد. تقریباً در هر معادله‌ای که چنین کمیتی دخالت داشته باشد، کمیت دیگری وجود خواهد داشت که مشخص می کند کدام حجم ویژه مورد نظر است، یا اگر چنین کمیتی وجود نداشته باشد آن معادله به تساوی برای هر دو معتبر است. در بسیاری موارد بهتر است که معادلات ترمودینامیکی را برحسب مقادیر ویژه و ویژگیهای فزونور بنویسیم زیرا در آن صورت این معادلات مستقل از جرم هر سیستم خاصی خواهند بود.

۱ - ۴ فشار

تنش در یک محیط پیوسته را اصطلاحاً "فشار هیدروستاتیکی" گویند، در صورتی که نیروی وارد بر واحد مساحت یک عنصر سطح، خواه در داخل محیط و خواه در سطح آن، (الف) عمود بر آن عنصر و (ب) مستقل از جهت عنصر باشد. تنش در یک سیال (مایع یا گاز) ساکن در یک ظرف در بسته، یک فشار هیدروستاتیکی است. یک جسم جامد وقتی در مایعی که جسم در آن غیر قابل حل است قرار گیرد می تواند در معرض فشار هیدروستاتیکی قرار گیرد و به مایع فشار وارد آورد. فشار P بنا به تعریف عبارت است از بزرگی نیروی وارد بر واحد مساحت، و یکای فشار در دستگاه MKS نیوتون* بر متر مربع (1 N m^{-2}) است. فشاری دقیقاً معادل با 10^5 N m^{-2} ($10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$) را بار (1 bar) و فشاری برابر 10^{-1} N m^{-2} (1 dyne cm^{-2}) را میکروبار ($1 \mu \text{ bar}$) می نامند.

فشار یک اتمسفر متعارف (atm) عبارت است از فشار حاصل از یک ستون قائم جیوه، با چگالی $\rho = 13/5951 \text{ g cm}^{-3}$ ، به ارتفاع ۷۶ سانتی متر، در نقطه‌ای که g مقدار متعارف

* Sir Isaac Newton ریاضیدان انگلیسی (۱۷۲۷/۱۱۰۶ - ۱۶۴۲/۱۰۲۱)

خود $980/665 \text{ cm s}^{-2}$ را دارد. از معادله، $P = \rho gh$ ، در می‌یابیم که:
 $1/0.1325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 1/0.225 \times 10^6 \text{ dyne cm}^{-2}$ = یک اتمسفر متعارف
 از این رو یک اتمسفر متعارف، خیلی نزدیک به یک بار، و یک میکروبار تقریباً "برابر 10^{-6} اتمسفر است.
 یکای فشاری که معمولاً در کارهای تجربی در فشارهای پائین به کار می‌رود تر (*Torr*)
 است (به احترام تریچلی⁺)، و عبارت است از فشار حاصل از یک ستون جیوه به ارتفاع دقیقاً
 یک میلی‌متر و در شرایط بالا، بنابراین، $1 \text{ Torr} = 133/3 \text{ N m}^{-2}$.

۱-۵ تعادل گرمایی و دما. قانون صفرم

مفهوم دما، نظیر مفهوم نیرو، از حواس بشر سرچشمه می‌گیرد. همان‌گونه که نیرو را می‌توان به فعالیت‌های ماهیچه‌ای مربوط ساخت و آن را با هل دادن یا کشیدن توصیف کرد، دما را نیز می‌توان به احساس داغی و سردی مرتبط ساخت. اما احساس بشر از دما، نظیر احساس او از نیرو، غیرقابل اطمینان و از نظر گستره محدود است. درست همان‌گونه که از تعبیر ساده اندیشانه نیرو به صورت کشیدن یا هل دادن، یک روش عینی برای تعریف و اندازه‌گیری نیروها به دست آمد، از مفاهیم ابتدایی داغی و سردی نسبی نیز یک علم دماسنجی عینی حاصل شده است. اولین گام در جهت نیل به یک اندازه عینی از احساس دما این است که معیاری برای تساوی دما انتخاب کنیم. دو قطعه فلز *A* و *B*، از یک جنس، را در نظر گرفته و فرض کنید که احساس دمای ما قطعه *A* را از قطعه *B* گرمتر تعیین می‌کند. چنانچه دو قطعه فلز *A* و *B* را در تماس باهم قرار داده و آنها را با یک لایه ضخیم از نمد یا پشم شیشه بپوشانیم، بعد از سپری شدن یک مدت زمان نسبتاً طولانی، دو فلز را به یک اندازه گرم احساس می‌کنیم. اندازه‌گیری ویژگیهای مختلف اجسام، نظیر حجم، مقاومت الکتریکی، یا مدول‌های کشسانی آنها نشان می‌دهند که، پس از این که دو جسم باهم در تماس قرار می‌گیرند، ابتدا این ویژگیها در هر دو تغییر می‌کنند ولی در نهایت ثابت می‌شوند.

حال فرض کنید که دو جسم مختلف، نظیر یک قطعه فلز و یک قطعه چوب، را در تماس باهم قرار دهیم. مجدداً شاهد می‌کنیم که بعد از یک مدت زمان نسبتاً طولانی، ویژگیهای قابل اندازه‌گیری این اجسام، نظیر حجم آنها، از تغییر باز می‌ایستند. با این همه، اگر دو جسم را لمس کنیم، آنها را به یک اندازه گرم احساس نخواهیم کرد، زیرا از این واقعیت آشنا مسلم است که یک قطعه فلز و یک قطعه چوب، که هر دو برای مدتی طولانی در یک اتاق بوده‌اند، به یک

اندازه گرم احساس نخواهند شد . این اثر ، ناشی از اختلاف در ضرائب رسانایی گرمایی دو جسم است و مثالی است از بی‌اعتباری احساس ما از دما .

جنبه مشترک در هر دو مثال ، خواه اجسام از یک جنس باشند یا نه ، آن است که بالاخره حالتی پایانی فرا می‌رسد که در آن دیگر تغییرات قابل مشاهده‌ای در ویژگیهای قابل اندازه‌گیری اجسام وجود ندارد . در این صورت این حالت را به‌عنوان یک حالت تبادل گرمایی تعریف می‌کنیم .

مشاهداتی نظیر آنچه که در بالا توصیف شد ما را به این استنباط هدایت می‌کند که تمام اجسام معمولی دارای یک ویژگی فیزیکی هستند که وقتی آنها را در تماس با اجسام دیگر قرار می‌دهیم تعیین می‌کند که آیا این اجسام در تبادل گرمایی هستند یا خیر . این ویژگی را دما می‌نامند . اگر دو جسم که با هم در تماس قرار می‌گیرند در تبادل گرمایی باشند ، بنا به تعریف دمای آنها یکسان است . به عکس ، اگر دماهای دو جسم یکسان باشند ، وقتی آنها را در تماس با هم قرار می‌دهیم ، در تبادل گرمایی خواهند بود . بنا به تعریف ، حالت تبادل گرمایی حالتی است که در آن دمای سیستم در تمام نقاط یکسان است .

فرض کنید دو جسم A و B در تبادل گرمایی باشند . در این صورت دمای B با دمای A یکسان است . به علاوه ، فرض کنید که جسم A به‌طور جداگانه با جسم C که یک قطعه چوب است ، نیز در تبادل باشد ، به‌طوری که دماهای C و A با هم یکسان باشند . نتیجه آن است که دماهای B و C یکسانند ، ولی سؤالی پیش می‌آید که فقط می‌توان آن را با تجربه پاسخ گفت : عملاً وقتی B و C در تماس با هم قرار می‌گیرند چه اتفاقی می‌افتد؟ آیا این دو جسم در تبادل گرمایی خواهند بود؟ از تجربه در می‌یابیم که جواب مثبت است ، به‌طوری که تعریف تساوی دما برحسب تبادل گرمایی خود سازگار است .

در بادی امر مسلم نیست که چون B و C هر دو با A در تبادل گرمایی هستند ، لزوماً خود با یکدیگر در تعادلند . وقتی میله‌ای از روی و میله دیگری از مس در محلولی از سولفات روی فرو برده می‌شوند ، هر دو میله با محلول به تعادل الکتریکی می‌رسند . با این همه چنانچه این دو میله را با یک سیم به هم متصل کنیم ، وجود یک شدت جریان در سیم معلوم می‌کند که این دو میله با یکدیگر در تعادل الکتریکی نیستند .

نتایج تجربی بالا را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد :

وقتی دو جسم به‌طور جداگانه با جسم سومی در تبادل گرمایی باشند ، خود آنها نیز با یکدیگر در تبادل گرمایی خواهند بود .

این بیان به قانون صفرم ترمودینامیک معروف است ، و ما آنرا به‌طور ضمنی در تمام

اندازه‌گیریهای دما معتبر در نظر می‌گیریم. بنابراین، اگر بخواهیم بدانیم چه وقت دولیوان پر از آب دمای یکسانی دارند، لازم نیست آنها را در تماس با هم قرار داده و ملاحظه کنیم که آیا ویژگیهای ترمودینامیکی آنها با زمان تغییر می‌کند یا نه. دماسنجی (جسم A) را در یکی از لیوانهای آب (جسم B) فرو برده و صبر می‌کنیم تا یک ویژگی دماسنج، مثلاً "طول ستون جیوه در یک لوله" موئین شیشه‌ای، ثابت شود. در این صورت بنا به تعریف، دماسنج با آب داخل لیوان هم‌دماست. سپس این کار را با لیوان دیگر آب (جسم C) نیز تکرار می‌کنیم. اگر طولهای ستون‌های جیوه یکسان باشند، دمای B و C یکی است، و آزمایش نشان می‌دهد که چنانچه دولیوان در تماس با هم قرار داده شوند هیچگونه تغییری در ویژگیهای آنها رخ نخواهد داد.

توجه کنید که دماسنج به‌کاررفته در این آزمایش نیازی به درجه‌بندی ندارد - فقط لازم است که ستون جیوه در لوله موئین در یک نقطه قرار گیرد. چنین وسیله‌ای را می‌توان ترموسکوپ (دمانما) خواند. ترموسکوپ، تساوی دما را بدون تعیین یک مقدار عددی برای دما نشان خواهد داد.

هرچند که یک سیستم با محیطهای اطراف آن، چنانچه در دمای ثابتی باشند، بالاخره به تعادل گرمایی خواهد رسید، ولی آهنگ رسیدن به تعادل بستگی به طبیعت مرز سیستم دارد. چنانچه مرز لایه ضحیمی از یک عایق گرما مثل پشم شیشه باشد، دمای سیستم خیلی به آرامی تغییر می‌کند، و مفید است که مرز ایده‌آلی را در نظر بگیریم که برای آن دما ابداً تغییری نکند. مرزی که دارای این خاصیت است بی‌دررو خوانده می‌شود، و سیستمی که محصور به یک مرز بی‌دررو است می‌تواند برای همیشه در دمایی متفاوت با دمای محیطهای اطراف آن باشد، و هیچوقت با آنها به تعادل گرمایی نرسد. مرز بی‌درروی ایده‌آل در ترمودینامیک تقریباً همان نقشی را دارد که سطح ایده‌آل بدون اصطکاک در مکانیک داراست. هرچند که هیچ یک از این دو مورد در واقع وجود ندارند، ولسی هر دو آنها در ساده کردن استدلالهای فیزیکی مفیدند و هر دو توسط صحت نتایج حاصل از مباحثی که آنها را به کار می‌گیرند توجیه می‌شوند.

هرچند که ما هنوز مفهوم گرما را تعریف نکرده‌ایم، ولی می‌توان گفت که یک مرز بی‌درروی روی ایده‌آل مرزی است که جریان گرما از آن، حتی وقتی در دو طرف مرز اختلاف دمایی وجود دارد، صفر است.

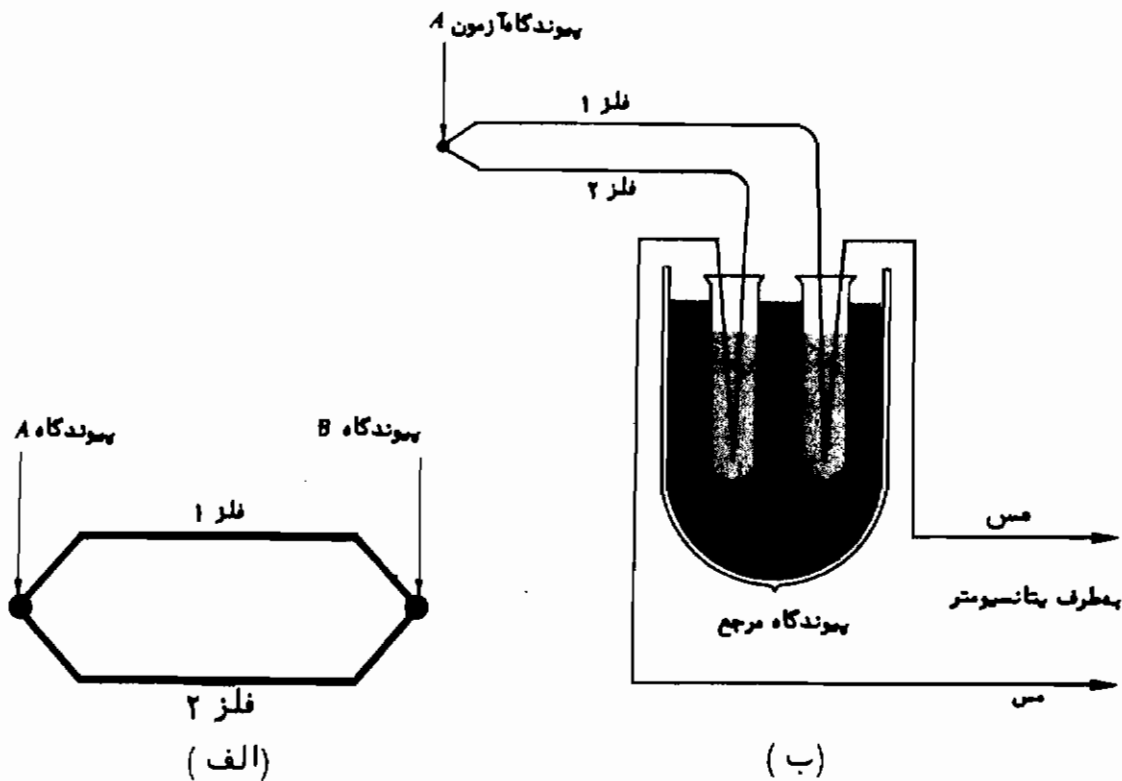
نقطه مقابل مرز بی‌دررو، مرز گرما بر است، که از یک رسانای خوب گرما نظیر ورقه نازکی از مس تشکیل شده است. دمای سیستمی که محصور به یک مرز گرما بر است سریعاً به دمای محیطهای اطراف آن نزدیک می‌شود.

۱ - ۶ دمای تجربی و ترمودینامیکی

برای نسبت دادن یک مقدار عددی به دمای یک سیستم، ابتدا سیستمی، به نام دماسنج، انتخاب می‌کنیم، که دارای یک ویژگی دماسنجی است که با دما تغییر می‌کند و به آسانی می‌توان آنرا اندازه‌گیری کرد. حجم V یک مایع، نظیر آنچه که در دماسنجهای جیوه‌ای متداول مشاهده می‌شود، مثالی در این زمینه است. با این همه، دماسنجهایی که اکثراً در کارهای دقیق تجربی به کار می‌روند عبارتند از دماسنج مقاومتی و ترموکوپل.

ویژگی دماسنجی دماسنج مقاومتی، مقاومت R آن است. برای داشتن دماسنجی با حساسیت خوب، تغییر در ویژگی دماسنجی آن، برای یک تغییر دمای مفروض، باید تا حد ممکن بزرگ باشد. در دماهایی که خیلی پایین نیستند، دماسنج مقاومتی، مشتمل بر سیم باریکی از پلاتین که بر روی یک قاب عایق پیچیده شده است، مناسب می‌باشد. در دماهای فوق‌العاده پایین، ضریب مقاومت پلاتین با تغییرات دما فقط اندکی تغییر می‌کند، ولی معلوم شده است که ژرمانیوم آلائیده با آرسنیک، تا دماهای بسیار پایین، دماسنج مقاومتی رضایت‌بخشی است. ترموکوپل، مشتمل بر یک مدار الکتریکی است که ساده‌ترین نوع آن در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. وقتی سیمهایی از دو فلز یا آلیاژ مختلف دلخواه را طوری به هم متصل کنیم که تشکیل یک مدار مسدود را بدهند، و پیوندگاههای A و B در دماهای متفاوتی قرار داشته باشند، یک نیروی محرکه الکتریکی \mathcal{E} در مدار وجود خواهد داشت، و این نیروی محرکه الکتریکی ویژگی دماسنجی ترموکوپل است. برای اندازه‌گیری این نیروی محرکه الکتریکی، باید یک گالوانومتر یا پتانسیومتر وارد مدار کنیم، و این امر یک جفت پیوندگاه در نقاطی که سیمهای دستگاه به آن می‌رسند، ایجاد می‌کند. اگر این سیمها همجنس باشند، معمولاً از مس، و اگر هر دو پیوندگاه در دمای یکسانی، به نام دمای مرجع باشند، نیروی محرکه الکتریکی برابر با نیروی محرکه الکتریکی مدار ساده‌ای است، که یکی از پیوندگاههای آن در دمای مرجع قرار دارد. شکل (۱-ب) یک مدار نمونه‌ای ترموکوپل را نشان می‌دهد. پیوندگاههای B و C را، مثلاً با فروبردن آنها در یک ظرف دوغ* حاوی آب و یخ، در دمای معلومی، به نام دمای مرجع، نگه می‌دارند. پیوندگاه A ، موسوم به پیوندگاه آزمون را، در تماس با جسمی که قرار است دمای آن تعیین شود قرار می‌دهند.

* ظرف دوغ یک ظرف دو جداره است. فضای بین دیوارها تخلیه شده است تا از ورود و خروج گرما به محتویات ظرف جلوگیری کند. این ظرف توسط شیمیدان ایتالیایی، Sir James Dewar (۱۹۲۳/۱۳۰۲ - ۱۸۴۸/۱۲۲۷)، اختراع گردیده است.



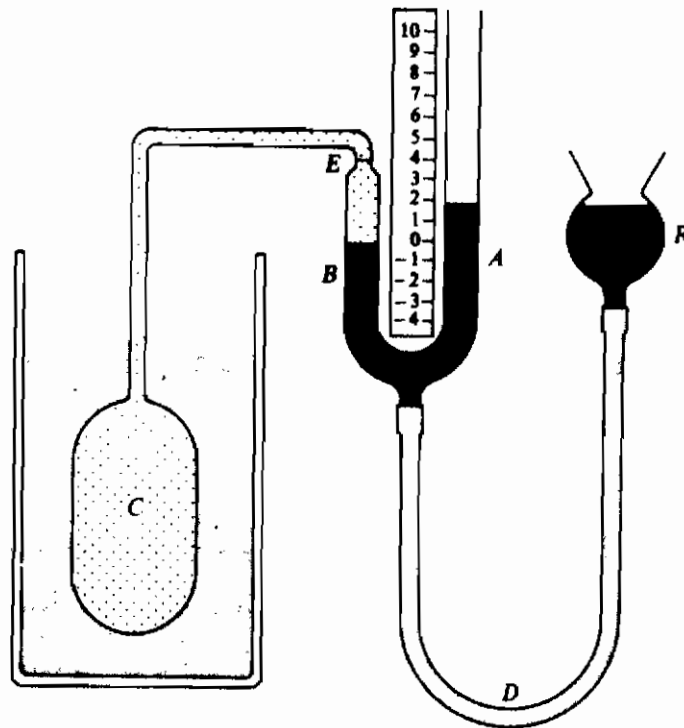
شکل ۱-۱ مدارهای ترموکوپل: (الف) مدار ساده و (ب) مدار عملی کدپیوندگاه آزمون و پیوندگاه مرجع را نشان می‌دهد.

نوع مهم دیگری از دماسنج، هرچندکه برای اندازه‌گیری‌های متداول آزمایشگاهی مناسب نیست، دماسنج گازی با حجم ثابت است، که به‌طور طرح‌وار در شکل ۱-۲ نمایش داده شده است. گاز در حباب C محبوس است و فشار حاصل از آنرا می‌توان با فشارسنج جیسوهای با لوله باز اندازه گرفت. با بالا رفتن دما، گاز منبسط می‌شود، و جیبوه را در لوله B به سمت پایین و در لوله A به سمت بالا می‌راند. لوله‌های A و B از طریق لوله لاستیکی D با منبع جیبوه R در ارتباطند. با بالا بردن R، می‌توان سطح جیبوه را در لوله B دوباره به نشانه مرجع E بازگرداند. به این ترتیب گاز در حجم ثابت نگه داشته می‌شود. دماسنج‌های گازی عمدتاً در ادارات استاندارد و در بعضی از آزمایشگاه‌های تحقیقاتی دانشگاهی به‌کار می‌روند. جنس، ساختار و ابعاد این دماسنج در آزمایشگاه‌های مختلف متفاوت‌اند و بستگی به نوع گاز و گستره دمای مورد نظر دارند.

فرض کنید X معرف مقدار یک ویژگی دماسنجی دلخواه مثل نیروی محرکه الکتریکی یک ترموکوپل، مقاومت R یک دماسنج مقاومتی، یا فشار P ی‌جرم ثابتی از گاز که در حجم ثابت نگه داشته می‌شود باشد، همچنین فرض کنید θ دمای تجربی دماسنج یا هر سیستم دیگری که با آن در تعادل گرمایی است باشد. نسبت دو دمای تجربی θ_1 و θ_2 ، که توسط دماسنج

خاصی تعیین می‌شود، برابر با نسبت مقادیر متناظر X آنها تعریف می‌شود:

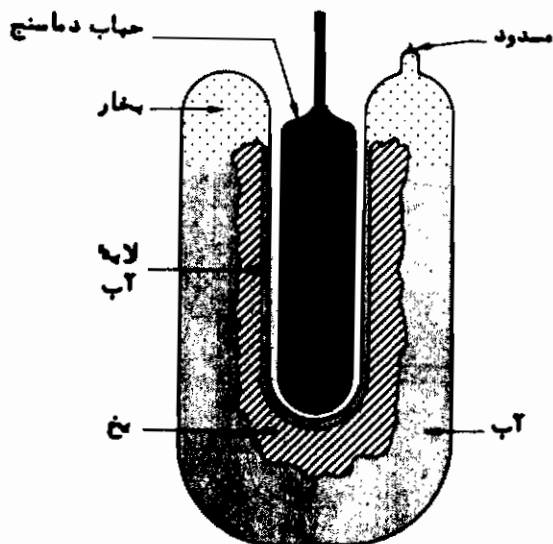
$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{X_2}{X_1}$$



شکل ۱-۲ دماسنج گازی با حجم ثابت

گام بعدی نسبت دادن یک مقدار عددی دلخواه به دمایی است که آنرا نقطه ثابت استاندارد می‌نامیم. طبق توافق بین‌المللی، این نقطه، نقطه سه‌گانه آب انتخاب شده است، دمایی که در آن یخ، آب مایع و بخار آب باهم در تعادل‌اند. در بخش ۸-۲ خواهیم دید که سه حالت هر ماده‌ای فقط در یک دما می‌توانند همزیستی کنند.

برای دستیابی به نقطه سه‌گانه، آب کاملاً خالص را که عمدتاً دارای ترکیب ایزوتوپی آب اقیانوس است، در ظرفی شبیه آنچه که به‌طور طرح‌وار در شکل ۱-۳ نشان داده شده است تقطیر می‌کنند. وقتی تمام هوای ظرف خارج شد، ظرف را می‌بندند. به کمک یک مخلوط سردکننده در حفره داخلی، لایه‌ای از یخ در پیرامون آن تشکیل می‌شود. حال اگر مخلوط سردکننده را خارج ساخته و دماسنجی جایگزین آن کنیم، لایه نازکی از یخ مجاور آن ذوب می‌شود. مادامی که فازهای جامد، مایع، و بخار باهم در تعادل باشند، سیستم در نقطه سه‌گانه است.



شکل ۱ - ۳ ظرف نقطه سه گانه با دماسنج داخل آن ، که لایه نازک از یخ مجاور را ذوب می کند .

حال اگر مقدار دلخواه θ_3 را به دمای نقطه سه گانه نسبت دهیم ، و فرض کنیم X_3 معرف مقدار متناظر ویژگی دماسنجی یک دماسنج باشد ، دمای تجربی θ ، وقتی که مقدار ویژگی دماسنجی X است ، عبارت است از

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{X}{X_3}$$

یا

$$\theta = \theta_3 \frac{X}{X_3} \quad (1-1)$$

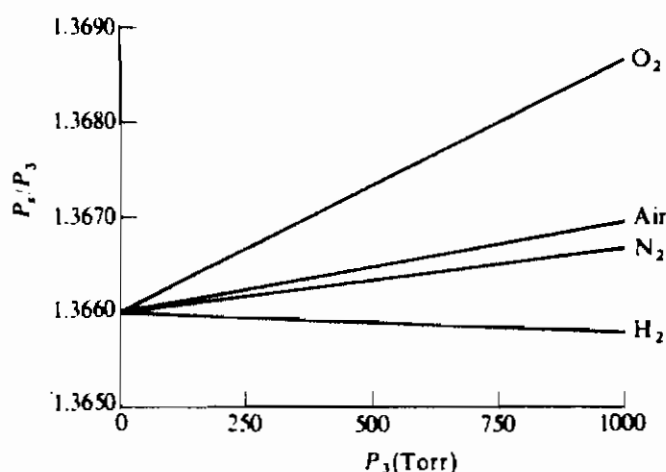
در جدول ۱-۱ ، مقادیر ویژگیهای دماسنجی هریک از چهار دماسنج مختلف در چند دما ، و نسبت ویژگی در هر دما به مقدار آن در نقطه سه گانه ، درج شده اند . دماسنج اول ، یک ترموکوپل مس - کنستانتان ، دماسنج دوم ، یک دماسنج مقاومتی پلاتین ، دماسنج سوم ، یک دماسنج هیدرژنی با حجم ثابت ، که در نقطه سه گانه با فشار ۶/۸۰ اتمسفر پر شده است ، و بالاخره دماسنج چهارم نیز یک دماسنج هیدرژنی با حجم ثابت است که با فشار کمتر ۱/۵۰ اتمسفر در نقطه سه گانه پر شده است . مقدار ویژگیهای دماسنجی در نقطه جوش متعارف (NBP) ازت ، نقطه جوش متعارف اکسیژن ، نقطه تصعید متعارف (NSP) دی اکسید کربن ، نقطه سه گانه آب ، نقطه جوش متعارف آب و نقطه ذوب متعارف قلع داده شده اند .

$\frac{P}{P_3}$	(H ₂ , ثابت V P, atm)	$\frac{P}{P_3}$	(H ₂ , V const) P, atm	$\frac{\bar{R}}{R_3}$	(Pt) R, ohms*	$\frac{\theta}{\theta_3}$	(مس-کنتان تان) θ_3 , mV	سیستم
۰/۲۹	۰/۲۹	۰/۲۷	۱/۸۲	۰/۲۰	۱/۹۶	۰/۱۲	۰/۷۳	N ₂ (NBP)
۰/۳۳	۰/۳۳	۰/۳۱	۲/۱۳	۰/۲۵	۲/۵۰	۰/۱۵	۰/۹۵	O ₂ (NBP)
۰/۷۲	۰/۷۲	۰/۷۱	۴/۸۰	۰/۶۸	۶/۶۵	۰/۵۶	۳/۵۲	CO ₂ (NSP)
۱/۰۰	$P_3=1/00$	۱/۰۰	$P_3=6/80$	۱/۰۰	$R_3=9/83$	۱/۰۰	$\theta_3=6/26$	H ₂ O (TP)
۱/۳۷	۱/۳۷	۱/۳۷	۹/۳۰	۱/۳۹	۱۳/۶۵	۱/۵۱	۱۰/۰۵	H ₂ O (NBP)
۱/۸۵	۱/۸۵	۱/۸۷	۱۲/۷۰	۱/۸۹	۱۸/۵۶	۲/۷۹	۱۷/۵۰	Sn (NMP)

می‌بینیم که مشکلی پیش می‌آید. نسبت ویژگی‌های دماسنجی، در هر دما، برای این چهار دماسنج متفاوت است، به طوری که برای یک مقدار معین θ_3 ، دمای تجربی θ برای هر چهار دماسنج مختلف است. با این همه، بین دو دماسنج هیدروژنی توافق بیشتری وجود دارد و به طور تجربی معلوم شده است که هر چه فشار P_3 در نقطه سه‌گانه کمتر باشد، دماسنج‌های گازی با حجم ثابت با گازهای متفاوت توافق بیشتر و بیشتری پیدا می‌کنند. این مطلب در شکل ۱-۴ که در آن منحنی‌های نسبت P_3/P_3 برای چهار دماسنج گازی با حجم ثابت مختلف به صورت تابعی از فشار P_3 رسم شده است، نمایش داده شده است. فشار P_3 مربوط به جوش متعارف (نقطه بخار) آب است. اندازه‌گیری‌های تجربی را البته نمی‌توان تا فشار صفر، P_3 ، انجام داد. ولی منحنی‌های برون‌یابی شده همگی محور عمودی را در نقطه مشترکی که در آن $P_3/P_3 = 1/3660$ است قطع می‌کنند. در هر دمای دیگری نیز منحنی‌های برون‌یابی شده در یک نقطه مشترک (دیگر) تلاقی می‌کنند به طوری که تمام دماسنج‌های گازی با حجم ثابت وقتی مقادیر قرائت‌های آنها تا فشار صفر P_3 ، برون‌یابی می‌شوند، با هم در توافق‌اند. بنابراین، دمای تجربی θ_p را به صورت زیر تعریف می‌کنیم.

$$\theta_p = \theta_3 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right) \quad (2-1)$$

که شاخص پائین γ دلالت بر اندازه‌گیری فشارها در حجم ثابت دارد. بنابراین، دماهایی که به این طریق تعریف می‌شوند مستقل از ویژگیهای نوع گاز به‌کار برده شده هستند، هرچند که به رفتار کلی گازها بستگی داشته و در نتیجه کاملاً "مستقل از ویژگیهای ماده خاصی نیستند". حال آنچه باقی می‌ماند، مسأله نسبت دادن یک مقدار عددی به دمای نقطه سه گانه است. قبل از سال ۱۳۳۳/۱۹۵۴ دماهای گازی برحسب دو نقطه ثابت تعریف می‌شدند: نقطه جوش متعارف آب خالص (نقطه بخار) و دمای تعادل یخ خالص و آب سیر شده از هوا در فشار یک اتمسفر (نقطه یخ). (دماهای نقطه سه گانه و نقطه یخ دقیقاً با هم یکسان نیستند زیرا فشار در نقطه سه گانه یک اتمسفر نیست، بلکه برابر فشار بخار آب $4/58$ Torr است و یخ با آب خالص در تعادل است نه با آب سیر شده از هوا. این مطلب را در بخش ۶-۷ بیشتر مورد بحث قرار خواهیم داد.)



شکل ۱-۴ قرائتهای یک دماسنج گازی با حجم ثابت برای دمای بخار در حال چگالش، وقتی که گازهای مختلفی در مقادیر مختلف P_3 به‌کار می‌روند.

اگر شاخصهای پائین s و i معرف نقطه بخار و نقطه یخ باشند، دماهای گازی θ_s و θ_i با معادلات زیر تعریف می‌شوند:

$$\frac{\theta_s}{\theta_i} = \left(\frac{P_s}{P_i} \right)_{V}, \quad \theta_s - \theta_i = 100 \text{ degrees.}$$

(البته نسبت فشار، مقدار حدی برون‌یابی شده تا فشار صفر است.) وقتی θ_i را از این معادلات به دست آوریم، داریم

$$\theta_i = \frac{100P_i}{P_s - P_i} = \frac{100}{(P_s/P_i) - 1} \quad (3-1)$$

بهترین مقدار تجربی به دست آمده برای نسبت P_s/P_i ، $1/3661$ بود . (این مقدار با مقدار حدی نسبت $P_s/P_3 = 1/3660$ در شکل ۱-۴ اندکی متفاوت است زیرا دمای نقطه سدگانه اندکی بیش از دمای نقطه یخ است) بنابراین ، از معادله (۱-۳) داریم ،

$$\theta_1 = \frac{100}{1.3661 - 1} = 273.15 \quad \text{درجه}$$

و از معادلات تعریفی برای θ_i و θ_s

$$\theta_s = 373.15 \quad \text{درجه}$$

تجربه نشان داده است که دمای نقطه سه گانه θ_3 به اندازه 0.01 درجه بیش از دمای نقطه یخ است ، بنابراین ، بهترین مقدار تجربی θ_3 برابر است با

$$\theta_3 = 273.16 \quad \text{درجه}$$

برای این که دماهای مبتنی بر یک نقطه ثابت منفرد ، نقطه سه گانه آب ، با مقادیر دماهای مبتنی بر دو نقطه ثابت ، نقطه یخ و نقطه بخار ، توافق داشته باشند ، به دمای نقطه سدگانه دقیقاً مقدار زیر نسبت داده می شود :

$$\theta_3 \equiv 273.16 \quad \text{درجه} \quad \text{"دقیقا"}$$

بنابراین

$$\theta_0 = 273.16 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right) \quad (4-1)$$

در بخش ۲-۵ نشان خواهیم داد که به پیروی از پیشنهادی که توسط لرد کلونین* ارائه شد ، نسبت دودما را می توان بر اساس قانون دوم ترمودینامیک طوری تعریف کرد که کاملاً مستقل از ویژگیهای هر ماده خاصی باشد . دماهایی که به این طریق تعریف می شوند ، دماهای مطلق یا ترمودینامیکی نامیده شده اند و با حرف T نمایش داده می شوند . بعداً نشان خواهیم داد که دماهای ترمودینامیکی با دماهای گازی پیش گفته برابرند ، چون تمام معادلات ترمودینامیکی به بهترین وجهی بر حسب دمای ترمودینامیکی بیان می شوند ، ما از این پس ، نماد

* William Thomson, Lord Kelvin ، فیزیکدان اسکاتلندی

T را، با علم به این که می توان آنرا به طور تجربی با دماسنج گازی اندازه گیری کرد، برای دما به کار می بریم.

برای سالهای متعددی چنین مرسوم بود که دمای ترمودینامیکی را به صورت فلان مقدار "درجه کلوین"، که اختصاراً "با درجه K یا °K نشان داده می شد بیان می کردند. کلمه "درجه" و نماد درجه اکنون حذف شده است. یکای دما اصطلاحاً "کلوین (K)" خوانده می شود، همان گونه که یکای انرژی را ژول* (J) می خوانند، و، مثلاً، می گویند دمای نقطه سه گانه ۲۷۳/۱۶ کلوین (۲۷۳/۱۶ K) است. به این ترتیب یکای دما نیز مانند یکای هر کمیت فیزیکی دیگر مورد نظر قرار می گیرد. بنابراین، با پذیرفتن این که موقتاً $T = \theta$ است، در نهایت می توانیم بنویسیم

$$T = 273.16 \text{ K} \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)_V \quad (5-1)$$

دمای سلسیوس[‡] t (که قبلاً "به دمای سانتیگراد معروف بود) با معادله زیر تعریف می شود:

$$t = T - T_i \quad (6-1)$$

که در آن T_i دمای ترمودینامیکی نقطه یخ، برابر با ۲۷۳/۱۵ K است. یکایی که برای بیان دمای سلسیوس به کار می رود، درجه سلیوس (°C) است، که با کلوین برابر است. بنابراین در نقطه یخ، که $T = T_i$ است، $t = 0^\circ\text{C}$ ، و در نقطه سه گانه آب که $T = 273.16 \text{ K}$ است $t = 100^\circ\text{C}$ ، و در نقطه بخار، $t = 100^\circ\text{C}$ است. اختلاف دما برحسب کلوین بیان می شود، این اختلاف را می توان برحسب درجه سلسیوس (درجه C) نیز بیان کرد.

مقیاس های رانکین و فارنهایت، که در اندازه گیریهای مهندسی در ایالات متحده متداولند، با رابطه ای نظیر رابطه بین مقیاس های کلوین و سلسیوس بهم مربوط اند. این مقیاسها را در ابتدا برحسب دو نقطه ثابت تعریف کردند، و اختلاف بین دماهای نقطه بخار و نقطه یخ را به جای ۱۰۰ درجه، ۱۸۰ درجه اختیار کردند. اکنون این مقیاسها برحسب مقیاس کلوین مطابق رابطه زیر تعریف می شوند:

$$1 \text{ R} = \frac{5}{9} \text{ K} \quad (\text{دقیقا}) \quad (7-1)$$

* James P. Joule، فیزیکدان بریتانیایی (۱۸۱۸/۱۱۹۷-۱۸۸۹/۱۲۶۸)

‡ Anders Celsius، منجم سوئدی (۱۷۰۱/۱۰۸۰-۱۷۴۴/۱۱۲۳)

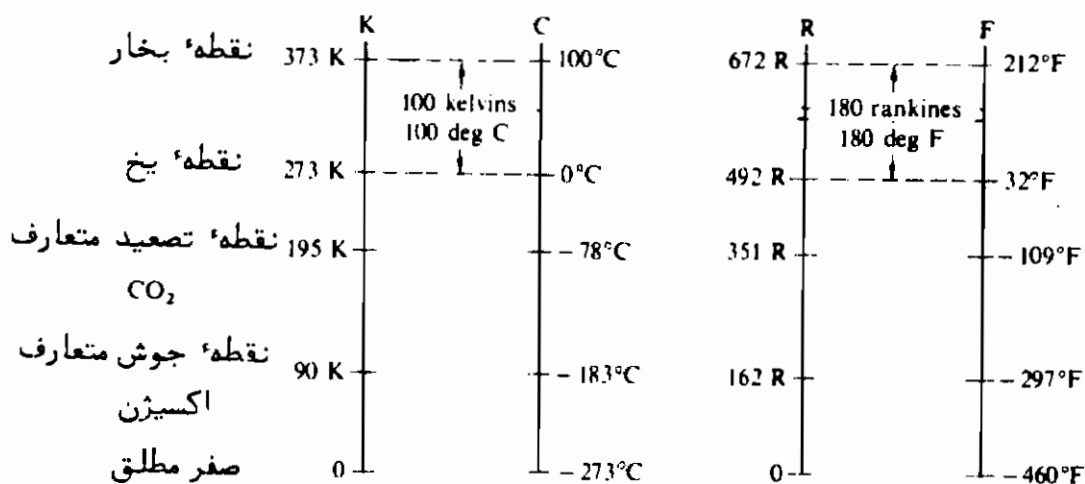
بنابراین، دمای ترمودینامیکی نقطه یخ برابر است با

$$T_i = \frac{9}{5} \frac{R}{K} \times 273.15 \text{ K} = 491.67 \text{ R}$$

دمای فارنهایت t توسط معادله زیر تعریف می‌شود.

$$t = T - 459.67 \text{ R} \quad (۸-۱)$$

که در آن T دمای ترمودینامیکی برحسب رانکین است. یکی دمای فارنهایت، درجه فارنهایت ($^{\circ}\text{F}$) است، که برابر با رانکین است. بنابراین، در نقطه یخ، که $T = T_i = 491.67/32$ است و در نقطه بخار $t = 212/50^{\circ}\text{F}$ است. اختلاف دما برحسب رانکین بیان می‌شود؛ می‌توان آن را برحسب درجه فارنهایت (درجه F) نیز بیان کرد. این مقیاسها را دیگر در اندازه‌گیریهای علمی به‌کار نمی‌برند. در شکل ۱-۵، چند دمای کلوین، سلسیوس رانکین⁺، و فارنهایت^x را باهم مقایسه کرده‌ایم.



شکل ۱-۵ مقایسه دماهای کلوین، سلسیوس، رانکین و فارنهایت. دماها به‌سزادیکترین درجه گرد شده‌اند.

۱-۷ مقیاس بین‌المللی دمای تجربی

برای غلبه بر مشکلات عملی تعیین مستقیم دمای ترمودینامیکی توسط دماسنجی گازی و

+ William J. M. Rankine، مهندس اسکاتلندی (۱۸۲۰/۱۱۹۹-۱۸۷۲/۱۲۵۱)

x Gabriel D. Fahrenheit، فیزیکدان آلمانی (۱۶۸۶/۱۰۶۵-۱۷۳۶/۱۱۱۵)

برای یکی ساختن مقیاسهای دمای موجود در بین ملتها، یک مقیاس دمای بین‌المللی توسط هفتمین کنفرانس عمومی اوزان و مقادیر در سال ۱۹۲۷/۱۳۰۶ پذیرفته شد. هدف این کنفرانس ایجاد یک مقیاس عملی دما بود که به آسانی و با دقت تجدیدپذیر باشد و تا سرحد امکان دماهای ترمودینامیکی را به دست دهد. مقیاس بین‌المللی دما در سالهای ۱۹۴۸/۱۳۲۷، ۱۹۶۰/۱۳۳۹ و بالاخره در ۱۹۶۸/۱۳۴۷ مورد تجدید نظر قرار گرفت. در حال حاضر این مقیاس بدنام مقیاس بین‌المللی دمای تجربی ۱۹۶۸ (۶۸-IPTS) معروف است.

دمای بین‌المللی تجربی کلون را با نماد T_{68} و دمای بین‌المللی تجربی سلسیوس را

با نماد t_{68} نشان می‌دهند. رابطه بین T_{68} و t_{68} عبارت است از

$$t_{68} = T_{68} - 273.15 \text{ K}$$

یکاهای T_{68} و t_{68} نظیر مورد دمای ترمودینامیکی T و دمای سلسیوس t ، درجه کلون (K) و درجه سلسیوس ($^{\circ}\text{C}$) است.

۶۸-IPTS مبتنی بر مقادیر نسبت داده شده به دماهای تعدادی حالت‌های تعادل تجدیدپذیر (نقاط ثابت) و بروسایل استاندارد است که در آن دماها مدرج شده‌اند. در محدوده دقت‌های تجربی، دماهای نسبت داده شده به نقاط ثابت، با بهترین مقادیر تجربی دماهای ترمودینامیکی نقاط ثابت در سال ۱۹۶۸ برابری دارند. درون یا بی‌بین دماهای نقاط ثابت، توسط فرمولهایی که برای برقراری رابطه بین مقادیر حاصل از وسایل استاندارد و مقادیر بین‌المللی دمای تجربی به کار می‌روند تامین می‌شود. بعضی از این حالت‌های تعادل، و مقادیر بین‌المللی دماهای تجربی که به آنها نسبت داده می‌شود، در جدول ۱-۲ درج گردیده‌اند.

وسيله استاندارد که از $13/81 \text{ K}$ تا $630/74^{\circ}\text{C}$ به کار می‌رود یک دماسنج مقاومتی پلاتین است. برای محاسبه دمای بین‌المللی تجربی از مقادیر اندازه‌گیری شده، مقاومت دماسنج در گستره دماهای واقع در این بازه، فرمولهای خاصی به کار می‌روند؛ مقادیر ثابت در این فرمولها با اندازه‌گیری مقاومت در نقاط ثابت خاصی بین نقطه سه‌گانه هیدروژن و نقطه انجماد روی تعیین می‌شوند.

در گستره از $630/74^{\circ}\text{C}$ تا $1064/63^{\circ}\text{C}$ ، وسیله استاندارد عبارت از یک ترموکوپل پلاتین و آلیاژی از پلاتین و ۱۰٪ رودیوم است. این ترموکوپل را با اندازه‌گیری نیروی محرکه الکتریکی آن در دمای $630/74^{\circ}\text{C}$ ، که توسط یک دماسنج مقاومتی پلاتین تعیین می‌شود، و در نقاط انجماد متعارف نقره و طلا مدرج می‌کنند.

در دماهای بالاتر از نقطه انجماد طلا، ($1337/58 \text{ K}$ یا $1064/43^{\circ}\text{C}$) دمای

بین‌المللی تجربی را با اندازه‌گیری چگالی طیفی تابش یک جسم سیاه و محاسبه دما از قانون تابش پلانک* به دست می‌آورند. (ر. ک. بخش ۲-۱۳). نقطه انجماد طلا، 273.15 K ، همراه با بهترین مقدار تجربی ثابت c_2 در قانون تابشی پلانک، که توسط رابطه

$$c_2 = 0.014388 \text{ m K}$$

داده می‌شود، به عنوان یک دمای مرجع به کار می‌رود.

جدول ۱-۲ دماهای نسبت داده شده به چند نقطه ثابت که برای تعریف مقیاس بین‌المللی دمای تجربی ۱۹۶۸ (۶۸- IPTS) به کار می‌روند.

$t_{68} (^{\circ}\text{C})$	$T_{68} (\text{K})$	نقطه ثابت
-۲۵۹/۳۴	۱۳/۸۱	نقطه سه‌گانه هیدروژن
-۲۴۶/۰۴۸	۲۷/۱۰۲	نقطه جوش نئون
-۲۱۸/۷۸۹	۵۴/۳۶۱	نقطه سه‌گانه اکسیژن
۰/۰۱	۲۷۳/۱۶	نقطه سه‌گانه آب
۱۰۰	۳۷۳/۱۵	نقطه جوش آب
۴۱۹/۵۸	۶۹۲/۷۳	نقطه انجماد روی
۹۶۱/۹۳	۱۲۳۵/۰۸	نقطه انجماد نقره
۱۰۶۴/۴۳	۱۳۳۷/۵۸	نقطه انجماد طلا

برای شرح کاملی از روشهای تعیین دماهای ۶۸- IPTS به مقاله مندرج در پانویس مراجعه کنید ++.

در پائین‌تراز دمای 273.15 K دمای ۶۸- IPTS تعریف نمی‌شود. مشروح روشهای تجربی در این‌گستره را می‌توان در کتاب "حرارت و ترمودینامیک" چاپ پنجم تألیف زمانسکی** پیدا کرد.

۱-۸ تبادل ترمودینامیکی

وقتی یک سیستم دلخواه را منزوی کرده و به حال خود رها کنیم، معمولاً ویژگیهای آن

* Max K. E. L. Planck، فیزیکدان آلمانی (۱۸۵۸-۱۳۲۶/۱۹۴۷-۱۳۲۶)

† *Metrologia*, Vol. 5, No. 2 (April 1969)

** چاپ ششم این کتاب نیز به بازار آمده و به زبان فارسی هم ترجمه شده است.

با زمان تغییر می‌کنند. اگر در ابتدا اختلاف دمایی بین اجزاء سیستم وجود داشته باشد، بعد از یک مدت زمان به حد کافی طولانی، دما در تمام نقاط سیستم یکسان شده و سیستم به حالت تعادل گرمایی می‌رسد.

اگر تغییراتی در فشار یا تنش کشسان در داخل سیستم وجود داشته باشد، ممکن است قسمتهایی از سیستم حرکت کرده، یا منقبض و منبسط شوند. بالاخره این حرکتها، انبساطها یا انقباضها متوقف می‌شوند، و وقتی چنین حالتی پیش می‌آید می‌گوییم سیستم در تعادل مکانیکی است. این مطلب لزوماً به این معنی نیست که فشار در تمام نقاط سیستم یکسان است. یک ستون عمودی از شاره‌ای را در میدان گرانشی زمین در نظر بگیرید. فشار در شاره با افزایش ارتفاع کاهش می‌یابد، ولی هر عنصری از شاره، تحت تأثیر وزن خود و یک نیروی روبه‌بالا و مساوی با آن که ناشی از اختلاف فشار سطح‌های بالایی و پائینی آن عنصر است، در تعادل مکانیکی است.

بالاخره، فرض کنید که یک سیستم شامل موادی است که می‌توانند به‌طور شیمیایی واکنش انجام دهند. بعد از گذشت یک زمان به حد کافی طولانی، تمام واکنش‌های شیمیایی ممکن رخ می‌دهند و در این صورت اصطلاحاً "گفته می‌شود که سیستم در تعادل شیمیایی است". سیستمی که در تعادل گرمایی، مکانیکی، و شیمیایی است اصطلاحاً "گفته می‌شود که در تعادل ترمودینامیکی است". ما در بیشتر موارد، سیستم‌هایی را در نظر می‌گیریم که در تعادل ترمودینامیکی بوده، یا در آنها انحراف از تعادل ترمودینامیکی فوق‌العاده ناچیز است. منظور از "حالت" یک سیستم یک حالت تعادل است، مگر این‌که خلاف آن قید شود. در این بحث فرض می‌شود که سیستم به‌اجزایی تقسیم نشده است که، مثلاً "فشار ممکن است در اجزاء مختلف آن متفاوت باشد، ولو اینکه فشار در هر جزء به مقدار ثابتی نزدیک شود.

۱-۹ فرایندها

وقتی ویژگیهای یک سیستم تغییر می‌کنند، حالت سیستم تغییر کرده و اصطلاحاً "گفته می‌شود که سیستم دستخوش یک فرایند شده است". اگر فرایند به‌گونه‌ای انجام گیرد که در هر لحظه سیستم فقط به مقدار بینهایت کوچکی از یک حالت تعادل دور باشد، فرایند را ایستاوار (یعنی، تقریباً "ایستا") می‌نامند. بنابراین، یک فرایند ایستاوار را با تقریب خوبی می‌توان یک رشته از حالت‌های تعادل پشت سرهم در نظر گرفت. چنانچه انحراف قابل - ملاحظه‌ای از حالت تعادل وجود داشته باشد، فرایند نا ایستاوار است.

گازی را در داخل استوانه‌ای که مجهز به یک پیستون متحرک است در نظر بگیرید فرض

کنید دیواره‌های استوانه و پیستون بی‌دررو هستند، و هرگونه تأثیر میدان گرانشی زمین را نیز نادیده بگیرید. هنگامی که پیستون در حال سکون است گاز نهایتاً به حالت تعادلی می‌رسد که در آن دما، فشار، و چگالی سیستم در تمام نقاط یکسانند. سپس، اگر پیستون به‌طور ناگهانی به پایین رانده شود، فشار، دما، و چگالی مربوط به سمت بلافاصله زیر پیستون به میزان قابل ملاحظه‌ای از مقادیر تعادلی‌شان بیشتر شده، و فرایند ایستوار نخواهد بود. برای اینکه گاز را به‌طور ایستوار متراکم کنیم، باید پیستون را خیلی به آهستگی به طرف پایین برانیم تا فرایندهای انتشار موج، میرایش حاصل از چسبندگی، و رسانش گرمایی بتوانند در هر لحظه حالتی را پیش آورند که ازوماً هم تعادل مکانیکی باشد و هم تعادل گرمایی.

فرض کنید بخواهیم دمای یک سیستم را از یک مقدار آغازی T_1 به یک مقدار پایانی T_2 برسانیم. دما را می‌توان با محصور کردن سیستم در داخل یک مرز گرم‌ابری و نگهداری محیط‌های اطراف آن در دمای T_2 افزایش داد. با این‌همه، این فرایند ایستوار نخواهد بود، زیرا دمای سیستم در مجاورت مرز سریعتر از قسمت‌های داخلی آن افزایش پیدا می‌کند و سیستم از یک رشته حالت‌های تعادل پشت سرهم نمی‌گذرد. برای این‌که دما را به‌طور ایستوار افزایش دهیم، باید از وقتی که محیط‌های اطراف آن در دمای T_1 هستند شروع کنیم و سپس خیلی به آهستگی این دما را افزایش دهیم به طوری که در تمام لحظه‌ها دمای آن فقط به مقدار بینهایت کوچکی از دمای سیستم بیشتر باشد.

تمام فرایندهای واقعی ناایستوار هستند زیرا وقوع آنها با اختلافات فشار، دما، و غیره قابل ملاحظه‌ای در بین اجزاء سیستم همراه است. با این‌همه، مفهوم فرایند ایستوار در ترمودینامیک مفهوم مفید و مهمی است.

بسیاری از فرایندها را با توجه به این واقعیت که یک ویژگی سیستم در خلال فرایند ثابت می‌ماند، مشخص می‌کنند. فرایندی که در آن حجم سیستم ثابت است، هم حجم خوانده می‌شود. اگر فشار ثابت باشد فرایند را همفشار می‌خوانند. فرایندی که در آن دما ثابت است هم دما نام دارد.

فرایندی که در یک سیستم محصور به یک مرز بی‌دررو انجام می‌شود فرایند بی‌دررو خوانده می‌شود. همان‌طور که قبلاً بیان شد، چنین سیستمی را می‌توان به صورت سیستمی که جریان گرمایی از مرز آن عبور نمی‌کند نیز توصیف کرد. بسیاری از فرایندهای حقیقی، نظیر یک ضربه پیستون یک ماشین درونسوز، با تقریب خوبی بی‌درروند زیرا فرایند در چنان مدت کوتاهی انجام می‌گیرد که جریان گرما به داخل یا به خارج سیستم، فوق‌العاده ناچیز است. یک فرایند را می‌توان با تنظیم دمای محیط‌های اطراف آن در حین انجام فرایند، به گونه‌ای که این دما همواره با دمای سیستم برابر باشد، به صورت بی‌دررو در آورد.

یک فرایند برگشت پذیر را می توان به صورت فرایندی تعریف کرد که "جهت" آن را بتوان با یک تغییر بینهایت کوچک در یک ویژگی سیستم، وارونه کرد. بنابراین اگر دمای یک سیستم محصور در یک مرز گرما بر، همواره به مقدار اندکی از دمای محیطهای اطراف آن کمتر باشد، یک جریان گرما از محیطهای اطراف به داخل سیستم وجود خواهد داشت، در صورتی که اگر دمای سیستم به مقدار اندکی بیشتر از دمای محیطهای اطراف آن باشد، یک جریان گرما در جهت مخالف برقرار خواهد بود. بنابراین چنین فرایندی هم برگشت پذیر است و هم ایستاوار. اگر اختلاف دمای قابل ملاحظه ای بین سیستم و محیطهای اطراف آن وجود داشته باشد، جریان گرما را نمی توان با یک تغییر بینهایت کوچک در دمای سیستم وارونه کرد، و فرایند برگشت ناپذیر و در عین حال *ناایستاوار* است. با اینهمه، فرض کنید که مرز سیستم تقریباً، ولی نه به طور کامل، بی دررو باشد به طوری که جریان گرما حتی با وجود یک اختلاف دمای قابل ملاحظه هم خیلی ناچیز باشد. در این صورت سیستم در تمام اوقات با تقریب خوبی در تعادل گرمایی بوده و فرایند اگرچه برگشت پذیر نیست ولی ایستاوار است. تراکم یا انبساط کند یک گاز در داخل استوانه ای که مجهز به یک پیستون است، ایستاوار است، ولی اگر یک نیروی اصطکاک لغزشی f در موقع حرکت پیستون بین استوانه و پیستون وجود داشته باشد، فرایند برگشت پذیر نیست. نیروی وارد بر پیستون توسط گاز، وقتی گاز در حال انبساط است، به مقدار $2f$ با وقتی که گاز در حال تراکم است اختلاف دارد. بنابراین جهت حرکت پیستون را فقط با یک تغییر قابل ملاحظه در فشار گاز می توان وارونه کرد. تمام فرایندهای برگشت پذیر لزوماً ایستاوار اند، ولی فرایندهای ایستاوار لزوماً برگشت پذیر نیستند. کلمات برگشت پذیر و برگشت ناپذیر دارای مفهوم عمیقتری نیز هستند که فقط پس از بحث قانون دوم ترمودینامیک می توان از آنها صحبت به میان آورد.

مسائل

- ۱-۱ بیان کنید که آیا استدلال ترمودینامیک کلاسیک را به تنهایی می توان برای تعیین (الف) سرعت میانگین مولکولهای یک گاز (ب) رابطه ی بین وابستگی گرمای ویژه یک جامد به فشار و وابستگی حجم آن به دما، (ج) اندازه گشتاور مغناطیسی یک گاز، (د) رابطه ی بین فشار و دمای تابش الکترو مغناطیسی در یک کاوک، (ه) اندازه گرمای ویژه یک جامد، به کار برد یا خیر؟ جوابهایتان را به طور خلاصه توجیه کنید.
- ۱-۲ کدامیک از کمیت های زیر فزونور و کدامیک نافزونور اند؟ (الف) گشتاور مغناطیسی

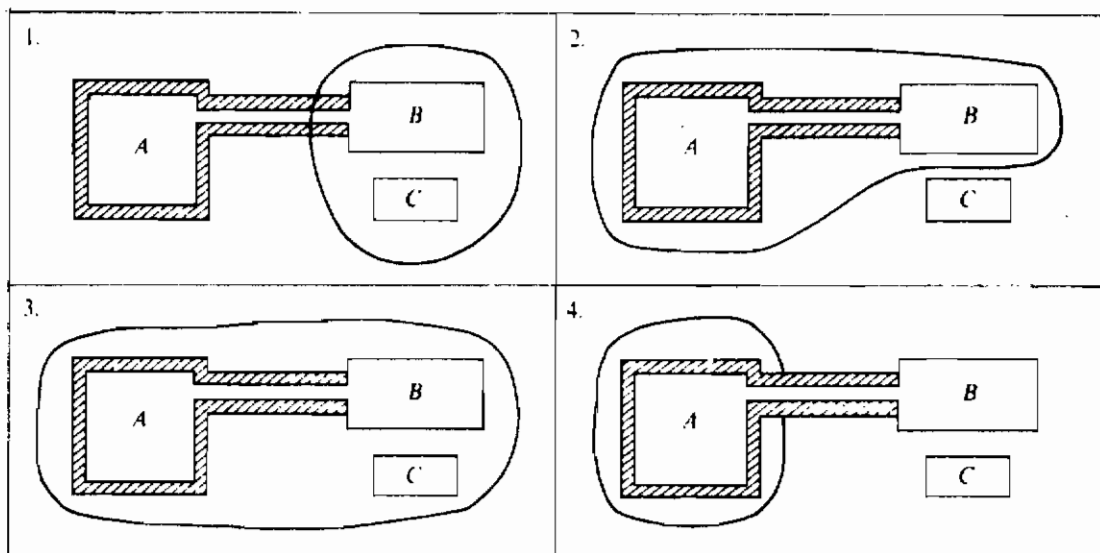
یک گاز، (ب) میدان الکتریکی E در یک جامد، (ج) طول یک سیم، (د) کشش سطحی یک فیلم روغن.

۳-۱ چگالی آب در یگای cgs عبارت است از 1 g cm^{-3} . حساب کنید (الف) چگالی را در یگای MKS، (ب) حجم ویژه را برحسب $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ، (ج) حجم ویژه مولی را در MKS، (د) همین محاسبات را برای هوا به چگالی 129 g cm^{-3} انجام دهید. وزن مولکولی متوسط هوا ۲۹ است، یعنی جرم یک کیلو مول هوا ۲۹ kg است.

۴-۱ فشاری را که شما موقع ایستادن بر کف اطاق بر آن وارد می کنید تخمین بزنید. جواب را بر حسب اتمسفر و تر بیان کنید.

یک اتمسفر استاندارد عبارت است از فشار حاصل از ستونی از جیوه به ارتفاع دقیقاً

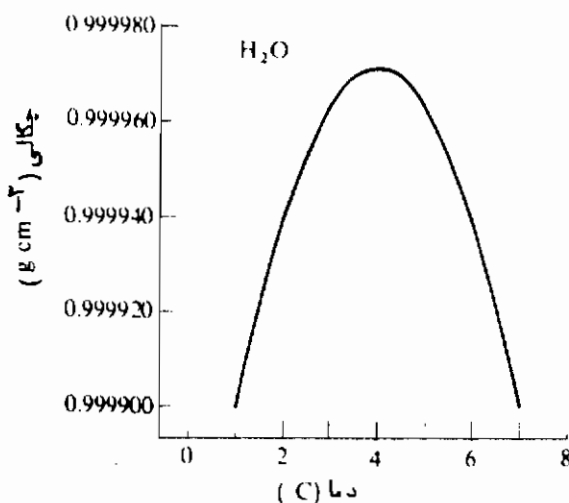
76 cm ، در دمای 0°C ، و در نقطه‌ای که $g = 980/665 \text{ cm}$ است. (الف) چرا باید در این تعریف دما و شتاب گرانشی مشخص شوند؟ (ب) فشار ستونی از جیوه با چگالی $13/6 \text{ g cm}^{-3}$ و ارتفاع 76 cm را در نقطه‌ای که $g = 980 \text{ cm s}^{-2}$ است برحسب N m^{-2} حساب کنید.



شکل ۱-۶

۱-۶ دو ظرف محتوی گاز توسط یک لوله‌ی طویل، نازک، و از نظر گرمایی عایق پوش شده، بهم متصل شده‌اند. ظرف A توسط یک برز بی‌دررو احاطه شده است، ولی دمای ظرف B را می‌توان با تماس دادن آن با جسم سوم C ، در یک دمای متفاوت، تغییر داد. در شکل ۱-۶، این سیستمها با مرزهای گوناگونی نشان داده شده‌اند. کدام شکل، (الف) یک سیستم باز محصور به یک مرز بی‌دررو، (ب) یک سیستم باز محصور به یک مرز گرما بر، (ج) یک سیستم بسته، محصور به یک مرز گرما بر، (د) یک سیستم بسته، محصور به یک مرز بی‌دررو را نشان

می دهد؟



شکل ۷-۱

۷-۱ برای تعیین این که آیا دو سیستم جدا از هم در تعادل گرمایی هستند یا نه، از یک ترموسکوپ آبی استفاده می‌کنیم. پارامتر دماسنجی چگالی آب است، که در شکل ۷-۱ نشان داده شده است. فرض کنید که وقتی ترموسکوپ را به داخل هریک از سیستمها فرو می‌بریم، آب تا یک ارتفاع، مربوط به چگالی $g\ cm^{-3}$ ۰/۹۹۹۹۴۵، بالا رود. (الف) آیا سیستمها لزوماً در تعادل گرمایی‌اند؟ (ب) اگر سیستمها با هم در تماس گرمایی قرار گیرند، آیا ارتفاع آب در ترموسکوپ تغییر می‌کند؟ (ج) چنانچه در قسمت (ب) تغییری دیده شود، آیا ارتفاع افزایش پیدا می‌کند یا کاهش؟

۸-۱ با به‌کاربردن داده‌های جدول ۱-۱، دمای تجربی نقطهٔ تسعید متعارف CO_2 را که با ترموکوپیل، دماسنج پلاتینی، دماسنج هیدرژنی در فشار بالا و دماسنج هیدرژنی در فشار پایین، اندازه‌گیری می‌شود، پیدا کنید.

۹-۱ طول ستون جیوه در یک دماسنج جیوه‌ای وقتی که در تماس با آبی که در نقطهٔ سه‌گانه‌اش قرار دارد، باشد cm ۵/۰۰ است. طول ستون جیوه را به‌عنوان ویژگی دماسنجی X و دمای تجربی تعیین شده توسط این دماسنج را θ در نظر بگیرید. (الف) دمای تجربی را، وقتی طول ستون جیوه cm ۶/۰۰ است، مجاسبه کنید. (ب) طول ستون جیوه را در نقطهٔ بخار حساب کنید. (ج) اگر X را بتوان با دقت cm ۰/۰۱ اندازه‌گیری کرد، آیا می‌توان این دماسنج را برای تمیز دادن نقطهٔ یخ از نقطهٔ سه‌گانه به‌کار برد؟

۱۰-۱ دمای t^* با معادلهٔ زیر تعریف می‌شود:

$$t^* = a\theta^2 + b$$

که در آن a و b مقادیر ثابت، و θ دمای تجربی است که توسط دماسنج جیوه‌ای مسأله قبل تعیین شده است. (الف) اگر در نقطه یخ، $t^* = 0$ و در نقطه بخار، $t^* = 100$ باشد، مقادیر a و b را به دست آورید. (ب) مقدار t^* را وقتی طول ستون جیوه $X = 7/50$ cm است حساب کنید. (ج) طول ستون جیوه را وقتی $t^* = 50$ است به دست آورید. (د) t^* را بر حسب X رسم کنید.

۱-۱۱ فرض کنید به دمای نقطه بخار مقدار عددی ۱۰۰ را نسبت دهیم، و همچنین نسبت دو دما را به صورت حد خارج قسمت فشارهای متناظر یک گاز با حجم ثابت، وقتی $P_3 \rightarrow 0$ ، تعریف کنیم. پیدا کنید (الف) بهترین مقدار تجربی دمای نقطه یخ را در این مقیاس، و (ب) فاصله دمایی بین نقطه یخ و نقطه بخار را.

۱-۱۲ فرض کنید که به دمای نقطه یخ دقیقاً مقدار عددی ۴۹۲ را نسبت دهیم و نسبت دو دما را به صورت حد خارج قسمت فشارهای متناظر یک گاز با حجم ثابت، وقتی $P_3 \rightarrow 0$ ، تعریف کنیم. پیدا کنید (الف) بهترین مقدار تجربی دمای نقطه بخار را در این مقیاس، و (ب) فاصله دمایی بین نقطه یخ و نقطه بخار را

۱-۱۳ فشار یک گاز کامل، در حجم ثابت، با معادله زیر داده می‌شود:

$$P = AT$$

که در آن T دمای ترمودینامیکی و A یک مقدار ثابت است. فرض کنید دمای T^* به شکل زیر تعریف شود

$$T^* = B \ln CT$$

که در آن، B و C ثابت‌اند. فشار P در نقطه سه‌گانه آب برابر $1/5$ اتمسفر است. دمای T^* در نقطه سه‌گانه برابر صفر و در نقطه بخار برابر ۱۰۰ است. (الف) مقادیر A ، B و C را پیدا کنید. (ب) مقدار T^* را وقتی $P = 0/15$ atm است پیدا کنید. (ج) مقدار P را وقتی T^* مساوی ۵۰ است پیدا کنید. (د) مقدار T^* در صفر مطلق چقدر است؟ (ه) منحنی T^* را بر حسب دمای سلسیوس t در گستره $200^\circ\text{C} < t < 200^\circ\text{C}$ رسم کنید.

۱-۱۴ وقتی یک پیوندگاه ترموکوپلی را در نقطه یخ نگه داشته، و پیوندگاه دیگر را در دمای سلسیوس t نگه داریم، نیروی محرکه \mathcal{E} ی ترموکوپل توسط یک تابع درجه دوم از t داده می‌شود:

$$\mathcal{E} = \alpha t + \beta t^2$$

چنانچه \mathcal{E} بر حسب میلی‌ولت باشد، مقادیر عددی α و β برای یک ترموکوپل معین عبارتند از

$$\alpha = .50, \quad \beta = -1 \times 10^{-3}$$

(الف) نیروی محرکه الکتریکی را وقتی $t = -100^\circ\text{C}$ ، 1200°C ، 400°C و 500°C است محاسبه کرده و یک منحنی ϵ برحسب t را رسم کنید. (ب) فرض کنید نیروی محرکه به عنوان ویژگی دماسنجی اختیار شده و مقیاس دمای t^* با معادله خطی زیر تعریف شود

$$t^* = a\epsilon + b$$

همچنین فرض کنید در نقطه یخ $t^* = 0$ ، و در نقطه بخار $t^* = 100$ باشد. مقادیر عددی a و b را پیدا کرده، منحنی ϵ را برحسب t^* رسم کنید. (ج) مقادیر t^* را وقتی 500°C ، 400°C ، 200°C ، 100°C است پیدا کرده، t^* را برحسب t در این گستره رسم کنید. (د) آیا مقیاس t^* یک مقیاس سلسیوس است؟ در مقایسه با مقیاس IPTS، آیا این مقیاس محاسن یا معایبی دارد؟

۱-۱۵ دمای ترمودینامیکی نقطه جوش متعارف ازت برابر $373/15\text{ K}$ است. مقدار متناظر را در مقیاسهای (الف) سلسیوس، (ب) رانکین، (ج) فارنهایت حساب کنید.

۱-۱۶ دمای ترمودینامیکی نقطه سه گانه ازت برابر $273/15\text{ K}$ است. با به کار بردن داده های مسأله قبل، اختلاف دمای نقطه جوش و نقطه سه گانه ازت در مقیاسهای (الف) کلوین، (ب) سلسیوس، (ج) رانکین و (د) فارنهایت چقدر است؟ در هر جواب، یکای مناسب را به کار ببرید.

۱-۱۷ مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن را منزوی ساخته و می گذاریم تا به حالتی با دما و فشار ثابت برسد. مخلوط را با جرقه ای که انرژی ناچیزی دارد منفجر کرده و مجدداً می گذاریم تا به حالتی با دما و فشار ثابت برسد. (الف) آیا حالت آغاز یک حالت تعادل است؟ توضیح دهید.

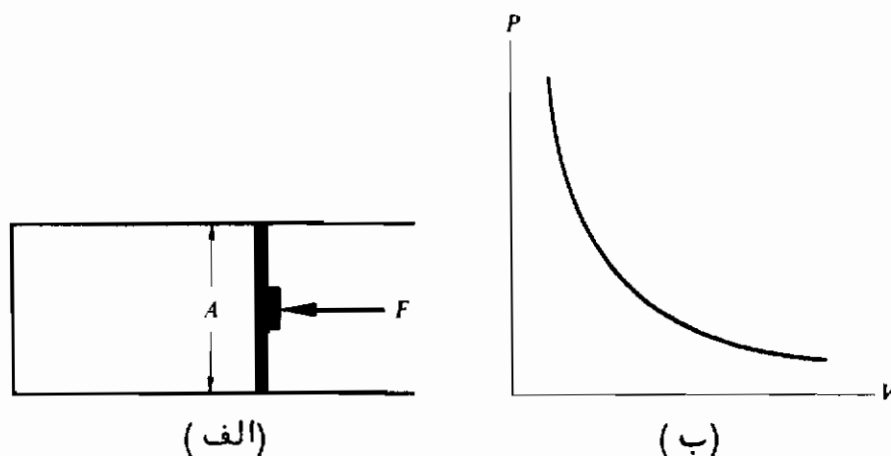
۱-۱۸ (الف) توضیح دهید که چگونه سیستمی متشکل از دو گاز می تواند در تعادل مکانیکی باشد ولی در تعادل گرمایی یا شیمیایی نباشد؟ (ب) توضیح دهید که چگونه سیستمی متشکل از دو گاز می تواند در تعادل گرمایی باشد ولی در تعادل مکانیکی یا شیمیایی نباشد؟ (ج) توضیح دهید که چگونه سیستمی متشکل از دو گاز می تواند در تعادل گرمایی و مکانیکی باشد ولی در تعادل شیمیایی نباشد؟

۱-۱۹ با رسم خطوطی بر روی یک نمودار $T - V$ فرایندهای زیر را که هر یک از نقطه اولیه T_0 و V_0 مشترکی شروع می شوند مشخص کرده و علامت گذاری کنید: (الف) یک انبساط همدم، (ب) یک تراکم همدم، (ج) یک افزایش دمای هم حجم

۱-۲۰ مثالی از (الف) یک فرایند هم حجم برگشت پذیر، (ب) یک فرایند ایستاوار بی دررویی

همفشار، (ج) یک فرایند همدمای برگشتناپذیر، ذکر کنید. دقت کنید که در هر مورد سیستم را مشخص کنید.

۱-۲۱ با به کار بردن اصطلاحاتی نظیر مسأله قبل، فرایندهای زیر را مشخص کنید: (الف) دمای گازی که در استوانه‌ای مجهز به یک پیستون بدون اصطکاک محبوس است، در فشار ثابت به آرامی افزایش می‌یابد. (ب) گازی که در استوانه‌ای مجهز به یک پیستون محبوس است، در دمای ثابت به آرامی منبسط می‌شود. یک نیروی اصطکاک بین دیواره استوانه و پیستون موجود است. (ج) گازی که در استوانه‌ای مجهز به یک پیستون بدون اصطکاک به سرعت فشرده می‌شود. (د) یک قطعه فلز داغ به داخل آب سرد پرتاب می‌شود. (فرض کنید سیستم فلزی است که نه منقبض می‌شود و نه منبسط) (ه) یک آونگ با آویزگاه بدون اصطکاک که به چپ و راست نوسان می‌کند. (ه) گلوله‌ای که در یک هدف متوقف می‌شود.



شکل ۸-۱

۱-۲۲ گازی در داخل استوانه‌ای مجهز به یک پیستون به مساحت A ، نظیر شکل ۸-۱ (الف) محبوس است. رابطه بین فشار و حجم گاز، در یک دمای ثابت T ، در شکل ۸-۱ (ب) نشان داده شده است. در شکل مشابهی منحنی‌های نسبت نیروی خارجی F به مساحت A ، F/A را به صورت تابعی از V ، وقتی که گاز در دمای T (الف) به آرامی فشرده می‌شود، (ب) به آرامی منبسط می‌شود، رسم کنید. بین پیستون و استوانه یک نیروی اصطکاک لغزشی f موجود است.

۲

معادلات حالت

- ۱-۲ معادلات حالت
- ۲-۲ معادله حالت یک گاز کامل
- ۳-۲ سطح $P-v-T$ برای یک گاز کامل
- ۴-۲ معادلات حالت گازهای حقیقی
- ۵-۲ سطوح $P-v-T$ برای مواد حقیقی
- ۶-۲ معادلات حالت سیستمهای غیر $P-v-T$
- ۷-۲ مشتقات جزئی . انبساط پذیری و تراکم پذیری
- ۸-۲ ثابتهای بحرانی یک گاز وان در والز
- ۹-۲ روابط بین مشتقات جزئی
- ۱۰-۲ دیفرانسیلهای کامل

۲-۱ معادلات حالت

تجربه نشان داده است که فقط به تعداد کمینه‌ای از ویژگیهای یک ماده خالص می‌توان مقادیر اختیاری نسبت داد. آنگاه، مقادیر ویژگیهای باقی مانده توسط طبیعت خود ماده مشخص می‌شوند. برای مثال، فرض کنید که گاز اکسیژن را در یک ظرف تخلیه شده وارد کنیم و ظرف و محتویات آن را در دمای ترمودینامیکی T نگاه داریم. در این صورت، حجم V ی گاز وارد شده توسط حجم ظرف و جرم m گاز با مقدار گازی که به ظرف وارد شده است، تثبیت می‌شود. وقتی T ، V و m گاز تثبیت شدند، فشار گاز، P ، توسط طبیعت اکسیژن مشخص می‌شود و نمی‌توان به آن هر مقدار دلخواهی را نسبت داد. نتیجه آن که رابطه معینگی بین ویژگیهای P ، V ، T و m موجود است که می‌توان آن را به شکل کلی زیر بیان کرد:

$$f(P, V, T, m) = 0 \quad (1-2)$$

این رابطه به معادله حالت ماده معروف است. اگر سه ویژگی غیر مشخص تثبیت شده باشند، چهارمی تعیین می‌شود.

بعضی اوقات علاوه بر ویژگیهای بالا، لازم است ویژگیهای دیگری نیز وارد کرد تا حالت یک سیستم به طور کامل توصیف شود و این ویژگیها را باید در معادله حالت منظور کرد. مثلاً "مساحت و کشش سطحی یک سطح مایع-بخار، مغناطیدگی و چگالی شار در یک ماده مغناطیسی، و حالت بار یک باطری الکترولیتی از این مقوله‌اند. با این همه، در حال حاضر ما فقط سیستمهایی را در نظر خواهیم گرفت که حالت آنها را می‌توان با ویژگیهای P ، V ، T و m کاملاً توصیف کرد.

اگر تمام ویژگیهای نزنونور، توسط مقادیر ویژه‌شان، مقدار بر واحد جرم یا برمول، جایگزین شوند، معادله حالت را می‌توان به شکلی نوشت که فقط به طبیعت ماده بستگی داشته باشد، و نه به مقدار موجود آن. بنابراین اگر ویژگیهای V و m در ویژگی نافزونور $v = V/m$ ترکیب شوند، معادله حالت بدصورت زیر در می‌آید:

$$f(P, v, T) = 0 \quad (2-2)$$

معادله حالت از یک ماده به ماده دیگر تغییر می‌کند. به طور کلی، این معادله رابطه خیلی پیچیده‌ای است و اغلب بدصورت یک رشته‌نمایی همگرا بیان می‌شود. ایده کلی در مورد نوع تابع، اغلب با ارائه داده‌ها به شکل یک نمودار، بهتر بیان می‌شود.

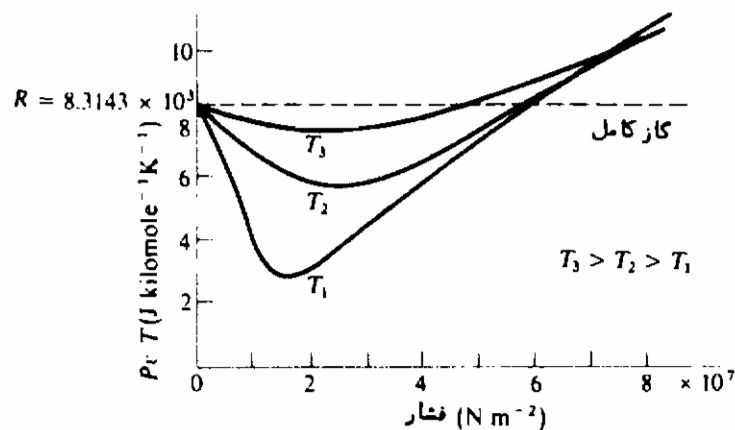
۲-۲ معادله حالت یک گاز کامل

فرض کنیم فشار، حجم، دما و جرم گاز معینی را در گستره‌های وسیعی از این متغیرها اندازه گرفته‌ایم. به جای حجم واقعی V ، حجم ویژه مولی، $v = V/n$ ، را به کار خواهیم برد. تمام داده‌های جمع‌آوری شده در یک دمای مفروض T را در نظر بگیریم، برای تک تک اندازه‌گیریها، نسبت Pv/T را حساب کنیم، و این نسبتها را به عنوان عرض نقاطی که فشار به عنوان طول آنهاست رسم کنیم. تجربه نشان می‌دهد که در هر دمایی، این نسبتها همگی بر روی یک منحنی هموار قرار می‌گیرند، ولی برای دماهای مختلف این نسبتها بر روی منحنیهای متفاوتی واقع می‌شوند. داده‌های به دست آمده در سه دمای متفاوت، برای دی اکسید کربن در شکل ۱-۲ رسم شده است. نکته قابل توجه در این منحنیها آن است که (الف) این منحنیها دما هر چه باشد، همگی دقیقاً در یک نقطه بهم می‌رسند. این حد مشترک نسبت Pv/T را وقتی P به سمت صفر میل می‌کند، ثابت جهانی گاز می‌نامند و با حرف R نشان می‌دهند. واحد Pv/T عبارت است از

$$1(\text{N m}^{-2})(\text{m}^3 \text{ kilomole}^{-1})(\text{K}^{-1}) = 1(\text{N m})(\text{kilomole}^{-1} \text{K}^{-1}) = 1 \text{ J kilomole}^{-1} \text{K}^{-1},$$

و مقدار R در این دستگاه برابر است با

$$R = 8.3143 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{K}^{-1}$$



شکل ۱-۲ مقدار حدی Pv/T برای تمام گازها مستقل از T است. برای یک گاز کامل، Pv/T ثابت است.

نتیجه آن که در فشارهای به حد کافی پایین می‌توانیم، برای همه گازها، بنویسیم

$$Pv/T = R, \quad \text{or} \quad Pv = RT$$

مناسب است یک گاز کامل تعریف کنیم که برای آن، بنا به تعریف، نسبت Pv/T در تمام دماها و فشارها دقیقاً برابر R باشد. بنابراین، معادله حالت یک گاز کامل عبارت است از

$$Pv = RT \quad (۳-۲)$$

یا، چون $v = V/n$ ،

$$PV = nRT \quad (۴-۲)$$

برای یک گاز کامل، منحنی‌های شکل ۲-۱، با هم یکی شده به صورت خط مستقیمی به ارتفاع R در بالای محور فشار در می‌آیند.

۲-۳ سطح $P-v-T$ برای یک گاز کامل

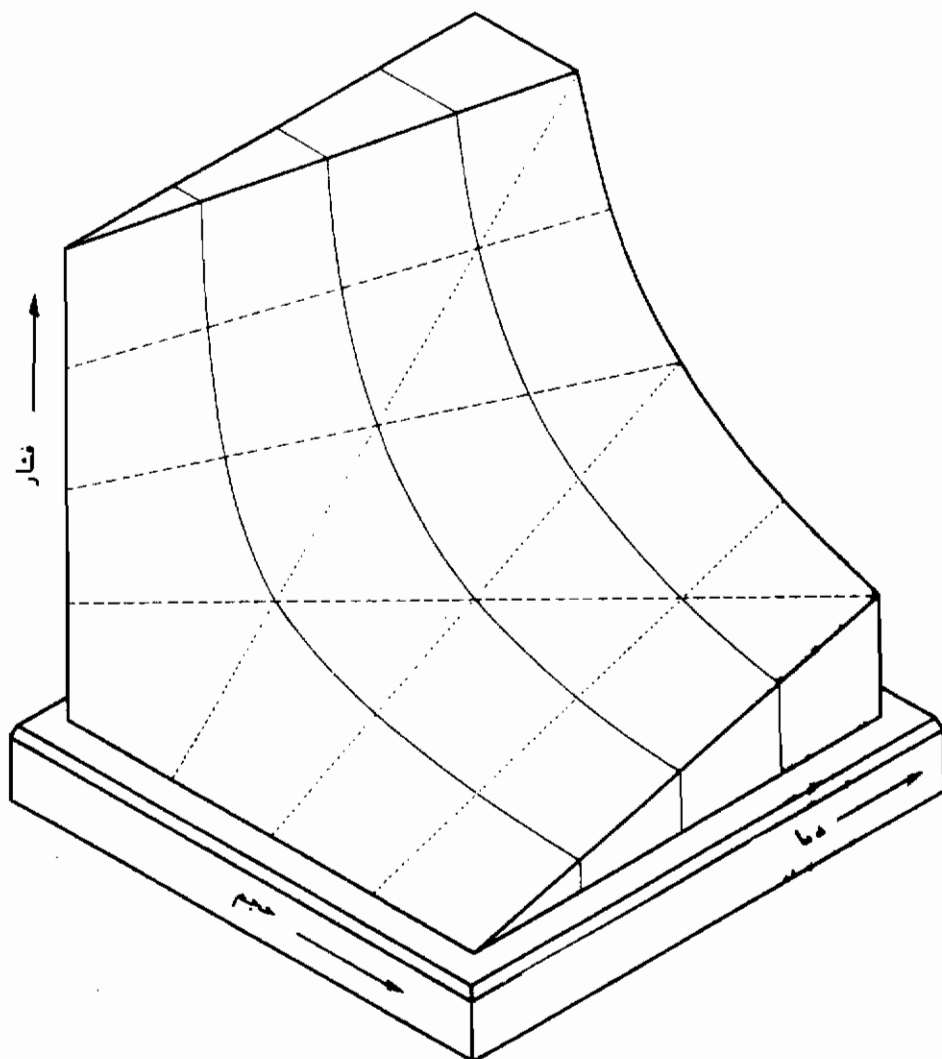
معادله حالت یک سیستم PvT در یک دستگاه محورهای مختصات متعامد که v ، P و T در امتداد سه محور رسم می‌شوند، یک سطح را تعیین می‌کند. قسمتی از این سطح برای یک گاز کامل در شکل ۲-۲ نمایش داده شده است. هر حالت تعادل ممکن یک گاز کامل، با نقطه‌ای بر روی سطح $P-v-T$ آن مشخص می‌شود، و هر نقطه راقع بر روی سطح، معرف یک حالت تعادل ممکن است. یک فرایند ایستاوار، یعنی یک رشته حالت‌های تعادل پشت سرهم، توسط یک خط بر روی این سطح نمایانده می‌شود. خطوط پیوسته در شکل ۲-۲ معرف فرایندهایی در دمای ثابت، یا فرایندهای همدمما هستند. خطوط نقطه‌چین معرف فرایندهای هم حجم و خطوط خط‌چین نماینده فرایندهای همفشارند. شکلهای ۲-۳(الف) و ۲-۳(ب) تصاویر خطوط شکل ۲-۲ بر روی صفحات $P-v$ و $P-T$ هستند.

در یک فرایند همدمما، برای جرم ثابتی از یک گاز کامل، داریم

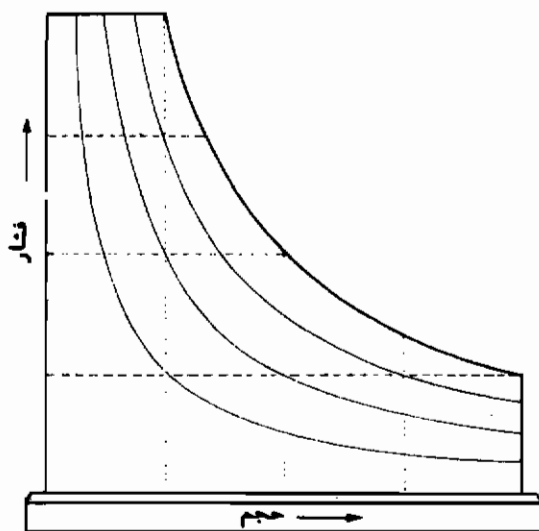
$$Pv = RT = \text{constant} \quad (۵-۲)$$

رابرت بویل*، در ۱۶۶۵/۱۰۳۹، به‌طور تجربی دریافت که حاصلضرب فشار و حجم برای جرم ثابتی از یک گاز کامل در دمای ثابت، با تقریب خوبی، ثابت است. این واقعیت به نام قانون بویل معروف است. البته، این قانون، بنا به تعریف، برای یک گاز کامل بدطور دقیق صادق است. منحنیهای موجود در شکل ۲-۳(الف) نمودارهای معادله (۲-۵) برای دماهای مختلف و در نتیجه برای مقادیر ثابت متفاوت می‌باشند. این منحنیها همگی هذلولیهای متساوی‌الاضلاع هستند.

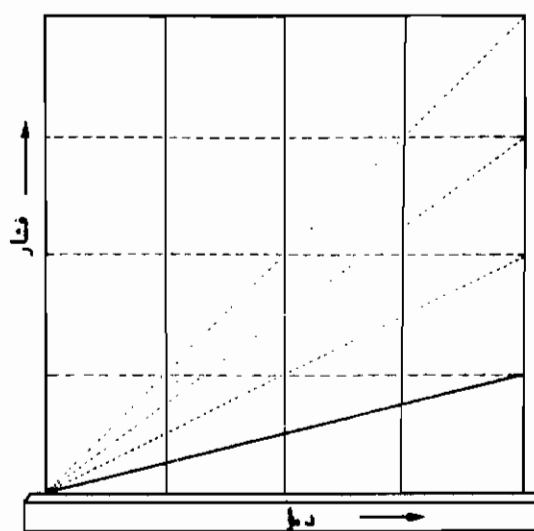
* Robert Boyle، شیمیدان بریتانیایی (۱۶۲۷/۱۰۰۶-۱۶۹۱/۱۰۷۰)



شکل ۲-۲ سطح P-V-T برای یک گاز کامل



(الف)



(ب)

شکل ۲-۳ تصاویر سطح P-V-T برای یک گاز کامل بر روی (الف) سطح P-V، و (ب) سطح P-T.

در یک فرایند در حجم ثابت، برای جرم ثابتی از یک گاز کامل داریم

$$P = \left(\frac{nR}{V}\right)T = \text{constant} \times T \quad (۶-۲)$$

یعنی، فشار یک تابع خطی از دماست. خطوط نقطه‌چین در شکل ۲-۳ (ب) نمودارهای معادله (۶-۲) برای حجمهای مختلف و در نتیجه برای مقادیر متفاوت مقدار ثابت هستند. اگر فشار جرم معینی از یک گاز کامل ثابت باشد، داریم

$$V = \left(\frac{nR}{P}\right)T = \text{مقدار ثابت} \times T$$

و در فشار ثابت، حجم یک تابع خطی از دماست.

۲-۴ معادلات حالت گازهای حقیقی

معادلات بسیاری پیشنهاد شده‌اند که، دقیقتر از معادله حالت یک گاز کامل، روابط P - v - T ی گازهای حقیقی را توصیف می‌کنند. بعضی از این معادلات کاملاً تجربی هستند، در حالی که بعضی دیگر از فرضیات راجع به ویژگیهای مولکولی مشتق می‌شوند. وان در والز* در ۱۸۷۳/۱۲۵۲ معادله زیر را به دست آورد.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (۸-۲)$$

کمیت‌های a و b برای هر گاز ثابت بوده ولی برای گازهای مختلف فرق می‌کنند. بعضی از این مقادیر در جدول ۲-۱ درج شده‌اند. در فصل ۱۰ نشان خواهیم داد که جمله a/v^2 از وجود نیروهای بین مولکولی ناشی می‌شود و جمله b متناسب با حجم اشغالی توسط خود مولکولهاست، اما فعلاً این معادله را یک معادله تجربی در نظر می‌گیریم. در حجمهای ویژه به حد کافی بزرگ، جمله a/v^2 در مقایسه با P ، و b در مقایسه با v ، قابل چشم پوشی است. در این صورت معادله وان در والز بد معادله حالت یک گاز کامل تقلیل پیدا می‌کند، که هر معادله حالت نیز باید برای حجمهای ویژه بزرگ به همین نتیجه

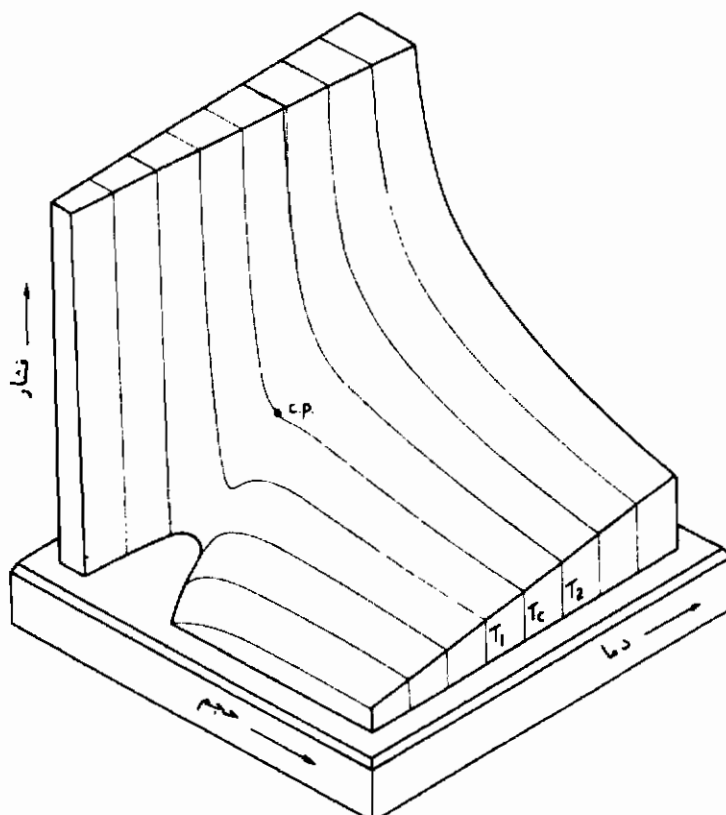
* Johannes D. van der Waals، فیزیکدان هلندی (۱۸۳۷/۱۲۱۶-۱۹۲۳/۱۳۰۲)

برسد .

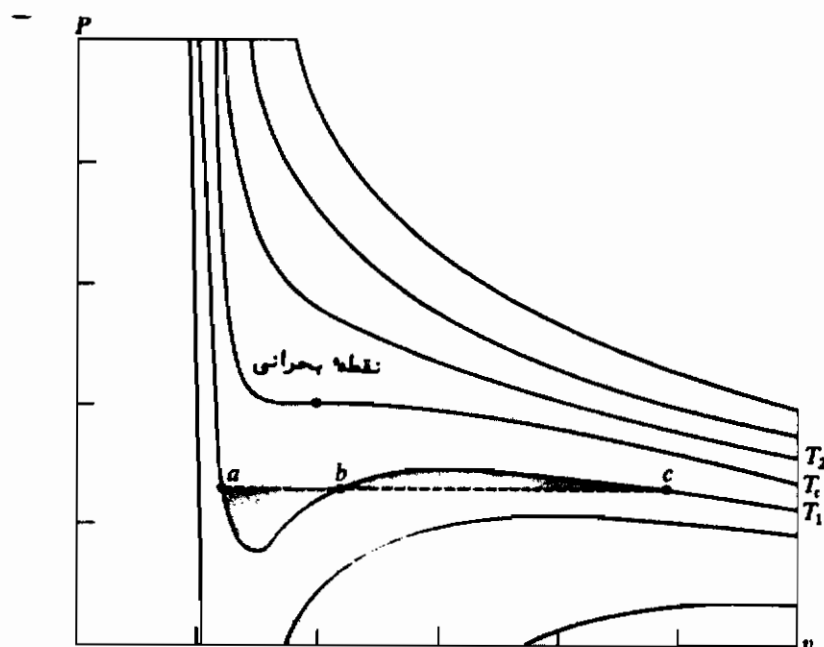
جدول ۱-۲ ثابتهای a و b در معادله وان دروالز
 P برحسب Nm^{-2} ، v برحسب $\text{m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ ، T برحسب کلوین ،
 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ماده	a ($\text{J m}^3 \text{ kilomole}^{-2}$)	b ($\text{m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$)
He	$3/44 \times 10^3$	۰/۰۲۲۴
H ₂	۲۴/۸	۰/۰۲۶۶
O ₂	۱۳۸	۰/۰۳۱۸
CO ₂	۳۶۶	۰/۰۴۲۹
H ₂ O	۵۸۰	۰/۰۳۱۹
Hg	۲۹۲	۰/۰۰۵۵

شکل ۲-۴، نموداری از یک قسمت از سطح $P-v-T$ یک گاز وان دروالز است ، و شکل ۲-۵ تصاویر تعدادی از منحنیهای همدمای بر روی صفحه $P-v$ است .



شکل ۲-۴ سطح $P-v-T$ برای یک گاز وان دروالز



شکل ۲-۵ منحنیهای همدمای یک گاز وان در والز

وقتی معادله وان در والز را بر حسب توانهای v مرتب کنیم، داریم

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (۹-۲)$$

بنابراین این معادله نسبت به v از درجه سوم بوده و برای مقادیر معلومی از P و T دارای سه ریشه است، که فقط یکی از آنها لازم است حقیقی باشد. برای دماهای پائین، نظیر آنچه در شکل ۲-۵ با حرف T_1 مشخص شده است، در گستره‌ای از مقادیر فشار P ، سه ریشه مثبت وجود دارد. با بالا رفتن دما، سه ریشه حقیقی به سوی یکدیگر میل می‌کنند، و در دمای T_c باهم برابر می‌شوند. در بالای این دما، به ازای تمام مقادیر P فقط یک ریشه حقیقی وجود دارد. مفهوم نقطه‌ای که با حروف c.p. مشخص شده است و خط نقطه چین abc ، در بخش ۲-۵ شرح داده خواهد شد.

شکل مفید دیگری از معادله حالت یک گاز حقیقی به صورت زیر است،

$$Pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (۱۰-۲)$$

که ضرایب A ، B ، C ، غیره، توابعی از دما هستند و ضرایب ویریال خوانده می‌شوند. راههای نظری به دست آوردن معادله حالت، مبتنی بر یک قانون نیروی مفروض بین مولکولهای

یک گاز، معمولاً منجر به معادله‌ای با شکل ویریال می‌شوند. برای یک گاز کامل، واضح است که $A = RT$ و بقیه ضرایب ویریال، صفراند. معادله وان دروالز را می‌توان به‌طریق زیر به‌صورت ویریال نوشت. ابتدا این معادله را به‌شکل زیر می‌نویسیم

$$Pv = RT \left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v}$$

با استفاده از قضیه دو جمله‌ای داریم

$$\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots$$

بنابراین

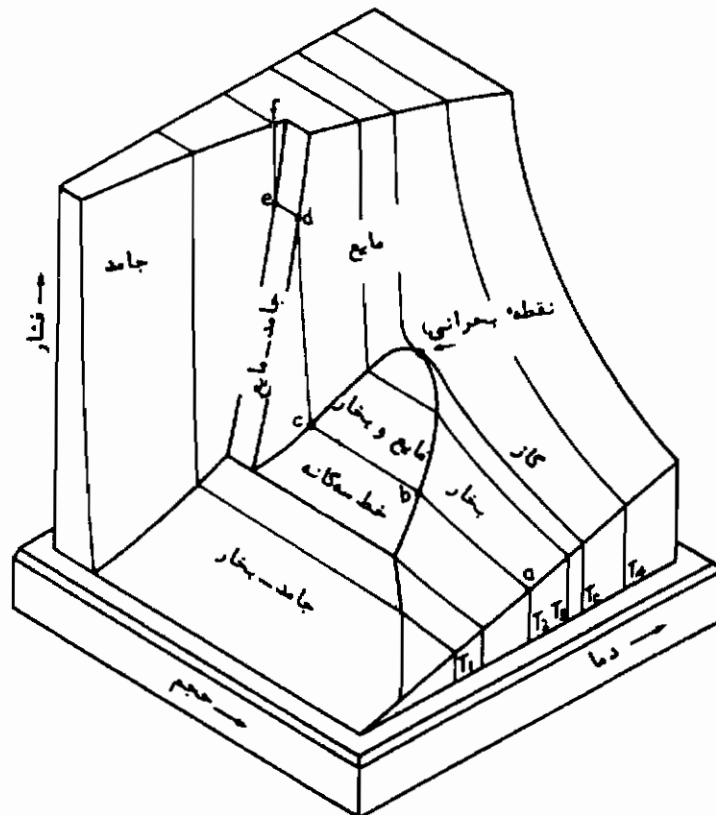
$$Pv = RT + \frac{RTb - a}{v} + \frac{RTb^2}{v^2} + \dots \quad (2-11)$$

و برای یک گاز وان دروالز داریم $A = RT$ ، $B = RTb - a$ ، $C = RTb^2$ ، ...

۲-۵ سطوح P-v-T برای مواد حقیقی

مواد حقیقی فقط در دماهای خیلی بالا و فشارهای خیلی پایین می‌توانند در فاز گاز وجود داشته باشند. در دماهای پایین و فشارهای بالا، گذار به فاز مایع و فاز جامد رخ می‌دهد. سطح $P-v-T$ برای یک ماده خالص هم شامل این فازهاست و هم شامل فاز گازی. شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷ نمودارهای طرح‌وار قسمت‌هایی از سطح $P-v-T$ برای یک ماده حقیقی‌اند. شکل اول برای ماده‌ای مثل بی‌اکسید کربن است که در اثر انجماد منقبض می‌شود، شکل دوم برای ماده‌ای نظیر آب است که در اثر انجماد منبسط می‌شود. مطالعه این شکل‌ها نشان می‌دهد که نواحی معینی (یعنی، گستره‌های معینی از متغیرها) وجود دارند که در آنها ماده فقط می‌تواند در یک فاز وجود داشته باشد. این نواحی آنهایی هستند که ما آنها را با جامد، مایع و گاز یا بخار مشخص کرده‌ایم. (فرق بین گاز و بخار را بزودی بیان خواهیم کرد). در نواحی دیگر، که با جامد-مایع، جامد-بخار، و مایع-بخار مشخص شده‌اند، دو فاز می‌توانند به‌طور همزمان در تعادل باشند، و در امتداد خطی به‌نام خط سه‌گانه هر سه فاز

می‌توانند همزیستی داشته باشند. نظیر سطح $P-v-T$ برای یک گاز کامل، هر خط واقع بر روی سطح، معرف یک فرایند ایستا و امکان‌پذیر یا تعداد پشت‌سرهمی از حالت‌های تعادل است. خط‌های موجود در شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷، معرف فرایندهای همدمایند.

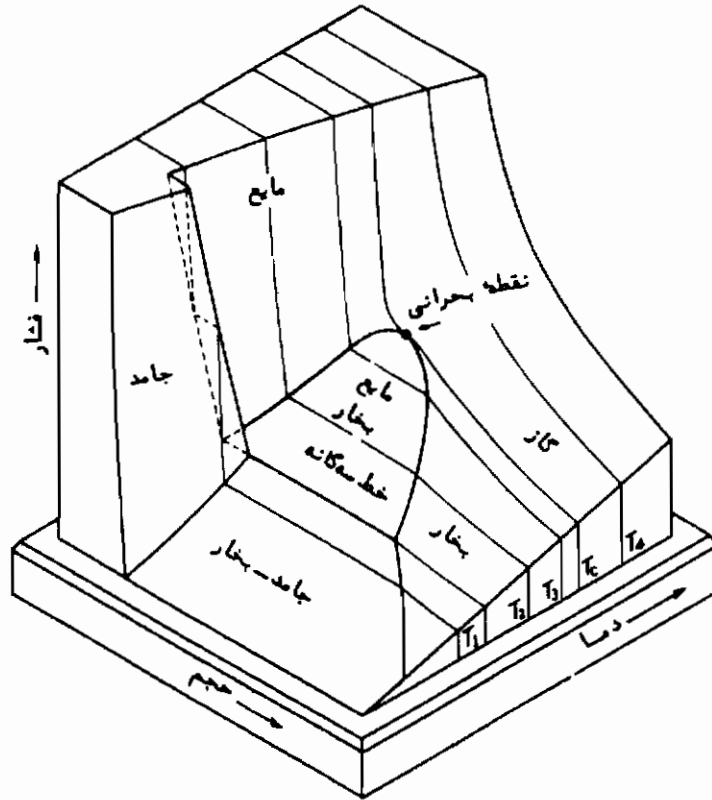


شکل ۲-۶ سطح $P-v-T$ ی یک ماده که در اثر انجماد منقبض می‌شود

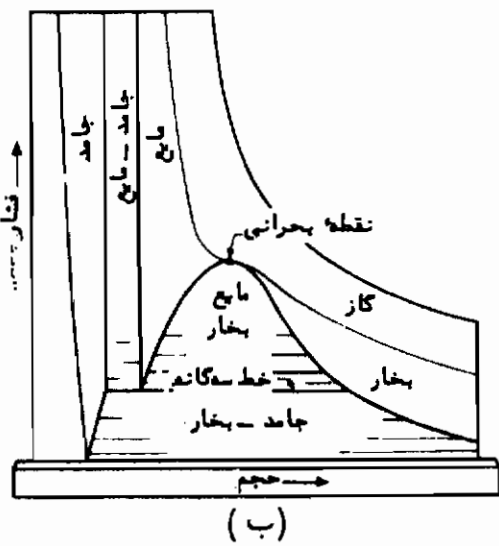
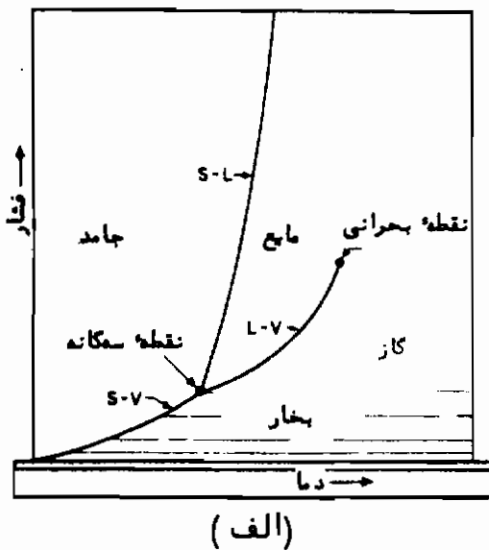
بخشهایی از سطح که در آنها دوفاز می‌توانند همزیستی داشته باشند، سطوح خطدار شده‌اند*. یعنی، یک خط لبه مستقیم موازی با محور v ها، در تمام نقاط با این سطح در تماس است. بنابراین وقتی که سطوح نشان داده شده در شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷، بر روی صفحه $P-T$ تصویر می‌شوند، تصویر این سطوح یک خط خواهد شد. تصویر سطح واقع در شکل ۲-۶ بر روی صفحه $P-T$ ، در شکل ۲-۸ (الف)، و تصویر سطح واقع در شکل ۲-۷ بر روی همین صفحه، در شکل ۲-۹ (الف) نشان داده شده است. شیب خطوط متناظر با مقادیر فشار و دمایی که در آنها فازهای جامد و بخار، و فازهای مایع و بخار، می‌توانند همزیستی داشته باشند، همیشه به سمت بالا و به طرف راست است. شیب خط معرف تعادل بین جامد و مایع در شکل ۲-۸ به سمت بالا و به طرف راست، ولی در شکل ۲-۹ به سمت بالا و به طرف چپ

* ruled surfaces

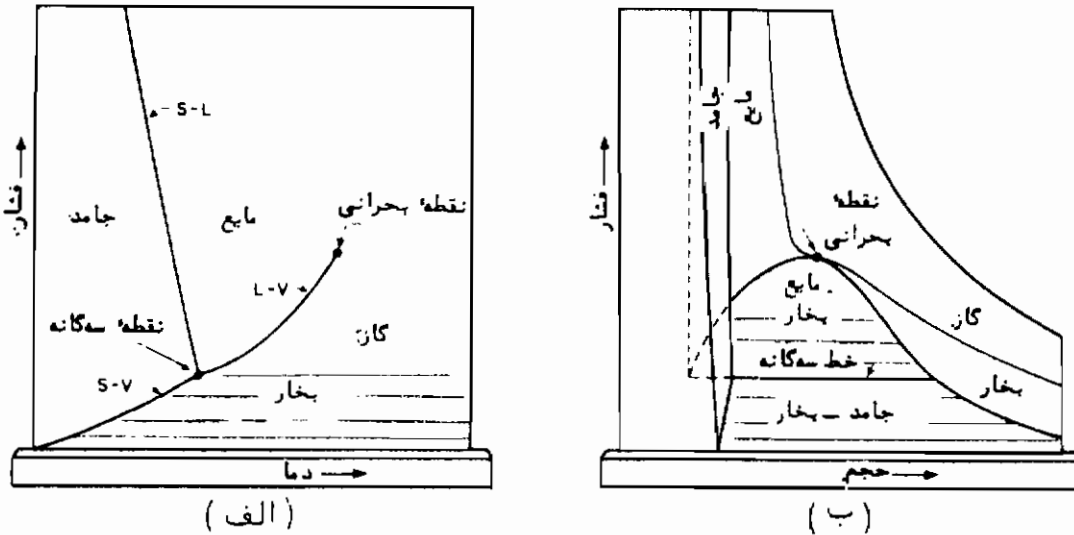
است. ما در بخش ۶-۷ نشان خواهیم داد که خط اول، مشخصه تمام موادی است که در اثر انجماد منقبض، و خط دوم مشخصه تمام موادی (نظیر آب) است که در اثر انجماد منبسط می‌شوند.



شکل ۲-۷ سطح P-v-T برای یک ماده که در اثر انجماد منبسط می‌شود.



شکل ۲-۸ تصاویر سطح واقع در شکل ۲-۶ بر روی (الف) صفحه P-T و (ب) صفحه P-v.



شکل ۲ - ۹ تصاویر سطح واقع در شکل ۲-۶ بر روی (الف) صفحه $P-T$ و (ب) صفحه $P-v$.

خطوط سه‌گانه شکل ۲-۶ و شکل ۲-۷، در نمودار $P-T$ به صورت یک نقطه، که نقطه سه‌گانه خوانده می‌شود، تصویر می‌شوند. داده‌های نقطه سه‌گانه برای چند ماده متداول در جدول ۲-۲ درج شده‌اند. دمای نقطه سه‌گانه آب نقطه ثابت استاندارد است که به آن دمای دلخواه $273/16\text{ K}$ نسبت داده می‌شود.

تصاویر سطوح شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷ بر روی صفحه $P-v$ ، در شکل‌های ۲-۸ (ب) و ۲-۹ (ب) نشان داده شده‌اند. این سطوح می‌توانند بر روی صفحه $v-T$ نیز تصویر شوند، ولی این تصویر بندرت به کار می‌رود زیرا تمام جنبه‌های اصلی سطح را می‌توان با دو تصویر اول نشان داد.

اکنون تغییر حالت‌های ماده‌ای را که شکل ۲-۶ سطح $P-v-T$ ی آن است در فرایندی که سیستم را از نقطه a در امتداد خط همدمای T_2 به نقطه f می‌برد، دنبال می‌کنیم. برای انجام این فرایند فرض می‌کنیم ماده در داخل استوانه‌ای مجهز به یک پیستون متحرک محبوس باشد. با شروع از حالتی که با نقطه a معرفی شده است، و در آن ماده در فاز گاز (یا بخار) است، به آرامی فشار بر پیستون را افزایش می‌دهیم. ابتدا حجم با وضعیت تقریباً مشابه یک گاز کامل کاهش می‌یابد. وقتی که حالت معرفی شده با نقطه b حاصل شد، قطرات مایع در استوانه ظاهر می‌شوند*، یعنی، ماده به دو فاز با چگالی‌های خیلی متفاوت تقسیم

* با این همه، بخش ۷-۵ را برای بحث بیشتر در مورد این پدیده ملاحظه کنید.

می‌شود، هرچند که هر دو در دما و فشار یکسانی هستند. حجم ویژه فاز بخار برابر با حجم ویژه مربوط به نقطه b و حجم ویژه فاز مایع برابر با حجم ویژه مربوط به نقطه c است.

جدول ۲-۲ داده‌های نقطه سه‌گانه

فشار (Torr)	دما (K)	ماده
۳۸/۳	۲/۱۸۶	هلیوم (۴) (نقطه λ)
۵۲/۸	۱۳/۸۴	هیدرژن (معمولی)
۱۲۸	۱۸/۶۳	دوتریم (معمولی)
۳۲۴	۲۴/۵۷	نئون
۹۴	۶۳/۱۸	ازت
۱/۱۴	۵۴/۳۶	اکسیژن
۴۵/۵۷	۱۹۵/۴۰	آمونیاک
۳۸۸۰	۲۱۶/۵۵	دی‌اکسید کربن
۱/۲۵۶	۱۹۷/۶۸	دی‌اکسید گوگرد
۴/۵۸	۲۷۳/۱۶	آب

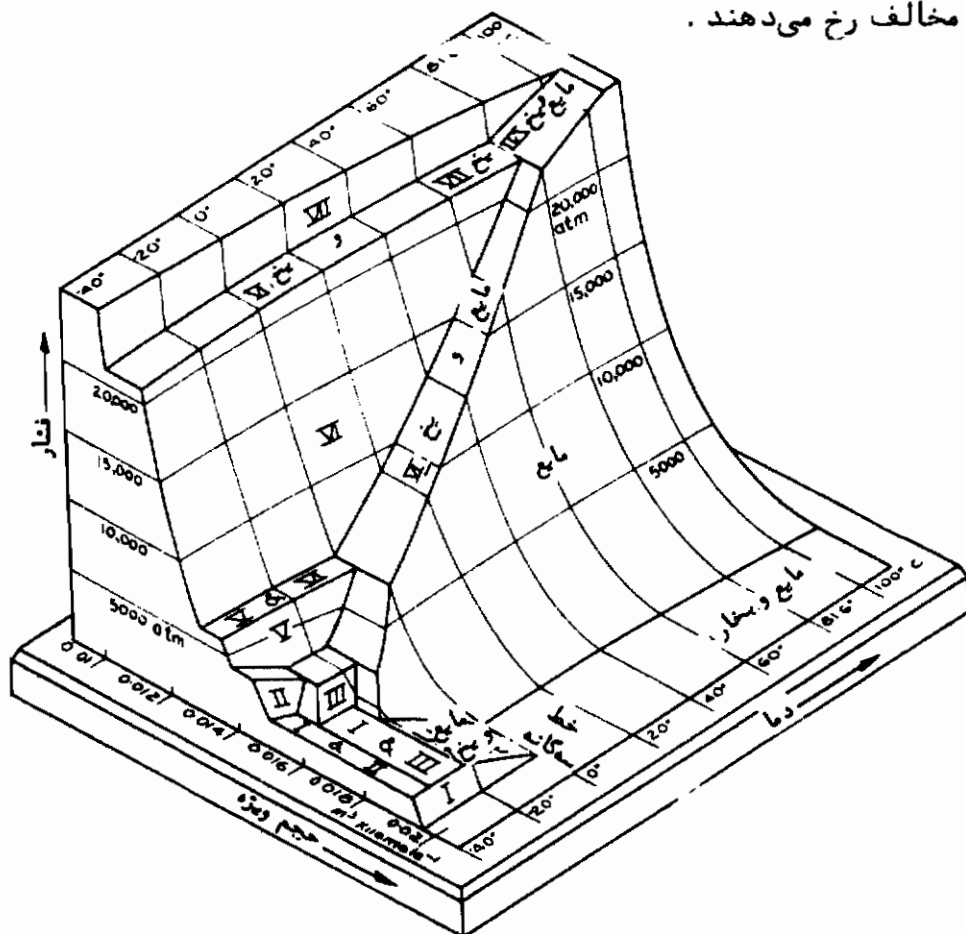
با کاهش بیشتر حجم، در امتداد خط bc ، فشار افزایش نمی‌یابد بلکه ثابت می‌ماند. کسری از ماده که در فاز بخار است پیوسته کاهش، و کسری از ماده که در فاز مایع است پیوسته افزایش می‌یابد. در این قسمت از فرایند، که مایع و بخار می‌توانند در تعادل باشند، بخار اشباع شده و مایع، مایع اشباع شده خوانده می‌شود. (صفت "اشباع شده" صفتی نامناسب است، زیرا که مفهوم یک "محلول اشباع شده" یعنی محلولی که غلظت ماده حل شده در آن بیشینه است، را به ذهن می‌آورد. هیچ چیز در یک بخار اشباع شده، حل نشده است، ماده‌ای که با کاهش حجم خود به صورت قطرات مایع درآمده است یک حلال نبوده بلکه همان ماده‌ای است که بخار از آن تشکیل شده است.)

فشار وارده توسط بخار یا مایع اشباع شده فشار بخار نامیده می‌شود. واضح است که فشار بخار مسلماً تابعی از دما بوده و با ازدیاد دما افزایش می‌یابد. منحنی مشخص شده با حروف $L-V$ در شکل ۲-۸ (الف)، تصویر سطح مایع-بخار بر روی صفحه $P-T$ ، عبارت است از منحنی فشار بخار. شکل کلی این منحنی برای همه مواد یکسان است، ولی فشار بخار در

یک دمای مفروض، به‌طور فاحشی از یک ماده به ماده دیگر تغییر می‌کند. بدین ترتیب، در یک دمای 20°C ، فشار بخار جیوه $0/0012$ تر، فشار بخار آب $17/5$ تر، و فشار بخار CO_2 برابر 42960 تراست.

اکنون به‌فرایند تراکم هم‌ما باز می‌گردیم. در نقطه c از شکل ۲-۶، ماده تماماً در فاز مایع است. برای کاهش حجم از حجم نقطه c به حجم نقطه a ، افزایش فشار خیلی زیادی لازم است، زیرا مایعات زیاد قابل تراکم نیستند. در نقطه a ، ماده مجدداً به دو فاز تقسیم می‌شود. بلورهای جامد با حجم ویژه‌ای متناظر با نقطه e شروع به رشد می‌کنند، و فشار در حالی که هردو فاز مایع و جامد حضور دارند، ثابت می‌ماند. در نقطه e ماده تماماً در فاز جامد است و با افزایش بیشتر فشار، حجم فقط به‌طور جزئی کاهش می‌یابد، مگر این‌که اشکال دیگری از فاز جامد بتوانند وجود داشته باشند. یخ نمونه‌ای از مورد اخیر است، که لااقل هفت نوع مختلف آن، به‌گونه‌ای که در شکل ۲-۱۰ نمایش داده شده است، در فشارهای فوق‌العاده بالا مشاهده شده‌اند.

حال اگر حجم سیستم را به آرامی افزایش دهیم، تمام تغییراتی که در بالا بیان شد در جهت مخالف رخ می‌دهند.



شکل ۲-۱۰ سطح $P-T$ نشان‌دهنده شکلهای گوناگون یخ

از بررسی شکل ۲-۶ معلوم می‌شود که اگر یک فرایند تراکم نظیر آنچه هم‌اکنون توصیف شد در دمای بالاتری، مثل T_3 ، انجام شود، تغییر فاز از بخار به مایع در فشار بیشتر و حجم ویژه کمتری شروع می‌شود، و وقتی ماده تماماً به حالت مایع درآید، حجم ویژه آن اندکی بیش از حجم ویژه مربوط به دمای پائینتر است. در دمای بخصوصی، که با T_c نشان داده می‌شود، دمای بحرانی، حجمهای ویژه مایع اشباع شده و بخار اشباع شده برابر می‌شوند. در بالای این دما، تقسیم شدن ماده به دو فاز با چگالیهای متفاوت، در یک تراکم هم‌دما از یک حجم زیاد، رخ نمی‌دهد. (یعنی، فاز مایع مجزا نمی‌شود. تقسیم به یک فاز گاز و فاز جامد می‌تواند در فشارهای به حد کافی بالا رخ دهد.) مقدار مشترک حجمهای ویژه مایع اشباع شده و بخار اشباع شده در دمای بحرانی، T_c ، حجم ویژه بحرانی، و فشار مربوط به آن، P_c ، فشار بحرانی خوانده می‌شود. نقطه‌ای بر روی سطح P-v-T که مختصات آن P_c ، v_c ، و T_c است نقطه بحرانی است. ثابتهای بحرانی برای چند ماده در جدول ۲-۳ درج شده‌اند.

جدول ۲-۳ ثابتهای بحرانی

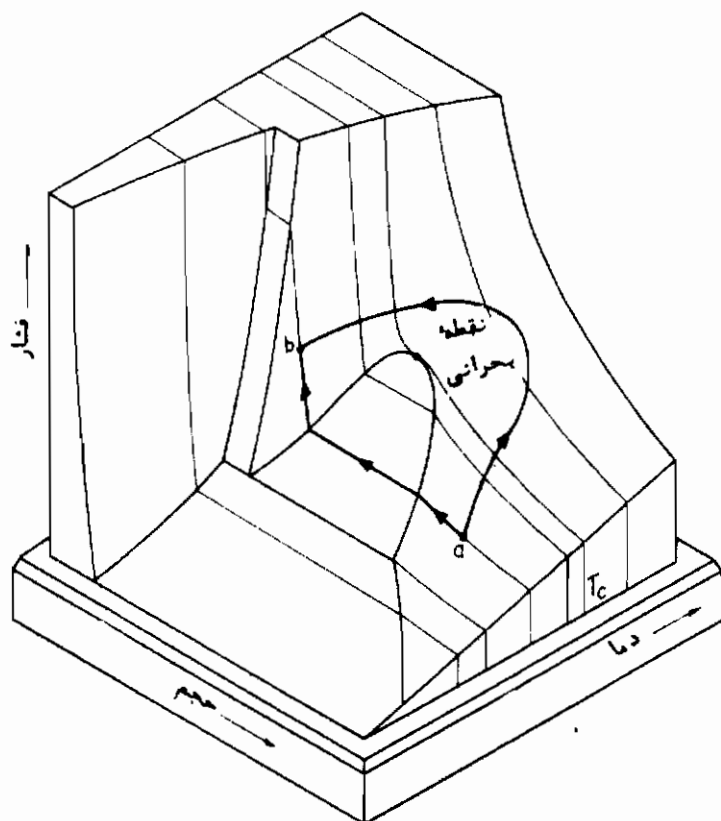
ماده	T_c (K)	P_c (N m ⁻²)	v_c (m ³ kilomole ⁻¹)
هلیوم ۴	۵/۲۵	$1/16 \times 10^5$	۰/۰۵۷۸
هلیوم ۳	۳/۳۴	۱/۱۵	۰/۰۷۲۶
هیدروژن	۳۳/۳	۱۲/۸	۰/۰۶۵۰
ازت	۱۲۶/۲	۳۳/۶	۰/۰۹۰۱
اکسیژن	۱۵۴/۸	۵۰/۲	۰/۰۷۸
آمونیاک	۴۰۵/۵	۱۱۱/۰	۰/۰۷۲۵
فریان ۱۲	۳۸۴/۷	۳۹/۷	۰/۲۱۸
دی‌اکسید کربن	۳۰۴/۲	۷۳/۰	۰/۰۹۴
دی‌اکسید گوگرد	۴۳۰/۷	۷۷/۸	۰/۱۲۲
آب	۶۴۷/۴	۲۰۹/۰	۰/۰۵۶
دی‌سولفید کربن	۵۵۲	۷۸	۰/۱۷۰

فرض کنید سیستمی که در ابتدا در حالتی است که در شکل ۲-۱۱ با نقطه a نشان داده شده است، به‌طور هم‌دما متراکم شود. اگر تراکم در استوانه‌ای با دیواره‌های شفاف

انجام گیرد، می‌توانیم ملاحظه کنیم که تقطیر به‌فاز مایع در نقطه‌ای شروع می‌شود که در آن منحنی همدمای مایع - بخار را قطع می‌کند، و نیز می‌توانیم ملاحظه کنیم که فاز مایع از نظر مقدار در حال گسترش است در حالی که فاز بخار کاهش می‌یابد. در حالت نشان داده شده با نقطه b ، می‌توانیم مطمئن باشیم که ماده موجود در استوانه، تماماً "درفاز مایع" است. از سوی دیگر، می‌توانستیم از همان حالت ماده (نقطه a) شروع کنیم و فرایندی را در امتداد مسیری از a به b که نقطه بحرانی را دور می‌زنند انجام دهیم. (این فرایند، البته همدمای نیست.) حالت پایانی سیستم در هر دو فرایند یکی است ولی هیچگاه در فرایند دوم ماده به دوفاز تقسیم نمی‌شود. با این‌همه، در پایان فرایند دوم، نظیر پایان فرایند اول، ماده مسلماً "به‌فاز مایع" درآمده است. ماده تمام خواص مایع را داراست، یعنی، شاره‌ای است با چگالی بالا (حجم ویژه کم)، و با تراکم پذیری کوچک (برای کاهشهای کوچک حجم فشار به‌سرعت افزایش می‌یابد)، ولی ویژگیهای آن پیوسته از ویژگیهای مربوط به یک بخار، در نقطه a ، به ویژگیهای مربوط به یک مایع، در نقطه b ، تغییر می‌کنند. بنابراین می‌توان یک بخار را بدون گذشتن از فرایند "تقطیر" به مایع تبدیل کرد، ولی، هیچ خط تقسیم‌کننده دقیقی را نمی‌توان رسم کرد که بخش مشخص شده با کلمه "مایع" بر روی سطح $P-v-T$ را، از بخش مشخص شده با "گاز" یا "بخار" جدا کند.

تا کنون کلمات "گاز" و "بخار" را بدون تمایزی بین آنها به‌کار برده‌ایم، و درحقیقت این تمایز ساختگی و غیرضروری است. کلمه "بخار" معمولاً به‌گازی که با مایع خود در تعادل است (یعنی بخار اشباع شده) یا به‌گازی که دمای آن پائینتر از دمای بحرانی است اطلاق می‌شود، ولی ویژگیهای یک "بخار" از نظر اصول، با ویژگیهای یک "گاز" تفاوتی ندارند. وقتی دمای یک‌گاز در یک فشار معلوم، بیش از دمای اشباع در این فشار باشد، اصطلاحاً "گفته می‌شود که "ابر داغ" است و آن را یک "بخار ابر داغ" می‌خوانند. بنابراین "ابر داغ" مترادف با "غیر اشباع" است. توجه داشته باشید که این کلمه لزوماً به‌مفهوم یک‌دمای بالا نیست. دمای اشباع ازت در یک فشار $5/8$ بار (فشار جزیبی آن در جو زمین) $197/9^\circ\text{C}$ - است، به‌طوری که ازت در جو زمین همیشه ابرداغ است.

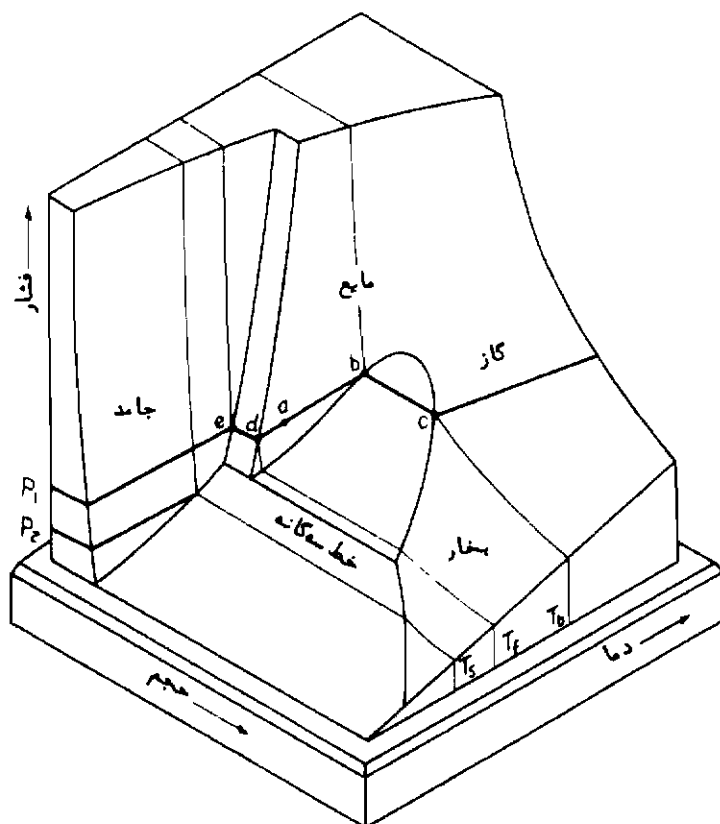
ممکن است این سؤال پیش بیاید که نظیر مورد سطح مایع - بخار، آیا کناره‌های سطح جامد - بخار به یکدیگر نزدیک می‌شوند یا خیر، و اینکه آیا نقطه بحرانی دیگری برای گذار جامد - مایع وجود دارد یا خیر؟ تا کنون چنین نقطه‌ای مشاهده نشده است، یعنی، در فشار و دمای یکسان، همیشه بین حجمهای ویژه یا چگالیهای فازهای مایع و جامد یک ماده تفاوت محدودی وجود دارد. این مطلب امکان وجود نقاط بحرانی در فشارهای فوق‌العاده بالا را نفی نمی‌کند.



شکل ۲-۱۱ دو فرایند که منجر به میعان یک گاز می‌شوند. در فرایند همدمای یک جدایی فاز مشاهده می‌شود، ولی در فرایند دیگر، چنین نیست.

حال تغییرات فاز را در یک فرایند همفشار در نظر بگیرید. فرض کنید ظرفی از مایع داریم که به جو در فشار P_1 راه داشته و در حالتی باشد که در شکل ۲-۱۲ با نقطه a معرفی شده است. چنانچه دما را در فشار ثابت افزایش دهیم، نقطه معرف حالت، در امتداد یک خط همفشار به سوی نقطه b حرکت می‌کند. پس از رسیدن به نقطه b ، سیستم به دو فاز تقسیم می‌شود که یکی با نقطه b و دیگری با نقطه c مشخص شده است. حجم ویژه فاز بخار خیلی بیش از حجم ویژه مایع بوده، و حجم سیستم فوق‌العاده افزایش می‌یابد. این همان پدیده آشنای جوش است. چنانچه ظرف سرباز باشد، بخار در جو پخش می‌شود. بنابراین دمای T_b که در آن، یک مایع به جوش می‌آید صرفاً دمایی است که در آن، فشار بخار برابر فشار خارج است، و منحنی فشار بخار شکل ۲-۸ (الف) را می‌توان به عنوان منحنی نقطه جوش نیز در نظر گرفت. اگر ماده‌ای که نمودار آن در شکل ۲-۱۲ آمده است آب باشد (عملاً) خط جامد-مایع در جهت مخالف شیب می‌گیرد) و فشار P_1 برابر با یک اتمسفر باشد، دمای متناظر T_b عبارت از 373 K است. منحنی فشار بخار همیشه به سمت بالا و راست شیب می‌گیرد،

به طوری که افزایش فشار خارجی همیشه باعث بالا رفتن نقطه جوش می شود ، و برعکس .



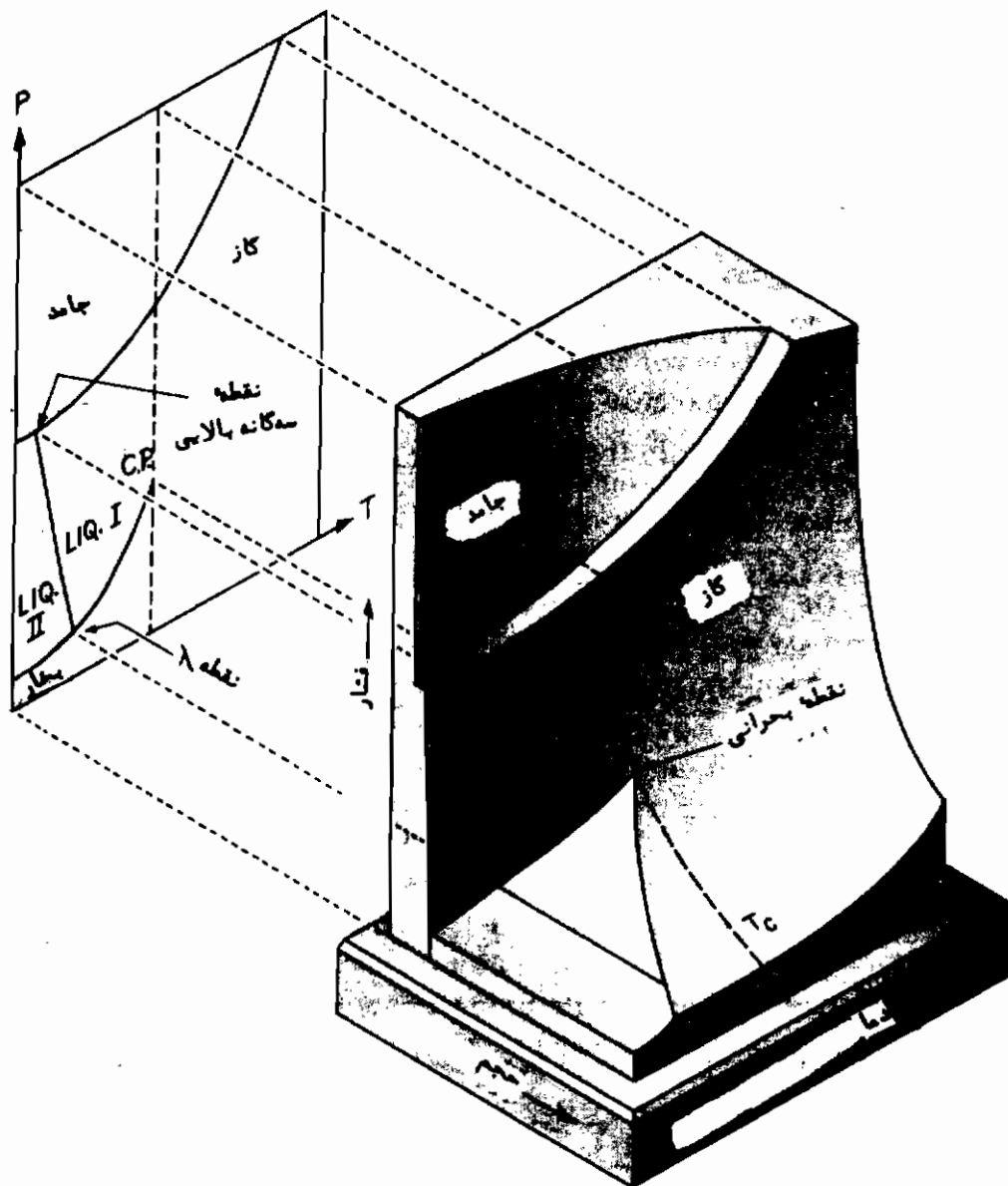
شکل ۲-۱۲ تغییرات فاز در یک فرایند هم فشار

اگر با مایع در نقطه a در شکل ۲-۱۲ شروع کنیم و در حالی که فشار را ثابت نگه می داریم دما را پایین آوریم ، نقطه حالت در امتداد خط هم فشار به سوی نقطه d حرکت می کند . در این نقطه ، سیستم مجدداً به دو فاز تقسیم می شود ، که یکی با نقطه d و دیگری با نقطه e نشان داده می شود . برای ماده ای نظیر آنچه که در شکل ۲-۱۲ نشان داده شده است ، حجم ویژه فاز جامد از حجم ویژه فاز مایع کمتر است ، و حجم کاهش می یابد . این فرایند ، فرایند انجماد است ، و واضح است که خط تعادل جامد-مایع در یک نمودار $P-T$ مثل شکل ۲-۸ ، عبارت از منحنی نقطه انجماد است و در فشار P_1 ، دمای انجماد مساوی T_f است . اگر شیب خط تعادل جامد-مایع ، نظیر شکل ۲-۱۲ به سوی بالا و به طرف راست باشد ، افزایشی در فشار ، نقطه انجماد را بالا می برد ، و برعکس .

از مطالعه شکل ۲-۱۲ آشکار است که فاز مایع نمی تواند در دمایی کمتر از دمای نقطه سه گانه ، یا در فشاری کمتر از فشار نقطه سه گانه وجود داشته باشد . اگر فشار از فشار نقطه

سه گانه کمتر، مثلاً" برابر مقدار P_2 ، باشد، ماده فقط می تواند در فازهای جامد و بخار باشد، یا این که هر دوی این فازها می توانند در تعادل باشند. گذار از یک فاز به فاز دیگر در دمای تصعید T_2 اتفاق می افتد. بنابراین منحنی تعادل جامد - بخار منحنی نقطه تصعید نیز می باشد.

برای مثال، دمای نقطه سه گانه CO_2 برابر $56/6^\circ\text{C}$ - و فشار مربوطه برابر $5/2$ بار است. بنابراین CO_2 مایع نمی تواند در فشار جو وجود داشته باشد. وقتی در فشار جو، CO_2 جامد (یخ خشک) را حرارت دهیم، تصعید می شود و مستقیماً به فاز بخار تبدیل می شود.



شکل ۲ - ۱۳ سطح P-T برای هلیوم با تصویر بر صفحه P-T

CO₂ مایع به شرطی می‌تواند در دمای اتاق وجود داشته باشد که فشار فوق‌العاده بالا باشد. این ماده معمولاً در کیسولهای فولادی نگهداری می‌شود که وقتی "پر" هستند، شامل بخش عمده‌ای مایع و مقدار کمی بخار می‌باشند (البته هردو اشباع شده). چنانچه کیسول در اتاق قرار داشته باشد، دما، برابر دمای اتاق و فشار برابر با فشار عرض منحنی فشار بخار، در دمای اتاق است.

شکل ۲-۱۳ یک نمودار طرح‌وار از سطح $P-T$ ی هلیوم معمولی (با عدد جرمی ۴) است. این ماده در دماهای پایین نزدیک به ۲ K از خود رفتار منحصر به فردی نشان می‌دهد. دما و فشار بحرانی به ترتیب ۵/۲۵ K و ۲/۲۹ بار هستند. وقتی هلیوم در فاز بخار به طور همدما بین ۵/۲۵ K و ۲/۱۸ K متراکم می‌شود، به صورت فاز مایع که هلیوم I خوانده می‌شود، در می‌آید. وقتی بخار هلیوم در دماهای زیر ۲/۱۸ K متراکم می‌شود، فاز مایعی به نام هلیوم II، که ابرسیال است، حاصل می‌شود. همانطور که از نمودار پیداست، در گستره‌هایی از دما و فشار، He I و He II می‌توانند در تعادل همزیست باشند، و He I می‌تواند با پایین آوردن دما، به شرطی که فشار خیلی زیاد نباشد، یا با کاهش فشار، به شرطی که دما زیر ۲/۱۸ K باشد، به He II تبدیل شود. He II تا پائینترین دمایی که تا کنون به دست آمده است به صورت مایع باقی می‌ماند، و ظاهراً تا صفر مطلق نیز چنین خواهد بود.

هلیوم جامد، نه می‌تواند در فشارهای پائینتر از تقریباً ۲۵ بار وجود داشته باشد، و نه می‌تواند در هیچ دما یا فشاری با بخار خود در تعادل موجود باشد. هلیوم دارای دو نقطه سه‌گانه است، در یکی از این نقاط (به نام نقطه لامبدا یا نقطه λ) هردو شکل مایع با بخار در تعادل اند، در حالی که در نقطه دیگر، با جامد در تعادل هستند. جالب توجه است که فاز جامد می‌تواند در دماهای بیش از دمای بحرانی وجود داشته باشد.

۲-۶ معادلات حالت سیستمهای غیر $P-v-T$

اصول ترمودینامیک، موارد استعمال کلی‌تری دارند و به گازها، مایعات، و جامدات تحت یک فشار هیدروستاتیکی یکنواخت محدود نمی‌شوند. بسته به نوع سیستم، ممکن است جفتی از ویژگیهای نافزونور - فزونور به غیراز، یا علاوه بر، فشار و حجم سیستم، مورد توجه باشد. با این همه، جنس سیستم هرچه باشد، دمای یک سیستم همیشه یک ویژگی ترمودینامیکی اصلی است.

برای مثال، یک سیم یا میله فلزی کشیده را در نظر بگیرید. طول L سیم بستگی به هردو عامل کشش و دمای T دارد، و رابطه‌ای که طول را بر حسب این کمیتها توصیف

می‌کند معادله حالت سیم است. چنانچه سیم بیش از حد متناسب با کشسانی‌اش کشیده نشده باشد، و اگر دمای آن از دمای مرجع T_0 خیلی دور نباشد، معادله حالت سیم عبارت است از

$$\dot{L} = L_0 \left[1 + \frac{\mathcal{F}}{YA} + \alpha(T - T_0) \right] \quad (2-12)$$

که L_0 طول سیم تحت کشش صفر و دمای T_0 ، Y مدول کششی همدم (مدول یانگ*)، A مساحت سطح مقطع سیم و α ضریب انبساط خطی یا انبساط پذیری خطی است. در این مثال، متغیر نافزونور کشش \mathcal{F} و متغیر فزونور طول L سیم است.

گشتاور مغناطیسی M یک ماده پارامغناطیسی، که در درون آن یک میدان مغناطیسی یکنواخت به شدت \mathcal{H} موجود است، به هر دو عامل \mathcal{H} و T بستگی دارد. به جز در دماهای خیلی پائین و در میدانهای بزرگ، گشتاور مغناطیسی می‌تواند با دقت کافی توسط معادله

$$M = C_C \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (2-13)$$

نمایش داده شود، که در آن C_C ، یک ثابت مشخصه یک ماده مفروض، ثابت گوری⁺ خوانده می‌شود. این رابطه به قانون گوری موسوم است. گشتاور مغناطیسی M ، یک متغیر فزونور و میدان مغناطیسی \mathcal{H} یک متغیر نافزونور است.

گشتاور دو قطبی کل یک دی‌الکتریک P ، در یک میدان الکتریکی E با معادله مشابهی داده می‌شود:

$$P = \left(a + \frac{b}{T} \right) E \quad (2-14)$$

فیلم سطحی یک مایع می‌تواند یک سیستم ترمودینامیکی انگاشته شود، هرچند که این سیستم یک سیستم بسته نیست زیرا هنگامی که مساحت سطح جرم معلومی از مایع تغییر می‌کند مولکولها از طرف مایع به سمت فیلم و یا در جهت عکس حرکت می‌کنند. ویژگی نافزونور مورد نظر کشش سطحی σ است، که می‌تواند به صورت نیروی وارد بر واحد طول، که از طرف

* Thomas Young فیزیکدان بریتانیایی (۱۷۷۳/۱۱۵۲-۱۸۵۹/۱۲۳۸)

+ Pierre Curie، فیزیکدان فرانسوی (۱۸۵۹/۱۲۳۸-۱۹۰۶/۱۲۸۵)

فیلم به مرزهای آن وارد می‌شود، تعریف گردد. کمیت فزونور متناظر مساحت فیلم است، اما برخلاف سیستمهایی که تا به حال بررسی شده‌اند (و برخلاف یک غشاء لاستیکی تحت کشش) کشش سطحی، مستقل از مساحت فیلم بوده و فقط به دمای آب بستگی دارد. کشش سطحی تمام مایعات با افزایش دما کاهش می‌یابد و در دمای بحرانی T_c صفر می‌شود (بخش ۴-۸ را ملاحظه کنید). با تقریب مرتبه اول، کشش سطحی می‌تواند با معادله زیر نشان داده شود:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_0} \right) \quad (15-2)$$

که در آن σ_0 کشش سطحی در یک دمای مرجع T_0 است. یک سیستم ترمودینامیکی دیگر که در شیمی-فیزیک اهمیت زیادی دارد، باطری الکترولیتی است. ویژگی نافزونور مورد نظر نیروی محرکه الکتریکی \mathcal{E} و ویژگی فزونور متناظر بار Z است، که قدر مطلق آن اهمیتی ندارد ولی تغییر آن در هر فرایند، مساوی مقدار باری است که از یک نقطه مدار متصل به باطری عبور کرده، و متناسب با تعداد مولهایی است که در فرایند در داخل باطری واکنش انجام می‌دهند. یک باطری الکترولیتی از این جهت به یک فیلم سطحی شباهت دارد که نیروی محرکه الکتریکی (emf) آن فقط بستگی به دما دارد نه به بار Z . نیروی محرکه می‌تواند به صورت یک رشته نمایی از دما نشان داده شود و معمولاً به صورت

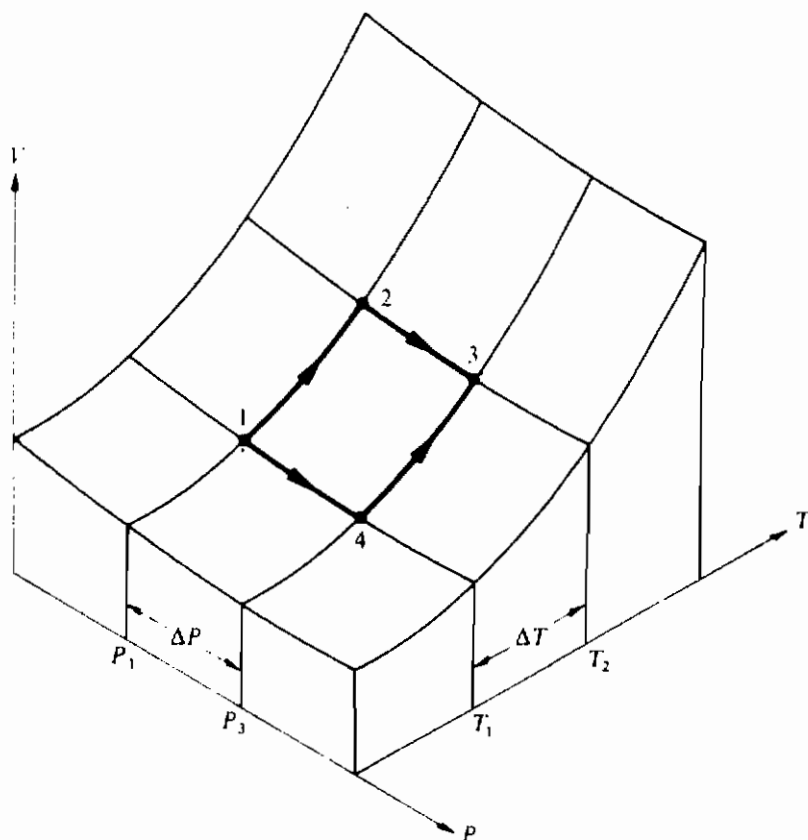
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{20} + \alpha(t - 20^\circ) + \beta(t - 20^\circ)^2 + \gamma(t - 20^\circ)^3 \quad (16-2)$$

نوشته می‌شود، که در آن t دمای سلسیوس، \mathcal{E}_{20} نیروی محرکه الکتریکی در 20°C ، α ، β ، γ و ثابتهایی هستند که به مواد تشکیل دهنده باطری الکترولیتی بستگی دارند.

۴-۲ مشتقات جزئی، انبساط پذیری و تراکم پذیری

معادله حالت یک سیستم PVT ، رابطه‌ای است بین مقادیر فشار، حجم، و دما برای هر حالت تعادل سیستم. این معادله در دستگاه مختصات متعامد، یک سطح را مشخص می‌کند. و شکل ۲-۱۴ به طور طرح وار سطح $P-V-T$ یک جسم جامد یا مایع را نشان می‌دهد. (در مورد مقیاس عمودی غلو زیادی شده است.) در فشار ثابت، با ازدیاد دما حجم افزایش می‌یابد، و در دمای ثابت با افزایش فشار حجم کاهش می‌یابد. سطح نشان داده شده در شکل ۲-۱۴،

متناظر با سطوحی است که در شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷ با "جامد" یا "مایع" مشخص شده‌اند، با این تفاوت که در شکل ۲-۱۴ محور حجم قائم و محور فشار افقی است. اگر معادله حالت برای V حل شود، و در نتیجه V به صورت تابعی از دو متغیر مستقل P و T بیان شود، مقدار V ، برای هر جفت معلوم از مقادیر P و T متناظر است با ارتفاع سطح در بالای صفحه $P-T$.

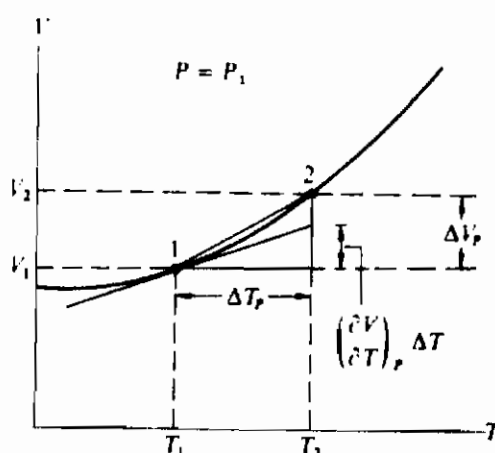


شکل ۲-۱۴ یک سطح $P-V-T$ برای یک جامد یا مایع. توجه کنید که اکنون محور V قائم بوده و در اندازه آن غلو شده است.

به جای مشخص کردن ارتفاع سطح در بالای صفحه $P-T$ ، در هر نقطه، این سطح می‌تواند با ذکر شیب آن در هر نقطه توصیف شود. به عبارت روشنتر، می‌توانیم شیب خطوط تقاطع سطح با صفحات مربوط به فشار ثابت و دمای ثابت را، در هر نقطه، مشخص کنیم. منحنی شکل ۲-۱۵، نموداری است از تقاطع سطح شکل ۲-۱۴ با صفحه‌ای که در آن فشار دارای مقدار ثابت P_1 است. یعنی، نموداری است از حجم V به صورت تابعی از دما، برای منحنی همفشاری که فشار در امتداد آن مساوی مقدار P_1 است. شیب این منحنی در هر نقطه به معنای شیب خط مماس بر منحنی در آن نقطه است، و این شیب با مشتق V نسبت به

T در آن نقطه داده می‌شود. در شکل ۲-۱۵، خط مماس در نقطه ۱، که در آن دما T_1 و فشار P_1 است، بنا شده است، و چون P در طول منحنی ثابت است، مشتق را اصطلاحاً "مشتق جزئی V نسبت به T در فشار ثابت می‌خوانند و به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\text{شیب مماس} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



شکل ۲-۱۵ تقاطع سطح شکل ۲-۱۴ با صفحه $v-T$ در فشار P_1

چنانچه معادله حالت معلوم باشد، با بیان V به صورت تابعی از T و P ، مشتق جزئی به همان روش مشتق معمولی از یک تابع یک متغیره حساب می‌شود، با این تفاوت که P را ثابت در نظر می‌گیریم. بنابراین، اگر سیستم یک گاز کامل باشد، که برای آن $V = nRT/P$ است، کمیت nR/P ثابت در نظر گرفته می‌شود و داریم

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

در ریاضیات، مشتق جزئی، به سادگی به صورت $\partial V/\partial T$ نوشته می‌شود. در ترمودینامیک شاخص پائینی P اضافه می‌شود، زیرا همان طور که بعداً خواهیم دید، یک سیستم PVT ویژگیهای بسیار دیگری علاوه بر فشار، حجم، و دما دارد، و حجم می‌تواند بر حسب هر گروه دوتایی از این کمیتها بیان شود. شاخص پائین نه فقط نشان می‌دهد که P ثابت است، بلکه معرف آن است که V بر حسب دو کمیت P و T بیان شده است.

نقطه ۲، در شکلهای ۲-۱۴ و ۲-۱۵، نقطه دومی است بر روی منحنی هم فشار که در آن حجم V_2 و دما T_2 است. شیب وتر از نقطه ۱ تا نقطه ۲ عبارت است از:

$$\text{شیب وتر} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P}$$

که شاخص پائین P بار دیگر نشان می‌دهد که فشار P ثابت است . شیب وتر برابر با شیب مماس نیست ، بلکه اگر نقطه ۲ به نقطه ۱ نزدیک و نزدیکتر اختیار شود ، به طوری که ΔT_P به سمت صفر میل کند ، شیبهای وتر و مماس بیشتر و بیشتر به هم نزدیک می‌شوند . بنابراین می‌توان گفت که

$$\lim_{\Delta T_P \rightarrow 0} \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (17-2)$$

یک دیدگاه دیگر به‌قرار زیر است . فرض کنید که حجم سیستم قرار می‌بود با دما ، نه در امتداد منحنی واقعی بلکه در امتداد خط مماس در نقطه ۱ ، افزایش یابد . در این صورت وقتی دما به اندازه ΔT_P افزایش می‌یافت از دیاد حجم با طول خط حاصل از تقاطع خط مماس با خط عمودی مار بر نقطه ۲ ، یعنی

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T_P$$

نشان داده می‌شد ، که عبارت است از حاصلضرب شیب خط مماس ، $(\partial V / \partial T)_P$ ، در قاعده ΔT_P .

همان‌گونه که از شکل ۲-۱۵ پیداست طول این قطعه خط برابر با ΔV_P نیست ، بلکه این دو وقتی که ΔT_P به سمت صفر میل کند ، با هم برابر می‌شوند . لذا ،

$$\lim_{\Delta T_P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T_P = \Delta V_P \quad (18-2)$$

که همانند معادله (۱۷-۲) است . بنابراین اگر فرض کنیم dV_P و dT_P معرف مقادیر حدی ΔV_P و ΔT_P به‌هنگامی باشند که $\Delta T_P \rightarrow 0$ ، می‌توانیم بنویسیم .

$$dV_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT_P \quad (19-2)$$

به‌جای بیان مقدار شیب در هر نقطه ، بهتر است که مقدار شیب ، $(\partial V / \partial T)_P$ ،

تقسیم بر V را در آن نقطه بیان کنیم. این نسبت اصطلاحاً "ضریب انبساط حجمی ماده، یا انبساط پذیری β ی آن خوانده می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (20-2)$$

بنابراین برای یک گاز کامل، داریم

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \quad (21-2)$$

و انبساط پذیری فقط بستگی به دما دارد و برابر با عکس دماست. واضح است که یکای انبساط پذیری عکس گلوین ($1 K^{-1}$) است.

معادله (۲۰-۲) بر حسب حجم ویژه نیز می‌تواند نوشته شود:

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (22-2)$$

از معادله (۲۰-۲) نتیجه می‌شود که برای دو حالت خیلی نزدیک به هم یک سیستم در فشارهای یکسان،

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV_P}{dT_P} = \frac{dV_P/V}{dT_P} \quad (23-2)$$

بنابراین انبساط پذیری می‌تواند به عنوان مقدار حدی افزایش نسبی حجم، dV_P/V بر تغییر دمای واحد در فشار ثابت، توصیف شود.

انبساط پذیری متوسط، $\bar{\beta}$ ، در گستره محدودی از دمای بین T_1 و T_2 ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{\beta} = \frac{(V_2 - V_1)/V_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{V_1} \frac{\Delta V_P}{\Delta T_P} \quad (24-2)$$

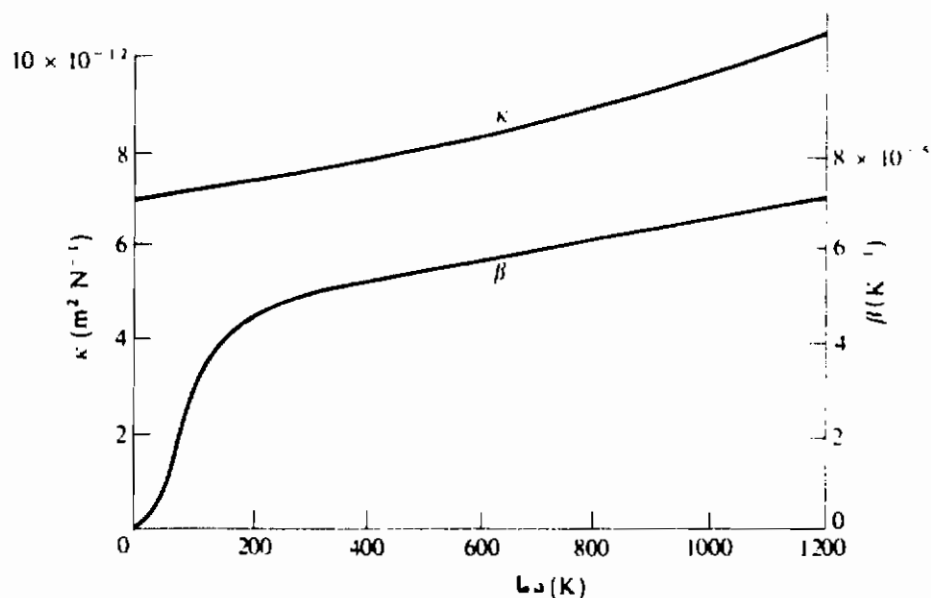
یعنی، انبساط پذیری متوسط برابر است با شیب وتر شکل ۲-۱۵، $\Delta V_P/\Delta T_P$ ، تقسیم بر حجم V_1 .

چون شیب یک منحنی همفشار و حجم V هر دو معمولاً از نقطه‌ای به نقطه دیگر تغییر

می‌کنند ، انبساط پذیری تابعی است از دما و فشار . شکل ۱۶-۲ نشان می‌دهد که انبساط - پذیری β ی مس چگونه با دما ، در فشار ثابت یک اتمسفر ، از دمای صفر مطلق تا 1200 K تغییر می‌کند . عرض این نمودار ، در هر دما ، برابر است با شیب یک نمودار V بر حسب T ، نظیر شکل ۱۵-۲ ، تقسیم بر حجم . یک ویژگی مخصوصاً جالب نمودار شکل ۱۶-۲ آن است که با نزدیک شدن دما به صفر ، انبساط پذیری به سمت صفر میل می‌کند . فلزات دیگر نیز تغییرات مشابهی را نشان می‌دهند .

شکل ۱۷-۲ نشان می‌دهد که چگونه انبساط پذیری جیوه در یک دمای ثابت 0°C با فشار تغییر می‌کند . توجه کنید که در شکل ۱۷-۲ ، مبداء مقیاس β در نمودار ظاهر نشده است ، انبساط پذیری فقط به مقدار اندک با تغییرات فشار ، حتی در فشارهایی به بزرگی 7000 atm ، تغییر می‌کند .

آب مایع در مای 4°C دارای چگالی بیشینه و حجم ویژه کمینه است . در گستره دمای بین 0°C و 4°C حجم ویژه آن با افزایش دما کاهش می‌یابد و انبساط پذیری آن منفی است ، در حالی که در 4°C این ضریب صفر است .

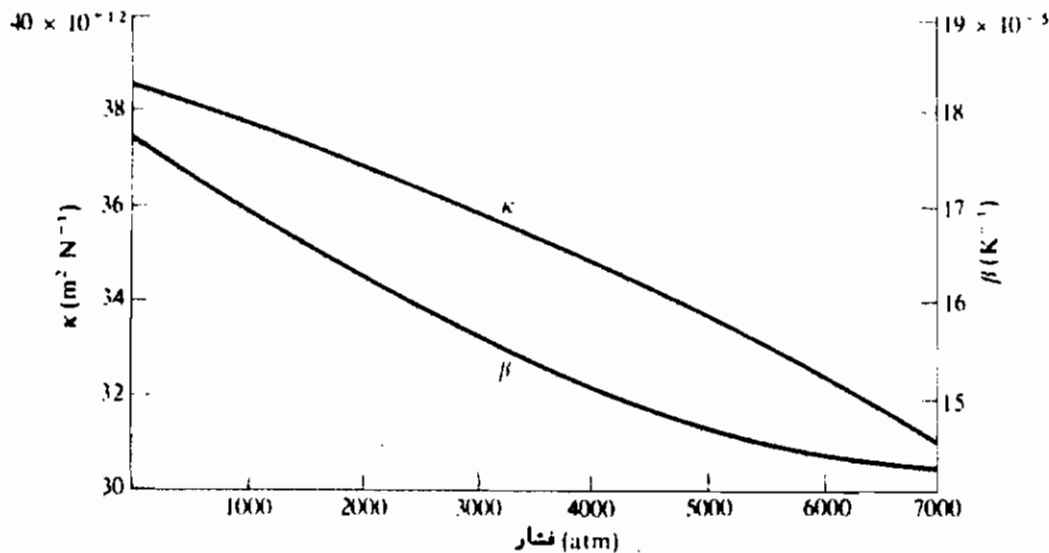


شکل ۱۶-۲ تراکم پذیری κ و انبساط پذیری β ی مس به صورت توابعی از دما در یک فشار ثابت یک اتمسفر

در جداول ویژگیهای مواد ، معمولاً مقادیر انبساط پذیری خطی α ی جامدات آورده می‌شوند ، که با معادله زیر به β مربوط است :

$$\beta = 3\alpha \quad (25-2)$$

مقادیر مندرج در جداول، معمولاً "مقادیر متوسط در یک گستره دمایی نزدیک به دمای اتاق و فشار آتمسفراند و فقط توصیف خیلی ناقصی از رابطه پیچیده حجم با دما و فشار فراهم می‌آورند.



شکل ۲-۱۷ تراکم پذیری κ و انبساط پذیری β ی جیوه به صورت توابعی از فشار در یک دمای ثابت 0°C

سپس تغییر حجم یک ماده را وقتی که فشار آن در دمای ثابت تغییر می‌کند، برای مثال وقتی حالت سیستم شکل ۲-۱۴ از نقطه ۲، در امتداد منحنی همدمای T_2 ، به نقطه ۳ تغییر می‌کند، در نظر بگیرید. بدون بحث در جزئیات واضح است که شیب خط مماس به یک منحنی همدمای در هر نقطه برابر است با:

$$\text{شیب مماس} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

بنابراین اگر dV_T و dP_T معرف مقادیر حدی اختلاف حجم و اختلاف فشار بین دو حالت مجاور در یک دما باشند، داریم

$$dV_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP_T \quad (2-26)$$

برای یک گاز کامل، به فرض این که دما ثابت باشد، داریم

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

تراکم پذیری همدمای κ ی یک ماده ، به همان گونه انبساط پذیری آن ، یعنی ، به صورت شیب یک منحنی همدمای در هر نقطه ، تقسیم بر حجم تعریف می شود ،

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (27-2)$$

علامت منفی به این دلیل اضافه شده است که همیشه حجم با افزایش فشار در دمای ثابت کاهش می یابد ، به طوری که $(\partial V/\partial P)_T$ ذاتاً منفی است . بنابراین خود تراکم پذیری یک کمیت مثبت است . یکای تراکم پذیری عکس یکای فشار است و در دستگاه MKS برابر مترمربع در نیوتون ($1 \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$) می باشد .
برای یک گاز کامل ، داریم

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \quad (28-2)$$

تراکم پذیری متوسط $\bar{\kappa}$ به طریق زیر تعریف می شود :

$$\bar{\kappa} = -\frac{1}{V_1}\frac{\Delta V_T}{\Delta P_T}$$

تراکم پذیری یک ماده ، نظیر انبساط پذیری آن ، به طور کلی تابعی از دما و فشار است . منحنی تغییرات κ بر حسب T برای مس در شکل ۲-۱۶ ، و منحنی تغییرات κ بر حسب P برای جیوه در شکل ۲-۱۷ آمده است .

در بحث پیش ، دو حالت را در یک فشار ، مثل حالت های ۱ و ۲ در شکل ۲-۱۴ ، یاد و حالت را در یک دما ، مثل حالت های ۲ و ۳ ، در نظر گرفتیم . با این همه ، فرض کنید که دو حالت از یک سیستم ، نظیر حالت های ۱ و ۳ در شکل ۲-۱۴ ، نه در فشار یکسان باشند و نه در دمای یکسان . اختلاف حجم بین حالتها فقط بستگی به حالتها دارد و مستقل از فرایند خاصی است که توسط آن ، سیستم از یک حالت به حالت دیگر برده می شود . بنابراین فرض کنید که سیستم را از حالت ۱ ، ابتدا در امتداد مسیر ۱-۲ در فشار ثابت P_1 و سپس به دنبال آن در دمای ثابت T_2 در امتداد مسیر ۲-۳ ، به حالت ۳ ببریم . در این صورت اختلاف حجم

ΔV_T بین دو حالت برابر می‌شود یا مجموع اختلاف حجمهای ΔV_P در فرایندهای ۱-۲، و ΔV_T در فرایندهای ۲-۳. در حالت حدی با نزدیک شدن ΔP_T و ΔT_P به سمت صفر، از معادلات (۱۹-۲) و (۲۶-۲) اختلاف حجم dV عبارت است از:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (29-2)$$

برحسب β و κ ، داریم

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP \quad (30-2)$$

یا

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad (31-2)$$

حال به جای در نظر گرفتن این که اگر معادله حالت معلوم باشد، مشتقات جزئی V (یا کمیت‌های β و κ) می‌توانند محاسبه شوند، این دیدگاه را وارونه می‌کنیم. یعنی، اگر β و κ به طور تجربی اندازه‌گیری شده باشند و به صورت توابعی از دما و فشار معلوم باشند، با انتگرال‌گیری از معادلات (۳۰-۲) و (۳۱-۲) می‌توانیم معادله حالت را به دست آوریم. بنابراین فرض کنید که برای یک گاز واقع در فشار پایین، به طور تجربی دریافته باشیم که $\beta = 1/T$ و $\kappa = 1/P$. در این صورت از معادله (۳۱-۲) داریم

$$\frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\ln V - \ln T + \ln P = \ln(\text{constant})$$

و

$$\frac{PV}{T} = \text{constant}$$

اگر مقادیر ثابت را مساوی nR بگیریم، معادله حالت یک گاز کامل است. اگر از معادله (۳۰-۲) از یک حالت مرجع V_0 ، P_0 ، و T_0 ، تا یک حالت دلخواه P ، V ، T انتگرال گرفته شود، داریم

$$\int_{V_0}^V dV = V - V_0 = \int_{T_0}^T \beta V dT - \int_{P_0}^P \kappa V dP$$

تغییر حجم یک جامد یا یک مایع وقتی فشار و دما تغییر می‌کنند نسبتاً کوچک است و با تقریب مرتبه اول می‌توانیم V را در انتگرالهای طرف راست ثابت و برابر با V_0 بگیریم. اگر β و κ را نیز بتوان ثابت انگاشت، داریم

$$V = V_0[1 + \beta(T - T_0) - \kappa(P - P_0)] \quad (۲-۳۲)$$

بنابراین، با تقریب بالا، اندازه‌گیریهای انبساط پذیری و تراکم پذیری، و نیز دانستن مقادیر V_0 ، P_0 و T_0 در حالت مرجع، برای تعیین معادله حالت یک ماده یا مایع، کافی هستند.

۲-۸ ثابت‌های بحرانی یک گاز وان درواز

به‌عنوان مثال دیگری از کاربرد مشتقات جزئی در ترمودینامیک، نشان می‌دهیم که چگونه این مشتقها برای تعیین مقادیر ثابت بحرانی یک گاز وان درواز به‌کار می‌روند. علی‌رغم سادگی نسبی معادله وان درواز، یک گاز وان درواز دارای یک نقطه بحرانی است و سطح $P-v-T$ آن دارای خصوصیتی متناظر با ناحیه مایع - بخار یک گاز حقیقی می‌باشد. نقطه انطباق سه مقدار حقیقی v برای یک گاز وان درواز، عبارت از نقطه بحرانی آن است (شکل‌های ۲-۴ و ۲-۵ را ملاحظه کنید). در دماهای زیر دمای بحرانی، منحنیهای همدمای وان درواز، فاقد قسمت افقی هستند که در امتداد آن فازهای مایع و بخار یک گاز حقیقی می‌توانند همزیستی داشته باشند. با این‌همه، می‌توان ترسیم خط افقی abc را در شکل ۲-۵، به‌عنوان فشار، به‌طوری که مساحت دو ناحیه‌ها شورخورده باهم برابر شوند، توجیه کرد. در این صورت نقاط a و c به‌ترتیب متناظر با حجم‌های ویژه مایع اشباع شده و بخار اشباع شده می‌باشند*. چون یک منحنی همدمای معرف آن حالت‌های تعادلی است که در آنها دما ثابت است شیب منحنی همدمایی که بر صفحه $P-v$ تصویر شده است با $(\partial P/\partial v)_T$ داده می‌شود بررسی شکل ۲-۵ نشان خواهد داد که در نقطه بحرانی نه تنها شیب صفر است، بلکه چون تقعر منحنی همدمای در سمت چپ این نقطه به‌طرف بالا و در سمت راست آن به‌طرف پایین است، نقطه بحرانی یک نقطه عطف نیز هست. بنابراین در این نقطه داریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (۲-۳۳)$$

* بر اثر تراکم گاز وان درواز، گاز به مایع تبدیل می‌شود ولی فشار ثابت نمی‌ماند و خط abc فشار متوسط را نشان می‌دهد. م.

یکی از خواص مفید معادله وان دروالز این است که می‌توان P را از آن حساب کرد ، و بنابراین مشتقات جزئی P به آسانی محاسبه می‌شوند . داریم

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

وقتی $T = T_c$ (دمای بحرانی) و $v = v_c$ (حجم بحرانی) باشد ، هر یک از عبارات بالا صفر است . چنانچه دو معادله بالا را به‌طور همزمان برای v_c و T_c حل کنیم و این مقادیر را در معادله اصلی وارد کنیم ، داریم

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (2-24)$$

این معادلات معمولاً برای تعیین مقادیر a و b برای یک گاز بخصوص ، برحسب مقادیر ثابت بحرانی ، به‌کار برده می‌شوند . اما ، برای تعیین دو مجهول a و b ، سه معادله وجود دارد ، بنابراین برای این دو مجهول بیشتر از یک جواب به‌دست می‌آید . یعنی ، از دومین معادله از معادلات فوق

$$b = \frac{v_c}{3}$$

حال آن‌که از حل همزمان دومین و سومین معادله داریم

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2-25)$$

وقتی مقادیر تجربی P_c ، v_c ، و T_c را در دو معادله قبلی بگذاریم ، مقدار مشابهی برای b به‌دست نمی‌آید . به‌عبارت دیگر ، ممکن نیست که یک سطح $P-v-T$ ی وان دروالز را بر یک سطح $P-v-T$ از یک ماده حقیقی در نقطه بحرانی منطبق کرد . هرگروه دوتایی از این سه متغیر را می‌توان بر هم منطبق کرد ولی نه هر سه آنها را . چون اندازه‌گیری دقیق حجم

بحرانی از اندازه‌گیری فشار و دمای بحرانی مشکلتر است ، دو کمیت اخیر برای تعیین مقادیر a و b در جدول ۱-۲ ، به کار برده شده‌اند .

راه دیگر مقایسه معادله وان دروالز با معادله حالت یک ماده حقیقی آن است که مقادیر کمیت P_c/RT_c را در نقطه بحرانی مقایسه کنیم . برای یک گاز وان دروالز ، داریم

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (۲-۳۶)$$

و بر طبق معادله وان دروالز این نسبت باید برای همه مواد در نقطه بحرانی مقدار $\frac{3}{8}$ را داشته باشد . (البته ، برای یک گاز کامل این نسبت برابر واحد است .) مقادیر تجربی در جدول ۲-۴ داده شده‌اند . این دو نسبت با یکدیگر مساوی نیستند ، گرچه اختلافات زیاد بزرگ نیستند .

جدول ۲-۴ مقادیر تجربی $P_c v_c / RT_c$

$P_c v_c / RT_c$	مساده
۰/۳۲۷	He
۰/۳۰۶	H ₂
۰/۲۹۲	O ₂
۰/۲۷۷	CO ₂
۰/۲۳۳	H ₂ O
۰/۹۰۹	Hg

معادله وان دروالز می‌تواند با وارد کردن فشار تقلیل یافته ، حجم تقلیل یافته ، و دمای تقلیل یافته یعنی نسبت‌های فشار ، حجم ، و دما به مقادیر بحرانی آنها ، به صورتی درآید که در مورد هر ماده‌ای به کار رود :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad v_r = \frac{v}{v_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (۲-۳۷)$$

از ترکیب این معادلات با معادلات (۲-۳۴) و (۲-۳۸) ، یعنی معادلات وان دروالز ، داریم

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^3} \right) (3v_r - 1) = 8T_r \quad (۲-۳۸)$$

کمیت‌های a و b حذف شده‌اند و برای تمام گازهای وان دروالز یک معادله به کار می‌رود. نقطه بحرانی در یک نمودار $P_r - v_r - T_r$ دارای مختصات $1, 1, 1$ است. معادله (۲-۳۸) اصطلاحاً "قانون حالت‌های متناظر خوانده می‌شود. البته "قانون بودن" آن تا جایی است که گازهای حقیقی از معادله وان دروالز پیروی کنند. اگر فشارها، حجمها و دماهای دو ماده مختلف، مساوی کسر (یا ضرب) یکسانی از فشار، حجم، و دمای بحرانی آنها باشد، گفته می‌شود که دو ماده در "حالت‌های متناظراند".

۲-۹ روابط بین مشتقات جزئی

در بخش ۲-۷ نشان داده‌ایم که اختلاف حجم dV بین دو حالت تعادل مجاور یک سیستم می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

در این معادله فرض شده است که حجم V به صورت تابعی از T و P بیان شده است. ولی می‌توان همچنین P را به صورت تابعی از T و V در نظر گرفت، و با استدلالی نظیر فوق نوشت

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

اکنون، dP را بین معادلات پیش حذف می‌کنیم و ضرایب dV و dT را جمع می‌کنیم. نتیجه خواهد شد

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT$$

این معادله باید برای هر دو حالت تعادل مجاور هم برقرار باشد. به‌ویژه برای دو حالت در دمای یکسان ولی با حجمهای متفاوت، $dV = 0$ ، $dT \neq 0$ ، و برای صادق بودن معادله بالا باید داشته باشیم.

$$1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$$

یا

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{(\partial P/\partial V)_T} \quad (۳۹-۲)$$

به‌گونه‌ی مشابهی، چون می‌توانیم داشته باشیم، $dT = 0$ و $dV \neq 0$ ، باید رابطه‌ی

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (۴۰-۲)$$

نیز صحیح باشد.

از ترکیب معادلات (۳۹-۲) و (۴۰-۲)، معادله‌ی پیش را می‌توان به شکل متقارن تری در آورد،

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad (۴۱-۲)$$

توجه کنید که در این معادله، مخرج هر مشتق جزیی، صورت مشتق جزیی بعدی می‌شود و نمادهای V ، P ، و T در هر کدام از مشتق‌های جزیی به شکل دوره‌ای ظاهر می‌شوند. برای جلوه‌دادن کاربرد معادلات پیش فرض کنید بخواهیم افزایش فشار را هنگامی که دمای یک سیستم در حجم ثابت افزایش می‌یابد ولی سیستم انبساط پیدا نمی‌کند، محاسبه کنیم، یعنی بخواهیم مقدار مشتق جزیی $(\partial P/\partial T)_V$ را پیدا کنیم. پس از اندازه‌گیری انبساط-پذیری و تراکم‌پذیری یک ماده، دیگر لازم نیست که اندازه‌گیری‌های دیگری را برای یافتن وابستگی فشار به دما در حجم ثابت، انجام دهیم. از معادله (۴۱-۲) نتیجه می‌شود که

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = -\frac{\beta V}{-\kappa V} = \frac{\beta}{\kappa} \quad (۴۲-۲)$$

و مشتق جزیی مورد نظر عبارت است از نسبت انبساط‌پذیری به تراکم‌پذیری. هرچه انبساط‌پذیری بزرگتر و تراکم‌پذیری کوچکتر باشد، افزایش فشار برای یک افزایش دمای مفروض بیشتر است.

در حجم ثابت، تغییر فشار بر اثر یک تغییر دمای محدود، عبارت است از

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta}{\kappa} dT$$

و اگر β و κ بتوانند ثابت انگاشته شوند، داریم

$$P_2 - P_1 = \frac{\beta}{\kappa} (T_2 - T_1)$$

رابطه‌ای که با قراردادن $V = V_0$ در معادله (۲-۳۲) نیز می‌تواند به دست آید. در آنچه که گذشت، ما فقط یک سیستم PVT را در نظر گرفته‌ایم تا به تحلیل خود بیشتر یک پایه فیزیکی بدهیم تا ریاضی. اکنون معادلات مهم را دوباره به صورت کلیتری بازنویسی می‌کنیم. فرض کنید سه متغیر دلخواه داریم که در معادله زیر صدق می‌کنند.

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

در این صورت معادلات (۲-۳۹) و (۲-۴۱) به شکل زیر در می‌آیند:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (۲-۴۳)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (۲-۴۴)$$

حروف x ، y ، و z می‌توانند با هریک از سه کمیتی که مقادیر آنها حالت هر سیستم را مشخص می‌کنند، مرتبط باشند.

۲-۱۰ دیفرانسیل‌های کامل

چون اختلاف حجم بین دو حالت تعادل یک سیستم، مستقل از طبیعت فرایندی است که بین دو حالت رخ می‌دهد، می‌توانیم همچنین اختلاف حجم بین حالت‌های ۱ و ۳ در شکل ۲-۱۴ را در امتداد مسیر ۱-۴-۳ حساب کنیم. در محاسبه پیش، که مسیر ۱-۲-۳ را به کار بردیم، فشار در امتداد قسمت ۱-۲ مقدار ثابت P_1 و دما در امتداد قسمت ۲-۳ مقدار ثابت T_2 را داشت. بنابراین معادله (۲-۲۹) را به صورت صریح زیر می‌نویسیم

$$dV_{1.2.3} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2} dP$$

در امتداد مسیر ۱-۴-۳ داریم

$$dV_{1-4-3} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3} dT$$

چون این تغییرات حجم یکسان هستند، نتیجه می‌شود که

$$\frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_3} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_1}\right]}{dP} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_2} - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_1}\right]}{dT} \quad (۴۵-۲)$$

در حالت حدی، با نزدیک شدن dP و dT به صفر، می‌توان در نظر گرفت که مشتق جزئی $(\partial V/\partial T)_{P_3}$ در نقطه ۴، و مشتق جزئی $(\partial V/\partial T)_{P_1}$ در نقطه ۱، که در همان دمای نقطه ۴ است، حساب شده‌اند. بنابراین، صورت طرف چپ معادله (۴۵-۲) عبارت از تغییر مقدار این مشتق جزئی به‌هنگامی است که فشار به‌اندازه dP ، از P_1 تا P_3 ، در دمای ثابت تغییر داده می‌شود. وقتی این تغییر به dP تقسیم شود، خارج قسمت حاصل، عبارت از میزان تغییر مشتق جزئی $(\partial V/\partial T)_P$ در دمای ثابت، نسبت به فشار است، که اصطلاحاً "مشتق جزئی مرتبه دوم مختلط V نسبت به T و P خوانده می‌شود و به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T \quad \text{یا} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

به‌گونه‌ای مشابه، طرف راست معادله (۴۵-۲) عبارت است از

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P\right]_T \quad \text{یا} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

بنابراین نتیجه مهم زیر را داریم

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \quad (۴۶-۲)$$

یعنی، مقدار مشتق جزئی مرتبه دوم مختلط مستقل از ترتیب دیفرانسیل‌گیری است. دقت کنید که نتیجه بالا هنگامی صحیح است که اختلاف حجم dV بین حالت‌های (۱ و ۳) برای همه فرایندهای بین این دو حالت یکی است. دیفرانسیلی که این مطلب در باره آن

صادق باشد، دیفرانسیل کامل خوانده می‌شود. دیفرانسیلهای تمام ویژگیهای یک سیستم مثل حجم، فشار، دما، گشتاور مغناطیسی، غیره - کامل اند. در واقع، این ملاک می‌تواند به عنوان تعریف یک ویژگی ترمودینامیکی تلقی شود. کمیتی که دیفرانسیل آن کامل نیست ویژگی ترمودینامیکی نیست. از این به بعد، وقتی تبادل انرژی بین یک سیستم و محیطهای اطراف آن را بررسی می‌کنیم، با کمیتهایی مواجه خواهیم شد که دیفرانسیل آنها کامل نبوده و بنابراین ویژگیهای یک سیستم نیستند.

یک دیدگاه دیگر به صورت زیر است. تغییر حجم بین دو حالت اختیاری از یک سیستم می‌تواند با جمع کردن یا انتگرال گرفتن تغییرات بینهایت کوچک حجم dV در امتداد مسیر دلخواه بین این حالتها به دست آید. بنابراین اگر V_1 و V_2 حجمهای دو حالت باشند، داریم

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 \quad (2-47)$$

و مقدار انتگرال مستقل از مسیر است.

نتیجه آن که، اگر مسیر چرخه‌ای باشد، به طوری که نقاط ۱ و ۲ برهم منطبق شوند،

$$V_2 - V_1 = 0 \quad , \quad V_2 = V_1$$

$$\oint dV = 0 \quad (2-48)$$

که نماد \oint باین معنی است که انتگرال در طول یک مسیر بسته حساب شده است.

به عکس، اگر انتگرال یک دیفرانسیل بین دو حالت دلخواه مستقل از مسیر باشد،

انتگرال در طول هر مسیر بسته‌ای صفر بوده و دیفرانسیل، کامل است.

برای تعیین این که یک دیفرانسیل کامل است یا خیر، به شرح زیر عمل می‌کنیم.

دیفرانسیل کامل dV می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

مشتقات جزئی، عبارتند از ضرایب دیفرانسیلهای dP و dT با همان گونه که نشان داده‌ایم

مشتق جزئی ضریب dT نسبت به P برابر است با مشتق جزئی ضریب dP نسبت به T . به طور

کلی اگر برای سه متغیر دلخواه x ، y ، و z رابطه‌ای به صورت

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

داشته باشیم، دیفرانسیل dz به شرطی کامل است که داشته باشیم

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2-49)$$

مسایل

۱-۲ جدول زیر مقادیر متناظر فشار و حجم ویژه بخار آب را در سه دمای 700°F ، 1150°F و 1600°F نشان می‌دهد. بدون تبدیل به دستگاه MKS، نسبت Pv/T را در هر دما و فشار محاسبه کنید، و برای هر دما، این نسبتها را به صورت تابعی از فشار رسم کنید. مقدار برون یابی شده Pv/T را وقتی P به صفر نزدیک می‌شود تخمین زنید، و مقدار R را بر حسب $\text{J kilomole}^{-1} \text{K}^{-1}$ پیدا کنید.

$t = 1600^\circ\text{F}$	$t = 1150^\circ\text{F}$	$t = 700^\circ\text{F}$	P
v $\text{ft}^3 \text{lb}^{-1}$	v $\text{ft}^3 \text{lb}^{-1}$	v $\text{ft}^3 \text{lb}^{-1}$	lb in^{-2}
۲/۴۴۲	۱/۸۸۸	۱/۳۰۴	۵۰۰
۱/۲۱۵	۰/۹۱۸	۰/۶۰۸	۱۰۰۰
۰/۶۰۱	۰/۴۴۹	۰/۲۴۹	۲۰۰۰
۰/۳۹۷	۰/۲۸۹	۰/۰۹۸۴	۳۰۰۰
۰/۲۹۴	۰/۲۰۹	۰/۰۲۸۷	۴۰۰۰
۰/۲۳۳	۰/۱۶۱	۰/۰۲۶۸	۵۰۰۰

۲-۲ (الف) در شکل ۱-۲، با دقت هر چه بیشتر، حجم ویژه مولی CO_2 را در فشار $3 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ و دمای T_1 تخمین بزنید. فرض کنید $T_1 = 340 \text{ K}$ است. (ب) در این فشار و دما، چند کیلومول CO_2 در کپسولی به حجم 0.5 m^3 قرار دارد؟ (ج) چنانچه CO_2 یک گاز کامل می‌بود، کپسول حاوی چند کیلومول می‌شد؟

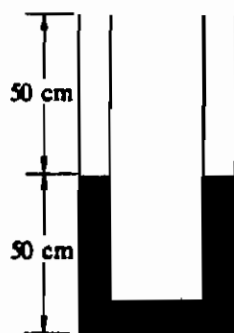
۳-۲ استوانه‌ای مجهز به یک پیستون متحرک حاوی یک گاز کامل در فشار P_1 ، حجم ویژه v_1 و دمای T_1 است. فشار و حجم به‌طور همزمان افزایش داده می‌شوند به‌طوری که در هر

لحظه، P و v با معادله

$$P = Av$$

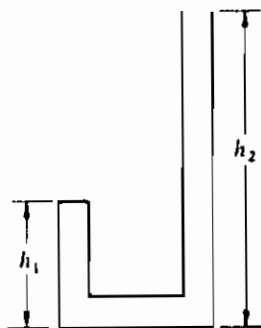
به هم مربوط می‌شوند که A یک مقدار ثابت است. (الف) مقدار ثابت A را برحسب فشار P_1 دمای T_1 ، و ثابت جهانی گاز، R ، بیان کنید. (ب) نموداری رسم کنید که معرف فرایند بالا در صفحه $P-v$ باشد. (ج) چنانچه $T_1 = 200 \text{ K}$ باشد، دما را وقتی حجم ویژه دوبرابر می‌شود پیدا کنید.

۲-۴ لوله U مانند در شکل ۲-۱۸، با سطح مقطع یکنواخت 1 cm^2 ، تا عمق نشان داده شده حاوی جیوه است. فشار بارومتری 750 Torr است. بالای طرف چپ لوله را مسدود می‌کنیم و طرف راست را به یک تلمبه تخلیه مناسب مربوط می‌سازیم. (الف) سطح جیوه در طرف چپ چه مقدار پایین می‌آید و (ب) فشار نهایی هوای محبوس چقدر است؟ دما ثابت باقی می‌ماند. ۲-۵ بالای طرف چپ لوله U مانند در شکل ۲-۱۸ مسدود است. (الف) اگر دمای اولیه 300 K باشد، دمای T را که در آن ستون هوا در طرف چپ 60 cm است پیدا کنید فشار بارومتری در 750 Torr ثابت باقی می‌ماند. (ب) منحنی‌های هم‌دما در دماهای 300 K و T را، در صفحه $P-v$ ، رسم کنید، و منحنی فرایندی را که طی آن گاز واقع در طرف چپ لوله U مانند، هنگامی که دمای آن افزایش می‌یابد، منتقل می‌شود را نشان دهید.

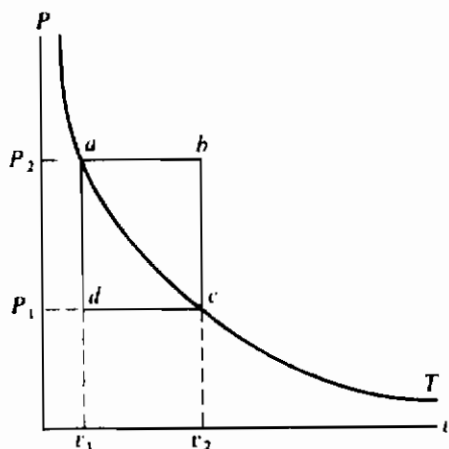


شکل ۲-۱۸

۲-۶ لوله J شکل، با سطح مقطع یکنواخت، در شکل ۲-۱۹ شامل هوا با فشار جو است. ارتفاع بارومتری h_0 است. از انتهای باز لوله جیوه می‌ریزیم تا هوا در انتهای سر بسته محبوس شود. ارتفاع ستون جیوه در شاخه سر بسته، هنگامی که شاخه سر باز تا انتها با جیوه پر شود، چقدر است؟ فرض کنید که دما ثابت بوده و هوا یک گاز کامل است. از تأثیر هرگونه انحنایی در ته لوله صرف نظر کنید. به عنوان مثال عددی فرض کنید $h_0 = 0.75 \text{ m}$ ، $h_1 = 0.25 \text{ m}$ ، $h_2 = 2.25 \text{ m}$. ۲-۷ اگر n مول از یک گاز کامل بتواند از طریق لوله‌ای به قطر d در 4 K تخلیه شود، قطر لوله برای تخلیه همین تعداد مول در 300 K باید چقدر باشد؟



شکل ۱۹-۲



شکل ۲۰-۲

۸-۲ شکل ۲۰-۲، پنج فرایند $a-b$ ، $b-c$ ، $c-d$ ، $d-a$ و $a-c$ را نشان می‌دهد که در صفحه $P-v$ برای یک گاز کامل واقع در یک سیستم بسته رسم شده‌اند. همین فرایندها را (الف) در صفحه $P-T$ ، (ب) در صفحه $T-v$ نشان دهید. (ج) چهار نقطه تقاطع خطوط واقع بر سطح $P-v-T$ در شکل ۲-۲ را که متناظر با نقاط a ، b ، c و d از شکل ۲۰-۲ هستند، مشخص کنید.

۹-۲ در شکل ۲-۲، فرض کنید $P_1 = 4 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ ، $P_2 = 10 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ ، پیدا کنید (الف) دمای T را، (ب) حجم ویژه v_2 را، (ج) دماها در نقاط b و d را، (د) حجم واقعی V در نقطه a را در صورتی که سیستم شامل ۴ کیلومول هیدروژن باشد، (ه) جرم هیدروژن را.

۱۰-۲ کیسولی به حجم 0.5 m^3 ، حاوی مقداری اکسیژن در فشار مطلق $1/5 \times 10^6 \text{ N m}^{-2}$ و دمای 20°C است. فرض کنید که اکسیژن مثل یک گاز کامل عمل می‌کند. (الف) چند کیلومول اکسیژن در کیسول موجود است؟ (ب) چند کیلوگرم؟ (ج) چنانچه دما به 500°C

افزایش یابد فشار را پیدا کنید. (د) در دمای 20°C ، چند کیلو مول را می توان قبل از این که فشار به ۱۵ درصد فشار اولیه افت کند، از کپسول خارج کرد؟

۲-۱۱ مقداری هوا در استوانه‌ای مجهز به یک پیستون متحرک محبوس است. در آغاز، فشار هوا عبارت از $2 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ ، حجم $5/0 \text{ m}^3$ ، و دما 300 K است. فرض کنید هوا یک گاز کامل است. (الف) اگر بگذاریم هوا به طور همدمنا منبسط شود تا اینکه فشار آن برابر $1 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ گردد، (پیستون به خاطر افزایش حجم هوا به سمت خارج حرکت می کند) حجم نهایی هوا چقدر است؟ (ب) اگر پیستون در مکان اولیه اش ثابت نگه داشته شود و سیستم آنقدر سرد گردد که فشار برابر $1 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ شود، دما و حجم نهایی هوا چقدر خواهد بود؟ (د) اگر هوا را به طور هم حجم تا فشار $1/5 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ سرد کنیم و متعاقباً آن را با یک انبساط همدمنا به فشار $1 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ ببریم، دما و حجم نهایی آن چقدر خواهد بود؟ (ه) هر یک از این فرایندها را بر روی یک نمودار $T-V$ رسم کنید.

۲-۱۲ حجم V در دمای T ، شامل n_A مول از گاز کامل A و n_B مول از گاز کامل B است. گازها از نظر شیمیایی واکنش نمی کنند. (الف) نشان دهید که فشار کل سیستم P ، با رابطه زیر داده می شود:

$$P = p_A + p_B$$

که p_A و p_B فشارهایی هستند که اگر هر گاز به تنهایی حجم V را اشغال می کرد، وارد می ساخت. کمیت p_A اصطلاحاً "فشار جزئی گاز A خوانده می شود و معادله (۲-۵) به قانون دالتون* برای فشارهای جزئی معروف است. (ب) نشان دهید که $p_A = x_A P$ ، که در آن، x_A کسر مولی A در سیستم است.

۲-۱۳ در تمام گازهایی که اصطلاحاً "گازهای دو اتمی خوانده می شوند، بعضی از مولکولها به اتمهای منفرد تجزیه می شوند، و تعداد این گونه اتمها با افزایش دما افزایش می یابد. بنابراین، چنین گازی بر روی هم، شامل یک بخش دو اتمی و یک بخش تک اتمی است. هر چند که هر بخش می تواند مانند یک گاز کامل عمل کند، ولی مخلوط آنها چنین عمل نمی کند، زیرا تعداد مولها با دما تغییر می کند. درجه تجزیه یک گاز دو اتمی، δ ، به صورت نسبت جرم بخش تک اتمی، m_1 ، به جرم کل سیستم، m ، یعنی

$$\delta = m_1/m$$

تعریف می شود.

(الف) نشان دهید که معادله حالت گاز عبارت است از

$$PV = (\delta + 1)(m/M_2)RT$$

که در آن M_2 "وزن" مولکولی بخش دو اتمی است. فرض کنید که گاز از قانون دالتون پیروی می‌کند (ر.ک به مسأله ۲-۱۲). (ب) جدول زیر مقادیر اندازه گرفته شده نسبت PV/m را برای بخار یید در سه دمای مختلف نشان می‌دهد. درجه تجزیه را محاسبه کنید و آنرا در یک نمودار به صورت تابعی از دما نشان دهید.

$t(^{\circ}\text{C})$	800	1000	1200
$\frac{PV}{m}, \text{J kg}^{-1}$	3.72×10^4	5.08×10^4	7.30×10^4

۲-۱۴ ظرفی حاوی مقداری CO_2 در دمای 137°C است. حجم ویژه عبارت از kmol^{-1} فشار را برحسب Nm^{-2} (الف) از معادله گاز کامل، (ب) از معادله گاز وان دروالز، محاسبه کنید. (ج) نسبت Pv/T را برحسب $\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ، برای دو فشار به دست آمده در بالا محاسبه کرده، و آنرا با مقادیر تجربی قرائت شده از شکل ۲-۱ با فرض $T_2 = 137^{\circ}\text{C}$ ، مقایسه کنید.

۲-۱۵ استوانه‌ای مجهز به یک پیستون، شامل بخار آب در دمای 10°C است. با مطالعه شکل ۲-۱۰، تغییراتی را که با کاهش حجم سیستم به‌طور هم‌دما پیش می‌آید تشریح کنید. منحنی نمایش فرایند را در صفحه $P-v$ تقریباً به مقیاس رسم کنید.

۲-۱۶ ثابتهای بحرانی CO_2 در جدول ۲-۳ داده شده‌اند. در 299 K ، فشار بخار Nm^{-2} و حجمهای ویژه مایع و بخار، به ترتیب، 0.063 و $0.063 \text{ kmol}^{-1} \text{ m}^3$ می‌باشند. در نقطه سه‌گانه، $T = 216 \text{ K}$ ، $P = 5/1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ و حجمهای ویژه جامد و مایع به ترتیب عبارتند از 0.029 و $0.037 \text{ kmol}^{-1} \text{ m}^3$ (الف) تا آنجا که می‌توانید قسمتهایی از نمودار $P-v$ متناظر با شکل ۲-۵ را برای CO_2 رسم کنید. (ب) یک مول CO_2 جامد را در ظرفی که حجم آن طبق رابطه $P = 7 \times 10^7 \text{ V}$ با فشار تغییر می‌کند و V برحسب m^3 و P برحسب Nm^{-2} است، وارد می‌کنیم. تغییر در محتویات ظرف را هنگامی که دما به آرامی به 310 K افزایش می‌یابد، تشریح کنید.

۲-۱۷ نشان دهید که برای یک جامد همسانگرد، $\beta = 3\alpha$ است.

۲-۱۸ (الف) نشان دهید که ضریب انبساط حجمی می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

که در آن ρ چگالی است. (ب) نشان دهید که تراکم پذیری همدمای ما می‌توان به شکل زیر بیان کرد:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

۱۹-۲ دمای یک قطعه مس از 400 K به 410 K افزایش داده می‌شود. چه تغییر فشاری لازم است تا حجم را ثابت نگه دارد. اطلاعات عددی لازم را از شکل ۱۶-۲ به دست آورید. ۲۰-۲ یک دماسنج جیوه‌ای را برای استفاده در حدود دمای اتاق طراحی کنید. طول ستون جیوه باید برای هر درجه سانتیگراد به اندازه یک سانتی‌متر تغییر کند. فرض کنید که انبساط پذیری حجمی جیوه مساوی 10^{-4} K^{-1} بوده و در نزدیکیهای دمای اتاق مستقل از دماست و انبساط پذیری شیشه اصولاً صفر است.

۲۱-۲ (الف) نشان دهید که ضریب انبساط حجمی یک گاز وان دروالز به‌قرار زیر است:

$$\beta = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

(ب) اگر $a = b = 0$ باشد عبارت مربوط به β به چه صورت است (گاز کامل)؟

۲۲-۲ (الف) نشان دهید که تراکم پذیری یک گاز وان دروالز به‌قرار زیر است

$$\kappa = \frac{v^2(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

(ب) اگر $a = b = 0$ باشد عبارت κ به چه صورت است؟

۲۳-۲ یک معادله حالت تقریبی به صورت $P(v-b) = RT$ است. (الف) انبساط پذیری و تراکم پذیری ماده‌ای را که از این معادله حالت پیروی می‌کند محاسبه کنید. (ب) نشان دهید که وقتی $a = 0$ است، معادلات متناظر برای یک گاز وان دروالز (ر. ک به مسائل ۲-۲۱، ۲۲-۲) به عبارات به دست آمده در قسمت (الف) تقلیل می‌یابند.

۲۴-۲ یک ماده فرضی دارای یک تراکم پذیری همدمای $\kappa = a/v$ ، و یک انبساط پذیری $\beta = 2bT/v$ می‌باشد که در آن a و b مقادیر ثابتی هستند. (الف) نشان دهید که معادله

حالت عبارت است از، مقدار ثابت $= aP - bT^2 + v \cdot P$ (ب) اگر در فشار P_0 و دمای T_0 حجم ویژه مساوی v_0 باشد، مقدار ثابت را محاسبه کنید.

۲-۲۶ از معادله حالتی که با معادله (۲-۱۲) داده شده است، حساب کنید (الف) میزانی را که طبق آن طول میله، وقتی کشش ثابت است، با دما تغییر می‌کند. (ب) میزانی را که طبق آن طول میله، وقتی دما ثابت است، با کشش تغییر می‌کند. (ج) تغییر dT در دما را که برای ثابت نگه داشتن طول میله، وقتی که کشش به اندازه کوچک dF تغییر می‌کند، لازم است. فرض کنید مدول یانگ مستقل از دماست.

۲-۲۷ یک ریل راه آهن بدون اتصالاتی در بیابانی که دماهای روز و شب به اندازه $\Delta T = 50 \text{ K}$ با هم تفاوت می‌کنند، قرار گرفته است. سطح مقطع عرضی ریل $A = 3/6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ، مدول کششی γ برابر با $2.0 \times 10^{11} \text{ N m}^{-2}$ ، و ضریب انبساط طولی $\alpha = 1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ است. (الف) اگر طول ریل ثابت بماند، اختلاف کشش در ریلها بین روز و شب چقدر است؟ (ب) اگر کشش هنگامی که دما کمینه است برابر صفر باشد، هنگام بیشینه بودن دما مقدار آن چقدر است؟ (ج) اگر طول ریل 15000 m بوده و برای انبساط آزادی عمل داشته باشد تغییر طول آن بین روز و شب چقدر است؟ (د) برای پاسخ گفتن به سئوالهای پیش کدام مشتقهای جزئی را باید به دست آورد؟

۲-۲۸ ثابتهای بحرانی P_c ، v_c ، و T_c را بر حسب a ، b ، و R برای یک گاز وان در والز به دست آورید.

۲-۲۹ با به کار بردن ثابتهای بحرانی مندرج در جدول ۲-۳، مقدار b در معادله وان در والز را برای CO_2 (الف) از v_c ، و (ب) از T_c و P_c ، حساب کنید.

۲-۳۰ (الف) نشان دهید که ثابتهای بحرانی یک ماده که از معادله حالت دیترسی*، $P(v-b) \exp(a/vRT) = RT$ ، که پیروی می‌کند عبارتند از:

$$P_c = a/4e^2b^2, \quad v_c = 2b, \quad T_c = a/4Rb$$

(ب) نسبت $P_c v_c / RT_c$ برای یک گاز دیترسی را با مقادیر تجربی مندرج در جدول ۲-۴ مقایسه کنید.

۲-۳۱ معادله (۲-۳۸) را به دست آورید.

۲-۳۲ (الف) با به کار بردن رابطه چرخه‌ای (۲-۴۱)، انبساط پذیری β ی یک ماده را که از معادله حالت دیترسی (ر. ک به مساله ۲-۳۰) پیروی می‌کند، به دست آورید. (ب) در دماهای

* Conrad H. Dieterici، فیزیکدان آلمانی (۱۲۳۷/۱۸۵۸-۱۳۰۸/۱۹۲۹)

بالا و حجمهای ویژه بزرگ تمام گازها تقریباً کامل هستند. ثابت کنید که برای مقادیر بزرگ T و v ، معادله دیترسی و عبارت مربوط به β که در قسمت (الف) به دست آمد، هر دو به معادلات متناظر برای یک گاز کامل تبدیل می‌شوند.

۲-۳۳ $(\partial P/\partial T)_v$ را برای گازهایی پیدا کنید که (الف) از معادله حالت وان دروالز، (ب) از معادله حالت تقریبی مساله ۲-۲۳، و (ج) از معادله حالت دیترسی (مساله ۲-۳۰) پیروی کنند.

۲-۳۴ از معادله حالت یک ماده پارامغناطیسی، نشان دهید که مشتقات جزئی چرخشهای $(\partial M/\partial \mathcal{H})_T$ ، $(\partial \mathcal{H}/\partial T)_M$ ، و $(\partial T/\partial M)_\mathcal{H}$ در معادله (۲-۴۴) صدق می‌کنند.

۲-۳۵ (الف) با به‌کاربردن این واقعیت که dv یک دیفرانسیل کامل است، و تعاریف β و κ رابطه زیر را ثابت کنید

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P$$

(ب) از شکل ۲-۱۶، یک معادله خطی که تقریباً رابطه بین κ و T را برای مس، در فشار ثابت یک اتمسفر و دمای $T = 1000 \text{ K}$ بیان می‌کند، به دست آورید. (ج) تغییر انبساط-پذیری مس را با فشار در دمای ثابت محاسبه کنید. (د) انبساط پذیری مس در 1000 K و یک اتمسفر را پیدا کرده، و تغییر نسبی حجم مس را وقتی فشار به صورت هم‌ما به 1000 atm می‌رسد حساب کنید. فرض کنید که $(\partial \beta/\partial P)_T$ مستقل از فشار است.

۲-۳۶ رابطه مساله قبل را به‌کار ببرید و نشان دهید که داده‌های مسایل ۲-۲۴ و ۲-۲۵ با هم توافق دارند.

۲-۳۷ با نشان دادن این که dM یک دیفرانسیل کامل است، ثابت کنید که گشتاور مغناطیسی M برای یک ماده پارامغناطیسی، یک تابع حالت است.

۳

قانون اول ترمودینامیک

مقدمه	۱-۳
کار در تغییر حجم	۲-۳
شکلهای دیگر کار	۳-۳
کار بستگی به مسیر دارد	۴-۳
کار پیکربندی و کار اتلافی	۵-۳
قانون اول ترمودینامیک	۶-۳
انرژی داخلی	۷-۳
جریان گرما	۸-۳
جریان گرما بستگی به مسیر دارد .	۹-۳
معادل مکانیکی گرما	۱۰-۳
ظرفیت گرمایی	۱۱-۳
گرماهای تبدیل . آننالهی	۱۲-۳
شکل کلی قانون اول	۱۳-۳
معادله انرژی جریان پایا	۱۴-۳

۳-۱ مقدمه

اصل کار-انرژی، در مکانیک، نتیجه‌ای از قوانین حرکت نیوتون است. این اصل بیان می‌کند که کار نیروی برآیند بر روی یک ذره برابر با تغییر در انرژی جنبشی آن است. اگر نیرو پایستار باشد، کار این نیرو را می‌توان برابر با تغییر در انرژی پتانسیل ذره گرفت، و کار همه نیروها به جز این یک نیرو مساوی با مجموع تغییرات در انرژی جنبشی و پتانسیل ذره است. همین بیانها برای یک جسم صلب نیز به کار می‌رود. (برای آسانی، فرض کنید خطوط عمل همه نیروها از مرکز جرم می‌گذرند، بنابراین، نیازی به در نظر گرفتن حرکت چرخشی نیست.)

کار در فرایندهایی که در آنها تغییری در انرژی جنبشی و در انرژی پتانسیل سیستم صورت نمی‌گیرد نیز می‌تواند انجام گیرد. از این رو وقتی گازی را متراکم یا منبسط می‌کنیم، یا وقتی یک باطری الکترولیتی را یازدار یا تخلیه می‌نمائیم، یا هنگامی که یک میله پارا-مغناطیسی را مغناطیده یا وامغناطیده می‌کنیم، حتی اگر گاز، یا باطری الکترولیتی، یا میله یادشده در ارتفاع ثابتی در حال سکون بمانند، کار انجام می‌گیرد. علم ترمودینامیک وسیعاً (ولی نه انحصاراً) با فرایندهایی از این نوع سروکار دارد.

در مکانیک، کار $d'W$ یک نیروی F ، وقتی نقطه اثر آن به اندازه ds تغییر مکان می‌دهد، بنا به تعریف، برابر است با $F \cos \theta ds$ ، که در آن θ زاویه بین بردارهای F و ds است. اگر F و ds هم جهت باشند، $\theta = 0^\circ$ ، $\cos \theta = 1$ ، و کار برابر $F ds$ است. در ترمودینامیک به دلایلی که به زودی شرح خواهیم داد، متداول است که این قرارداد علامتگذاری را معکوس و کار را به شکل $d'W = -F \cos \theta ds$ تعریف می‌کنند. پس وقتی F و ds در خلاف جهت یکدیگرند، $\theta = 180^\circ$ و $\cos \theta = -1$ ، و کار $+F ds$ است. دلیل به کار بردن $d'W$ به جای dW در بخش ۳-۴ تشریح خواهد شد.

وقتی یک سیستم ترمودینامیکی فرایندی را طی می‌کند، کار انجام یافته در فرایند را می‌توان در نهایت به کار یک نیرو نسبت داد. با این همه، بهتر است کار را بر حسب ویژگیهای ترمودینامیکی سیستم بیان کنیم و ما این موضوع را با بررسی کار در تغییر حجم شروع می‌کنیم.

۳-۲ کار در تغییر حجم

منحنی خط پر در شکل ۳-۱ مرز سیستمی را با حجم V و شکلی دلخواه نشان می‌دهد. که تحت فشار هیدروستاتیکی خارجی یکنواخت P_e واقع است. فرض کنید سیستم در مقابل

این فشار منبسط شود و به شکلی که با خط چین نمایش داده شده است در آید. نیروی خارجی وارد به یک عنصر سطح مرزی به مساحت dA برابر است با $dF_e = P_e dA$. وقتی عنصر به اندازه ds به طرف خارج حرکت می‌کند، نیرو و تغییر مکان در جهت‌های مخالف هم بوده و کار نیرو برابر با $dF_e ds = P_e dA ds$ است. وقتی تمام عناصر سطح را در نظر بگیریم، کار $d'W$ در فرایند، از انتگرال‌گیری حاصلضرب $P_e dA ds$ بر روی تمام سطح به دست می‌آید:

$$d'W = P_e \int dA ds$$

این انتگرال برابر است با حجم بین دوزم، یا افزایش dV در حجم سیستم. در این صورت داریم:

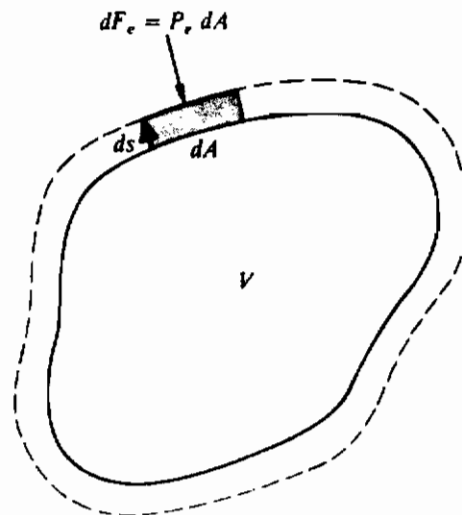
$$d'W = P_e dV \quad (۱-۳)$$

بنابراین وقتی سیستمی در مقابل یک فشار خارجی منبسط می‌شود، dV مثبت، کار مثبت است و می‌گوئیم کار توسط سیستم انجام گرفته است. وقتی سیستمی متراکم می‌شود، dV منفی، کار منفی است و می‌گوئیم کار بر روی سیستم انجام گرفته است. در مراحل اولیه توسعه علم ترمودینامیک، اولین کمیت مورد توجه، کار انجام شده توسط یک سیستم در فرایندی بود که در آن بخار در یک استوانه در مقابل پیستونی انبساط می‌یافت. مناسب بود که کار در چنین فرایندی را مثبت در نظر بگیرند، که دلیل معکوس کردن قرار داد علامتگذاری متداول پیش گفته است. بعضی کتابهای درسی ترمودینامیک قرار داد علامتگذاری در مکانیک را حفظ می‌کنند و بنا بر این کار در تغییر حجم را به صورت $d'W = -P_e dV$ بیان می‌کنند. کار مثبت متناظر است با کار انجام گرفته بر روی سیستم، و کار منفی متناظر است با کاری که توسط سیستم انجام می‌گیرد. با این همه، در این کتاب، قراردادی را که معمولاً در ترمو-دینامیک به کار می‌رود و در آن کار انجام گرفته توسط سیستم مثبت است، حفظ می‌کنیم.

یکای MKS فشار نیوتون بر مترمربع (1 N m^{-2}) و واحد حجم مترمکعب (1 m^3) است. بنابراین واحد کار عبارت است از نیوتون متر (1 N m) یا ژول (1 J).

کار نیروهای خارجی اعمال شده به مرز یک سیستم را اغلب کار خارجی می‌گویند. ماهیت فرایند هرچه باشد، کار خارجی در تغییر حجم با معادله (۱-۳) داده می‌شود. اگر فرایند برگشت پذیر باشد سیستم اصولاً در تمام اوقات در تعادل مکانیکی است، و فشار خارجی P_e برابر فشار P است که توسط سیستم بر مرز اعمال می‌شود. بنابراین، در یک فرایند برگشت پذیر می‌توانیم P را جایگزین P_e کنیم و بنویسیم:

$$d'W = P dV \quad (۲-۳)$$



شکل ۱-۳ کار انجام شده توسط سیستمی که در مقابل یک نیروی خارجی انبساط می‌یابد برابر $P_e dA ds$ است.

در یک فرایند برگشت پذیر متناهی که در آن حجم از V_a به V_b تغییر می‌کند، کار کل W عبارت است از:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P dV \quad (۳-۳)$$

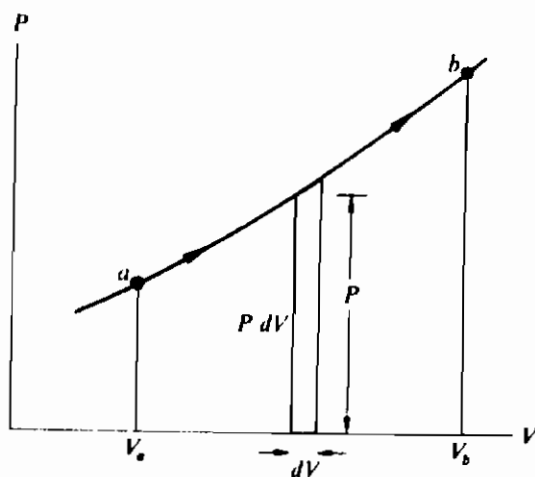
وقتی ماهیت فرایند مشخص باشد، می‌توان P را با استفاده از معادله حالت سیستم به صورت تابعی از V به دست آورد و انتگرال را محاسبه کرد.

در هر فرایند برگشت پذیر، رابطه بین فشار و حجم سیستم را می‌توان با یک منحنی در صفحه $P-V$ نشان داد. کار در یک تغییر حجم کوچک dV را، از نظر نموداری، با سطح $P dV$ یک نوار قائم باریک نظیر نوارها شور خورده شکل (۲-۳) نمایش می‌دهند. کار کل W در یک فرایند متناهی متناسب است با مساحت بین منحنی نمایشگر فرایند، و محور افقی و خطوط قائم V_a و V_b . اگر فرایند در جهت نشان داده شده از حالت a به حالت b پیش رود، کار مثبت است. اگر فرایند در جهت خلاف پیش رود، کار منفی است.

حال $\int P dV$ را برای چند فرایند برگشت پذیر محاسبه می‌کنیم

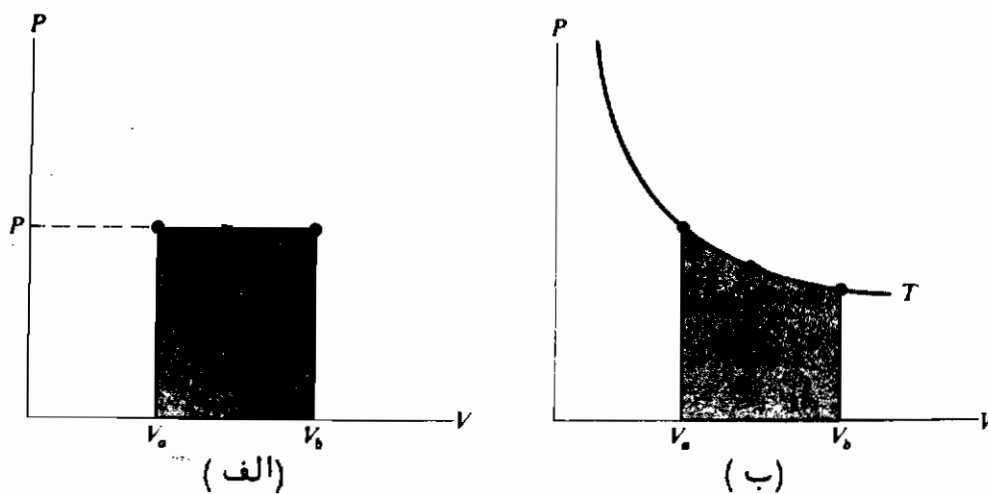
کار در هر فرایند هم حجم به وضوح برابر صفر است زیرا در چنین فرایندی، مقدار ثابت $V = V_0$ در یک فرایند هم فشار، فشار ثابت است و

$$W = P \int_{V_a}^{V_b} dV = P(V_b - V_a) \quad (۴-۳)$$



شکل ۳-۲ سطح هاشورخورده نمایانگر کار در یک تغییر حجم کوچک است.

در شکل ۳-۳ (الف) کار با مساحت سطح مستطیل هاشورخورده به قاعده $(V_b - V_a)$ و ارتفاع P نشان داده شده است.



شکل ۳-۳ سطح هاشورخورده کار را (الف) در یک فرایند همفشار، (ب) در یک فرایند همدمای نشان می‌دهد.

اگر P ثابت نباشد، باید آن را با استفاده از معادله حالت بر حسب V به دست آورد. اگر سیستم یک گاز کامل باشد،

$$P = nRT/V$$

برای مورد خاص یک فرایند همدم، T ثابت است و

$$W = nRT \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (5-3)$$

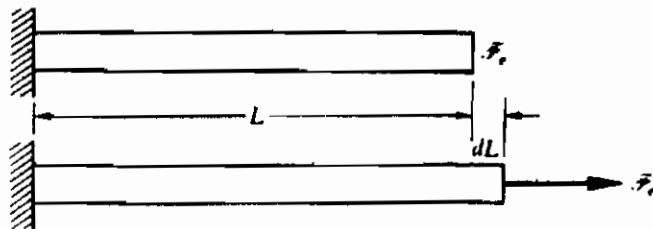
کار با مساحت سطح هاشورخورده شکل ۳-۳ (ب) نمایش داده می‌شود. اگر $V_b > V_a$ باشد فرایند یک تراکم است، $\ln(V_b/V_a)$ منفی و کار منفی است. محاسبه کار در تغییر حجم همدمای گاز وان دروالز به عنوان یک مساله به خواننده واگذار می‌شود.

۳-۳ شکلهای دیگر کار

شکل ۳-۴ یک سیم تحت کشش را نشان می‌دهد. طرف چپ سیم ثابت است و یک نیروی کشنده \vec{F} به انتهای طرف راست وارد می‌شود. وقتی سیم به مقدار کوچک $ds = dL$ اضافه طول پیدا کند، \vec{F} و dL هم جهت بوده و کار نیروی \vec{F} برابر $dW = \vec{F} \cdot dL$ است. اگر فرایند برگشت پذیر باشد، نیروی خارجی \vec{F} با کشش \vec{T} در سیم مساوی است و داریم:

$$d'W = -\vec{T} \cdot dL \quad (6-3)$$

اگر dL مثبت باشد، $d'W$ منفی و کار بر روی سیستم انجام می‌گیرد. اگر سیم کوتاه شود، dL منفی، $d'W$ مثبت، و کار توسط سیم انجام می‌گیرد یکای MKS کشش، نیوتون (N) و یکای طول، متر (m) است.



شکل ۳-۴ کار انجام شده بر روی یک سیم در افزایش طول dL برابر $dW = \vec{F} \cdot dL$ است.

یکی از مهمترین کاربردهای ترمودینامیک مطالعه رفتار مواد پارامغناطیسی در دماهای فوق العاده پائین است. این موضوع را مفصلاً در بخش ۸-۸ بررسی خواهیم کرد، و فعلاً فقط به بیان کار در فرایندی که در آن حالت مغناطیسی ماده تغییر می‌کند می‌پردازیم، سیستم از میله باریک طولی تشکیل یافته که در یک میدان مغناطیسی خارجی به موازات طول خود قرار

دارد به‌گونه‌ای که می‌توان از اثرات و امفناطنده چشم‌پوشی کرد. طول میله را با L و مساحت مقطع عرضی آن را با A نشان می‌دهیم، و فرض می‌کنیم این میله با N دور سیم پیچ مغناطیسی کننده با مقاومت ناچیز به‌طور یکنواخت پیچیده شده است و از آن شدت جریان I می‌گذرد. فرض کنید B چگالی شار در میله، و شار کل $\Phi = BA$ است. وقتی شدت جریان در سیم پیچ در مدت زمان dt به مقدار dI افزایش یابد، شار به مقدار $d\Phi$ تغییر می‌کند و نیروی محرکه الکتریکی القایی در سیم پیچ برابر است با

$$\mathcal{E} = -N \frac{d\Phi}{dt} = -NA \frac{dB}{dt}$$

توان ورودی به سیستم برابر $\mathcal{P} = \mathcal{E}I$ ، و کار $d'W$ در مدت زمان dt عبارت است از:

$$d'W = \mathcal{P} dt = \mathcal{E}I dt$$

شدت مغناطیسی \mathcal{H} ایجاد شده در سیم پیچ توسط جریان I برابر است با

$$\mathcal{H} = \frac{NI}{L}$$

و با حذف I ، داریم

$$d'W = -V\mathcal{H} dB \quad (7-3)$$

که در آن $V = AL$ حجم میله است.

اگر \mathcal{M} مغناطیدگی میله، یا گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم باشد، چگالی شار B برابر است با

$$B = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{M})$$

وقتی این عبارت B را در معادله (۷-۳) قرار دهیم، داریم

$$d'W = -\mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H} - \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad (8-3)$$

اولین جمله سمت راست کاری است که، در غیاب میله، برای افزایش میدان در خلاء لازم است، زیرا در چنین موردی \mathcal{M} و $d\mathcal{M}$ صفراند. بنابراین جمله دوم عبارت است از کار مربوط به تغییر مغناطش میله.

گشتاور مغناطیسی M برای نمونه‌ای با حجم V برابر است با $M = V\mathcal{M}$ ، ولی برای

جلوگیری از ظاهر شدن ثابت مغناطیسی * ($H m^{-1}$)، $\frac{\text{هنری}}{\text{متر}} = 4\pi \times 10^{-7}$ ، $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ معادلاتمان گشتاور مغناطیسی را به گونه زیر تعریف می‌کنیم

$$M = \mu_0 V \mathcal{M} \quad (9-3)$$

آنگاه کار مغناطش، سوای کار در خلاء، به سادگی برابر است با

$$d'W = -\mathcal{M} dM \quad (10-3)$$

یکای \mathcal{M} در دستگاه MKS، آمپر بر متر ($A m^{-1}$) است. یکای مغناطیدگی \mathcal{M} نیز $A m^{-1}$ است. بنابراین یکای گشتاور مغناطیسی که با معادله (9-3) تعریف می‌شود برابر ($4\pi \times 10^{-7} H A m$) هنری آمپر متر $4\pi \times 10^{-7}$ است.

با استدلالی مشابه بالا به این نتیجه می‌رسیم که وقتی شدت میدان الکتریکی E در یک برش دی الکتریک تغییر می‌کند، کار برابر است با

$$d'W = -E dP \quad (11-3)$$

که در آن P گشتاور دو قطبی برش، و مساوی با حاصلضرب قطبیدگی (گشتاور دو قطبی در واحد حجم) برش در حجم V آن است.

در MKS یکای E ولت بر متر $(1 V m^{-1})$ † و یکای قطبیدگی کولن بر متر مربع $(1 C m^{-2})$ § است. یکای گشتاور دو قطبی P کولن متر ($1 C m$) و مجدداً "یکای کار" $1 = 1$ کولن ولت است.

سپس یک باطری الکترولیتی با نیروی محرکه الکتریکی \mathcal{E} و مقاومت داخلی ناچیز را در نظر بگیرید. دوسر باطری را مطابق شکل به ترتیب به سر a ی یک مقاومت و به یک لغزنده تماسی b بر روی این مقاومت وصل کنید. این مقاومت را به دوسر یک باطری دیگر با نیروی محرکه \mathcal{E}' که بزرگتر از \mathcal{E} است متصل کنید.

اگر مکان لغزنده تماسی به گونه ای تنظیم شود که اختلاف پتانسیل V_{ab} ، ناشی از عبور جریان از مقاومت، درست برابر \mathcal{E} شود، شدت جریان در باطری صفر خواهد بود. اگر V_{ab}

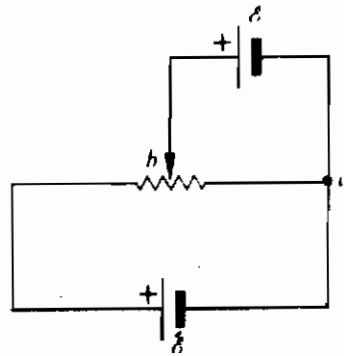
* Joseph Henry، فیزیکدان امریکایی (1797/1176-1878/1257)

† André M. Ampere، فیزیکدان فرانسوی (1775/1154-1836/1215)

‡ Count Alessandro Volta، فیزیکدان ایتالیایی (1745/1124-1827/1206)

§ Charles A. de Coulomb، فیزیکدان فرانسوی (1736/1115-1806/1118)

به مقدار خیلی جزئی از \mathcal{E} بیشتر شود، شدت جریانی از طرف راست به چپ در باطری برقرار خواهد شد و اگر V_{ab} به مقدار بینهایت کوچک از \mathcal{E} کمتر شود، شدت جریانی که در باطری الکترولیتی انجام می‌گیرد از دیدگاه ترمودینامیکی برگشت پذیر است. اگر، علاوه بر این، مواد واکنشگر داخل باطری مناسب اختیار شوند، جهت واکنش شیمیایی در باطری با معکوس کردن جهت شدت جریان عکس خواهد شد و چنین باطری را باطری برگشت پذیر می‌نامیم.



شکل ۳-۵ مدار لازم برای انجام کار برگشت پذیر بر روی یک باطری الکترولیتی با نیروی محرکه الکتریکی \mathcal{E} .

توان \mathcal{P} ی ورودی به یا خروجی از باطری از رابطه $\mathcal{P} = \mathcal{E}I$ به دست می‌آید، که در آن I شدت جریان در باطری است. کار در یک مدت زمان کوتاه dt برابر است با

$$d'W = \mathcal{P} dt = \mathcal{E}I dt$$

در فصل دوم، یک کمیت Z تعریف کردیم که تغییر dZ آن برابر با مقدار بار الکتریکی $I dt$ است که در مدت زمان dt از یک نقطه در باطری می‌گذرد. برای مطابقت با قرارداد علامتگذاری ترمودینامیکی، باید بنویسیم

$$d'W = -\mathcal{E} dZ \quad (3-12)$$

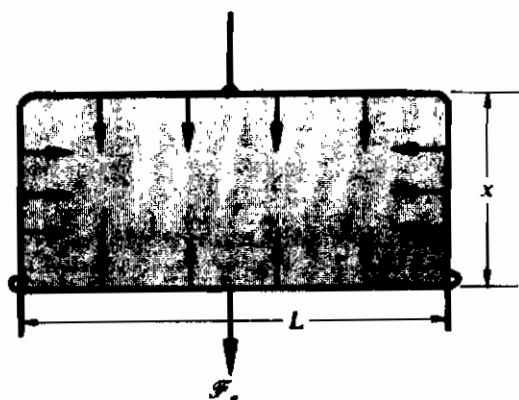
اگر Z ، نظیر وقتی که باطری باردار می‌شود، افزایش یابد dZ مثبت، dW منفی و کار بر روی باطری الکترولیتی انجام می‌گیرد.

در MKS یکای \mathcal{E} ، ولت (1 V)، و یکای Z کولن (1 C) است. بنابراین واحد W ژول (1 J) است.

به عنوان آخرین مثال، کار را وقتی مساحت یک فیلم سطحی تغییر می‌کند محاسبه می‌کنیم. شکل ۳-۶ روش متداول نمایش پدیده کشش سطحی را نشان می‌دهد. فیلم نازکی از

صابون بر روی قاب U شکل که دارای یک میله عرضی لغزنده است تشکیل می‌شود. هر دو سطح فیلم نیروهایی به مرز آن وارد می‌سازند، و میله عرضی لغزنده توسط یک نیروی خارجی \mathcal{F}_e در تعادل قرار می‌گیرد. کشش سطحی σ ی فیلم نازک، بنا به تعریف، برابر است با نیروی رو به داخلی که توسط یکی از سطوح فیلم به واحد طول مرز وارد می‌شود. بنابراین L چنانچه طول میله عرضی باشد، نیروی کل به سمت بالا بر روی آن $2\sigma L$ است (فیلم دو سطح دارد) و در نتیجه $\mathcal{F}_e = 2\sigma L$ است. وقتی میله عرضی به مقدار dx به سمت پائین حرکت کند، کار نیروی \mathcal{F}_e برابر است با:

$$d'W = -\mathcal{F}_e dx = -2\sigma L dx$$



شکل ۳-۶ نیروهای کشش سطحی وارد بر مرز یک فیلم نازک.

علامت منفی به این دلیل وارد می‌شود که \mathcal{F}_e و dx هم جهت‌اند. مساحت کل سطح برابر $A = 2Lx$ است، بنابراین

$$dA = 2L dx$$

و در نتیجه

$$d'W = -\sigma dA \quad (۳-۱۳)$$

یکای σ ، نیوتون بر متر (1 N m^{-1}) یکای A ، مترمربع (1 m^2) است به گونه‌ای که واحد کار $1 \text{ N m} = 1 \text{ J}$ می‌باشد.

۳-۴ کار بستگی به مسیر دارد

فرض کنید که یک سیستم PVT از یک حالت تعادل اولیه a به یک حالت تعادل نهایی

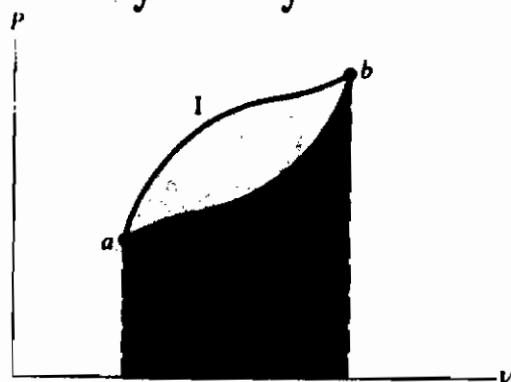
h توسط دو فرایند برگشت پذیر متفاوت، که در شکل ۳-۷ با دو مسیر I و II نشان داده شده‌اند، برده شود. عبارت مربوط به کار W در هریک از دو فرایند چنین است.

$$W = \int_a^b d'W = \int_{V_a}^{V_b} P dV$$

هرچند که کار در امتداد هر دو مسیر توسط انتگرال $P dV$ داده می‌شود، ولی فشار P در امتداد دو مسیر تابع متفاوتی از V است و لذا کار هم متفاوت است. کار در فرایند I متناظر است با مساحت کل هاشور خورده، زیر مسیر I، کار در فرایند II متناظر است با مساحت هاشور خورده، کم رنگ زیر مسیر II. از این رو برخلاف تغییر حجم $V_b - V_a$ بین حالت‌های a و b ، که برای همه مسیرهای بین حالت‌های یکسان است، کار W بستگی به مسیر دارد و به سادگی به نقاط اولیه و نهایی آن وابسته نیست. بنابراین، همان گونه که در بخش ۲-۱۰ تشریح شد، کمیت $d'W$ یک دیفرانسیل غیر کامل است و کار W یک ویژگی سیستم نیست. کاریک تابع مسیری است، نه نظیر V یک تابع نقطه‌ای، و کار در یک فرایند را نمی‌توان برابر اختلاف بین مقادیر یک ویژگی سیستمی در دو انتهای فرایندی گرفت. بنابراین مانع $d'W$ را به کار می‌بریم تا تأکید کنیم که کار یک فرایند بینهایت کوچک یک دیفرانسیل غیر کامل است.

اگر سیستم در شکل ۳-۷ در مسیر I از حالت a به حالت b و سپس در مسیر II از حالت b به حالت a بازگردانده شود، سیستم یک فرایند چرخه‌ای انجام می‌دهد. کار مثبت در طول مسیر I از کار منفی در طول مسیر II بزرگتر است. پس کار خالص در چرخه مثبت است، یا کار توسط سیستم انجام می‌گیرد، و کار خالص توسط مساحت محصور به مسیر I معرفی می‌شود. اگر چرخه در جهت خلاف طی شود، یعنی ابتدا در مسیر II از a به b و بعد در مسیر I از b به a ، کار خالص منفی است و کار بر روی سیستم انجام می‌گیرد. در هریک از دو مورد، اندازه کار خالص W عبارت است از

$$W = \oint d'W = \oint P dV \quad (۳-۱۴)$$



شکل ۳-۷ کار به مسیر بستگی دارد.

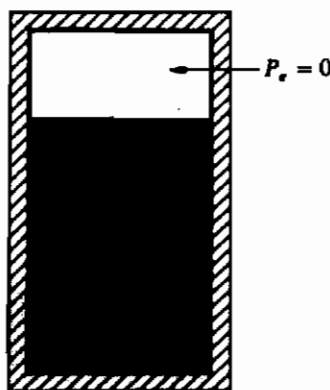
این عبارت برخلاف انتگرال یک دیفرانسیل کامل به دور یک مسیر بسته است، که همان گونه که در بخش ۲-۱۵ نشان داده شده، همیشه برابر صفر است.

۳-۵ کار پیکربندی و کار اتلافی

در تمام مثالهای بخشهای پیش، کار در یک فرایند برگشت پذیر از حاصلضرب یک متغیر نافزونور ($P, \mathcal{H}, \mathcal{E}, \sigma$) در یک متغیر فزونور (V, M, Z, A) به دست آمد. فرض کنید Y نمایانگر یک متغیر نافزونور و X نمایانگر متغیر فزونور متناظر با آن باشد. در کلی ترین حالت، که می تواند بیشتر از یک جفت متغیر را شامل شود،

$$d'W = Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \dots = \sum Y dX \quad (3-15)$$

که هر حاصلضربی با علامت جبری مناسب خود همراه است: $P dV, \mathcal{H} dM, \dots$. متغیرهای فزونور X_1, X_2, \dots پیکربندی سیستم را تعیین می کنند و کار $\sum Y dX$ را کار پیکربندی می نامند. پیکربندی یک سیستم می تواند بدون انجام گرفتن کار پیکربندی تغییر کند. در شکل ۳-۸، یک ظرف به کمک یک دیافراگم به دو قسمت تقسیم شده است. فضای بالای دیافراگم تخلیه شده است و فضای زیر آن حاوی یک گاز است. چنانچه دیافراگم را سوراخ کنیم، گاز به ناحیه خلاء راه می یابد و تمام ظرف را پر می کند. اگر دیافراگم یاد شده پیستون خیلی سبکی می بود، که ابتدا آن را در محل خود بسته و سپس رها می کردیم، باز حالت پایانی تغییری نمی کرد. این فرایند به انبساط آزاد مشهور است.



شکل ۳-۸ در انبساط آزاد یک گاز، کار پیکربندی صفر است زیرا P_e صفر است.

چون فضای بالای دیافراگم تخلیه شده است، فشار خارجی P_e بر روی دیافراگم صفر

است. بنابراین کار در یک انبساط آزاد عبارت است از:

$$W = \int P_e dV = 0$$

و کار، حتی اگر حجم گاز افزایش هم پیدا کند، صفر است.

فرض کنید بهمزی را در شاره‌ای فرو بریم و بهمزن و شاره را با هم یک سیستم در نظر بگیریم. بهمزن متصل به محوری است که از دیواره ظرف عبور می‌کند، و به انتهای خارجی این محور یک گشتاور خارجی وارد می‌شود. صرفنظر از جهت چرخش محور، گشتاور خارجی همیشه هم جهت با تغییر مکان زاویه‌ای محور است و کار گشتاور خارجی همیشه منفی است، یعنی همیشه کار بر روی سیستم متشکل از شاره و بهمزن انجام می‌شود. این کار را کار بهمزی یا به طور کلی‌تر، کار اتلافی می‌گوئیم.

یک مثال متداول دیگر در مورد کار اتلافی، کار لازم جهت برقراری شدت جریانی مثل I در مقاومتی مثل R است. صرفنظر از جهت جریان، به مقدار $\int I^2 R dt$ کار الکتریکی بر روی مقاومت انجام می‌گیرد.

برخلاف کار پیکربندی، کار اتلافی در یک فرایند را نمی‌توان برحسب تغییر در یک ویژگی سیستمی که کار بر روی آن انجام می‌گیرد، بیان کرد. همان‌طور که بعداً خواهیم دید رابطه نزدیکی بین کار اتلافی و جریان گرما وجود دارد.

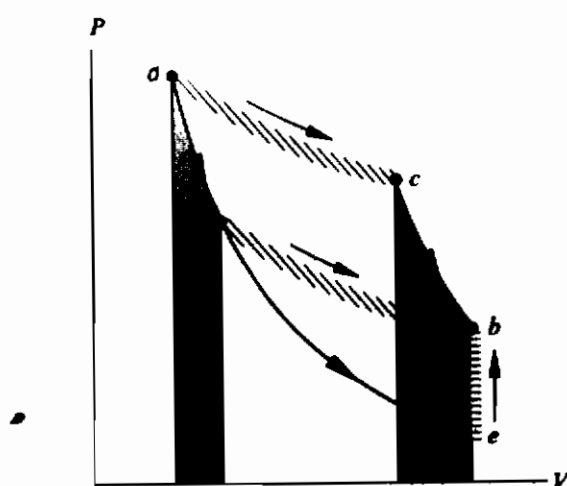
هر فرایندی که در آن کار اتلافی انجام می‌گیرد لزوماً برگشت‌ناپذیر است. وقتی بهمزن در سیال می‌چرخد کار بر روی سیستم انجام می‌گیرد، ولی تغییری کوچک در گشتاور خارجی که بهمزن را می‌چرخاند منجر به انجام کار توسط سیستم نمی‌شود. متشابها، تغییری کوچک در ولتاژ دوسر منبعی که جریانی به داخل یک مقاومت می‌فرستد منجر به انجام کار توسط مقاومت نمی‌شود.

در حالت کلی، ممکن است در فرایندی کار پیکربندی و کار اتلافی هر دو انجام گیرند. کار کل در فرایند برابر است با جمع جبری کار پیکربندی و کار اتلافی. اگر قرار است فرایندی برگشت‌پذیر باشد باید کار اتلافی آن صفر باشد. چون یک فرایند برگشت‌پذیر لزوماً ایستاوار است، پس برای بیان این که فرایندی برگشت‌پذیر است لازم است (الف) فرایند ایستاوار باشد و (ب) کار اتلافی صفر باشد. بنابراین، در یک فرایند برگشت‌پذیر کار کل برابر کار پیکربندی است.

۳-۶ قانون اول ترمودینامیک

برای بردن یک سیستم از یک حالت تعادل به حالت تعادل دیگر، فرایندهای مختلف زیادی وجود دارند و به طور کلی کار انجام شده توسط سیستم در فرایندهای مختلف متفاوت است. از میان همه فرایندهای ممکن بین دو حالت مفروض، آنهایی را که بی دررواندا انتخاب می‌کنیم. یعنی سیستم محصور به یک مرز بی دررو و دمای آن مستقل از دمای محیطهای اطراف است. نیازی نیست که مرز سیستم صلب باشد، به طوری که کار پیکربندی می‌تواند بر روی سیستم یا توسط آن انجام گیرد. همچنین فرض می‌کنیم که کار اتلافی نیز می‌تواند بر روی سیستم انجام شود، و دیگر این که تغییری در انرژیهای جنبشی و پتانسیل سیستم صورت نمی‌گیرد.

حتی اگر فقط فرایندهای بی دررو را در نظر بگیریم، فرایندهای زیادی از این قبیل بین دو حالت مفروض سیستم امکان پذیر است. تعدادی از این فرایندها در شکل ۳-۹ نشان داده شده‌اند. سیستم، که در آغاز در حالت a است، ابتدا یک انبساط آزاد از a به c انجام می‌دهد (که با خطوط مورب نمایش داده شده است). در این فرایند هیچ کار پیکربندی انجام نمی‌شود و فرض می‌کنیم کار اتلافی نیز وجود ندارد. سپس سیستم یک انبساط بی در روی برگشت پذیر تا حالت b انجام می‌دهد. در این فرایند، کار پیکربندی با مساحت هاشورخورده زیر منحنی cb نمایش داده می‌شود، و چون کار اتلافی در هر فرایند برگشت پذیر صفر است، این مساحت هاشورخورده معرف کار کل در فرایند $a - c - b$ است.



شکل ۳-۹ در تمام فرایندهای بی در روی بین دو حالت تعادل یک مقدار کار انجام می‌شود.

در فرایند دومی، که باز از حالت a شروع می‌شود، سیستم ابتدا یک انبساط بی‌روی برگشت‌پذیر تا حالت d انجام می‌دهد و این حالت طوری انتخاب می‌شود که یک انبساط آزاد بعدی (مجدداً در غیاب هرگونه کار اتلافی) منتهی به حالت b گردد. پس کار کل در فرایند $b - d - a$ با مساحت هاشورخورده^۳ زیر منحنی ad نمایش داده می‌شود. اگرچه دوفرایند با هم خیلی متفاوتند، یک واقعیت تجربی آن است که کار نمایش داده شده با دمساحت هاشور خورده در هر دو یکسان است.

در یک فرایند سوم ممکن، انبساط بی‌درروی برگشت‌پذیری که از a شروع می‌شود در ورای نقطه d تا نقطه e ، که در آن پیگیری سیستم (در این مورد، حجم) مشابه حالت b است، ادامه می‌یابد. سپس در پیگیری ثابت کار اتلافی بی‌درروی سیستم انجام می‌شود (برای مثال، یک به‌هم‌زدن در داخل سیستم می‌چرخد) تا سیستم مجدداً به حالت b برسد. (در این نمودار کار اتلافی با مساحتی نشان داده نشده است)

کار کل انجام شده توسط سیستم در فرایند $b - e - a$ برابر است با کار انجام شده توسط سیستم در فرایند $a - e$ ، که با مساحت زیر منحنی ae نشان داده شده است، منهای کار اتلافی انجام شده بر روی سیستم در فرایند $e - b$. معلوم شده است که این کار کل با کار انجام یافته در دوفرایند اولی یکسان است، و در نتیجه کار انجام یافته توسط سیستم در انبساط برگشت‌پذیر از d تا e برابر با کار اتلافی بر روی سیستم در فرایند اتلافی $e - b$ است. نباید این‌طور نتیجه‌گیری کرد که تجربیاتی نظیر آنچه در شکل ۳-۹ نشان داده شد با دقت زیاد برای تمام فرایندهای بی‌درروی ممکن بین همه جفت حالت‌های تعادل ممکن انجام شده است. با وصف این، تمامی ساختار ترمودینامیک، برای هر نوع فرایند، با نتیجه زیر توافق دارد:

در تمام فرایندهای بی‌درروی بین هر دو حالت تعادلی که دارای انرژی جنبشی و پتانسیل برابرند، کار کل انجام یافته یکسان است.

بیان بالا قانون اول ترمودینامیک نامیده می‌شود. فرایندهایی که در آنها انرژی‌های جنبشی و پتانسیل در حالت‌های اولیه و نهایی یکسان نیستند در بخش ۳-۱۳ مورد بحث قرار می‌گیرند.

۳-۷ انرژی داخلی

کار کل W_{ad} در هر فرایند بی‌درروی برابر است با مجموع کارهای $d'W_{ad}$ در هر مرحله؛

$$W_{ad} = \int_a^b d'W_{ad}$$

اگرچه به طور کلی $d'W$ دیفرانسیل کامل نیست، و کار W برای مسیرهای مختلف مقادیر متفاوت دارد، دیفرانسیل $d'W_{ad}$ کامل است به این معنی که کار در طول تمام مسیرهای بی در روی بین دو حالت معلوم با انرژیهای جنبشی و پتانسیل مشابه یکسان است. بنابراین می توان یک ویژگی ترمودینامیکی سیستم را که آن را با U نمایش می دهیم، طوری تعریف کرد که اختلاف بین مقادیر آن در حالت های a و b برابر با کار کل انجام یافته توسط سیستم در طول هر مسیر بی در روی از a تا b باشد. این ویژگی را انرژی داخلی سیستم می نامیم.

مقدار انرژی داخلی (با تقریب یک مقدار ثابت افزایشی دلخواه که تاثیری در مقادیر اختلاف انرژی داخلی ندارد) بستگی به فقط حالت سیستم دارد، و بنابراین dU یک دیفرانسیل کامل است. بنابه قرارداد dU را مساوی منهای کار انجام شده $d'W_{ad}$ توسط سیستم، یا برابر کار بی در روی انجام شده بر روی سیستم تعریف می کنند. بنابراین

$$dU = -d'W_{ad}$$

برای دو حالت که مقدار قابل ملاحظه ای با هم تفاوت دارند، داریم

$$\int_{U_a}^{U_b} dU = U_b - U_a = -\int_a^b d'W_{ad} = -W_{ad}$$

یا

$$U_a - U_b = W_{ad} \quad (۳-۱۶)$$

به این معنی که، کار کل انجام شده W_{ad} توسط سیستم در هر فرایند بی در روی بین دو حالت a و b ، که دارای انرژیهای جنبشی و پتانسیل مشابه اند، برابر است با کاهش $(U_a - U_b)$ در انرژی داخلی سیستم. بنابراین گازی که، در یک فرایند بی در روی، در مقابل پیستونی انبساط می یابد می تواند، حتی اگر تغییری در انرژی جنبشی یا پتانسیل آن به وجود نیاید، کار انجام دهد، کار با صرف انرژی داخلی گاز انجام می گیرد.

پیدا است که یکای انرژی داخلی برابر یکای کار است، و در دستگاه MKS این یکا ژول (J) است. توجه داشته باشید که به هیچ فرض یا بیانی برای ماهیت انرژی داخلی، از دیدگاه مولکولی، نیاز نیست.

بعدا" خواهیم دید که چگونه روشهای نظریه جنبشی و ترمودینامیک آماری امکان تعبیر انرژی داخلی سیستم بر حسب انرژیهای ذرات سازنده سیستم را فراهم می آورند. از نظر ترمودینامیکی کافی است بدانیم که ویژگی انرژی داخلی وجود دارد و این که چگونه تعریف می شود.

در فصل ۵ نشان خواهیم داد که از یک حالت مفروض سیستم نمی توان توسط فرایندهای

بی‌دررو به تمام حالت‌های دیگر آن رسید. با این همه، اگر نتوانیم از حالت a با یک فرایند بی‌دررو به حالت b برسیم، این مطلب همیشه صحیح است که توسط بینهایت فرایند بی‌دررو که در همه آنها کار W_{ad} یکسان است، می‌توان از حالت b به حالت a رسید. پس کار بی‌دررو اختلاف انرژی داخلی $U_b - U_a$ را تعیین می‌کند.

۳-۸ جریان گرما

قانون اول ترمودینامیک تعریف U ، انرژی داخلی یک سیستم، به‌عنوان یک ویژگی سیستم را که تغییر آن بین دو حالت تعادل برابریا منهای کارکل در هر فرایند بی‌درروی بین حالتها است، ممکن می‌سازد. حال فرایندهایی را بین دو حالت تعادل سیستم در نظر می‌گیریم که بی‌دررو نیستند، یعنی، سیستم از نظر گرمایی در مقابل محیطهای اطراف خود عایق‌بندی نشده بلکه توسط یک مرز غیر بی‌دررو با یک یا چند سیستم که دمای آنها بادمای سیستم موردنظر متفاوت است، در تماس است. تحت این شرایط می‌گوئیم جریانی از گرمای Q (به‌اختصار، یک جریان گرمای Q) بین سیستم و محیطهای اطراف آن موجود است. جریان گرمای Q از نظر کمی برحسب کار در یک فرایند، به‌شریحی که به‌دنبال می‌آید، تعریف می‌شود. کارکل W در یک فرایند غیر بی‌دررو بین دو حالت تعادل معلوم از یک - چنین فرایندی به‌فرایند دیگر فرق می‌کند، و با کار W_{ad} در هر فرایند بی‌دررو بین همین دو حالت نیز متفاوت است. جریان گرمای Q به‌داخل سیستم در هر فرایند را برابر تفاوت بین کار W و کار بی‌درروی W_{ad} تعریف می‌کنیم

$$Q \equiv W - W_{ad} \quad (3-17)$$

بنابراین جریان گرما به‌داخل سیستم، نظیر تغییر انرژی داخلی آن، تماماً برحسب کار مکانیکی تعریف می‌شود، و آشکار است که یکای Q ژول است. به‌نظر می‌رسد روشی را که دنبال کرده‌ایم با تعریف یکای گرما به‌صورت جریان گرما به‌داخل یک گرم آب برای افزایش دما به‌مقدار یک درجه سلسیوس، (گرم - کالری) یا جریان گرما به‌داخل یک پاوند جرم آب برای افزایش دمای آن به‌مقدار یک درجه فارنهایت (یکای گرمای بریتانیایی یا Btu)، خیلی متفاوت است. برتری روش به‌کار رفته آن است که یکای گرما به‌صورت مطلق تعریف می‌شود و شامل ویژگیهای ماده خاصی نیست. ما دوباره در بخش ۳-۱۵ به این نکته باز خواهیم گشت. بسته به‌نوع فرایند، کار W می‌تواند از کار بی‌درروی W_{ad} بیشتر یا کمتر باشد و در نتیجه علامت جبری Q می‌تواند مثبت یا منفی باشد. اگر Q مثبت باشد، یک جریان گرما به‌داخل

سیستم، و اگر Q منفی باشد، یک جریان گرما به خارج سیستم داریم. ممکن است جریان گرما در طول چند قسمت از فرایندی مثبت و در قسمتهای دیگر آن منفی باشد. در این حال Q برابر با جریان گرمای منتهی به داخل سیستم است.

چون مقادیر عددی دما به گونه‌ای منتسب می‌شوند که گرما به طریق رسانش از یک دمای بالا به طرف یک دمای پائینتر جریان می‌یابد، در نتیجه اگر دمای محیطهای اطراف از دمای سیستم بیشتر باشد یک جریان گرما به داخل سیستم داریم و Q مثبت است. اگر دمای محیطهای اطراف از دمای سیستم کمتر باشد جریان گرما به خارج سیستم است و Q منفی خواهد بود.

اکنون می‌توان یک تغییر برگشتپذیر در دمای سیستمی را، به همان گونه که در بخش ۹-۱ مورد بحث قرار گرفت، بر حسب یک جریان گرما توصیف کرد. اگر دمای یک سیستم فقط به مقدار بینهایت کوچک با دمای محیطهای اطراف متفاوت باشد، می‌توان جهت جریان گرما را با یک تغییر بینهایت کوچک در دمای سیستم معکوس کرد، و جریان گرما برگشتپذیر است.

اگر فرایندی بی‌دررو باشد، کار به سادگی برابر کار بی‌درروی W_{ad} است و از معادله (۱۷-۳) جریان گرمای Q صفر است. این نکته بیان مذکور در بخش ۱-۵ را توجیه می‌کند، یعنی، یک مرز بی‌دررو را می‌توان به صورت مرزی توصیف کرد که حتی با وجود اختلاف دما در دو طرف آن، جریان گرمایی از آن نمی‌گذرد. یک مرز بی‌دررو یک عایق گرمای ایده‌آل است.

چون بنا به تعریف کار بی‌درروی انجام شده توسط سیستم در فرایندی از یک حالت تعادل اولیه a به یک حالت نهایی b برابر کاهش در انرژی داخلی سیستم، $U_b - U_a$ ، است، معادله (۱۷-۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$U_b - U_a = Q - W \quad (18-3)$$

اختلاف $U_b - U_a$ افزایش انرژی داخلی است، و معادله (۱۸-۳) بیان می‌کند که در هر فرایندی که در آن تغییر در انرژی جنبشی و پتانسیل سیستم وجود ندارد، افزایش انرژی داخلی سیستم برابر است با جریان گرمای منتهی به داخل سیستم منهای کار کل W که توسط سیستم انجام می‌گیرد.

اگر قرارداد علامتگذاری مکانیک را به کار می‌بردیم، که در آن کار یک نیرو، به عوض $-F \cos \theta ds$ با $F \cos \theta ds$ تعریف می‌شود، علامت W معکوس می‌شد و به جای معادله (۱۸-۳)، می‌داشتیم

$$U_b - U_a = Q + W$$

یعنی، وقتی جریان گرما به داخل سیستم است Q مثبت و وقتی کار بر روی سیستم انجام می‌شود W مثبت است. در این صورت افزایش انرژی داخلی برابر با مجموع جریان گرما به داخل سیستم و کار انجام شده بر روی سیستم است. این قرارداد علامتگذاری منطقی‌تر است و توسط بعضی از نویسندگان به کار می‌رود. اگر جریان گرما و کار هر دو خیلی کوچک باشند، تغییر انرژی داخلی نیز خیلی کوچک است و معادله (۱۸-۳) به صورت زیر در می‌آید:

$$dU = d'Q - d'W \quad (۱۹-۳)$$

معادله (۱۸-۳)، یا شکل دیفرانسیلی آن، (۱۹-۳)، معمولاً معرف فرمولبندی تحلیلی قانون اول ترمودینامیک است (و ما رجوع به آن به همین صورت را ادامه خواهیم داد) ولی در حقیقت، این معادلات چیزی جز تعاریف Q یا $d'Q$ نیستند و یک قانون فیزیکی را تشکیل نمی‌دهند. اهمیت واقعی قانون اول در این بیان است که در تمام فرایندهای بی‌درو بین دو حالت تعادل با انرژی جنبشی و پتانسیل یکسان، کار یکسان است. هیچ محدودیتی در باره ماهیت فرایندی که معادلات (۱۸-۳) و (۱۹-۳) معرف آن است وجود ندارد، فرایند می‌تواند برگشت پذیر با برگشت ناپذیر باشد. اگر فرایند برگشت پذیر باشد کار فقط از نوع پیکربندی است و (برای یک سیستم PVT) می‌توان $P dV$ را جایگزین $d'W$ کرد. بنابراین در یک فرایند برگشت پذیر داریم:

$$dU = d'Q - P dV \quad (۲۰-۳)$$

به طور کلی، برای یک فرایند برگشت پذیر در هر نوع سیستمی داریم:

$$dU = d'Q - \sum Y dX \quad (۲۱-۳)$$

۳-۹ جریان گرما بستگی به مسیر دارد

معادلات (۱۸-۳) و (۱۹-۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Q = (U_b - U_a) + W$$

$$d'Q = dU + d'W$$

برای دو حالت اولیه و نهایی مفروض، مقادیر $(U_b - U_a)$ ، یا dU ، برای همه فرایندهای بین این حالتها یکسان است. با این همه، همانطور که دیده‌ایم، کمیت‌های W یا $d'W$ برای فرایندهای مختلف متفاوت‌اند و در نتیجه جریانهای گرمای Q یا $d'Q$ نیز متفاوت‌اند. پس $d'Q$ نیز، نظیر $d'W$ ، یک دیفرانسیل غیر کامل است و Q یک ویژگی سیستم نیست. گرما، نظیر کار، تابعی از مسیر است و نه از نقطه، و فقط در رابطه با یک فرایند معنی پیدا می‌کند. جریان گرمای خالص Q به‌داخل یک سیستم در هر فرایندی بین حالت‌های a و b برابر است با مجموع $d'Q$ ‌ها در هر مرحله از فرایند و می‌توان نوشت

$$Q = \int_a^b d'Q$$

با این همه، نظیر مورد کار W در یک فرایند، نمی‌توان این انتگرال را برابر اختلاف مقادیر یک ویژگی سیستم در حالت‌های اولیه و نهایی دانست، بنابراین فرض کنید قرار باشد به‌طور دلخواه یک حالت مرجع سیستم را انتخاب و به آن یک مقدار Q_0 را به‌عنوان "گرما در سیستم" نسبت دهیم. پس گرما در یک حالت دوم دیگر برابر است با گرمای Q_0 ، به‌اضافه، جریان گرمای Q به‌داخل سیستم. ولی جریان گرما برای فرایندهای مختلف بین حالت‌های سیستم متفاوت است و غیرممکن است مقدار معینی گرما به‌حالت دوم نسبت داد. اگر فرایندی چرخه‌ای باشد، حالت‌های اولیه و نهایی برهم منطبق‌اند؛ تغییری در انرژی داخلی به‌وجود نمی‌آید؛ و از معادله (۳-۱۸) نتیجه می‌شود $Q = W$. در چنین فرایندی، جریان گرمای خالص Q به‌داخل سیستم با کارمنتجه انجام شده بر روی سیستم، W ، برابر است. ولی چون کارکل W لزوماً "صفر نیست"، جریان گرمای خالص Q هم لزوماً "صفر نیست" و آنچه می‌توان گفت آن است که:

$$\oint d'Q = Q$$

این عبارت شبیه به عبارت متناظر برای کار W در یک فرایند چرخه‌ای است و مغایر با انتگرال یک دیفرانسیل کامل در طول یک مسیر بسته است، که همیشه برابر صفر می‌باشد.

۳-۱۰ معادل مکانیکی گرما

فرض کنید در یک فرایند بی‌دررو کار اتلافی W_a بر روی سیستمی با پیکربندی ثابت انجام

می‌گیرد. مثالی از این مورد وقتی است که کار بر روی یک وسیله اصطکاکی انجام می‌گیرد که در شارهای با حجم ثابت و از نظر گرمایی عایق شده، فرو برده شده است. در این فرایند جریان گرمای Q صفر، کار پیکربندی صفر، و کار اتلافی برابر کار کل است. پس اگر U_b و U_a به ترتیب مقادیر اولیه و نهایی انرژی داخلی سیستم باشند، چون کار انجام شده بر روی یک سیستم ذاتاً منفی است، می‌توانیم بنویسیم:

$$U_b - U_a = |W_a| \quad (۲۲-۳)$$

یعنی، افزایش انرژی داخلی سیستم برابر مقدار کار اتلافی انجام شده بر روی سیستم است. از طرف دیگر، در فرایندی که در آن کار پیکربندی و کار اتلافی هر دو صفراند، ولی جریان گرما به داخل سیستم Q است، تغییر انرژی داخلی عبارت است از

$$U_b - U_a = Q \quad (۲۳-۳)$$

اگر معادلات (۲۲-۳) و (۲۳-۳) برای دو حالت نهایی مشابه به کار روند جریان گرمای Q در فرایند دوم با کار اتلافی در فرایند برابر می‌شود. از دیدگاه سیستم فرقی نمی‌کند که افزایش انرژی داخلی توسط انجام کار اتلافی صورت گرفته باشد یا توسط ورود گرما از محیطهای اطراف.

این دو فرایند معنی بیان متداول ولی غیردقیقی که در یک فرایند اتلافی "گاز به گرما تبدیل می‌شود" را روشن می‌کنند. آنچه که واقعا می‌توان گفت آن است که تغییر انرژی داخلی یک سیستم، در یک فرایند اتلافی، معادل آن است که جریان گرمای Q ، که از نظر مقدار برابر کار اتلافی است، به سیستم وارد شود.

به عنوان یک مورد خاص دیگر، فرض کنید کار اتلافی W_a بر روی یک سیستم با پیکربندی ثابت انجام می‌شود و در همین حال جریان گرمای Q ، از نظر مقدار برابر W_a ، به خارج سیستم وجود دارد. در این صورت انرژی داخلی سیستم ثابت می‌ماند. از این مقوله مقاومتی است که شدت جریانی از آن می‌گذرد و توسط جریان آب خنک‌کننده‌ای در دمای ثابت نگه داشته می‌شود. جریان گرمای خروجی از مقاومت به آب خنک‌کننده از نظر مقدار برابر با کار اتلافی انجام شده بر روی مقاومت است، و در این مورد معمولاً گفته می‌شود "کار به گرما تبدیل می‌شود".

برای سالهای زیاد مقدار جریان گرما به یک سیستم را بر حسب کالری یا یکای گرمای بریتانیا بیان می‌کردند؛ یک کالری عبارت بود از جریان گرمای ورودی به یک گرم آب در فرایندی که در آن دما به مقدار یک درجه سلسیوس افزایش می‌یافت، و یک Btu عبارت بود از

گرمای ورودی به یک پاوند - جرم آب وقتی دمای آن یک درجه فارنهایت افزایش می‌یافت . اندازه‌گیریهای دقیق نشان دادند که این مقادیر گرما بسته به محل خاص گستره یک درجه، مثلاً "در گستره از صفر تا ۱°C یا در گستره از ۵۰°C تا ۵۱°C، اندکی باهم متفاوت اند . برای دورماندن از سردرگمی، کالری ۱۵ درجه تعریف شد، که عبارت بود از جریان گرما به داخل یک گرم آب وقتی دمای آن از ۱۴/۵°C به ۱۵/۵°C افزایش می‌یافت . اگر همین افزایش دما توسط انجام کار اتلافی ایجاد شود، بهترین اندازه‌گیریهای تجربی نشان می‌دهند که نیاز به ۴/۱۸۵۸ ژول کار است، مقداری که آن را معادل مکانیکی گرما می‌گویند . در این صورت می‌توان گفت :

$$(۲۴ - ۳) \quad 4.1858 \text{ joules} = \text{یک کالری } 15 \text{ درجه}$$

این رابطه بین ژول و کالری لزوماً متاثر از بعضی عدم قطعیت‌های تجربی است . به این دلیل، و نیز به این خاطر که تعریف کالری مبتنی بر ویژگی‌های ماده خاصی (مثلاً، آب) نباشد، یک هیئت بین‌المللی در مورد تعریف کالری جدول بخار بین‌المللی جدید (کالری IT) به توافق رسید .

$$\text{(دقیقاً)} \quad \text{ژول} \frac{3600}{860} = \text{وات ساعت} \frac{1}{860} = \text{یک کالری}$$

پس تا ۵ رقم با معنی

$$(۲۵ - ۳) \quad 4.1860 \text{ joules} = \text{یک کالری IT}$$

عدد به ظاهر اختیاری ۸۶۰ طوری انتخاب شد که کالری IT با تقریب خوبی با مقدار تجربی کالری ۱۵ درجه در توافق باشد .

چون روابط بین ژول و فوت - پاوند، بین گرم و پاوند - جرم، و بین درجه سلسیوس و درجه فارنهایت نیز مبتنی بر تعریف‌اند و متاثر از عدم قطعیت تجربی نیستند، واحد گرمای بریتانیایی نیز به طور دقیق برحسب ژول تعریف می‌شود . تا ۵ رقم عدد با معنی،

$$(۲۶ - ۳) \quad 1 \text{ Btu} = 778.28 \text{ فوت - پاوند}$$

این تعریف کالری و Btu به صورت مضارب صحیح ژول باعث متروک گشتن این یکاها شده است، و در آزمایشهای فیزیکی امروزه کمیته‌های گرما معمولاً به ژول بیان می‌شوند . با این همه، کالری و Btu آنقدر عمیق در فرهنگ علمی و مهندسی وارد شده‌اند که به احتمال

زیاد سالها طول می‌کشد تا به کارگیری آنها به کلی حذف شود .
 برای سالهای زیاد گرما را به صورت ماده‌ای محبوس در جسم می‌پنداشتند . اولین دلیل قاطع خلاف این پندار توسط کنت رامفورد* ، که افزایش دما در براده‌های حاصل از حدیده سازی لوله‌های توپ را مشاهده می‌کرد ، عرضه شد . او نتیجه گرفت که جریان گرما به براده‌ها از کار حدیده سازی ناشی شده بود . قدیمترین اندازه‌گیریهای دقیق معادل مکانیکی گرما توسط ژول صورت گرفت که کار اتلافی مکانیکی انجام شده بر روی سیستمی از چرخهای پسردهار غوطه‌ور در ظرف آبی را اندازه گرفت و با معلوم بودن جرم آب و اندازه‌گیری افزایش دمای آن ، مقدار گرمای لازمی که می‌باید به آب داده شود تا همان تغییر انرژی داخلی را ایجاد کند ، محاسبه کرد . آزمایشها در فاصله زمانی ۱۸۴۰/۱۲۱۹ تا ۱۸۷۸/۱۲۵۷ انجام گرفت ، و هرچند ژول نتایج خود را با یکاهای انگلیسی بیان داشت ، این نتایج مقدار فوق‌العاده دقیق زیراند

$$\text{ژول} = 4/19 = \text{یک کالری}$$

(یکای انرژی ، ژول ، تا بعد از مرگ ژول هنوز تعریف یا نامگذاری نشده بود و در زمان کار ژول بر روی کالری ۱۵ درجه استاندارد شده توافق نشده بود) .
 با این همه ، اهمیت واقعی کار ژول از تعیین محض معادل مکانیکی گرما خیلی فراتر رفت . با آزمایشهایی نظیر فوق ، و دیگر آزمایشهای از نوع مشابه ، ژول قاطعانه نشان داد که در حقیقت تناسب مستقیمی بین "کار" و "گرما" وجود دارد و موفق به کنارگذاری باور آن زمان که "گرما" شاره نامرئی بی‌وزنی معروف به "کالریک" است ، شد . می‌توان گفت که ژول نه فقط مقدار معادل مکانیکی گرما را تعیین کرد ، بلکه دلیلی تجربی برای وجود واقعی چنین کمیتی فراهم آورد .

۳-۱۱ ظرفیت گرمایی

به شرطی که در فرایندی تغییر فاز صورت نگیرد ، و به جز در موارد خاص معینی ، وقتی یک جریان گرما به داخل سیستم وجود دارد ، دمای آن تغییر می‌کند . ظرفیت گرمایی متوسط یک سیستم ، \bar{c} در یک فرایند معلوم با نسبت جریان گرمای Q به داخل سیستم به تغییر دمای متناظر ، ΔT ، تعریف می‌شود ،

$$\bar{c} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (3-27)$$

واژه "ظرفیت" انتخاب خوبی نیست زیرا دلالت بر این دارد که یک سیستم "گنجایش" معینی برای نگهداری مقداری گرما و نه بیشتر از آن دارد، مثل "گنجایش" یک سطل آب. یک واژه بهتر، در پی استعمال آن در الکتریسیته، می‌تواند "ذخیره‌سازی" یا "ذخیره‌سازی گرمایی" باشد. ظرفیت گرمایی درست در هر دمایی عبارت است از حد مقدار \bar{C} ، وقتی ΔT به سمت صفر میل کند.

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{d'Q}{dT} \quad (28-3)$$

در دستگاه MKS یکای C یک ژول بر کلوین (J K^{-1}) است. به‌دقت توجه داشته باشید که نسبت $d'Q/dT$ را نمی‌توان به‌عنوان مشتق Q نسبت به T تعبیر کرد، زیرا Q یک ویژگی ترمودینامیکی سیستم نبوده و تابعی از دما نیست. علامتگذاری $d'Q$ ، به‌سادگی، به‌معنی "یک جریان گرمای کوچک" و dT تغییر دمای متناظر با آن است. یک فرایند را نمی‌توان به‌طور کامل با تعیین اختلاف دمای حالت‌های اولیه و نهایی آن مشخص کرد، و برای یک تغییر دمای مفروض dT ، بسته به‌نوع فرایند، $d'Q$ می‌تواند مثبت، منفی، و یا صفر باشد. بنابراین ظرفیت گرمایی یک سیستم، هم به‌نوع سیستم و هم به‌فرایند خاصی که ممکن است سیستم طی کند بستگی پیدا می‌کند، و برای یک سیستم معلوم می‌تواند هر مقداری بین $-\infty$ و $+\infty$ را داشته باشد.

ظرفیت گرمایی در فرایندی را که در طی آن سیستم تحت فشار هیدروستاتیکی خارجی ثابتی قرار دارد ظرفیت گرمایی در فشار ثابت می‌نامند و با C_p نشان می‌دهند. مقدار C_p ، برای یک سیستم مفروض، هم به‌دما و هم به‌فشار بستگی دارد. اگر در حین گرمادادن به‌سیستمی حجم ثابت بماند، ظرفیت گرمایی متناظر را ظرفیت گرمایی در حجم ثابت می‌نامند و آن را با C_v نشان می‌دهند. به‌علت این‌که اگر در موقع گرمادادن به‌یک جامد یا مایع از انبساط آن جلوگیری کنیم تنش‌های بزرگی ایجاد می‌شوند، تعیین تجربی مستقیم C_p برای یک جامد یا مایع مشکل است و کمیتی که معمولاً اندازه‌گیری می‌شود C_v است. با این‌همه، همان‌گونه که بعداً نشان خواهیم داد، اگر C_v معلوم باشد و علاوه بر آن، معادله‌ی حالت سیستم را نیز بدانیم، ظرفیت گرمایی برای هر فرایند دیگر را می‌توان حساب کرد.

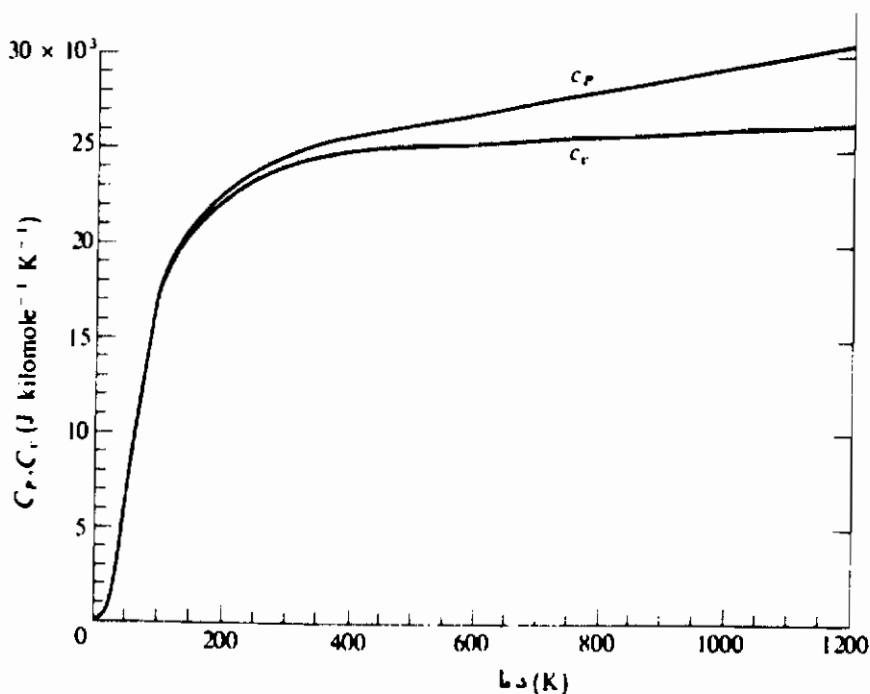
برای اندازه‌گیری تجربی ظرفیت گرمایی یک سیستم باید در فرایندی گرمای $d'Q$ که به‌سیستم وارد می‌شود و تغییر دمای متناظر آن، dT ، را اندازه بگیریم. دقیق‌ترین روش اندازه‌گیری گرمای داده شده به‌یک سیستم آن است که مقاومتی را در سیستم فرو بریم، یا با

بیجهای از سیم مقاومتی آن را احاطه کنیم ، و مقدار کار اتلافی الکتریکی $d'W = \int I^2 R dt$ انجام شده بر روی مقاومت را اندازه بگیریم . همانطور که نشان دادیم ، اگر حالت مقاومت تغییر نکند ، گرمای $d'Q$ خارج شده از سیم مقاومت و وارد شده به داخل سیستم از نظر مقدار برابر کار الکتریکی انجام شده $d'W$ است . در یک چنین تجربه‌ای ، دمای مقاومت به موازات دمای سیستم افزایش می‌یابد به طوری که انرژی داخلی آن ثابت نمانده و جریان گرمای خارج شده از آن و وارد شده به داخل سیستم دقیقاً با کار الکتریکی برابر نیست . با این همه ، می‌توان این اختلاف را به مقدار کوچک قابل صرفنظری رسانید و یا برای آن تصحیحی انجام داد . مفهوم ظرفیت گرمایی برای یک سیستم مفروض به کار می‌رود . ظرفیت گرمایی ویژه ، یا ظرفیت گرمایی بر واحد جرم یا برمول ، مشخصه ماده‌ای است که سیستم از آن تشکیل یافته است و با c_p یا c_v نشان داده می‌شود . در MKS یکای ظرفیت گرمایی ویژه ژول بر کلوین ، بر کیلوگرم $(J kg^{-1} K^{-1})$ یا ژول بر کلوین ، بر کیلومول $(J kilomole^{-1} K^{-1})$ است . شکل ۳-۱ تغییر ظرفیتهای گرمایی ویژه مولی c_p و c_v با دما را برای مس ، در فشار ثابت یک اتمسفر نشان می‌دهد . در دماهای پائین این دو تقریباً برابرند ، و در نزدیکی صفر مطلق هردو سریعاً به صفر تنزل می‌کنند . (با منحنی انبساط پذیری شکل ۲-۱۶ مقایسه کنید .) این رفتار ، مشخصه اکثر جامدات است ، هر چند دمای که در آن نزول خیلی سریع رخ می‌دهد از یک ماده به ماده دیگر به طور وسیعی تغییر می‌کند . در دماهای بالا ، c_p به افزایش ادامه می‌دهد ، در حالی که c_v تقریباً ثابت و برابر $25 \times 10^3 J kilomole^{-1} K^{-1}$ می‌ماند . معلوم شده است که در دماهای بالا مقدار c_p برای بسیاری از جامدات به سمت همین حد میل می‌کند و این مقدار را به احترام مردانی که برای اولین بار این حقیقت را کشف کردند مقدار دولون* و پتی† می‌نامند .

اگرچه به نظر می‌رسد که در فشار پائین ارتباط کمی بین ظرفیت گرمایی جامدات و ویژگیهای گازها موجود است ، یادآور می‌شویم که R ثابت گازها برابر $(J kilomole)^{-1} K^{-1} \times 10^3$ است و $8/31$ است و $(J kilomole)^{-1} K^{-1} \times 25 \times 10^3$ تقریباً درست سه برابر آن است ، یعنی ، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت در دماهای بالا تقریباً معادل R است . در بخش ۹-۸ بر مبنای نظری خواهیم دید که برای جامدات در دماهای بالا مقدار c_p برابر $3R$ تخمین زده می‌شود .

* Pierre L. Dulong ، شیمیدان فرانسوی (۱۷۸۵/۱۱۶۴ - ۱۸۳۸/۱۲۱۷)

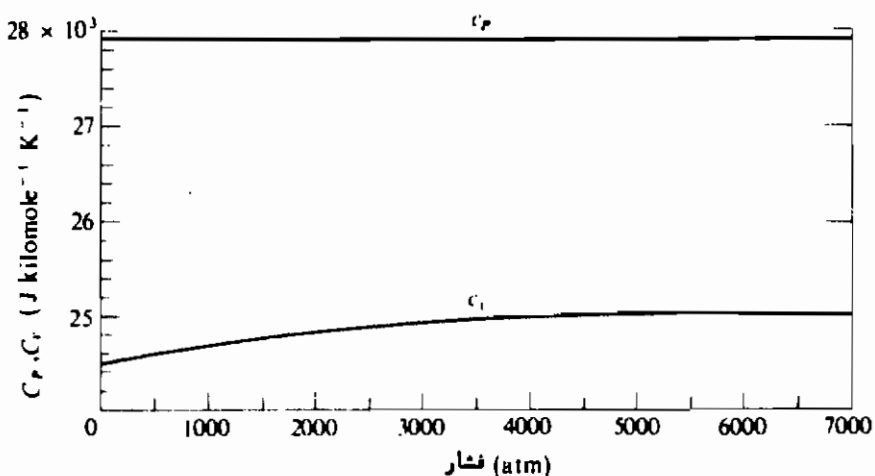
† Alexis T. Petit ، فیزیکدان فرانسوی (۱۷۹۱/۱۱۷۰ - ۱۸۲۰/۱۱۹۹)



شکل ۳-۱۰ منحنیهای c_p و c_v برای مس برحسب دما در فشار ثابت یک اتمسفر

شکل ۳-۱۱ تغییر c_p و c_v با فشار را برای جیوه، در دمای ثابت نشان می‌دهد. تغییر با فشار نسبتاً "خیلی کوچکتر از تغییر با دما است."

چند مقدار c_p و c_v ، برحسب R ، برای گازها در دماهای نزدیک به دمای اتاق در جدول ۱-۹ درج شده‌اند. ملاحظه خواهیم کرد که برای گازهای تک‌اتمی $c_p/R \approx \frac{5}{2} = 2.5$ و $c_v/R \approx \frac{3}{2} = 1.5$ است. و برای گازهای دواتمی $c_p/R \approx \frac{7}{2} = 3.5$ و $c_v/R \approx \frac{5}{2} = 2.5$ است.



شکل ۳-۱۱ منحنیهای c_p و c_v برای جیوه برحسب فشار در دمای ثابت 0°C

مقدار کل گرمایی که در هر فرایندی به سیستم وارد می‌شود عبارت است از:

$$Q = \int d'Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = n \int_{T_1}^{T_2} c dT \quad (29-3)$$

که در آن C ظرفیت گرمایی مناسب فرایند و c مقدار مولی متناظر با آن است. در یک گستره دمایی که بتوان C را ثابت گرفت،

$$Q = C(T_2 - T_1) = nc(T_2 - T_1) \quad (30-3)$$

هرچه ظرفیت گرمایی یک سیستم بزرگتر باشد، تغییر دمای آن در ازای یک جریان گرمای معلوم کوچکتر است، و در واقع با خیلی بزرگ ساختن ظرفیت گرمایی می‌توان تغییر دما را تا حد دلخواه کوچک کرد. سیستمی که ظرفیت گرمایی آن خیلی بزرگ است اصطلاحاً "یک منبع گرمایی خوانده می‌شود، با این استنباط که با جریان یافتن هر مقدار گرما به داخل یا خارج از آن، هیچگونه تغییری در دمای منبع رخ نمی‌دهد. بنابراین، هر فرایند برگشت پذیری که توسط یک سیستم در تماس با یک منبع گرمایی انجام می‌گیرد همدم است. ظرفیت‌های گرمایی متناظر C_P و C_V را می‌توان برای سیستمهای غیر PVT نیز تعریف کرد. بدین ترتیب در فرایندی که در آن شدت میدان مغناطیسی \mathcal{H} ثابت است، یک سیستم مغناطیسی دارای ظرفیت گرمایی $C_{\mathcal{H}}$ است. اگر گشتاور مغناطیسی M ثابت باشد، ظرفیت گرمایی متناظر C_M است. برای یک پولیمر یا یک سیم کشیده، ظرفیتهای گرمایی عبارتند از C_L ، در کشش ثابت، و C_T ، در طول ثابت.

۳-۱۲ گرماهای تبدیل. آنتالپی

در بخش ۲-۵، تغییرات فاز یک ماده خالص مورد بحث قرار گرفتند ولی اشاره‌ای به کار و گرمای همراه با این تغییرات نشد. اکنون به این موضوع می‌پردازیم. قسمتی از یک فرایند همدم را در ناحیه جامد-مایع، مایع-بخار، یا جامد-بخار در نظر بگیرید و بگذارید فرایند در جهتی پیش رود که یک جرم m از جامد به مایع، از مایع به بخار، یا از جامد به بخار تبدیل شود. در این صورت سیستم گرما جذب می‌کند، و گرمای تبدیل l برابر نسبت گرمای جذب شده به جرم m که تغییر فاز می‌دهد، تعریف می‌شود. (می‌توان گرمای تبدیل مولی را به گونه‌ای نسبت گرمای جذب شده به تعداد مول‌هایی که تغییر فاز می‌دهند، تعریف کرد.) یکای گرمای تبدیل J kg^{-1} یا J kilomole^{-1} است.

تغییرات فاز همیشه با تغییرات حجم همراه اند ، به طوری که همیشه در یک تغییر فاز کار بر روی سیستم یا توسط سیستم انجام می‌گیرد . (به استثنای در نقطه بحرانی ، که حجمهای ویژه مایع و بخار برابرند) . چنانچه تغییر فاز در دمای ثابت انجام شود ، فشار نیز ثابت بوده و بنابراین کار ویژه که توسط سیستم انجام می‌گیرد برابر

$$w = P(v_2 - v_1)$$

است که در آن v_1 و v_2 حجمهای ویژه اولیه و نهایی اند . پس در این صورت ، از قانون اول ، تغییر در انرژی داخلی ویژه عبارت است از :

$$u_2 - u_1 = l - P(v_2 - v_1)$$

این معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$l = (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1)$$

مجموع $(u + Pv)$ اغلب در ترمودینامیک ظاهر می‌شود . چون u ، P و v همگی ویژگیهای سیستم اند مجموع $(u + Pv)$ نیز یک ویژگی است و آنتالپی ویژه (تکیه بر روی سیلاب دوم) نامیده شده و با h نشان داده می‌شود :

$$h = u + Pv \quad (3-31)$$

واحد h نیز ژول بر کیلوگرم یا ژول بر کیلومول است .
بنابراین .

$$l = h_2 - h_1 \quad (3-32)$$

گرمای تبدیل در هر تغییر فاز برابر است با اختلاف بین آنتالپهای سیستم در آن دو فاز . بعداً نشان خواهیم داد که این مورد خاصی از خاصیت کلی آنتالپی است که جریان گرمایی در هر فرایند همفشار برگشت پذیر برابر تغییر در آنتالپی است .

نمادهای h_{1g} ، h_{2g} ، h_{1l} را برای نغایش گرماهای تبدیل جامد به مایع ، مایع به بخار و جامد به بخار به کار خواهیم برد . این گرماها را به ترتیب گرماهای گداز ، تبخیر ، و تصمید می‌خوانند . ویژگیهای خاص فازهای جامد ، مایع و بخار با یک ، دو یا سه پریم از هم تصایز خواهند شد . ترتیب تعداد پریم ها ، وقتی دما افزایش می‌یابد ، از ترتیب فازهای یک ماده پیروی می‌کنند .

به عنوان مثال، تغییر فاز آب از حالت مایع به بخار را در در دمای 100°C در نظر بگیرید. گرمای تبخیر در این دما عبارت است از

$$l_{23} = h''' - h'' = 22.6 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$$

فشار بخار P در این دما یک اتمسفر یا $1.01 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ ، و حجمهای ویژه بخار و مایع $v''' = 1.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ و $v'' = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ، کار در این تغییر فاز برابر است با

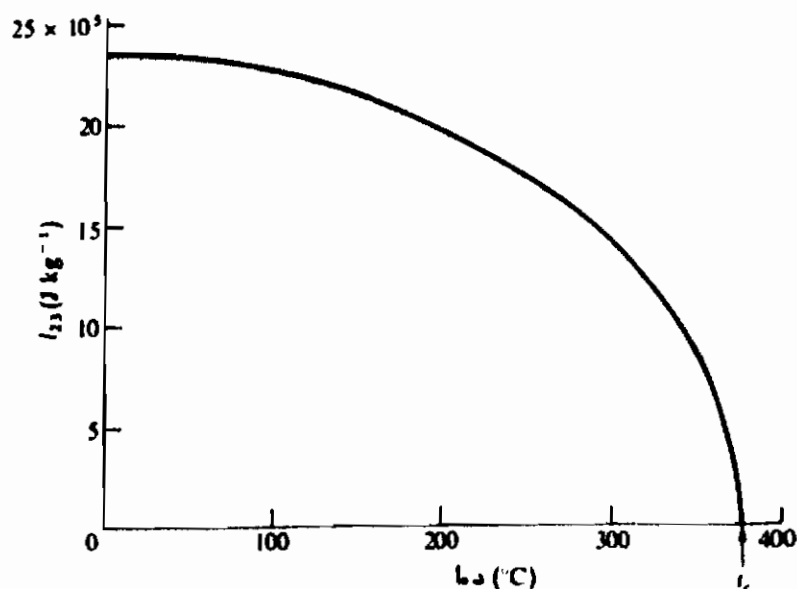
$$w = P(v''' - v'') = 1.7 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$$

تغییر در انرژی داخلی ویژه عبارت است از

$$u''' - u'' = l_{23} - w = 20.9 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$$

بنابراین تقریباً "۹۲٪ از گرمای تبدیل به صورت افزایش انرژی داخلی و تقریباً "۸٪ آن به صورت کاری در می آید که باید برای پس زدن اتمسفر انجام داد تا برای بخار جا باز شود.

شکل ۳-۱۲ یک منحنی گرمای تبخیر آب بر حسب دما است. گرمای تبخیر با افزایش دما کاهش می یابد و در نقطه بحرانی که ویژگیهای مایع و بخار یکسان هستند صفر می شود.



شکل ۳-۱۲ گرمای نهان تبخیر آب به صورت تابعی از دما. در دمای بحرانی $T_c = 374^{\circ}\text{C}$ ، گرمای نهان صفر می شود.

چون آنتالپی h یک تابع حالت است، مقدار آن فقط به حالت سیستم بستگی دارد. اگر سیستمی یک فرایند چرخه‌ای انجام دهد، آنتالپیهای اولیه و نهایی برابراند و تغییر آنتالپی خالص در فرایند صفر است. این نکته امکان تعیین یک رابطه ساده بین سه گرمای تبدیل در نقطه سه‌گانه را فراهم می‌آورد.

یک فرایند چرخه‌ای را در نظر بگیرید که حول نقطه سه‌گانه و به حد کافی نزدیک به آن انجام می‌شود به گونه‌ای که تغییرات در آنتالپی فقط در طول گذارهای فاز صورت می‌پذیرد. فرض کنید ماده، در فاز اولیه جامد، ابتدا به فاز بخار تبدیل می‌شود، سپس به فاز مایع و بالاخره به فاز اولیه خود یعنی جامد بر می‌گردد (رک شکل ۲-۱۰). در اولین فرایند گرما به داخل سیستم وارد می‌شود و افزایش آنتالپی ویژه برابر است با $\Delta h_1 = I_{13}$. در فرایندهای دوم و سوم گرما از سیستم خارج می‌شود و تغییرات آنتالپی متناظر عبارت‌اند از $\Delta h_2 = -I_{23}$ و $\Delta h_3 = -I_{12}$ پس چون

$$\Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = 0$$

نتیجه می‌شود که

$$I_{13} - I_{23} - I_{12} = 0$$

یا

$$I_{13} = I_{23} + I_{12} \quad (3-33)$$

یعنی، گرمای تصعید، در نقطه سه‌گانه، برابر مجموع گرماهای تبخیر و گداز است.

۳-۱۳ شکل کلی قانون اول

تا کنون فقط فرایندهایی را بررسی کرده‌ایم که در آنها انرژیهای پتانسیل و جنبشی یک سیستم ثابت می‌مانند. حال این محدودیت را برمی‌داریم. در مکانیک، قضیه کار-انرژی بیان می‌دارد که افزایش انرژی جنبشی سیستم، ΔE_k ، برابر است با کار W انجام شده بر روی سیستم. در قرارداد علامتگذاری ترمودینامیک، که کار انجام یافته توسط سیستم مثبت است، داریم

$$\Delta E_k = -W$$

به‌طورکلی، انرژی داخلی یک سیستم، و همچنین انرژی جنبشی آن، می‌تواند در یک

فرایند تغییر کند، و این تغییر می‌تواند هم در نتیجه جریان گرما به داخل سیستم و هم در اثر انجام کار پیش آید. پس به‌طور کلی

$$\Delta U + \Delta E_k = Q - W$$

اگر نیروهای پایستار به سیستم وارد شوند، سیستم دارای یک انرژی پتانسیل است و کار نیروهای پایستار (در قرارداد علامتگذاری ترمودینامیک) برابر با تغییر در انرژی پتانسیل ΔE_p است. اکنون کمیت W^* را برابر کار کل W منهای کار نیروهای پایستار W_c تعریف می‌کنیم،

$$W^* = W - W_c \quad \text{or} \quad W = W^* + W_c$$

پس

$$\Delta U + \Delta E_k = Q - W^* - W_c$$

حال به‌جای واژه "کار" W_c تغییر در انرژی پتانسیل ΔE_p را جایگزین کرده و این جمله را به‌طرف "انرژی" معادله می‌بریم. در نتیجه داریم

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W^*$$

اکنون انرژی کل سیستم، E ، را برابر مجموع انرژی داخلی، انرژی جنبشی، و انرژی پتانسیل سیستم تعریف می‌کنیم،

$$E = U + E_k + E_p$$

بنابراین

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$$

و بالاخره، اگر E_a و E_b مقادیر اولیه و نهایی انرژی کل در یک فرایند را نمایش دهند، داریم

$$\Delta E = E_b - E_a = Q - W^* \quad (3-34)$$

اگر جریان گرما و کار هر دو کوچک باشند،

$$dE = d'Q - d'W^* \quad (3-35)$$

اگر انرژیهای جنبشی و پتانسیل ثابت باشند، $\Delta E = \Delta U$ و $W^* = W$ ، پس

معادلات (3-34) و (3-35) به معادلات زیر تقلیل می‌یابند

$$U_b - U_a = Q - W$$

$$dU = d'Q - d'W$$

معادلات (۳-۲۴) و (۳-۲۵) را اغلب شکل عمومی قانون اول ترمودینامیک می‌دانند ولی این معادلات به‌عنوان تعمیم قضیه مکانیک کار-انرژی بهتر توصیف می‌شوند. یعنی، اصول ترمودینامیک این قضیه را، با وارد کردن انرژی داخلی یک سیستم، U ، و نیز انرژیهای جنبشی و پتانسیل آن و همچنین جریان گرمای Q به داخل سیستم و کار W^* تعمیم می‌دهند. بنابراین تغییر در انرژی کل یک سیستم، ΔE ، برابر است با جریان گرمای جدید Q به داخل سیستم، منهای کار W^* انجام شده توسط سیستم، بدون در نظر گرفتن کار هیچیک از نیروهای پایستار.

اگر سیستمی کاملاً منزوی باشد، یعنی، محصور به یک مرز صلب بی‌دررو باشد و فقط به آن نیروهای پایستار اعمال شوند، گرمای Q و کار W^* هر دو صفراند. پس $\Delta E = 0$ و انرژی کل سیستم ثابت می‌ماند. این شکل کلی اصل بقا، انرژی است: انرژی کل یک سیستم منزوی ثابت است. در مورد خاصی که انرژیهای جنبشی و پتانسیل ثابت هستند، مثلاً سیستمی که در آزمایشگاه در حال سکون است، انرژی داخلی U ثابت است. چون معادلات (۳-۲۴) و (۳-۲۵) در مورد یک سیستم منزوی به کار نمی‌روند، نباید به آنها به‌عنوان بیانگر قانون بقا، انرژی نگاه کرد.

۳-۱۴ معادله انرژی جریان پایا

به‌عنوان اولین نمایش کاربرد شکل کلی قانون اول، دستگاهی را که به‌طور طرح‌وار در شکل ۳-۱۳ نشان داده‌ایم، در نظر بگیرید. مستطیل بزرگ معرف وسیله‌ای است که از آن شاره‌ای می‌گذرد. هیچ محدودیتی از نظر نوع وسیله وجود نداشته، و فقط فرض می‌کنیم که یک حالت پایا برقرار است، یعنی، حالت شاره در هر نقطه با زمان تغییر نمی‌کند. سیال در ارتفاع z_1 با یک سرعت v_1 و فشار P_1 وارد وسیله می‌شود، و در ارتفاع z_2 با یک سرعت v_2 و فشار P_2 آن را ترک می‌کند. در طول زمانی که جرم m از میان وسیله می‌گذرد، یک جریان گرمای Q به شاره وارد، و کار مکانیکی W_{mech} (کار محوری) توسط شاره انجام می‌گیرد.

حال فرض می‌کنیم در یک لحظه معین پیستونها در لوله‌هایی که از آنها شاره وارد و خارج می‌شود فرو می‌شوند، و در طول لوله‌ها با سرعتهای v_1 و v_2 به حرکت در می‌آیند. فواصلی که توسط پیستونها، در طول مدتی که جرم m وارد و خارج می‌شود، پیموده می‌شود به ترتیب x_1 و x_2 است. پیکانهای \mathcal{F}_1 و \mathcal{F}_2 معرف نیروهایی هستند که از طرف شاره به پیستونها

اعمال می‌شوند .

کار انجام شده توسط نیروهای \mathcal{F}_1 و \mathcal{F}_2 عبارت است از

$$\mathcal{F}_2 x_2 - \mathcal{F}_1 x_1 = P_2 A_2 x_2 - P_1 A_1 x_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

که V_1 و V_2 به ترتیب حجمهای اشغالی توسط جرم m در موقع ورود و خروج است . نیروی گرانشی بر روی جرم m برابر mg است ، که g شتاب گرانشی است و کار این نیرو وقتی یک جرم m از ارتفاع z_1 به ارتفاع z_2 برده می‌شود برابر است با

$$W_c = mg(z_2 - z_1)$$

کار کل W ، شامل کار محوری ، عبارت است

$$W = W_{sh} + P_2 V_2 - P_1 V_1 + mg(z_2 - z_1)$$

کار W^* ، یا کار کل منهای کار W_c ی مربوط به نیروی پایستار ، عبارت است از

$$W^* = W_{sh} + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

افزایش انرژی داخلی جرم m برابر است با

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

که u_1 و u_2 انرژیهای داخلی ویژه مربوطه‌اند .

افزایش انرژی جنبشی برابر است با

$$\Delta E_k = \frac{1}{2} m(\mathcal{V}_2^2 - \mathcal{V}_1^2)$$

و افزایش انرژی پتانسیل عبارت است از

$$\Delta E_p = mg(z_2 - z_1) = W_c$$

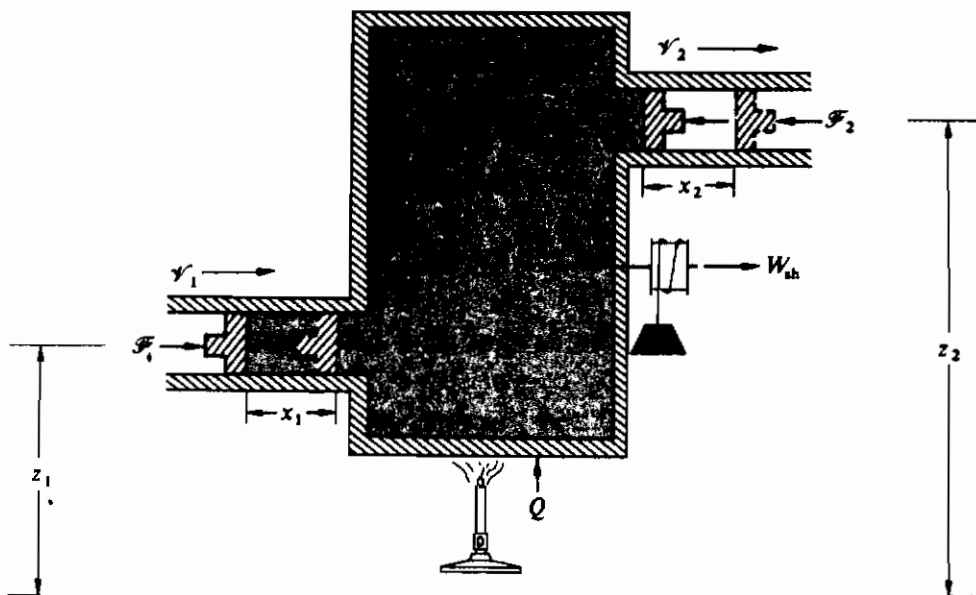
آنگاه از معادله (۳-۳۴) داریم

$$m(u_2 - u_1) + \frac{1}{2} m(\mathcal{V}_2^2 - \mathcal{V}_1^2) + mg(z_2 - z_1) = Q - W_{sh} - P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad (۳ - ۳۶)$$

فرض کنید v_1 و v_2 حجمهای ویژه شاره در موقع ورود و خروج و q و w_{sh} معرف جریان گرما و

کار محوری، به‌ازای واحد جرم باشند. در این صورت

$$V_2 = mv_2, \quad V_1 = mv_1, \quad Q = mq, \quad W_{sh} = mw_{sh}$$



شکل ۳-۱۳ فرایند جریان پایا

بعد از قراردادن این روابط در معادله (۳-۳۶) و حذف m ، و مرتب‌کردن جملات، داریم

$$(u_2 + Pv_2 + \frac{1}{2}v_2^2 + gz_2) - (u_1 + Pv_1 + \frac{1}{2}v_1^2 + gz_1) = q - w_{sh}$$

با قراردادن آنتالپی ویژه h به‌جای $u + Pv$ ، معادله (۳-۳۶) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$(h_2 + \frac{1}{2}v_2^2 + gz_2) - (h_1 + \frac{1}{2}v_1^2 + gz_1) = q - w_{sh} \quad (۳-۳۷)$$

رابطه بالا معادله انرژی برای جریان پایا است. حال آن را برای چند مورد خاص به‌کار می‌بریم.

توربین دما در یک توربین بخار از دمای محیطهای اطراف آن بیشتر ولی جریان شاره در آن آنقدر سریع است که فقط یک مقدار نسبتاً کمی گرما به‌ازای واحد جرم بخار تلف می‌شود و می‌توانیم قرار دهیم $q = 0$. البته کار محوری صفر نیست، ولی از اختلاف ارتفاع دهانه‌های ورودی و خروجی می‌توان صرف‌نظر کرد. با این تقریبها، معادله (۳-۳۷) به‌صورت زیر در می‌آید

$$-w_{sh} = (h_2 - h_1) + \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) \quad (۳-۳۸)$$

کار محوری حاصل از توربین، به‌ازای واحد جرم بخار، بستگی به اختلاف آنتالپی ورودی و خروجی و به اختلاف بین مربعات سرعت‌های ورودی و خروجی دارد. جریان از یک شیبوره بخاری که وارد توربین می‌شود از دیگ بخار با سرعت کم بیرون می‌آید، و قبل از ورود به توربین با عبور از یک شیبوره سرعتی زیاد به آن داده می‌شود. شکل ۳-۱۴ یک شیبوره را نشان می‌دهد که بخار با سرعت V_1 به آن وارد و با سرعت V_2 از آن خارج می‌شود. کار محوری صفر، جریان گرما کم و قابل صرف‌نظر، و اختلاف ارتفاع کوچک است. بنابراین برای یک شیبوره داریم

$$V_2^2 = V_1^2 + 2(h_1 - h_2) \quad (3-39)$$



شکل ۳-۱۴ جریان از یک شیبوره

معادله برنولی* جریان یک شاره تراکم‌ناپذیر را در لوله‌ای با سطح مقطع و ارتفاع متغیر در نظر بگیرید. کار محوری انجام نمی‌شود و جریان را بی‌دررو و بدون اصطکاک فرض می‌کنیم. پس

$$h_1 + \frac{1}{2}V_1^2 + gz_1 = h_2 + \frac{1}{2}V_2^2 + gz_2 = \text{مقدار ثابت}$$

یا، با وارد کردن آنتالپی، داریم

$$u + Pv + \frac{1}{2}V^2 + gz = \text{مقدار ثابت}$$

تغییر انرژی داخلی یک سیستم در هرفرآیندی برابر است با جریان گرما به داخل سیستم منهای مجموع کار پیکربندی و کار اتلافی.

برای یک جسم صلب یا یک شاره تراکم‌ناپذیر، چون حجم ثابت است، کار پیکربندی لزوماً صفر است، زیرا انرژی داخلی ثابت است. بنابراین

$$Pv + \frac{1}{2}V^2 + gz = \text{مقدار ثابت}$$

و با قراردادن $1/\rho$ به جای v ، که ρ چگالی است، داریم

* Daniel Bernoulli ریاضیدان سوئیسی (۱۰۷۹/۱۷۰۰-۱۱۶۱/۱۷۸۲)

$$P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho gz = \text{مقدار ثابت} \quad (3-40)$$

این رابطه معادله برنولی برای یک جریان پایای یک شاره تراکم ناپذیر و بدون اصطکاک است.

مسائل

۱-۳ کار انجام شده در برابر فشار اتمسفر را، وقتی ۱۰ کیلوگرم آب به بخار تبدیل شود و حجم $16/7 \text{ m}^3$ را اشغال کند، حساب کنید.

۲-۳ بخار در فشار ثابت ۳۰ atm وارد استوانه یک ماشین بخار می شود. طول ضربه ۰/۵ m و قطر استوانه ۰/۴ m است. در هر ضربه چقدر کار بر حسب ژول توسط بخار انجام می شود؟
 ۳-۳ یک گاز کامل که در ابتدا در دمای T_1 و فشار P_1 است در برابر پیستونی به طور برگشت پذیر تا حجمی برابر نصف حجم اولیه خود متراکم می شود. دمای گاز در خلال تراکم تغییر می کند به طوری که در هر لحظه رابطه $P = AV$ برقرار است، که A مقداری است ثابت. (الف) یک نمودار فرایند را در صفحه $P-V$ رسم کنید. (ب) کار انجام شده بر روی گاز را بر حسب R ، T_1 و n محاسبه کنید.

۴-۳ کاری را که توسط هوای منبسط شونده طرف چپ لوله U شکل مساله ۲-۴ انجام می گیرد، محاسبه کنید. فرایند را برگشت پذیر و همدا فرض کنید.

۵-۳ کاری را که توسط گاز منبسط شونده طرف چپ لوله U شکل مساله ۲-۵ انجام می گیرد محاسبه کنید. فرایند برگشت پذیر و همدا است. توضیح دهید که چرا این کار صرفاً کار لازم برای بالا بردن مرکز گرانش جیوه نیست.

۶-۳ یک گاز کامل، و یک قطعه مس، در 300 K و فشار اتمسفر حجم یکسان $0/5 \text{ m}^3$ دارند فشار بر روی هر دو به طور برگشت پذیر و همدا تا 5 atm افزایش می یابد. (الف) به کمک یک نمودار $P-V$ نشان دهید که چرا کار دو فرایند یکسان نیست. (ب) در کدام فرایند کار انجام شده بیشتر است؟ (ج) کار انجام شده بر روی هریک را، در صورتی که تراکم پذیری مس 1 atm^{-1} $10^{-6} \times 0/7$ باشد، پیدا کنید. (د) تغییر حجم هر مورد را محاسبه کنید.

۷-۳ (الف) عبارت کلی کار را برای یک کیلومول از یک گاز وان دروالز، که به طور برگشت پذیر و در دمای ثابت T از حجم ویژه v_1 تا حجم ویژه v_2 منبسط می شود، پیدا کنید. (ب) با به کار بردن مقادیر ثابت در جدول ۲-۱، کار انجام شده را، وقتی ۲ کیلو مول بخار در دمای 100°C از 30 m^3 تا 60 m^3 انبساط می یابد، به دست آورید. (ج) کار یک گاز کامل

را در همین انبساط پیدا کنید .

۸-۳ (الف) نشان دهید که کار انجام شده در یک فرایند دلخواه بر روی یک گاز می‌توان به صورت زیر بیان کرد .

$$d'W = PV\beta dT - PV\kappa dP$$

(ب) کار یک گاز کامل را در فرایند دلخواه به دست آورید .

۹-۳ (الف) معادله‌ای مشابه عبارت کار $d'W$ در مساله ۸-۳ را برای یک سیم کشیده، وقتی دمای آن به اندازه dT و کشش آن به مقدار $d\mathcal{E}$ تغییر می‌کند، به دست آورید . (ب) عبارت مربوط به کار را وقتی دما تغییر می‌کند و کشش ثابت می‌ماند، به دست آورید . اگر دما را افزایش دهیم علامت جبری W چیست؟ (ج) عبارت مربوط به کار را، وقتی کشش به طور هم‌دما تغییر می‌کند، به دست آورید . اگر کشش کاهش یابد، علامت جبری W چیست؟

۱۰-۳ معادله‌ای مشابه کار $d'W$ در مساله ۸-۳، وقتی دمای یک نمک پارامغناطیسی به مقدار dT و شدت مغناطیسی به کار رفته به اندازه $d\mathcal{H}$ تغییر می‌کند را به دست آورید . (ب) عبارت مربوط به کار را وقتی دما تغییر می‌کند و شدت مغناطیسی را ثابت نگه می‌داریم، به دست آورید . علامت جبری W ، وقتی دما را افزایش می‌دهیم، چیست؟ در این فرایند چه چیز کار انجام می‌دهد؟ (ج) عبارت مربوط به کار را، وقتی شدت مغناطیسی را به طور هم‌دما افزایش می‌دهیم پیدا کنید . علامت جبری W ، وقتی شدت را کاهش می‌دهیم، چیست؟

۱۱-۳ کار برگشت پذیر و هم‌دما را لازم برای دوبرابر کردن مغناطیدگی در یک میله استوانه‌ای پارامغناطیسی نازک، که حجم V یک سیملوله استوانه‌ای هم محور شامل N دور و بدون مقاومت را پر می‌کند، پیدا کنید . فرض کنید شدت مغناطیسی در داخل سیملوله یکواخت است و از تاثیرات لبه‌ای صرف نظر کنید . اگر مقاومت سیملوله را در نظر بگیریم . مساله چگونه تغییر می‌کند؟

۱۲-۳ با محاسبه کار لازم برای باردار کردن یک خازن مسطح شامل یک دی الکتریک ،

$$d'W = -E dP$$

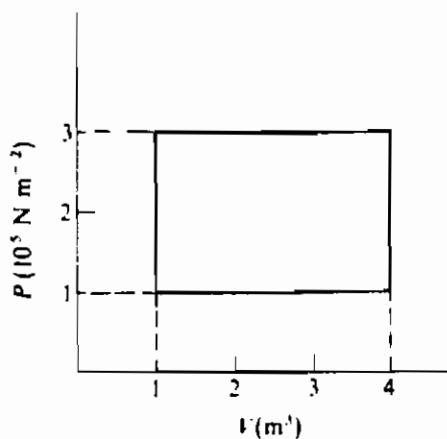
۱۳-۳ کار لازم برای اینکه یک بالون لاستیکی کروی به آرامی تا ۲۰ درصد افزایش پیدا کند را محاسبه کنید .

۱۴-۳ حجمی برابر 10 m^3 حاوی 8 kg اکسیژن در دمای 300 K است . کار لازم برای کاهش حجم به 5 m^3 را، (الف) در فشار ثابت و (ب) در دمای ثابت، پیدا کنید . (ج) دما در پایان فرایند (الف) چقدر است؟ (د) فشار در پایان فرایند (ب) چقدر است؟ (ه) هر دو فرایند را در صفحه $P-V$ نمایش دهید .

۳-۱۵ بر روی یک نمودار $P-V$ با شروع از یک حالت اولیه P_0V_0 یک انبساط بی‌دررو را تا $V_0/2$ ، یک انبساط هم‌دما را تا $V_0/2$ ، و یک انبساط هم‌فشار را تا $V_0/2$ رسم کنید. (الف) با استفاده از این منحنیها تعیین کنید در کدام فرایند کمترین کار توسط سیستم انجام می‌شود. (ب) اگر ماده، در عوض، تا $V_0/2$ متراکم می‌شود، در کدام فرایند کمترین کار انجام می‌گرفت؟ (ج) فرایندهای (الف) و (ب) را با شروع از نقطه P_0T_0 بر روی یک نمودار $P-T$ رسم کنید. انبساط‌ها و تراکمها را تعیین کنید و دقت کنید که وضعیت نسبی نقاط پایانی هر فرایند را نشان دهید.

۳-۱۶ دمای یک گاز کامل با فشار و حجم اولیه P_1 و V_1 در حجم ثابت افزایش می‌یابد تا این که فشار دو برابر شود. سپس گاز به‌طور هم‌دما منبسط می‌شود تا فشار به مقدار اولیه آن کاهش یابد و آنگاه در فشار ثابت تا مقدار اولیه حجم خود متراکم می‌شود. (الف) این فرایند را در صفحات $P-V$ و $P-T$ رسم کنید. (ب) کار انجام شده در هر فرایند و کار کل انجام شده در چرخه را، وقتی کیلومول $n=2$ و $P_1=2 \text{ atm}$ ، و $V_1=4 \text{ m}^3$ است، محاسبه کنید.

۳-۱۷ (الف) کار انجام شده توسط یک کیلومول از یک گاز کامل را وقتی که چرخه نشان داده شده در شکل ۳-۱۵ را ده مرتبه به‌طور برگشت پذیر طی می‌کند، محاسبه کنید. (ب) اگر کار خالص مثبت باشد جهت پیمودن چرخه را تعیین کنید.

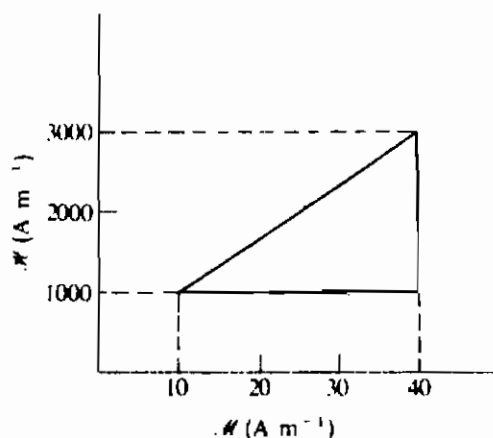


شکل ۳-۱۵

۳-۱۸ (الف) کار انجام شده بر روی 1 cm^3 از یک ماده مغناطیسی را وقتی که چرخه نشان داده شده در شکل ۳-۱۶ را به‌طور برگشت پذیر طی می‌کند، محاسبه کنید. (ب) اگر کار خالص مثبت باشد جهت پیمودن چرخه را تعیین کنید.

۳-۱۹ کار لازم برای خارج ساختن هم‌دما و برگشت پذیر یک میله نازک پارامغناطیسی از یک سیلوله هم‌محور و هم‌قطر، با مقاومت صفر را در حالی که شدت مغناطیسی H ثابت

می‌ماند محاسبه کنید . فرض کنید که میله از قانون کوری پیروی می‌کند .



شکل ۱۶-۳

۳-۲۵ فقط فرایندهای بی‌دررویی را در نظر بگیرید که مطابق شکل ۳-۱۷ یک سیستم را از حالت a به حالت d منتقل می‌کنند. دو منحنی $a-c-e$ و $b-d-f$ فرایندهای بی‌در روی برگشت پذیراند. فرایندهای با خطوط مورب برگشت پذیر نیستند. (الف) نشان دهید که کارکل در امتداد $a-b-d$ ، $a-c-d$ ، و $a-c-e-f-d$ یکسان است. (ب) نشان دهید که کار پیکربندی در امتداد $a-b = c-d = e-f = 0$ صفر است. (ج) نشان دهید که کار اتلافی در امتداد $c-d$ بیشتر از کار اتلافی در مسیر $a-b$ و کمتر از آن در مسیر $e-f$ است.

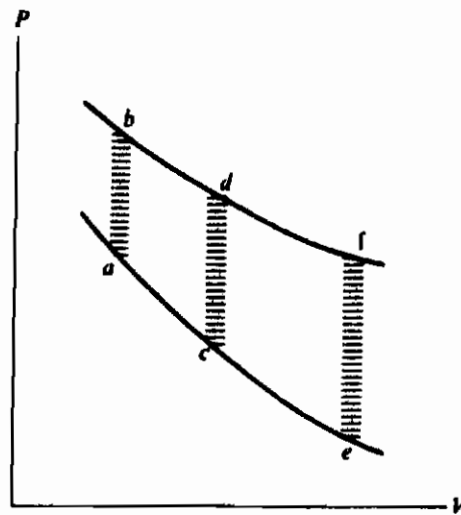
۳-۲۱ تغییرات انرژی داخلی با تغییر حجم سیستم در فرایندهای نشان داده شده در شکل ۳-۱۷ از مساله قبل را رسم کنید.

۳-۲۲ تغییر انرژی داخلی یک شاره در ظرفی بی‌دررو را وقتی یک جریان ۱۰ آمپری به مدت ۷۵ s از یک مقاومت ۴ اهمی در تماس با آن می‌گذرد، محاسبه کنید.

۳-۲۳ یک انفجار گاز در داخل بالونی، که بخوبی عایق بندی شده است، رخ می‌دهد. در نتیجه حجم بالون به مقدار ۱۰ درصد افزایش می‌یابد. آیا انرژی داخلی بالون افزایش می‌یابد، کاهش می‌یابد، یا ثابت می‌ماند، یا این که آیا داده‌های کافی برای تعیین تغییر انرژی داخلی وجود دارد؟ پاسخ خود را تشریح کنید.

۳-۲۴ مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن در یک ظرف صلب عایق بندی شده محبوس است و توسط جرقه‌ای منفجر می‌شود. دما و فشار هر دو افزایش می‌یابند. از مقدار انرژی کمی که توسط خود جرقه تولید می‌شود صرف نظر کنید. (الف) آیا گرمایی به سیستم وارد شده است؟ آیا کاری توسط سیستم صورت گرفته است؟ (ج) آیا تغییری در انرژی داخلی سیستم، U ، رخ

داده است؟



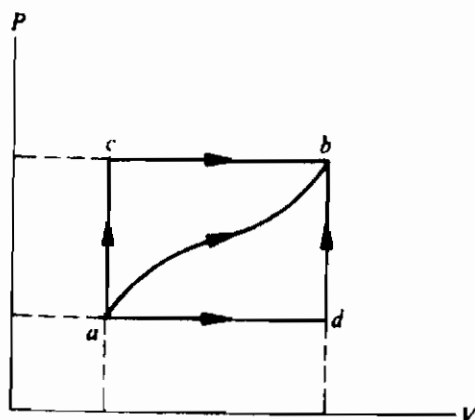
شکل ۳-۱۷

۳-۲۵ آب داخل یک ظرف صلب استوانه‌ای عایق پوش را به چرخش درآورده و به حال خود رها می‌کنیم. بالاخره آب توسط نیروهای چسبنده به حال سکون در می‌آید. ظرف و آب تشکیل سیستم را می‌دهند. در فرایند به سکون درآمدن آب، (الف) آیا کاری انجام می‌شود؟ (ب) آیا یک جریان گرما وجود دارد؟ (ج) آیا تغییری در انرژی داخلی سیستم، U وجود دارد؟

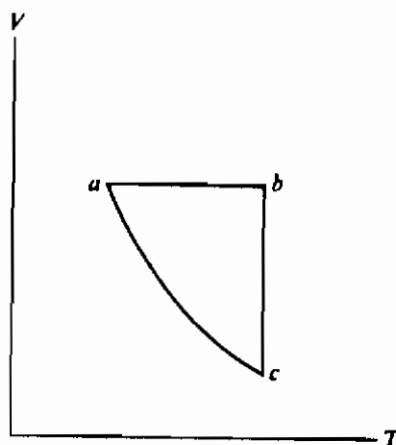
۳-۲۶ وقتی سیستمی در طول مسیر $a-c-b$ در شکل ۳-۱۸ از حالت a به حالت b برده می‌شود، 80 J گرما به داخل سیستم جریان می‌یابد، و سیستم 30 J کار انجام می‌دهد. (الف) اگر در طول مسیر $a-d-b$ کار انجام شده 10 J باشد چقدر گرما به داخل سیستم جریان می‌یابد؟ (ب) سیستم از حالت b در امتداد مسیر منحنی شکل به حالت a بر می‌گردد. کار انجام شده بر روی سیستم 20 J است. آیا سیستم گرما جذب می‌کند یا آزاد، و چقدر؟ (ج) اگر $U_b = 0\text{ J}$ و $U_a = 40\text{ J}$ باشد، گرمای جذب شده در فرایندهای $a-d$ و $d-b$ چقدر است؟

۳-۲۷ تراکم کردن سیستم شکل ۳-۱۹ در امتداد مسیر بی‌درروی $a-c$ نیاز به 1000 J دارد. تراکم کردن سیستم در امتداد مسیر $b-c$ نیاز به 1500 J دارد ولی 600 J گرما به خارج سیستم جریان می‌یابد. (الف) کار انجام شده، گرمای جذب شده، و تغییر انرژی داخلی سیستم در هر فرایند و در کل چرخه $a-b-c-a$ را محاسبه کنید (ب) این چرخه را در یک نمودار $P-v$ رسم کنید. (ج) با این فرض که برای تراکم کردن سیستم در طول $a-c$ به 1000 J نیاز باشد، چه محدودیتهایی بر روی مقادیری که می‌توانند برای فرایند $b-c$

مشخص شوند وجود دارد .



شکل ۳-۱۸



شکل ۳-۱۹

۳-۲۸ ظرفیت گرمایی ویژه مولی c_p ی بیشتر مواد را می‌توان (به جز در دماهای خیلی پائین) به‌طور رضایتبخش با فرمول تجربی

$$c_p = a + 2bT - cT^{-2}$$

بیان کرد، که a ، b و c مقادیر ثابت و T دمای کلوین است. (الف) گرمای لازم برای بالا بردن دمای n مول از ماده را در فشار ثابت از T_1 به T_2 برحسب a ، b و c پیدا کنید. (ب) ظرفیت گرمایی ویژه متوسط بین T_1 و T_2 را پیدا کنید. (ج) برای منگنز، وقتی c_p بر حسب $\text{J kilomole}^{-1} \text{K}^{-1}$ است، ثابتها عبارت اند از $a = 25/7 \times 10^3$ ، $b = 3/13$ و $c = 3/27 \times 10^8$. ظرفیت گرمایی ویژه واقعی منگنز در 300 K و گرمای ویژه متوسط آن را بین 300 K و 500 K به دست آورید.

۳-۲۹ ظرفیت گرمایی ویژه c_v ی جامدات در دمای پائین با معادله

$$c_v = A \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

داده می‌شود، که به نام قانون T^3 دمای* معروف است. A مقداری ثابت و برابر K^{-1} -
 $19/4 \times 10^5 \text{ J kilomole}^{-1}$ و θ "دمای دمای" است که برای NaCl برابر K ۳۲۰ است.
 گرمای ویژه مولی در حجم ثابت NaCl (الف) در K ۱۰، (ب) در K ۵۰ چقدر است؟ چقدر
 گرما نیاز است تا دمای ۲ کیلو مول NaCl را در حجم ثابت از K ۱۰ به K ۵۰ ببریم؟ (د)
 در این گستره دما گرمای ویژه متوسط در حجم ثابت چقدر است؟
 ۳-۳۰ با استفاده از شکل ۳-۱۰ انرژی لازم برای گرم کردن یک گرم مس از K ۳۰۰ تا K ۶۰۰
 را (الف) در حجم ثابت، (ب) در فشار ثابت تخمین بزنید. (ج) تغییر در انرژی داخلی
 مس در هر مورد را محاسبه کنید (د) چرا c_p از c_v بزرگتر است؟
 ۳-۳۱ به یک مقاومت، که از نظر گرمایی عایق بندی شده، انرژی الکتریکی با آهنگ ثابت μ
 وات* رسانده می‌شود، و دمای مقاومت، T ، به عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود.
 (الف) عبارتی برای ظرفیت گرمایی مقاومت بر حسب شیب منحنی دما - زمان به دست آورید.
 (ب) توسط یک پیچچه گرمکن، گرما با آهنگ $31/2$ وات به یک قطعه کادمیوم به جرم $0/5 \text{ kg}$
 داده می‌شود. دما در بازه‌هایی معین به صورت زیر ثبت می‌شود:

$t(\text{s})$	0	15	45	105	165	225	285	345	405	465	525
$T(\text{K})$	34	45	57	80	100	118	137	155	172	191	208

منحنی T بر حسب t را رسم، و شیب را در تعداد کافی از نقاط، برای رسم منحنی گرمای
 ویژه مولی کادمیوم در فشار ثابت به صورت تابعی از دما، اندازه‌گیری کنید. وزن اتمی کادمیوم
 ۱۱۲ است.

۳-۳۲ فلزی تخیلی با وزن اتمی ۲۷ دارای چگالی 3 kg m^{-3} است. گرمای گداز در
 نقطه ذوب (9000 K) برابر $4 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ ، و گرمای تبخیر در نقطه جوش (13000 K)
 برابر $1/20 \times 10^7 \text{ J kg}^{-1}$ است. برای (فاز) جامد، c_p را می‌توان با رابطه T $750 + 0/5$

* Peter J. W. Debye شیمیدان هلندی (۱۸۸۴/۱۲۶۳-۱۹۶۶/۱۳۴۵)

+ James Watt مهندس اسکاتلندی (۱۷۳۶/۱۱۱۵-۱۸۱۹/۱۱۹۸)

برحسب $J kg^{-1} K^{-1}$ داد و برای (فاز) مایع c_p برابر $1 K^{-1} J kg^{-1}$ و مستقل از دما است. (الف) منحنی دما برحسب زمان، وقتی $10 g$ از این فلز با آهنگ $1 W$ از $300 K$ به $1200 K$ گرم می‌شود. را رسم کنید. (ب) مقدار گرمای لازم برای این تغییر دما را تعیین کنید.

۳-۳۳ گرمای تصعید نمونه فلزی مساله قبل را با فرض این که گرماهای تبخیر و گداز مستقل از دما و فشار باشند، محاسبه کنید. (ب) تغییر انرژی داخلی نمونه فلز بر اثر ذوب را حساب کنید. (ج) تغییر انرژی داخلی نمونه فلزی را بر اثر تبخیر محاسبه کنید. تقریبهایی را که باید به کار ببرید توجیه کنید.

۳-۳۴ با استفاده از بحثهای فیزیکی نشان دهید که برای سیستمی که شامل دو فاز در حال تعادل است، گرمای ویژه در فشار ثابت و ضریب انبساط گرمایی بینهایت است.

۳-۳۵ سیستمی را در نظر بگیرید که شامل استوانه‌ای حاوی 0.2 kilomole از یک گاز کامل است و یک پیستون بی‌وزن به مساحت $0.5 m^2$ در آن جای دارد. نیروی اصطکاک بین پیستون و دیواره‌های سیلندر $10 N$ است. گاز در ابتدا در فشار $1 atm$ بوده و سیستم را در $300 K$ نگه می‌داریم. حجم سیستم در اثر یک نیروی خارجی به مقدار 10 درصد به‌کندی کاهش می‌یابد (الف) کار انجام شده بر روی سیستم توسط نیروی خارجی را حساب کنید. (ب) کار پیکربندی انجام شده بر روی سیستم را حساب کنید. (ج) کار اتلافی انجام شده بر روی سیستم را محاسبه کنید. (د) اگر پیستون دارای جرم یک کیلوگرم بوده و به‌طور قائم جا به جا شود پاسخهای فوق چگونه تغییر می‌کنند؟

۳-۳۶ یک توربین بخار جریانی از بخار معادل $5000 kg hr^{-1}$ را دریافت کرده و توان خروجی آن 500 کیلووات است. از هرگونه اتلاف گرمایی توربین صرف‌نظر می‌شود. پیدا کنید تغییر آنتالپی ویژه بخاری را که به داخل توربین به جریان در می‌آید، (الف) اگر مدخل ورودی و خروجی هم‌تراز مانده و سرعتهای ورودی و خروجی ناچیز باشند، (ب) اگر سرعت ورودی $60 ms^{-1}$ ، سرعت خروجی $360 ms^{-1}$ ، و لوله ورودی 3 متر بالاتراز لوله خروجی باشد.

چند نتیجه از قانون اول

- ۴-۱ معادله انرژی
- ۴-۲ T و V مستقل
- ۴-۳ T و P مستقل
- ۴-۴ P و V مستقل
- ۴-۵ آزمایش‌های لوساک - ژول و آزمایش ژول - تامسون
- ۴-۶ فرایندهای بی‌درروی برگشت‌پذیر
- ۴-۷ چرخه کارنو
- ۴-۸ ماشین‌گر مایعی و یخچال

۴-۱ معادله انرژی

انرژی داخلی ویژه یک ماده خالص، u ، در یک حالت تعادل ترمودینامیکی، تابعی فقط از حالت ماده بوده و یک ویژگی ماده است. فعلاً بحث را به سیستمهایی محدود خواهیم ساخت که حالت آنها را می‌توان با ویژگیهای P ، v و T توصیف کرد.

معادله‌ای که انرژی داخلی یک ماده را به صورت تابعی از متغیرهای توصیف‌کننده، حالت ماده بیان می‌کند معادله انرژی آن نامیده می‌شود. نظیر معادله حالت، معادله انرژی برای مواد مختلف متفاوت است. معادله حالت و معادله انرژی توأماً "به طور کامل تمام ویژگیهای یک ماده را تعیین می‌کنند. معادله انرژی را نمی‌توان از معادله حالت به دست آورد بلکه باید آن را مستقلاً تعیین کرد.

چون متغیرهای P ، v و T با معادله حالت به هم مربوط می‌شوند، مقادیر هر دو تا از آنها برای تعیین حالت کفایت می‌کند. بنابراین انرژی داخلی را می‌توان به صورت تابعی از هر جفت از این متغیرها بیان داشت. هر یک از این معادلات سطحی به نام سطح انرژی را در یک دستگاه مختصات متعامد تعیین می‌کنند که در آن u بر روی یک محور برده می‌شود و دو محور دیگر می‌توانند P و v ، T و P یا T و v باشند.

همان‌طور که در فصل دوم، در ارتباط با سطح P - v - T یک ماده تشریح شد، یک سطح انرژی را نیز می‌توان بر حسب مشتقات جزئی، u ، یا شیب خطوط روی سطح در دو جهت عمود بر هم، در هر نقطه، توصیف کرد. اگر معادله سطح انرژی معلوم باشد، شیبها را می‌توان با گرفتن دیفرانسیل جزئی پیدا کرد. به عکس، اگر شیبها یا مشتقات جزئی معلوم یا به صورت تجربی اندازه‌گیری شده باشند، در اصل معادله سطح را می‌توان توسط انتگرال‌گیری، با تقریب یک مقدار ثابت، پیدا کرد.

۴-۲ T و v مستقل

با در نظر گرفتن u به صورت تابعی از T و v شروع می‌کنیم. همان‌طور که در فصل دوم تشریح شد، اختلاف انرژی داخلی du بین دو حالت تعادل که در آنها دما و حجم به اندازه dT و dv تغییر می‌کنند عبارت است از:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (1-4)$$

مشتقات جزئی، شیبهای خطوط همدم و هم حجم بر روی سطحی هستند که در آن u به صورت تابعی از T و v رسم شده است.

در یک فصل بعدی نشان خواهیم داد که، با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک، مشتق جزئی $(\partial u / \partial v)_T$ را می‌توان از معادله حالت محاسبه کرد. این موضوع در باره مشتق $(\partial u / \partial T)_v$ ، که باید آن را به‌طور تجربی اندازه‌گیری کرد و مفهوم فیزیکی آن را هم اکنون به دست می‌آوریم، صادق نیست. برای انجام این کار، قانون اول را برای یک فرایند برگشت پذیر به کار می‌بریم،

$$d'q = du + P dv \quad (2-4)$$

وقتی عبارت du از معادله (۱-۴) را در این معادله قرار دهیم، داریم

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \quad (3-4)$$

در مورد خاص یک فرایند در حجم ثابت، $dv = 0$ و $d'q = c_v dT$. پس درچنین فرایندی

$$c_v dT_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT_v$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v \quad (4-4)$$

بنابراین معنی هندسی c_v آن است که شیب یک خط هم حجم بر روی سطح $u-T-v$ است، و اندازه‌گیریهای تجربی c_v این شیب را در هر نقطه تعیین می‌کنند. این امر شباهت به این حقیقت دارد که $(\partial v / \partial T)_P$ ، شیب یک خط هم فشار بر روی یک سطح $P-v-T$ ، برابر با حاصلضرب انبساط پذیری β در حجم v است. از این رو درست همان طور که می‌توان در هر معادله‌ای βv را جانشین این مشتق کرد، c_v را می‌توان جانشین $(\partial u / \partial T)_v$ نمود. بنابراین برای هر فرایند برگشت پذیری معادله (۳-۴) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$d'q = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \quad (5-4)$$

در یک فرایند در فشار ثابت، $d'q = c_P dT$ و

$$c_P dT_P = c_v dT_P + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv_P$$

از تقسیم طرفین بر dT_P و نشان دادن dv_P/dT_P به جای $(\partial v/\partial T)_P$ ، داریم

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (۴-۶)$$

باید توجه داشت که این معادله معرف یک فرایند بین دو حالت تعادل نیست، بلکه به طور ساده رابطه‌ای است کلی که باید در هر حالت تعادل بین کمیت‌هایی که همگی ویژگی‌های یک سیستم اند برقرار باشد. چون تمام کمیتها در سمت راست را می‌توان از معادله حالت به دست آورد، اگر c_P به طور تجربی اندازه‌گیری شده باشد می‌توان c_v را پیدا کرد.

برای فرایندی در دمای ثابت، $dT = 0$ ، و معادله (۴-۵) به صورت زیر در می‌آید:

$$d'q_T = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv_T + P dv_T \quad (۴-۷)$$

این معادله صرفاً بیانگر این حقیقت است که گرمای داده شده به یک سیستم در یک فرایند برگشت پذیر هم‌ما برابر است با مجموع کار انجام شده توسط سیستم و افزایش انرژی داخلی آن. توجه کنید که از تعریف کردن یک ظرفیت گرمایی ویژه در دمای ثابت، c_T ، با معادله $d'q_T = c_T dT$ نتیجه‌ای حاصل نمی‌شود، زیرا $d'q_T$ صفر نیست در حالی که $dT = 0$ است. در نتیجه $c_T = \pm \infty$ ، زیرا $d'q_T$ می‌تواند مثبت یا منفی باشد. به عبارت دیگر، سیستم در یک فرایند هم‌ما طوری رفتار می‌کند که گویی دارای ظرفیت گرمایی بینهایت است، زیرا هر مقدار گرما می‌تواند به سیستم وارد و یا از آن خارج شود بدون آن که تغییری در دما ایجاد کند.

بالاخره، یک فرایند برگشت پذیر بی‌دررو را در نظر می‌گیریم، که در آن $d'q = 0$ است. تغییرات ویژگی‌های سیستم در چنین فرایندی را با شاخص پائین s مشخص خواهیم کرد، به این دلیل که آنتروپی ویژه s (رک. بخش ۵-۳) در چنین فرایندی ثابت می‌ماند. معادله (۴-۵) به صورت زیر در می‌آید:

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \quad (۴-۸)$$

۴-۳ P و T مستقل

انتالپی یک ماده، h ، نظیر انرژی داخلی آن، u ، یک ویژگی ماده است که فقط به حالت بستگی دارد و می‌توان آن را با تابعی از هر دو متغیر از متغیرهای P ، v و T بیان داشت. هریک از این توابع یک سطح انتالپی را در یک دستگاه مختصات متعامد مشخص می‌کند که در آن h در امتداد یک محور رسم شده در حالی که دو محور دیگر P و v و T و P یا T و v هستند. معادلاتی که در آنها دمای T و فشار P متغیرهای مستقل به حساب می‌آیند را می‌توان مستقیماً با در نظر گرفتن سطح $h-T-P$ به دست آورد.

اختلاف انتالپی بین دو حالت مجاور هم برابر است با

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \quad (۹-۴)$$

بعداً نشان خواهیم داد که مشتق $(\partial h/\partial P)_T$ را می‌توان از معادله حالت محاسبه کرد. برای تعیین $(\partial h/\partial T)_P$ ، از تعریف انتالپی برای یک سیستم PvT شروع می‌کنیم:

$$h = u + Pv$$

برای هر دو حالتی که به اندازه dv و dP اختلاف دارند،

$$dh = du + P dv + v dP$$

و وقتی این رابطه را با قانون اول،

$$d'q = du + P dv$$

ترکیب می‌کنیم، داریم

$$d'q = dh - v dP \quad (۱۰-۴)$$

وقتی عبارت dh از معادله (۹-۴) در این معادله قرار می‌گیرد، داریم:

$$d'q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP \quad (۱۱-۴)$$

که مشابه معادله (۴-۳) است.

در یک فرایند در فشار ثابت، $dP = 0$ و $d'q = c_P dT$. بنابراین

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (۱۲-۴)$$

و شیب یک خط همفشار بر روی سطح $h-T-P$ با ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت برابر می‌شود. از مقایسه با معادله (۴-۴) معلوم می‌شود که همان نقشی که انرژی داخلی u در فرایندهای هم‌حجم دارد، آنتالپی h در فرایندهای هم‌فشار داراست. در این صورت در هر معادله‌ای که مشتق $(\partial h/\partial T)_P$ ظاهر می‌شود، می‌توان c_P را جایگزین آن ساخت و معادله (۴-۱۱) را برای هر فرایند برگشت‌پذیر به صورت زیر نوشت:

$$d'q = c_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] dP \quad (۱۳-۴)$$

که مشابه معادله (۴-۵) است.

در یک فرایند در حجم ثابت، $d'q = c_v dT$ و

$$c_P - c_v = - \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (۱۴-۴)$$

که مشابه معادله (۴-۶) است.

اگر دما ثابت باشد،

$$d'q_T = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] dP_T \quad (۱۵-۴)$$

در یک فرایند بی‌دررو، $d'q = 0$ و

$$c_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = - \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] \quad (۱۶-۴)$$

۴-۴ P و v مستقل

معادلاتی متناظر با معادلاتی که در بخشهای ۴-۲ و ۴-۳ به دست آمدند، ولی بر حسب P و v به عنوان متغیرهای مستقل، را می‌توان به صورت زیر به دست آورد. اختلاف انرژی بین

دو حالت تعادل مجاور هم که در آنها فشار و حجم به مقدار dP و dv تغییر می‌کنند عبارت است از

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv \quad (4-17)$$

با این همه، مشتقات جزئی $(\partial u/\partial P)_v$ و $(\partial u/\partial v)_P$ خواص دیگری جز آنچه ذکر شد را دربر ندارند. برای نشان دادن این مطلب، به عبارت du بر حسب dT و dv بر می‌گردیم، یعنی،

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

پس چون

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv$$

است می‌توانیم dT را بین این دو معادله حذف کنیم و داشته باشیم

$$du = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v\right] dP + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv$$

از مقایسه با معادله (۴-۱۷) داریم

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \quad (4-18)$$

و

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \quad (4-19)$$

مشتقات جزئی در طرفهای راست این معادلات از پیش در بخشهای قبلی معرف شده‌اند. یافتن روابطی متناظر با معادلات (۴-۱۸) و (۴-۱۹) برای مشتقات جزئی h بر حسب P و v به‌عنوان مساله واگذار می‌شود.

بعدا" ، به ویژگیهای دیگری ، علاوه بر u و h ، بر می خوریم که می توان آنها را به صورت توابعی از P ، v و T بیان کرد . برای هر ویژگی w از این قبیل ، و هر سه متغیر x ، y ، و z ، شکلهای کلی معادلات (۴-۱۸) و (۴-۱۹) عبارت انداز

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_v \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_v \quad (۴-۲۰)$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_v + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z \quad (۴-۲۱)$$

اولین معادله از این معادلات به طور ساده قانون زنجیره ای مشتقات جزئی است ، که در آن یکی از متغیرها ثابت است . اثبات روابط زیر به عنوان مسأله واگذار می شود

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \quad (۴-۲۲)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \quad (۴-۲۳)$$

$$d'q_T = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv_T + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP_T \quad (۴-۲۴)$$

$$c_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = c_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (۴-۲۵)$$

۴-۵ آزمایش گی لوساک - ژول و آزمایش ژول - تامسون

در بخشهای پیش توضیح دادیم که ، بر اساس قانون دوم ترمودینامیک ، می توان مشتقات جزئی $(\partial u/\partial v)_T$ و $(\partial h/\partial P)_T$ را ، که در دمای ثابت نحوه تغییر انرژی داخلی یک ماده با حجم و تغییر آنتالپی آن با فشار را توصیف می کنند ، از معادله حالت به دست آورد . اکنون تشریح می کنیم که چطور می توان آنها را به طور تجربی نیز ، برای یک سیستم گازی ، به دست آورد . چون هیچ وسیله ای برای اندازه گیری مستقیم انرژی و آنتالپی موجود نیست ، ابتدا این مشتقات را بر حسب ویژگیهای قابل اندازه گیری بیان می کنیم . با استفاده از معادله (۲-۴۴) ، می توانیم بنویسیم

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v = -1$$

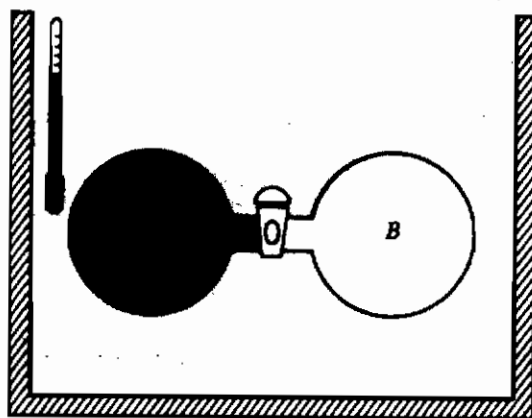
بنابراین

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \quad (۴-۲۶)$$

و مشتق جزئی مطلوب را می‌توان با اندازه‌گیری آهنگ تغییر دما با حجم، در یک فرایند با انرژی داخلی ثابت، به دست آورد. به‌گونه‌ای مشابه، داریم

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \quad (۴-۲۷)$$

و مشتق جزئی را می‌توان با اندازه‌گیری آهنگ تغییر دما با فشار در آنتالپی ثابت، به دست آورد.



شکل ۴-۱ اساس آزمایش گی لوساک - ژول

قدیمترین تلاشها برای تعیین وابستگی انرژی داخلی یک گاز به حجم آن توسط گی - لوساک* و بعداً "توسط ژول، در تقریباً" اواسط قرن پیش به عمل آمد. اساس دستگاه به کاررفته در شکل ۴-۱ نمایش داده شده است. ظرف A، حاوی نمونه‌ای از گاز مورد بررسی، توسط لوله‌ای که در آن شیری وجود دارد و در آغاز بسته است به ظرف تخلیه شده B مربوط میشود. این ظرفها در بشکه‌ای آبی با جرم معلوم قرار می‌گیرند که دمای آنرا با دماسنجی اندازه گرفت. اتلاف گرما از بشکه آب به محیطهای اطراف را ناچیز فرض می‌کنیم، یا آن را به حساب خواهیم آورد.

ابتدا تمام سیستم را به حال خود وا می‌گذاریم تا به تعادل ترمودینامیکی برسد و دماسنج

* Joseph L. Gay-Lussac، شیمیدان فرانسوی (۱۷۷۸/۱۱۵۷-۱۸۵۰/۱۲۲۹)

را می‌خوانیم. سپس شیر را باز می‌کنیم و گاز یک انبساط آزاد به درون ظرف تخلیه شده انجام می‌دهد. کار W در این انبساط صفر است. در نهایت سیستم به حالت تعادل جدیدی می‌رسد که در آن فشار در هردو ظرف یکسان است. اگر دمای گاز در انبساط آزاد تغییر کند جریانی از گرما بین گاز و مخزن آب برقرار خواهد شد و قرائت دماسنج داخل آب تغییر خواهد کرد. گی‌لوساک و ژول هردو دریافتند که تغییر دمای آب، اگر وجود داشته باشد، برای تشخیص خیلی کوچک است. مشکل آن است که ظرفیت گرمایی مخزن آب آنقدر بزرگ است که جریان گرمای کوچک ورودی یا خروجی از آن فقط تغییر خیلی کوچکی در دما ایجاد می‌کند. آزمایش‌های مشابهی اخیراً با دستگاه‌های کاملتری انجام گرفته است، ولی فن‌های تجربی آنها مشکل بوده و نتایج به دست آمده دقت زیادی ندارند. با این همه، تمام آزمایش‌ها نشان می‌دهند که تغییر دمای خود گاز، حتی اگر جریان گرما به محیط‌های اطراف وجود نداشته باشد، زیاد نیست، و بنابراین به عنوان یک ویژگی اضافی یک گاز کامل فرض می‌کنیم که تغییر دمای آن در یک انبساط آزاد صفر است. در نتیجه جریان گرما از گاز به محیط‌های اطراف وجود نداشته و Q و W هردو صفراند. پس انرژی داخلی ثابت می‌ماند و برای یک گاز کامل داریم،

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = 0 \quad (\text{گاز کامل}) \quad (28-4)$$

مشتق جزئی فوق را ضریب ژول می‌نامند و به η نشان می‌دهند:

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \quad (29-4)$$

هرچند که ضریب ژول برای یک گاز کامل صفر است، ولی این ضریب برای یک گاز حقیقی صفر نیست.

از معادله (۲۶-۴) نتیجه می‌شود که، چون c_v متناهی است، برای یک گاز کامل داریم

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (30-4)$$

یعنی، انرژی داخلی ویژه یک گاز کامل مستقل از حجم است و تابعی از فقط دما است. برای یک گاز کامل مشتق جزئی $(\partial u / \partial T)_v$ یک مشتق کامل است و

$$c_v = \frac{du}{dT}, \quad du = c_v dT \quad (31-4)$$

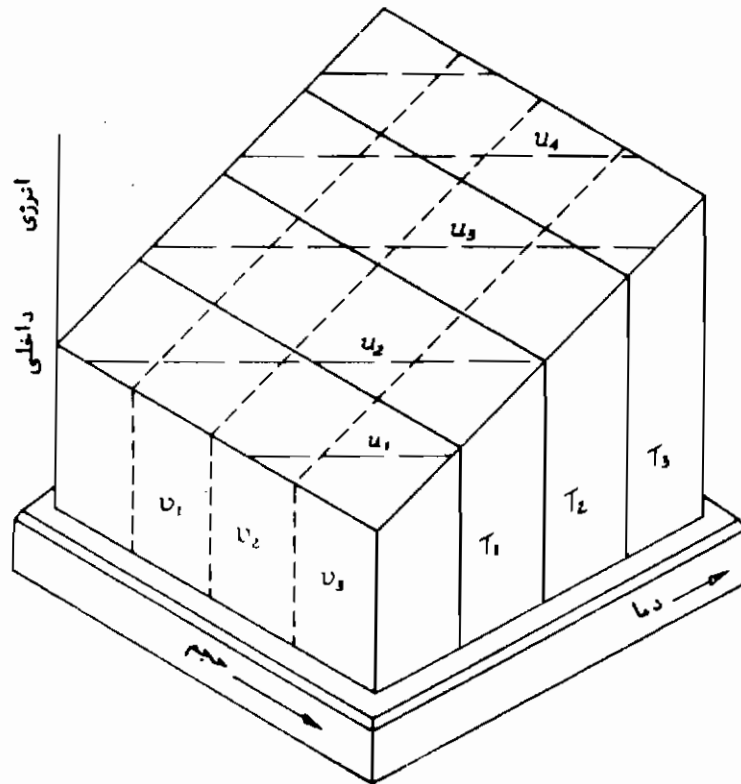
حال می‌توان معادله انرژی یک گاز کامل را با انتگرال‌گیری به دست آورد. داریم

$$\int_{u_0}^u du = u - u_0 = \int_{T_0}^T c_v dT$$

که در آن u_0 انرژی داخلی در یک دمای مرجع T_0 است. اگر بتوانیم c_v را ثابت فرض کنیم،

$$u = u_0 + c_v(T - T_0) \quad (۴-۳۲)$$

سطح انرژی یک گاز کامل (با c_v ی ثابت) به صورت تابعی از T و v در شکل ۲-۴ نمایش داده شده است. در دمای ثابت، انرژی داخلی ثابت و مستقل از حجم است. در حجم ثابت، انرژی داخل با دما به طور خطی افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۴ سطح $u-v-T$ برای یک گاز کامل

به علت مشکل بودن اندازه‌گیری دقیق تغییرات فوق‌العاده کوچک دما در یک انبساط آزاد، ژول و تامسون (که بعدها لردکلوین شد) آزمایش دیگری تدبیر کردند که در آن تغییر دمای یک گاز منبسط‌شونده تحت الشعاع ظرفیت گرمایی نسبتاً بزرگ محیطهای اطراف آن قرار نمی‌گرفت. گازهای زیادی با این روش با دقت مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصله فقط

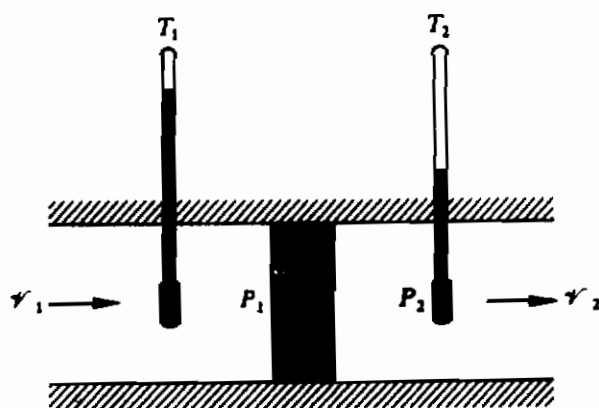
اطلاعاتی در مورد نیروهای بین مولکولی فراهم می‌آورند، بلکه می‌توان آنها را برای تقلیل دادن دماهای دماسنج گازی به دماهای ترمودینامیکی به کار برد، بدون آنکه لازم باشد دما را تا فشار صفر برون‌یابی کنیم. افت دمای حاصل در فرایند، در بعضی از روشها، برای میعان گازها به مصرف می‌رسد.

دستگاه مورد استفاده ژول و تامسون به صورت طرح‌وار در شکل ۳-۴ نمایش داده شده است. یک جریان پیوسته گاز در فشار P_1 و دمای T_1 به زور از یک تویی متخلخل در داخل یک لوله عبور داده شده و از آن با فشار کمتر P_2 و دمای T_2 خارج می‌شود. دستگاه از نظر گرمایی عایق‌بندی شده و بعد از این که برای مدت زمان به حد کافی طولانی تا برقراری حالت پایا کار می‌کند، تنها جریان گرمای از ظرف گاز جریان کوچکی است که از عایق می‌گذرد. یعنی، در حالت پایا، هیچ جریان گرمایی از گاز خارج نمی‌شود تا دمای دیواره‌ها را تغییر دهد و ظرفیت گرمایی بزرگ دیواره‌ها، تغییر دمای گاز را تحت الشعاع قرار نمی‌دهد، که عملاً مثل آن است که سیستم یک سیستم کاملاً منزوی است.

پس فرایند از نوع فرایند جریان پایایی است که در آن جریان گرمای Q و کار محوری W_{th} هر دو صفراند، و تغییری هم در ارتفاع وجود ندارد. سرعت‌های اولیه و نهایی هر دو کوچک‌اند و از مربع‌های آنها می‌توان صرف‌نظر کرد. بنابراین از معادله انرژی جریان پایا، معادله (۳-۳۸) داریم

$$h_1 = h_2$$

و آنتالپ‌های اولیه و نهایی برابراند.

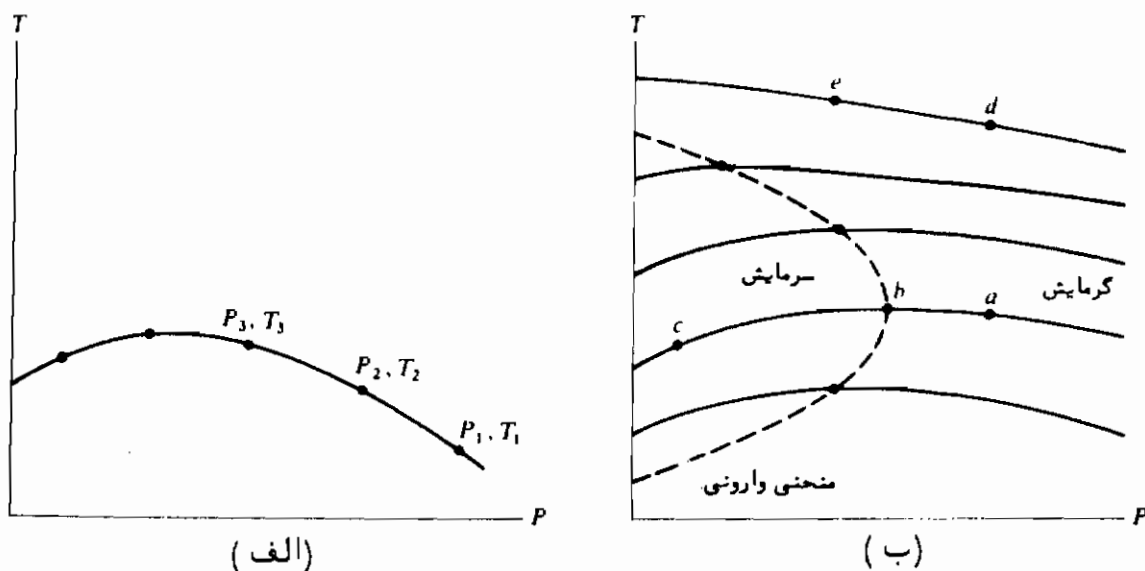


شکل ۳-۴ اساس آزمایش ژول - تامسون

فرض کنید بر روی همین گاز یک رشته اندازه‌گیری انجام می‌دهیم که در آنها فشار P_1 و

دمای T_1 اولیه را یکسان نگهداشته ولی میزان تلمبه کردن گاز را تغییر می دهیم به طوری که فشار P_2 درست راست توپی متخلخل یک رشته مقادیر P_2, P_3, \dots را پیدا کند. دماهای T_2, T_3, \dots در هر آزمایش را اندازه می گیریم. (توجه کنید که پس از این که فشار درست راست معین شد در باره دما نمی توان کاری انجام داد. ویژگیهای گاز تعیین می کنند که دما چه مقدار خواهد بود.) جفت مقادیر متناظر P_2, T_2 و P_3, T_3 و \dots مطابق شکل ۴ - ۴ (الف) تعدادی نقاط را در یک نمودار فشار-دما تعیین خواهند کرد. چون $h_1 = h_2 = h_3$ آنتالپی در تمام این نقاط یکسان است و منحنی همواری که از این نقاط می گذرد یک منحنی آنتالپی ثابت است. به دقت توجه داشته باشید که این منحنی معرف فرایند عبور گاز از توپی متخلخل نیست زیرا این فرایند ایستاوار نبوده و گاز از یک رشته حالت های تعادل نمی گذرد. فشار و دمای نهایی را باید در فاصله به حد کافی دور از توپی اندازه گیری کرد تا غیریکسوختی محلی در جریان گاز از بین برود، و گاز با یک فرایند نا ایستاوار از یک نقطه روی منحنی به نقطه دیگر برود.

با انجام رشته هایی دیگر از آزمایشها، که فشار و دمای اولیه را مجدداً در هر رشته یکسان نگهداشته ولی آنها را از یک رشته به رشته دیگر تغییر می دهیم، یک دسته منحنی متناظر با مقادیر مختلف h را می توان به دست آورد. یک چنین دسته منحنی در شکل ۴ - ۴ (ب) نمایش داده شده است، که نمونه ای برای همه گازهای حقیقی می باشد. اگر دمای اولیه خیلی بالا نباشد، منحنیها از بیشینه ای به نام نقطه وارونی می گذرند. مکان هندسی نقاط وارونی منحنی وارونی است.



شکل ۴ - ۴ (الف) نقاط با آنتالپی یکسان. (ب) منحنی های هم آنتالپی و منحنی وارونی

وقتی قرار باشد از انبساط ژول - تامسون برای میعان گازها استفاده شود ، واضح است که دما و فشار اولیه ، و فشار نهایی ، باید طوری انتخاب شوند که دما در حین فرایند کاهش یابد . این فقط وقتی ممکن می شود که فشار و دما بر روی منحنی ای قرار گیرند که دارای بیشینه ای باشد . بنابراین با انبساطی از نقطه a یا b به نقطه c افتی در دما ولی با انبساطی از d به e خیزشی در آن حاصل خواهد شد .

شیب یک منحنی هم آنتالپی در هر نقطه مشتق جزئی $(\partial T / \partial P)_h$ است ، که آن را اصطلاحاً ضریب ژول - تامسون (یا ژول - کلوین) می نامند و با μ نشان می دهند ،

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (۴ - ۳۳)$$

در فشارهای پائین و دماهای بالا ، که ویژگیهای ترمودینامیکی گازهای حقیقی به سمت ویژگیهای گاز کامل میل می کنند ، منحنیهای هم آنتالپی تقریباً "افقی" می شوند و شیب آنها به سمت صفر میل می کند . بنابراین می پذیریم که وقتی گاز کاملی را به زور از یک تویی متخلخل می گذرانیم تغییر دمایی نشان نمی دهد . در نتیجه برای چنین گازی $\mu = 0$ ، و از معادله (۴ - ۲۷) داریم :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (\text{گاز کامل}) \quad (۴ - ۳۴)$$

بعد از نشان دادن چگونگی محاسبه μ از معادله حالت ، در بخش ۶-۱ به بحث مفصلتر آزمایش ژول - تامسون باز خواهیم گشت . چون برای یک گاز کامل ،

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$$

معادلات (۴ - ۶) و (۴ - ۱۴) به صورت زیر در می آیند

$$c_p - c_v = P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

و از معادله حالت $Pv = RT$ ،

$$P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = R$$

پس برای یک گاز کامل ،

$$c_p - c_v = R \quad (۴-۳۵)$$

جدول ۹-۱ مقادیر تجربی $(c_p - c_v)/R$ را برای تعدادی گاز حقیقی در دماهای نزدیک به دمای اتاق ارائه می دهد . دیده می شود که این نسبت ، که برای یک گاز کامل در همه دماها دقیقاً برابر واحد است ، برای تقریباً همه گازهای مندرج در جدول به مقدار کمتر از یک درصد با واحد تفاوت دارد .

اگر h_0 آنتالپی ویژه یک گاز کامل در یک حالت مرجع ، که در آن انرژی داخلی u_0 و دما T_0 است ، باشد نتیجه می شود که ، اگر بتوانیم c_p را ثابت در نظر بگیریم ، معادله آنتالپی یک گاز کامل به صورت

$$h = h_0 + c_p(T - T_0) \quad (۴-۳۶)$$

در می آید که مشابه معادله (۴-۳۵) است .

۴-۶ فرایندهای بی در روی برگشت پذیر

از معادله (۴-۳۵) برای هر ماده ای در یک فرایند بی در روی برگشت پذیر داریم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

برای یک گاز کامل ،

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{P}{v}$$

نسبت c_p/c_v را با γ نشان می دهیم :

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} \quad (۴-۳۷)$$

با نشان دادن dP_s/dv_s به جای $(\partial P/\partial v)_s$ ، و (برای آسانی) حذف کردن شاخص پائین s ، برای یک گاز کامل داریم ،

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} = 0$$

در فاصله‌ای که بتوان γ را ثابت گرفت، از انتگرال‌گیری آن داریم

$$\ln P + \gamma \ln v = \ln K$$

یا،

$$Pv^\gamma = K \quad (۳۸ - ۴)$$

که در آن K مقدار ثابت انتگرال‌گیری است. یعنی، وقتی یک گاز کامل، که برای آن γ مقدار ثابتی است، یک فرایند بی‌دررویی برگشت‌پذیر انجام می‌دهد، کمیت Pv^γ در تمام نقاط فرایند دارای مقدار یکسانی است.

چون گاز در هر فرایند برگشت‌پذیر لزوماً از معادلهٔ حالت خود پیروی می‌کند، روابط بین T و P ، یا T و v را می‌توان از معادلهٔ بالا با حذف v یا P بین این معادله و معادلهٔ حالت به دست آورد. این روابط را می‌توان از انتگرال‌گیری معادلات (۴-۸) و (۴-۱۶) نیز به دست آورد. نتایج عبارت‌اند از

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = (\text{مقدار ثابت}) \quad (۳۹ - ۴)$$

$$Tv^{\gamma-1} = (\text{مقدار ثابت}) \quad (۴۰ - ۴)$$

در بخش ۳-۱۱ بیان گردید که مقدار c_p برای گازهای تک‌اتمی خیلی نزدیک به $5R/2$ و برای گازهای دو‌اتمی خیلی نزدیک به $7R/2$ است. چون تفاضل $c_p - c_v$ برای یک گاز کامل برابر R و برای تمام گازها خیلی نزدیک به R است، می‌توانیم برای گاز تک‌اتمی بنویسیم

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - R} = \frac{5R/2}{(5R/2) - R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

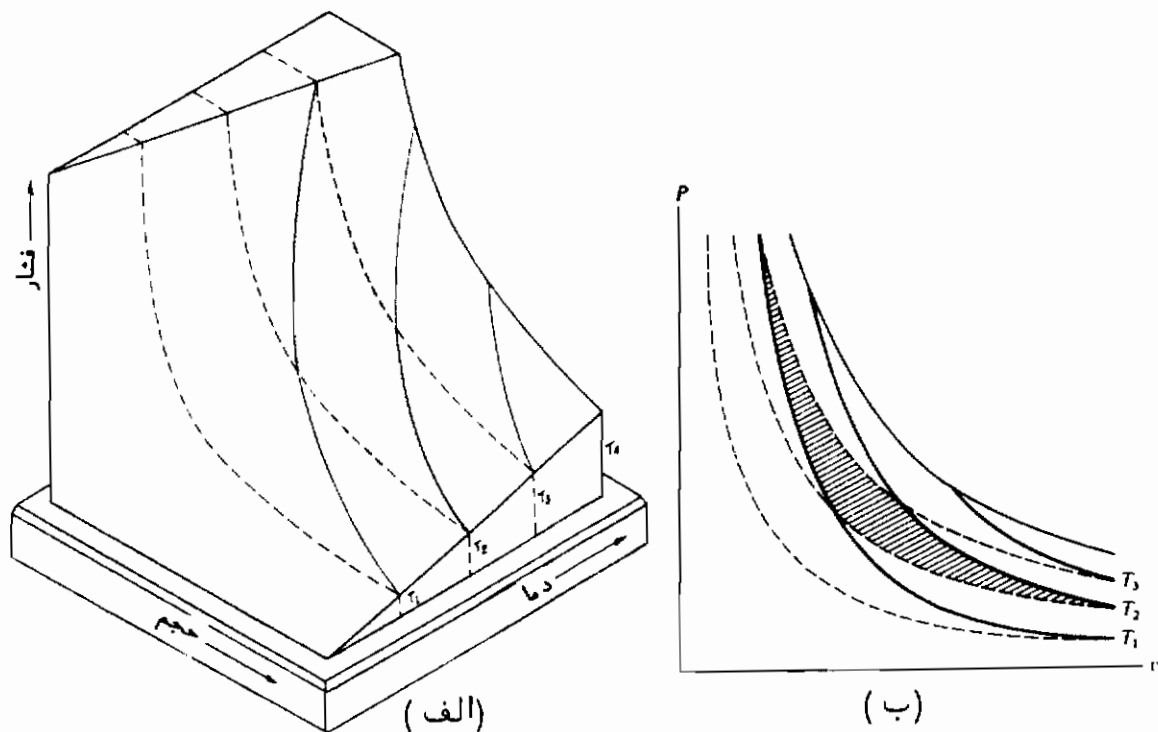
و برای گازهای دو‌اتمی،

$$\gamma = \frac{7R/2}{(7R/2) - R} = 1.40$$

جدول ۹-۱ شامل مقادیر تجربی γ برای تعدادی از گازهای معمولی است.

منحنیهای معرف فرایندهای بی‌دررو بر روی سطح $P-v-T$ ی گاز کامل در شکل ۴-۵ (الف)، و تصاویر این منحنیها بر روی صفحهٔ $P-v$ در شکل ۴-۵ (ب) نشان داده شده‌اند. منحنیهای بی‌درروی تصویر شده بر روی صفحهٔ $P-v$ در هر نقطه دارای شیب قدری تیزتر

از شیب منحنیهای همدمما هستند. همان طور که از بررسی شکل ۴-۵ (الف) یا معادلات (۳۹-۴) و (۴۰-۴) دیده خواهد شد، دمای یک گاز کامل در یک تراکم بی درروی برگشت پذیر افزایش می یابد. این افزایش دما می تواند خیلی زیاد باشد و در ماشین درونسوز از نوع دیزل، که در آن، در ضربه تراکم، هوا در استوانه ها تا $\frac{1}{15}$ حجم اولیه خود در فشار اتمسفر فشرده می شود، به کار می رود. دمای هوا در پایان ضربه تراکم به قدری بالا است که سوخت نفتی تزریق شده در هوا، بدون نیاز به جرقه ای برای آغاز فرایند احتراق، می سوزد.



شکل ۴-۵ (الف) فرایندهای بی دررو (خطوط پر) بر روی سطح $P-v-T$ ی گاز کامل. (ب) تصویر فرایندهای بی درروی (الف) بر روی صفحه $P-v$. ناحیه هاشور خورده یک چرخه کارنو است (ر. ک. معادله ۴-۷)

کار ویژه در یک انبساط بی درروی برگشت پذیر یک گاز کامل عبارت است از

$$\begin{aligned}
 w &= \int_{v_1}^{v_2} P dv = K \int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma} dv \\
 &= \frac{1}{1-\gamma} [Kv^{1-\gamma}]_{v_1}^{v_2} \quad (4-41)
 \end{aligned}$$

که در آن K مقدار ثابت انتگرال گیری در معادله (۴-۳۶) است. ولی بیان این که $K =$ (مقدار

ثابت) $Pv^\gamma =$ است به این معنی است که

$$P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma = K$$

از این رو وقتی حد بالا در معادله (۴-۳۹) وارد می‌شود قرار می‌دهیم $K = P_2 v_2^\gamma$ ، در حالی که در حد پایین $K = P_1 v_1^\gamma$ اختیار می‌کنیم. پس

$$w = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 v_2 - P_1 v_1) \quad (4-42)$$

کار را می‌توان با علم به این که در یک فرایند بی‌دررو هیچ جریان گرمایی به داخل یا به خارج سیستم وجود ندارد نیز پیدا کرد، کار تماماً در قبال صرف انرژی داخلی انجام می‌گیرد. بنابراین

$$w = u_1 - u_2$$

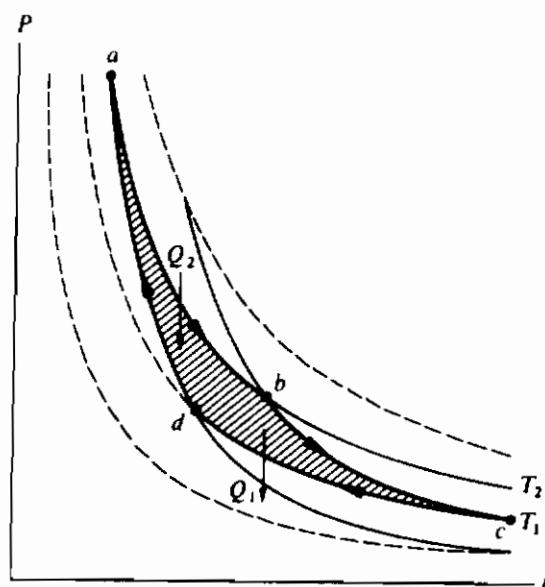
و برای یک گاز کامل که برای آن c_v ثابت است،

$$w = c_v (T_1 - T_2) \quad (4-43)$$

۴-۷ چرخه کارنو

در سال ۱۸۲۴/۱۲۵۳، کارنو* برای اولین بار یک فرایند چرخه‌ای ساده را که در حال حاضر به چرخه کارنو معروف است وارد نظریه ترمودینامیک کرد. کارنو در ابتدا علاقه‌مند به اصلاح بازده‌های ماشینهای بخار بود، ولی به جای پرداختن به جزئیات مکانیکی توجه خود را به شناخت اصول فیزیکی که بازده به آنها وابسته بود معطوف ساخت. می‌توان گفت که کار کارنو علم ترمودینامیک را پایه‌ریزی کرد. اگرچه ماشینهای عملی‌ای ساخته شده‌اند که لزوماً سیستم را از همان فرایندهای نظیر در یک چرخه کارنو می‌گذرانند، فایده اصلی چرخه کارنو کمک به استدلالهای ترمودینامیکی است. در این بخش چرخه کارنو را شرح می‌دهیم و در بخش بعد رابطه آنرا با بازده یک ماشین بررسی می‌کنیم.

* N. L. Sadi Carnot، مهندس فرانسوی (۱۷۹۶/۱۱۷۵-۱۸۳۲/۱۲۱۱)



شکل ۴ - ۶ چرخه کارنو

یک چرخه کارنو را می‌توان با هر نوع سیستمی انجام داد. سیستم می‌تواند جامد، مایع، یا گاز، یا یک فیلم سطحی، یا یک ماده پارامغناطیسی باشد. سیستم حتی می‌تواند در طول چرخه تغییر فاز دهد. یک چرخه کارنو برای یک گاز کامل با مساحت هاشور خورده بر روی سطح $P-v-T$ از شکل ۴-۵ (الف) مشخص شده است، و تصویر این سطح بر روی صفحه $P-v$ در شکل ۴-۵ (ب) و مجدداً در شکل ۴-۶ نمایش داده شده است.

با شروع از حالت a ، سیستم در یک دمای T_2 با یک منبع گرما در این دما در تماس قرار می‌گیرد و فرایند برگشت‌پذیر همدمایی انجام می‌دهد که آن را به حالت b می‌برد. برای یک گاز کامل، این فرایند یک انبساط است. برای یک ماده پارامغناطیسی یک افزایش در گشتاور مغناطیسی M است، و غیره. در این فرایند یک جریان گرمای Q_2 به داخل سیستم وجود دارد و کار W_2 توسط سیستم انجام می‌گیرد.

در حالت b ، سیستم از نظر گرمایی عایق‌بندی شده و یک فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر را تا حالت c می‌پیماید. در این فرایند دما به مقدار پائینتر T_1 کاهش می‌یابد. جریان گرما به داخل سیستم صفر است و کار W' توسط سیستم انجام می‌گیرد.

سیستم سپس در تماس با یک منبع گرما با دمای T_1 قرار می‌گیرد و یک فرایند همدمای برگشت‌پذیر را تا حالت d می‌پیماید. یک جریان گرمای Q_1 به خارج سیستم وجود دارد و کار W_1 بی‌درروی سیستم انجام می‌گیرد.

حالت d باید طوری انتخاب شود که یک فرایند بی‌درروی برگشت‌پذیر نهایی سیستم

را به حالت اولیه آن a برگرداند. جریان گرما در این فرایند صفر است و کار W بر روی سیستم انجام می‌شود.

بنابراین جنبه‌های مهم هر چرخه کارنو عبارتند از (الف) جریان گرمای کل به داخل سیستم در تنها دمای بالاتر T_2 صورت می‌گیرد، (ب) جریان گرمای کل به خارج سیستم در تنها دمای پایین‌تر T_1 انجام می‌گیرد، (ج) سیستم، که معمولاً "به آن ماده گاز اطلاق می‌شود، یک فرایند چرخه‌ای انجام می‌دهد، و (د) تمام فرایندها برگشت پذیراند. به طور کلی می‌توان گفت که هر فرایند چرخه‌ای محدود به دو فرایند همدمای برگشت پذیر و دو فرایند بی‌درروی برگشت پذیر تشکیل یک چرخه کارنو می‌دهد.

هر چند که اندازه‌های جریانهای گرما و نوع کمیت‌های کار دلخواه‌اند (به تغییرات عملی حجم، گشتاور مغناطیسی، و غیره بستگی دارند)، معلوم شده است که نسبت Q_2/Q_1 فقط به دماهای T_1 و T_2 وابسته است. برای محاسبه این نسبت، لازم است معادله حالت سیستم، و معادله انرژی آن را داشته باشیم. (دانستن این معادلات در این مرحله از گسترش اصول ترمودینامیک ضروری است. در بخش ۵-۲ نشان خواهیم داد که برای دو دمای معلوم T_2 و T_1 ، نسبت T_2/T_1 برای تمام مواد کارمقدار یکسانی دارد.) بنابراین فرض کنیم سیستم یک گاز کامل است.

چون انرژی یک گاز کامل تابعی از فقط دمای آن است، انرژی داخلی در فرایند همدمای $a-b$ ثابت است و جریان گرمای Q_2 به داخل سیستم در این فرایند برابر کار W_2 است. بنابراین از معادله (۳-۵) داریم

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (4-44)$$

که V_b و V_a ، به ترتیب، حجم در حالت‌های a و b است. به گونه مشابه، اندازه جریان گرمای Q_1 برابر کار W_1 است و داریم:

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_c}{V_d} \quad (4-45)$$

ولی حالت‌های b و c هر دو بر روی یک منحنی بی‌دررو قرار می‌گیرند، و بنابراین از معادله (۴-۴۵) داریم،

$$T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_c^{\gamma-1}$$

به‌گونه‌ی مشابه، چون حالت‌های a و b بر روی یک منحنی بی‌دررو واقع می‌شوند، داریم

$$T_2 V_a^{\gamma-1} = T_1 V_d^{\gamma-1}$$

وقتی معادله‌ی اول را به‌دوم تقسیم کنیم، داریم

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d} \quad (46-4)$$

از معادلات (۴۴-۴)، (۴۵-۴)، و (۴۶-۴) نتیجه می‌شود:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (47-4)$$

بنابراین برای یک گاز کامل، نسبت Q_2/Q_1 فقط به‌دماهای T_1 و T_2 وابسته است.

۴-۸ ماشین گرمایی و یخچال

سیستمی که یک چرخه‌ی کارنو را می‌پیماید نمونه‌ای است از تمام ماشین‌های گرمایی چرخه‌ای که جنبه‌ای که در همه‌ی این ماشینها مشترک است آن است که یک گرمای ورودی را در تماس با یک یا چند دمای بالاتر دریافت می‌کنند، بر روی محیط‌های اطراف خود کار انجام می‌دهند و در دمای پائین‌تری گرما دفع می‌کنند.

وقتی هر ماده‌ی کاری یک فرایند چرخه‌ای می‌پیماید، در یک چرخه‌ی کامل تغییری در انرژی داخلی آن به‌وجود نمی‌آید و، از قانون اول، در هر چرخه‌ی کامل جریان گرمای خالص Q به‌داخل سیستم با کار W انجام شده توسط ماشین برابر است. پس اگر Q_1 و Q_2 اندازه‌های مطلق جریان‌های گرما به‌داخل و به‌خارج از ماده‌ی کار، در هر چرخه، باشند، جریان گرمای خالص Q در چرخه برابر است با

$$Q = Q_2 - Q_1$$

بنابراین کار خالص W در چرخه عبارت است از

$$W = Q = Q_2 - Q_1 \quad (48-4)$$

بازده گرمایی η ی یک ماشین گرمایی عبارت است از نسبت کار خروجی W به گرمای

ورودی Q_2 ، یعنی:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \quad (4-49)$$

کار خروجی "چیزی است که به دست می‌آورید"، گرمای ورودی "چیزی است که برای آن می‌پردازید". البته، گرمای دفع شده Q_1 به یک معنی بخشی از خروجی ماشین است، ولی این گرما معمولاً تلف می‌شود (به صورت گازهای خروجی داغ یک موتور اتومبیل، یا شرکت داشتن در "آلودگی حرارتی" محیطهای اطراف) و ارزش اقتصادی ندارد. اگر گرمای دفع شده به عنوان قسمتی از خروجی ماشین در نظر گرفته می‌شود، بازده گرمایی هر ماشین گرمایی ۱۰۰٪ می‌بود. تعریف بازده گرمایی به صورت کار خروجی تقسیم بر گرمای ورودی، در مورد هر نوع ماشین گرمایی به کار می‌رود و منحصر به ماشین کارنو نیست.

اگر ماده کار یک گاز کامل باشد، نشان دادیم که برای یک چرخه کارنو

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

پس بازده گرمایی برابر است با

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4-50)$$

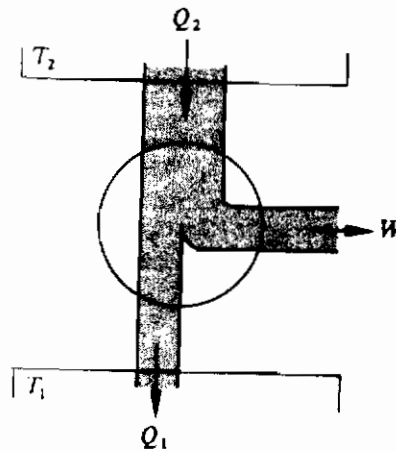
یا

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (4-51)$$

بنابراین بازده گرمایی فقط به دماهای T_1 و T_2 وابسته است. در بخش ۵ - ۲ نشان خواهیم داد که، ماهیت ماده کار هر چه باشد، بازده گرمایی هر چرخه کارنو توسط عبارت بالا به دست می‌آید.

مفید است که عمل هر ماشین گرمایی را با یک نمودار جریان طرح وار نظیر شکل ۴ - ۷ نمایش دهیم. عرض "خط لوله" از منبع با دمای بالا متناسب با Q_2 ، عرض "خط لوله" به منبع با دمای پایین متناسب با Q_1 و عرض خطی که از پهلوی ماشین خارج می‌شود متناسب با کار خروجی W است. دایره، صرفاً روشی طرح وار برای نمایش ماشین است. هدف یک طراح ماشین آن است که برای یک خط لوله مفروض از منبع با دمای بالا خط لوله کار خروجی را تا

حد ممکن بزرگ، و خط لوله گرمای دفع شده را تا حد ممکن کوچک سازد.



شکل ۴ - ۷ نمودار جریان طرح وار یک ماشین گرمایی

متذکر می شویم که کارنو نمودار جریان طرح وار خود را نظیر شکل ۴ - ۷ رسم نمی کرده است. در زمان کارنو، اعتقاد بر این بود که "گرما" نوعی شاره نابود نشدنی است، که در این صورت خطوط لوله Q_1 و Q_2 دارای عرض یکسان می شدند. پس خط لوله W چگونه می توانست وجود داشته باشد؟ اعتقاد بر این بود که به همان طریق که می توان از جریانی از آب از میان یک توربین، از یک ارتفاع بالاتر به پایین تر، کار به دست آورد، کار W را نیز می توان از یک جریان "رو به پایین" گرما اخذ کرد. مقادیر آب ورودی و خروجی توربین برابرند، و کار مکانیکی در قبال کاهش انرژی پتانسیل آب صورت می گیرد. ولی کارنو علی رغم نظرات اشتباهش در مورد ماهیت گرما عبارت صحیحی برای بازده ماشینهای گرمایی به دست آورد. اگر چرخه کارنو شکل ۴ - ۶، به جای در جهت عقربه های ساعت، در خلاف جهت عقربه های ساعت طی شود، جهت های همه پیکانهای شکل های ۴ - ۶ و ۴ - ۷ معکوس می شوند، و چون تمام فرایندهای چرخه برگشت پذیراند (به معنی ترمودینامیکی)، تغییری در اندازه های Q_1 ، Q_2 و W ایجاد نمی شود. اکنون گرمای Q_1 از منبع با دمای پایین دریافت می شود، کار W بر روی سیستم انجام می گیرد، و گرمای Q_2 که معادل $W + Q_1$ است، به منبع با دمای بالا تحویل می شود. حال به جای یک ماشین کارنو، یک یخچال کارنو، یا یک تلمبه گرما داریم. یعنی، گرما در دمای پایین (مثلاً، داخل یک یخچال خانگی، یا خارج اتمسفر، یا زمین در مورد یک تلمبه گرما) برای گرم کردن خانه به کار می رود (از سیستم گرفته می شود، کار مکانیکی (توسط موتور که یخچال را کار می اندازد) انجام می شود، و گرمایی معادل مجموع کار مکانیکی و گرمای دریافتی از منبع با دمای پایین، در یک منبع با دمای بالاتر رها می شود. نتیجه مفید عمل یک یخچال گرمای Q_1 است که از منبع با دمای پایین اخذ می شود،

و آن "چیزی است که به دست می‌آورد". آنچه مجبورید درازای آن بپردازید کارورودی W است. هرچه نسبت آنچه به دست می‌آورد به آنچه می‌پردازید بیشتر باشد، یخچال بهتری دارید. بنابراین یک یخچال با ضریب عملکرد آن، c ، که با نسبت Q_1 به W تعریف می‌شود ارزیابی می‌شود. مجدداً با استفاده از معادله (۴-۴۸) می‌توانیم بنویسیم

$$c \equiv \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} \quad (۴-۵۲)$$

ضریب عملکرد یک یخچال، برخلاف بازده گرمایی یک ماشین گرمایی، می‌تواند خیلی بزرگتر از ۱۰۰٪ باشد.

تعریف بالا برای ضریب عملکرد در مورد هر یخچالی، خواه در یک چرخه کارنو عمل کند یا نکند، به کار می‌رود. برای یک یخچال کارنو، $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ و

$$c = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (۴-۵۳)$$

مسائل

۴-۱ انرژی داخلی ویژه یک گاز وان دروالز به صورت زیر داده می‌شود:

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + \text{مقدار ثابت}$$

(الف) با این فرض که c_v مقدار ثابتی است سطح $u-T-v$ را رسم کنید. (ب) نشان دهید که برای یک گاز وان دروالز، داریم:

$$c_p - c_v = R \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}$$

۴-۲ معادله حالت گاز معینی عبارت است از $(P+b)v = RT$ و انرژی داخلی ویژه آن به صورت $u = aT + bv + u_0$ داده شده است. (الف) c_v را پیدا کنید. (ب) نشان دهید که $c_p - c_v = R$. (ج) با به کار بردن معادله (۴-۸) نشان دهید که مقدار ثابت Tv^{R/c_v} .

۳-۴ انرژی داخلی ویژه ماده‌ای، در یک مجموعه از یکاهای مناسب، را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$u - u_0 = 3T^2 + 2v$$

(الف) یک نمودار $u-T-v$ برای این ماده رسم کنید. (ب) اگر درحالی‌که حجم ماده را ثابت نگه می‌داریم ۵ واحد گرما به آن بیفزائیم تغییر دمای ماده را حساب کنید. این فرایند را در نمودار $u-T-v$ نشان دهید. (ج) آیا تغییر دمای ماده در حین یک کاهش بی‌در روی ۲۰٪ را می‌توان از اطلاعات بالا تعیین کرد؟ اگر چنین است، آنرا محاسبه کنید. اگر چنین نیست، بیان کنید که چه داده اضافی باید فراهم آید؟

۴-۴ در دماهای بالای ۵۰۰ K، مقدار c_p برای مس را می‌توان با تقریب توسط رابطه خطی به صورت $c_p = a + bT$ داد. (الف) با دقت هرچه بیشتر که می‌توانید مقادیر a و b از شکل ۳-۱۰ پیدا کنید. (ب) تغییر در آنتالپی ویژه مس در فشار ۱ atm را وقتی دما از ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ K افزایش می‌یابد محاسبه کنید.

$$4-5 \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -c_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \quad \text{نشان دهید که}$$

$$4-6 \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = c_p - P\beta v \quad \text{نشان دهید که}$$

۴-۷ اندازه‌های جملات c_p و $P\beta v$ در مساله قبل را برای (الف) مس در ۶۰۰ K و ۱ atm (ب) گاز کاملی که برای آن $c_p = 5R/2$ است، با هم مقایسه کنید. (ج) وقتی در یک فرایند همفشار به یک گاز کامل گرما دهیم، چه کسری از آن به صورت افزایش انرژی داخلی درمی‌آید؟ (د) وقتی در یک فرایند همفشار به مس گرما دهیم، چه کسری از آن به صورت افزایش انرژی داخلی در می‌آید؟

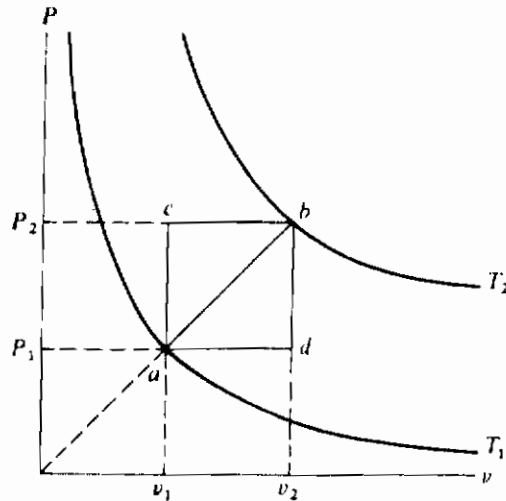
۴-۸ (الف) نشان دهید که آنتالپی ویژه گاز در مساله ۴-۲ را می‌توان به صورت، مقدار ثابت $h = (a + R)T +$ نوشت. (ب) c_p را پیدا کنید. (ج) با به کار بردن معادله (۴-۱۶) نشان دهید که، مقدار ثابت $T(P + b)^{-R/c_p} =$ (د) نشان دهید که $(\partial h / \partial v)_P = c_p T/v$.

۴-۹ عبارتهایی شبیه به معادلات (۴-۱۸) و (۴-۱۹) برای h به صورت تابعی از P و v به دست آورید.

۴-۱۰ معادلات (۴-۲۲) تا (۴-۲۵) را به دست آورید.

۴-۱۱ گاز کاملی که برای آن $c_v = 5R/2$ است در شکل ۴-۸ در طول سه مسیر $a-b$ ،

و $P_2 = 2P_1$ ، $a-b$ و $a-d-b$ ، از نقطه a به نقطه b برده می‌شود (الف) فرض کنید $P_2 = 2P_1$ ، و $v_2 = 2v_1$. گرمای داده شده به یک مول از گاز را در هر یک از سه فرایند محاسبه کنید .
 جواب را بر حسب R و T_1 بیان کنید . (ب) گرمای ویژه مولی گاز را ، بر حسب R ، برای فرایند $a-b$ محاسبه کنید .



شکل ۴ - ۸

۴ - ۱۲ نشان دهید که برای گاز وان دروالزی که از معادله انرژی مساله ۴-۱ پیروی می‌کند رابطه زیر برقرار است :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \frac{\gamma}{v\kappa} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$$

۴ - ۱۳ برای یک ماده پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می‌کند انرژی داخلی تابعی از فقط T است . نشان دهید که (الف) $d'Q = C_M dT - \mathcal{H}' dM$ ، (ب) $C_{\mathcal{H}'} dT - M d\mathcal{H}' =$

۴ - ۱۴ نشان دهید که برای یک سیستم یک بعدی (الف) $C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L$ ، (ب) $C_{\mathcal{F}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}}$ ، و (ج) $C_L \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_S = C_{\mathcal{F}} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T$ ،

۴ - ۱۵ نشان دهید که برای یک گاز کامل (الف) $\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = 0$ و (ب) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_u = 0$

۴ - ۱۶ فرض کنید که یکی از ظروف دستگاه ژول در شکل ۴-۱ حاوی n_A مول از یک گاز وان دروالزی و دیگری شامل n_B مول است ، که هر دو در دمای اولیه T_1 قرار دارند . حجم هر

ظرف برابر V است. عبارت تغییر دما، وقتی شیر را باز می‌کنیم و سیستم مجاز به رفتن به یک حالت تعادل جدید است، را پیدا کنید.

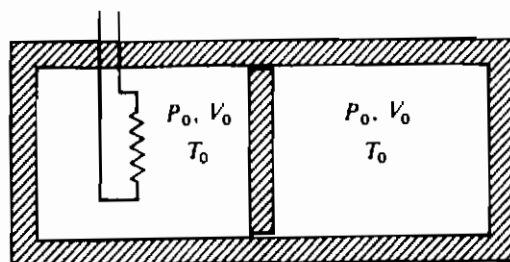
۴-۱۷ (الف) نشان دهید که برای یک گاز کامل $h - h_0 = c_p(T - T_0)$ (ب) یک سطح $h-P-T$ برای یک گاز کامل بکشید.

۴-۱۸ معادله انرژی مساله ۴-۱ را در نظر بگیرید. (الف) عبارت مربوط به ضریب ژول، η ، را برای یک گاز وان دروالز پیدا کنید. (ب) عبارت مربوط به آنتالپی یک گاز وان دروالز را، به صورت تابعی از v و T ، به دست آورید. (ج) عبارتی برای ضریب ژول تامسون، μ ، برای یک گاز وان دروالز پیدا کنید. (د) نشان دهید که اگر $a = b = 0$ باشد عبارات در (الف) و (ب) به عبارات مربوط به یک گاز کامل تقلیل می‌یابند. راهنمایی: رک مساله ۲-۲۲.

۴-۱۹ نشان دهید که (الف) $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\mu c_p$ ، (ب) $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_p \left[1 - \frac{\beta\mu}{\kappa}\right]$ ، (ج)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h = \frac{\mu}{(v\kappa - \mu v\beta)} \quad (د) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{\mu c_p}{v\kappa}$$

۴-۲۰ نشان دهید که برای یک گاز کامل در یک فرایند بی‌دررویی برگشت پذیر (الف)، مقدار ثابت $TP^{(\gamma-1)/\gamma}$ و (ب) مقدار ثابت $Tv^{(\gamma-1)}$.



شکل ۴-۹

۴-۲۱ شکل ۴-۹ یک استوانه با دیواره‌هایی که از نظر گرمایی عایق بندی شده و حاوی یک پیستون عایق بندی شده متحرک بدون اصطکاک است را نشان می‌دهد. در هر طرف پیستون n مول از یک گاز کامل قرار دارد. فشار اولیه P_0 ، حجم اولیه V_0 ، و دمای اولیه T_0 در دو طرف پیستون یکسان اند. مقدار γ برای گاز برابر $1/5$ ، و c_v مستقل از دما است. توسط یک پیچ گرم کننده در داخل گاز سمت چپ پیستون، به آهستگی به گاز این طرف گرما داده می‌شود. این گاز منبسط می‌شود و گاز سمت راست را تا هنگامی که فشار آن به $27P_0/8$ افزایش یابد متراکم می‌کند. برحسب n ، c_v ، T_0 ، (الف) چقدر کار بر روی گاز سمت راست انجام می‌شود؟

(ب) دمای نهایی گاز در سمت راست چقدر است؟ (ج) دمای نهایی گاز در سمت چپ چقدر است؟ (ج) چه مقدار گرما به داخل گاز سمت چپ جریان می‌یابد؟

۴-۲۲ در ضربه تراکم یک ماشین دیزل، هوا از فشار یک اتمسفر و دمای اتاق تا نزدیک به $\frac{1}{15}$ حجم اولیه خود متراکم می‌شود. دمای نهایی را، با این فرض که تراکم بی دررو و برگشت پذیر است، به دست آورید. (برای هوا γ را برابر $1/4$ اختیار کنید).

۴-۲۳ (الف) نشان دهید که کار انجام شده برای متراکم کردن همدمای یک گاز کامل بیشتر از کار لازم برای متراکم کردن بی دررو آن است، به شرطی که تغییر فشار در دو فرایند یکسان باشد، و (ب) نشان دهید که کار همدمای کمتر از کار بی دررو است، به شرطی که تغییر حجم در دو فرایند یکسان باشد. به عنوان مثال عددی، فشار و حجم اولیه را 10 N m^{-2} و 1 kilomole^{-1} $5/10 \text{ m}^3$ و γ را برابر $\frac{5}{3}$ اختیار کنید. کار لازم برای تغییر مقدار متغیر مناسب به دو برابر آنرا محاسبه کنید. (ج) این فرایندها را در نمودار $P-V$ رسم کنید و از نظر فیزیکی شرح دهید که چرا باید کار همدمای بیشتر از کار بی درروی دربرند (الف) و کمتر از کار بی درروی دربرند (ب) باشد.

۴-۲۴ گاز کاملی که برای آن $c_v = \frac{3}{2}R$ است در فشار 8 atm و دمای 400 K حجمی برابر 4 m^3 را اشغال می‌کند. گاز تا فشار نهایی 1 atm منبسط می‌شود. حجم و دمای اولیه، کار انجام شده، گرمای جذب شده، و تغییر انرژی داخلی را، برای هر یک از فرایندهای زیر به دست آورید: (الف) یک انبساط همدمای برگشت پذیر، (ب) یک انبساط بی درروی برگشت پذیر، و (ج) یک انبساط به داخل خلاء.

۴-۲۵ یک مول از گاز کاملی توسط یک فرایند همفشار بی دررو که به دنبال آن یک فرایند همفشار برگشت پذیر می‌آید از $P = 1 \text{ atm}$ و $T = 273 \text{ K}$ به $P = 0$ و $T = 546 \text{ K}$ برده می‌شود، و توسط یک فرایند هم حجم برگشت پذیر که به دنبال آن یک فرایند بی درروی برگشت پذیر می‌آید، به حالت اولیه خود برگردانده می‌شود. فرض کنید $c_v = (3/2)R$ (الف) این چرخه را بر روی یک نمودار $P-V$ رسم کنید. آرایش جدولی نتایج مفید خواهد بود. (ج) این چرخه را بر روی یک نمودار $V-T$ و یک نمودار $U-V$ رسم کنید.

۴-۲۶ (الف) معادله (۴-۸) را برای به دست آوردن معادلاتی متناظر با معادلات (۴-۳۸) و (۴-۴۰) برای یک گاز وان دروالز، به کار ببرید. (ب) کار در یک انبساط بی درروی برگشت پذیر را با تعیین مستقیم $\int P dv$ و با استفاده از معادله انرژی مساله ۴-۱ حساب کنید.

۴-۲۷ معادله حالت برای انرژی تابشی در تعادل با دمای دیواره‌های یک کاواک به حجم V عبارت است از $P = aT^4/3$. معادله انرژی $U = aT^4V$ است. (الف) نشان دهید که گرمای لازم برای دو برابر کردن همدمای حجم کاواک $4aT^4V/3$ است. (ب) با استفاده از

معادله (۳-۴) نشان دهید که در یک فرایند بی‌دررو $V T^3$ مقداری است ثابت .
 ۴ - ۲۸ یک چرخه کارنو برای یک گاز کامل را بر روی یک (الف) نمودار $u-v$ ، (ب) نمودار $u-T$ ، (ج) نمودار $u-h$ ، (د) نمودار $P-T$ رسم کنید .

۴ - ۲۹ یک چرخه کارنو را به‌طور کیفی (الف) در یک صفحه $V-T$ برای یک گاز کامل ، (ب) در یک صفحه $P-V$ برای شارهای در تعادل با بخار آن ، (ج) در صفحه $n-Z$ برای یک باطری الکترولیتی برگشت‌پذیر که نیروی محرکه آن تابعی از فقط T است و با فرض این که منحنیهای بی‌دررو برگشت‌پذیر دارای شیب مثبت ثابتی هستند ، بکشید .

۴ - ۳۰ یک ماشین کارنو بین دو منبع گرمایی در دماهای 400 K و 300 K کار می‌کند . (الف) اگر ماشین در هر چرخه 1200 کالری از منبع در 400 K دریافت کند ، چند کالری در منبع 300 K پس می‌دهد؟ (ب) اگر ماشین به‌صورت یک یخچال کار کند ، (یعنی ، در جهت عکس) و 1200 کالری از منبع در 300 K دریافت کند ، چند کالری به منبع 400 K تحویل می‌دهد؟ (ج) در هر مورد چقدر کار توسط ماشین انجام می‌گیرد .

۴ - ۳۱ (الف) نشان دهید که برای ماشینهای کارنویی که بین منبعهای با دمای بالای یکسان و منابع با دمای پائین مختلف کار می‌کنند ، ماشینی که با بیشترین اختلاف دما کار می‌کند بالاترین بازده را دارد . (ب) آیا راه مؤثر برای افزایش بازده یک ماشین کارنو آن است که در حالی که دمای چشمه سردتر را ثابت نگه می‌داریم ، دمای منبع گرمتر را افزایش دهیم ، یا به‌عکس؟ (ج) قسمتهای (الف) و (ب) را برای یافتن ضریب عملکرد بنهینه یک یخچال کارنو تکرار کنید .

۴ - ۳۲ رابطه بین بازده یک ماشین کارنو و ضریب عملکرد همین ماشین را وقتی به‌صورت یک یخچال کار می‌کند به‌دست آورید . آیا یک ماشین کارنو که بازده آن خیلی بالا است به‌خصوص برای یک یخچال مناسب است؟ برای پاسخ خود دلیل بیاورید .

۴ - ۳۳ گاز کاملی که برای آن $c_v = 3R/2$ است ماده کار یک ماشین کارنو است . در طول انبساط همدمای حجم دو برابر می‌شود . نسبت حجم نهایی به حجم اولیه در انبساط بی‌دررو $5/7$ است . کار خروجی ماشین در هر چرخه 10^5 ژول است . دماهای منبعهایی را که ماشین بین آنها کار می‌کند محاسبه کنید .

۴ - ۳۴ بازده و ضریب عملکرد چرخه‌های کارنویی را که (الف) در مساله ۳-۲۶ ، و (ب) در مساله ۳-۲۷ نشان داده شده‌اند محاسبه کنید .

۴ - ۳۵ یک باطری الکترولیتی به‌عنوان ماده کار یک چرخه کارنو به‌کار می‌رود . در گستره دمای مناسب ، معادله حالت باطری $\epsilon = \epsilon_0 - \alpha(T - T_0)$ است که $\alpha > 0$ و $T > T_0$. معادله انرژی عبارت است از

$$U - U_0 = \left(\varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) Z + C_Z(T - T_0)$$

که در آن C_Z ، ظرفیت گرمایی در Z ثابت، مقدار ثابتی فرض می‌شود و Z باری است که از باطری می‌گذرد. (الف) چرخه کارنو را بر روی یک نمودار ε - Z رسم کنید و جهتی که در آن چرخه به صورت یک ماشین عمل می‌کند را نشان دهید. (ب) عبارت مربوط به بازده یک ماشین کارنو را به کاربرید و نشان دهید که بار منتقل شده در فرایندهای همدمای باید اندازه یکسانی داشته باشد.

۴-۳۶ قرار است یک ساختمان توسط یک ماشین کارنو که در جهت عکس (یک یخچال کارنو) کار می‌کند خنک شود. دمای خارج 35°C (95°F) و دمای داخل ساختمان 20°C (68°F) است. (الف) اگر ماشین با یک موتور الکتریکی $10^3 \times 12$ وات کار کند، در هر ساعت چقدر گرما از ساختمان به بیرون رانده می‌شود؟ (ب) موتور از برق تولیدی یک نیروگاه تغذیه می‌کند که خود چرخه کارنویی است که بین منبعهای در دماهای 500°C و 35°C کار می‌کند. برق (منتقل شده توسط یک خط ۵ اهمی)، در 220 ولت دریافت می‌شود. موتورهای که یخچال و مولد نیروگاه را به کار می‌اندازند هر یک بازدهای برابر 90% دارند. تعداد واحدهای یخچال که در ازای واحد گرمای تامین شده به دست می‌آید را تعیین کنید. (ج) چه مقدار گرما در یک ساعت باید از نیروگاه تامین شود؟ (د) چقدر گرما در هر ساعت از نیروگاه دفع می‌شود؟

۴-۳۷ چرخه‌هایی یخچالی برای گرم کردن ساختمانها ساخته شده‌اند، گرما توسط شاره‌ای که در لوله‌های مدفون در زمین می‌چرخد از زمین جذب می‌شود و در دمای بالاتر به داخل ساختمان تحویل می‌شود. اگر برای این کار یخچال کارنویی موجود بود که بین دمای 0°C خارج و دمای 20°C داخل کار می‌کرد، برای هر کیلو وات ساعت انرژی الکتریکی مورد نیاز کار یخچال چند کیلووات گرما برای ساختمان تامین می‌شد؟

۴-۳۸ دمای یک یخچال خانگی 5°C و دمای اتاقی که در آن قرار دارد 20°C است. گرمایی که از اتاق گرمتر جریان می‌یابد در هر ساعت 3×10^6 J (کافی برای ذوب کردن تقریباً 1b - 20 یخ) است و اگر قرار باشد یخچال خنک نگهداشته شود، باید این گرما به خارج تلمبه شود. اگر بازده این یخچال 60% بازده یک ماشین کارنویی باشد که بین منبعهای با دماهای 5°C و 20°C کار می‌کند، چه توانی بر حسب وات برای راه‌انداختن آن مورد نیاز است؟ مخارج روزانه، با کیلووات ساعتی ۳ ریال را، با قیمت 20 کیلوگرم یخ (تقریباً 75 ریال) مقایسه کنید.

۴-۳۹ معادله تقریبی حالت برای یک گاز $P(v - b) = RT$ است، که b یک مقدار ثابت

است. (الف) نشان دهید که گرمای ویژه در فشار ثابت این گاز برابر $c_v + R$ است. (ب) نشان دهید که معادلهٔ یک فرایند بی‌درروی برگشت پذیر عبارت است از، مقدار ثابت $P(v - b)^{\gamma} =$ (ج) نشان دهید که بازده چرخهٔ کارنویی که این گاز را به عنوان مادهٔ کار مصرف می‌کند، با فرض این که $(\partial u / \partial v)_T = 0$ است، با بازده وقتی گاز یک گاز کامل است یکسان است.

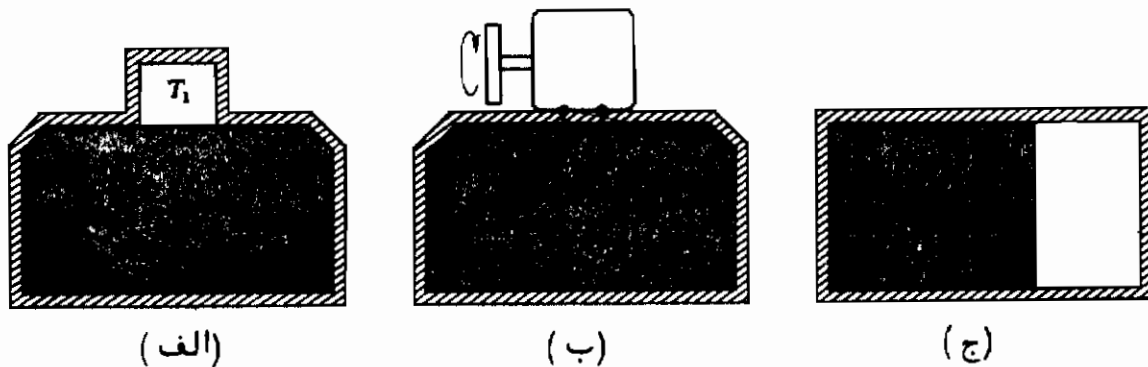


آنتروپی و قانون دوم ترمودینامیک

- | | |
|---|-----|
| قانون دوم ترمودینامیک | ۱-۵ |
| دمای ترمودینامیکی | ۲-۵ |
| آنتروپی | ۳-۵ |
| محاسبه تغییرات آنتروپی در فرایندهای "برگشت پذیر" | ۴-۵ |
| نمودارهای دما - آنتروپی | ۵-۵ |
| تغییرات آنتروپی در فرایندهای برگشت ناپذیر | ۶-۵ |
| اصل افزایش آنتروپی | ۷-۵ |
| بیمانه‌های کلاوسئوس و کلونین - پلانک از قانون دوم | ۸-۵ |

۱-۵ قانون دوم ترمودینامیک

شکل ۱-۵ سه سیستم مختلف را نشان می‌دهد، که هر یک با مرز بی‌روی صلبی احاطه شده است. در قسمت (الف)، جسمی در دمای T_1 با یک منبع گرمای بزرگ در دمای بالاتر T_2 در تماس است. در قسمت (ب)، یک چرخ طیار مولدی را راه می‌اندازد که جریانی به داخل یک مقاومت غوطه‌ور در یک منبع گرما می‌فرستد. در قسمت (ج)، گازی توسط یک دیافراگم در قسمت چپ ظرف محبوس است. باقی‌مانده ظرف تخلیه شده است. از تجربه می‌دانیم که در قسمت (الف) یک جریان گرما از منبع گرم به داخل جسم خواهیم داشت و سرانجام جسم به همان دمای منبع می‌رسد. (ظرفیت گرمایی منبع آنقدر بزرگ است که دمای آن با جریان گرما به داخل یا به خارج از آن تغییر محسوسی نمی‌کند.) در قسمت (ب) چرخ طیار سرانجام به حال سکون درآورده خواهد شد. بر روی مقاومت کار اتلافی انجام می‌شود و یک جریان گرما از آن به داخل چشمه برقرار خواهد شد، که مقدار آن با انرژی جنبشی اولیه چرخ طیار یکسان است. اگر دیافراگم قسمت (ج) سوراخ شود، گازی که انبساط آزاد به داخل ناحیه تخلیه شده انجام خواهد داد و در حجم بزرگتر و فشار پائین‌تر به حالت تعادل جدیدی خواهد رسید. در هر یک از این فرایندها، انرژی کل سیستم، که در قسمت (ب) شامل انرژی جنبشی چرخ طیار است، ثابت می‌ماند.



شکل ۱-۵ در قسمت (الف) یک جریان گرمای برگشت پذیر بین جسمی در دمای T_1 و یک منبع گرمای بزرگ در دمای بالاتر T_2 برقرار می‌شود. در قسمت (ب)، یک چرخ طیار چرخان مولدی را به کار می‌اندازد که جریانی را به داخل یک مقاومت در درون یک منبع گرما می‌فرستد. در قسمت (ج) وقتی دیافراگم سوراخ می‌شود، گازی در قسمت چپ ظرف انبساط آزاد به داخل ناحیه تخلیه شده انجام می‌دهد.

حال فرض کنید با این سه سیستم در حالت‌های پایان فرایندهای بالا شروع کنیم و تصور کنیم که فرایندها در جهت معکوس پیش بروند. در مثال اول، جسم که در ابتدا دمایش با دمای منبع یکسان است، خود به خود سرد می‌شود تا به دمای اولیه خود برسد. در فرایند دوم، یک جریان گرما از مقاومت خارج و به منبع وارد می‌شود، که جریانی به مولد (که اکنون نقش یک موتور را دارد) می‌فرستد، و چرخ طیار با انرژی جنبشی اولیه خود به چرخش در می‌آید. در فرایند سوم، گاز خود را تا حجم اولیه‌اش متراکم می‌کند.

همه تصدیق می‌کنیم که این فرایندهای معکوس رخ نمی‌دهند. ولی چرا رخ نمی‌دهند؟ در هر مورد انرژی کل در فرایند معکوس، نظیر فرایند اولیه، ثابت می‌ماند و اصل بقای انرژی نقض نمی‌شود. باید اصل طبیعی دیگری، علاوه بر اصل اول و نه مأخوذ از آن، وجود داشته باشد که جهتی که در آن فرایندهای طبیعی رخ خواهند داد را تعیین کند. این اصل در قانون دوم ترمودینامیک جای دارد. قانون دوم، نظیر قانون اول، تعمیمی از تجربه است و مبین آن است که فرایندهای معینی، مثل سه نمونه فرایند بالا، اصولاً یکطرفه‌اند و فقط در یک جهت پیش خواهند رفت.

سه فرایند غیرممکن معکوس بالا به این علت به عنوان مثال انتخاب شدند که بانگاہ اول به نظر می‌رسد با یکدیگر اختلاف فاحشی دارند. در اولی، یک سیستم مرکب که ابتدا در دمای یکنواخت است خود به خود به دو قسمت در دماهای متفاوت تجزیه می‌شود. در دومی یک مقدار گرما از یک منبع خارج می‌شود و به مقدار معادل آن انرژی جنبشی ظاهر می‌شود. در سومی، حجم یک نمونه گازی کاهش و فشار آن افزایش می‌یابد. نمونه‌های بسیار دیگری می‌توان ارائه داد. برای مثال، در شیمی، می‌توان اکسیژن و هیدروژن با نسبت‌های معین را در ظرفی محبوس کرد و واکنشی شیمیایی را با یک جرقه آغاز کرد. اگر ظرف دارای دیواره‌های بی‌درروی صلبی باشد انرژی داخلی سیستم ثابت می‌ماند. بعد از این که واکنش رخ دهد، سیستم شامل بخار آب در دما و فشار بالا خواهد بود، ولی بخار آب خود به خود به هیدروژن و اکسیژن در دمای پائینتر تجزیه نمی‌شود.

آیا می‌توانیم وجه مشترکی بین همه این فرایندهای غیرممکن بی‌شبهت به هم را پیدا کنیم؟ با معلوم بودن دو حالت یک سیستم منزوی، که در هر دوی آنها انرژی یکسان است، آیا می‌توانیم معیاری بیابیم که تعیین کند کدام یک حالت اولیه ممکن و کدام یک حالت نهایی ممکن فرایندی است که در سیستم رخ می‌دهد؟ شرایطی که تحت آن ابداء فرایندی صورت نمی‌گیرد و یک سیستم در حال تعادل است کدام‌اند؟ به این سئوالات در صورتی پاسخ داده می‌شود که یک ویژگی سیستم، یعنی، تابعی از حالت سیستم، پیدا شود که در شروع و پایان یک فرایند ممکن مقدار متفاوتی داشته باشد. این تابع نمی‌تواند انرژی باشد، زیرا

ثابت است. با این همه، می‌توان تابعی با این ویژگی پیدا کرد. این تابع توسط کلاوسیوس* ارائه شد و اصطلاحاً "آنتروپی سیستم نامیده می‌شود. این تابع، نظیر انرژی، تابعی از فقط حالت سیستم است و، همان‌طور که ثابت خواهیم کرد، در هر فرایندی که در یک سیستم منزوی رخ می‌دهد، یا ثابت می‌ماند و یا افزایش می‌یابد. برحسب آنتروپی، قانون دوم را می‌توان به صورت زیر بیان کرد: فرایندهایی که در آنها آنتروپی یک سیستم منزوی کاهش می‌یابد رخ نمی‌دهند. یا در هر فرایندی که در یک سیستم منزوی انجام می‌گیرد. آنتروپی سیستم یا افزایش می‌یابد و یا ثابت می‌ماند.

بعلاوه اگر سیستم منزوی در حالتی باشد که آنتروپی آن بیشینه است، هر تغییری از آن حالت لزوماً کاهش آنتروپی را در بردارد و بنابراین رخ نمی‌دهد. از این رو شرط لازم برای تعادل یک سیستم منزوی آن است که آنتروپی آن بیشینه باشد.

به دقت توجه داشته باشید که بیانه‌های بالا فقط در مورد سیستمهای منزوی به‌کار می‌روند. این امکان کاملاً وجود دارد که در یک فرایند عملی یک سیستم غیرمنزوی آنتروپی کاهش یابد، ولی همیشه معلوم می‌شود که آنتروپی سیستمهای دیگری که این سیستم با آنها واکنش دارد لااقل به همین مقدار افزایش می‌یابد.

در اینجا قانون دوم بدون تعریف آنتروپی بیان شده است. در بخشهای بعدی مفهوم آنتروپی ابتدا با استفاده از خواص چرخه کارنو، و سپس با محاسبه تغییرات آنتروپی در حین فرایندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر روشن می‌شود. بعد از بحثی درباره اهمیت فیزیکی تولید آنتروپی، بیانه‌های معادل دیگری برای قانون دوم ارائه خواهند شد.

۲-۵ دمای ترمودینامیکی

قبل از پرداختن به گسترش مفهوم آنتروپی، از چرخه کارنو برای تعریف دمای ترمودینامیکی استفاده خواهیم کرد. در فصل اول، نماد T را برای نمایش دما در مقیاس دماسنج گاز کامل به کار بردیم، با این وعده که بعداً نشان دهیم با دمای ترمودینامیکی برابر است. بنابراین برای مشخص کردن یک دمای تجربی که برحسب یک ویژگی دماسنجی دلخواه X ، مثل مقاومت R در دماسنج مقاومتی پلاتینی یا فشار P در یک دماسنج هیدروژنی با حجم ثابت، تعریف شده است، همانند فصل اول، به نماد θ باز می‌گردیم.

چرخه کارنو برای یک سیستم $PV\theta$ در صفحه ۷-۰ در شکل ۲-۵ نمایانده شده است

* Rudolph J. E. Clausius، فیزیکدان آلمانی (۱۸۲۲/۱۲۰۱-۱۸۸۸/۱۲۶۷)

شکل منحنیهای بی‌دررو، البته، از یک ماده به ماده دیگر تغییر می‌کند. ابتدا چرخه $a-b-c-d-a$ را انجام می‌دهیم. در فرایند $a-b$ یک جریان گرمای Q_2 از چشمه‌ای در دمای θ_2 به داخل سیستم، و در فرایند $c-d$ یک جریان گرمای کوچکتر Q_1 از سیستم به داخل منبعی در دمای θ_1 وجود دارد. جریانهای گرما در فرایندهای بی‌درروی $b-c$ و $d-a$ صفرند. چون سیستم به حالت اولیه خود در نقطه a برگشته است، تغییری در انرژی داخلی آن ایجاد نشده است، و از قانون اول، چون $\Delta U = 0$ است، کار W در چرخه عبارت است از

$$W = |Q_2| - |Q_1|$$

این تنها شرطی است که قانون اول روی Q_1 و Q_2 اعمال می‌کند؛ کار W در چرخه برابر است با اختلاف اندازه‌های مطلق Q_1 و Q_2 .

در بخش ۵-۱ قانون دوم برحسب آنتروپی سیستم بیان شد، ولی چون تا به حال هنوز این ویژگی را تعریف نکرده‌ایم باید از پی‌آمدهای قانون دوم که مفهوم آنتروپی را در برنمی‌گیرد شروع کنیم. بنابراین نقطه شروع ما اظهار این مطلب خواهد بود که برای هر دو دمای θ_1 و θ_2 ، نسبت اندازه‌های Q_1 و Q_2 در یک چرخه کارنو برای همه سیستمها با هر ماهیتی یکسان است. یعنی، نسبت $|Q_2|/|Q_1|$ تابعی از فقط دماهای θ_1 و θ_2 است:

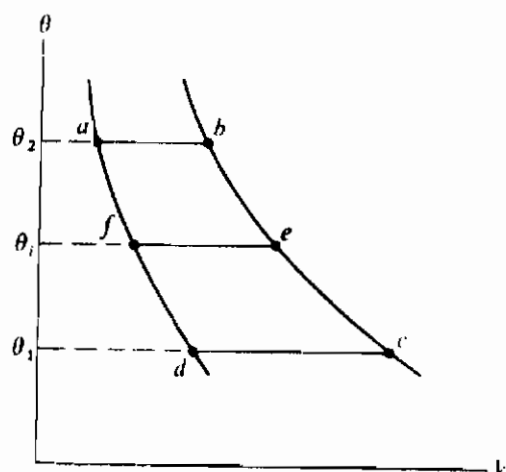
$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_1) \quad (1-5)$$

شکل تابع f به مقیاس دمای تجربی خاصی که θ_1 و θ_2 با آن اندازه‌گیری می‌شوند بستگی دارد ولی به جنس سیستمی که چرخه را طی می‌کند بستگی ندارد.

نباید استنتاج کرد که گرماهای جذب و آزاد شده در چرخه کارنو به طور تجربی برای همه سیستمها و جفت دماهای ممکن اندازه‌گیری شده‌اند. تأیید اظهار پیش گفته بستگی به صحت تمام نتایجی دارد که از آن حاصل می‌شوند.

تابع $f(\theta_2, \theta_1)$ شکل خیلی خاصی دارد. برای نشان دادن این مطلب، فرض کنید ابتدا چرخه $a-b-c-f-a$ در شکل ۲-۵ که در آن فرایند همدمای $e-f$ در یک دمای θ_1 ، بین θ_1 و θ_2 انجام می‌گیرد، طی شود. Q_2 را گرمای جذب شده در دمای θ_2 و Q_1 را گرمای دفع شده در دمای θ_1 فرض می‌کنیم. بنابراین

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_1) \quad (2-5)$$



شکل ۲-۵ چرخه‌های کارنو در صفحه $\theta-V$. منحنیهای $a-f-d$ و $b-e-c$ بی‌درروهای برگشت‌پذیراند.

اکنون چرخه $f-e-d-f$ ، بین دماهای θ_i و θ_1 طی می‌شود و فرض می‌کنیم گرمای Q_i که در این چرخه در فرایند $f-e$ جذب می‌شود با گرمای دفع شده در چرخه اول در فرایند $e-f$ برابر است. پس اگر گرمای دفع شده در دمای θ_1 باشد، داریم

$$\frac{|Q_i|}{|Q_1|} = f(\theta_i, \theta_1) \quad (۳-۵)$$

وقتی معادلات (۲-۵) و (۳-۵) در هم ضرب شوند، داریم

$$\frac{|Q_2|}{|Q_i|} \cdot \frac{|Q_i|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_2, \theta_i) \cdot f(\theta_i, \theta_1)$$

و بنابراین از معادله (۱-۵)،

$$f(\theta_2, \theta_1) = f(\theta_2, \theta_i) \cdot f(\theta_i, \theta_1)$$

چون طرف چپ تابعی از فقط θ_2 و θ_1 است، باید این موضوع در مورد طرف راست هم برقرار باشد. پس شکل تابع f باید طوری باشد که حاصلضرب طرف راست شامل θ_i نباشد و این امر در صورتی ممکن می‌شود که

$$f(\theta_2, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)}, \quad f(\theta_i, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_i)}{\phi(\theta_1)}$$

باشد، یعنی، هرچند $f(\theta_2, \theta_1)$ تابعی از هر دو دمای θ_1 و θ_2 و $f(\theta_1, \theta_1)$ تابعی از هر دو دمای θ_1 و θ_1 است شکل تابع f باید طوری باشد که برابر با نسبت دو تابع ϕ شود، که $\phi(\theta_2)$ ، $\phi(\theta_1)$ و $\phi(\theta_1)$ به ترتیب توابعی فقط از تنها دماهای تجربی θ_2 ، θ_1 و θ_1 هستند. شکل تابع ϕ باز بستگی به انتخاب مقیاس دمای تجربی دارد، نه به جنس ماده‌ای که چرخه کارنو را طی می‌کند. پس برای چرخه‌ای که بین هر دو دمای θ_1 و θ_2 طی می‌شود،

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \quad (4-5)$$

کلون پیشنهاد کرد که چون نسبت $\phi(\theta_2)/\phi(\theta_1)$ مستقل از ویژگیهای هر ماده خاصی است، دمای ترمودینامیکی T متناظر با دمای تجربی θ را می‌توان با معادله زیر تعریف کرد:

$$T = A\phi(\theta) \quad (5-5)$$

که در آن A یک مقدار ثابت دلخواه است.

پس

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \quad (6-5)$$

و نسبت دو دمای ترمودینامیکی با نسبت مقادیر گرماهای جذب شده و آزاد شده، وقتی سیستمی از هر جنس، یک چرخه کارنو را بین منبعهایی در این دماها می‌پیماید برابر است. بخصوص، اگر یکی از منبعها در دمای نقطه سه‌گانه T_3 و دیگری در یک دمای دلخواه T قرار گیرد، و اگر Q_2 و Q_3 جریانهای گرمای متناظر باشند، داریم

$$\frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \frac{T}{T_3}$$

و

$$T = T_3 \frac{|Q_2|}{|Q_3|} \quad (7-5)$$

اگر مقدار عددی $273/16$ را به T_3 نسبت دهیم، یکای متناظر T یک کلون است. پس، در اصل، یک دمای ترمودینامیکی را می‌توان با اجرای یک چرخه کارنو و اندازه‌گیری جریانهای گرمای Q_2 و Q_3 ، که جانشین یک ویژگی دماسنجی دلخواه X می‌شوند

تعیین کرد .

توجه داشته باشید که تعیین تجربی T نیاز به معلوم بودن شکل تابع $\phi(\theta)$ ندارد . ولی در بخش ۶-۱۱ نشان خواهیم داد که چگونه این تابع را می توان برحسب ویژگیهای دماسنجی ماده ای که برای تعیین دمای تجربی θ به کار می رود ، به دست آورد . چون مقادیر مطلق جریانهای گرما لزوماً مثبت اند ، از معادله (۵-۶) نتیجه می شود که دمای ترمودینامیکی یا کلوین نیز لزوماً مثبت است . این عبارت معادل این بیان است که برای دمای ترمودینامیکی یک صفر مطلق وجود دارد و این که دمای ترمودینامیکی نمی تواند منفی باشد* .

در بخش ۴-۷ ، یک چرخه کارنو را برای مورد خاص یک گاز کامل تجزیه و تحلیل کردیم . با این که نتایج برحسب دمای ترمودینامیکی T بیان شده بودند ، این دما هنوز تا آن موقع تعریف نشده بود ، و ، اگر می خواستیم دقیق باشیم ، می باید دمای گازی θ ، که طبق معادله (۴-۱) تعریف شده بود ، را به کار می بردیم . پس اگر گاز کامل را گازی تعریف کنیم که معادله حالت آن

$$Pv = R\theta$$

و برای آن

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = 0$$

باشد ، تجزیه و تحلیل بخش ۴-۷ منجر به این نتیجه می شود که

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

پس نتیجه می شود که نسبت دودمای دماسنجی گاز کامل برابر است با نسبت دماهای ترمودینامیکی متناظر . این امر نشان دهنده θ به جای T در فصول قبل را توجیه می کند .

۵-۳ آنتروپی

در بخش قبل ، رابطه بین T_1 و T_2 و جریانهای گرمای Q_1 و Q_2 در چرخه کارنو ،

* با این همه ، رک بخش ۱۳-۵

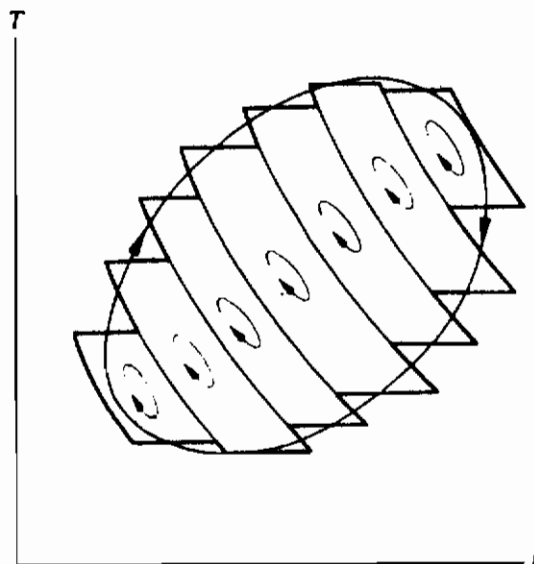
برحسب مقادیر مطلق $|Q_1|$ و $|Q_2|$ بیان شدند. با اینهمه، چون جریان گرما به داخل سیستم و Q_1 جریان گرما به خارج سیستم است، جریانهای گرما دارای علامتهای مخالف هم اند. و بنابراین برای یک چرخه کارنو، باید بنویسیم.

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1}$$

یا

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

اکنون یک چرخه برگشت پذیر دلخواه نظیر آنچه توسط منحنی بسته شکل ۵-۳ نمایانده شده است، را در نظر بگیرید. نتیجه خالص چنین فرایندی را می توان با تقریب هرچه نزدیکتر که مایل باشیم با حاصل انجام تعداد زیادی چرخه های کوچک کارنو، که همگی همان جهت را طی می کنند، یکسان گرفت. آن قسمتهای بی در روی چرخه ها که برهم منطبق اند دوبار در جهت های مخالف طی می شوند و حذف می شوند. نتیجه نهایی عبارت از خط زیگزاگی پر رنگ است. با کوچکتر کردن چرخه ها، حذف کاملتری از قسمتهای بی در رو صورت می گیرد ولی قسمتهای همدا باقی می مانند.



شکل ۵-۳ هر چرخه برگشت پذیر دلخواهی را می توان، با تقریب، با تعداد زیادی چرخه های کوچک کارنو برابر گرفت.

اگر یکی از چرخه های کوچک بین دماهای T_1 و T_2 انجام گیرد و ΔQ_1 و ΔQ_2 جریانهای

گرمای متناظر باشند، آنگاه برای آن چرخه،

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

و وقتی همه چنین جملاتی را، برای تمام چرخه‌ها، باهم جمع می‌کنیم، خواهیم داشت:

$$\sum \frac{\Delta Q_r}{T} = 0$$

شاخص پائین "r" یادآور آن است که نتیجه بالا در مورد چرخه‌های برگشت پذیر صادق است.

در حد، هرچه چرخه‌ها را باریکتر کنیم، فرایندهای زیگزاگی بیشتر و بیشتر به فرایند چرخه‌ای اصلی نزدیک می‌شوند. پس می‌توانیم انتگرال را جانشین جمع کنیم و برای فرایند اصلی بنویسیم

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = 0 \quad (۸-۵)$$

یعنی، اگر جریان گرمای $d'Q_r$ به داخل سیستم در هر نقطه را به دمای T سیستم در این نقطه تقسیم کنیم، و این نسبتها را برای تمام چرخه باهم جمع کنیم، مجموع برابر صفر می‌شود. در بعضی نقاط فرایند $d'Q_r$ مثبت و در نقاط دیگر منفی است. دمای T همیشه مثبت است*. سهمیه‌های منفی انتگرال درست سهمیه‌های مثبت آنرا حذف می‌کنند. چون انتگرال هر دیفرانسیل کامل نظیر dV یا dU در طول یک مسیر بسته صفر است، از معادله (۸-۵) پیدا است که هرچند $d'Q_r$ دیفرانسیل کامل نیست، نسبت $d'Q_r/T$ یک دیفرانسیل کامل است. بنابراین ممکن است یک ویژگی S برای یک سیستم تعریف کرد که مقدار آن فقط به حالت سیستم بستگی دارد و دیفرانسیل آن به قرار زیر است:

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T} \quad (۹-۵)$$

پس در هر فرایند چرخه‌ای، داریم:

$$\oint dS = 0 \quad (5-10)$$

خاصیت دیگر یک دیفرانسیل کامل آن است که انتگرال آن بین هر دو حالت تعادل سیستم، برای همه مسیرهای بین آن دو حالت، یکسان است. بنابراین برای هر مسیری بین a و b داریم.

$$\int_a^b dS = S_b - S_a \quad (5-11)$$

ویژگی S آنتروپی سیستم نامیده می‌شود. واضح است که در MKS یکای آنتروپی ژول بر کلوین (1 J K^{-1}) است. آنتروپی یک ویژگی فزونوار است، و آنتروپی ویژه s را یا به صورت آنتروپی برمول یا آنتروپی بر واحد جرم تعریف می‌کنیم.

$$s = \frac{S}{n}, \quad \text{or} \quad s = \frac{S}{m}$$

معادله‌های (۵-۹) یا (۵-۱۱) فقط تغییرات آنتروپی را مشخص می‌کنند. بعداً در بخش ۷-۷ خواهیم دید که ممکن است به آنتروپی بعضی از سیستمها یک مقدار مطلق نسبت داد، ولی بر پایه معادله‌های بالا آنتروپی سیستم فقط با تقریب یک مقدار ثابت تعیین می‌شود.

۵-۴ محاسبه تغییرات آنتروپی در فرایندهای برگشت پذیر

در هر فرایند بی‌دررو $d'Q = 0$ ، و بنابراین در یک فرایند بی‌دررو برگشت پذیر داریم:

$$d'Q_r = 0 \quad \text{and} \quad dS = 0$$

لذا آنتروپی یک سیستم در هر فرایند بی‌دررو برگشت پذیر ثابت است و چنین فرایندی را می‌توان هم آنتروپی نامید. این مطلب استفاده از شاخص پائین s در فصول قبلی را برای نمایش فرایند بی‌دررو برگشت پذیر توجیه می‌کند. در یک فرایند همدمای برگشت پذیر، دمای T ثابت است و می‌توان آن را از انتگرال خارج کرد. بنابراین تغییر در آنتروپی یک سیستم در یک فرایند همدمای برگشت پذیر متناهی

عبارت است از

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{d'Q_r}{T} = \frac{1}{T} \int_a^b d'Q_r = \frac{Q_r}{T} \quad (12-5)$$

برای انجام چنین فرایندی، سیستم را در تماس با یک منبع گرما در دمایی که به مقسودار بینهایت کوچکی بیشتر (یا کمتر) از دمای سیستم است قرار می‌دهیم. در مورد اول یک جریان گرما به داخل سیستم وجود دارد، Q_r مثبت است، پس $S_b > S_a$ و آنتروپی سیستم افزایش می‌یابد. در مورد دوم یک جریان گرما به خارج سیستم وجود دارد، Q_r منفی است، و آنتروپی سیستم کاهش می‌یابد.

مثال متداولی از یک فرایند همدمای برگشت پذیر یک تغییر فاز در فشار ثابت است که در خلال آن دما نیز ثابت می‌ماند. جریان گرما به داخل سیستم، بر واحد جرم یا برمول برابر است با گرمای تبدیل l ، و لذا تغییر در آنتروپی (ویژه) برابر است با

$$s_2 - s_1 = l/T \quad (13-5)$$

برای مثال، گرمای نهان تبدیل از آب مایع به بخار آب در فشار جو و در دمای متناظر (تقریباً) 373 K برابر $l_{23} = 22.6 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ است. بنابراین آنتروپی ویژه بخار به مقدار زیر از آنتروپی مایع بیشتر است:

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T} = \frac{22.6 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}}{373 \text{ K}} = 6060 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

در اکثر فرایندها یک جریان گرمای برگشت پذیر به داخل یا به خارج سیستم با یک تغییر در دما همراه است و محاسبه تغییر آنتروپی متناظر نیاز به تعیین انتگرال

$$\int \frac{d'Q_r}{T}$$

دارد. اگر مثلاً فرایند در حجم ثابت رخ دهد جریان گرما بر واحد جرم یا واحد مول برابر $c_v dT$ است و داریم

$$(s_2 - s_1)_v = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} \quad (14-5)$$

اگر فرایند در فشار ثابت رخ دهد، جریان گرما برابر $c_P dT$ است و

$$(s_2 - s_1)_P = \int_{T_1}^{T_2} c_P \frac{dT}{T} \quad (15-5)$$

برای تعیین این انتگرالها برای یک سیستم مفروض، باید c_P و c_V را به صورت توابعی از دما داشته باشیم. در یک گستره دمایی که بتوان در آن ظرفیتهای گرمایی را ثابت در نظر گرفت، داریم

$$(s_2 - s_1)_V = c_V \ln(T_2/T_1) \quad (16-5)$$

$$(s_2 - s_1)_P = c_P \ln(T_2/T_1) \quad (17-5)$$

برای بالا بردن دما به طور برگشت پذیر از T_1 به T_2 ، احتیاج به تعداد زیادی منبع گرما داریم که دارای دماهای $T_2 - dT, T_2 - 2dT, \dots, T_1 + dT, T_1 + 2dT$ باشند. سیستم در دمای T_1 را در تماس با منبع گرما در دمای $T_1 + dT$ قرار می دهیم و تا حصول تعادل گرمایی در تماس با این منبع نگه می داریم. حال سیستم را، که اکنون در دمای $T_1 + dT$ است، در تماس با منبع گرمایی در دمای $T_1 + 2dT$ قرار می دهیم و غیره، تا این که سیستم به دمای T_2 برسد.

برای مثال، مقدار c_P برای آب مایع در گستره دمایی از $T_1 = 273 \text{ K}$ (0°C) تا $T_2 = 373 \text{ K}$ (100°C) برابر $4.18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ است (که ثابت فرض می شود). بنابراین آنتروپی ویژه آب مایع در دمای 373 K از مقدار آن در 273 K به مقدار زیر بیشتر می شود:

$$(s_2 - s_1)_P = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 4.18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{373}{273} = 1310 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

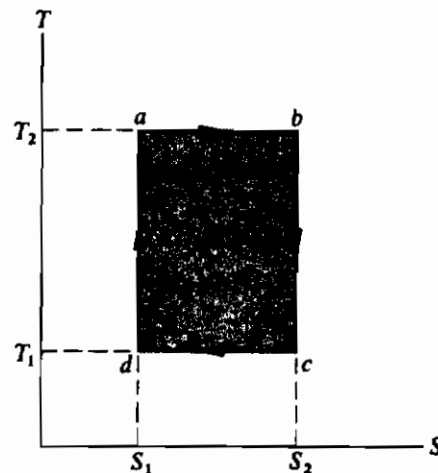
در هر فرایندی که در آن یک جریان برگشت پذیر گرما بین یک سیستم و محیطهای اطراف آن موجود باشد، دماهای سیستم و محیطهای اطراف اصولاً برابراند، و جریان گرما به داخل محیطهای اطراف، در هر نقطه، از نظر مقدار برابر و از نظر علامت مخالف با جریان گرما به داخل سیستم است. بنابراین تغییر آنتروپی محیطهای اطراف سیستم از نظر مقدار برابر و از نظر علامت مخالف تغییر آنتروپی سیستم است، و تغییر آنتروپی خالص سیستم به علاوه محیطهای اطراف صفر است. (در یک فرایند همدمای محیطهای اطراف تنها یک منبع گرما است. در فرایندی که در آن دمای سیستم تغییر می کند، محیطهای اطراف تمام چشمههایی

با دماهای مختلف هستند که با سیستم تبادل گرما انجام می‌دهند. (چون سیستمها و محیطهای اطراف رویهمرفته یک جهان را تشکیل می‌دهند، می‌توانیم بگوئیم که در هر تغییر حالتی که در آن فقط جریان برگشت پذیر گرما به داخل (یا به خارج) سیستم وجود دارد آنتروپی جهان ثابت می‌ماند .

اگر مرز سیستم اصلی را آنقدر بزرگ کنیم تا همه منابعی که با آنها تبادل گرما می‌کند را در برگیرد، تمام تبدلهای گرما در داخل این سیستم مرکب صورت می‌گیرد. هیچ جریان گرما از مرز بزرگ شده عبور نمی‌کند و فرایند برای سیستم مرکب بی‌دررو است. از اینرو همچنین می‌توانیم بگوئیم که هر جریان گرمای برگشت پذیر در داخل یک سیستم مرکب که توسط یک مرز بی‌دررو احاطه شده است هیچ تغییری در آنتروپی سیستم مرکب ایجاد نمی‌کند.

۵-۵ نمودارهای دما - آنتروپی

چون آنتروپی، یک ویژگی سیستم است، مقدار آن در هر حالت تعادل (به استثنای یک ثابت دلخواه) را می‌توان برحسب متغیرهای مشخص کننده، حالت سیستم توصیف کرد. بنابراین برای یک سیستم PVT ، آنتروپی را می‌توان به صورت تابعی از P و V ، P و T یا T و V بیان کرد. پس، درست نظیر مورد انرژی داخلی، می‌توانیم آنتروپی را به صورت یکی از متغیرهایی که حالت سیستم را مشخص می‌کنند در نظر بگیریم، و می‌توانیم حالت سیستم را برحسب آنتروپی S و یک متغیر دیگر بیان کنیم. اگر دمای T را به عنوان متغیر دیگر انتخاب کنیم، هر حالتی از سیستم با یک نقطه در نمودار $T-S$ و هر فرایند برگشت پذیر با یک منحنی در این نمودار متناظر است.



شکل ۵-۴ نمودار دما - آنتروپی یک چرخه کارنو

در چنین نموداری یک چرخه کارنو بخصوص شکل ساده‌ای دارد، زیرا محصورااست به دو منحنی همدمای که در طول آنها T ثابت، و دو منحنی بی‌در روی برگشت پذیر که در طول آنها S ثابت است. پس شکل ۴-۵ معرف چرخه $a-b-c-d-a$ از شکل ۲-۵ است. مساحت سطح زیر منحنی هر فرایند برگشت پذیر در نمودار $T-S$ عبارت است از

$$\int_a^b T dS = \int_a^b d'Q_r = Q_r$$

بنابراین مساحت زیر یک چنین منحنی معرف جریان گرما است، همان طور که مساحت زیر یک منحنی در نمودار $P-V$ معرف کار است. مساحت محصور به منحنی یک فرایند چرخه‌ای برگشت پذیر متناظر با جریان گرمای خالص به داخل سیستم در فرایند است.

۵-۶ تغییرات آنتروپی در فرایندهای برگشت ناپذیر

تغییر در آنتروپی یک سیستم برای فقط یک فرایند برگشت پذیر با معادله (۵-۹) تعریف می‌شود. ولی چون آنتروپی یک سیستم فقط به حالت آن بستگی دارد، تغییر آنتروپی بین دو حالت تعادل مفروض، بدون توجه به طبیعت فرایندی که ممکن است سیستم را از یک حالت به حالت دیگر ببرد، یکسان است. بنابراین تغییر در آنتروپی سیستم در یک فرایند برگشت ناپذیر را می‌توان با طراحی یک فرایند برگشت پذیر (هر فرایند برگشت پذیری که این عمل را انجام دهد) بین حالت‌های سیستم پیدا کرد.

ابتدا فرایند شکل ۱-۵ (الف) را در نظر بگیرید که در آن دمای جسمی را با تماس آن با تنها یک منبع گرم در دمای T_2 ، به عوض استفاده از یک رشته منبع گرما در دماهای بین T_1 و T_2 ، از T_1 به T_2 افزایش می‌دهیم. فرایند برگشت ناپذیر است زیرا در حین فرایند

اختلاف دمای قابل ملاحظه‌ای بین جسم و منبع وجود دارد و جهت جریان گرما را نمی‌توان با یک تغییر بینهایت کوچک در دما معکوس کرد. با اینهمه، حالت‌های اولیه و نهایی جسم، خواه دما به طور برگشت پذیر یا به طور برگشت ناپذیر تغییر کند، یکسان است، بنابراین تغییر در آنتروپی جسم در هر یک از فرایندها یکسان است. پس اگر فرایند در فشار ثابت باشد و ظرفیت گرمایی C ی جسم را بتوان ثابت در نظر گرفت، از معادله (۵-۱۷) تغییر آنتروپی جسم عبارت است از

$$\Delta S_{\text{جسم}} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

چون $T_2 > T_1$ است، یک جریان گرما به داخل جسم وجود دارد، $\ln(T_2/T_1)$ مثبت است، و آنتروپی جسم افزایش می یابد.

آنتروپی منبع چگونه در فرایند تغییر می کند؟ دمای منبع در مقدار T_2 ثابت باقی می ماند، بنابراین تغییر در آنتروپی آن نظیر تغییر در یک فرایند همدمای برگشت پذیر است که در آن جریان گرما به داخل آن از نظر مقدار با مقدار آن در فرایند برگشت پذیر یکسان است. مجدداً با فرض این که C_p ثابت است، جریان گرما به داخل جسم عبارت است از

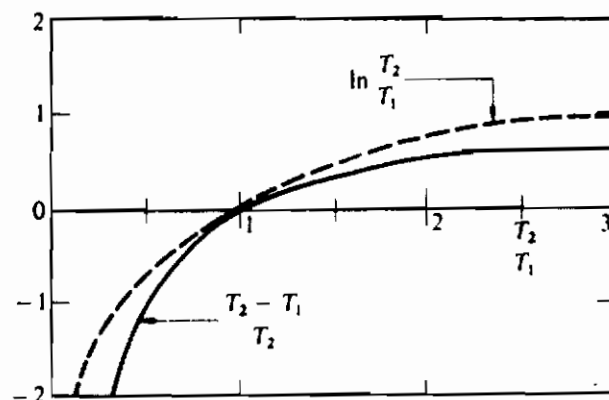
$$Q = C_p(T_2 - T_1)$$

جریان گرما به داخل منبع برابر منهای این مقدار است، و تغییر در آنتروپی منبع برابر است با

$$\Delta S_{\text{منبع}} = -\frac{Q}{T_2} = -C_p \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

چون $T_2 > T_1$ است، یک جریان گرما به خارج از منبع وجود دارد، کسر $(T_2 - T_1)/T_2$ مثبت است، تغییر آنتروپی منبع منفی است، و آنتروپی آن کاهش می یابد. تغییر کل آنتروپی سیستم مرکب جسم به علاوه منبع، عبارت است از:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{جسم}} + \Delta S_{\text{منبع}} = C_p \left| \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right|$$



شکل ۵-۵ نمودار $\ln(T_2/T_1)$ و $(T_2 - T_1)/T_2$ به صورت تابعی از T_2/T_1

شکل ۵-۵ منحنیهای $\ln(T_2/T_1)$ و $(T_2 - T_1)/T_2$ را به صورت توابعی از نسبت T_2/T_1 نشان می‌دهد. دیده می‌شود که وقتی $T_2 > T_1$ ، یا وقتی $T_2/T_1 > 1$ است، مقادیر (T_2/T_1) و $(T_2 - T_1)/T_2$ هر دو مثبت‌اند، ولی مقدار اولی بیشتر از دومی است. پس افزایش در آنتروپی جسم بزرگتر از کاهش در آنتروپی منبع است، و آنتروپی جهان (جسم به علاوه منبع) در فرایند برگشت ناپذیر افزایش می‌یابد.

برای مثال، فرض کنید دمای آب مایع را با در تماس قرار دادن آن با یک منبع گرما در دمای 373 K از 273 K به 373 K برسانیم. در مثالهای پیش نشان دادیم که افزایش آنتروپی ویژه آب در این فرایند برابر $1310\text{ J kg}^{-1}\text{ K}$ است. جریان گرما به داخل آب، بر کیلوگرم، با جریان گرما به خارج از منبع برابر و عبارت است از

$$\begin{aligned} q &= c_p(T_2 - T_1) \\ &= 4.18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} (373\text{ K} - 273\text{ K}) \\ &= 418 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}. \end{aligned}$$

کاهش در آنتروپی منبع برابر است با

$$\Delta S = -\frac{q}{T_2} = -\frac{418 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}}{373\text{ K}} = -1120 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

و افزایش در آنتروپی آب بزرگتر از کاهش در آنتروپی منبع است.

اگر جسم در آغاز در دمای بالاتری از منبع باشد، گرما از جسم به داخل منبع جریان می‌یابد. آنتروپی جسم کاهش و آنتروپی منبع افزایش می‌یابد. نشان دادن این که در این فرایند برگشت ناپذیر آنتروپی جهان نیز افزایش می‌یابد به عهده خواننده واگذار می‌شود. بنابراین همیشه آنتروپی جهان در فرایندی که در حین آن گرما بین دو دمای با اختلاف متناهی جریان پیدا می‌کند، افزایش می‌یابد.

سپس فرایند در قسمت (ب) از شکل ۵-۱ را در نظر بگیرید که در آن یک چرخ طیار چرخان مولدی را به راه می‌اندازد که جریانی را به داخل یک مقاومت واقع در یک منبع گرما می‌فرستد. دمای مقاومت ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، اگر مقاومت تنها را سیستم در نظر بگیریم، هیچ یک از ویژگیهای سیستم تغییر نمی‌کنند و هیچ تغییری در آنتروپی سیستم رخ نمی‌دهد. فرض می‌کنیم که در حین فرایند دمای مقاومت فقط به مقدار جزئی با دمای منبع تفاوت دارد، به گونه‌ای که جریان گرما بین مقاومت و منبع برگشت پذیر است، و اگر Q اندازه

جریان گرما باشد، آنتروپی منبع به اندازه Q/T افزایش می‌یابد. این مقدار همچنین افزایش آنتروپی سیستم مرکب مقاومت به علاوه منبع است، و مجدداً "یک افزایش در آنتروپی جهان صورت می‌گیرد".

در نظر اول استنباط می‌شود که در اینجا تناقضی وجود دارد. اگر آنتروپی منبع در نتیجه یک جریان گرمای برگشت‌پذیر به داخل آن افزایش می‌یابد، چرا آنتروپی مقاومت به همین مقدار کاهش نمی‌یابد، زیرا همان مقدار گرما از آن خارج شده است. با این وصف، آنتروپی مقاومت تغییر نمی‌کند زیرا هیچ تغییری در حالت آن رخ نداده است. ما می‌توانیم دو دیدگاه را در نظر بگیریم. یکی آن‌که چون آنتروپی منبع تغییر نمی‌کند، انجام کار اتلافی بر روی آن، حتی در غیاب یک جریان گرما به داخل آن، منجر به افزایش آنتروپی آن می‌شود. همین مطلب را می‌توان در باره هر شکلی از کار اتلافی، نظیر آنچه در بهم‌زدن یک شاره چسبنده انجام می‌شود، اظهار داشت. بنابراین افزایش آنتروپی منبع در نتیجه انجام کار اتلافی بر روی آن درست با کاهش آنتروپی ناشی از جریان گرما به خارج از آن برابر می‌شود. دیدگاه دوم، همان‌طور که قبلاً بیان شده است، آن است که انجام کار اتلافی بر روی یک سیستم معادل یک جریان گرما به داخل سیستم، و از نظر اندازه برابر با کار اتلافی است. پس جریان گرمای خالص به داخل مقاومت صفر است، و هیچ تغییری در آنتروپی آن وجود ندارد، تنها جریان گرمایی که نیاز به در نظر گرفتن آن است جریان گرما به داخل منبع است.

اگر مقاومت و چشمه را با هم به عنوان یک سیستم مرکب انتخاب کنیم، هیچ جریان گرمایی از محیط‌های اطراف به داخل آن وجود ندارد، ولی کار اتلافی بر روی آن انجام می‌گیرد و آنتروپی آن افزایش می‌یابد.

بالاخره، در انبساط آزاد یک گاز در قسمت (ج) از شکل ۵-۱، جریان گرما به داخل سیستم و همچنین کار اتلافی وجود ندارد. با این همه، می‌توان توسط یک انبساط برگشت‌پذیر به همان حالت نهایی گاز رسید. در یک چنین انبساطی مقداری کار خارجی انجام خواهد شد، و چون انرژی داخلی گاز ثابت است، یک جریان گرما که از نظر اندازه برابر این کار است، به داخل آن وجود خواهد داشت. بنابراین آنتروپی گاز در این فرایند برگشت‌پذیر افزایش می‌یابد و آنتروپی به همان مقدار که در انبساط آزاد اصلی افزایش داشت افزایش می‌یابد.

۵-۷ اصل افزایش آنتروپی

در همه فرایندهای برگشت‌پذیری که در بخش پیش تشریح شدند، معلوم گردید که

آنتروپی جهان افزایش می‌یابد. این مطلب در مورد هر فرایند برگشت‌ناپذیر، که ممکن است تحت مطالعه قرار گیرد، برقرار است، و به این نتیجه می‌رسیم که برای تمام فرایندهای برگشت‌ناپذیر صادق است. این استنتاج به اصل افزایش آنتروپی معروف است و قسمتی از قانون دوم ترمودینامیک محسوب می‌شود. آنتروپی جهان در هر فرایند برگشت‌ناپذیر افزایش می‌یابد. اگر تمام سیستمهایی را که در یک فرایند واکنش انجام می‌دهند در یک مرز بی‌دری صلب محبوس کنیم یک سیستم کاملاً "منزوی تشکیل می‌دهند و خود جهانی را تشکیل می‌دهند. بنابراین همچنین می‌توان گفت که آنتروپی یک سیستم کاملاً "منزوی در هر فرایند برگشت‌ناپذیری که در داخل سیستم رخ دهد ثابت می‌ماند. چون، همان‌طور که در بخش ۵-۴ ذکر شد، آنتروپی در یک فرایند برگشت‌پذیر در داخل یک سیستم منزوی ثابت می‌ماند، بیان قانون دوم در بخش ۵-۱، را تأیید کرده‌ایم، یعنی، در هر فرایندی که در داخل یک سیستم منزوی رخ می‌دهد، آنتروپی سیستم یا افزایش می‌یابد یا ثابت می‌ماند.

اکنون می‌توانیم بینش عمیقتری از مفاهیم فرایندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر به دست آوریم. مجدداً اولین مثال بخش ۵-۱ را در نظر بگیرید که در آن جسمی در دمای T_1 نهایتاً با منبع گرمای در دمای متفاوت T_2 به تعادل گرمایی می‌رسد. این فرایند به آن معنایی که در ابتدا تعریف کردیم برگشت‌ناپذیر است، یعنی، جهت جریان گرما بین جسم و چشمه را نمی‌توان با یک تغییر بینهایت کوچک در دمای هریک معکوس ساخت. با این همه، این بدان معنی نیست، که حالت اولیه سیستم مرکب را نمی‌توان بازگردانید. برای مثال، می‌توانیم جسم را، در یک فرایند برگشت‌پذیر با استفاده از یک رشته منابع کمکی در دماهای بین T_1 و T_2 ، به دمای اولیه خود برگردانیم. در این فرایندهای برگشت‌پذیر، کاهش در آنتروپی سیستم مرکب اولیه از نظر اندازه برابر و از نظر علامت مخالف افزایش آن در فرایند برگشت‌ناپذیر اولیه است، بنابراین تغییر قابل ملاحظه‌ای در آنتروپی آن وجود ندارد، ولی افزایش آنتروپی منابع کمکی با افزایش آنتروپی سیستم مرکب در فرایند اولیه برابر است. از این رو افزایش آنتروپی اولیه به سادگی به منابع کمکی تحویل شده است. اگر حالت سیستم مرکب توسط یک فرایند برگشت‌ناپذیر بازگردانده شود، افزایش آنتروپی منابع کمکی حتی بزرگتر از افزایش آنتروپی در فرایند اصلی است. بنابراین، اگرچه یک سیستم را می‌توان بعد از یک فرایند برگشت‌ناپذیر به حالت اولیه خود بازگرداند، افزایش آنتروپی مربوط به این فرایند هرگز از بین نمی‌رود. در بهترین وضعیت می‌تواند از یک سیستم به سیستم دیگر منتقل شود. این معنی واقعی واژه "برگشت‌ناپذیر است. حالت جهان را هرگز نمی‌توان به طور کامل بازگرداند.

در مکانیک، یکی از دلایلی که وارد کردن مفاهیم انرژی، تکانه، خطی و تکانه زاویه‌ای

را توجیه می‌کند آن است که آنها از یک اصل پایستگی پیروی می‌کنند. با این همه، آنتروپی، به جز در فرایندهای برگشت‌پذیر، پایسته نیست، و این ویژگی نام‌آموس، یا فقدان ویژگی تابع آنتروپی دلیلی است برای این سؤال که چرا معمولاً "هاله‌ای اسرارآمیز اطراف مفهوم آنتروپی را گرفته است. وقتی آب داغ و سرد مخلوط می‌شوند، جریان گرمای خروجی از آب داغ با جریان گرمای ورودی به داخل آب سرد یکسان است و انرژی پایسته است. ولی افزایش آنتروپی آب سرد بزرگتر از کاهش آنتروپی آب داغ است، و آنتروپی کل سیستم در پایان فرایند از مقدار آن در آغاز بزرگتر است. این آنتروپی اضافی از کجا آمده است؟ پاسخ آن است که در فرایند مخلوط شدن آفریده شده است. به علاوه، پس از آفریده شدن، آنتروپی هرگز نمی‌تواند نابود شود. طبیعت باید برای همیشه بار این اضافی آنتروپی را به دوش بکشد (بیانی که فرض سؤال برانگیزی را، که جهان تشکیل یک سیستم بسته منزوی را می‌دهد، ایجاب می‌کند). قانون اول ترمودینامیک بیانگر آن است که "انرژی نه می‌تواند آفریده شود و نه می‌تواند نابود شود." قانون دوم بیان می‌دارد که "آنتروپی نمی‌تواند نابود شود"، ولی "می‌تواند آفریده شود."

بحث قبل به تعریف ترمودینامیکی مفهوم آنتروپی مربوط می‌شد. روشهای آماری که در فصول بعد مورد بحث قرار خواهند گرفت، بینش بیشتری از مفهوم آنتروپی به ما خواهد داد.

در بخش ۳-۷، اختلاف انرژی داخلی بین دو حالت برابر یا منهای کار انجام شده در هر فرایند بی‌در روی بین این حالتها تعریف شد. در آن موقع ذکر شد که از یک حالت مفروض اولیه نمی‌توان توسط یک فرایند بی‌در رو، به تمام حالت‌های یک سیستم دست یافت، ولی هنگامی که نمی‌توان از یک حالت اولیه a توسط یک فرایند بی‌در رو به یک حالت‌نهایی b رسید از حالت b همیشه می‌توان با چنین فرایندی به حالت a رسید. حال می‌توان فهمید که چرا باید چنین باشد.

از این حالت می‌توان توسط یک فرایند بی‌در روی برگشت‌پذیر، که در خلال آن آنتروپی ثابت است، فقط به حالت‌هایی رسید که آنتروپی آنها با آنتروپی حالت اولیه یکسان باشد. برای رسیدن به هر حالت دلخواه باید همچنین از یک فرایند برگشت‌ناپذیر بی‌در روی، نظیر یک انبساط آزاد، یا یک فرایند بهم‌زنی نمایانده شده در شکل ۵-۱ استفاده کرد. ولی در فرایند برگشت‌ناپذیر آنتروپی همیشه افزایش می‌یابد و کاهش نمی‌یابد. بنابراین از یک حالت مفروض اولیه توسط فرایندهای بی‌در رو فقط می‌توان به حالت‌هایی رسید که آنتروپی در آنها برابر، یا بزرگتر از، حالت اولیه است.

با این همه، اگر آنتروپی در یک حالت دلخواه از آنتروپی در حالت اولیه کمتر باشد،

آنتروپی در حالت اولیه لزوماً "بزرگتر از آنتروپی در حالت دلخواه است، و همیشه می‌توان توسط یک فرایند بی‌دررو از حالت دلخواه به حالت اولیه (اصلی) رسید.

در فرایندی که در آن دو جسم با دماهای مختلف در تماس باهم قرار گرفته و به تعادل گرمایی می‌رسند، تغییر خالص انرژی سیستم صفر است، زیرا جریان گرمای خروجی از یکی برابر جریان گرمای ورودی به دیگری است. چه تغییر عمده‌ای رخ داده است؟ کاهش یا عدم کاهش آنتروپی چه اهمیتی دارد؟

مهندس مکانیک، در بین سایر چیزها، به ماشینهای گرمایی‌ای توجه دارد، که انرژی ورودی آنها یک جریان گرما از یک منبع و خروجی مفید آنها کار مکانیکی است. در پایان فرایند بالا دارای یک سیستم تنها هستیم که دمای تمام نقاط آن یکسان است، در حالی که در آغاز دو سیستم در دماهای متفاوت داشتیم. از این سیستمها می‌توانستیم به‌عنوان منابع یک ماشین گرمایی استفاده کنیم، از یکی از آنها گرما کسب کنیم، و به دیگری گرما پس بدهیم و قسمتی از گرما را به کار مکانیکی تبدیل کنیم. یک بار که تمام سیستم به دمای یکسانی رسید، دیگر این فرصت وجود ندارد. بنابراین هر فرایند برگشت‌ناپذیر در یک ماشین گرمایی، با افزایش آنتروپی وابسته به آن، مقدار کار مکانیکی را، که می‌توان از یک مقدار مفروض جریان گرمای خروجی از منبع در دمای بالا کسب کرد، کاهش می‌دهد. آنچه در فرایند برگشت‌ناپذیر "از دست رفته است" انرژی نیست، بلکه فرصت است - فرصتی برای تبدیل قسمتی از انرژی داخلی یک سیستم در دمایی بالاتر از دمای محیطهای اطراف آن به کار.

یک شیمی - فیزیکدان خیلی زیاد به مقدار افزایش آنتروپی در یک فرایند برگشت‌ناپذیر توجه ندارد زیرا که در یک سیستم منزوی فقط اگر آنتروپی افزایش یابد فرایند می‌تواند رخ دهد. آیا دو ماده از نظر شیمیایی واکنش انجام خواهند داد یا خیر؟ اگر واکنش کاهش‌دهنده آنتروپی به بار آورد، واکنش غیرممکن است. با اینهمه، ممکن است در حالی که اگر واکنش در یک دما و فشار معین انجام گیرد آنتروپی کاهش پیدا کند در مقادیر دیگر دما و فشار که واکنش صورت می‌گیرد آنتروپی افزایش داشته باشد. بنابراین آگاهی از آنتروپیهای مواد به صورت توابعی از دما و فشار برای تعیین امکان انجام واکنشهای شیمیایی مهم است.

۵ - بیانهای کلاؤسیوس و کلونین - پلانک از قانون دوم

قانون دوم را به صورت بیانی ناظر بر تغییرات آنتروپی ممکن در حین فرایندهای دلخواه در نظر گرفتیم. آنتروپی بر حسب جریانهای گرما به داخل یا به خارج یک چرخه کارنو تعریف گردید. اغلب دوبیان دیگر به عنوان نقطه شروع تعریف آنتروپی در نظر گرفته می‌شوند

که هر دو آنها، البته با بحث قدری طولانی‌تر، منجر به همین نتیجه پایانی می‌شوند. بیان کلاوئسیوس از قانون دوم عبارت است از:

فرایندی که نتیجه محض آن خروج یک جریان گرما از یک سیستم در دمای مفروض و ورود همان مقدار جریان گرما به یک سیستم دوم در دمایی بالاتر باشد امکان‌پذیر نیست.

بیان کلاوئسیوس در نظر اول بدیهی و مسلم به نظر می‌رسد، زیرا گرما توسط رسانش فقط می‌تواند از دمایی بالاتر به دمایی پائینتر جریان یابد. با این همه، مکانیسم رسانش گرما برای تعریف معنای دماهای "بالاتر" و "پائینتر" به کار می‌رود؛ مقادیر عددی طوری به دما منسوب می‌شوند که گرما توسط رسانش از دمای بالاتر به دمای پائینتر جریان می‌یابد. اما بیان کلاوئسیوس پا را فراتر گذاشته و اظهار می‌دارد که فرایندی که نتیجه محض آن بابیان او در تناقض باشد امکان‌پذیر نیست.

دیده می‌شود که بیان کلاوئسیوس پی‌آمد مستقیمی از اصل افزایش آنتروپی است. فرض کنید که نتیجه محض فرایندی خروج یک جریان گرمای Q از سیستم A در دمای T_1 و ورود جریان گرمایی به همان مقدار به سیستم B در دمای بالاتر T_2 است. چنین فرایندی قانون اول را نقض نمی‌کند، زیرا کار در این فرایند صفر است و افزایش انرژی داخلی B با کاهش انرژی داخلی A برابر است. تغییرات آنتروپی سیستمها عبارت‌اند از

$$\Delta S_A = -\frac{|Q|}{T_1}, \quad \Delta S_B = \frac{|Q|}{T_2}$$

ولی $T_1 < T_2$ است، از اینرو $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$ می‌باشد و نتیجه خالص، گاهی در آنتروپی جهان است.

در نگاه اول به نظر می‌رسد که نتیجه عمل یک یخچال با بیان کلاوئسیوس مغایرت دارد. برای مثال فرض کنید که یک یخچال کارنو بین یک منبع در دمای T_1 و منبع دومی در دمای بالاتر T_2 عمل می‌کند. در هر چرخه، جریان گرمای Q_1 به خارج از منبع در دمای پائینتر T_1 و جریان گرمای Q_2 به داخل منبع در دمای بالاتر T_2 وجود دارد. با این همه، اندازه‌های جریان گرما برابر نیست، زیرا $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ و $T_2 > T_1$ است. بنابراین هرچند انتقال گرما از دمای پائینتر به دمای بالاتر صورت می‌گیرد، جریان گرمای خروجی از یکی از منابع با جریان گرمای ورودی به منبع دیگر برابر نیست، و جریانهای گرما نتیجه محض فرایند نیستند زیرا برای اجرای چرخه باید کاری برابر با $|Q_2| - |Q_1|$ انجام گیرد.

بیان گلین - پلانک از قانون دوم عبارت است از:

فرایندی که نتیجه محض آن خروج جریان گرمای Q از منبعی در تنه‌های دما باشد، و کار W برابر با اندازه Q انجام گیرد امکان‌پذیر نیست.

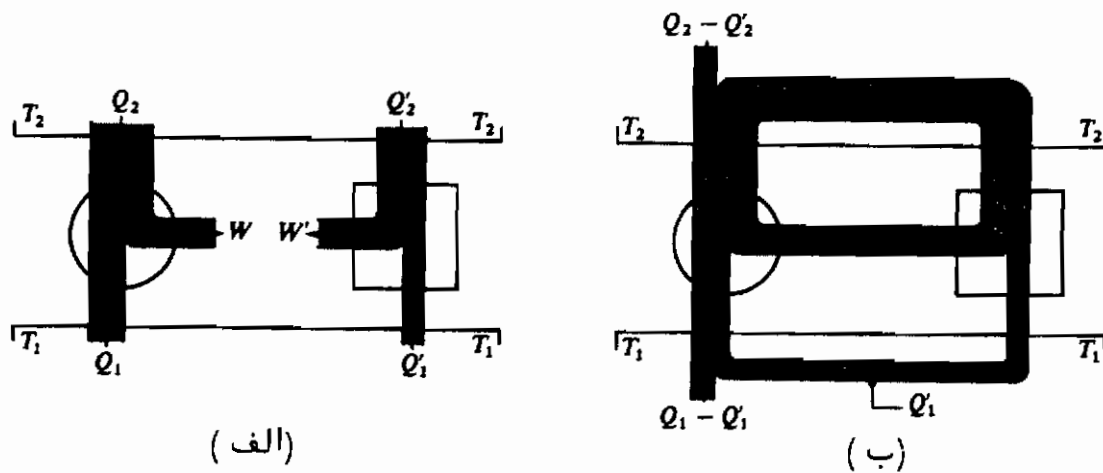
چنین فرایندی، اگر رخ می‌داد، قانون اول را نقض نمی‌کرد، ولی اصل افزایش آنتروپی از چنین فرایندی ممانعت می‌کند. زیرا آنتروپی منبع به مقدار $|Q|/T$ کاهش می‌یابد، بدون اینکه به جبران آن آنتروپی هیچ سیستم دیگری افزایش یافته باشد. در عمل هر ماشین گرمایی، یک جریان گرما از منبع با دمای بالا خارج می‌شود و کار انجام می‌گیرد، ولی این نتیجه محض فرایند نیست زیرا همیشه مقداری گرما به منبع با دمای پایینتر پس داده می‌شود. بیان کلاوئسیوس از قانون دوم را می‌توان برای نشان دادن این که برای بازده گرمایی هر ماشین گرمایی و برای ضریب عملکرد یک یخچال حد بالایی وجود دارد، به‌کاربرد. بنا بر این فرض کنید دایره نشان داده شده در شکل ۵-۶ (الف) معرف چرخه کارنویی باشد که بین دو منبع در دماهای T_1 و T_2 عمل می‌کند، گرمای $|Q_2|$ را از منبع در دمای بالاتر T_2 کسب می‌کند، گرمای $|Q_1|$ را در منبع در دمای پایینتر T_1 رها می‌کند، و کار $W = |Q_2| - |Q_1|$ را انجام می‌دهد. بازده گرمایی $\eta = W/|Q_2|$ تقریباً ۵۰٪ است. مستطیل سمت راست نمودار معرف یک ماشین گرمایی است که فرض شده است بازده گرمایی بالاتری از ماشین کارنو (تقریباً ۷۵٪) دارد. فرض می‌کنیم ماشینها به نحوی ساخته شده‌اند که کار مکانیکی یکسانی را تحویل می‌دهند و از اینرو $W' = W$. بازده گرمایی ماشین مفروض عبارت است از

$$\eta' = \frac{W'}{|Q_2'|} = \frac{W}{|Q_2|}$$

چون فرض می‌کنیم $\eta' > \eta$ ، نتیجه می‌شود که $|Q_1| < |Q_2|$. بنا بر این ماشین مفروض نسبت به ماشین کارنو مقدار گرمای کمتری از منبع در دمای بالا می‌گیرد. این ماشین همچنین مقدار گرمای کمتری به منبع در دمای پایین دفع می‌کند، زیرا کار، یا اختلاف بین گرماهای کسب و پس داده شده، برای هر دو ماشین یکسان است.

چون ماشین کارنو برگشت‌پذیر است (به معنای ترمودینامیکی) می‌توان آن را بدون تغییر در اندازه‌های W ، $|Q_1|$ و $|Q_2|$ به صورت یک یخچال به کار انداخت. بنا بر این فرض کنید ماشین مفروض را نظیر شکل ۵-۶ (ب) به ماشین کارنو متصل کنیم. سیستم خودش به کار می‌افتد زیرا کار خروجی ماشین مفروض با کار لازم جهت راه‌انداختن یخچال کارنو برابر است. ماشین مفروض گرمای $|Q_2'|$ را از منبع در دمای بالا می‌کشد، در حالی که یخچال کارنو مقدار گرمای بزرگتر $|Q_2|$ را به این منبع تحویل می‌دهد. ماشین مفروض همچنین گرمای $|Q_1'|$ را به منبع با دمای پایین دفع می‌کند در حالی که یخچال کارنو مقدار گرمای بیشتر $|Q_1|$ را

از این منبع می‌کشد .



شکل ۵-۶ در قسمت (الف) دایره معرف یک ماشین کارنو و مستطیل معرف یک ماشین مفروض است که دارای بازده گرمایی بالاتری است . اگر ماشین مفروض، نظیر قسمت (ب) ، ماشین کارنو را به‌عنوان یک یخچال در جهت معکوس راه بیاندازد ، نتیجه آن بیان کلاوئیوس از قانون دوم رانقض می‌کند .

باید از نمودار واضح باشد که می‌توان قسمتی از گرمای تحویل شده به منبع بادمای بالا را به گرمای ورودی برای ماشین مفروض تبدیل کرد ، و آن که گرمای تحویل شده به منبع بادمای پائین قسمتی از گرمای خارج شده از این منبع توسط یخچال کارنو را فراهم ساخت .

پس نتیجه محض عمل سیستم مرکب یک انتقال گرما از منبع بادمای پائین به منبع بادمای بالا است ، که در شکل ۵-۶ (ب) توسط عرض "خط لوله" در طرف چپ نمودار نشان داده شده است و ناقض بیان کلاوئیوس از قانون دوم است . نتیجه آن که این ماشین فرضی نمی‌تواند وجود داشته باشد و هیچ ماشینی که بین دو منبع در دماهای مفروض کار کند نمی‌تواند بازده گرمایی بیشتری ، از ماشین کارنویی که بین همان جفت منبع کار می‌کند ، داشته باشد . استدلالی مشابه نشان می‌دهد که هیچ یخچالی نمی‌تواند ضریب عملکرد بیشتری از یخچال کارنو ، برای دو منبع در دماهای مفروض ، داشته باشد .

بیان قانون دوم برحسب آنتروپی ، نظیر آنچه در بخش ۵-۱ ذکر شد ، مستقیماً برای تحقیق بیانهای کلاوئیوس و کلویین - پلانک از قانون دوم به کار رفت . می‌توان بیان کلویین - پلانک را به کار برد و نشان داد که نسبتهای جریانهای گرمای به داخل و به خارج چرخه کارنو فقط بستگی به دماهای منابعی دارد که چرخه بین آنها کار می‌کند (رک مساله

۵-۳۳) این ویژگی چرخه کارنو برای تعریف آنتروپی و دمای ترمودینامیکی به کار گرفته شد.

مسایل

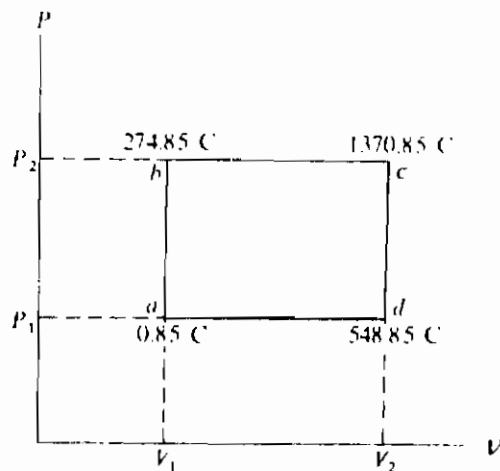
۵-۱ فرض کنید یک مقیاس دما برحسب ماده A طوری تعریف می شود که بازده ماشین کارنویی که بین نقاط جوش و ذوب این ماده عمل می کند (در فشار یک اتمسفر) درست برابر ۵۰٪ است. یک درجه از این مقیاس جدید برابر دو درجه از مقیاس فارنهایت است و بین نقاط ذوب و جوش این ماده ۷۵ درجه A وجود دارد. دمای نقطه ذوب و جوش ماده را در مقیاس کلوین تعیین کنید.

۵-۲ یک چرخه کارنو را برای مورد خاص یک پارامغناطیس ایده آل بررسی کنید و نشان دهید که نسبت دو دمای تجربی که توسط قانون کوری، $\theta_i = C \mathcal{H} / M_i$ ، تعریف می شود، با نسبت دماهای ترمودینامیکی متناظر یکسان است. انرژی داخلی یک پارامغناطیس ایده آل فقط به T بستگی دارد، و در حین یک فرایند بی دررو \mathcal{H} / θ_i ثابت باقی می ماند.

۵-۳ تغییر آنتروپی سیستم را در حین فرایندهای زیر پیدا کنید: (الف) 1 kg بخار در 0°C و فشار 1 atm در همین دما و فشار ذوب می شود. گرمای نهان ذوب $3/34 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ است. (ب) 1 kg بخار در 100°C و فشار یک اتمسفر در همین دما و فشار به صورت آب تقطیر می شود. گرمای نهان تبخیر $2/26 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ است.

۵-۴ سیستمی را وادار می کنیم تا چرخه $a-b-c-d-a$ در شکل ۵-۷ را به طور برگشت پذیر دور بزند. دماهای i برحسب درجه سلسیوس داده می شوند. فرض کنید که ظرفیتهای گرمایی مستقل از دمایند و $C_V = 8 \text{ J K}^{-1}$ و $C_P = 10 \text{ J K}^{-1}$ است. (الف) جریان گرمای $d'Q$ به داخل سیستم در هر قسمت از چرخه را محاسبه کنید. برطبق قانون اول معنی مجموع این جریانهای گرما چیست؟ (ب) اگر $V_1 = 9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ و $V_2 = 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ باشد، اختلاف فشار $(P_2 - P_1)$ را محاسبه کنید. (ج) $\int \frac{d'Q}{T}$ در طول هر چرخه را حساب کنید. برطبق قانون دوم، معنی مقدار مجموع این انتگرالها چیست؟ (د) فرض کنید که دمای T' به صورت دمای سلسیوس به علاوه مقدار دیگری به جز $273/15$ تعریف می شد. آنگاه آیا $\oint \frac{d'Q}{T'} = 0$ صحیح می بود؟ توضیح دهید.

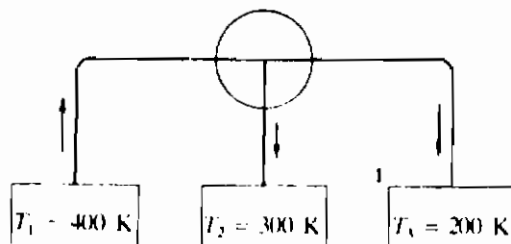
۵-۵ یک مقاومت 50 ohm را که یک جریان ثابت 1 A از آن می گذرد توسط آب خنکی در دمای ثابت 27°C نگاه می داریم. در بازه زمانی 1 s ، (الف) تغییر در آنتروپی مقاومت چقدر است؟ (ب) تغییر در آنتروپی جهان چقدر است؟



شکل ۷-۵

۶-۵ یک ماشین کارنو با 1 kg متان، که ما آنرا یک گاز کامل فرض می‌کنیم، کار می‌کند، اگر نسبت حجم بیشینه به حجم کمینه برابر ۴ و بازده ۲۵٪ باشد، افزایش آنتروپی ماشین را در حین انبساط همدمما پیدا کنید.

۷-۵ دایره نشان داده شده در شکل ۸-۵ معرف یک ماشین برگشت پذیر است. ماشین در طی چند چرخه کامل ۱۲۰۰ J از منبع دردمای ۴۰۰ K دریافت می‌کند و ۲۰۰ J کار مکانیکی انجام می‌دهد. (الف) مقادیر گرمای مبادله شده با منابع دیگر را پیدا کنید و بیان کنید که آیا منبع گرما می‌گیرد یا از دست می‌دهد. (ب) تغییر آنتروپی هر منبع را پیدا کنید. (ج) تغییر در آنتروپی جهان چقدر است؟



شکل ۸-۵

۸-۵ یک کیلوگرم آب توسط یک پیچه گرمکن الکتریکی به طور برگشت پذیر از 20°C تا 80°C گرم می‌شود. تغییر در آنتروپی (الف) آب، (ب) جهان را محاسبه کنید. (فرض کنید ظرفیت گرمایی ویژه آب ثابت است.)

۹-۵ از یک مقاومت ۵ اهمی که از نظر گرمایی عایق بندی شده است شدت جریان 1 A

به مدت ۱ s می‌گذرد. دمای اولیه مقاومت 10°C ، جرم آن 5 g و ظرفیت گرمایی ویژه آن $1\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ است. (الف) تغییر در آنتروپی مقاومت چقدر است؟ (ب) تغییر در آنتروپی جهان چقدر است؟

۵-۱۰ مقدار c_p برای یک ماده معین را می‌توان به صورت $c_p = a + bT$ نشان داد. (الف) گرمای جذب شده و افزایش در آنتروپی جرم m ماده را، وقتی دمای آن در فشار ثابت از T_1 به T_2 افزایش می‌یابد، پیدا کنید. (ب) با استفاده از این معادله و شکل ۳-۱۰، افزایش در آنتروپی ویژه مولی مس را، وقتی دما در فشار ثابت از 500 K به 1200 K می‌رسد، پیدا کنید.

۵-۱۱ جسمی با جرم متناهی در آغاز در دمای T_2 است، که بالاتر از دمای منبعی در دمای T_1 است. ماشینی در چرخه‌های بینهایت کوچک بین جسم و منبع عمل می‌کند تا دمای جسم را از T_2 به T_1 برساند. در این فرایند گرمای Q از جسم خارج می‌شود. ثابت کنید که بیشینه کار قابل حصول از ماشین عبارت است از $Q + T_1(S_1 - S_2)$ ، که $S_1 - S_2$ کاهش در آنتروپی جسم است.

۵-۱۲ بر روی یک نمودار $T-S$ ، منحنیهایی را برای فرایندهای برگشت پذیر زیر که همه از یک حالت اولیه شروع می‌شوند برای یک گاز کامل رسم کنید: (الف) یک انبساط همدم، (ب) یک انبساط بی‌دررو، (ج) یک انبساط هم حجم و (د) یک فرایند هم حجم که در آن گرما اضافه می‌شود.

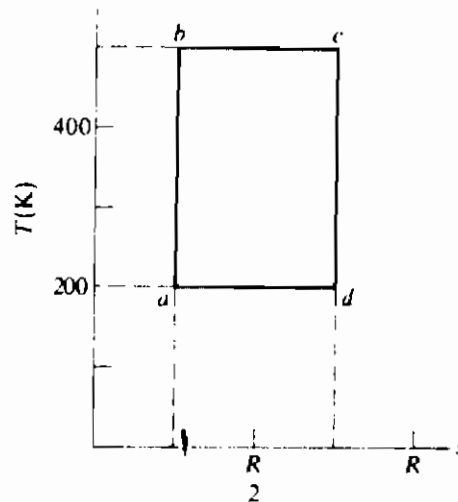
۵-۱۳ سیستمی به طور برگشت پذیر چرخه $a-b-c-d-a$ در نمودار $T-S$ از شکل ۵-۹ را طی می‌کند. آیا چرخه $a-b-c-d-a$ به صورت یک ماشین عمل می‌کند یا یک یخچال؟ گرمای منتقل شده در هر فرایند را محاسبه کنید. (ج) بازده این چرخه وقتی به صورت یک ماشین عمل می‌کند را به طور ترسیمی و نیز از محاسبه مستقیم به دست آورید. (د) ضریب عملکرد این چرخه وقتی به صورت یک یخچال عمل می‌کند چقدر است؟

۵-۱۴ نشان دهید که اگر جسمی در دمای T_1 را در تماس با یک منبع گرمایی $T_2 < T_1$ قرار دهیم، آنتروپی جهان افزایش می‌یابد.

۵-۱۵ فرض کنید که ظرفیت گرمایی جسم مورد بحث در بخش ۵-۶ برابر 10 J K^{-1} و $T_1 = 200\text{ K}$ است. تغییرات در آنتروپی جسم و منبع را اگر (الف) $T_2 = 400\text{ K}$ ، (ب) $T_2 = 600\text{ K}$ ، (ج) $T_2 = 100\text{ K}$ باشد محاسبه کنید. (د) نشان دهید که در هر مورد آنتروپی جهان افزایش می‌یابد.

۵-۱۶ یک کیلوگرم آب 0°C را در تماس با یک منبع بزرگ گرما در 100°C قرار می‌دهیم. وقتی آب به 100°C می‌رسد، تغییر در آنتروپی آب، منبع گرما و جهان چقدر است؟ اگر

آب را اول در تماس با منبعی در دمای 50°C و سپس در تماس با منبعی در دمای 100°C از صفر به 100°C می‌رساندیم، تغییر در آنتروپی جهان چقدر می‌شد؟ (ج) توضیح دهید که چگونه می‌توان آب را بدون تغییری در آنتروپی جهان از 0°C به 100°C رساند.



شکل ۹-۵

۱۷-۵ ۱۰ کیلوگرم آب مایع در دمای 20°C با 2 kg یخ در دمای 5°C در فشار 1 atm مخلوط می‌شوند تا تعادل حاصل شود. دمای نهایی و تغییر در آنتروپی سیستم را محاسبه کنید [$c_{p,(\text{آب})} = 4.18 \times 10^3\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ، $c_{p,(\text{یخ})} = 2.09 \times 10^3\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ و $l_{12} = 3.34 \times 10^5\text{ J kg}^{-1}$.

۱۸-۵ یک فرایند برگشت‌پذیر بسازید و به‌طور صریح نشان دهید که آنتروپی یک‌گاز کامل حین یک انبساط آزاد افزایش می‌یابد.

۱۹-۵ برای نشان دادن صریح این‌که آنتروپی یک‌گاز کامل باید حین یک تراکم بی‌درروی برگشت‌ناپذیر افزایش یابد چه مشکلاتی وجود دارد؟

۲۰-۵ دو سیستم متناهی با ظرفیت گرمایی ثابت C_p ابتدا در دماهای T_1 و T_2 قرار دارند که $T_2 > T_1$ است. (الف) این سیستمها به‌عنوان منابع یک ماشین کارنو که در هر چرخه کار به مقدار بینهایت کوچک $d'W$ کار انجام می‌دهد، به‌کار می‌روند. نشان دهید که دمای تعادل نهایی منابع $(T_1 T_2)^{1/2}$ است. (ب) نشان دهید که دمای نهایی سیستمها اگر آنها را در یک محفظه بی‌در روی صلب در تماس باهم قرار دهیم، برابر $(T_1 + T_2)/2$ است. (ج) کدام دمای نهایی بزرگتر است؟ (د) نشان دهید که مقدار کل کار انجام شده توسط ماشین کارنو در قسمت (الف) برابر $C_p(T_2^{1/2} - T_1^{1/2})^2$ است. (د) نشان دهید که کار کل دسترس‌پذیر در فرایند قسمت (ب) صفر است.

۵-۲۱ جرم m مایعی در دمای T_1 با جرم مساوی از همان مایع در دمای T_2 مخلوط می‌شوند. سیستم از نظر گرمایی عایق‌بندی می‌شود. نشان دهید که تغییر آنتروپی جهان عبارت است از

$$2mc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

و ثابت کنید که این مقدار لزوماً مثبت است.

۵-۲۲ یک مول گاز کامل تک اتمی در دمای اولیه T_i به‌طور برگشت پذیر در مقابل پیستون بدون جرمی انبساط می‌یابد تا حجم آن دو برابر شود. انبساط لزوماً ایستا و آریا برگشت پذیر نیست. با این همه، می‌توان گفت که کار انجام شده، تغییر انرژی داخلی، تغییر آنتروپی سیستم و تغییر آنتروپی جهان باید در داخل گستره معینی قرار گیرند. حدود را برای این کمیتها تعیین کرده و فرایند وابسته به هر حد را تشریح کنید.

۵-۲۳ وقتی حین یک فرایند همدمای برگشت پذیر گرما از سیستمی خارج می‌شود، آنتروپی سیستم کاهش می‌یابد. چرا این امر قانون دوم را نقض نمی‌کند؟

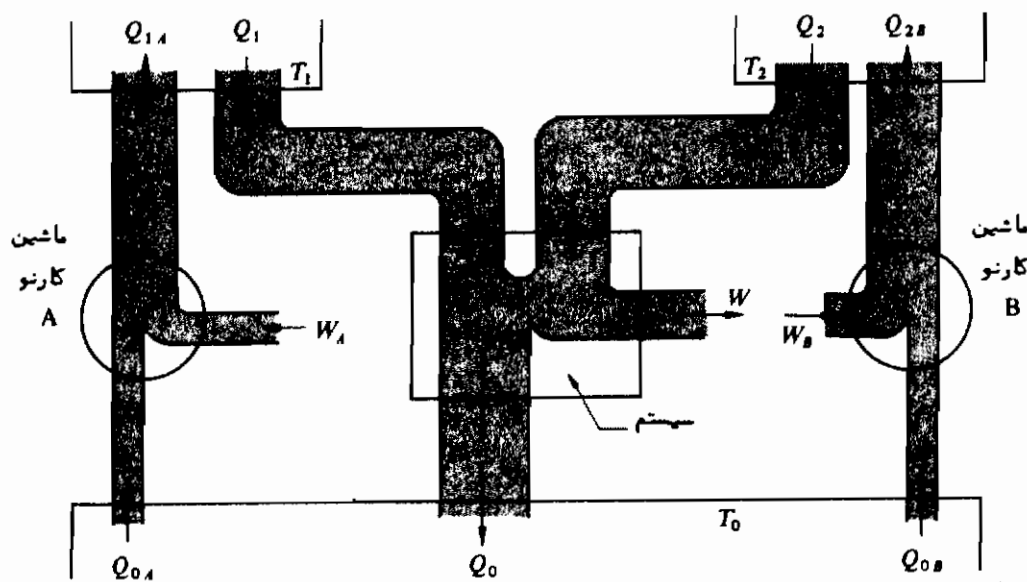
۵-۲۴ نشان دهید که برای همه فرایندها $(\partial S/\partial T)_x > 0$ است که در آن x یک ویژگی دلخواه نافزونور یا فزونور سیستم است.

۵-۲۵ با استفاده از شکل ۵-۱۰ نشان دهید که هر موقع سیستمی چرخه بسته‌ای را طی می‌کند، مجموع جریان گرمای Q_i تقسیم بر دمای منبع T_i برای هر فرایند کمتر یا برابر صفر است، یعنی،

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (5-18)$$

این نامساوی کلاوژیوس است. راهنمایی: قرار دهید $Q_{1,1} = Q_1$ و $Q_{2,1} = Q_2$ و بیان کلوین - پلانک از قانون دوم را به‌کار ببرید.

۵-۲۶ (الف) در عمل یک یخچال، یک جریان گرما به‌خارج از منبع در دمایی پائینتر و یک جریان گرما به‌داخل منبع دومی در دمایی بالاتر وجود دارد. توضیح دهید که چرا این فرایند بیان کلاوژیوس از قانون دوم را نقض نمی‌کند. (ب) در عمل یک ماشین گرمایی، گرمای Q از یک منبع خارج، و کار مکانیکی W انجام می‌شود. شرح دهید که چرا این فرایند بیان کلوین - پلانک از قانون دوم را نقض نمی‌کند.



شکل ۵-۱۰

۲۷-۵ مخترعی مدعی است ماشینی ساخته است که 10^7 J در دمای 400 K دریافت می‌دارد، 4×10^6 J در دمای 200 K دفع می‌کند و $3/6 \times 10^6$ J کار مکانیکی تحویل می‌دهد. آیا سرمایه‌گذاری برای به‌بازار بردن این ماشین را توصیه می‌کنید؟ این ماشین را چگونه توصیف می‌کنید؟

۲۸-۵ نشان دهید که اگر بیان کلوین - پلانک از قانون دوم صحیح نمی‌بود، نقض بیان کلاوئسیوس امکان‌پذیر بود.

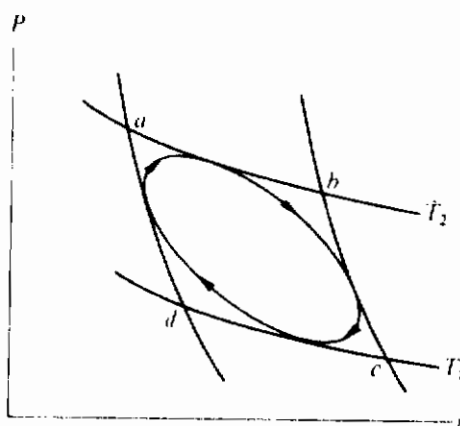
۲۹-۵ نشان دهید که اگر بیان کلاوئسیوس از قانون دوم صحیح نمی‌بود، نقض بیان کلوین پلانک امکان‌پذیر بود.

۳۰-۵ فرض کنید ماشین معینی از یک ماشین کارنو که بین همان جفت منبع این ماشین عمل می‌کند بازده بالاتری دارد، و در هر چرخه هر دو ماشین مقدار یکسانی گرما به منبع با دمای پائین‌تر می‌دهند. نشان دهید در فرایندی که در آن ماشین مفروض ماشین کارنورا به صورت یک یخچال در جهت معکوس به کار می‌اندازد بیان کلوین - پلانک از قانون دوم نقض می‌گردد.

۳۱-۵ نشان دهید که هیچ یخچالی که بین دو منبع در دماهای مفروض عمل می‌کنند نمی‌تواند از یخچال کارنویی که بین همان دو منبع عمل می‌کند ضریب عملکرد بالاتری داشته باشد.

۳۲-۵ در شکل ۵-۱۱، $abcd$ چرخه کارنویی محصور به دو منحنی بی‌دررو و دو منحنی همدمای در دماهای T_1 و T_2 را نشان می‌دهد، که $T_2 > T_1$ است. نمودار بیضی‌شکل چرخه برگشت‌پذیری است که برای آن T_1 و T_2 ، به ترتیب، دماهای بیشینه و کمینه هستند. در

این چرخه، گرما در دماهای پایینتر یا برابر با T_2 جذب و در دماهایی بزرگتر یا برابر با T_1 دفع می‌شود. ثابت کنید که بازده چرخه دوم از بازده چرخه کارنو کمتر است. راهنمایی: چرخه دوم را با تقریب با تعداد زیادی چرخه‌های کارنو کوچک برابر بگیرید.



شکل ۵-۱۱

۵-۳۳ با شروع از بیان کلوین - پلانک یا از بیان کلاوئسیوس از قانون دوم، نشان دهید که نسبت $|Q_2|/|Q_1|$ باید برای تمام ماشینهای کارنویی که بین یک جفت منبع یکسان عمل می‌کنند یکی باشد. راهنمایی: گرمای Q داده شده توسط یک ماشین کارنو به یک منبع در n چرخه را با گرمای وارد شده به داخل یک یخچال کارنو در m چرخه که بین همان منابع عمل می‌کند برابر بگیرید. (m و n اعداد درست هستند).

۶

ترکیب قوانین اول و دوم

- ۱-۶ مقدمه
- ۲-۶ T و v مستقل
- ۳-۶ T و P مستقل
- ۴-۶ P و v مستقل
- ۵-۶ معادلات $T ds$
- ۶-۶ خواص یک ماده^۶ خالص
- ۷-۶ خواص یک گاز کامل
- ۸-۶ ویژگیهای یک گاز وان دروالز
- ۹-۶ ویژگیهای یک مایع یا جامد تحت فشار هیدروستاتیکی
- ۱۰-۶ آزمایشهای ژول و ژول - تامسون
- ۱۱-۶ دمای تجربی و ترمودینامیکی
- ۱۲-۶ سیستمهای چند متغیری. اصل کار اتئودری

۱-۶ مقدمه

حال قوانین اول و دوم را ترکیب می‌کنیم تا چندین رابطه مهم ترمودینامیکی را به دست آوریم. فرمولبندی تحلیلی قانون اول ترمودینامیک، به شکل دیفرانسیلی، عبارت است از

$$d'Q = dU + d'W \quad (۱-۶)$$

قانون دوم بیان می‌دارد که برای یک فرایند برگشت پذیر بین دو حالت تعادل، داریم

$$d'Q_r = T dS \quad (۲-۶)$$

همچنین، کار در یک فرایند برگشت پذیر، برای یک سیستم PVT ، عبارت است از

$$d'W = P dV \quad (۳-۶)$$

نتیجه آن که در هر فرایند برگشت پذیر بینهایت کوچک، برای سیستم PVT ، داریم

$$T dS = dU + P dV \quad (۴-۶)$$

معادله (۴-۶) یک فرمولبندی ترکیب قانون اول و دوم، برای یک سیستم PVT ، است. برای سیستمهای دیگر، نظیر یک سیم کشیده شده یا یک فیلم سطحی، عبارت مناسب کار جانشین جمله $P dV$ می‌شود.

هرچند معادلات (۲-۶) و (۳-۶) فقط برای یک فرایند برگشت پذیر صادق اند، مهم است در نظر داشته باشیم که معادله (۴-۶) ادا به یک فرایند محدود نمی‌شود، زیرا به طور ساده رابطه‌ای بین ویژگیهای یک سیستم و اختلافات بین این مقادیر در دو حالت تعادل مجاور هم را توصیف می‌کند. یعنی، هرچند برای به دست آوردن رابطه بین dS ، dU و dV از یک فرایند برگشت پذیر استفاده کرده‌ایم، یک بار که این رابطه تعیین شد باید برای دو حالت تعادل مجاور هم، با هر نوع فرایندی بین آنها، و یا اگر اصلاً هیچ فرایندی بین آنها رخ ندهد، صادق باشد.

فرض کنید سیستمی یک فرایند برگشت ناپذیر را بین دو حالت تعادل طی کند. پس هر دو معادله (۱-۶) و (۴-۶) را می‌توان برای این فرایند به کاربرد، زیرا معادله اول برای هر فرایند، برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر، و معادله دوم برای هر دو حالت تعادل صحیح است.

با این همه، اگر فرایند برگشت ناپذیر باشد، جمله $T dS$ در معادله (۴-۶) را نمی توان با جمله $d'Q$ در معادله (۱-۶) و جمله $P dV$ در معادله (۴-۶) را نمی توان با جمله $d'W$ در معادله (۱-۶) یکی گرفت. برای مثال، یک فرایند برگشت ناپذیر در نظر بگیرید که در آن کار بهم زنی بی درروی $d'W$ برروی سیستمی در حجم ثابت انجام می گیرد. آنتروپی سیستم افزایش می یابد بنابراین $T dS \neq 0$ ولی $d'Q = 0$ است زیرا فرایند بی دررو است. همچنین، $P dV = 0$ زیرا فرایند در حجم ثابت است، در حالی که $d'W \neq 0$.

اکنون می توان تعداد زیادی روابط ترمودینامیکی با انتخاب T و v ، T و P یا P و v به عنوان متغیرهای مستقل به دست آورد. به علاوه، چون حالت یک ماده خالص را می توان با هردو تا از ویژگیهای آن توصیف کرد، مشتق جزئی هر ویژگی نسبت به یک ویژگی دیگر، در حالی که یکی از ویژگیهای باقی مانده ثابت نگه داشته شود، دارای یک معنی فیزیکی است، و واضح است که سعی در جدول بندی تمام روابط بین همه این مشتقات خارج از حوصله است. با این همه، هر مشتق جزئی را می توان برحسب انبساط پذیری حجمی $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$ ، تراکم پذیری همدمای $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial P)_T$ و خود P ، v و T بیان کرد، به طوری که هیچ ویژگی فیزیکی دیگر، به جز آنهایی که قبلاً مورد بحث واقع شدند، نیاز به اندازه گیری ندارد. وقتی یک مشتق برحسب کمیت های بالا بیان شود گویند در شکل استاندارد است. وقتی مشتقات جزئی تعیین شدند می توان نتایج را با روشی که توسط بریجمن* ابداع شد به طریقی سیستماتیک جمع آوری کرد، به طوری که وقتی نیاز به مشتق بخصوصی داریم، لازم نباشد آنرا از اصول اولیه محاسبه کنیم. این روش در پیوست (الف) تشریح شده است. سپس روش کلی را که مشتقات توسط آن تعیین می شوند نشان می دهیم و چند رابطه را که بعداً مورد نیاز خواهند بود به دست می آوریم.

۶-۲ و ۷ مستقل

فرض کنید معادلاتمان را برحسب کمیت های ویژه بنویسیم، به طوری که نتایج مستقل از جرم هر سیستم بخصوصی باشند و فقط به ماده ای که سیستم از آن تشکیل شده است توجه کنیم. از ترکیب قوانین اول و دوم داریم

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

* Percy W. Bridgman، فیزیکدان امریکایی (۱۲۶۱/۱۸۸۲-۱۳۴۰/۱۹۶۱)

و با در نظر گرفتن « به صورت تابعی از T و v » ،

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (5-6)$$

بنابراین

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \right] dv$$

ولی همچنین می‌توانیم بنویسیم .

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (6-6)$$

توجه داشته باشید که نمی‌توان روش متناظری را بر اساس تنها قانون اول ، که بیانگر

$$d'q = du + d'w$$

است ، به کار برد . نمی‌توان نوشت

$$d'q = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_T dv$$

زیرا q تابعی از T و v نبوده ، و $d'q$ یک دیفرانسیل کامل نیست . فقط به این علت که ds یک دیفرانسیل کامل است می‌توانیم آنرا بر حسب dT و dv بیان کنیم . چون dT و dv مستقل اند ، باید ضرایب آنها در معادلات پیشین برابر باشند .

بنابراین

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (7-6)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \right] \quad (8-6)$$

به علاوه ، همان گونه که در بخش ۲-۱۵ نشان داده شد ، مشتقات مرتبه دوم s و u نسبت به T و v (مشتقات مرتبه دوم "مخلوط") مستقل از ترتیب مشتق‌گیری هستند . بنابراین

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right) \right]_v = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}$$

از این رو با مشتق‌گیری از (۶-۷) نسبت به v و از (۶-۸) نسبت به T داریم

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

که به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = \frac{T\beta}{\kappa} - P \quad (۹-۶)$$

بنابراین وابستگی انرژی داخلی به حجم، در دمای ثابت، را می‌توان از معادله حالت، یا از مقادیر β ، κ ، T و P محاسبه کرد.

چون $(\partial u / \partial T)_v = c_v$ ، معادله (۶-۵) را اکنون می‌توان به صورت

زیر نوشت

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (۱۰-۶)$$

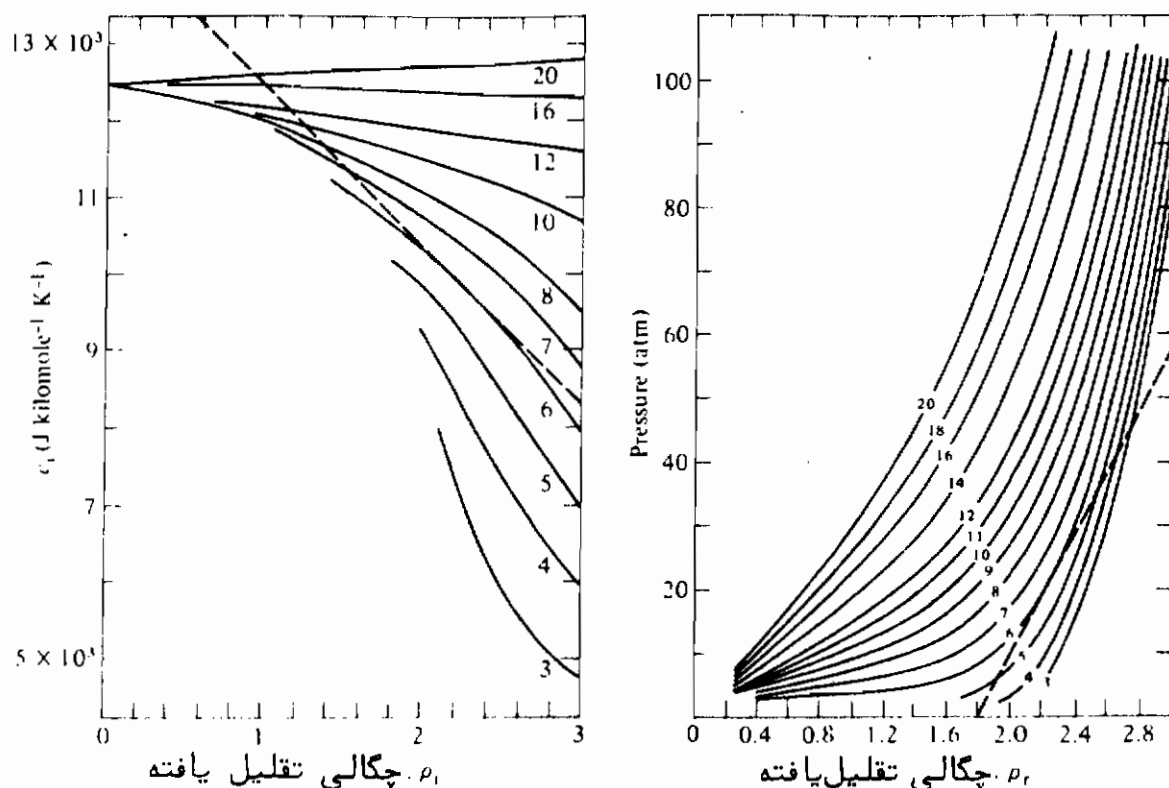
هیل و لوناژما ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت و فشار He^4 مایع را به صورت تابعی از دما بین 3 K و 20 K و برای گستره‌ای از چگالی اندازه‌گیری کرده‌اند*. داده‌ها برای c_v و P در شکل‌های ۱-۶ (الف) و ۱-۶ (ب) به صورت تابعی از چگالی تقلیل یافته ρ_r که نسبت چگالی عملی He^4 به چگالی آن در نقطه بحرانی، که برابر $8/68\text{ kg m}^{-3}$ است، رسم شده است. پس حجم ویژه مولی

* R. W. Hill and O. V. Lounasmaa, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 252A, (1960): 357.

* در واقع، $(\partial P / \partial T)_v$ مستقیماً هم اندازه‌گیری شده است، که بدین وسیله محاسبه تمام ویژگی‌های He^4 به جز c_v را با دقت ۱٪ توسط انتگرال‌گیری عددی مستقیم داده‌ها امکان‌پذیر می‌سازد. داده‌ها با اجازه به کار رفته‌اند.

$0.0582/\rho_r \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ است .

برای مثال، در دمای ۶ K و فشار $19/7 \text{ atm}$ ، $\rho_r = 2/2$ است، و از این رو $v = 2.64 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ تراکم پذیری همدمای He^4 در ۶ K و فشار $19/7 \text{ atm}$ را می‌توان با اندازه‌گیری شیب منحنی همدمای ۶ K در فشار $19/7 \text{ atm}$ و تقسیم کردن آن به $\rho_r = 2/2$ به دست آورد. مقدار انبساط پذیری $\beta/l = 5.35 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ از تقسیم تغییر نسبی چگالی تقلیل یافته در طول منحنی همفشار $19/7 \text{ atm}$ ، وقتی دما به اندازه $\pm 1 \text{ K}$ تغییر می‌کند، به دست می‌آید.



شکل ۶-۱ (الف) ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت و (ب) فشار He^4 به صورت تابعی از چگالی تقلیل یافته در دماهای بین ۳ K و ۲۰ K. هر منحنی با دما بر حسب کلونین مشخص شده است. چگالی تقلیل یافته ρ_r برابر است با نسبت چگالی عملی He^4 به 68.8 kg m^{-3} خطوط خط چین مماسهای بر منحنیهای همدمای ۶ K در $\rho_r = 2.2$ هستند. آزمایشات توسط هیل و لوناژمان انجام شده‌اند. (این اشکال با اجازه از مقاله لوناژمان* کپی شده است.)

* "The Thermodynamic Properties of Fluid Helium, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 252A (1960): 357 (Figs. 4 and 7)."

این داده‌ها را می‌توان برای محاسبه $(\partial u/\partial v)_T$ از معادله (۶-۹) به‌کار برد،

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{T\beta}{\kappa} - P = \frac{(6)(5.35 \times 10^{-2})}{9.42 \times 10^{-8}} - 19.7(1.01 \times 10^5) = 1.42 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$$

با استفاده از مقادیر $(\partial u/\partial v)_T$ و c_v ، تعیین شده در دماها و چگالیهای مختلف، می‌توان برای به‌دست‌آوردن تغییر در انرژی داخلی از معادله (۶-۵) به‌طور عددی انتگرال‌گیری کرد.

در بخش ۴-۲، تنها با استفاده از قانون اول، معادله

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (۶-۱۱)$$

را به‌دست آوردیم. با به‌کاربردن معادله (۶-۹)، می‌بینیم که

$$c_P - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{\beta^2 T v}{\kappa} \quad (۶-۱۲)$$

بنابراین تفاضل $c_P - c_v$ را می‌توان برای هر ماده‌ای، از معادله حالت یا از β و κ به‌دست‌آورد. کمیت‌های T ، v و κ همیشه مثبت‌اند، و هرچند β ممکن است مثبت، منفی، یا صفر باشد (برای آب، در 4°C صفر است و بین 0°C و 4°C منفی است)، β^2 همیشه مثبت یا صفر است. نتیجه آنکه c_P هرگز کوچکتر از c_v نیست.

با به‌کاربردن داده‌های فوق برای He^4 ، داریم

$$c_P - c_v = \frac{(5.35 \times 10^{-2})^2 (6)(2.64 \times 10^{-2})}{9.42 \times 10^{-8}} = 4810 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

چون c_v در 6 K و $\rho = 2/2$ برابر $9950 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ است، نتیجه می‌شود

$$c_P = 14,760 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

حتی در این دماهای پائین $(c_P - c_v)/c_v = 48$ است.

اکنون به عبارتهای $(\partial s/\partial T)_v$ و $(\partial s/\partial v)_T$ در معادلات (۶-۷) و (۶-۸) برگردیم.

با استفاده از معادله (۶-۹) و این حقیقت که $(\partial u/\partial T)_v = c_v$ است، داریم

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \quad (۱۳-۶)$$

و

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (۱۴-۶)$$

بنابراین از معادله (۶-۶)،

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

یا

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (۱۵-۶)$$

برای He^4 مایع در 6 K و $19/7 \text{ atm}$ ،

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{9950}{6} = 1.66 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

و

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{5.35 \times 10^{-2}}{9.42 \times 10^{-8}} = 5.68 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

با به کار بردن مقادیر این کمیتها در دماها و چگالیهای مختلف، می توان از معادله (۶-۶) یا معادله (۱۵-۶) برای به دست آوردن مقادیر آنتروپی به صورت تابعی از دما و حجم به طور عددی انتگرال گیری کرد. بالاخره با مساوی قرار دادن مشتقات جزئی مخلوط مرتبه دوم s نسبت به T و v داریم

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (۱۶-۶)$$

برای هر ماده ای که برای آن فشار در حجم ثابت تابعی خطی از دما است، $(\partial^2 P / \partial T^2)_v = 0$ و c_v مستقل از حجم است، هر چند ممکن است به دما بستگی داشته باشد.

مقدار $(\partial c_v / \partial v)_T$ برای He^4 با اندازه‌گیری شیب منحنی همدمای K ۶ در شکل ۶-۱ (الف) در $\rho_r = 2/2$ محاسبه می‌شود. شیب $(\partial c_v / \partial \rho_r)_T$ ، با

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial \rho_r}\right)_T \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial v}\right)_T = - \left(\frac{\partial c_v}{\partial \rho_r}\right)_T \frac{\rho_r^2}{0.0582} = 1.7 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

به $(\partial c_v / \partial v)_T$ مربوط می‌شود. مقدار $(\partial^2 P / \partial T^2)$ برای He^4 با محاسبه مقادیر تغییر فشار به ازای تغییر 1 K، با ثابت نگه داشتن ρ_r در ۲/۲ و اندازه‌گیری شیب منحنی حاصل از رسم این مقادیر $\Delta P / \Delta T$ بر حسب T ، تخمین زده می‌شود. این روش مقداری را برای $T(\partial^2 P / \partial T^2)$ ارائه می‌دهد، که نزدیک به $1.7 \times 10^5 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$ است.

۶-۳ P و T مستقل

بر حسب آنتالپی $h = u + Pv$ ، ترکیب قوانین اول و دوم را می‌توان به صورت

$$ds = \frac{1}{T} (dh - v dP)$$

نوشت و با در نظر گرفتن h به صورت تابعی از T و P ، داریم

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \quad (6-17)$$

بنابراین

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] dP$$

ولی

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \quad (6-18)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \quad (19-6)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] \quad (20-6)$$

از مساوی قرار دادن مشتقات جزیبی مخلوط مرتبه دوم s ، خواهیم یافت

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v = -\beta v T + v \quad (21-6)$$

که مشابه معادله (۹-۶) است. بنابراین وابستگی آنتالپی به فشار، در دمای ثابت ، را می‌توان از معادله حالت، یا از β ، v و T محاسبه کرد. چون $(\partial h/\partial T)_P = c_P$ ، معادله (۱۷-۶) را می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$dh = c_P dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] dP \quad (22-6)$$

با به کار بردن معادله (۲۱-۶) و این حقیقت که $(\partial h/\partial T)_P = c_P$ است، مشتقات جزیبی s نسبت به T و P عبارتند از

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T} \quad (23-6)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (24-6)$$

بنابراین

$$T dS = c_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \quad (25-6)$$

و

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \quad (26-6)$$

با ادامه دادن به مثال He⁴ مایع در K ۶ و ۱۹/۷ atm

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = (2.64 \times 10^{-2})[-(5.35 \times 10^{-2})(6) + 1] = 1.79 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$$

به گونه مشابه

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{14760}{6} = 2460 \text{ J kilomole K}^{-2}$$

9

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -(5.35 \times 10^{-2})(2.64 \times 10^{-2}) = -14.1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

۶-۴ P و v مستقل

اگر P و v مستقل در نظر گرفته شوند، نشان دادن روابط زیر به عنوان تمرین واگذار می شوند:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_c = \frac{c_v}{T} \frac{\kappa}{\beta} \quad (۲۷-۶)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{c_P}{T v \beta} \quad (۲۸-۶)$$

$$T ds = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP \quad (۲۹-۶)$$

برای He⁴ مایع،

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = 2.92 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

9

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = 1.74 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

۵-۶ معادلات $T ds$

سه عبارتی که برای $T ds$ در بخشهای پیشین به دست آمد در زیر جمع آوری می شوند:

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (۳۰-۶)$$

$$T ds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP \quad (۳۱-۶)$$

$$T ds = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP \quad (۳۲-۶)$$

این روابط معادلات " $T ds$ " نام دارند. می توان از آنها جریان گرمای $d'q_r = T ds$ را در یک فرایند برگشت پذیر محاسبه نمود. و وقتی به T تقسیم شوند ds را بر حسب هر جفتی از متغیرها بیان می کنند. این معادلات همچنین روابط بین جفت متغیرها در یک فرایند برگشت پذیر بی دررو را، که در آن s ثابت و $ds = 0$ است، به دست می دهند. افزایش دمای یک جامد یا مایع را، وقتی آنرا به طور بی دررو متراکم می کنیم، می توان از اولین معادله $T ds$ به دست آورد. بر حسب β و κ داریم.

$$T ds = 0 = c_v dT_s + \frac{\beta T}{\kappa} dv_s$$

$$dT_s = - \frac{\beta T}{\kappa c_v} dv_s \quad (۳۳-۶)$$

اگر حجم کاهش یابد، dv_s منفی و dT_s مثبت است، وقتی β مثبت باشد، و منفی است وقتی β منفی باشد. بنابراین در حالی که به طور معمول دمای یک جامد یا مایع، وقتی حجم به طور بی دررو کاهش یابد، افزایش می یابد، دمای آب بین 0°C و 4°C در یک تراکم بی دررو کاهش می یابد.

اگر به عوض کاهش حجم، افزایش فشار در نظر گرفته شود، تغییر دما را می توان از

دومین معادله $T ds$:

$$T ds = 0 = c_p dT_s - \beta v T dP_s$$

$$dT_s = \frac{\beta v T}{c_p} dP_s \quad (۳۴-۶)$$

به دست آورد. اگر β مثبت باشد، وقتی فشار اعمال شود دما افزایش می‌یابد. بنابراین اگر مایل باشیم دما را ثابت نگه داریم، باید از سیستم گرما خارج کنیم. این گرمای می‌تواند با قراردادن $dT = 0$ و $Tds = d'q_T$ ، از دومین معادله Tds به دست آورد. بنابراین

$$d'q_T = -\beta v T dP_T \quad (۳۵-۶)$$

مقایسه معادلات (۳۴-۶) و (۳۵-۶) نشان می‌دهد که، برای یک تغییر فشار مفروض، جریان گرما در یک فرایند هم‌دما برابر است با افزایش دما در یک فرایند بی‌دررو، ضربدر گرمای ویژه در فشار ثابت.

یک تراکم بی‌در روی 10^{-3} کیلو مول He^4 مایع که حجم را به ۱٪ کاهش می‌دهد در نظر بگیرید. فرض کنید که برای He^4 اصولاً β, κ, T, v در حین تراکم ثابت می‌مانند. بنابراین از معادله (۳۳-۶)

$$dT_s = - \frac{(5.35 \times 10^{-2})(6)(2.64 \times 10^{-5})}{(9.42 \times 10^{-8})(9.95 \times 10^3)} (-.01) = 9 \times 10^{-5} \text{ K}$$

به‌گونه‌ای مشابه اگر فشار بر روی He^4 به اندازه ۱٪ افزایش یابد، از معادله (۳۴-۶)

$$dT_s = \frac{(5.35 \times 10^{-2})(2.64 \times 10^{-5})(6)(19.7)(1.01 \times 10^5)(.01)}{1.48 \times 10^4} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ K}$$

هلیوم، جامد نسبتاً نرمی است، که برای آن β بزرگ و κ کوچک است. حتی با این وضع، تغییرات دما در حین فرایندهای بی‌در رو خیلی کوچک است. برای گازها تغییرات دما در حین یک فرایند بی‌در رو می‌توانند قابل ملاحظه باشند. گرمایی که باید از همین نمونه He^4 خارج شود تا دما را در حین یک فرایند هم‌دما، برای همین تغییر حجم، ثابت نگه دارد عبارت است از

$$d'q_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv_T = - \frac{(6)(5.35 \times 10^{-2})(2.64 \times 10^{-5})(.01)}{9.42 \times 10^{-8}} = -0.9 \text{ J kilomole}^{-1}$$

برای یک افزایش هم‌دما‌ی فشار

$$\begin{aligned} d'q_T &= -(5.35 \times 10^{-2})(2.64 \times 10^{-5})(6)(19.7)(1.01 \times 10^5)(.01) \\ &= -0.17 \text{ J kilomole}^{-1}. \end{aligned}$$

فشار لازم جهت کاهش حجم یک ماده به طور بی دررو از سومین معادله $T ds$ به دست می آید:

$$T ds = 0 = \frac{\kappa c_v}{\beta} dP_s + \frac{c_p}{\beta v} dv_s$$

و بنابراین

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = \kappa \frac{c_v}{c_p} \quad (۳۶-۶)$$

یادآوری می شود که تراکم پذیری κ تراکم پذیری همدم است، که با معادله زیر تعریف می شود:

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

طرف چپ معادله (۳۶-۶) تراکم پذیری بی در رو را تعریف می کند، که آنرا به صورت κ_s می نویسیم. (برای وضوح می بایستی تراکم پذیری همدم به صورت κ_T نوشته می شد، اما ما همان κ را به کار خواهیم برد.) با نشان دادن c_p/c_v با γ ، معادله (۳۶-۶) به صورت زیر در می آید

$$\kappa_s = \frac{\kappa}{\gamma} \quad (۳۷-۶)$$

چون c_p همیشه بزرگتر از (یا مساوی با) c_v است، γ ، حتی برای یک جامد یا مایع همیشه بزرگتر از واحد است، و تراکم پذیری بی دررو همیشه کمتر از (یا مساوی با) تراکم پذیری همدم است. این طبیعی است، زیرا افزایش فشار باعث افزایش دما می شود (به جز وقتی $\beta = 0$) و انبساط حاصل از این افزایش دما تا حدی تراکم ناشی از فشار را جبران می کند. بنابراین برای یک افزایش فشار مفروض dP ، تغییر حجم dv در یک تراکم بی دررو کمتر است تا در یک تراکم همدم، و بنابراین تراکم پذیری کوچکتر است.

وقتی یک موج صوتی از ماده ای عبور می کند، تراکمها و انبساطها به عوض همدمها بی دررواند. سرعت یک موج تراکمی، همان طور که بعداً نشان داده خواهد شد، با ریشه دوم معکوس حاصل ضرب چگالی و تراکم پذیری برابر است، و باید به جای تراکم پذیری همدم تراکم پذیری بی دررو را به کار برد. برعکس، تراکم پذیری بی دررو را می توان از اندازه گیری

سرعت یک موج تراکمی تعیین کرد و چنین اندازه‌گیری‌هایی دقیقترین روش تعیین نسبت c_P/c_V را فراهم می‌آورند.

$$\rho = \frac{4}{2/64 \times 10^{-2}} = 162 \text{ kg m}^{-3} \text{ و } \gamma = \frac{14760}{9950} = 1/48, \text{ برای مثال He}^4 \text{ داریم}$$

بنابراین سرعت صوت عبارت است از

$$v = \left[\frac{1.48}{162(9.43 \times 10)^{-8}} \right]^{1/2} = 3.11 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

این مقدار تقریباً "۱۰٪ کمتر از نتیجه برون‌یابی داده‌های سرعت صوت در فشار ۲۰ atm زیر ۴/۵ K است.

۶-۶ خواص یک ماده خالص

روابط عمومی به دست آمده در بخشهای پیشین را می‌توان برای محاسبه آنترنروپی و آنتالپی یک ماده خالص از ویژگیهای مستقیماً قابل اندازه‌گیری آن، یعنی، داده‌های P - v - T و گرمای ویژه در فشار ثابت c_P ، به‌کاربرد. چون دما و فشار کمیت‌هایی هستند که از نظر تجربی آسانتر قابل کنترل‌اند، معمولاً به‌عنوان متغیر انتخاب می‌شوند. از دومین معادله $T ds$ ، معادله (۶-۳۱)، داریم

$$ds = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

و از معادله (۶-۲۲)،

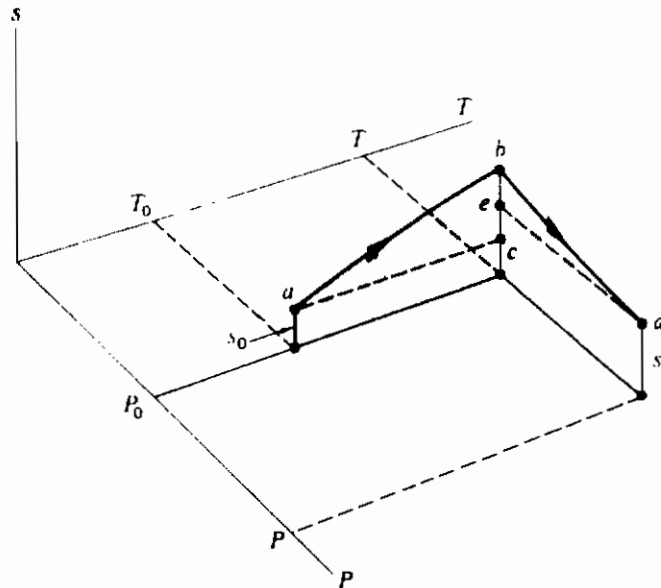
$$dh = c_P dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

فرض کنید s_0 و h_0 آنترنروپی و آنتالپی در یک حالت مرجع دلخواه P_0 ، v_0 و T_0 باشند. پس

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_P}{T} dT - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + s_0 \quad (۶-۳۸)$$

و

$$h = \int_{T_0}^T c_P dT + \int_{P_0}^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + h_0 \quad (۶-۳۹)$$



شکل ۶-۲ مسیرهای انتگرال‌گیری به‌کار رفته در تعیین آنتروپی

چون s و h ویژگی‌های یک سیستم اند، اختلاف بین مقادیرشان در هر دو حالت تعادل بستگی به فقط حالتها دارد و به فرایندی که سیستم را از حالت اول به دوم می‌برد بستگی ندارد. بنابراین فرض کنید اولین انتگرال در هر یک از معادلات پیشین را در فشار ثابت P_0 ، و دومین انتگرال را در دمای ثابت T تعیین کنیم. مسیرهای انتگرال‌گیری در شکل ۶-۲ نمایانده شده‌اند. ارتفاع نقطه a در بالای صفحه $P-T$ معرف آنتروپی s_0 در فشار مرجع P_0 و دمای مرجع T_0 است. منحنی ab اولین مسیر انتگرال‌گیری، در فشار ثابت P_0 است، اولین انتگرال در معادله (۶-۳۸) با طول پاره‌خط bc نمایانده می‌شود. منحنی bd دومین مسیر انتگرال‌گیری، در دمای ثابت T است، و دومین انتگرال با طول پاره‌خط be نمایش داده می‌شود. ارتفاع نقطه d در بالای صفحه $P-T$ معرف آنتروپی s در فشار P و دمای T است. تغییر در آنتروپی سیستم در حالی که از حالت a به حالت d برده می‌شود درست برابر اختلاف ارتفاعهای نقاط a و d در بالای صفحه $P-T$ است. در عمل، اغلب مسیرهای دیگری برای انتگرال‌گیری به‌کار می‌روند زیرا بررسی داده‌های تجربی را آسان می‌کنند.

برای تعیین اولین انتگرال، باید گرمای ویژه در فشار مرجع P_0 ، یا c_{P_0} را به‌کار برد. البته، باید آنرا به صورت تابعی از دما بیان کرد. ضریب dP در دومین انتگرال را باید به صورت تابعی از P ، در دمای ثابت T ، بیان کرد. داده‌های تجربی در مورد c_P اغلب فقط در فشار P متفاوت با فشار مرجع P_0 قابل حصول است. پس معادله (۶-۲۶) را می‌توان

برای محاسبه c_{P_0} از c_P و داده‌های $P-v-T$ به‌کاربرد. با انتگرال‌گیری معادله (۶-۲۶) در دمای ثابت T ، داریم

$$c_{P_0} = c_P + T \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (۶-۴۰)$$

بنابراین آنتروپی و آنتالپی یک سیستم را می‌توان با اطلاع از معادله حالت و گرمای ویژه آن به صورت تابعی از دما، که هر دوی آنها را می‌توان به طور تجربی اندازه‌گیری کرد، تعیین نمود.

۶-۲ خواص یک گاز کامل

انتگرال‌های معادلات (۶-۳۸)، (۶-۳۹) و (۶-۴۰) برای یک گاز کامل به آسانی به دست می‌آیند. داریم

$$v = RT/P, \quad (\partial v / \partial T)_P = R/P, \quad (\partial^2 v / \partial T^2)_P = 0$$

بنابراین، از معادله (۶-۴۰)، مقدار c_P در تمام فشارها یکسان است و c_P تابعی از فقط دما است. پس آنتروپی و آنتالپی عبارتند از

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_P}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} + s_0 \quad (۶-۴۱)$$

$$h = \int_{T_0}^T c_P dT + h_0 \quad (۶-۴۲)$$

در یک گستره دمایی که در آن c_P را می‌توان ثابت در نظر گرفت، این کمیتها به صورت ساده‌تر زیر در می‌آیند:

$$s = c_P \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + s_0 \quad (۶-۴۳)$$

$$h = c_P(T - T_0) + h_0 \quad (۶-۴۴)$$

کمیت‌های s_0 و h_0 مقادیر دلخواهی هستند که ممکن است به s و h در حالت مرجع T_0 ، P_0 نسبت داده شوند.

اکنون آنتروپی را می‌توان از معادله حالت، یا توسط انتگرال‌گیری اولین و سومین معادلات $T ds$ به صورت تابعی از دما و حجم، یا فشار و حجم به دست آورد. نتایج را فقط برای گستره‌ای از متغیرها که در آن گرماهای ویژه را می‌توان ثابت در نظر گرفت ارائه می‌دهیم:

$$s = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0 \quad (۴۵-۶)$$

$$s = c_v \ln \frac{P}{P_0} + c_p \ln \frac{v}{v_0} + s_0 \quad (۴۶-۶)$$

انرژی داخلی u ، به صورت تابعی از T و P ، عبارت است از

$$\begin{aligned} u &= h - Pv \\ &= \int_{T_0}^T c_p dT + h_0 - RT \end{aligned}$$

چون برای یک گاز کامل، $c_p = c_v + R$ ، انرژی داخلی را می‌توان به صورت

$$u = \int_{T_0}^T c_v dT + u_0 \quad (۴۷-۶)$$

نوشت که u_0 انرژی داخلی در حالت مرجع است. این معادله را می‌توانستیم از انتگرال‌گیری مستقیم معادله (۶-۱۰) راحتتر به دست آوریم. روش بالا برای نشان دادن این‌که چگونه u را می‌توان از h و معادله حالت به دست آورد، به کار برده شد. چون برای یک گاز کامل، c_p ، c_v ، c_p ، تابعی از فقط دما است، انرژی داخلی تابعی از فقط دما است. اگر c_v را بتوان ثابت در نظر گرفت،

$$u = c_v(T - T_0) + u_0 \quad (۴۸-۶)$$

برای یافتن معادله یک فرایند بی‌در روی برگشت پذیر، می‌توانیم در هر کدام از عبارتهای آنتروپی قرار دهیم $s = \text{constant}$. بنابراین از معادله (۶-۴۶)،

$$c_v \ln P + c_p \ln v = \text{مقدار ثابت}$$

$$\ln P^{c_v} + \ln v^{c_p} = \text{مقدار ثابت}$$

$$Pv^{c_p/c_v} = \text{مقدار ثابت}$$

که نتایج آشنایی هستند .

گرمای جذب شده در یک فرایند برگشت پذیر را می توان از هریک از معادلات $T ds$ ، با قراردادن $T ds = d'q$ ، پیدا کرد . بنابراین در یک فرایند همدمای برگشت پذیر ، از اولین معادله $T ds$ ، داریم

$$d'q_T = P dv_T$$

۶-۸ ویژگیهای یک گاز وان دروالز

اکنون همان محاسبات بخش پیش را برای یک گاز وان دروالز انجام می دهیم . این محاسبات نشان می دهند که چگونه می توان ویژگیهای یک گاز حقیقی را ، اگر معادله حالت و گرمای ویژه آن معلوم باشند ، پیدا کرد . یک گاز وان دروالز به دلیل داشتن معادله حالت نسبتاً ساده اش ، به صورت

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

انتخاب شده است . اگر به جای T و P ، T و v را به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب کنیم ، عبارتهای ویژگیهای گاز وان دروالز ساده تر می شوند . از اولین معادله $T ds$ داریم

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

از معادله (۶-۱۶) ،

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad (۶-۴۹)$$

زیرا P تابعی خطی از T است . یعنی ، c_v تابعی از فقط دما است و دردمای ثابت با حجم تغییر نمی کند .

از معادله حالت نتیجه می شود

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}$$

پس اگر s_0 آنتروپی در حالت مرجع P_0 ، v_0 و T_0 باشد، داریم

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT + R \ln \left(\frac{v - b}{v_0 - b} \right) + s_0$$

و اگر c_v را بتوان ثابت در نظر گرفت،

$$s = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \left(\frac{v - b}{v_0 - b} \right) + s_0 \quad (۵۰ - ۶)$$

انرژی داخلی از معادله (۶ - ۱۰)، یعنی

$$\begin{aligned} du &= c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \\ &= c_v dT + \frac{a}{v^2} dv. \end{aligned}$$

به دست می‌آید. اگر u_0 انرژی در حالت مرجع باشد، خواهیم یافت

$$u = \int_{T_0}^T c_v dT - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) + u_0$$

و اگر c_v ثابت باشد،

$$u = c_v(T - T_0) - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) + u_0 \quad (۵۱ - ۶)$$

بنابراین انرژی داخلی یک گاز وان دروالز، هم بستگی به حجم و هم بستگی به دمای آن دارد. توجه داشته باشید که فقط ثابت وان دروالز a در معادله انرژی ظاهر می‌شود. دلیل آن این است که این ثابت سنجشی از نیروی جاذبه بین مولکولها، یا از انرژی پتانسیل متقابل آنها است، که با تغییر نمودن حجم ویژه و افزایش یا کاهش فاصله بین مولکولی تغییر می‌کند. ثابت b متناسب با حجم اشغالی توسط خود مولکولها است و تاثیری در انرژی داخلی ندارد. با این همه، در عبارت آنتروپی وارد می‌شود زیرا آنتروپی یک گاز بستگی به حجمی دارد که مولکولهای گاز در آن پراکنده شده‌اند، و این حقیقت که خود مولکولها مقداری از فضا را اشغال می‌کنند حجم قابل دسترس را کمتر از حجم ظرف می‌سازد.

اختلاف بین گرماهای ویژه، از معادله (۶-۱۲)، عبارتند از

$$c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa} = R \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}$$

جمله دوم در مخرج، جمله تصحیحی کوچکی است، بنابراین می‌توانیم در این جمله $(v-b)$ را تقریباً برابر v بگیریم، و فرض کنیم $Pv = RT$ ، پس، تقریباً داریم،

$$c_p - c_v \approx R \left(1 + \frac{2aP}{R^2 T^2} \right) \quad (۶-۵۲)$$

ثابت a برای دی‌اکسید کربن $366 \times 10^3 \text{ J m}^3 \text{ kilomole}^{-2}$ است، و در فشار $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$ و دمای 300 K ، داریم

$$\frac{2aP}{R^2 T^2} \approx 10^{-2}$$

به طوری که با خطای یک درصد $c_p - c_v = R$ است.

رابطه بین T و v ، در یک فرایند بی‌درروی برگشت پذیر، با قراردادن، مقسودار ثابت s ، به دست می‌آید. اگر فرض کنیم، مقدار ثابت c_v ، آنگاه از معادله (۶-۵۰) خواهیم داشت

$$c_v \ln T + R \ln (v - b) = \text{مقدار ثابت}$$

یا

$$T(v - b)^{R/c_v} = \text{مقدار ثابت} \quad (۶-۵۳)$$

گرمای جذب شده در یک فرایند همدمای برگشت پذیر، از اولین معادله $T ds$ ، عبارت است از

$$d'q_T = RT \frac{dv}{v - b}$$

چون تغییر انرژی داخلی،

$$du_T = a \frac{dv}{v^2}$$

است؛ کار $d'w$ ، از قانون اول، عبارت است از

$$d'w_T = d'q_T - du_T = \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = P dv$$

و در یک فرایند متناهی،

$$w_T = RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) \quad (۵۴-۶)$$

۶-۹ ویژگیهای یک مایع یا جامد تحت فشار هیدروستاتیکی

عبارتهای مربوط به ویژگیهای یک مایع یا جامد تحت فشار هیدروستاتیکی را می‌توان با وارد کردن β ، κ و c_P در معادلات عمومی به صورت تابعی از T ، P و v یا P و v به دست آورد. با این همه، فقط مورد خاصی را که در آن β و κ را بتوان ثابت در نظر گرفت، بررسی می‌کنیم. داریم

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP = \beta v dT - \kappa v dP$$

بنابراین

$$v = v_0 + \int_{T_0}^T \beta v dT - \int_{P_0}^P \kappa v dP$$

که v_0 حجم ویژه در دمای T_0 و فشار P_0 است. اولین انتگرال در فشار P_0 و انتگرال دوم در دمای T محاسبه می‌شود. به علت کوچک بودن مقادیر β و κ برای مایعات و جامدات، حتی برای تغییرات بزرگ در T و P ، حجم ویژه v فقط خیلی جزئی تغییر می‌کند. بنابراین اگر v را در انتگرالها ثابت و برابر v_0 فرض کنیم فقط خطای کوچکی ایجاد خواهد شد. پس اگر β و κ نیز ثابت باشند، معادله حالت تقریبی زیر را داریم

$$v = v_0 [1 + \beta(T - T_0) - \kappa(P - P_0)] \quad (۵۵-۶)$$

آنتروپی به صورت تابعی از T و P را می توان از دومین معادله $T ds$ به دست آورد:

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_P}{T} dT - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + s_0 \quad (56-6)$$

با دنبال کردن روشی که در بخش ۶-۶ و در شکل ۶-۲ تشریح کردیم، اولین انتگرال را در فشار P_0 (به طوری که $c_P = c_{P_0}$) و دومی را در دمای T محاسبه می کنیم. اگر c_P در فشار P اندازه گیری شده باشد، از معادله (۶-۴۰) داریم

$$c_{P_0} = c_P + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P dP$$

از معادله حالت تقریبی داده شده با معادله (۶-۵۵) خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \beta v_0, \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P = 0$$

از این رو، با تقریبی که بتوان β را ثابت گرفت، می توانیم فرض کنیم c_{P_0} برابر با مقدار c_P آن در فشار جو است، و می توان آن را از علامت انتگرال در معادله (۶-۵۶) بیرون برد. با نشان دادن βv_0 به جای $(\partial v / \partial T)_P$ در معادله (۶-۵۶)، که می توان آنرا نیز به بیرون از علامت انتگرال برد، برای عبارت تقریبی آنتروپی داریم:

$$s = c_P \ln \frac{T}{T_0} - \beta v_0 (P - P_0) + s_0 \quad (57-6)$$

آنتالپی را می توان از معادله (۶-۳۹)، با نشان دادن βv_0 به جای $(\partial v / \partial T)_P$ ، محاسبه کرد. اختلاف $c_P - c_v$ عبارت است از

$$c_P - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}$$

برای مس در 1000 K ،

$$\beta \simeq 6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad v \simeq 7.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$$

$$\kappa \simeq 10 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1},$$

و بنابراین

$$c_{p'} - c_{v'} \approx 4300 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

که برابر $0.52 R$ است و در توافق خوبی با منحنیهای $c_{v'}$ و $c_{p'}$ در شکل (۳-۱۰) است. در دماهای پایینتر، β و T هر دو کوچکتراند، در زیر حدود 350 K و $c_{v'}$ عملاً صفراند.

۶-۱۰ آزمایشهای ژول و ژول - تامسون

آزمایشهای گی لوساک و ژول و ژول و تامسون، در بخش ۴-۵ تشریح شدند، و در آنجا، براساس فقط قانون اول، معادلات زیر را به دست آوردیم

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T$$

اکنون نشان داده‌ایم که می‌توان از ترکیب قوانین اول و دوم کمیت‌های $(\partial u / \partial v)_T$ و $(\partial h / \partial P)_T$ را از معادله‌ی حالت یک سیستم از طریق معادلات (۶-۱۹) و (۶-۲۱) به دست آورد:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v$$

برای یک گاز وان دروالز،

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = \frac{RTv^3b - 2av(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}$$

از این رو در انبساط ژول یک گاز وان دروالز داریم

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \frac{a}{c_v v^2}$$

و در یک تغییر حجم متناهی (برای سادگی شاخص پائین n را حذف می‌کنیم) داریم

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) \quad (58-6)$$

بنابراین برای یک تغییر حجم ویژه مفروض، تغییر دمای مورد انتظار متناسب با ثابت وان دروالز a است، که سنجشی از نیروی جاذبه بین مولکولهاست. برای یک گاز کامل، $a = 0$ و تغییر دما صفر است. چون v_2 لزوماً بزرگتر از v_1 است، T_2 برای همه گازهای حقیقی کمتر از T_1 است.

در انبساط ژول - تامسون یک گاز وان دروالز

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_n = - \frac{1}{c_p} \frac{RTv^3b - 2av(v-b)^2}{RTv^3 - 2a(v-b)^2} \quad (59-6)$$

منحنی وارونی در شکل ۴-۴ (ب) مکان هندسی نقاطی است که در آنها $(\partial T / \partial P)_n = 0$ ، دما در چنین نقطه‌ای دمای وارونی، T_i ، است. بنابراین، با قراردادن $(\partial T / \partial P)_n = 0$ در معادله (۵۹-۶)، معادله منحنی وارونی یک گاز وان دروالز را به صورت زیر به دست می‌آوریم،

$$T_i = \frac{2a(v-b)^2}{Rv^2b} \quad (60-6)$$

رابطه بین T_i و فشار متناظر P_i از حذف v بین این معادله و معادله حالت به دست می‌آید. منحنی حاصل دارای همان شکل کلی مشاهده شده در مورد گازهای حقیقی است، هر چند که توافق عددی نزدیک نیست.

وقتی بخواهیم اثر ژول - تامسون را در میعان گازها به کار ببریم، باید ابتدا آنها را تا زیر دمای وارونی پیشینه سرد کنیم، که این حالت وقتی رخ می‌دهد که فشار کوچک و حجم ویژه بزرگ است. پس می‌توانیم $(v-b)$ ، در معادله (۶۰-۶)، را تقریباً با v برابر بگیریم، و برای یک گاز وان دروالز داشته باشیم:

$$T_i(\max) = \frac{2a}{Rb} \quad (61-6)$$

مرجع به جدول ۱-۲ نشان خواهد داد که مقادیر b (که سنجشی از اندازه مولکولی

است) تقریباً برای همه گازها یکسان اند، به طوری که مقدار بیشینه T_i برای یک گاز وان دروالز تقریباً متناسب با a است. در جدول ۱-۶ مقادیر $2a/Rb$ برای دی اکسید کربن، هیدروژن و هلیوم فهرست شده اند، و برای مقایسه، مقادیر مشاهده شده T_i نیز داده شده اند. توافق فوق العاده خوب است. به منظور سرد کردن هیدروژن در یک انبساط ژول-تامسون باید نخست آن را تا حدود 200 K سرد کرد، که این عمل معمولاً به کمک ازت مایع صورت می گیرد. هلیوم باید تا حدود 40 K سرد شود که می توان به کمک هیدروژن مایع یا انجام کار بی دررو توسط هلیوم به آن رسید.

جدول ۱-۶ مقادیر محاسبه شده و مشاهده شده دمای وارونه بیشینه

گاز	a ($\text{J m}^3 \text{ kilomole}^{-2}$)	b ($\text{m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$)	$2a/Rb$	T_i (max)
CO_2	366×10^3	$0/0429$	2040 K	$\sim 1500\text{ K}$
H_2	$24/8$	$0/0266$	224 K	200 K
He	$3/44$	$0/0224$	35 K	$\sim 40\text{ K}$

۶-۱۱ دمای تجربی و ترمودینامیکی

در بخش ۲-۵، دمای ترمودینامیکی T با معادله

$$T = A\phi(\theta) \quad (6-62)$$

تعریف شد که در آن A یک مقدار دلخواه و $\phi(\theta)$ تابعی از دمای تجربی θ است که توسط یک دماسنج با استفاده از هر ویژگی دماسنجی دلخواه اندازه گیری می شود. با این همه، برای تعیین دمای T یک سیستم نیازی به معلوم بودن شکل تابع $\phi(\theta)$ نیست زیرا از تعریف بالا نتیجه می شود که نسبت دو دمای ترمودینامیکی برابر است با نسبت مقادیر گرمای جذب شده و پس داده شده در یک چرخه کارنو.

اکنون نشان می دهیم که تابع $\phi(\theta)$ را می توان برای هر دماسنج گازی که در نقطه سه گانه تا فشار مشخص P_3 پر شده است تعیین کرد، به طوری که T را می توان بدون نیاز به برون یابی فشار P_3 تا صفر، نظیر شکل ۱-۴، پیدا نمود. فرض می کنیم که معادله حالت

گاز، و معادله انرژی آن، در مقیاس دمای تجربی θ ، که توسط گاز تعریف می‌شود، تعیین شده‌اند، به طوری که P و U به طور تجربی به صورت تابعی از V و θ معلوم‌اند. از معادله (۶-۹)، یعنی

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

شروع می‌کنیم. به دلایلی که T تابعی از فقط θ است، ثابت ماندن T ایجاب می‌کند که θ ثابت بماند و $(\partial\theta/\partial T)_V = d\theta/dT$ باشد. بنابراین می‌توانیم بنویسیم،

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = T\left(\frac{\partial P}{\partial\theta}\right)_V \frac{d\theta}{dT} - P$$

یا

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P/\partial\theta)_V}{P + (\partial U/\partial V)_\theta} d\theta \quad (۶-۶۳)$$

چون طرف چپ این معادله تابعی از فقط T است، طرف راست باید تابعی از فقط θ باشد. اگر ضریب $d\theta$ را با $g(\theta)$ نشان دهیم، داریم

$$g(\theta) \equiv \frac{(\partial P/\partial\theta)_V}{P + (\partial U/\partial V)_\theta}$$

پس،

$$\frac{dT}{T} = g(\theta) d\theta$$

و

$$\ln T = \int g(\theta) d\theta + \ln A'$$

$$T = A' \exp\left[\int g(\theta) d\theta\right] \quad (۶-۶۴)$$

که در آن A' یک مقدار ثابت انتگرال گیری است. مقایسه با معادله (۶-۶۲) نشان می‌دهد که اگر $A = A'$ باشد، $\phi(\theta)$ عبارت است از

$$\phi(\theta) = \exp\left[\int g(\theta) d\theta\right] \quad (۶۵-۶)$$

چون $g(\theta)$ را می‌توان به‌طور تجربی پیدا کرد، دمای ترمودینامیکی T ، متناظر با هر دمای تجربی θ ، را می‌توان از معادله (۶۴-۶) محاسبه کرد.

برای مثال، فرض کنید که گاز از "قانون بویل" پیروی کند که برای آن به‌طور تجربی حاصلضرب PV در دمای ثابت برابر مقدار ثابت به‌دست آمده است. حاصلضرب PV را به عنوان ویژگی دماسنجی \times انتخاب می‌کنیم و دمای تجربی θ را به‌صورت

$$\theta = \theta_3 \frac{PV}{(PV)_3} \quad (۶۶-۶)$$

تعریف می‌کنیم، که در آن $(PV)_3$ مقدار حاصلضرب PV در نقطه سه‌گانه و θ_3 مقدار دلخواهی است که در نقطه سه‌گانه به θ نسبت می‌دهیم، پس

$$P = \frac{(PV)_3}{\theta_3} \frac{\theta}{V}$$

و

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V = \frac{(PV)_3}{\theta_3 V}$$

اگر، به‌علاوه، از آزمایش ژول در می‌یافتیم که انرژی داخلی گاز مستقل از حجم و تابعی از فقط دما است،

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$$

$$g(\theta) = \frac{(PV)_3}{PV\theta_3} = \frac{1}{\theta}$$

پس

$$\int g(\theta) d\theta = \int \frac{d\theta}{\theta} = \ln \theta,$$

$$\phi(\theta) = \exp\left[\int g(\theta) d\theta\right] = \exp(\ln \theta) = \theta$$

، و بالاخره

$$T = A\theta$$

در این مورد، تابع $\phi(\theta)$ یا θ برابر می‌شود و دمای ترمودینامیکی T مستقیماً متناسب با دمای تجربی θ است. ولی گازی که از "قانون بویل" پیروی می‌کند و انرژی داخلی آن تابعی از فقط دما است یک گاز کامل است، و دمای تجربی θ دمای گاز کامل است. این مطلب با نتیجه حاصل قبلی که یک چرخه کارنوی طی شده توسط یک گاز کامل را بررسی کردیم مطابقت دارد. یادآوری می‌کنیم که اگر تنها شرط اعمالی بر روی گاز آن باشد که از قانون بویل پیروی کند، دمای تجربی تعریف شده با معادله (۶-۶۶) مستقیماً متناسب با دمای ترمودینامیکی نیست. اگر علاوه بر آن $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ باشد $g(\theta)$ به $1/\theta$ تقلیل خواهد یافت.

۶-۱۲ سیستمهای چندمتغیری. اصل کار اتئودری

تا به حال، فقط سیستمهایی را بررسی کرده‌ایم که حالت آنها را می‌توان با دو متغیر مستقل نظیر فشار P و دمای T معین کرد. آنگاه حجم V از معادله حالت، و انرژی داخلی U از معادله انرژی تعیین می‌شوند. برای تعمیم، X را معرف متغیر فزونور متناظر با حجم V و Y را متغیر نافزونور وابسته به آن و متناظر با فشار P فرض کنید. در این صورت کار $d'W$ در یک فرایند برگشت پذیر بینهایت کوچک dX است و قانون اول بیان می‌دارد که در یک چنین فرایندی

$$d'Q_T = dU + d'W = dU + Y dX \quad (6-67)$$

اگر U و X را به عنوان متغیرهای مستقل مشخص کننده حالت سیستم انتخاب کنیم، می‌توانیم Y را به صورت تابعی از U و X پیدا کنیم و معادله (۶-۶۷) دیفرانسیل غیرکامل $d'Q_T$ را بر حسب U و X و دیفرانسیلهای آنها بیان می‌کند.

در کتابهای درسی ریاضیات نشان داده می‌شود که هر معادله‌ای که یک دیفرانسیل غیرکامل را بر حسب دو متغیر مستقل و دیفرانسیلهای آنها بیان کند همیشه دارای یک مخرج عامل انتگرال است، و وقتی معادله را به این مخرج تقسیم کنیم، طرف چپ یک دیفرانسیل کامل می‌شود. اما نشان داده‌ایم که $d'Q_T/T$ دیفرانسیل کامل dS است، به طوری که در این مورد مخرج انتگرالی، دمای ترمودینامیکی T است و

$$\frac{d'Q_r}{T} = dS = \frac{1}{T} dU + \frac{Y}{T} dX$$

یا

$$T dS = dU + Y dX \quad (۶۸-۶)$$

حال مورد کلی تر یک سیستم چند متغیری را در نظر بگیرید، که برای مشخص کردن حالت آن، به مقادیر بیشتر از دو متغیر مستقل نیاز است. کافی است یک سیستم سه متغیری (یعنی، سه متغیر مستقل) را بررسی کنیم. مثالی از این نوع یک گاز پارامغناطیسی در یک میدان مغناطیسی \mathcal{H} است، که حالت آن را می توان با حجم V ، گشتاور مغناطیسی M و دمای T آن مشخص کرد. کار $d'W$ که توسط چنین سیستمی در یک فرایند برگشت پذیر انجام می شود عبارت است از

$$d'W = P dV - \mathcal{H} dM \quad (۶۹-۶)$$

فرض کنید X_1 و X_2 دو متغیر فزونور (متناظر با V و $-M$) و Y_1 و Y_2 متغیرهای وابسته نافزونور (متناظر با P و \mathcal{H}) را نشان دهند. پس به طور کلی

$$d'W = Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2$$

و از قانون اول،

$$d'Q_r = dU + d'W = dU + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 \quad (۷۰-۶)$$

اگر U ، X_1 و X_2 را به عنوان متغیرهای مستقل مشخص کننده، حالت سیستم انتخاب کنیم، این معادله دیفرانسیل غیرکامل $d'Q_r$ را بر حسب سه متغیر و دیفرانسیل های آنها بیان می کند. برخلاف معادله متناظر (۶۷-۶) برای یک سیستم دو متغیری، معادله ای نظیر (۷۰-۶)، که یک دیفرانسیل غیرکامل را بر حسب دیفرانسیل های سه (یا بیشتر) متغیر مستقل بیان می کند، لزوماً دارای یک مخرج انتگرالی نیست، هرچند که ممکن است یکی داشته باشد، و در واقع اگر متغیرها معرف یک سیستم ترمودینامیکی باشند حتماً دارای یک مخرج انتگرالی است.

برای نشان دادن صحت این موضوع، به بیانی در بخش ۲-۵ بر می گردیم که وقتی سیستمی با هر ماهیتی یک چرخه کارنورال طی می کند، نسبت $|Q_2|/|Q_1|$ فقط به دماهای

دومنبع بستگی دارد. از این رو بدون توجه به پیچیدگی یک سیستم، می توانیم دمای ترمودینامیکی را با معادله

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}$$

معین کنیم، و دقیقاً با استدلالی مشابه بخش ۳-۵، تغییر آنتروپی یک سیستم چندمتغیره را می توان به صورت زیر تعریف کرد

$$dS = \frac{d'Q_r}{T}$$

از این رو وقتی معادله (۶-۷۰) به T تقسیم شود، بدون توجه به پیچیدگی یک سیستم، طرف چپ دیفرانسیل کامل dS می شود و دمای ترمودینامیکی T یک مخرج انتگرالی برای $d'Q_r$ است. بنابراین معادله (۶-۷۰) را می توان به صورت

$$\frac{d'Q_r}{T} = dS = \frac{1}{T} [dU + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2]$$

یا

$$T dS = dU + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 \quad (۶-۷۱)$$

نوشت.

چون آنتروپی S یک ویژگی سیستم است، می توان آنرا تابعی از سه متغیر مشخص کننده حالت یک سیستم سه متغیری در نظر گرفت. بنابراین اگر X_1 ، X_2 و دمای ترمودینامیکی T را به عنوان سه متغیر مستقل در نظر بگیریم، معادله آنتروپی یک سیستم عبارت است از

$$S = S(T, X_1, X_2)$$

اگر S ثابت باشد، معادله پیشین معادله یک سطح در یک فضای سه بعدی $T-X_1-X_2$ است. یعنی، تمام فرایندهای هم آنتروپی که توسط سیستم انجام می شوند، و برای آنها S یک مقدار ثابت، مثلاً S_1 ، را دارا می شود، در یک نمودار $T-X_1-X_2$ بر روی یک سطح واقع می شوند. این سطوح هم آنتروپی تعمیمهای منحنیهای هم آنتروپی برای یک سیستم دو متغیره اند. به گونه مشابه، تمام فرایندهای همدمای در یک دمای مفروض بر روی یک سطح

واقع می‌شوند که، در یک نمودار $T-X_1-X_2$ ، صفحه‌ای عمود بر محور دما است. به‌طور کلی برای سیستمی که با m متغیر مستقل توصیف می‌شود، که $m > 3$ ، فرایندهای هم‌دما و هم‌آنترروپی بر روی ابر سطحهای $(1 - m)$ بعدی، در یک ابر فضای m بعدی قرار می‌گیرند. جالب است که در یک نمودار $T-X_1-X_2$ ، نمایش هندسی چرخه‌های کارنوی ممکن را که می‌توانند توسط یک سیستم سه متغیری طی شوند در نظر بگیریم. شکل ۳-۶ قسمت‌هایی از دوسطح هم‌دما در T_1 و T_2 ، و دوسطح هم‌آنترروپی در آنترروپیهای S_1 و S_2 را نشان می‌دهد که $S_2 > S_1$.

فرض کنید یک چرخه کارنو را از نقطه‌ای که در آن $T = T_2$ و $S = S_1$ است شروع کنیم. بنابراین هر منحنی در صفحه $T = T_2$ ، از تقاطع این صفحه با سطح $S = S_1$ تا تقاطع آن با سطح $S = S_2$ ، یک فرایند هم‌دما در دمای T_2 است که در آن آنترروپی از S_1 به S_2 افزایش می‌یابد. فرایندی می‌توانست از هریک از نقاط a_1 ، a_2 ، a_3 ، و غیره شروع شود و در هر یک از نقاط b_1 ، b_2 ، b_3 ، و غیره خاتمه یابد. حتی فرایندی نظیر $a_1-a_3-b_1-b_3$ در این شرایط صدق می‌کند. (هر فرایند نمایانده شده با خط تقاطع یک سطح هم‌دما و یک سطح هم‌آنترروپی نظیر فرایندهای a_1-a_3 و b_1-b_3 ، ویژگی قابل توجهی دارد که هم‌دما و هم‌آنترروپی است.) بنابراین برعکس یک سیستم دو متغیری، که برای آن فقط یک فرایند هم‌دما بین آنترروپیهای S_1 و S_2 در یک دمای مفروض، امکان‌پذیر است، در یک سیستم سه متغیری (یا در یک سیستم چند متغیری) به تعداد بینهایت از چنین فرایندهایی وجود دارد.

گام بعدی در چرخه می‌تواند شامل هر منحنی بر روی سطح هم‌آنترروپی $S = S_2$ ، از هر نقطه نظیر b_1 ، b_2 ، b_3 ، و غیره، تا هر نقطه نظیر c_1 ، c_2 ، c_3 ، و غیره باشد. چرخه توسط هر فرایندی در صفحه $T = T_1$ به سطح $S = S_1$ ، و یک فرایند نهایی در این سطح به نقطه شروع کامل می‌شود.

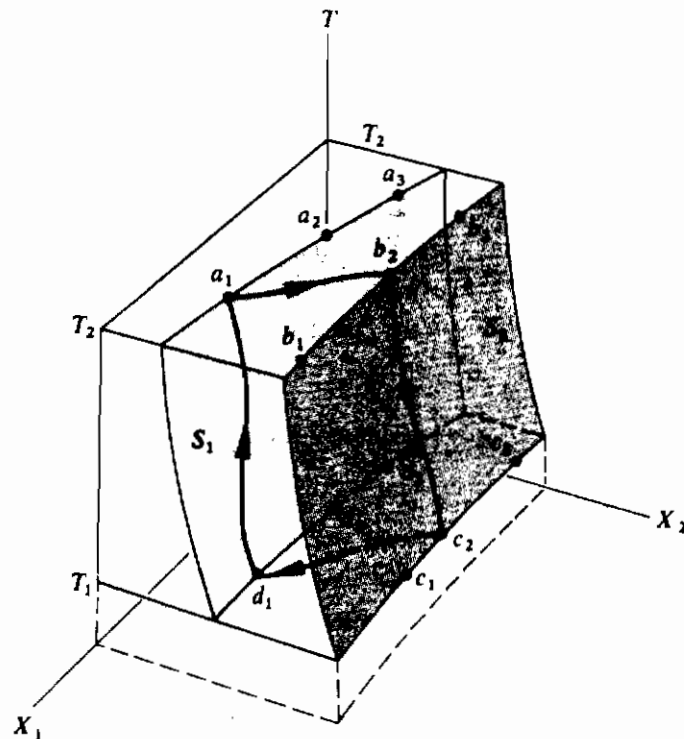
توجه داشته باشید که جریان گرمای Q در همه فرایندهای هم‌دما برگشت‌پذیر، در یک دمای مفروض، بین سطوح هم‌آنترروپی S_1 و S_2 یکسان است، زیرا در یک چنین فرایندی

$$Q = T(S_2 - S_1)$$

وقتی هریک از فرایندهای چرخه‌ای توصیف شده در بالا در صفحه $T-S$ نمایانده شود، درست همان شکل نظیر یک سیستم دو متغیری را دارد، یعنی، همان‌طور که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، یک مستطیل با پهلوهایی به موازات محورهای T و S .

قبلاً نشان دادیم که تنها حالت‌هایی از یک سیستم دو متغیری که می‌توان از یک حالت معلوم توسط یک فرایند بی‌دررو به آنها رسید حالت‌هایی هستند که برای آنها آنترروپی برابر یا بزرگتر از آنترروپی اولیه است. پس همه حالت‌هایی که به‌طور بی‌دررو دسترسی پذیراند

یا بر روی منحنی هم‌انتروپی که از حالت مفروض می‌گذرد، و یا در یک طرف آن منحنی واقع می‌شوند. همین مطلب برای یک سیستم سه‌متغیری برقرار است، به‌جز آن‌که حالات دسترسی‌پذیر یا بر روی سطح هم‌انتروپی که از حالت مفروض می‌گذرد، و یا در یک طرف آن سطح، یعنی، طرفی که در آن انتروپی بزرگتر است، واقع می‌شوند. حالت‌هایی که برای آنها انتروپی کمتر از انتروپی در حالت اولیه است در طرف دیگر سطح واقع می‌شوند و از یک حالت مفروض به‌طور بی‌دررو غیرقابل دسترسی‌اند.



شکل ۳-۶ هر فرایندی نظیر $a_1 - b_1 - c_1 - a_2 - b_2 - c_2$ یک چرخه کارنو برای یک سیستم سه‌متغیری است.

کاراتئودری* خاصیت غیرقابل دسترسی بودن به‌طور بی‌دررو را به‌عنوان نقطه‌شروع فرمولبندی قانون دوم اختیار کرد. اصل کاراتئودری بیان می‌دارد که در نزدیکی‌های حالت تعادل یک سیستم ترمودینامیکی، حالت‌هایی وجود دارند که نمی‌توان با یک فرایند بی‌دررو از این حالت به آنها رسید. آنگاه کاراتئودری توانست، با یک بحث ریاضی طولانی، نشان دهد که اگر چنین باشد، عبارتی مثل معادله (۶-۷)، در سه (یا بیشتر) متغیر مستقل، لزوماً دارای یک مخرج انتگرالی است. دنبالگیری ریاضیات آن آسان نیست و بیشتر از این

* Constantin Carathéodory، ریاضیدان یونانی (۱۲۵۲/۱۸۷۳-۱۳۲۹/۱۹۵۰)

مطلب را ادامه نمی‌دهیم .

با شروع از اصل کارانتودری ، می‌توانیم وجود دمای ترمودینامیکی و تابع آنتروپی را استنتاج کنیم . با وارونه‌کردن بحث ، و با شروع از بیان مربوط به مقادیر گرمای جذب و پس داده شده در یک چرخه کارنو ، همراه با اصل افزایش آنتروپی ، نشان داده‌ایم که اصل کارانتودری یک پی‌آمد لازم است .

مسائل

۱-۶ $(\partial u / \partial P)_T$ را در شکل استاندارد با (الف) روشی که برای به دست آوردن معادله (۹-۶) به کار رفت و (ب) روش ابداعی بریجمن بیان کنید . $(\partial u / \partial P)_T$ را برای یک گاز کامل پیدا کنید .

۲-۶ اختلاف $c_p - c_v$ را برای جیوه در دمای 0°C و فشار 1 atm با یافتن β و κ از شکل ۱۷-۲ پیدا کنید . چگالی جیوه $13.6 \times 10^3\text{ kg m}^{-3}$ و وزن اتمی آن $200/6$ است . (ب) نسبت $(c_p - c_v)/3R$ را تعیین کنید .

۳-۶ معادله حالت گاز معینی $(P + b)v = RT$ است . (الف) $c_p - c_v$ را پیدا کنید . (ب) تغییر آنتروپی در یک فرایند همدم را بیابید . (ج) نشان دهید که c_v مستقل از v است .
۴-۶ معادله انرژی ماده‌ای به صورت $u = aT^2v$ داده شده است ، که در آن a مقداری ثابت است . (الف) چه اطلاعاتی می‌توان در باره آنتروپی ماده استنتاج کرد؟ (ب) چه محدودیتهایی برای معادله حالت ماده وجود دارد؟ (ج) اندازه‌گیریهای دیگری که باید برای تعیین آنتروپی و معادله حالت انجام داد کدام‌اند؟

۵-۶ معادله حالت ماده‌ای به صورت $(P + b)v = RT$ داده شده است . چه اطلاعاتی می‌توان در باره آنتروپی ، انرژی داخلی و آنتالپی ماده استنتاج کرد؟ برای تعیین تمام ویژگیهای ماده چه اندازه‌گیری یا اندازه‌گیریهای تجربی دیگری باید انجام داد؟

۶-۶ ماده‌ای دارای خاصیت $(\partial u / \partial v)_T = 0$ و $(\partial h / \partial P)_T = 0$ است . (الف) نشان دهید که باید معادله حالت به صورت $T = APv$ باشد که در آن A مقداری است ثابت . (ب) چه اطلاعات اضافی دیگری برای مشخص کردن آنتروپی ماده لازم است؟

۷-۶ شکل استاندارد $(\partial h / \partial v)_T$ را (الف) با روشی که برای یافتن معادله (۲۱-۶) به کار رفت و (ب) با روش ابداعی بریجمن بیابید . (ج) مقدار $(\partial h / \partial v)_T$ را برای یک

گاز کامل پیدا کنید .

$$8-6 \quad T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_h = \frac{c_p}{1 - \beta T} \quad \text{که نشان دهید که}$$

$$9-6 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = - \frac{v}{c_p} \quad \text{که نشان دهید که}$$

۱۰-۶ (الف) معادله (۲۱-۶) ، (ب) معادله (۲۷-۶) ، (ج) معادله (۲۸-۶) و (ه) معادله (۲۹-۶) را به دست آورید .

۱۱-۶ معادله (۲۷-۶) را از روش بریجمن به دست آورید .

۱۲-۶ معادله (۱۲-۶) و رابطه $c_p - c_v$ را از معادلات $T ds$ به دست آورید .

۱۳-۶ نشان دهید که اختلاف بین تراکم پذیریهای همدمای بی درو عبارت است از

$$\kappa - \kappa_s = \frac{T\beta^2 v}{c_p}$$

۱۴-۶ نشان دهید که $(\partial h / \partial v)_s = \gamma / \kappa$

۱۵-۵ اگر $h(P, T)$ و $s(P, T)$ معلوم باشند آیا می توان معادله حالت و c_p ی یک ماده را به صورت تابعی از T تعیین کرد؟ در غیر این صورت ، به چه اطلاعات اضافی نیاز است؟

۱۶-۶ هیل و لوناژما اظهار می دارند که تمام ویژگیهای ترمودینامیکی هلیوم مایع درگستره ۳ تا ۲۰ K و تا فشار ۲۰۰ atm را می توان از اندازه گیریهای c_v ، $(\partial P / \partial T)_v$ و P به صورت تابعی از T برای چگالیهای مختلف هلیوم محاسبه کرد . (الف) با به دست آوردن عباراتی برای s ، h بر حسب مقادیری که به صورت تجربی تعیین شده اند نشان دهید که این گفته صحیح است . برای توصیف کامل تمام ویژگیهای He^4 در گستره های دما و فشار یاد شده چه اندازه گیریهایی مطلقاً ضروری نیستند . توضیح دهید .

۱۷-۶ داده های شکل های ۱-۶ (ب) را برای محاسبه تغییر آنتروپی 10^{-3} کیلومول He^4 ، وقتی دما و چگالی تقلیل یافته آن از ۶ K و $2/2$ به ۱۲ K و $2/6$ تغییر می کند ، به کار برید .

۱۸-۶ (الف) معادلات (۴۵-۶) و (۴۶-۶) را به دست آورید . (ب) عباراتی برای $h(T, v)$ و $h(P, v)$ از یک گاز کامل را به دست آورید .

۱۹-۶ فرض کنید c_p برای یک گاز کامل با رابطه $c_p = a + bT$ داده می شود ، که a و b ثابت اند . (الف) برای این گاز c_v چه عبارتی دارد؟ (ب) عبارت c_p را در معادلات

(۶-۴۱) و (۶-۴۲) به کار برید تا عباراتی برای آنتروپی و آنتالپی ویژه یک گاز کامل را بر حسب این مقادیر در یک حالت مرجع به دست آورید. (ج) عبارتی را برای انرژی داخلی یک گاز کامل به دست آورید.

۶-۲۵ یک کیلومول از گاز کاملی یک فرایند خفانشی را از فشار ۴ atm تا ۱ atm طی می‌کند. دمای اولیه گاز 50°C است. (الف) چه مقدار کار می‌توانست توسط گاز کامل در طی یک فرایند برگشت پذیر تا حالت نهایی مشابه در دمای ثابت انجام گیرد؟ (ب) آنتروپی جهان در نتیجه یک فرایند خفانشی چقدر افزایش می‌یابد؟

۶-۲۱ نشان دهید که آنتالپی ویژه یک گاز وان دروالز با رابطه، مقدار ثابت $c_v T - 2a/v - RTv/(v - b) +$ داده می‌شود.

۶-۲۲ فشار بر روی یک قطعه مس در دمای 0°C را به طور هم‌دما و برگشت پذیر از ۱ atm تا ۱۰۰۰ atm افزایش می‌دهیم. فرض کنید که β و κ و ρ ثابت و به ترتیب برابر $5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ، $8 \times 10^{-12} \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$ و $8.9 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ می‌باشند. محاسبه کنید (الف) کار انجام شده بر روی مس به ازای یک کیلوگرم را و (ب) گرمای خارج شده را (ج) این حقیقت که گرمای خارج شده بزرگتر از کار انجام شده است را چگونه توجیه می‌کنید؟ (د) اگر تراکم به عوض هم‌دما بی‌دررو می‌بود، افزایش دمای مس چقدر می‌شد؟ تقریبهای به کار رفته را توضیح دهید.

۶-۲۳ برای جامدی که معادله حالت آن با معادله (۶-۵۵) داده می‌شود و برای آن c_p و c_v مستقل از T هستند، نشان دهید که انرژی داخلی ویژه و آنتالپی ویژه عبارتند از

$$u = c_v(T - T_0) + \left[\left(2\beta T_0 + \frac{v}{v_0} - 1 \right) \frac{1}{2\kappa} - P_0 \right] (v - v_0) + u_0$$

و

$$h = c_p(T - T_0) + v_0(P - P_0) \left[1 - \beta T_0 - \frac{\kappa}{2}(P - P_0) \right] + h_0$$

۶-۲۴ اشکال ۲-۱۶، ۲-۱۷، ۳-۱۰، ۳-۱۱ داده‌هایی در مورد مس و جیوه ارائه می‌دهند. آیا این داده‌ها برای تعیین همه ویژگیهای مس و جیوه بین ۵۰۰ و ۱۰۰۰ K کافی هستند؟ اگر چنین است، عباراتی را برای آنتروپی و آنتالپی به دست آورید. اگر چنین نیست، اطلاعات مورد نیاز را مشخص کنید.

۶-۲۵ جدول زیر حجم یک گرم آب را در چند دما در فشار ۱ atm ارائه می‌دهد:

$V(\text{cm}^3)$	$t(^{\circ}\text{C})$	$V(\text{cm}^3)$	$t(^{\circ}\text{C})$
۱/۰۰۱۷۷	۲۰	۱/۰۰۰۱۳	۰
۱/۰۱۲۰۷	۵۰	۱/۰۰۰۰۳	۲
۱/۰۲۵۷۶	۷۵	۱/۰۰۰۰۰	۴
۱۰۰	۱۰۰	۱/۰۰۰۰۳	۶
		۱/۰۰۰۰۲۷	۱۰

هرچقدر نزدیکتر که می‌توانید تغییر دما را، وقتی فشار بر روی آب داخل یک پرس هیدرولیکی به‌طور برگشت‌پذیر و هم‌دما از فشار 1 atm تا فشار 1000 atm افزایش می‌یابد، تخمین بزنید به‌شرطی که دمای اولیه (الف) 2°C ، (ب) 4°C و (ج) 50°C باشد. هر فرض یا تقریب منطقی که مایلید به‌کار ببرید، ولی آنها را بیان کنید.

۶-۲۶ تراکم‌پذیری هم‌دماي آب $50 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ و $c_p = 4.18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ است. ویژگیهای دیگر آب در مسایل قبل داده شده‌اند. کار انجام شده در حالی که فشار بر روی یک گرم آب در یک پرس هیدرولیکی به‌طور برگشت‌پذیر (الف) به‌طور هم‌دما، (ب) به‌طور بی‌دررو، از 1 atm به 10/000 atm افزایش یابد را حساب کنید. (ج) گرمای ظاهر شده در فرایند هم‌دما را حساب کنید.

۶-۲۷ یک چرخه کارنو را در یک صفحه $11-s$ برای (الف) یک گاز کامل، (ب) یک گاز وان‌دروالز، (ج) یک جامد رسم کنید. تقریبهای منطقی به‌کار ببرید ولی آنها را بیان کنید. (برای عبارات آنتالپی ویژه به مسایل ۶-۲۱ و ۶-۲۳ رجوع کنید.)

۶-۲۸ // و // را برای گازی که معادله حالت آن با (الف) $P(v-b) = RT$ و (ب) با $RT = (P+b)v$ داده می‌شود، و در آنها b مقداری ثابت است، محاسبه کنید.

۶-۲۹ به‌فرض که هلیوم از معادله حالت وان‌دروالز پیروی کند، تغییر دمای یک کیلو مول گاز هلیوم را، وقتی یک انبساط ژول در دمای 20 K تا فشار جو انجام می‌دهد، تعیین کنید. حجم اولیه هلیوم 0.12 m^3 است. (برای داده‌ها به جداول ۱-۲ و ۱-۹ رجوع کنید.)

۶-۳۰ دی‌اکسید کربن در یک فشار اولیه 100 atm و دمای 300 K انبساط آزاد بی‌دررویی را که در آن حجم نهایی ده‌برابر حجم اولیه است طی می‌کند، تغییر دما و افزایش آنتروپی ویژه را، با این فرض که CO_2 (الف) یک گاز کامل، (ب) یک گاز وان‌دروالز است، پیدا کنید (جداول ۱-۲ و ۱-۹ را به‌کار ببرید و هر فرض دیگری که به‌نظر منطقی برسد اختیار کنید.)

۶-۳۱ با شروع از معادله حالت وان‌دروالز، معادلات (۶-۵۹) و (۶-۶۰) را به‌دست

آورید .

۳۲-۶ به فرض که هلیوم یک گاز وان دروالز است ، فشار را طوری محاسبه کنید که دمای وارونه هلیوم ۲۰ K باشد (برای داده‌ها به جدول ۱-۶ رجوع کنید)

۳۳-۶ گاز هلیوم مساله (۲۹-۶) یک فرایند خفانشی طی می‌کند . ضریب ژول - تامسون را در (الف) ۲۰ K و (ب) ۱۵۰ K محاسبه کنید . (ج) برای هر فرایند ، به فرض که " مستقل از P و T است ، تغییر دمای هلیوم را ، اگر فشار نهایی ۱ atm باشد ، محاسبه کنید .

۳۴-۶ دمای وارونه بیشینه هلیوم را محاسبه کنید .

۳۵-۶ نشان دهید که اگر P و θ به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شوند ، رابطه بین دمای ترمودینامیکی T و دمای تجربی θ در مقیاس هر دماسنج گازی عبارت است از

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial v / \partial \theta)_P}{v - (\partial h / \partial P)_\theta} d\theta$$

۳۶-۶ (الف) نشان دهید که بر روی مقیاس دمای تجربی θ هر دماسنج گازی داریم

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P / \partial \theta)_v}{P - \eta c_v} d\theta = \frac{(\partial v / \partial \theta)_P}{v + \mu c_P} d\theta$$

که " و " ، به ترتیب ، ضرایب ژول و ژول - تامسون گاز هستند . (ب) همچنین نشان دهید که

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial P / \partial \theta)_v}{(c_P - c_v)(\partial \theta / \partial v)_P} d\theta$$

۳۷-۶ برای یک ماده پارامغناطیسی ، کار ویژه در یک فرایند برگشت پذیر dm - است . (الف) فرض کنید که حالت ماده با گشتاور مغناطیسی بر واحد جرم m و یک دمای تجربی θ توصیف می‌شود . نشان دهید که

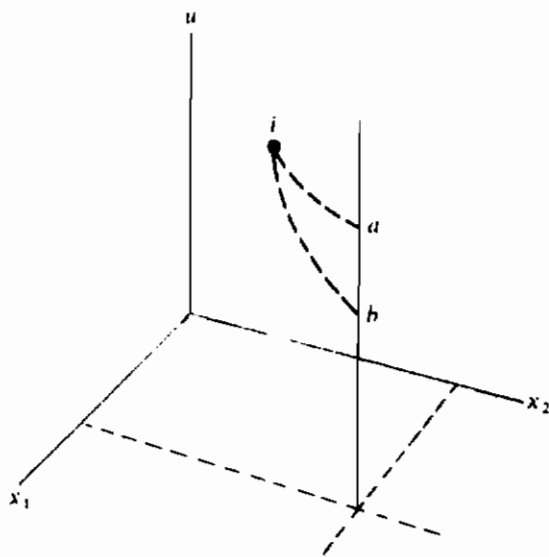
$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial \mathcal{M} / \partial \theta)_m}{\mathcal{M} - (\partial u / \partial m)_\theta} d\theta$$

(ب) از تجربه پیدا است که در گستره‌ای از متغیرها که خیلی وسیع نیست ، نسبت (\mathcal{M}/m) ، در دمای ثابت ، ثابت است . (این مطلب متناظر با خاصیت گازی است " که از قانون بویل " پیروی می‌کند ، یعنی در دمای ثابت PV ثابت است .) نسبت (\mathcal{M}/m) را به عنوان ویژگی ترمودینامیکی X انتخاب و دمای تجربی θ را به طریق معمول تعریف کنید . نشان دهید که

دمای ترمودینامیکی T ، اگر انرژی داخلی u در دمای ثابت مستقل از m باشد، مستقیماً متناسب با فقط θ است.

۳۸-۶ (الف) بر روی یک نمودار $T-V-M$ دوسطح با آنتروپی ثابت را برای گاز کاملی که از قانون کوری تبعیت می‌کند رسم کنید. (ب) با استفاده از دوسطح قسمت (الف) به همراه دوسطح همدمای دوچرخه کارنوی ممکن برای این سیستم رسم کنید. (ج) رابطه بین M و V را برای فرایندهایی که تواماً همدمای و هم‌آنتروپی‌اند به دست آورید. فرایند را در صفحه $V-M$ رسم کنید.

۳۹-۶ بر روی شکل ۴-۶، حالت‌های a و b بر روی یک خط x_1 و x_2 ی ثابت قرار دارند. (الف) با اثبات این که چرخه $i-a-b-i$ بیان کلوین - پلانک از قانون دوم را نقض می‌کند نشان دهید که از حالت اولیه i نمی‌توان با فرایندهای هم‌آنتروپی به هر دو حالت a و b رسید.



شکل ۴-۶



پتانسیلهای ترمودینامیکی

- ۱-۷ تابع هلمهولتز و تابع گیبس
- ۲-۷ پتانسیلهای ترمودینامیکی
- ۳-۷ روابط ماکسول
- ۴-۷ تعادل پایدار و ناپایدار
- ۵-۷ گذارهای فاز
- ۶-۷ معادله کلاوسیوس - کلاپیرن
- ۷-۷ قانون سوم ترمودینامیک

۱-۷ تابع هلمهولتز و تابع گیبس

علاوه بر انرژی داخلی و آنتروپی یک سیستم، می‌توان چندین کمیت مفید دیگر که ترکیب‌هایی از این کمیتها و متغیرهای حالت باشند، تعریف کرد. یکی از این کمیتها، که قبلاً "معرفی شده است، آنتالپی، H ، است که برای یک سیستم PVT به صورت زیر تعریف شده است.

$$H = U + PV \quad (1-7)$$

دو کمیت مهم دیگر، تابع هلمهولتز* F و تابع گیبس G ، وجود دارد که اکنون تعریف می‌شوند.

از قانون اول، وقتی سیستمی فرایندی را، برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر، بین دو حالت تعادل انجام می‌دهد، کار W در فرایند عبارت است از

$$W = (U_1 - U_2) + Q$$

یعنی، قسمتی از کار توسط سیستم، که انرژی داخلی آن به مقدار $(U_1 - U_2)$ کاهش می‌یابد، و قسمتی توسط منابع گرمایی که سیستم با آنها در تماس است و گرمایی به اندازه Q از آنها خارج می‌شود، تامین می‌شود.

اکنون عبارتهایی برای بیشینه کار به دست آمده وقتی که یک سیستم فرایندی را بین دو حالت تعادل طی می‌کند، در مورد خاصی که در آن گرما فقط از یک منبع دردمای T به سیستم جریان می‌یابد و حالت‌های اولیه و نهایی در همین دما قرار دارند، به دست می‌آوریم. از اصل افزایش آنتروپی، مجموع افزایش آنتروپی سیستم، $(S_2 - S_1)$ ، و آنتروپی منبع، مساوی یا بزرگتر از صفر است:

$$(S_2 - S_1) + \Delta S_R \geq 0$$

تغییر آنتروپی منبع عبارت است از

$$S_R = -\frac{Q}{T}$$

* Herman L. F. Helmholtz، فیزیکدان آلمانی (۱۸۲۱/۱۲۰۵-۱۸۹۴/۱۲۷۳)

† Josiah Willard Gibbs، فیزیکدان امریکایی (۱۸۳۹/۱۲۱۸-۱۹۰۳/۱۲۸۲)

بنابراین

$$(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T} \geq 0$$

و

$$T(S_2 - S_1) \geq Q$$

بنابراین از قانون اول،

$$W_T \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) \quad (2-7)$$

یک ویژگی سیستم به نام تابع هلمهولتز F را با معادله،

$$F \equiv U - TS \quad (3-7)$$

تعریف می‌کنیم. پس برای دو حالت تعادل در دمای یکسان T ،

$$(F_1 - F_2) = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2)$$

و از معادله (۲-۷)،

$$W_T \leq (F_1 - F_2) \quad (4-7)$$

یعنی، کاهش در تابع هلمهولتز F یک سیستم حد بالایی برای کار در هر فرایندی بین دو حالت تعادل در دمای یکسان، که در حین آن گرما از تنها یک منبع در این دما به داخل سیستم جریان دارد، برقرار می‌کند. اگر فرایند برگشت پذیر باشد، آنتروپی کل سیستم به علاوه منبع ثابت است، $Q = T(S_2 - S_1)$ ، و

$$W_T = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) = (F_1 - F_2) \quad (5-7)$$

پس در معادله (۴-۷) علامت مساوی برقرار و کار بیشینه است. اگر فرایند برگشت ناپذیر باشد، کار از این بیشینه کمتر است.

کمیت F را گاهی اوقات انرژی آزاد سیستم می‌نامند زیرا کاهش آن با انرژی بیشینه‌ای که می‌تواند در یک فرایند "آزاد شود" و برای کار قابل حصول باشد برابر است. با این همه، چون همین واژه برای ویژگی دیگری که به زودی تعریف می‌کنیم نیز به کار می‌رود، برای

اجتناب از سردرگمی، واژه "تابع هلمهولتز" را به کار خواهیم برد. با این همه، توجه داشته باشید که هرچند کاهش در تابع هلمهولتز یک سیستم با کار بیشینه‌ای که می‌توان تحت شرایط بالا به دست آورد برابر است، انرژی‌ای که به کار تبدیل می‌شود فقط بخشی از آن توسط سیستم فراهم می‌شود، بقیه آن از گرمای دریافت شده از یک منبع گرما تامین می‌شود.

معادله (۲-۷) کاملاً کلی است و برای سیستمی با هر ماهیتی به کار می‌رود. فرایند می‌تواند یک تغییر حالت، یک تغییر فاز، یا یک واکنش شیمیایی باشد. به طور کلی، کار در یک فرایند جزئی توسط $P dV$ به علاوه مجموعی از جملاتی نظیر ϵdz یا $\mathcal{M} dM$ - اده می‌شود، ولی برای سهولت فقط یک جمله اضافی در نظر می‌گیریم و آنرا با $Y dX$ نشان خواهیم داد. پس کار کل در هر فرایند برابر است با مجموع کار $P dV$ و کار $Y dX$ ، اولی را با W' و دومی را با A نشان می‌دهیم. پس کار در هر فرایند $W' + A$ است و معادله (۴-۷) به صورت زیر در می‌آید.

$$W'_T + A_T \leq (F_1 - F_2) \quad (۶-۷)$$

در یک فرایند در حجم ثابت، کار $P dV$ صفر است، $W' = 0$ و در چنین فرایندی

$$A_{T,V} \leq (F_1 - F_2) \quad (۷-۷)$$

بنابراین کاهش در تابع هلمهولتز حد بالایی برای کار غیر $P dV$ در یک فرایند در دما و حجم ثابت برقرار می‌کند. اگر فرایند برگشت پذیر باشد، این کار با کاهش در تابع هلمهولتز برابر است. اگر V و X هر دو ثابت باشند، $A = 0$ و

$$0 \leq (F_1 - F_2)$$

یا

$$F_2 \leq F_1 \quad (۸-۷)$$

یعنی، در یک فرایند در حجم ثابت که برای آن $A = 0$ و T ثابت است، تابع هلمهولتز فقط می‌تواند کاهش یابد، یا در حد، ثابت بماند. برعکس، چنین فرایندی فقط وقتی امکان پذیر است که $F_2 \leq F_1$ باشد.

سپس فرایندی را در فشار خارجی ثابت در نظر بگیرید. کار W' در چنین فرایندی

$$P(V_2 - V_1) \text{ است، و از معادله (۶-۷)،}$$

$$A_{T,P} \leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2)$$

$$A_{T,P} \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2)$$

تابعی به نام تابع گیبس را با معادله

$$G \equiv F + PV = H - TS = U - TS + PV \quad (9-7)$$

تعریف می‌کنیم. پس برای دو حالت با دمای T و فشار P ی یکسان،

$$G_1 - G_2 = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2)$$

و

$$A_{T,P} \leq (G_1 - G_2) \quad (10-7)$$

بنابراین کاهش در تابع گیبس حد بالایی برای کار غیر $P dV$ در هر فرایند بین دو حالت تعادل در دما و فشار یکسان برقرار می‌کند. اگر فرایند برگشت پذیر باشد، این کار برابر کاهش در تابع گیبس است، چون کاهش تابع گیبس در چنین فرایندی برابر با انرژی بیشینه‌ای است که می‌تواند "آزاد شود" و قابل دسترسی برای "کار غیر $P dV$ " باشد، تابع گیبس انرژی آزاد یک سیستم نیز نامیده شده است، ولی همان طور که قبلاً ذکر گردید، ما واژه "تابع گیبس را به کار می‌بریم تا از اشتباه آن با "تابع هلمهولتز" جلوگیری کنیم. اگر در فرایندی متغیر X ثابت بماند، یا اگر کار فقط از نوع $P dV$ باشد، $A = 0$ و

$$G_2 \leq G_1 \quad (11-7)$$

یعنی، در چنین فرایندی تابع گیبس یا ثابت می‌ماند و یا کاهش می‌یابد، به عکس، چنین فرایندی فقط در صورتی امکان پذیر است که G_2 مساوی یا کمتر از G_1 باشد.

در بخشهای ۶-۷ و ۶-۸، عبارتهایی را برای آنتالپی و آنتروپی ویژه یک گاز کامل و یک گاز وان دروالز به دست آوردیم. با استفاده از معادلات (۶-۴۱) و (۶-۴۲)، تابع گیبس ویژه یک گاز کامل، $g = u - Ts + Pv = h - Ts$ ، با انتخاب T و P به عنوان متغیرهای مستقل، عبارت است از

$$g = \int_{T_0}^T c_P dT - T \int_{T_0}^T c_P \frac{dT}{T} + RT \ln \frac{P}{P_0} + h_0 - s_0 T \quad (12-7)$$

اگر c_P را بتوان ثابت در نظر گرفت،

$$g = c_P(T - T_0) - c_P T \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{P}{P_0} - s_0(T - T_0) + g_0 \quad (13-7)$$

که می‌توان آنرا به صورت فشرده‌تر به صورت

$$g = RT(\ln P + \phi) \quad (14-7)$$

نوشت که در آن

$$RT\phi = c_p(T - T_0) - c_p T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln P_0 - s_0(T - T_0) + g_0 \quad (15-7)$$

توجه داشته باشید که ϕ تابعی از فقط T است.

می‌بینیم در حالی که s و u و h با تقریب مقادیر ثابت s_0 ، u_0 و h_0 معلومند، تابع گیبس با تقریب یک تابع خطی از دما، $h_0 - s_0 T$ ، معلوم است. نشان دادن این که تابع هلمهولتز ویژه $f = u - Ts$ برای یک گاز کامل، با انتخاب T و v به عنوان متغیرهای مستقل، به صورت زیر در می‌آید به عنوان مساله واگذار می‌شود:

$$f = c_v(T - T_0) - c_v T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln \frac{v}{v_0} - s_0(T - T_0) + f_0 \quad (16-7)$$

برای یک گاز وان دروالز

$$f = c_v(T - T_0) - c_v T \ln \frac{T}{T_0} - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) - RT \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right) - s_0(T - T_0) + f_0 \quad (17-7)$$

که ملاحظه می‌شود وقتی $a = b = 0$ است به عبارت گاز کامل تقلیل می‌یابد.

۲-۷ پتانسیلهای ترمودینامیکی

تفاوتهای بین مقادیر توابع هلمهولتز و گیبس در دو حالت تعادل مجاور یک سیستم بسته* عبارتند از

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (18-7)$$

$$dG = dU - T dS - S dT + P dV + V dP \quad (19-7)$$

* از مرز یک سیستم بسته هیچ ماده‌ای عبور نمی‌کند.

چون

$$dU = T dS - P dV \quad (20-7)$$

می‌توانیم dU را بین معادلات (۱۸-۷) و (۱۹-۷) حذف کنیم و داشته باشیم

$$dF = -S dT - P dV \quad (21-7)$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (22-7)$$

همچنین، از تعریف آنتالپی،

$$dH = T dS + V dP \quad (23-7)$$

ضرایب دیفرانسیلهای طرفهای راست چهار معادله پیشین را می‌توان با مشتقات جزئی متغیر طرف چپ یکی دانست. مثلاً، با در نظر گرفتن U به صورت تابعی از S و V ، داریم

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (24-7)$$

مقایسه با معادله (۲۰-۷) نشان می‌دهد که $(\partial U/\partial S)_V = T$ و $(\partial U/\partial V)_S = -P$ روابط مشابهی را می‌توان برای dF ، dG و dH نوشت. نتایج به صورت زیراند:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (25-7)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (26-7)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (27-7)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (28-7)$$

یادآوری می‌شود که شدت E یک میدان الکتروستاتیکی، در هر نقطه، با منهای گرادین پتانسیل ϕ در آن نقطه برابر است. از این رو مؤلفه‌های E عبارتند از

$$E_x = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right), \quad E_y = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right), \quad E_z = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)$$

چون ویژگیها P ، V و S را می‌توان به‌گونه‌ای مشابه برحسب مشتقات جزئی P ، T ، V و S بیان کرد، این کمیتها را می‌توان با عناوین پتانسیلهای ترمودینامیکی توصیف کرد، هرچند که کاربرد این واژه فقط برای F و G معمولتر است. ولی برای جلوگیری از این اشتباه که منظور از "پتانسیل ترمودینامیکی" کدام یک از این کمیتها است، ما به‌طور ساده F را تابع هلمهولتز و G را تابع گیبس می‌نامیم.

هرچند واژه‌های کمک حافظه‌ای برای به‌خاطر سپردن معادلات (۲-۲۰) تا (۲-۲۳) وجود دارند، نوعی تقارن مفید در مورد این معادلات وجود دارد که می‌تواند برای به‌خاطر سپردن معادلات نیز به‌کار رود. دیفرانسیل هر پتانسیل ترمودینامیکی برحسب دیفرانسیلهای "متغیرهای مشخصه" آن پتانسیل بیان می‌شود، S و V برای پتانسیل U ، T و V برای پتانسیل F ، T و P برای پتانسیل G ، و S و P برای پتانسیل H . به‌علاوه، dS و dP همیشه با علامت مثبت و dT و dV همیشه با علامت منفی ظاهر می‌شوند. همچنین، هر جمله در عبارتهای دیفرانسیلها باید بعد انرژی داشته باشد.

قبلاً متذکر شدیم که ویژگیهای یک ماده به‌طور کامل تنها با معادله‌ی حالت مشخص نمی‌شوند، بلکه علاوه بر آن باید معادله‌ی انرژی ماده را نیز بدانیم. با این همه، فرض کنید عبارت هر پتانسیل ترمودینامیکی برحسب متغیرهای مشخصه آن معلوم است. یعنی، فرض کنید U به‌صورت تابعی از S و V ، یا F به‌صورت تابعی از T و V ، یا G به‌صورت تابعی از T و P یا آن که H به‌صورت تابعی از S و P معلوم است. در این صورت، تمام ویژگیهای ترمودینامیکی را می‌توان با مشتق‌گیری از پتانسیل ترمودینامیکی به‌دست آورد، و معادله پتانسیل برحسب متغیرهای مشخصه آن به‌معادله مشخصه معروف است.

برای مثال، فرض کنید که تابع هلمهولتز F به‌صورت تابعی از T و V معلوم باشد. در این صورت از دومین معادله‌ی معادلات (۲-۲۶) می‌توانیم P را به‌صورت تابعی از T و V محاسبه کنیم، که معادله‌ی حالت ماده است. آنتروپی S را می‌توان از اولین معادله‌ی این معادلات پیدا کرد، و سپس از تعریف F معادله‌ی انرژی را داریم. بنابراین

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (۲-۲۹)$$

به‌گونه‌ی مشابه، اگر G به‌صورت تابعی از T و P معلوم باشد، خواهیم داشت

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

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

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (۳۰-۷)$$

معادلات (۲۹-۷) و (۳۰-۷) به معادلات گیبس - هلمهولتز معروفند .
تمام معادلات پیشین را می‌توان برای سیستم‌های غیر PVT نوشت . برای مثال ،
فرض کنید که سیستم یک سیم تحت کشش است که برای آن کار در یک فرایند برگشت پذیر
جزیی dL - \mathcal{F} است . با در نظر گرفتن تابع هلمهولتز $F = U - TS$ به صورت تابعی از T و
 L ، داریم

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \mathcal{F}$$

تابع گیبس برای سیم به صورت

$$G = U - TS - \mathcal{F}L$$

تعریف می‌شود که در آن علامت منفی در جلوی $\mathcal{F}L$ به خاطر این است که کار dW برابر
 dL - \mathcal{F} است . پس

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{F}} \right)_T = -L$$

معادلات پیشین مشابه دومین معادله از معادلات (۲۶-۷) و (۲۷-۷) می‌باشند .
اکنون یک سیستم بسته چند متغیری در نظر می‌گیریم ولی بحث را به سیستمی
محدود می‌کنیم که حالت آنرا بتوان با دمای T ، دو متغیر فزونور X_1 و X_2 ، و متغیرهای
نافزونور متناظر Y_1 و Y_2 توصیف کرد . کار در یک فرایند برگشت پذیر جزیی عبارت است از

$$d'W = Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2$$

و ترکیب قوانین اول و دوم شکل زیر را می‌گیرد :

$$dU = T dS - Y_1 dX_1 - Y_2 dX_2 \quad (۳۱-۷)$$

چون سیستم دو معادله حالت دارد، حالت تعادل آنرا می توان به صورت تابعی از T ، دو متغیر فزونور X_1 و X_2 ، یا دو متغیر نافزونور Y_1 و Y_2 ، یا یک متغیر فزونور X_1 و متغیر نافزونور دیگر Y_2 ، در نظر گرفت. همچنین می توانستیم این دو متغیر را Y_1 و X_2 بگیریم. ابتدا حالت سیستم را که به صورت تابعی از T و X_1 و X_2 توصیف شده است در نظر می گیریم. تابع هلمهولتز F ، مشابه آنچه برای یک سیستم با دو متغیر مستقل تشریح شد، به صورت

$$F = U - TS$$

تعریف می شود به طوری که

$$dF = dU - T dS - S dT$$

، و از حذف dU بین این معادله و معادله (۷-۳۱)، داریم

$$dF = -S dT - Y_1 dX_1 - Y_2 dX_2$$

ضریب هر دیفرانسیل در طرف راست این معادله مشتق جزئی متناظر F است، در حالی که متغیرهای دیگر ثابت نگه داشته می شوند. بنابراین

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X_1, X_2} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X_1}\right)_{T, X_2} = -Y_1, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X_2}\right)_{T, X_1} = -Y_2 \quad (۷-۳۲)$$

تابع گیبس سیستم به صورت زیر تعریف می شود:

$$G = U - TS + Y_1 X_1 + Y_2 X_2$$

وقتی عبارت dG نوشته شود، و dU با استفاده از معادله (۷-۳۱)، حذف گردد، نتیجه خواهد شد

$$dG = -S dT + X_1 dY_1 + X_2 dY_2$$

در نتیجه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{Y_1, Y_2} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial Y_1}\right)_{T, Y_2} = X_1, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial Y_2}\right)_{T, Y_1} = X_2 \quad (۷-۳۳)$$

در مورد خاصی که در آن Y_2 شدت یک میدان نیروی پایستار (گرانشی، الکتریکی یا مغناطیسی) است، سیستم دارای یک انرژی پتانسیل $E_p = Y_2 X_2$ است و انرژی کل عبارت

است از:

$$E = U + E_p = U + Y_2 X_2$$

سپس یک تابع جدید F^* را به صورت

$$F^* \equiv E - TS = U - TS + Y_2 X_2 \quad (۲۴-۷)$$

تعریف می‌کنیم. تابع $F^* = E - TS$ را می‌توان یک تابع هلمهولتز تعمیم یافته، متناظر $F = U - TS$ برای سیستمی که انرژی کل آن برابر با فقط انرژی داخلی آن است در نظر گرفت. با روشی مشابه روش پیشین، در می‌یابیم که

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{X_1, Y_2} = -S; \quad \left(\frac{\partial F^*}{\partial X_1}\right)_{T, Y_2} = -Y_1; \quad \left(\frac{\partial F^*}{\partial Y_2}\right)_{T, X_1} = +X_2 \quad (۲۵-۷)$$

نشان دادن این‌که اگر X_1 و X_2 به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شوند، به معادله تعمیم یافته گیبس - هلمهولتز زیر خواهیم رسید به عنوان مساله واگذار می‌شود:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{X_1, X_2} \quad (۲۶-۷)$$

انتالپی H به صورت

$$H = U + Y_1 X_1 + Y_2 X_2$$

تعریف می‌شود و در می‌یابیم که

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{Y_1, Y_2} \quad (۲۷-۷)$$

اگر Y شدت میدان نیروی پایستار باشد،

$$E = F^* - T \left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{X_1, Y_2} \quad (۲۸-۷)$$

از دیدگاه صرفاً ترمودینامیکی، آزادیم که علاوه بر T ، هر یک از X_1 و X_2 و Y_1 و Y_2 یا X_1 و Y_2 را به صورت مستقل در نظر بگیریم. بعداً نشان خواهیم داد که روشهای آماری

مستقیماً" به عبارتهایی برای F ، G یا F^* ، برحسب پارامترهایی که انرژی سیستم را تعیین می‌کنند، منجر می‌شوند. وقتی یکی از این توابع معلوم باشد تمام ویژگیهای ترمودینامیکی دیگر را می‌توان محاسبه کرد.

۳-۷ روابط ماکسول

یک دسته معادله به نام روابط ماکسول* را می‌توان از این واقعیت که دیفرانسیل‌های توابع ترمودینامیکی دیفرانسیل کامل اند به دست آورد. در بخش (۲-۱۰) نشان داده شد که اگر

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

باشد، dz وقتی کامل است که داشته باشیم

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (۳۹-۷)$$

با به‌کاربردن معادله (۳۹-۷) در مورد معادلات (۷-۲۰) الی (۷-۲۳) داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (۴۰-۷)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (۴۱-۷)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۴۲-۷)$$

و

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (۴۳-۷)$$

این معادلات مفیداند زیرا عبارتهایی را برای تغییر آنتروپی برحسب P ، V و T فراهم می‌آورند، و روابط ماکسول نامیده می‌شوند. این معادلات را همچنین می‌توان از این واقعیت به دست آورد که مشتقات جزئی مخلوط U ، F ، G و H مستقل از ترتیب مشتق‌گیری است.

* James Clerk Maxwell، فیزیکدان اسکاتلندی (۱۸۳۱/۱۲۱۰ - ۱۸۷۹/۱۲۵۸)

توجه داشته باشید که در هریک از روابط ماکسول حاصلضرب ضربداری دیفرانسیلها دارای ابعاد انرژی است. متغیر مستقل در مخرج یک طرف معادله در طرف دیگر ثابت است. در باره علامت می‌توان با بررسی فیزیک فرایند در یک مورد ساده بحث نمود. برای مثال معادله (۷-۴۱) را در نظر بگیرید. در حین یک انبساط همدمای یک گاز کامل، برای ثابت نگه داشتن دما باید به گاز گرما داد. از این رو طرف راست معادله (۷-۴۱) مقداری بزرگتر از صفر دارد. در حجم ثابت، افزایش دمای یک گاز کامل فشار آنرا افزایش می‌دهد، و طرف چپ معادله (۷-۴۱) نیز مقداری بزرگتر از صفر دارد.

روابط ماکسول را می‌توان برای سیستمهایی که معادلات حالت آنها به ویژگیهای ترمودینامیکی ای غیر از P و V وابسته است، نیز نوشت.

۷-۴ تعادل پایدار و ناپایدار

تا به حال، فرض بر این بوده است که "حالت تعادل" یک سیستم به معنی حالت تعادل پایدار آن است. در بعضی موارد، یک سیستم می‌تواند برای مدتی طولانی در یک تعادل شبه پایدار باقی بماند، ولی نهایتاً خود به خود به یک حالت پایدار برود. حال شرایط لازمی را که یک سیستم در حالت تعادل پایدار باشد بررسی می‌کنیم.

تعاریف قبلی ما از ویژگیهای یک ماده فقط به حالت تعادل محدود بودند، و مطابق این تعاریف صحبت از آنترופی، تابع گیبس و غیره، یک سیستم در حالت شبه پایدار بی‌معنی است. با این همه، چون یک ماده می‌تواند برای مدتی طولانی در یک حالت شبه پایدار باقی بماند، ویژگیهای مستقیماً اندازه‌پذیر آن، نظیر فشار و دما، را می‌توان به همان طریق تعیین این ویژگیها برای یک سیستم در یک حالت کاملاً پایدار به دست آورد. به‌طور ساده فرض می‌کنیم که آنترופی، تابع گیبس و غیره، همان ارتباط را با ویژگیهای مستقیماً اندازه‌پذیر دارند که در حالت تعادل پایدار می‌داشتند. این فرض با صحت نتایج حاصل از آن تأیید می‌شود.

شکل ۷-۱ نموداری طرحوار از سطح $P-V-T$ است که حالت‌های تعادل پایدار یک ماده، خالص را نشان می‌دهد. فرض کنید ماده در آغاز در فاز بخار در نقطه a است و دما را در فشار ثابت کاهش می‌دهیم. در غیاب ذرات چگالنده‌ای نظیر ذرات گرد و غبار یا یونها می‌توان دما را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تا زیر دمای نقطه b ، جایی که خط همفشار منحنی اشباع را بدون این که فاز مایع ظاهر شود قطع می‌کند، تقلیل داد. در این حال حالت بخار توسط نقطه c ، که در بالای سطح $P-V-T$ قرار می‌گیرد، نمایانده می‌شود. اگر هیچ ذره

چگالنده‌ای حضور نداشته باشد، برای مدتی طولانی در این حالت باقی می‌ماند و در تعادل شبه پایدار است. در این حال بخار در تعادل مکانیکی و گرمایی است ولی در تعادل ترمو-دینامیکی کامل نیست. اگر یک ذره چگالنده وارد شود، و اگر فشار و دما ثابت نگه داشته شوند، بخار خود به خود به فاز مایع در نقطه f تبدیل می‌شود. بخار در نقطه e را فوق سرد می‌خوانند.

یک بخار فوق سرد را می‌توان توسط انبساط بی‌دررویی یک بخار اشباع شده نیز تولید کرد. در چنین فرایندی، حجم افزایش می‌یابد و فشار و دما هر دو کاهش می‌یابند. اگر هیچ ذره چگالنده‌ای موجود نباشد، حالت بخار مجدداً در نقطه‌ای در بالای سطح تعادل قرار می‌گیرد. از این روش در اطاقک ابری ویلسون برای تولید بخار فوق سرد استفاده می‌شود. وقتی یک ذره یون‌ساز از اطاقک می‌گذرد، یون‌هایی که می‌سازد به صورت ذرات چگالنده عمل می‌کنند و قطرات مایع در طول مسیر آن تشکیل می‌شوند.

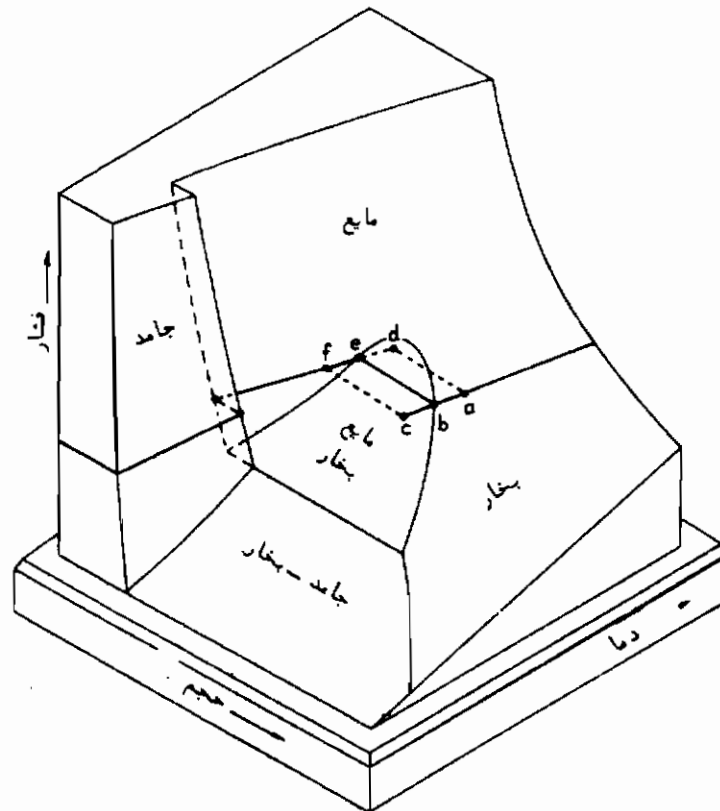
دمای یک مایع را نیز می‌توان تا زیر دمایی که در آن با جامد خود در تعادل باشد کاهش داد، و این مایع نیز فوق سرد توصیف می‌شود. پس اگر یک فلز مذاب را در بوتله‌ای به آرامی خنک کنیم، ممکن است در دماهای کاملاً "زیر دمای نقطه انجماد متعارف، در فاز مایع باقی بماند. عکس این پدیده رخ نمی‌دهد - یک جامد با افزایش دما فوراً در نقطه ذوب متعارف شروع به ذوب شدن می‌کند.

اگر ماده ابتدا در فاز مایع در نقطه f در شکل ۷-۱ باشد، و اگر دما در فشار ثابت افزایش یابد، ممکن است وقتی به نقطه e می‌رسیم فاز بخار تشکیل نشود، و ممکن است مایع تا حالت نمایانده شده با نقطه d که در زیر سطح تعادل است، برده شود. این حالت نیز یک حالت شبه پایدار است و مایع فوق گرم خوانده می‌شود*. یک اغتشاش جزئی فرایند تبخیر خود به خودی را آغاز خواهد کرد، و اگر فشار و دما را ثابت نگه داریم سیستم در نقطه a به فاز بخار تبدیل می‌شود.

در اطاقک حباب، یک مایع فوق گرم (معمولاً "هیدرژن مایع) توسط یک کاهش بی‌دررویی فشار بر روی یک مایع اشباع شده ایجاد می‌شود. آنگاه، حباب‌های کوچک بخار بر روی یون‌هایی که در اثر عبور یک ذره یون‌ساز از اطاقک تشکیل شده‌اند، جمع می‌شوند. اکنون شرایط ویژه‌ای را، که تعیین می‌کند کدام یک از دو حالت ممکن سیستم در تعادل

* واژه فوق گرم به صورتی که در اینجا به کار رفته است با معنی آن وقتی صحبت از بخار فوق گرم در ماشینهای بخار وارون کننده و توربین به میان می‌آید یکسان نیست. رک بخش ۸-۹.

پایدار است، بررسی می‌کنیم. اگر سیستمی کاملاً از محیط اطراف خود منزوی باشد، یک فرایند خودبه‌خود از یک حالت به حالت دیگر می‌تواند، تنها در صورتی رخ دهد که آنتروپی سیستم افزایش یابد، یعنی، در صورتی که آنتروپی $(S_U)_2$ در حالت دوم بزرگتر از آنتروپی $(S_U)_1$ در حالت اول باشد. از این رو، حالت نهایی تعادل پایدار حالتی است که در آن آنتروپی بزرگتر است، یعنی، وقتی $(S_U)_2 > (S_U)_1$.



شکل ۷-۱ سطح $P-V-T$ معرف حالتهای پایدار برای یک ماده خالص

با این همه، اغلب اوقات مایلیم که دو حالت سیستمی را که کاملاً منزوی نیست مقایسه کنیم. نخست فرض کنید که حجم سیستم ثابت است، به طوری که کار در یک فرایند صفر است، ولی سیستم با یک منبع گرما در دمای T در تماس است، و مایلیم دو حالت در این دما را مقایسه کنیم. تحت این شرایط، مطابق معادله ۷-۸، یک فرایند خود به خود از یک حالت به حالت دیگر می‌تواند تنها در صورتی رخ دهد که تابع هلمهولتز سیستم کاهش یابد. حالت نهایی تعادل حالتی است که در آن تابع هلمهولتز کوچکتر است، یعنی $(F_{T,V})_1 < (F_{T,V})_2$ بالاخره، محدودیت ثابت ماندن حجم را بر می‌داریم، ولی فرض می‌کنیم به سیستم یک فشار خارجی ثابت P اعمال می‌شود. سیستم در تماس با یک منبع گرما در دمای T بوده و فشار آن در حالتهای اولیه و نهایی P است. طبق معادله (۷-۱۱) یک فرایند خود به خود

تحت این شرایط می‌تواند، تنها در صورتی که تابع گیبس کاهش یابد، رخ دهد. حالت تعادل پایدار حالتی است که در آن تابع گیبس کوچکتر است، یعنی، $(G_{T,P})_2 < (G_{T,P})_1$. به‌عنوان پیامدی از نتایج پیش، اگر یک سیستم کاملاً منزوی بتواند در بیشتر از یک حالت تعادل پایدار وجود داشته باشد، باید آنتروپی S در تمام چنین حالت‌هایی یکسان باشد. اگر سیستمی با حجم ثابت و در تماس با یک منبع گرمای تنها بتواند در بیشتر از یک حالت تعادل پایدار وجود داشته باشد، باید تابع هلمهولتز F در تمام چنین حالت‌هایی یکسان باشد، و اگر یک سیستم، که در تماس با یک منبع گرمای تنها و در محیطی با فشار ثابت است، بتواند در بیش از یک حالت پایدار وجود داشته باشد، تابع گیبس باید در تمام چنین حالت‌هایی یکسان باشد.

بحث پیشین به‌سیستمی اشاره داشت که حالت اولیه آن یک حالت شبه پایدار بود. ولی فرض کردیم می‌توان مقادیری به آنتروپی، تابع هلمهولتز و غیره این حالت نسبت داد، هرچند که این ویژگیها دقیقاً فقط برای حالت‌های تعادل پایدار تعریف شده‌اند. از تعریف یک حالت تعادل سیستم به‌عنوان حالتی که در آن ویژگیهای یک سیستم با زمان تغییر نمی‌کنند، آشکار است که هیچ فرایند خودبه‌خودی نمی‌تواند از یک حالت اولیه تعادل پایدار شروع شود. با این همه، اگر بعضی از قیود اعمال شده بر روی سیستم تغییر کنند چنین فرایندهایی می‌توانند رخ دهند. برای مثال، فرض کنید سیستمی که در یک مرز بی‌در روی صلبی محبوس است شامل دو قسمت در دماهای مختلف باشد که توسط یک دیواره بی‌دررو از هم جدا شده‌اند. هریک از قسمت‌ها به یک حالت پایدار خواهد رسید، ولی دمای آنها متفاوت خواهد بود. پس دیواره بی‌درروی که آنها را از هم جدا می‌سازد قیدی رابه‌وجود می‌آورد که از یکی شدن دماها ممانعت می‌کند.

به‌عنوان مثال دوم، فرض کنید که سیستمی در تماس با یک منبع در دمای T از داخل با جداری به دو قسمت شده است. هر قسمت از سیستم حاوی یک گاز است، ولی فشارها در دو طرف جدار متفاوتند. هر دو گاز در حالت تعادل‌اند، جدار قیدی را ایجاد می‌کند که از یکی شدن فشارها ممانعت می‌کند.

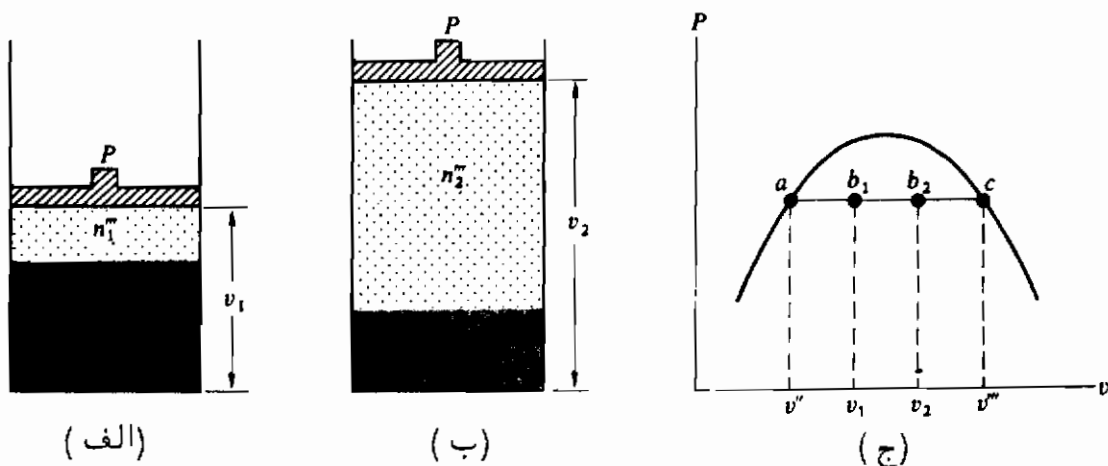
به‌عنوان مثال سوم، فرض کنید در دو طرف جدار در مثال پیش، دو گاز مختلف وجود دارد، که هر دو فشار یکسانی دارند. اگر جدار را برداریم، هر گاز به داخل دیگری پخش می‌شود تا مخلوط همگنی حاصل شود، و جدار قیدی را ایجاد می‌کند که از وقوع این پخش جلوگیری می‌کند.

اکنون اگر دیواره بی‌دررو در مثال اول را برداریم، یا اگر جدار در دو مثال بعدی برداشته شود، حالت بلافاصله بعد از برداشتن قید، دیگر یک تعادل پایدار نیست، و یک

فرایند خود به خود صورت خواهد گرفت تا سیستم در یک حالت تعادل پایدار جدید قرار گیرد. در حین فرایند، درحالی که دما، فشار، یا ترکیب مخلوط گاز یکنواخت نیست، سیستم در یک حالت غیرتعادل است. آنتروپی، تابع هلمهولتز، و غیره، نامعین اند و نمی توان مقادیر معینی به آنها نسبت داد. با این همه، اگر حالت اولیه، تعادل پایدار را، قبل از برداشتن قید، با حالت تعادل نهایی بعد از برداشتن قید مقایسه کنیم، تمام نتایجی که قبلاً در این بخش به دست آمدند صادق خواهند بود. بنابراین در مثال اول، که در آن سیستم کاملاً منزوی است، آنتروپی نهایی بزرگتر از آنتروپی اولیه است. در مثال دوم، اگر حجم سیستم را ثابت نگه داریم، مقدار نهایی تابع هلمهولتز کوچکتر از مقدار اولیه آن است. در مثال سوم، اگر فشار را ثابت نگه داریم، مقدار نهایی تابع گیبس از مقدار اولیه آن کمتر است.

۷-۵ گذارهای فاز

فرض کنید سیستمی داریم شامل فازهای مایع و بخار یک ماده که در فشار P و دمای T در تعادل اند. در شکل ۲-۷ (الف)، حجم ویژه کل سیستم v_1 است. تعداد مولها در فاز مایع n_1'' و تعداد مولها در فاز بخار n_1''' است. حالت سیستم متناظر با نقطه b_1 در شکل ۲-۷ (ج) است. در شکل ۲-۷ (ب)، حجم ویژه کل سیستم v_2 ، و تعداد مولها در فازهای مایع و بخار به ترتیب n_2'' و n_2''' است. حالت سیستم متناظر با نقطه b_2 در شکل ۲-۷ (ج) است.



شکل ۲-۷ تعادل بین یک مایع و بخار آن در دو حجم مولی مختلف نشان داده شده در (الف) و (ب) بر روی قسمتی از نمودار $P-v$ در (ج) نمایش داده شده است.

حالت‌های قسمت‌های مایع و بخار سیستم نشان داده شده در شکل‌های ۲-۷ (الف) و ۲-۷ (ب) به ترتیب با نقاط b و c در شکل ۲-۷ (ج) نشان داده شده‌اند، و حالتها فقط از نظر تعداد نسبی مولهای مایع و بخار متفاوتند. اگر g'' و g''' توابع گیبس ویژه فازهای مایع و بخار باشند، توابع گیبس دو حالت، به ترتیب، عبارتند از

$$G_1 = n_1''g'' + n_1'''g'''$$

$$G_2 = n_2''g'' + n_2'''g'''$$

چون تعداد کل مولهای سیستم ثابت است

$$n_1'' + n_1''' = n_2'' + n_2'''$$

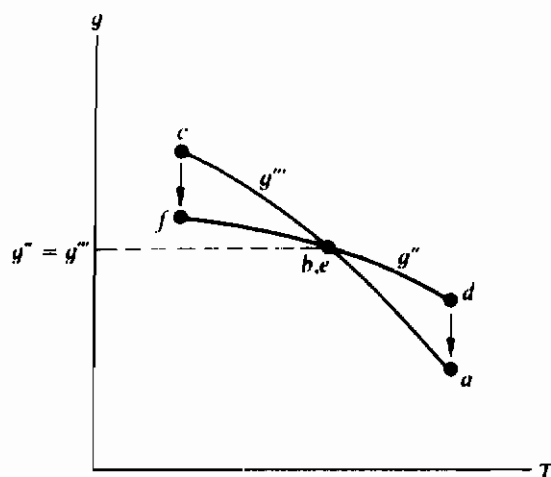
و چون هر دو حالت پایدارند،

$$G_1 = G_2$$

از این معادلات نتیجه می‌شود

$$g'' = g''' \quad (۴۴-۷)$$

یعنی، تابع گیبس ویژه در هر دو فاز یک مقدار دارد. این نتیجه برای هر دو فاز در تعادل برقرار است. در نقطه سه‌گانه، تابع گیبس ویژه هر سه فاز یکسان است.



شکل ۳-۷ تابع گیبس ویژه بخار و مایع در فرایندهای $a-b-c$ و $d-e-f$ از شکل ۱-۷.

اکنون به بررسی حالت‌های پایدار و شبه پایدار نشان داده شده در شکل ۱-۷ بر

می‌گردیم. شکل ۳-۷، که متناظر با شکل ۱-۷ حروف‌گذاری شده است، منحنیهای توابع گیس بخار و مایع را در فرایندهای $a-b-c$ و $d-e-f$ از شکل ۱-۷ نشان می‌دهد. چون

$$\left(\frac{\partial g'''}{\partial T}\right)_P = -s'''$$

که در آن s''' آنتروپی ویژه فاز بخار است، منحنی abc دارای یک شیب منفی، به‌بزرگی آنتروپی ویژه s''' است. به‌گونه‌ی مشابه، منحنی def نیز دارای یک شیب منفی، برابر با آنتروپی ویژه s'' مایع است. اختلاف بین آنتروپیهای s''' و s'' برابر است با گرمای نهان تبدیل، l_{23} ، تقسیم بر دمای T :

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T}$$

چون l_{23} مثبت است، $s''' > s''$ و اندازه شیب abc بزرگتر از اندازه شیب منحنی def است. منحنیها در e و h یکدیگر را قطع می‌کنند که در آنجا $g'' = g'''$.

نقاط e و h نمایشگر دو حالت ممکن سیستم در دما و فشار یکسان‌اند، ولی تابع گیس در حالت e بزرگتر از آن در حالت f است. نشان دادیم که در یک فرایند خود به خود بین دو حالت در دما و فشار یکسان، تابع گیس باید کاهش یابد. بنابراین یک گذار خود به خود از حالت e به حالت f ممکن، در حالی که از حالت f به حالت e غیر ممکن است. بنابراین f حالت تعادل پایدار است، در حالی که تعادل در حالت e شبه پایدار است.

به‌گونه‌ی مشابه، حالت‌های d و a در دما و فشار یکسان‌اند ولی تابع گیس در d بزرگتر از آن در a است. حالت a پایدار و حالت d شبه پایدار است.

در نقاط b و e ، که توابع گیس یکسان‌اند، تعادل خنثی است. در این دما و فشار ماده می‌تواند به‌طور نامعین، در یکی از فازها، یا در هر دو فاز باشد.

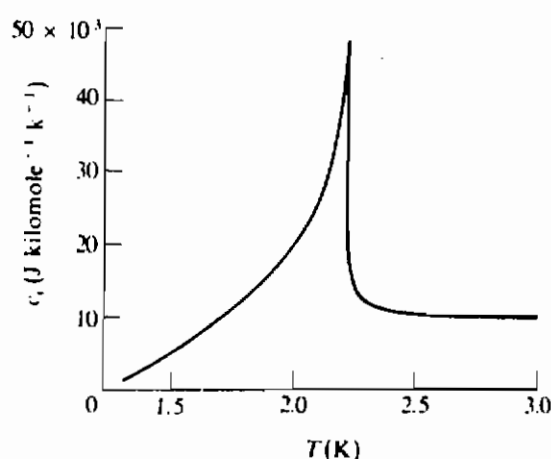
اگر ماده در شکل ۱-۷ از حالت مایع پایدار در نقطه f به حالت بخار پایدار در نقطه a ، با فرایند $f-e-b-a$ که آنرا از یک حالت شبه پایدار عبور نمی‌دهد، برده شود، منحنی نمایشگر فرایند در شکل ۳-۷ فقط از قسمت‌های fe و ba تشکیل می‌شود. گذار فاز از مایع به بخار، در فرایند $e-b$ ، گذار مرتبه اول نامیده می‌شود زیرا هرچند تابع گیس ویژه خود در حین گذار پیوسته است، مشتق اول آن، مساوی $-s''$ و یا $-s'''$ و نمایانده شده با شیبهای منحنیهای fe و ba ، ناپیوسته است.

اصولا "بایدگذارهای فازی که در آنها هم تابع گیبس ویژه و هم مشتق اول آن پیوسته باشد، ولی مشتق دوم به طور گسسته تغییر کند، نیز وجود داشته باشند. در چنین گذارهایی گرمای نهان تبدیل صفر است و حجم ویژه برای سیستمهای $P-T$ تغییر نمی‌کند. ولی، چون

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{P'} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P'} = -\frac{c_{P'}}{T} \quad (45-7)$$

مقدار $c_{P'}$ باید در دوفاز مختلف باشد. مثالهای چنین گذارهایی عبارت‌اند از گذار بخار-مایع در نقطه بحرانی، گذار ابررسانا از حالت ابررسانایی به حالت متعارف در میدان مغناطیسی صفر، گذارهای فرومغناطیسی به پارامغناطیسی در یک مدل ساده، تبدیلات بانظم-بی‌نظم، و غیره. آزمایشهای خیلی دقیق بر روی سیستمهای بسیاری انجام گرفته است، که بعضی تا یک میلیونیم درجه گذار فاز داشته‌اند. به نظر می‌رسد که شاید گذار ابررسانایی، تنها گذار مرتبه دوم واقعی باشد.

مثالی برای گذار مرتبه سوم، معروف به گذار لامبدا، گذار بین دوفاز مایع He^4 ، هلیوم مایع معمولی $He I$ ، و هلیوم ابرشاره $He II$ است. این گذار می‌تواند در هر نقطه در طول خط جدا کننده این دوفاز مایع در شکل ۲-۳ رخ دهد. منحنی $c_{P'}$ بر حسب T برای دوفاز دارای شکل عمومی نمایانده شده در شکل ۴-۷ است، و گذار نام خود را از تشابه این منحنی با شکل حرف یونانی λ گرفته است. مقدار $c_{P'}$ به طور گسسته تغییر نمی‌کند، ولی تغییر آن با دما در دوفاز متفاوت است.



شکل ۴-۷ گذار لامبدا برای He^4 مایع

۷-۶ معادله کلاؤسیوس - کلاپیرن

معادله کلاؤسیوس - کلاپیرن* رابطه مهمی است که چگونگی تغییر فشار بادما را برای سیستمی که از دوفاز در تعادل تشکیل شده است توصیف می‌کند. فرض کنید یک مایع و بخار آن در یک فشار P و دمای T در تعادل اند، به طوری که تحت این شرایط $g'' = g'''$ در دمای $T + dT$ فشار بخار $P + dP$ و توابع گیبس به ترتیب $g'' + dg''$ و $g''' + dg'''$ می‌باشند. ولی چون مایع و بخار در دما و فشار جدید در تعادل اند، نتیجه می‌گیریم که dg'' و dg''' برابرند. نشان دادیم که

$$dg = -s dT + v dP$$

تغییرات دما و فشار برای هر دو فاز یکسان اند، بنابراین

$$-s'' dT + v'' dP = -s''' dT + v''' dP$$

یا

$$(s''' - s'') dT = (v''' - v'') dP$$

ولی اختلاف آنتروپیه‌های ویژه $(s''' - s'')$ ، برابر است با گرمای تبخیر l_{23} تقسیم بر دمای T ، و از این رو

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(v''' - v'')} \quad (46-7)$$

که معادله کلاؤسیوس - کلاپیرن برای تعادل مایع - بخار است. به زبان هندسی، شیب خط تعادل بین فازهای مایع و بخار در یک نمودار $P-T$ نظیر شکل ۲-۸ (الف) را، بر حسب گرمای تبدیل، دما و حجمهای ویژه فازها، توصیف می‌کند. با استدلال مشابهی که در مورد فازهای جامد و بخار، یا جامد و مایع به کار رود، معادلات متناظر زیر را به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} = \frac{l_{13}}{T(v''' - v')}, \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = \frac{l_{12}}{T(v'' - v')} \quad (47-7)$$

* Benoit-Pierre-Emile Clapeyron، شیمیدان فرانسوی (۱۷۹۹/۱۱۷۸ - ۱۸۶۴/۱۲۴۳)

هرچند که گرمای نهان هر تبدیل با دما تغییر می‌کند، ولی همیشه، نظیر T ، مثبت است (به جز برای He^3 زیر 0.3 K). همچنین، حجم ویژه، فاز بخار همیشه بزرگتر از هریک از حجمهای ویژه فاز مایع یا جامد است و کمیت‌های $(v'' - v')$ و $(v''' - v')$ همیشه مثبت‌اند. بنابراین شیبهای منحنیهای فشار بخار و منحنیهای فشار تصعید همیشه مثبت‌اند. با این همه حجم ویژه، فاز جامد ممکن است بزرگتر یا کوچکتر از حجم ویژه فاز مایع باشد، و بنابراین شیب خط تعادل جامد - مایع ممکن است مثبت یا منفی باشد. حال می‌توانیم عمیقتر بفهمیم که چرا سطح P - v - T برای ماده‌ای مثل آب، که در اثر انجماد منبسط می‌شود، با همین سطح برای ماده‌ای که در اثر انجماد منقبض می‌شود، متفاوت است. (رک شکل‌های ۲-۲۰۶-۷). جمله $(v'' - v')$ برای ماده‌ای که در اثر انجماد منبسط می‌شود منفی و برای ماده‌ای که در اثر انجماد منقبض می‌شود مثبت است. بنابراین سطح تعادل جامد-مایع، یا تصویر آن به صورت یک خط در صفحه P - T ، برای ماده‌ای نظیر آب که منبسط می‌شود به طرف بالا و چپ و برای ماده‌ای که منقبض می‌شود به طرف بالا و راست شیب می‌گیرد. تصاویر سطوح مایع - بخار و جامد - بخار همیشه دارای شیب مثبت‌اند.

امتحان شکل ۲-۱۰ نشان خواهد داد که یخ I (یخ معمولی) تنها شکل فاز جامد با حجم ویژه‌ای بزرگتر از حجم ویژه فاز مایع است. بنابراین خط تعادل بین یخ I و آب مایع تنها خط تعادلی است که در نمودار P - T به طرف بالا و چپ شیب می‌گیرد، تمام خطوط تعادل دیگر به طرف بالا و راست شیب می‌گیرند.

برای تغییرات دما و فشار که خیلی بزرگ نیستند، می‌توان گرماهای تبدیل و حجمی ویژه را ثابت در نظر گرفت، و شیب یک خط تعادل را می‌توان با تقریب با نسبت تغییرات فشار و دماهای نهایی، $\Delta P/\Delta T$ ، برابر گرفت. بنابراین گرمای نهان در هر دمایی را می‌توان، به طور تقریبی، از اندازه‌گیریهای فشارهای تعادل در دو دمای مجاور، اگر حجمهای ویژه متناظر معلوم باشند، پیدا کرد. برعکس، اگر فشار تعادل و گرمای نهان در یک دمایی معلوم باشند، فشار در یک دمای مجاور را می‌توان محاسبه کرد. در این نوع محاسبات معمولاً "فرض می‌کنیم که بخار نظیر یک گاز کامل رفتار می‌کند".

برای انتگرال‌گیری از معادله کلاوسیوس - کلاپیرن و به دست آوردن عبارتی برای خود فشار به صورت تابعی از دما، باید گرماهای تبدیل و حجمهای ویژه به صورت تابعی از دما معلوم باشند. این، مسأله مهمی در شیمی فیزیک است ولی ما آنرا بیشتر از این در اینجا دنبال نمی‌کنیم، فقط تذکر می‌دهیم که اگر بتوان از تغییرات گرمای نهان صرف نظر کرد، و اگر یکی از فازها بخار باشد، و اگر بخار یک گاز کامل فرض شود، و اگر حجم ویژه مایع یا جامد در مقایسه با حجم ویژه بخار ناچیز باشد، انتگرال‌گیری را می‌توان به راحتی انجام داد.

عبارت حاصل به این قرار است :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(RT/P)}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_{23}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln P = -\frac{l_{23}}{RT} + \ln \text{constant} \quad (48-7)$$

معادله کلاؤسیوس - کلاپیرن را همچنین می‌توانیم برای توضیح این که چرا نقطه سه‌گانه آب، $T_3 = 273.16 \text{ K}$ ، باید از دمای نقطه یخ، $T_i = 273.15 \text{ K}$ بالاتر باشد، به‌کاربریم، این نکته در ابتدا، چون در هر دو دما یخ و آب در تعادلند، معما به نظر می‌رسد. نقطه سه‌گانه T_3 به‌عنوان دمایی تعریف می‌شود که در آن بخار آب، آب مایع و یخ در تعادلند. در این دما، فشار بخار آب با فشار تصعید یخ و فشار سیستم با این فشار، P_3 ، که مقدار آن $4/58 \text{ Torr}$ است، برابر است. آب در نقطه سه‌گانه‌اش در شکل ۲-۹ (الف) نشان داده شده است.

نقطه یخ به‌عنوان دمایی تعریف می‌شود که در آن یخ خالص و آب با هوای اشباع تحت فشار یک اتمسفر در تعادلند. در فضای بالای جامد و مایع، هم هوا و هم بخار آب وجود دارد، و هوا در آب نیز حل شده است. فشار کل P برابر 1 atm ، و بنا به تعریف، دما، دمای نقطه یخ، T_i ، است. بنابراین دمای نقطه سه‌گانه و دمای نقطه یخ به دو دلیل متفاوتند: یکی آن که فشار کل متفاوت است، و دیگری آن که، در نقطه یخ، فاز مایع آب، خالص نیست.

نخست از هرگونه تاثیر هوای حل شده صرف نظر می‌کنیم و دمای تعادل یخ و آب خالص را، وقتی فشار از نقطه سه‌گانه به فشار 1 atm افزایش می‌یابد، پیدا می‌کنیم. از معادله (۴۷-۷) برای تعادل مایع - جامد داریم

$$dT = \frac{T(v'' - v')}{l_{12}} dP$$

تغییرات در دما و فشار به قدری کوچک‌اند که می‌توانیم فرض کنیم تمام جملات در ضریب dP ثابت‌اند. T'_i را معرف دمای تعادل یخ و آب خالص فرض می‌کنیم. از انتگرال‌گیری طرف چپ بین T_3 و T'_i ، و طرف راست بین P_3 و فشار جو P ، داریم

$$T'_i - T_3 = \frac{T(v'' - v')}{l_{12}} (P - P_3)$$

تا سه رقم با معنی، $T = 273 \text{ K}$ ، $v' = 1.09 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ، $v'' = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ،
 $l_{12} = 3.34 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ و $P - P_3 = 1.01 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ از این رو،

$$T'_i - T_3 = -0.0075 \text{ K}$$

یعنی، دمای نقطه یخ، T'_i ، $0/0075 \text{ K}$ زیر دمای نقطه سه گانه قرار دارد.
 تاثیر هوای حل شده آن است که دمایی را که در آن فاز مایع در فشار جو با یخ
 خالص در تعادل است $0/0023 \text{ K}$ زیر دمای آب خالص می آورد. بنابراین دمای نقطه یخ
 T_i به اندازه $0/0023 \text{ K}$ زیر T'_i ، یا $0/0098 \text{ K}$ $0/0023 + 0/0075 = 0/0098 \text{ K}$ زیر دمای نقطه
 سه گانه T_3 قرار می گیرد. به عبارت دیگر، دمای نقطه سه گانه $0/0098 \text{ K}$ یا تقریباً $0/01 \text{ K}$
 بالای دمای نقطه یخ واقع می شود. پس چون دمای دقیقاً $273/16 \text{ K}$ به طور دلخواه به نقطه
 سه گانه نسبت داده شده است، دمای نقطه یخ تقریباً $273/15 \text{ K}$ است.

۷-۷ قانون سوم ترمودینامیک

اصل معروف به قانون سوم ترمودینامیک حاکم بر رفتار سیستمهایی است که با نزدیک
 شدن دمای آنها به صفر مطلق در تعادل داخلی هستند. تاریخچه آن به بیش از یکصد سال
 پیش بر می گردد و مبداء آن در کوششهایی بوده است که برای یافتن ویژگی ای که در یک
 سیستم که جهت انجام واکنش شیمیایی را تعیین می کند، و به بیان معادل دیگر، یافتن این که
 چه چیزی تعیین می کند واکنش رخ نمی دهد و سیستم، هم در تعادل شیمیایی، و هم در تعادل
 گرمایی و مکانیکی است، صورت گرفته اند.

بحث کامل این مساله ما را عمیقاً در رشته ترمودینامیک شیمیایی وارد می کند،
 ولی ایده های اساسی به این قرارند. فرض کنید که یک واکنش شیمیایی در ظرفی در فشار
 ثابت رخ می دهد، و آنکه ظرف در تماس با منبعی در دمای T است. اگر دمای سیستم در
 نتیجه واکنش افزایش یابد، جریان گرمایی به داخل وجود خواهد داشت تا آن که دمای سیستم
 به مقدار اولیه خود، T ، برسد. برای فرایندی در فشار ثابت، گرمای وارده به منبع با تغییر
 انتالپی سیستم برابر است. اگر شاخصهای پائین ۱ و ۲ حالت های اولیه و نهایی سیستم را،
 قبل و بعد از واکنش، نشان دهند، آنگاه

$$\Delta H = H_2 - H_1 = -Q \quad (7-49)$$

که در آن $-Q$ ، گرمای خروجی از سیستم، گرمای واکنش است. مواد ترکیب شون شده و

محصولات واکنش البته مواد شیمیایی مختلف خواهند بود. بنابراین اگر واکنش



باشد، H_1 آنتالپی نقره و اسید کلریدریک و H_2 آنتالپی کلرور نقره و هیدرژن است. پیش از آنکه قانون دوم ترمودینامیک به خوبی فهمیده شود، فرض بر این بود که تمام گرمای تولید شده در یک فرایند شیمیایی در فشار ثابت باید آماده برای ارائه کار مفید باشد. تمام فرایندهای خود به خود در جهتی رخ می دهند که در آن گرما به منبع جریان یابد و سرعت واکنش به گرمای واکنش بستگی داشته باشد. آزمایشهای زیادی توسط تامسن* و برتلو† انجام شدند. آنها به فرایندهای خود به خودی دست یافتند که در حین واکنش گرما جذب می گردند. پس گرمای واکنش همیشه نمی تواند برای تعیین جهت انجام یک فرایند به کار رود.

بر اساس قانون دوم در بخش ۷-۴ نشان دادیم که یک فرایند خود به خود می تواند در سیستمی که تحت یک فشار ثابت با منبعی در دمای T در تماس است، به شرطی رخ دهد که تابع گیبس، و نه آنتالپی، کاهش یابد. این دو با معادله (۷-۳۰)، معادله گیبس-هلمهولتز، به هم مربوط می شوند. تغییر تابع گیبس را می توان با رابطه زیر به تغییر آنتالپی مربوط ساخت:

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \left(\frac{\partial [G_2 - G_1]}{\partial T} \right)_P$$

که می توان آنرا به صورت

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (7-50)$$

بازنویسی کرد. پس تغییر آنتالپی و تغییر تابع گیبس فقط وقتی برابرند که $T(\partial \Delta G / \partial T)_P$ به صفر نزدیک شود.

رنست* از نتایج آزمایشهای تامسن و برتلو و از آزمایشهای دقیق با یاطریه‌های

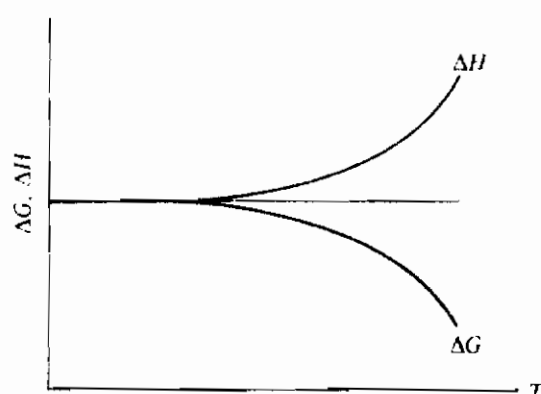
* H. P. J. Julius Thomsen، شیمیدان دانمارکی (۱۸۲۶/۱۲۰۵ - ۱۹۰۹/۱۲۸۸)

* Walter H. Nernst، شیمیدان آلمانی (۱۸۶۴/۱۲۴۳ - ۱۹۴۱/۱۳۲۰)

† Pierre M. Berthelot، شیمیدان فرانسوی (۱۸۲۷/۱۲۰۶ - ۱۹۰۷/۱۲۸۶)

گالوانی متوجه شد که در یک واکنش ΔG معمولاً با کاهش دما، حتی در دماهای بالا، به ΔH نزدیکتر می‌شود. بنابراین، وی در سال ۱۹۰۶/۱۲۸۵ به‌عنوان یک اصل کلی پیشنهاد کرد که با نزدیک شدن دما به صفر، نه فقط ΔG و ΔH به یکدیگر نزدیک می‌شوند، بلکه آهنگ تغییر هردوی آنها با دما به سمت صفر میل می‌کند. یعنی

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (51-7)$$



شکل ۵-۷ وابستگی دمایی تغییر تابع گیبس و تغییر آنتالپی برای یک فرایند همفشار.

از نظر هندسی این به‌آن معنی است که منحنیهای ΔG و ΔH به‌صورت تابعی از T ، هر دو در $T = 0$ ، همان‌طور که در شکل ۵-۷ نشان داده شده است، دارای یک مماس افقی هستند. اولین معادله از معادله‌های (۵۱-۷) را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P \right] = 0$$

ولی $(\partial G / \partial T)_P = -S$ به‌طوری که

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_1 - S_2) = 0 \quad (52-7)$$

این معادله، قضیه گرمای نرنست است که بیان می‌دارد: در مجاورت صفر مطلق، در یک مایع یا جامد در حال تعادل داخلی، تمام واکنشها بدون تغییر آنتروپی رخ می‌دهند.

پلانک، در سال ۱۹۱۱/۱۲۹۰ فرضیه دیگری داد که نه تنها وقتی $T \rightarrow 0$ تغییرات

آنتروپی از بین می‌رود، بلکه:

آنتروپی یک ماده جامد یا مایع در حال تعادل داخلی، در صفر مطلق صفر است. یعنی

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (۷-۵۳)$$

این معادله به قانون سوم ترمودینامیک معروف است. پس اگر در تعریف ترمودینامیکی آنتروپی دمای مرجع در $T_0 = 0$ اختیار شود، ثابت دلخواه $S_0 = 0$ است، و تابع خطی دلخواهی از دما که در عبارات مربوط به توابع گیبس و هلمهولتز یک گاز کامل ظاهر می‌شود صفر است. اگر ماده را به طور برگشت پذیر در حجم یا فشار ثابت از $T = 0$ تا $T = T$ گرمادهیم، آنتروپی آن در دمای T عبارت است از

$$S(V, T) = \int_0^T C_V \frac{dT}{T}, \quad S(P, T) = \int_0^T C_P \frac{dT}{T} \quad (۷-۵۴)$$

چون آنتروپی باید در دمای T متناهی باشد، انتگرالها نمی‌توانند واگرا باشند، و C_V و C_P باید با نزدیک شدن دما به صفر به سمت صفر میل کنند:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0 \quad (۷-۵۵)$$

با این همه، نشان دادن این که $C_V/T = (\partial S/\partial T)_P$ می‌تواند در واقع با نزدیک شدن T به 0 K واگرا شود به خواننده واگذار می‌شود (مساله ۷-۲۹).
قضیه نرنست دلالت بر آن دارد که تغییر آنتروپی در هر فرایندی در 0 K صفر است. برای مثال،

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (۷-۵۶)$$

با به کار بردن روابط ماکسول (بخش ۷-۳)، داریم

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (۷-۵۷)$$

و چون V وقتی $T \rightarrow 0$ متناهی باقی می‌ماند، می‌توانیم نیز بنویسیم

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0 \quad (58-7)$$

مراجعه به شکل‌های ۳-۱۰ و ۲-۲۶، که نوعاً "مختص همه" فلزات اند، در واقع نشان می‌دهد که گرماهای ویژه و انبساط پذیرشها وقتی $T \rightarrow 0$ به سمت صفر میل می‌کنند. روشهای آماری، همان‌طور که در بخش ۱۳ نشان داده خواهد شد، پیش‌بینی می‌کنند که در دماهای خیلی پایین گرماهای ویژه به سمت صفر میل می‌کنند. روشهای آماری همچنین منجر به عبارتی برای آنتروپی در صفر مطلق می‌شوند، و در سیستمهای معینی آنتروپی در توافق با فرضیه پلانک صفر می‌شود.

قانون سوم همچنین دلالت بر آن دارد که، همان‌طور که خواهیم دید، غیرممکن است دمای سیستمی را با هر تعداد متناهی عملیات به صفر مطلق رسانید. موثرترین روش رسیدن به صفر مطلق منزوی ساختن سیستم از محیطهای اطراف آن و کاهش دادن دمای آن تا زیر دمای محیطهای اطراف در یک فرایند بی‌دررو است که در آن کار توسط سیستم به‌طور محض در قبال صرف انرژی داخلی آن انجام می‌گیرد. یک فرایند بی‌درروی برگشت‌پذیر در نظر بگیرید که سیستمی را توسط مسیری که یک ویژگی X و دمای T آنرا تغییر می‌دهد از حالت ۱ به حالت ۲ ببرد. از معادله ۷-۵۴ نتیجه می‌شود که

$$S_1(X_a, T_a) = \int_0^{T_a} \frac{C_{X_a}}{T} dT$$

و

$$S_2(X_b, T_b) = \int_0^{T_b} \frac{C_{X_b}}{T} dT$$

در یک فرایند بی‌درروی برگشت‌پذیر،

$$S_1(X_a, T_a) = S_2(X_b, T_b)$$

و بنابراین،

$$\int_0^{T_a} \frac{C_{X_a}}{T} dT = \int_0^{T_b} \frac{C_{X_b}}{T} dT \quad (59-7)$$

اگر فرایند تا $T_b = 0$ ادامه یابد، چون هریک از انتگرالها همگرا هستند،

$$\int_0^{T_0} \frac{C_{X_a}}{T} dT = 0$$

با این همه، C_{X_a} برای T_0 مخالف صفر بزرگتر از صفر است و معادله (۷-۵۹) نمی‌تواند برقرار باشد. بنابراین صفر مطلق دما قابل حصول نیست. این بیان گاهی اوقات بیان دسترسی ناپذیری قانون سوم خوانده می‌شود. به‌طور ریاضی بیان دسترسی ناپذیری را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$(\partial T / \partial X)_S = 0 \quad \text{در} \quad T = 0 \text{ K} \quad (7-60)$$

در آزمایشگاه به‌دماهای 10^{-3} K رسیده‌اند. در واقع هسته‌های مس تا تقریباً 10^{-6} K سرد شده‌اند ولی تماس گرمایی ضعیف بین سیستم اسپین هسته‌ای و شبکه مانع رسیدن کل شبکه به چنین دماهایی بوده است.

مسائل

۱-۷ معادلات (۷-۱۶) و (۷-۱۷) را به‌دست آورید.

۲-۷ نمودار دقیقی از یک چرخه کارنوی یک گاز کامل را بر روی یک نمودار $g-s$ رسم کنید. هر فرایند را نامگذاری کنید و جهت طی شده را، اگر چرخه متعلق به یک یخچال باشد، نشان دهید. s را بزرگتر از c_P فرض کنید.

۳-۷ نشان دهید که اگر F به‌صورت تابعی از V و T معلوم باشد،

$$H = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

و

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

۴-۷ با استفاده از معادله (۷-۱۶) (الف) معادله حالت، (ب) معادله انرژی، (ج) تابع گیبس و (د) آنتالپی یک گاز کامل را به‌دست آورید.

۵-۷ معادله حالت و معادله انرژی را از معادله (۷-۱۷) برای یک گاز وان‌در‌والز به‌دست آورید.

۶-۷ تابع گیبس یک گاز به صورت

$$g = RT \ln (P/P_0) - AP$$

مفروض است که در آن A فقط تابعی از T است. (الف) عبارتهایی برای معادله حالت g از و آنتروپی ویژه، آن به دست آورید. (ب) عبارتهایی برای پتانسیلهای ترمودینامیکی دیگر به دست آورید. (ج) عبارتهایی برای c_p و c_v به دست آورید. (د) عبارتهایی برای تراکم-پذیری و انبساط پذیری به دست آورید. (ه) عبارتی برای ضریب ژول-تامسون به دست آورید.

۷-۷ تابع گیبس ویژه، یک گاز به صورت

$$g = -RT \ln (v/v_0) + Bv$$

مفروض است که در آن B فقط تابعی از T است. (الف) به طور صریح نشان دهید که این شکل تابع گیبس ویژگیهای گاز را به طور کامل مشخص نمی کند. (ب) چه اطلاعات بیشتری لازم است تا بتوان ویژگیهای گاز را به طور کامل مشخص کرد؟

۸-۷ آیا عبارت

$$f = RT \ln (v_0/v) + CT^2v$$

که در آن C یک ثابت مثبت است منجر به توصیف معقول ویژگیهای یک گاز در دماها و فشارهای معمولی می شود؟

۹-۷ معادلات (۲۶-۷)، (۲۷-۷) و (۲۸-۷) را به دست آورید.

۱۰-۷ یک ویژگی سیستمی را با Φ که توسط معادله

$$\Phi = S - \frac{U + PV}{T}$$

داده می شود تعریف می کنیم. نشان دهید که

$$V = -T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T$$

$$U = T \left[T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \right]$$

و

$$S = \Phi + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P$$

۷-۱۱ کار لازم برای کشیدن یک سیم با معادله (۳-۶) داده می‌شود. (الف) عبارتهایی برای دیفرانسیل‌های پتانسیل‌های ترمودینامیکی به دست آورید. (ب) چهار رابطهٔ ماکسول برای این سیستم را به دست آورید. (ج) معادلات TdS را به دست آورید.

۷-۱۲ (الف) پتانسیل‌های ترمودینامیکی و دیفرانسیل‌های آنها را برای یک سیستم δZT به دست آورید. (ب) روابط ماکسول و (ج) معادلات TdS را برای این سیستم به دست آورید.

۷-۱۳ کار $d'W$ در یک فرایند برگشت پذیر در یک گاز پارامغناطیسی با معادله (۶-۶۹) داده می‌شود. (الف) عبارتهایی برای dE ، dU ، dH ، dF ، dG و dF^* این سیستم به دست آورید. (ب) عبارتهای قسمت (الف) را برای یافتن روابط ماکسول برای این سیستم به کار برید. (ج) معادلات TdS را برای یک گاز پارامغناطیسی بنویسید.

۷-۱۴ مثالی از تغییر قید اعمال شده بر روی یک سیستم که باعث تغییر در ویژگی‌های آن می‌شود بیاورید اگر سیستم (الف) به طور کامل منزوی باشد، (ب) در دما و فشار ثابت باشد، (ج) در دما و حجم ثابت باشد.

۷-۱۵ نشان دهید که انرژی داخلی یک سیستم در آن تروپی و حجم ثابت باید در هر فرایند خود به خود کاهش یابد.

۷-۱۶ اگر تابع گیبس یک سیستم باید، در حین هر فرایند خود به خود که در آن دما و فشار ثابت می‌ماند، کاهش پیدا کند، نشان دهید که آن تروپی یک سیستم منزوی باید در حین یک فرایند خود به خود افزایش یابد. (راهنمایی: نشان دهید که $(\Delta G)_{T,P}$ باید، برای هر فرایند شامل مرحله‌ای که با کاهش $(\Delta S)_{T,P}$ همراه است، افزایش یابد).

۷-۱۷ با همان روشی که در مساله قبل به کار رفت، نشان دهید که اگر تابع گیبس سیستمی باید در حین هر فرایند خود به خود که در آن دما و فشار ثابت می‌ماند کاهش یابد، (الف) تابع هلمهولتز نیز باید در هر فرایند خود به خود در حجم و فشار ثابت کاهش یابد، و (ب) آنتالپی باید در هر فرایند خود به خود در فشار و آن تروپی ثابت کاهش یابد.

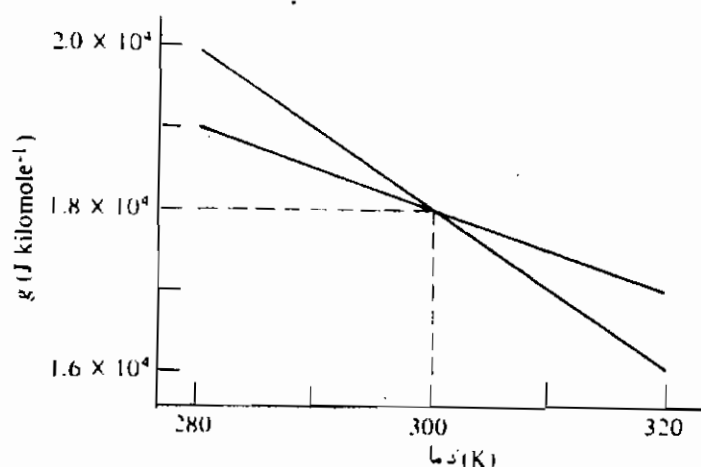
۷-۱۸ در بارهٔ تغییر تابع گیبس در حین یک فرایند خود به خود یک سیستم کاملاً منزوی چه می‌توان گفت؟

۷-۱۹ منحنیهای کیفی فازهای یک ماده را که به عوض ذوب، تصعید می‌شود در یک صفحهٔ $g-P$ و یک صفحهٔ $g-T$ رسم کنید.

۷-۲۰ منحنیهای کیفی معرف فاز جامد، مایع و بخار آب خالص را در (الف) صفحهٔ $g-P$ در $T = -10^\circ\text{C}$ (ب) در صفحهٔ $g-T$ در $P = 2 \text{ atm}$ رسم کنید به طوری که گذارهای از یک فاز به فاز دیگر را بتوان نشان داد.

۷-۲۱ منحنیهای g و مشتقات اول و دوم آنها به صورت تابعی از T و P برای گذارهای فاز

(الف) مرتبه اول و (ب) مرتبه دوم رسم کنید .
 ۲۲-۷ تابع گیبس ویژه فاز جامد و فاز مایع ماده‌ای به صورت تابعی از دما در فشار ثابت 10^5 N m^{-2} در شکل ۶-۷ رسم شده است. در فشارهای بالاتر، منحنیهای g بر حسب T به موازات منحنیهای نمایش داده شده می‌باشند. حجم مولی جامد و مایع به ترتیب $0/018$ و $0.020 \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ است. (الف) منحنیهای g بر حسب P را برای فازهای جامد و مایع، تقریباً به مقیاس رسم کنید. منحنیهای خود را توجیه کنید. (ب) اگر یک کیلو مول از مایع را تا 280 K فوق سرد نموده و سپس آنرا به طور هم‌دما و هم‌فشار در 10^5 N m^{-2} به جامد تبدیل کنیم ΔG ، ΔS ، ΔH ، ΔU و ΔF را برای سیستم و ΔS را برای جهان محاسبه کنید.



شکل ۶-۷

۲۳-۷ (الف) شیب منحنی ذوب یخ را، بر حسب $(\text{N m}^{-2} \text{ K}^{-1})$ ، در نقطه ذوب متعارف محاسبه کنید. گرمای ذوب در این دما $3.34 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ و تغییر حجم ویژه در اثر ذوب $-9.05 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ است. (ب) یخ در -2°C و فشار جو به طور هم‌دما متراکم می‌شود. فشاری را که در آن یخ شروع به ذوب شدن می‌کند پیدا کنید. (ج) $(\partial P/\partial T)_v$ در -2°C را برای یخ محاسبه کنید. $(\beta = 15.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})$ و $(\kappa = 120 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1})$. (د) یخ در -2°C و فشار جو را در ظرفی با حجم ثابت نگه می‌داریم، و دما را به تدریج افزایش می‌دهیم. دما و فشاری را که در آنها یخ شروع به ذوب شدن می‌کند پیدا کنید. این فرایند و فرایند قسمت (ب) را بر روی نموداری شبیه نمودار شکل ۲-۹ (الف)، و بر روی یک سطح $P-V-T$ شبیه سطح در شکل ۲-۷ نشان دهید. فرض کنید که منحنی ذوب و آهنگ تغییر فشار با دما در حجم ثابت، هر دو خطی‌اند.

۲۴-۷ ثابت کنید که در صفحه $P-V$ شیب منحنی تصعید در نقطه سه‌گانه از شیب منحنی

تبخیر در همین نقطه بزرگتر است .

۲۵-۷ فشار بخار جامد خاصی و فشار بخار مایع همین ماده به ترتیب به صورت $\ln P = 0.04 - 6/T$

و $\ln P = 0.03 - 4/T$ مفروض اند که در آنها P بر حسب اتمسفر است. (الف) دما و فشار نقطه سه گانه

این ماده را پیدا کنید. (ب) مقدار سه گرمای تبدیل در نقطه سه گانه را پیدا کنید. تقریباً را بیان کنید.

۲۶-۷ یک نمودار ایده آل برای آنتروپی فاز جامد و آنتروپی فاز مایع He^3 در شکل

۷-۷ بر حسب دما در فشار نقطه ذوب رسم شده است. (He^3 در فشار جو مایع نمی شود.)

در طول گستره دما، حجم مولی مایع از حجم مولی جامد به اندازه $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ بزرگتر است.

(الف) شکل دقیق و همراه با جزئیات منحنی ذوب را بر روی یک نمودار $P-T$ رسم کنید.

فشار ذوب در 3 K برابر 30 atm است. (ب) فرایندهای منجمد ساختن He^3 در 0.2 K

را مورد بحث قرار دهید .

۲۷-۷ (الف) He^3 مایع در 2 K و فشاری درست زیر فشار ذوب به طور بی درروتا فشاری

درست در بالای فشار ذوب متراکم می شود. با استفاده از شکل ۷-۷ تغییر دمای He^3 را محاسبه

کنید. تقریباً را شرح دهید. چگونه این اثر را می توان به صورت یک پخچال در دماهای

پائین به کار برد؟

۲۸-۷ در یک گذار فاز مرتبه دوم در یک دما و فشار به خصوص $s_i = s_f$ و $v_i = v_f$ است

که i و f دلالت بر فازهای اولیه و نهایی دارند. نشان دهید که در این موارد معادله

کلاوئسیوس - کلاپیرن را می توان به ترتیب به صورت

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_{Pf} - c_{Pi}}{\beta_f - \beta_i} \quad \text{یا} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\beta_f - \beta_i}{\kappa_f - \kappa_i}$$

نوشت (راهنمایی: بایک رابطه TdS مناسب شروع کنید .)

۲۹-۷ یک فیزیکدان دماهای پائین مایل است نتیجه آزمایش خود، مبنی بر اینکه ظرفیت

گرمایی یک ماده دی الکتریک غیرمغناطیسی بین 0.05 K و 0.5 K به صورت $AT^{1/2} + BT^3$

تغییر می کند، را منتشر کند. به عنوان سردبیر یک مجله، آیا مقاله وی را برای چاپ

می پذیرید؟

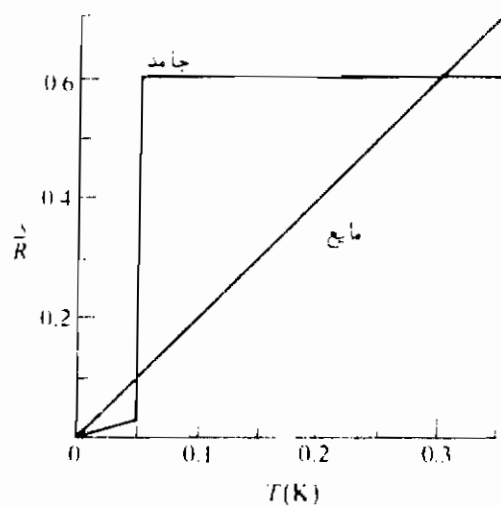
۳۰-۷ نشان دهید که بیان پلانک از قانون سوم را می توان از بیان دسترسی ناپذیری

به دست آورد .

۳۱-۷ بیان پلانک از قانون سوم آن است که یک سطح هم آنتروپی صفحه $T = 0 \text{ K}$ را

می پوشاند. معادله (۶-۷) را با نشان دادن این که اگر این سطح، انشعابی به دماهای بالاتر

می داشت، گرمای ویژه در X ثابت می بایست منفی باشد، به دست آورید .



شکل ۷-۷

۷-۳۲ یک پلیمر، در کشش ثابت با افزایش دما منقبض می‌شود. منحنی طولی از پلیمر را به صورت تابعی از دما در نزدیکی 0 K رسم کنید و دلایلی برای همه قسمت‌های مربوط به شکل خود بیاورید.

۷-۳۳ (الف) نشان دهید که قانون کوری برای یک پارامغناطیس ایده‌آل و معادله حالت وان دروالز نمی‌توانند در نزدیکی 0 K معتبر باشند. (ب) نشان دهید که در 0 K گذار فاز مرتبه اول نمی‌تواند وجود داشته باشد.



کاربردهای ترمودینامیک در سیستمهای ساده

- ۱-۸ پتانسیل شیمیایی
- ۲-۸ تعادل فاز و قاعده فاز
- ۳-۸ وابستگی فشار بخار به فشار کل
- ۴-۸ کشش سطحی
- ۵-۸ فشار بخار یک قطره مایع
- ۶-۸ باطری ولتایی برگشت پذیر
- ۷-۸ تابش جسم سیاه
- ۸-۸ ترمودینامیک مغناطیس
- ۹-۸ کاربردهای مهندسی

۱-۸ پتانسیل شیمیایی

در این فصل اصول ترمودینامیکی گسترش یافته در فصول پیشین به چند سیستم ساده اعمال می‌شوند. با برداشتن قید بسته بودن سیستم، بحث را آغاز کرده، و تحقیق می‌کنیم که اگر جرم به سیستم وارد و یا از آن خارج شود، یا اگر بین اجزاء سیستم، جرم مبادله شود، روابط به دست آمده چگونه تغییر می‌کنند.

فرض کنید که ظرفی به حجم V توسط جداری به دو قسمت تقسیم شده است. در یک طرف جدار n_1 مول از یک گاز کامل و در طرف دیگر n_2 مول از یک گاز کامل دیگر وجود دارد، و هر دو گاز در دمای T و فشار P ی یکسانی هستند.

اکنون جدار را بر می‌داریم، هر گاز به داخل دیگری پخش می‌شود، و در نهایت یک حالت تعادل جدید به دست خواهد آمد که در آن هر دو گاز، حجم کل یکسان V را اشغال می‌کنند. اگر گازها کامل باشند، تغییری در دمای T یا در فشار P به وجود نمی‌آید. فشارهای نهایی جزیی گازها p_1 و p_2 ، و $p_1 + p_2 = P$ است. تابع گیبس اولیه سیستم عبارت است از

$$G_i = n_1 g_{1i} + n_2 g_{2i}$$

که g_{1i} و g_{2i} مقادیر اولیه، تابع گیبس ویژه، گازهای مربوطه‌اند. از معادله (۷-۱۴)،

$$g_{1i} = RT(\ln P + \phi_1), \quad g_{2i} = RT(\ln P + \phi_2)$$

که ϕ_1 و ϕ_2 توابعی از فقط دمایند.

مقدار نهایی تابع گیبس عبارت است از

$$G_f = n_1 g_{1f} + n_2 g_{2f}$$

و چون فشار نهایی هر گاز، فشار جزیی P ی آن است،

$$g_{1f} = RT(\ln p_1 + \phi_1), \quad g_{2f} = RT(\ln p_2 + \phi_2)$$

کمیت‌های ϕ_1 و ϕ_2 در حالت‌های اولیه و نهایی مقدار یکسانی دارند، زیرا توابعی فقط از دمایند.

کسرهای مولی x_1 و x_2 هر جز، در حالت نهایی، به صورت

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n} \quad (1-8)$$

تعریف می‌شوند که تعداد کل مولها $n = n_1 + n_2$ است. چون هردو جزء گاز کامل‌اند، و هردو در دمای یکسان T حجم یکسان V را اشغال می‌کنند،

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT}, \quad n_2 = \frac{p_2 V}{RT}, \quad n = \frac{PV}{RT}$$

و از این رو

$$x_1 = \frac{p_1}{P}, \quad x_2 = \frac{p_2}{P} \quad (۲-۸)$$

پس

$$\ln p_1 = \ln P + \ln x_1, \quad \ln p_2 = \ln P + \ln x_2$$

و

$$g_{1f} = RT(\ln P + \phi_1 + \ln x_1), \quad g_{2f} = RT(\ln P + \phi_2 + \ln x_2)$$

پتانسیل شیمیایی μ ی هر گاز در مخلوط به صورت

$$\begin{aligned} \mu &\equiv RT(\ln P + \phi + \ln x) \\ &= RT(\ln p + \phi) + RT \ln x \\ &= g + RT \ln x \end{aligned} \quad (۳-۸)$$

تعریف می‌شود که g تابع گیبس ویژه در دمای T و فشار کل P است. بنابراین تابع گیبس نهایی سیستم عبارت است از:

$$G_f = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

تغییر تابع گیبس در فرایند اختلاط عبارت است از

$$\begin{aligned} G_f - G_i &= n_1(\mu_1 - g_1) + n_2(\mu_2 - g_2) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (۴-۸)$$

عبارت داخل پرانتز لزوماً منفی است، زیرا x_1 و x_2 هردو کسرهای کوچکتر از یک‌اند، و بنابراین تابع گیبس در فرایند اختلاط برگشت‌ناپذیر کاهش می‌یابد، که نشان داده‌ایم همیشه در هر چنین فرایندی در دما و فشار ثابت این طور است.

برای مثال، ظرفی به حجم V را در نظر بگیرید که توسط جداری به دو قسمت تقسیم شده است. در طرف چپ دو کیلو مول گاز هلیوم و در طرف راست یک کیلو مول گاز نئون وجود دارد. هر دو گاز در دمای 300 K و فشار 1 atm هستند. بعد از برداشتن جدار، گازها در یکدیگر پخش می‌شوند و حالت تعادل جدیدی حاصل می‌شود. کسر مولی هر یک از گازها در مخلوط از معادله (۸-۱) به دست می‌آید:

$$x_{\text{He}} = \frac{2}{2+1} = \frac{2}{3} \quad \text{و} \quad x_{\text{Xe}} = \frac{1}{2+1} = \frac{1}{3}$$

و فشارهای جزئی آنها عبارتند از

$$p_{\text{He}} = 0.67\text{ atm} \quad \text{و} \quad p_{\text{Xe}} = 0.33\text{ atm}$$

پتانسیل شیمیایی هر گاز

$$\mu_{\text{He}} = g_{\text{He}} + R(300) \ln 0.67; \quad \mu_{\text{Xe}} = g_{\text{Xe}} + R(300) \ln 0.33$$

است که g_{He} و g_{Xe} توابع گیبس گازهای جدا در دما و فشار یکسان اند. پتانسیل شیمیایی هر کدام از گازها تابعی خطی از دما است و به لگاریتم طبیعی کسر مولی آن گاز در مخلوط بستگی دارد.

تغییر تابع گیبس در فرایند اختلاط عبارت است از

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_f - G_i = RT(2 \ln 0.67 + 1 \ln 0.33) \\ &= -5 \times 10^3 \text{ J.} \end{aligned}$$

تغییر آنتروپی حین فرایند اختلاط را می‌توان از اولین معادله (۷-۲۷) محاسبه کرد:

$$\begin{aligned} \Delta S &= - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &\cong 2R, \\ &= 16.6 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

ما مفهوم پتانسیل شیمیایی را با آوردن مثال ساده، مخلوطی از دو گاز کامل معرفی کردیم. با این همه، این مفهوم معنای خیلی وسیعتری دارد، و در بسیاری مسایل در شیمی

فیزیک اساسی است. علاوه بر گازها در مورد محلولها، موادی که می‌توانند به‌طور شیمیایی واکنش کنند و سیستمهایی که در آنها بیش از یک فاز وجود دارد به‌کار می‌رود. در بخش بعدی ثابت می‌کنیم که یک سیستم وقتی در تعادل شیمیایی است که پتانسیل شیمیایی هر جزء در هر فاز مقدار یکسانی داشته باشد.

رابطه کلی بین μ و g ، برای هر جزء در هر فاز، همان شکل معادله (۸-۳) را دارد:

$$\mu = g + RT \ln x$$

که در آن x کسر مولی آن جزء است:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum n_j}$$

اگر فازی فقط از یک جزء تشکیل شده باشد، $x = 1$ ، $\ln x = 0$ و

$$\mu = g \quad (8-5)$$

در این مورد، پتانسیل شیمیایی با تابع گیبس ویژه برابر می‌شود. مساله تعادل مایع-بخار که در بخش ۷-۵ مورد بحث قرار گرفت یک نمونه است. در این مورد فقط یک جزء وجود دارد، $\mu = g$ ، و همان‌طور که نشان داده‌ایم، توابع گیبس ویژه g'' و g''' در حالت تعادل پایدار برابرند. برای سیستمی متشکل از یک ماده خالص تنها، می‌توان از راه دیگری به مفهوم پتانسیل شیمیایی رسید. ترکیب قوانین اول و دوم برای یک سیستم PVT ی بسته منجر به این نتیجه می‌شود که:

$$dU = T dS - P dV$$

با در نظر گرفتن U به صورت تابعی از S و V ، نیز می‌توانیم بنویسیم

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (8-6)$$

که از آن نتیجه می‌شود:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (8-7)$$

انرژی داخلی U یک ویژگی فزونور و متناسب با تعداد مولهای موجود در سیستم

است. در معادله (۸-۶) ملحوظ است که یک سیستم بسته را بررسی می‌کنیم که برای آن تعداد مولهای n ثابت است. با این همه، اگر سیستم باز باشد، به طوری که بتوانیم ماده از آن خارج ساخته یا به آن بیفزائیم، انرژی داخلی تابعی از n و نیز تابعی از S و V می‌شود، و

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \quad (۸-۸)$$

برای مورد خاصی که در آن $dn = 0$ است، باید این معادله به معادله (۸-۷) تقلیل یابد و از این رو

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -P \quad (۹-۸)$$

شاخص پائین اضافی n بر روی مشتقات جزئی به سادگی آنچه را که در معادلات

(۸-۷) ملحوظ است، یعنی، آنکه در این معادلات n ثابت فرض می‌شود، تصریح می‌کند.

ضریب dn در معادله (۸-۸) اکنون به عنوان پتانسیل شیمیایی μ تعریف می‌شود:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \quad (۱۰-۸)$$

یعنی، پتانسیل شیمیایی عبارت است از تغییر انرژی داخلی به ازای یک مول ماده افزوده شده به سیستم در یک فرایند با S و V ثابت، و معادله (۸-۸) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$dU = T dS - P dV + \mu dn \quad (۱۱-۸)$$

این معادله شکل کلی ترکیب قوانین اول و دوم برای یک سیستم PVT ی باز است.

به طور کلی‌تر، اگر X نمایشگر هر متغیر فزونور متناظر با V ، و Y نمایشگر متغیر نافزونور متناظر با فشار P باشد، کار در یک فرایند برگشت پذیر جزئی dX است و

$$dU = T dS - Y dX + \mu dn \quad (۱۲-۸)$$

پتانسیل شیمیایی را می‌توان به چند طریق مختلف نوشت. اگر معادله (۱۲-۸) را به

صورت

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{Y}{T} dX - \frac{\mu}{T} dn$$

بنویسیم و S را تابعی از U ، X و n در نظر بگیریم، نتیجه می‌شود که مشتقات جزئی S ، به ترتیب، نسبت به U ، X و n ، در حالی که دو متغیر دیگر ثابت در نظر گرفته می‌شوند، با ضرایب دیفرانسیلهای dU ، dX و dn برابرند. بنابراین

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,X} \quad (13-8)$$

تغییر تابع هلمهولتز $F = U - TS$ ، بین دو حالت تعادل مجاور، عبارت است از

$$dF = dU - T dS - S dT$$

و وقتی dU بین این معادله و معادله (۱۲-۸) حذف شود، برای یک سیستم باز داریم

$$dF = -S dT - Y dX + \mu dn$$

که از آن نتیجه می‌شود:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,X} \quad (14-8)$$

به همین طریق، تغییر تابع گیبس $G = U - TS + YX$ برای یک سیستم باز، عبارت است از

$$dG = -S dT + X dY + \mu dn \quad (15-8)$$

و

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,Y} \quad (16-8)$$

این معادله با تعریف μ برای مورد خاصی که پیشتر در این بخش مورد بحث قرار گرفت معادل است. برای یک جزء تنها، $G = ng$ و از این رو

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,Y} = g$$

به طور خلاصه، برای پتانسیل شیمیایی عبارتهای ذیل را داریم:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,X} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,X} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,Y}$$

۸-۲ تعادل فاز و قاعده فاز

بحث بخش پیشین را می‌توان به سهولت به مورد فازی شامل k جزء، به عوض فقط یک جزء، گسترش داد. انرژی داخلی فاز عبارت است از

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (17-8)$$

که n_i تعداد مولهای جزء i ام موجود در فاز است. معادله (۷-۸) را می‌توان به صورت

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S, V, n'} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{S, V, n'} dn_k \quad (18-8)$$

بازنویسی کرد که شاخص پائین n' به معنی آن است که تعداد مولهای تمام اجزاء به استثنای جزئی که در مشتق ظاهر می‌شود ثابت است.

معادله (۱۱-۸) را می‌توان به صورت

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_k dn_k \quad (19-8)$$

نوشت که

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, T, n'}, \text{ etc} \quad (20-8)$$

معادله اخیر پتانسیل شیمیایی جزء i ام موجود در فاز را تعریف می‌کند.

به گونه مشابه، تغییر تابع گیبس بین دو حالت در دما و فشار یکسان برای یک سیستم

باز با k جزء عبارت است از

$$dG = dU - T dS + P dV$$

از مقایسه با معادله (۱۹-۸) نتیجه می‌شود

$$dG = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_k dn_k \quad (21-8)$$

و

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n'} \quad (22-8)$$

حال باقی می‌ماند نشان دهیم که پتانسیل شیمیایی یک جزء به اندازه فاز بستگی ندارد، بلکه با ترکیب نسبی، فشار و دما مشخص می‌شود. فاز را شامل دو جزء در نظر بگیرید که از هر جهت یکسانند. اگر Δn_i مول از جزء i را به هر نیمی از فاز، بدون این که فشار یا دمای آنرا تغییر دهد، اضافه کنیم، فشار و دمای کل فاز تغییر نمی‌کند و برای هر نیمه می‌توانیم بنویسیم

$$\mu_i = \frac{\Delta G}{\Delta n_i}$$

برای دو نیمه، داریم

$$\mu_i = \frac{2 \Delta G}{2 \Delta n_i} = \frac{\Delta G}{\Delta n_i}$$

در نتیجه پتانسیل شیمیایی μ مستقل از اندازه فاز است.

اکنون فرض کنید که فازی در دمای T ، فشار P و تابع گیبس G داریم، و جرمی با همین دما و فشار به آن می‌افزاییم، به عنوان نتیجه‌ای از بحث بالا، اکنون معادله (۸-۲۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$G - G_0 = \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (۸-۲۲)$$

بنابراین می‌توانیم همچنین بنویسیم

$$U = TS - PV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k + G_0$$

$$H = TS + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k + G_0, \quad (۸-۲۴)$$

$$F = -PV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k + G_0.$$

در بخش ۷-۵ نشان داده شد که اگر دو فاز از یک ماده خالص در دما و فشار ثابت در تعادل باشند، تابع گیبس ویژه در هر دو فاز مقدار یکسانی دارد. از این بررسی توانستیم معادله کلاؤسیوس - کلاپیرن را به دست آوریم. اکنون تعادل را در سیستمی شامل بیشتر از یک فاز بررسی می‌کنیم.

روشن است که فقط یک فاز گازی می‌تواند وجود داشته باشد، زیرا اجزاء افزوده شده به این فاز پخش می‌شوند تا یک مخلوط همگن به دست آید. با این همه، بیشتر از یک فاز مایع می‌تواند وجود داشته باشد زیرا امتزاج ناپذیری بعضی از مایعات از امکان همگنی جلوگیری می‌کند. به طور کلی، مخلوطهای جامدات به جز در شرایط خاصی تشکیل یک مخلوط همگن

نمی‌دهند. برای مثال، مخلوطی از براده‌های آهن و گوگرد، یا انواع مختلف پخترا، باید به‌عنوان فازهای جامد جداگانه تلقی کرد. از طرف دیگر، بعضی از آلیاژهای فلزی را می‌توان متشکل از یک فاز جامد تنها در نظر گرفت.

مشاهده پیشین ما که "تابع گیبس ویژه در هر فاز برای تعادل بین فازهای یک جزء مجرد، مقدار یکسانی دارد" وقتی بیشتر از یک جزء در سیستم موجود باشد نیاز به اصلاح دارد. یک سیستم بسته شامل π فاز و k جزء در دما و فشار ثابت و در تعادل را در نظر می‌گیریم. نظیر قبل، یک جزء با شاخص پائین $i = 1, 2, 3, \dots, k$ و یک فاز توسط شاخص بالای $j = 1, 2, 3, \dots, \pi$ مشخص خواهد شد.

تابع گیبس جزء i در فاز j عبارت است از حاصلضرب پتانسیل شیمیایی $\mu_i^{(j)}$ آن جزء در فاز j ، در تعداد مولهای $n_i^{(j)}$ آن جزء در فاز j . تابع گیبس کل فاز j برابر مجموع تمام چنین حاصلضربهایی برای همه اجزاء است، یعنی، برابر است با

$$\sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} n_i^{(j)}$$

بالاخره، تابع گیبس کل تمام سیستم برابر است با مجموع تمام چنین مجموعه‌هایی برای همه فازهای سیستم، و می‌توان آنرا به‌صورت زیر نوشت

$$G = \sum_{j=1}^{j=\pi} \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} n_i^{(j)} \quad (25-8)$$

در بخش ۷-۱ نشان دادیم که شرط لازم برای تعادل پایدار یک سیستم در دما و فشار ثابت آن است که تابع گیبس سیستم کمینه باشد. یعنی، وقتی حالت تعادل را با حالت دومی در همین دما و فشار، که به‌طور جزئی با حالت تعادل متفاوت است، مقایسه می‌کنیم، تغییر مرتبه اول در تابع گیبس صفر است: $dG_{T,P} = 0$

در حالت دوم تعداد مولهای $n_i^{(j)}$ هر جزء در هر فاز به‌طور جزئی با مقادیر آنها در حالت تعادل متفاوت است پس چون پتانسیل‌های شیمیایی، در دما و فشار ثابت، ثابت‌اند. از معادله (۲۵-۸) داریم

$$dG_{T,P} = \sum_{j=1}^{j=\pi} \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} = 0 \quad (26-8)$$

که هر $dn_i^{(j)}$ معرف تغییر کوچکی در تعداد مولهای جزء i در فاز j است. با نوشتن چند جمله

از جمع فوق، داریم

$$\begin{aligned} & \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \dots + \mu_1^{(\pi)} dn_1^{(\pi)} \\ & + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)} + \dots + \mu_2^{(\pi)} dn_2^{(\pi)} \\ & \vdots \\ & + \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} + \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} + \dots + \mu_k^{(\pi)} dn_k^{(\pi)} = 0 \end{aligned} \quad (27-8)$$

اگر هریک از دیفرانسیل‌های $dn_i^{(j)}$ در این معادله دشوار مستقل باشد، به طوری که بتوانیم به هریک مقدار دلخواهی نسبت دهیم، معادله فقط در صورتی می‌تواند برقرار باشد که ضرایب $\mu_i^{(j)}$ هریک صفر باشد. بنابراین اگر هم بتوانیم یک دسته $\mu_i^{(j)}$ پیدا کنیم به طوری که مجموعه برای انتخاب دلخواهی از $dn_i^{(j)}$ ها صفر باشد، برای یک انتخاب دلخواه دیگر صفر نخواهد بود. با این همه، باید مقدار کل هر جزء در تمام فازها رویهمرفته ثابت باشد، زیرا هیچیک از اجزاء خلق، نابود یا تبدیل نمی‌شود. کاهش در مقدار یک جزء در یک فاز باید منجر به افزایش مقدار آن جزء در فازهای دیگر گردد. بنابراین دیفرانسیل‌های $dn_i^{(j)}$ مستقل نیستند، بلکه

$$\begin{aligned} & dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \dots + dn_1^{(\pi)} = 0 \\ & dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} + \dots + dn_2^{(\pi)} = 0 \\ & \vdots \\ & dn_k^{(1)} + dn_k^{(2)} + \dots + dn_k^{(\pi)} = 0 \end{aligned} \quad (28-8)$$

جواب معادله (۲۷-۸) مقید به k شرط است که با این معادلات شرطی توصیف شده‌اند. برای یافتن این جواب، مقدار $dn_i^{(1)}$ حاصل از هریک از معادلات (۲۸-۸) را در ردیف متناظر از معادله (۲۷-۸) قرار می‌دهیم. اولین ردیف از این معادلات به صورت

$$-\mu_1^{(1)}(dn_1^{(2)} + dn_1^{(3)} + \dots + dn_1^{(\pi)}) + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \dots + \mu_1^{(\pi)} dn_1^{(\pi)}$$

در می‌آید که می‌توان آنرا به صورت زیر بازنویسی کرد

$$(\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}) dn_1^{(2)} + (\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)}) dn_1^{(3)} + \dots + (\mu_1^{(\pi)} - \mu_1^{(1)}) dn_1^{(\pi)}$$

عبارت‌های مشابهی می‌توان برای هر ردیف معادله (۲۷-۸) نوشت، اکنون هریک از این $dn_i^{(j)}$ های باقیمانده (که در آن $1 \neq j$ است) مستقل است و می‌توان آنرا به دلخواه تغییر داد. برای این که معادله (۲۷-۸) برای تمام تغییرات دلخواه این $dn_i^{(j)}$ ها دارای جوابی باشد باید هریک

از ضرایب آنها صفر باشد. برای اولین خط معادله (۲۷-۸) داریم

$$\mu_1^{(2)} = \mu_1^{(1)} \cdot \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(1)} \cdot \dots \cdot \mu_1^{(\pi)} = \mu_1^{(1)}$$

یعنی، پتانسیل شیمیایی این جزء باید در تمام فازها مقدار یکسانی داشته باشد. ادامه دادن این روش منجر به این نتیجه می شود که پتانسیل شیمیایی هر جزء باید در تمام فازها مقدار یکسانی داشته باشد، یعنی

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \mu_h^{(1)} &= \mu_h^{(2)} = \dots = \mu_h^{(\pi)} \end{aligned} \quad (29-8)$$

اگر چنین موردی وجود داشته باشد، می توانیم شاخصهای بالا در معادلات پیشین را حذف کنیم و به طور ساده برای پتانسیلهای شیمیایی بنویسیم μ_1 ، μ_2 ، و غیره. پس اولین خط در معادله (۲۷-۸) به صورت

$$\mu_1(dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \dots + dn_1^{(\pi)})$$

در می آید که از اولین معادله از معادلات شرطی برابر صفر می شود. همین مطلب در مورد هر جزء دیگری صادق است و در نتیجه معادله (۲۷-۸) برقرار است. روشن نیست که معادلات (۲۹-۸) هم لازم و هم کافی باشند. استدلال این مطلب را در پیوست (ب) خواهید یافت. معادلات (۲۹-۸) تعمیمهایی از نتیجه ای است که قبلاً "به دست آمد که وقتی دو فاز، یا بیشتر، از یک جزء مجرد در تعادل باشند، پتانسیل شیمیایی در تمام فازها مقدار یکسانی دارد. فرض کنید فازهای یک سیستم در تعادل نباشند. در این صورت تابع گیبس مولی هر جزء در تمام فازها مقدار یکسانی نخواهد داشت. برای هر جزء که برای آن اختلافی در تابع گیبس ویژه وجود داشته باشد میلی، به نام میل فرار، وجود خواهد داشت تا از فازی که در آن تابع گیبس مولی بالاتر است خود به خود به خود به فازی که در آن تابع گیبس مولی پایینتر است فرار کند، تا این که بین فازها تعادل به وجود آید، یعنی، تابع گیبس مولی در تمام فازها مقدار یکسانی داشته باشد. به عکس، میل فرار هر جزء وقتی سیستم در تعادل است در تمام فازها یکسان است.

قاعده فاز، که اولین بار توسط گیبس به دست آمد، به طور منطقی از پیامدهای حاصل

در بالا نتیجه می‌شود. ابتدا یک سیستم ناهمگن که در آن اجزاء در تمام فازها موجودند در نظر می‌گیریم. تعداد معادلات (۸-۲۹) که شرایط تعادل فاز را مشخص می‌کنند و بنابراین معادلات تعادل فاز نامیده می‌شوند، برابر $k(\pi - 1)$ می‌باشد. اکنون اگر $k - 1$ جزء معلوم باشند ترکیب هر فاز شامل k جزء معلوم است، زیرا مجموع کسرهای مولی هر جزء در فاز باید برابر واحد باشد. بنابراین، برای π فاز، علاوه بر دما و فشار، تعداد کل $\pi(k - 1)$ متغیر وجود دارد، که باید مشخص شوند. پس رویهمرفته $\pi(k - 1) + 2$ وجود دارند.

اگر تعداد متغیرها با تعداد معادلات برابر باشد، خواه بتوانیم یا نتوانیم عملاً معادلات را حل کنیم، دما، فشار و ترکیب هر فاز علی‌الاصول تعیین شده است. در این صورت سیستم ناوردا نامیده می‌شود و گفته می‌شود که دارای وردایی صفر است.

اگر تعداد متغیرها از تعداد معادلات یکی بیشتر باشد، می‌توان به یکی از متغیرها مقدار دلخواهی نسبت داد، و بقیه به‌طور کامل تعیین می‌شوند. آنگاه سیستم را تک‌وردا می‌گویند و گفته می‌شود که دارای وردایی ۱ است.

به‌طور کلی، وردایی f به‌صورت فزونی تعداد متغیرها بر تعداد معادلات تغییر

می‌شود

$$f = [\pi(k - 1) + 2] - [k(\pi - 1)]$$

یا

$$f = k - \pi + 2 \quad (\text{بدون واکنشهای شیمیایی}) \quad (۸-۳۵)$$

این معادله قاعده فاز گیبس خوانده می‌شود.

برای مثال، آب مایع را در تعادل با بخارش در نظر بگیرید. فقط یک جزء (H_2O) وجود دارد و $k = 1$. دوفاز موجود است، $\pi = 2$ ، و تعداد معادلات تعادل فاز برابر است با

$$k(\pi - 1) = 1$$

این معادله به‌تنهایی به‌طور ساده بیان می‌کند که، همان‌طور که قبلاً نشان داده‌ایم، پتانسیل شیمیایی μ در هر دو فاز مقدار یکسانی دارد. تعداد متغیرها عبارت است از

$$\pi(k - 1) + 2 = 2$$

این متغیرها دمای T و فشار P می‌باشند، زیرا کسر مولی این تنها جزء در هر دو فاز باید برابر ۱ باشد. از این رو وردایی f برابر است با

$$f = k - \pi + 2 = 1$$

که به معنی آن است که می‌توان یا به‌دمای T یا به فشار P ، ولی نه به هر دو، یک مقدار دلخواه، نسبت داد. (البته، محدودیت‌هایی بر روی این مقادیر دلخواه اعمال می‌شوند زیرا باید در گستره‌ای قرار گیرند که در آن آب مایع و بخار آب بتوانند در تعادل باشند. اگر با ثابت نگاه داشتن دما، فشار را از فشار بخار بیشتر کنیم، تمام بخار، همان‌طور که در منحنی همدمای شکل ۲-۹ نشان داده شده است، به مایع چگالیده می‌شود. اگر فشار را از فشار بخار کمتر کنیم، تمام مایع تبخیر خواهد شد.

در نقطه سه‌گانه آب، هر سه فاز در تعادلند و $\pi = 3$. پس $k(\pi - 1) = 2$ ، و دو معادله تعادل فاز وجود دارد که بیان می‌کنند پتانسیل شیمیایی در هر یک از فازها با مقدار آن در هر یک از فازهای دیگر برابر است. تعداد متغیرها $2 = 2 + k(\pi - 1)$ است، که برابر با تعداد معادلات است. وردایی عبارت است از

$$f = k - \pi + 2 = 0$$

و از این رو سیستم ناورده است. نمی‌توانیم یک مقدار دلخواه به‌دما یا فشار نسبت دهیم. وقتی سیستمی نظیر سلول نقطه سه‌گانه شکل ۱-۳ در هر آزمایشگاهی برپا شد، دمای آن لزوماً برابر دمای نقطه سه‌گانه آب، و فشار آن برابر فشار بخار در این دما است. به‌این دلیل است که دمای نقطه سه‌گانه آب به‌عنوان نقطه ثابت مقیاس دمای ترمودینامیکی انتخاب شده است، می‌توان آن را در هر نقطه و هر زمانی بازسازی کرد. البته، نقطه سه‌گانه هر ماده، دیگری می‌توانست همین نقش را داشته باشد، ولی آب به‌خاطر دسترس‌پذیری جهانی آن در یک حالت خالص انتخاب شده است.

می‌توان به‌آسانی نشان داد که اگر یک جزء در فازی موجود نباشد، از تعداد متغیرها و تعداد معادلات یکی کم می‌شود. بنابراین می‌توان محدودیت اصلی که هر جزء در هر فاز موجود است را برداشت، و معادله (۸-۳) معتبر باقی می‌ماند.

اگر در سیستم واکنش شیمیایی صورت گیرد، اجزاء کاملاً مستقل نیستند. فرض می‌کنیم که چهار جزء A ، B ، C و D واکنش



را که در آن n ها تعداد مولهای اجزاء اند، انجام می‌دهند. اکنون یک معادله مستقل اضافی داریم، به‌طوری که تعداد معادلات مستقل $1 + k(\pi - 1)$ است. تعداد متغیرها،

نظیر قبل، $2 + \pi(k - 1)$ است. از این رو تعداد درجات آزادی عبارت است از

$$f = (k - 1) - \pi + 2$$

ولی ممکن است سیستمی را تصور کنیم که در آن چند واکنش شیمیایی بتوانند رخ دهند، بنابراین قاعده فاز را به شکل کلی تر

$$f = (k - r) - \pi + 2 \quad (۲۱-۸) \quad (\text{با واکنش شیمیایی})$$

بیان می‌کنیم که در آن r تعداد واکنشهای شیمیایی برگشت پذیر مستقل است.

۳-۸ وابستگی فشار بخار به فشار کل

به عنوان کاربرد از مفاهیم گسترش یافته دوحس آخر، وابستگی فشار بخار یک مایع را به فشار کل بررسی می‌کنیم. شکل ۸-۱ (الف) مایعی را در تعادل با بخارش نمایش می‌دهد. فشار کل در سیستم، فشار بخار است. یک گاز بی تفاوت (یعنی، گازی که به طور شیمیایی با مایع یا بخار آن واکنش نمی‌کند)، که با دایره‌های توخالی در شکل ۸-۱ (ب) معرفی شده است، به فضای بالای مایع پمپ می‌شود، که بدین وسیله فشار کل را افزایش می‌دهد. سؤال این است: آیا وقتی این عمل در دمای ثابت رخ دهد فشار بخار تغییر خواهد کرد؟ شرطی را که پتانسیل شیمیایی ماده اصلی باید در فازهای مایع و گاز مقدار یکسانی داشته باشد به کار می‌بریم. چون فاز مایع شامل یک جزء تنهاست، پتانسیل شیمیایی در این فاز با تابع گیبس ویژه مایع برابر می‌شود:

$$\mu'' = g''$$

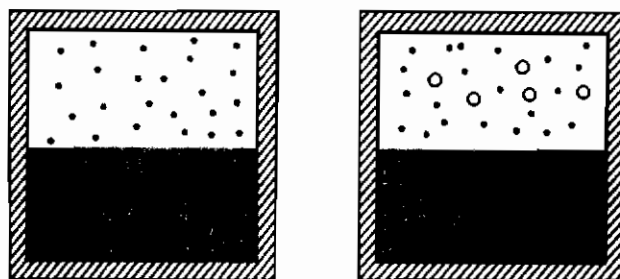
فاز گاز را می‌توان مخلوطی از گازهای کامل در نظر گرفت و می‌توانیم از نتایج بخش ۸-۱ استفاده کنیم:

$$\mu''' = RT(\ln p + \phi)$$

که μ''' پتانسیل شیمیایی بخار و p فشار بخار است.

p را معرف فشار کل می‌گیریم و فرض می‌کنیم که مقدار کمی از گاز بی تفاوت را، در دمای ثابت به داخل پمپ می‌کنیم، تا فشار کل را از p به $p + dp$ افزایش داده و فشار بخار را از p به $p + dp$ تغییر دهد. چون سیستم در فشار جدید نیز در تعادل است، باید تغییرات $d\mu''$ و $d\mu'''$ برابر باشند، برای مایع،

$$d\mu'' = dg'' = -s'' dT + v'' dp = v'' dp$$



(الف)

(ب)

شکل ۸-۱ مایعی در تعادل با بخارش (الف) در فشار بخار، (ب) در فشارهای بالاتر که از حضور یک گاز کامل بی تفاوت ناشی شده است.

زیرا که دما ثابت است، همچنین، چون ϕ تابعی از فقط دما است،

$$du''' = \frac{RT}{p} dp$$

بنابراین

$$v'' dP = RT \frac{dp}{p}$$

یا

$$\frac{dp}{p} = \frac{v''}{RT} dP \quad (۳۲-۸)$$

p_0 را فشار بخار در شکل ۸-۱ (الف)، وقتی گازی بی تفاوت حضور ندارد، فرض می‌کنیم. در این مورد، فشار کل P با p_0 برابر می‌شود. اکنون از معادله (۳۲-۸) از این حالت تا یک حالت نهایی که در آن فشار بخار p و فشار کل P است انتگرال می‌گیریم. حجم v'' را می‌توان ثابت در نظر گرفت، بنابراین

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{v''}{RT} \int_{p_0}^P dP$$

و

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{v''}{RT} (P - p_0) \quad (۳۳-۸)$$

نتیجه می‌گیریم که وقتی فشار کل P افزایش می‌یابد، فشار بخار p نیز افزایش

می‌یابد. یعنی، با پمپ کردن گاز بی‌تفاوت بیشتری به‌داخل، به‌عکس آنچه ممکن است انتظار رود، مایع بیشتری تبخیر می‌شود. با این همه، فشار جزئی فاز بخار خودش تحت تأثیر افزودن گاز بی‌تفاوت قرار نمی‌گیرد، و فقط فاز مایع فشار اضافی را احساس می‌کند که باعث تبخیر آن می‌شود.

تغییر فشار بخار، $\Delta p = p - p_0$ ، خیلی کوچک است زیرا v''/RT کوچک است. برای آب در دمای 300 K $v'' = 18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ و $p_0 = 3.6 \times 10^3 \text{ N m}^{-2}$ است. اگر فشار کل بر روی آب 1.01 atm افزایش یابد و هیچ یک از گازهای بی‌تفاوت در آب حل نشود، آنگاه

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{18 \times 10^{-3}}{(8.315 \times 10^3)(300)} (1.01 \times 10^7 - 3.6 \times 10^3)$$

و

$$\ln \frac{p + \Delta p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = 7.29 \times 10^{-2}$$

زیرا برای $x \ll 1$ داریم $(1 + x) = x$

۴-۸ کشش سطحی

پدیده کشش سطحی و موئینگی را می‌توان براساس این نظریه تشریح کرد که در سطح خارجی یک مایع یک لایه سطحی، به‌ضخامت چند مولکول، وجود دارد که ویژگیهای آن با ویژگیهای توده مایع درون آن متفاوت است. فیلم سطحی و توده مایع را می‌توان به‌صورت دو فاز ماده در تعادل، خیلی شبیه به یک مایع و بخارش در تعادل، در نظر گرفت. وقتی شکل جرم معلومی از مایع به‌طریقی تغییر کند که مساحت سطح آن افزایش یابد، یک انتقال جرم از توده مایع به‌سطح فیلم صورت می‌گیرد که درست نظیر انتقال جرم از مایع به‌بخار در موقع افزایش حجم یک استوانه شامل مایع و بخار است.

معلوم شده است که وقتی مساحت سطح افزایش می‌یابد باید برای ثابت نگه‌داشتن دمای سیستم به آن گرما داده شود. شبیه به‌گرمای نهان تبخیر، کمیت λ را، به‌عنوان گرمای داده‌شده بر واحد افزایش مساحت در دمای ثابت تعریف می‌کنیم.

$$d'Q_T = \lambda dA_T \quad (۳۴-۸)$$

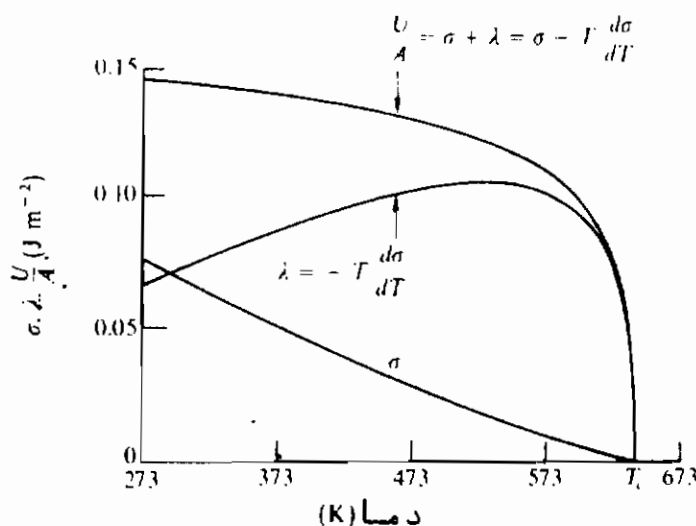
اگر فیلمی از مایع بر روی یک قاب سیمی مطابق شکل ۳-۶ تشکیل شود، نیروی رو به‌توی

وارد شده به قاپ ، همان طور که با پیکانهای کوتاه نشان داده شده است ، از لایه‌های سطحی ، که گویی تحت کشش هستند ، سرچشمه می‌گیرد . نیروی بر واحد طول مرز، کشش سطحی σ نام دارد ، و در بخش ۳-۳ نشان داده‌ایم که کار ، وقتی لغزنده به اندازه فاصله کوتاه dx به طرف پائین حرکت کند و سطح فیلم به اندازه dA افزایش یابد ، عبارت است از

$$d'W = -\sigma dA$$

هرچند که مساحت فیلم افزایش می‌یابد ، معلوم شده است که اگر دما ثابت باشد نیروی کشش سطحی ثابت باقی می‌ماند . یعنی ، کشش سطحی σ به مساحت بستگی ندارد و فقط به دما وابسته است . از این رو فیلم شبیه یک غشاء لاستیکی ، که برای آن با افزایش مساحت ، نیرو افزایش می‌یابد ، عمل نمی‌کند . با پائین آمدن لغزنده ، مولکولها از توده مایع به فیلم جابه‌جا می‌شوند . فرایند عبارت از کشیدن فیلمی با جرم ثابت نیست ، بلکه ایجاد یک مساحت اضافی فیلم است که ویژگیهای آن فقط به دما بستگی دارند .

با این همه ، اگر دمای سیستم تغییر کند ، کشش سطحی تغییر می‌کند . بنابراین کشش سطحی به فشار بخار شبیه است ، که اگر دما ثابت باشد برای دو فاز در تعادل ثابت می‌ماند ولی با تغییر دما تغییر می‌کند . با این همه ، بی‌شبهت به فشار بخار ، که با افزایش دما افزایش می‌یابد ، کشش سطحی ، همان‌گونه که در شکل ۲-۸ نشان داده شده است ، با افزایش دما کاهش می‌یابد و در دمای بحرانی ، که ویژگیهای مایع و بخار یکی می‌شوند ، صفر می‌شود .



شکل ۲-۸ کشش سطحی σ ، گرمای نهان " λ ، و انرژی سطحی بر واحد مساحت U/A ، برای آب ، به صورت تابعی از دما .

یک فرایند همدم را که در آن مساحت یک فیلم سطحی به اندازه dA_T افزایش می‌یابد در نظر بگیرید. جریان گرما به داخل فیلم برابر $d'Q_T = \lambda dA_T$ ، کار برابر $d'W_T = -\sigma dA_T$ و افزایش انرژی داخلی، که در این مورد انرژی سطحی است، عبارت است از

$$dU_T = d'Q_T - d'W_T = (\lambda + \sigma) dA_T$$

بنابراین

$$\frac{dU_T}{dA_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \lambda + \sigma \quad (۳۵-۸)$$

چون کار در این فرایند σdA است، یک فیلم سطحی شبیه به یک سیستم PVT است، که برای آن کار عبارت است از $P dV$ ، کشش سطحی σ با $-P$ ، و مساحت A با حجم V متناظر است. از این رو، با قیاس با معادله (۶-۹) می‌توانیم بنویسیم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$$

که $(\partial\sigma/\partial T)_A$ با $d\sigma/dT$ جایگزین شده است، زیرا σ تابعی از فقط دما است. از دو معادله پیشین،

$$\lambda = -T \frac{d\sigma}{dT} \quad (۳۶-۸)$$

که "گرمای نهان" λ را به کشش سطحی σ مربوط می‌سازد. شکل (۸-۲) همچنین نمودار λ بر حسب T را نشان می‌دهد. (چون σ تابعی فقط از دما است، این مطلب در مورد λ نیز صادق است.)

فرض کنید مساحت فیلم به طور همدم، با پائین کشیدن لغزنده از بالای قاب در شکل ۳-۶، از صفر تا A افزایش می‌یابد. چون وقتی $A = 0$ است $U = 0$ است، انرژی سطحی، وقتی مساحت برابر A است، عبارت است از

$$U = (\lambda + \sigma)A = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) A \quad (۳۷-۸)$$

یعنی، انرژی سطحی تابعی از هر دوی T و A است. انرژی سطحی بر واحد مساحت برابر است با

$$\frac{U}{A} = \lambda + \sigma = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$$

یک منحنی U/A نیز در شکل ۸-۲ آمده است. عرض آن در هر دمایی برابر مجموع عرضهای منحنیهای λ و σ است.

با مقایسه با ظرفیت گرمایی در حجم ثابت یک سیستم PVT ، ظرفیت گرمایی در مساحت ثابت، C_A ، عبارت است از

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A$$

از معادله (۸-۳۷)،

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A = A \left[\frac{d\sigma}{dT} - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} - \frac{d\sigma}{dT} \right] = -AT \frac{d^2\sigma}{dT^2}$$

و از این رو

$$C_A = -AT \frac{d^2\sigma}{dT^2} \quad (۸-۳۸)$$

ظرفیت گرمایی ویژه c_A ظرفیت گرمایی بر واحد مساحت است:

$$c_A = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2}$$

انرژی داخلی U و تابع هلمهولتز F با معادله زیر به هم مربوط می‌شوند

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A$$

مقایسه با معادله (۸-۳۷) نشان می‌دهد که تابع هلمهولتز برای یک فیلم سطحی عبارت است

$$F = \sigma A$$

و از این رو

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (۸-۳۹)$$

یعنی، کشش سطحی با تابع هلمهولتز بر واحد مساحت برابر است .
آنتروپی فیلم

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT}$$

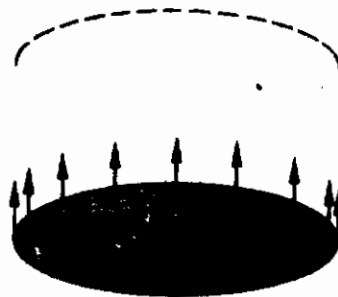
است و آنتروپی بر واحد مساحت عبارت است از

$$s = - \frac{d\sigma}{dT} \quad (۴۰-۸)$$

۸-۵ فشار بخار یک قطره مایع

کشش سطحی یک قطره مایع باعث می‌شود که فشار داخل قطره نسبت به فشار خارج آن بیشتر شود . همان‌طور که در بخش ۸-۳ نشان داده شده است ، این افزایش فشار منجر به یک افزایش در فشار بخار می‌شود ، اثری که تأثیر مهمی بر چگالش قطرات مایع از یک بخار ابر سرد دارد .

یک قطرهٔ کروی مایع به شعاع r را در تعادل با بخارش در نظر بگیرید . شکل ۸-۳ یک نمای "شکافته‌شده" قطره است ، پیکانهای عمودی معرف نیروهای کشش سطحی بر نیمهٔ پایینی قطره‌اند ، که نیروی رو به بالای کل $2\pi r\sigma$ را تشکیل می‌دهند .



شکل ۸-۳ نیروهای کشش سطحی در یک قطرهٔ کروی

P_i را فشار داخلی و P_e را فشار خارجی فرض می‌کنیم . نیروی برآیند رو به پایسین

بر نیمه پائینی قطره ناشی از این فشارها عبارت است از

$$(P_i - P_e)\pi r^2$$

و برای تعادل مکانیکی داریم ،

$$(P_i - P_e)\pi r^2 = 2\pi r\sigma$$

یا

$$P_i - P_e = \frac{2\sigma}{r}$$

بنابراین ، فشار P_i در داخل قطره از فشار خارجی P_e به مقدار $2\sigma/r$ پیشی می گیرد . هرچه شعاع قطره کوچکتر باشد ، اختلاف فشار بیشتر است . برای تعادل ترمودینامیکی کامل ، فشار P_e باید با فشار بخار p برابر باشد . می توانیم از معادله (۳۳-۸) برای یافتن فشار بخار p استفاده کنیم ، که از فشار بخار p_0 در یک سطح مسطح بزرگتر است . در معادله (۳۳-۸) نماد P معرف فشار کل مایع بود ، که در مسأله حاضر فشار $P_i = P_e + 2\sigma/r = p + 2\sigma/r$ است ، زیرا وقتی سیستم در تعادل است ، $P_e = p$. از این رو

$$\ln \frac{P}{p_0} = \frac{v''}{RT} \left[(p - p_0) + \frac{2\sigma}{r} \right]$$

در تمام موارد جالب توجه ، اختلاف $(p - p_0)$ بین فشار بخار واقعی p و فشار بخار p_0 در یک سطح مسطح ، در مقایسه با $2\sigma/r$ کوچک است و می توان از آن صرف نظر کرد . پس

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v''}{rRT}$$

یا

$$r = \frac{2\sigma v''}{RT \ln(p/p_0)} \quad (۴۱-۸)$$

و یک قطره مایع با این شعاع با بخار خود در فشار $P_e = p$ در تعادل است . با این همه تعادل پایدار نیست . فرض کنید که به واسطه تبخیر اتفاقی چند مولکول شعاع قطره کاهش یابد . پس فشار p افزایش می یابد ، و اگر فشار واقعی P_e ی بخار تغییر نکند ، فشار بخار (شباع) از فشار بخار پیشی می گیرد . سیستم در تعادل ترمودینامیکی نیست ، و قطره به تبخیر ادامه می دهد . از طرف دیگر ، اگر چند مولکول بخار بر روی قطره به مایع تبدیل شوند ، شعاع

آن افزایش می یابد، فشار بخار کاهش می یابد، فشار بخار از فشار بخار (اشباع) پیشی می گیرد و قطره به رشد ادامه می دهد.

تمایز بین "فشار بخار p " و "فشار P_e ی بخار" می تواند اشتباه انگیز باشد. واژه "فشار P_e ی بخار" به معنی فشار واقعی اعمال شده توسط بخار اطراف قطره است. واژه "فشار بخار p " مقدار بخصوصی است که "فشار P_e ی بخار" باید برای تعادل ترمودینامیکی داشته باشد.

برای آب در 300 K ، $\sigma \approx 70 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ، $p_0 \approx 27 \text{ Torr} \approx 3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$

و $v \approx 18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ معلوم شده است که فشار P_e ی بخار آب را می توان، قبل از این که قطرات مایع شروع به تشکیل شدن کنند، تا حداقل ۵ برابر فشار بخار p_0 بر روی یک سطح مسطح افزایش داد. با قراردادن $p/p_0 = 5$ ، از مقادیر بالا داریم

$$r \approx 6 \times 10^{-10} \text{ m} \approx 6 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

قطره ای با این شعاع شامل تقریباً ۱۲ مولکول است، و جای سؤال دارد که آیا معقول است از آن به عنوان یک کره با شعاع و کشش سطحی معین صحبت به میان آوریم. با این همه، اگر گروهی با این تعداد مولکول در بخار تشکیل شود، پس از تشکیل به رشد خود ادامه می دهد.

۸ - ۶ باطری ولتایی برگشت پذیر

در بخش ۳ - ۳ نشان داده شد، که وقتی یک بار dZ در یک باطری ولتایی با نیروی الکتروموتوری \mathcal{E} جریان می یابد، کار عبارت است از

$$d'W = -\mathcal{E} dZ$$

اگر در واکنش، محصولات گازی وجود داشته باشد، باید کار $P dV$ را نیز منظور کرد، ولی ما از هر تغییری در حجم صرف نظر می کنیم و با باطری مثل یک سیستم $\mathcal{E} Z T$ ، متناظر با یک سیستم PVT ، رفتار می کنیم. همچنین، همان طور که تقریباً در باره اکثر باطریها صادق است، فرض می کنیم که emf تابعی از فقط دما است، به طوری که

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_Z = \frac{d\mathcal{E}}{dT}$$

هر باطری واقعی دارای یک مقاومت داخلی R است، به طوری که وقتی جریانی در آن وجود دارد کار اتلافی با آهنگ I^2R در داخل باطری انجام می‌گیرد. دوسر باطری را به یک پتانسیومتر می‌بندیم. اگر کاری کنیم که ولتاژ دوسر پتانسیومتر درست برابر emf باطری باشد شدت جریان در باطری برابر صفر است. با جزئی زیادتر یا کمتر کردن ولتاژ از emf ، واکنش در باطری را می‌توان در هر جهت برقرار ساخت. به علاوه، چون کار اتلافی متناسب با مجذور شدت جریان است، در حالی که کار الکتریکی متناسب با توان اول است، اولی را می‌توان با خیلی کوچک کردن شدت جریان ناچیز کرد. از این رو باطری را می‌توان به عنوان یک سیستم برگشت پذیر به مفهوم ترمودینامیکی تلقی کرد.

با این همه، معلوم شده است که حتی وقتی شدت جریان I خیلی کوچک است به طوری که گرمایش I^2R ناچیز است، هنوز ممکن است در یک فرایند همدمای یک جریان گرما بین محیطهای اطراف و باطری وجود داشته باشد. کمیت ψ را به عنوان جریان گرما بر واحد بار تعریف می‌کنیم، به طوری که در یک فرایند همدمای

$$d'Q_T = \psi dZ_T$$

پس تغییر در انرژی داخلی عبارت است از

$$dU_T = d'Q_T - d'W_T = (\psi + \mathcal{E}) dZ_T$$

و

$$\frac{dU_T}{dZ_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_T = \psi + \mathcal{E} \quad (42-8)$$

با قیاس با معادله (۹-۶)،

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z} \right)_T = \mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \quad (43-8)$$

و بنابراین

$$\psi = -T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \quad (44-8)$$

چون \mathcal{E} تابعی فقط از T است، همین مطلب در مورد ψ برقرار است. بنابراین جریان گرما در یک فرایند همدمای عبارت است از

$$d'Q_T = \psi dZ_T = -T \frac{d\mathcal{E}}{dT} dZ \quad (45-8)$$

وقتی باتری " تخلیه می شود " و روی مداری که به آن متصل است کار الکتریکی انجام می دهد ، dZ یک کمیت منفی است . بنابراین اگر emf با دما افزایش یابد ، $d\mathcal{E}/dT$ مثبت است ، $d'Q_T$ مثبت است ، و از محیطهای اطراف یک جریان گرما به داخل باتری وجود دارد . از طرف دیگر ، اگر $d\mathcal{E}/dT$ منفی باشد ، وقتی باتری تخلیه می شود $d'Q_T$ منفی است و حتی در غیاب گرمایش I^2R یک جریان گرما به خارج از باتری وجود دارد .
کار همدمای عبارت است از

$$d'W_T = -dU_T + d'Q_T$$

بنابراین اگر $d'Q_T$ مثبت باشد ، کار از کاهش انرژی داخلی بزرگتر است ، و اگر $d'Q_T$ منفی باشد ، کار از کاهش انرژی داخلی کمتر است . در مورد اول ، باتری از محیطهای اطراف گرما جذب کرده و آن را " به کار تبدیل می کند " . البته ، هیچ تناقضی با قانون دوم وجود ندارد زیرا این نتیجه محض فرایند نیست . در مورد دوم ، قسمتی از کاهش انرژی داخلی به صورت یک جریان گرما به محیطهای اطراف ظاهر می شود .

در یک فرایند همدمای متناهی که در آن بار ΔZ از داخل باتری می گذرد ، جریان گرما عبارت است از

$$Q_T = -T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \Delta Z_T \quad (46-8)$$

کار برابر است با

$$W_T = -\mathcal{E} \Delta Z_T \quad (47-8)$$

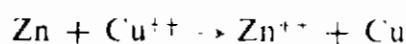
و تغییر در انرژی داخلی عبارت است از

$$\Delta U_T = \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right) \Delta Z \quad (48-8)$$

در شیمی - فیزیک ، وقتی به معادله (48-8) به عنوان روشی برای اندازه گیری گرمای واکنش نگاه کنیم ، بیشترین فایده را دارد .
به عنوان یک مثال خاص ، باتری دانیل* شامل یک الکتروود روی در محلول سولفات

* John F. Daniell ، شیمیدان انگلیسی (۱۷۹۰/۱۱۶۹ - ۱۸۴۵/۱۲۲۴)

روی، و یک الکتروود مس در محلول سولفات مس است. وقتی باطری تخلیه می‌شود، روی به داخل محلول می‌رود و مس بر روی الکتروود مس می‌نشیند. اثر شیمیایی خالص، محو شدن Zn و Cu^{++} و آشکار شدن Zn^{++} و Cu است، که به صورت زیر نشان داده می‌شود.



با فرستادن یک جریان به داخل باطری در خلاف جهت می‌توان فرایند را معکوس کرد، یعنی، مس به داخل محلول می‌رود و روی رسوب می‌کند.

همین واکنش شیمیایی را می‌توان به نحوه شیمیایی خالص، کاملاً جدا از یک باطری دانیل انجام داد. بنابراین اگر پودر روی را در داخل محلولی از سولفات مس تکان دهیم، تمام روی حل خواهد شد (یعنی، در محلول به صورت یون در می‌آید) و تمام یونهای مس، به شرطی که مقادیر اولیه دو ماده مناسب اختیار شوند، به صورت اتمهای فلزی در می‌آیند. اگر فرایند در حجم ثابت رخ دهد، هیچ کاری صورت نمی‌گیرد و گرمای آزاد شده با تغییر انرژی داخلی، که با معادله (۸-۴۸) داده شده است، برابر می‌شود.

چون نیروی محرکه الکتریکی باطری را می‌توان خیلی دقیق اندازه‌گیری کرد، پس (به شرطی که دو ماده واکنشگر را بتوان برای تشکیل یک باطری ولتایی با هم ترکیب کرد) گرمای واکنش را می‌توان از اندازه‌گیریهای نیروی محرکه الکتریکی و میزان تغییر آن با دما، خیلی دقیقتر از آن که بتوان توسط آزمایش مستقیم پیدا کرد، محاسبه کرد.

برای مثال، وقتی یک کیلومول از مس و روی در دمای ۲۷۳ K مستقیماً واکنش می‌کنند، تغییر انرژی داخلی که به طور تجربی توسط روشهای کالریمتری اندازه‌گیری می‌شود $J \times 10^6 \times 232$ است. وقتی مواد برای تشکیل یک باتری ولتایی در ۲۷۳ K ترکیب می‌شوند، نیروی محرکه الکتریکی مشاهده شده $1/09347$ و آهنگ تغییر آن با دما $K^{-1} \times 10^{-5} \times 0.453 -$ است. چون یونها دو ظرفیتی هستند، بار ΔZ که از باتری می‌گذرد دو فاراده* بر کیلو مول یا $2 \times 9.649 \times 10^7 \text{ C kilomole}^{-1}$ است. پس تغییر انرژی داخلی برابر مقدار زیر به دست می‌آید

$$\Delta U = 234.8 \times 10^6 \text{ J kilomole}^{-1}$$

۸ - ۷ تابش جسم سیاه

اصول ترمودینامیک را می‌توان نه فقط برای اجسام مادی بلکه برای انرژی تابشی داخل یک محفظه تخلیه شده نیز به‌کار برد. اگر دیواره‌های محفظه در دمای یکنواخت T باشند، و محفظه لااقل شامل یک لکه جاذب کامل یا جسم سیاه (ماده‌ای که ۱۰۰٪ انرژی تابشی فرودی، در هر طول موج، را جذب می‌کند) باشد، انرژی تابشی داخل محفظه مخلوطی از امواج الکترومغناطیسی با انرژیهای مختلف و تمام بسامدهای ممکن از صفر تا بینهایت است. فرض کنید که در دیواره‌های محفظه روزنه‌ای به‌قدری کوچک ایجاد کنیم که انرژی تابشی که از روزنه فرار می‌کند بر آنچه داخل محفظه وجود دارد به‌طور قابل ملاحظه‌ای تاثیر نگذارد. به‌طور تجربی معلوم شده است که آهنگ انرژی تابشی، بر واحد مساحت، که از روزنه گسیل می‌شود تابعی فقط از دمای T دیواره‌های محفظه است و به‌ماهیت آنها، یا به‌حجم V و شکل محفظه بستگی ندارد. آهنگ تابش انرژی از میان روزنه متناسب با انرژی تابشی بر واحد حجم در داخل محفظه، یا چگالی انرژی تابشی u است، که

$$u = \frac{U}{V}$$

از این رو نتیجه می‌گیریم که چگالی انرژی u نیز تابعی از فقط دمای T است:

$$u = u(T)$$

از نظریه الکترومغناطیس نتیجه می‌شود که اگر انرژی تابشی در یک محفظه همسانگرد باشد (در تمام جهات یکسان باشد) بر روی دیواره‌های محفظه فشار P ، مساوی با یک سوم چگالی انرژی وارد می‌آورد:

$$P = \frac{1}{3} u \quad (۴۹-۸)$$

فشار تابشی، نظیر چگالی انرژی، تابعی از فقط T است و مستقل از حجم V می‌باشد. به‌طور تجربی معلوم شده است که چگالی انرژی، بسامد و دما توسط معادله‌ای به‌نام قانون پلانک به هم مربوط می‌شوند، که برطبق آن چگالی انرژی Δu_ν در گستره‌ای از بسامدها بین ν و $\nu + \Delta\nu$ ، و در دمای T ، با رابطه

$$\Delta u_\nu = \frac{c_1 \nu^3}{\exp(c_2 \nu / T) - 1} \Delta\nu \quad (۵۰-۸)$$

داده می‌شود که c_1 و c_2 ثابتهایی هستند که مقادیر آنها فقط به دستگاه یكاهای به‌کار رفته بستگی دارد. وابستگی چگالی انرژی کل به‌دمای ما را می‌توان توسط انتگرال‌گیری معادله پلانک بر روی همه بسامدها از صفر تا بینهایت پیدا کرد، ولی اصول ترمودینامیکی ما را قادر می‌سازد تا شکل این وابستگی را بدون آگاهی از شکل دقیق معادله پلانک به دست آوریم. برای این منظور، مجدداً از معادله (۹-۶)، که از ترکیب قوانین اول و دوم به دست می‌آید، استفاده می‌کنیم و اکنون آنرا به شکل گسترده زیر می‌نویسیم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (51-8)$$

چون $U = uV$ و u تابعی از فقط T است،

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u \quad (52-8)$$

همچنین، چون P و u هر دو توابعی از فقط T هستند

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3}\frac{du}{dT} \quad (53-8)$$

بنابراین معادله (۵۱-۸) به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{3} T \frac{du}{dT} - \frac{1}{3} u \\ \frac{du}{u} &= 4 \frac{dT}{T} \\ u &= \sigma T^4 \end{aligned} \quad (54-8)$$

که σ مقداری ثابت است.

بنابراین، چگالی انرژی متناسب با توان چهارم دمای ترمودینامیکی است، واقعیتی که قبل از این که نظریه آن توسط پلانک تدوین شود به‌طور تجربی توسط استفان* کشف شد و به قانون استفان یا قانون استفان - بولتزمن^x شهرت یافت. بهترین مقدار تجربی ثابت

* Josef Stefan، فیزیکدان اطریشی (۱۸۳۵/۱۲۱۴ - ۱۸۹۳/۱۲۷۲)

x Ludwig Boltzmann، فیزیکدان اطریشی (۱۸۴۴/۱۲۲۳ - ۱۹۰۶/۱۲۸۵)

استفان - بولتزمن σ عبارت است از

$$\sigma = 7.561 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (55-8)$$

از معادلات (۴۹-۸) و (۵۴-۸)، معادله حالت انرژی تابشی در یک محفظه تخلیه شده عبارت است از

$$P = \frac{1}{3} u = \frac{1}{3} \sigma T^4 \quad (56-8)$$

انرژی کل U در یک حجم V برابر است با

$$U = uV = \sigma VT^4 \quad (57-8)$$

ظرفیت گرمایی در حجم ثابت V عبارت است از

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4\sigma VT^3 \quad (58-8)$$

برای یافتن آنتروپی، فرض کنید که دمای دیواره‌های یک محفظه در حجم ثابت از $T = 0$ تا $T = T$ افزایش می‌یابد. بنابراین

$$S = \int_0^T \frac{1}{T} C_V dT = \int_0^T 4\sigma VT^2 dT$$

و از این رو

$$S = \frac{4}{3} \sigma VT^3 \quad (59-8)$$

تابع هلمهولتز برابر است با

$$F = U - TS = \sigma VT^4 - \frac{4}{3} \sigma VT^4$$

و

$$F = -\frac{1}{3} \sigma VT^4 \quad (60-8)$$

تابع گیس برابر است با

$$G = F + PV = -\frac{1}{3} \sigma VT^3 + \frac{1}{3} \sigma VT^3$$

و از این رو

$$G = 0 \quad (۶۱-۸)$$

در بخش ۱۳-۳ به بحث درباره تابش جسم سیاه باز خواهیم گشت و نشان خواهیم داد که چگونه قانون پلانک و مقدار ثابت استفان - بولتزمن را می توان توسط روشهای آماري و اصول نظریه کوانتومی به دست آورد .

۸ - ۸ ترمودینامیک مغناطیسی

در بخش ۳-۳ نشان دادیم که در فرایندهایی که در آنها گشتاور مغناطیسی M یک سیستم پارامغناطیسی به اندازه dM تغییر می کند ، کار عبارت است از

$$d'W = -\mathcal{H} dM$$

که \mathcal{H} شدت میدان مغناطیسی خارجی است .

سیستمهای مغناطیسی ای که در ترمودینامیک در درجه اول اهمیت قرار دارند بلورهای پارامغناطیسی هستند ، که می توان از تغییر حجم آنها در یک فرایند صرف نظر کرد و کار $P dV$ را در مقایسه با $\mathcal{H} dM$ ناچیز دانست . چنین بلورهایی دارای یک انرژی داخلی U ، و نیز یک انرژی پتانسیل مغناطیسی به مقدار زیراند

$$E_p = -\mathcal{H} M \quad (۶۲-۸)$$

بنابراین ، همان گونه که در بخش ۳-۱۳ تشریح شد ، تابع انرژی مناسب، انرژی کل E است :

$$\begin{aligned} E &= U + E_p = U - \mathcal{H} M \\ dE &= dU - \mathcal{H} dM - M d\mathcal{H} \end{aligned} \quad (۶۳-۸)$$

ترکیب قوانین اول و دوم بیان می دارد که

$$T dS = dU + d'W = dU - \mathcal{H} dM \quad (۶۴-۸)$$

از این رو بر حسب E ،

$$T dS = dE + M d\mathcal{H} \quad (۶۵-۸)$$

مقایسه با معادله (۲۳-۷) ، یعنی

$$T dS = dH - V dP \quad (۶۶-۸)$$

نشان می‌دهد که انرژی کل E مانسته مغناطیسی آنتالپی H یک سیستم PVT است ، و بعضی از نویسندگان از آن به عنوان "آنتالپی مغناطیسی" یاد می‌کنند و آن را با H^* نشان می‌دهند . با این همه ، یک تفاوت مهم وجود دارد . آنتالپی H یک سیستم PVT به صورت

$$H = U + PV$$

است و انرژی کل E ی یک سیستم مغناطیسی به صورت زیر تعریف می‌شود

$$E = U - \mathcal{H}M$$

در معادله ، اخیر ، جمله $\mathcal{H}M$ - انرژی پتانسیل سیستم در یک میدان مغناطیس خارجی پایستار است و یک ویژگی مشترک سیستم و چشمه میدان است ، در حالی که به حاصل ضرب PV چنین معنی‌ای وابسته نیست . بنابراین ارتباط بین معادلات (۶۵-۸) و (۶۶-۸) فقط یک شباهت ریاضی است . ولی چون معادلات شکل یکسانی دارند ، می‌توانیم تمام معادلاتی را که قبلاً برای آنتالپی H به دست آوردیم اختیار کرده و در آنها E را با H ، V را با M - و P را با \mathcal{H} تعویض کنیم .

بنابراین ، ظرفیت گرمایی در \mathcal{H} ثابت ، متناظر با C_p ، عبارت است از

$$C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \quad (۶۷-۸)$$

ظرفیت گرمایی در M ثابت ، متناظر با C_V ، برابر است با

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \quad (۶۸-۸)$$

اولین و دومین معادله $T dS$ به صورت زیر در می‌آیند

$$T dS = C_M dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M dM \quad (۶۹-۸)$$

$$T dS = C_{\mathcal{H}} dT + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \quad (۷۰-۸)$$

در بخش ۷-۲ یک تابع F^* ، متناظر با تابع هلمهولتز $F = U - TS$ به صورت

$$F^* = E - TS \quad (۷۱-۸)$$

تعریف کردیم. بنابراین

$$dF^* = dE - T dS - S dT$$

و با استفاده از معادله (۶۵-۸)، داریم

$$dF^* = -S dT - M d\mathcal{H} \quad (۷۲-۸)$$

در نتیجه

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = -S, \quad \left(\frac{\partial F^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = -M \quad (۷۳-۸)$$

روشهای آماری، همان طور که بعداً نشان خواهیم داد، مستقیماً به عبارتی برای F^* به صورت تابعی از T و \mathcal{H} منجر می شوند. پس می توانیم M را از قسمت دوم معادله (۷۳-۸) به صورت تابعی از T و \mathcal{H} به دست آوریم، که معادله حالت مغناطیسی سیستم است. اولین معادله S را به صورت تابعی از T و \mathcal{H} به دست می دهد. پس انرژی E را می توان از معادله (۷۱-۸) پیدا کرد

$$E = F^* + TS$$

و انرژی داخلی U عبارت است از

$$U = E + \mathcal{H}M \quad (۷۴-۸)$$

به این ترتیب، تمام ویژگیهای سیستم را می توان به صورت تابعی از T و \mathcal{H} از عبارت مربوط به F^* به دست آورد.

وابستگی انرژی به شدت مغناطیسی را می توان، با روشی که برای به دست آوردن روابط ماکسول به کار رفت، تعیین کرد. با به کار بردن معادله (۷۳-۸) در معادله (۷۲-۸)، داریم

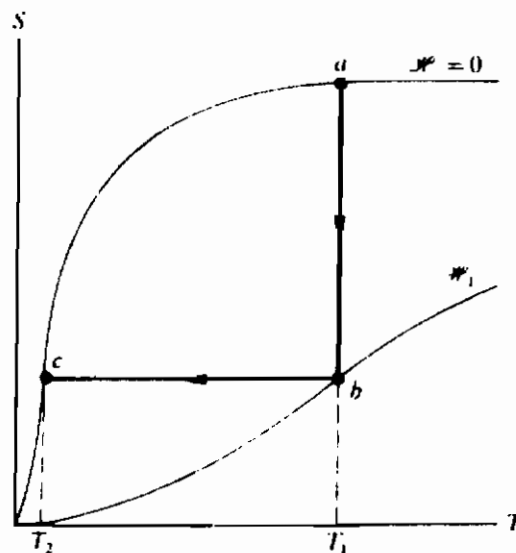
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \quad (۷۵-۸)$$

برای یک نمک پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می‌کند، $(\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}} < 0$ و آنتروپی نمک پارامغناطیسی با افزایش شدت مغناطیسی کاهش می‌یابد.

در بحثمان در باره قانون سوم در بخش ۷-۷، بیان گردید که تمام فرایندهایی که در یک سیستم چگال در $T = 0 \text{ K}$ رخ می‌دهند بدون تغییر آنتروپی صورت می‌گیرند. اگر این فرایندها شامل افزایش شدت مغناطیسی در یک بلور مغناطیسی باشند، نتیجه می‌شود که در $T = 0 \text{ K}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = 0 \quad (۷۶-۸)$$

شکل (۸-۴) نموداری از آنتروپی یک سیستم مغناطیسی به صورت تابعی از دما برای مقادیر اعمال شده \mathcal{H} مساوی صفر و \mathcal{H}_1 است. شکل این منحنیها در بخش ۱۳-۴ به دست خواهد آمد.



شکل ۸-۴ وابستگی دمایی آنتروپی یک سیستم مغناطیسی در $\mathcal{H} = 0$ در $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}$

با بردن معادله (۷۶-۸) در معادله (۷۵-۸) نتیجه می‌گیریم که در $T = 0$ داریم $(\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}} = 0$. با این همه از قانون کوری داریم

$$M = \frac{C\mathcal{H}}{T}$$

و وقتی $(0 \rightarrow T)$ ، $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}}$ به سمت بینهایت میل می کند . نتیجه آن که قانون کوری نمی تواند در $(T = 0)$ برقرار باشد و باید گذاری به یک حالت مغناطیسی منظم صورت گیرد .
 ایجاد دماهای پائین توسط واغناطیدگی بی درروی یک نمک پارامغناطیسی را می توان به کمک شکل ۴-۸ فهمید. فرض کنید که در ابتدا شدت مغناطیسی صفر است و دمای نمک با تماس آن با یک مخزن هلیوم مایع تا دمای پائین T_1 کاهش داده شده است . پس حالت سیستم با نقطه a نمایش داده می شود . اکنون میدان مغناطیسی را در فرایند $a-b$ به طور همدمای و برگشت پذیر تا مقدار \mathcal{H}_1 افزایش می دهیم . در این فرایند گرما از نمک خارج و به مخزن هلیوم وارد می شود . آنتروپی سیستم کاهش می یابد در حالی که دما در T_1 ثابت می ماند . در فرایند همدمای $a-b$ که در آن $dT = 0$ است ، معادله (۷-۸) به معادله زیر منجر می شود

$$d'Q_T = T dS_T = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}_T$$

در \mathcal{H} ثابت ، $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}}$ منفی است . پس چون \mathcal{H} افزایش می یابد ، $d'Q_T$ منفی است و گرما از سیستم خارج و به محیطهای اطراف وارد می شود .
 گام بعدی آن است که سیستم را از نظر گرمایی از محیطهای اطراف منزوی سازیم و فرایند بی درروی برگشت پذیر $b-c$ را ، که در آن میدان مغناطیسی را در حالی که آنتروپی ثابت می ماند به صفر کاهش می دهیم ، انجام دهیم . از شکل ۴-۸ پیداست که دمای نهایی T_2 کمتر از دمای اولیه T_1 است . در این فرایند ، چون $dS = 0$ است ، معادله (۷-۸) به صورت

$$dT_S = - \frac{T}{C_{\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}_S$$

در می آید و چون $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}}$ و $d\mathcal{H}_S$ هر دو منفی هستند ، dT_S نیز منفی است . با این روش به دماهای نزدیک به 10^{-3} K رسیده اند .

فرایندهای $a-b$ و $b-c$ در شکل ۴-۸ درست شباهت به فرایندهایی دارند که در آنها یک گاز نخست به طور همدمای و برگشت پذیر متراکم ، و سپس به طور بی درروی و برگشت پذیر و تا حجم اولیه خود منبسط می شود . افت دما در انبساط بی درروی ، متناظر با افت دما از T_1 به T_2 ، در فرایند $b-c$ از شکل ۴-۸ ، است .

فرایند $b-c$ ، در شکل ۴-۸ ، معمولاً به عنوان یک "واغناطیدگی بی درروی برگشت پذیر" ، یا یک "واغناطیدگی هم آنتروپی" توصیف می شود . با این همه ، فرض کنید که چنین فرایندی در یک گسترده دمایی که در آن C_M ناچیز است ، به طوری که

$$C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial E_p}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = -\mathcal{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$$

اجرا شود. پس، از معادله (۷۰-۸)، در یک فرایند هم آنتروپی که در آن $dS = 0$ است،

$$\mathcal{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} dT_S = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}_S$$

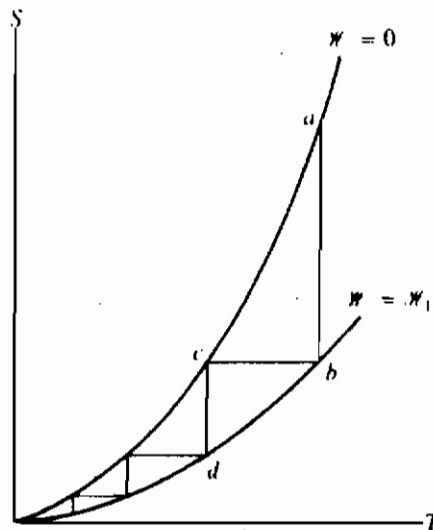
و

$$\frac{dT_S}{T} = \frac{d\mathcal{H}_S}{\mathcal{H}}$$

(۷۷-۸)

$$\left(\frac{\mathcal{H}}{T} \right)_S = \text{constant}$$

بنابراین نسبت \mathcal{H}/T در فرایند هم آنتروپی که در آن میدان مغناطیسی از \mathcal{H}_1 به صفر کاهش داده می‌شود، ثابت است. از این رو چون گشتاور مغناطیسی M تابعی از \mathcal{H}/T است گشتاور مغناطیسی نیز ثابت می‌ماند و واژه "وامغناطیدگی" نامناسب است.



شکل ۵-۸ دسترس‌ناپذیری صفر مطلق دما توسط یک رشته متناهی از مغناطش‌های هم‌دما و وامغناطش‌های بی‌دررو.

یک رشته مغناطش هم‌دما از $\mathcal{H} = 0$ تا $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1$ ، که در شکل ۵-۸ با خطوط عمودی نمایانده شده‌اند و هرکدام یک وامغناطش بی‌دررو، که با خطوط افقی نمایش داده شده‌اند، را به دنبال دارد، در نظر بگیرید. برای انجام مغناطش‌های هم‌دما، که در آنها یک جریان گرما به خارج سیستم وجود دارد، به منابعی در دماهای خیلی پایین نیاز است، به طوری که

با کاهش یافتن دما فرایندها مشکل و مشکلتر می‌شوند. ملاحظه خواهد شد که هر فرایند مغناطش بی‌دررو، منحنی $\mathcal{H}' = 0$ را در دمایی بالای $T = 0$ قطع می‌کند. این یک مثال از بیان دسترسی ناپذیری قانون سوم است. نشان دادن این که اگر آنتروپی در $T = 0$ برای $\mathcal{H} = 0$ صفر نباشد، می‌توان، در تناقض با بیان دسترس ناپذیری قانون سوم، با تعدادی متناهی فرایند به صفر مطلق دما رسید، به عنوان مساله واگذار می‌شود.

۸-۹ کاربردهای مهندسی

چشم انداز "تبدیل پیوسته" گرما به کار" از زمانهای قدیم به طور مداوم ذهن بشر را به خود مشغول داشته است. اعتبار بعضی از عمده‌ترین کمکها به علم ترمودینامیک مرهون انجام موفقیت آمیز این تبدیل است، که اهمیت زیادی را در تمدن امروزی دارا می‌باشد. چرخه توانی، که وسیله تبدیل پیوسته گرما به کار است، معرف یک کاربرد خیره‌کننده قوانین اول و دوم است که همیشه دقیق و اغلب می‌تواند خیلی ظریف باشد. این بخش به تحلیل ترمودینامیکی چرخه توانی، که در آن ماده کاریک تغییر فاز انجام می‌دهد، اختصاص دارد. به طور خاص، بخار را به عنوان ماده کار، به منظور بحث، به کار می‌بریم ولی اصول کلی به تمام مواد مشابه دیگر قابل اعمال است.

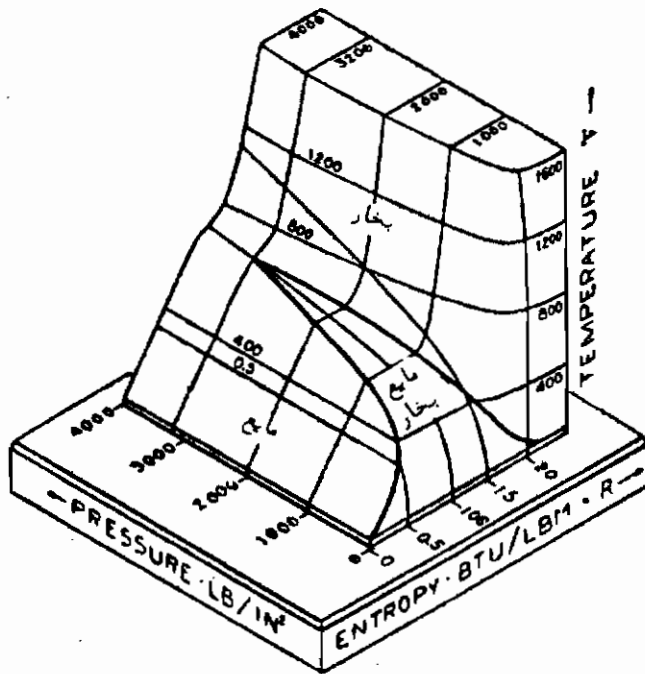
شکل ۸-۶ یک نمودار سطح $s-P-T$ برای فاز مایع و بخار ماده آب است. این سطح به سطح $P-v-T$ شباهت دارد. این نمودار به مقیاس رسم شده است زیرا تغییر آنتروپی نسبی بین فازهای مایع و بخار خیلی کوچکتر از تغییر حجم نسبی است. بر روی سطح خطوطی برای P ، T و s ثابت رسم شده‌اند.

مقادیر عددی P ، T و s ، در شکل ۸-۶، بر حسب یگانه‌های قدیمی که هنوز توسط مهندسیین مکانیک در آمریکا به کار می‌روند، ارائه شده‌اند. یگانه فشار یک پاوند - نیرو برای اینج مربع، یگانه انرژی 1 Btu و واحد جرم یک پاوند - جرم است. بر روی محور دما، دماها بر حسب درجه فارنهایت بیان می‌شوند، ولی یگانه آنتروپی ویژه 1 Btu بر پاوند - جرم، بر رانکین است. کمی باعث تعجب است که دانشجویان مهندسی در این کشور دیسند اصول ترمودینامیک را، به علت درهم برهمی ضرایب تبدیلی که در محاسبات عددی به کار می‌روند، از دست بدهند.

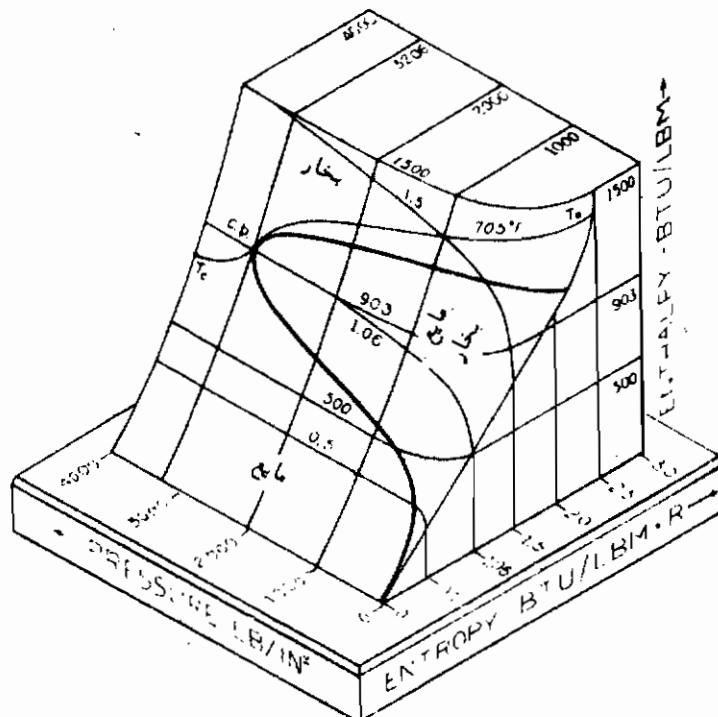
شکل ۸-۷ نیز نموداری است که به مقیاس رسم شده است و با بردن آنتالپی ویژه در امتداد محور عمودی و فشار و آنتروپی ویژه در امتداد محورهای افقی به دست می‌آید. خط پر رنگ بر روی سطح، مرز ناحیه مایع - بخار است و خطوط کم رنگ خطوط h ، s و P ی

ثابت هستند، خطوط همفشار بر روی سطح در هر نقطه دارای شیبی برابر با دما در آن نقطه‌اند،
زیرا

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T$$



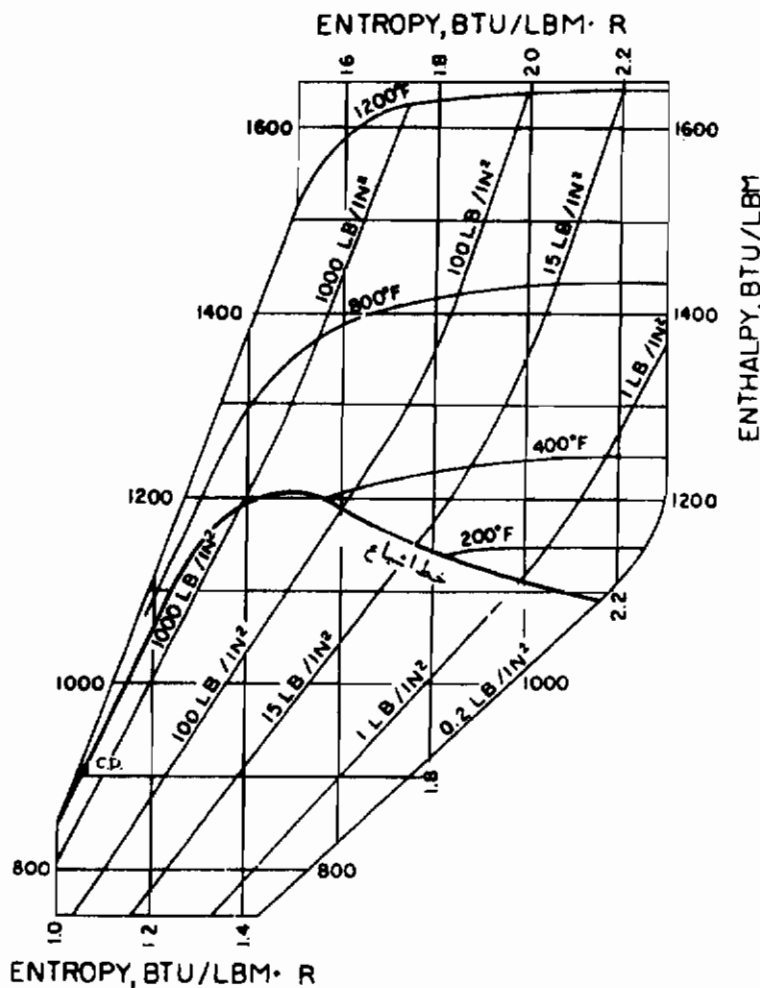
شکل ۸-۶ سطح $s-P-T$ برای آب



شکل ۸-۷ سطح $h-s-P$ برای آب

بنابراین در ناحیه مایع-بخار، که یک فرایند برگشت پذیر، همدمای نیز هست، خطوط همفشار خطوط مستقیمی هستند که شیب ثابتی برابر T دارند. با نزدیک شدن به دمای بحرانی، این خطوط شیب تندتری به طرف بالا می‌گیرند.

شکل ۸-۸ تصویریری از قسمتی از سطح $h-s-P$ بر روی صفحه $h-s$ است، و نمودار مولیر* خوانده می‌شود. این نمودار گستره‌ای از متغیرها را که در اکثر محاسبات مهندسی به کار می‌روند در بر می‌گیرد. فایده عملی نمودار در این حقیقت نهفته است که در هر فرایندی در فشار ثابت، نظیر تبدیل آب مایع به بخار آب در دیگ یک ماشین بخار، جریان گرما برابر با اختلاف در آنتالپی h بین نقاط شروع و پایان فرایند است، و این اختلاف را می‌توان مستقیماً از یک نمودار مولیر خواند.



شکل ۸-۸ نمودار مولیر برای آب

* Richard Mollier، مهندس آلمانی (۱۸۶۳/۱۲۴۲ - ۱۹۳۵/۱۳۱۴)

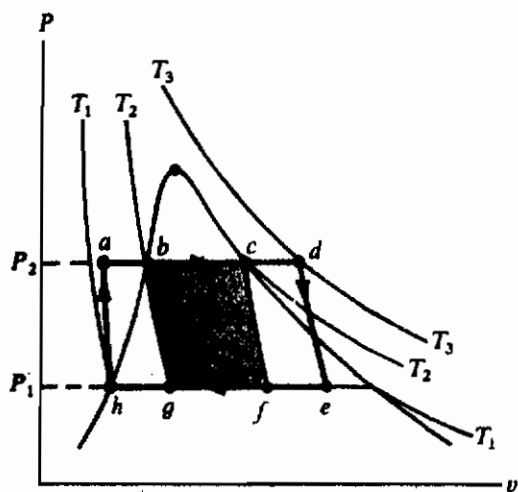
در بحث‌های قبلیمان از چرخه‌های کارنو، به‌طور ضمنی فرض کردیم که ماده‌ای که در چرخه تحول می‌یابد تغییر فاز نمی‌دهد. با این همه، یک چرخه، کارنو هر چرخه برگشت پذیری است که محدود به دو منحنی هم‌دما و دو منحنی بی‌دررو است، و نواحی هاشور خورده، $bcfg$ در شکل ۸-۹ معرف چرخه کارنویی است که در ناحیه مایع-بخار عمل می‌کند. در قسمت (الف) از شکل ۸-۹، چرخه بر روی یک سطح $P-T$ نمایش داده شده و بر روی صفحه $P-T$ تصویر شده است. قسمت (ب) همین چرخه را بر روی سطح $s-P-T$ نشان می‌دهد که بر روی صفحه $T-s$ تصویر شده است و در قسمت (ج) چرخه بر روی سطح $h-s-P$ و تصویر آن بر روی صفحه $h-s$ (یک نمودار مولیر) نشان داده شده است.

با شروع از مایع اشباع شده در نقطه b ، یک انبساط هم‌دما برگشت پذیر در دمای T_2 انجام می‌دهیم تا این که مایع کاملاً تبخیر شود (نقطه c). در طول این قسمت از چرخه گرمای q_2 از منبعی در دمای T_2 کسب می‌شود. یک انبساط بی‌دررو بخار دما را تا T_1 (نقطه f) پائین می‌آورد. اگر ماده آب باشد، این انبساط بی‌دررو ما را به ناحیه مایع-بخار برمی‌گرداند. به عبارت دیگر، مقداری از بخار اشباع به مایع تبدیل می‌شود. (همه مواد به این صورت رفتار نمی‌کنند. برای بعضی، شیب خط بی‌دررو کمتر از شیب خط اشباع است و نقطه متناظر با f در ناحیه بخار قرار می‌گیرد). اکنون یک تراکم هم‌دما در دمای T_1 تا حالتی که با نقطه g نمایش داده شده است انجام می‌گیرد، و گرمای q_1 به یک منبع رانده می‌شود. چرخه با یک تراکم بی‌دررو تا نقطه b ، که در حین آن باقیمانده بخار مایع می‌شود و دما به T_2 افزایش می‌یابد، کامل می‌شود. توجه کنید که در نمودار $T-s$ از شکل ۸-۹ (ب) تصویر چرخه کارنو به صورت یک مستطیل، محدود به دو منحنی هم‌دما و دو منحنی بی‌دررو است. چون مساحتها در نمودار $T-s$ معرف گرمای جذب یا رها شده هستند، مساحت $bcjk$ در شکل ۸-۹ (ب) گرمای جذب شده q_2 در انبساط برگشت پذیر را در دمای T_2 ، و مساحت $gfjk$ گرمای رانده شده q_1 در دمای T_1 را نشان می‌دهد، و از قانون اول، مساحت $bcfg$ نشانگر کار خالص انجام شده w در چرخه است. بنابراین بازده گرمایی چرخه عبارت است از

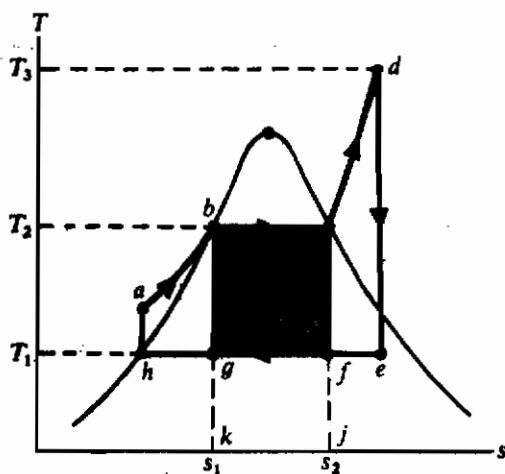
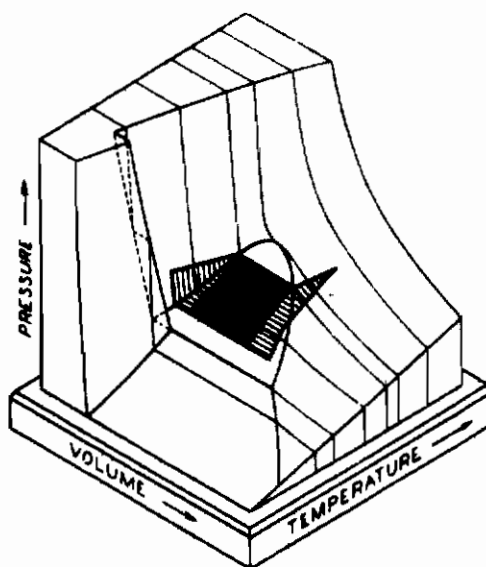
$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{\text{مساحت } bcfg}{\text{مساحت } bcjk}$$

$$= \frac{(T_2 - T_1)(s_2 - s_1)}{T_2(s_2 - s_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

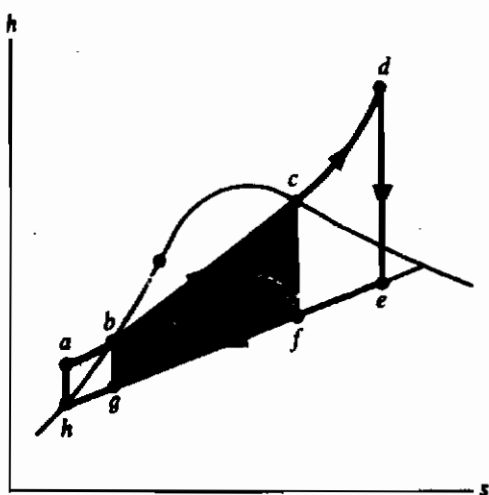
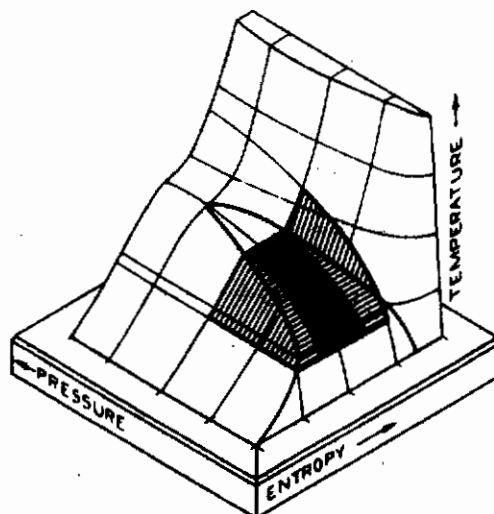
که باید در مورد هر چرخه کارنویی که بین دماهای T_1 و T_2 عمل می‌کند برقرار باشد.



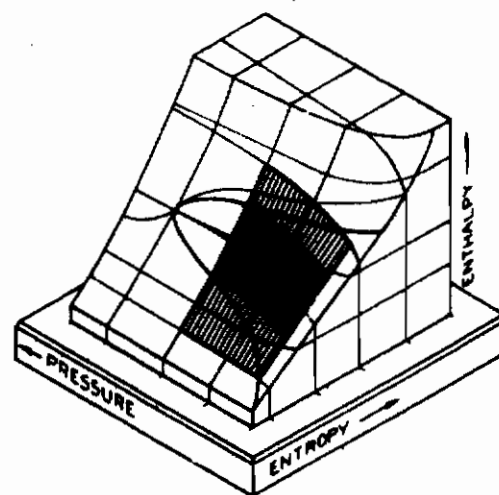
(a)



(b)



(c)

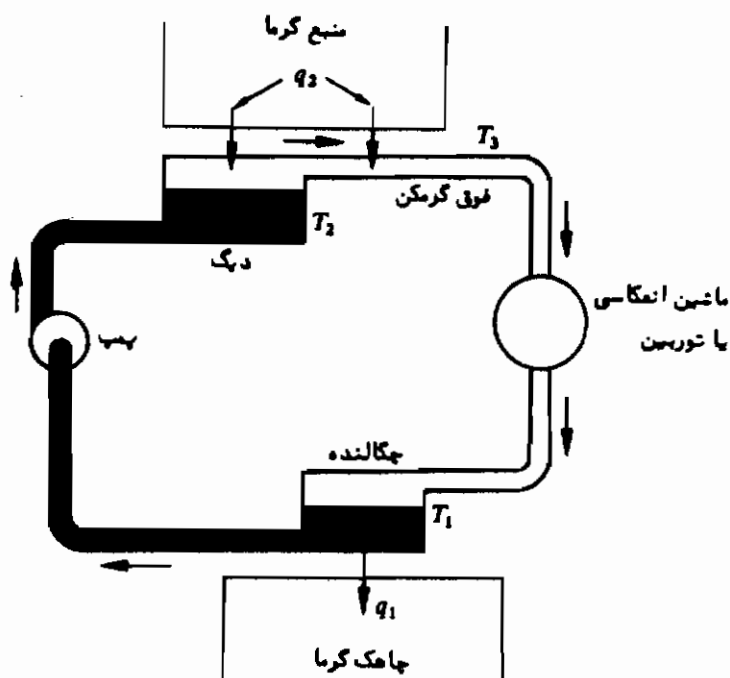


شکل ۸-۹ چرخه کارنوی $bcfg$ در ناحیه مایع بخار و چرخه رانکین $abcdefgh$ با فوق گرما.

در نمودار مولیر شکل ۸-۹ (ج) منحنیهای بی‌درروی برگشت‌پذیر با خطوط عمودی و منحنیهای همدمای و همفشار (که در ناحیه مایع - بخار یکی هستند) با خطوط مستقیمی که به طرف بالا و به طرف راست شیب دارند، نشان داده شده‌اند. چون گرمایی که در هر فرایند همفشار برگشت‌پذیر به یک سیستم وارد می‌شود با افزایش آنتالپی سیستم برابر است، گرمای q_2 که در انبساط همدمای همفشار از b تا c فراهم می‌شود برابر با $h_c - h_b$ است. گرمای q_1 که در تراکم همدمای از f به g آزاد می‌شود برابر با $h_f - h_g$ است. کار خالص w که در چرخه انجام می‌شود برابر با اختلاف بین اندازه‌های q_2 و q_1 است. بنابراین بازده گرمایی عبارت است از:

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{h_c - h_b - h_f + h_g}{h_c - h_b} \quad (8-78)$$

مزیت نمودار مولیر آن است که گرما، کار و بازده، همه، را می‌توان از عرضهای نقاط در چرخه به دست آورد، که به طور آشکار روشی آسانتر از اندازه‌گیری مساحت است که باید بر روی یک نمودار $T-s$ انجام داد. البته، مقادیر h در نقاط b, c, f, g را می‌توان به جای خواندن از روی یک منحنی از جداول اتخاذ کرد.



شکل ۸-۹ نمودار طرحواره‌ای فرایندهای در یک ماشین بخار دوره‌ای یا توربین

در ماشین بخار دوره‌ای و توربین هردو، آب مایع و بخار آب لزوماً از یک مجموعه

حالت‌های متوالی می‌گذرند. در شکل ۸-۱ دیگ گرما را از یک منبع که توسط احتراق سوخت فسیلی، یا توسط یک راکتور هسته‌ای در دمای بالایی نگه داشته شده است دریافت می‌دارد. در دیگ، مایع اشباع شده در دمایی که توسط فشار این قسمت از سیستم تعیین می‌شود به بخار اشباع شده تبدیل می‌شود. این دما خیلی کمتر از دمای منبع گرما است. برای مثال، اگر فشار در دیگ 1000 lb in^{-2} ($6.9 \times 10^8 \text{ N m}^{-2}$) باشد، دما 544°F (558 K) است، در حالی که دمای شعله در منبعی که سوخت در آن می‌سوزد می‌تواند از مرتبه 3500°F (2200 K) باشد. بخار اشباع شده از دیگ به فوق گرمکن هدایت می‌شود، تا در آنجا گرمای بیشتری از منبع دریافت کند و دمای آن افزایش یابد. فوق گرمکن مستقیماً به دیگ متصل است، لذا فشار بخار فوق گرم فراتر از فشار دیگ نمی‌رود. در اصل، دمای بخار فوق گرم می‌تواند تا دمای منبع افزایش یابد، ولی یک حد 1000°F (811 K)، به نام حد متالورژی، به خاطر این واقعیت که در بالای این دما مواد دسترس‌پذیر در لوله‌کشی استقامت کافی برای تحمل فشار بالا را ندارند، به آن اعمال می‌شود.

سپس بخار فوق گرم به ماشین دوره‌ای یا توربین، که در آنجا کار مکانیکی تحویل می‌دهد و در همین حال دما و فشار آن کاهش می‌یابند، جریان می‌یابد. معمولاً در این قسمت از چرخه نیز بخشی از آن چگالیده می‌شود. مخلوط مایع و بخار اشباع، سپس به چگالنده وارد می‌شود، که در آنجا باقیمانده بخار مایع می‌شود و گرمای حاصل از چگالش به یک چاهک گرما، که می‌تواند اتمسفر یا آب خنک یک رودخانه یا اقیانوس باشد، رانده می‌شود. فشار در این قسمت از سیستم توسط دمای چاهک گرما تعیین می‌شود. سپس مایع چگالیده توسط پمپ به داخل دیگ فرستاده می‌شود. این مرحله چرخه را کامل می‌کند.

ماشین دوره‌ای و توربین فقط از نظر وسایلی که توسط آنها انرژی داخلی از بخار در حال جریان کسب و به کار مکانیکی تبدیل می‌شود متفاوت اند. در اولی، مقداری بخار در یک استوانه در مقابل یک پیستون منبسط می‌شود. در دومی، مطابق شکل ۳-۱۴، بخار از یک شیپوره می‌گذرد، و در این فرایند انرژی جنبشی کسب می‌کند. سپس بخاری که سریعاً در حرکت است به پره‌های توربین بر می‌خورد و انرژی جنبشی خود را از دست می‌دهد. این فرایند تقریباً در هر دو وسیله بی‌دررو است ولی کاملاً برگشت‌پذیر نیست و بنابراین هم-آنتروپی نیست.

توجه داشته باشید که تا آنجایی که به چرخه بخار مربوط است، مجموعه حالت‌های متوالی، خواه منبع گرما یک کوره باشد که در آن سوخت می‌سوزد، یا یک راکتور هسته‌ای یکی است.

چرخه رانکین چرخه برگشت‌پذیری است که بیشتر از چرخه کارنو به مجموعه حالاتی

که مایع و بخار در یک ماشین بخار دوره‌ای یا توربین به خود می‌گیرند ارتباط پیدا می‌کند. نخست چرخه‌ای را بررسی می‌کنیم که در آن بخار فوق گرم نیست. با شروع از نقطه b در شکل ۸-۹ (ج)، که متناظر با دیگ در شکل ۸-۱۰ است، مایع اشباع در دمای T_2 و فشار P_2 (نقطه c) به طور برگشت پذیر به بخار اشباع تبدیل می‌شود. سپس بخار به طور برگشت پذیر و بی دررو تا فشار P_1 و دمای T_1 (نقطه f) انبساط می‌یابد. این مرحله با عبور بخار از داخل ماشین یا توربین متناظر است. آنگاه مخلوط بخار و مایع در دمای T_1 (نقطه h) متناظر با فرایند داخل چگالنده شکل ۸-۱۰ به طور کامل به صورت مایع درمی‌آید. سپس مایع به طور برگشت پذیر و بی دررو تا فشار دیگ P_2 (نقطه a) متراکم می‌شود. این عمل توسط تلمبه شکل ۸-۱۰ صورت می‌گیرد. همان طور که دیده ایم، دمای یک مایع در یک تراکم بی دررو فقط به طور جزئی بالا می‌رود، به طوری که برای بالا بردن دمای مایع متراکم شده، تا T_2 باید در طول خط ab در شکل ۸-۹ (ج) به آن گرما داد. در شکل ۸-۱۰، این گرمایش بعد از این که مایع به داخل دیگ تلمبه شد صورت می‌گیرد. با این همه، اگر قرار است که چرخه برگشت پذیر باشد، باید گرما توسط یک رشته منبع گرما، که از نظر دما از دمای در نقطه a ، کمی بالاتر از T_1 ، تا T_2 گسترش دارند، تامین شود. بنابراین دمای متوسطی که در آن گرما تامین می‌شود کمتر از T_2 است، به طوری که چرخه رانکین، هر چند برگشت پذیر، از چرخه کارنویی که گرما فقط در دمای T_2 به آن وارد می‌شود بازده گرمایی کمتری دارد.

بازده گرمایی چرخه رانکین را می‌توان مستقیماً از نمودار مولیر، شکل ۸-۹ (ج)، با همان روشی که برای چرخه کارنو استفاده شد، به دست آورد. گرمای q_1 در طول مسیر $a-b-c$ تامین می‌شود و گرمای q_2 در طول مسیر $f-h$ رانده می‌شود. هر چند فرایند $a-b-c$ همدمای نیست، اما همفشار است (رک شکل ۸-۹ الف)، و گرمای q_2 ی تامین شده برابر با تغییر آنتالپی $h_c - h_h$ است. گرمای q_1 رانده شده $h_f - h_a$ ، و کارخالص w برابر با اختلاف بین q_1 و q_2 است. بنابراین، بازده عبارت است از

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{h_c - h_a - h_f + h_h}{h_c - h_a} \quad (۷۹-۸)$$

توجه داشته باشید که هر چند عبارت بازده بر حسب اختلاف آنتالپی، همان شکلی را دارا است که برای چرخه کارنو دارد، معادله (۷۹-۸)، ولی همان طور که از مقایسه منحنیهای چرخه‌های کارنو و رانکین پیدا است، به $(T_2 - T_1)/T_2$ تقلیل نمی‌یابد. همان طور که در بالا ذکر شد، بازده چرخه رانکین کمتر از بازده چرخه کارنویی است که بین دماهای T_1 و T_2 عمل می‌کند.

در بخش ۵-۸، در رابطه با مبحث کلی آنتروپی و برگشتناپذیری، یادآوری شده که فرایندهای برگشتناپذیر در یک ماشین حرارتی منجر به کاهش در بازده می‌شوند. اکنون می‌توان دید که چگونه برگشتناپذیری بر بازده یک چرخه رانگین تأثیر می‌گذارد. اگر انبساط بخار در یک ماشین دوره‌ای یا توربین هم برگشت پذیر و هم بی‌دررو باشد، این انبساط هم آنتروپی نیز هست، و فرایند $c-f$ در شکل ۸-۹ (ب) یک خط عمودی با آنتروپی ثابت است. اگر انبساط برگشتناپذیر باشد، آنتروپی افزایش می‌یابد و در خاتمه انبساط حالت سیستم با نقطه‌ای در طرف راست نقطه f نشان داده می‌شود. بنابراین کاهش آنتالپی در فرایند از شکل ۸-۹ (ج)، برای یک انبساط برگشتناپذیر کمتر از یک انبساط برگشت پذیر است. اکنون معادله انرژی جریان پایا را برای یک توربین به کار می‌بریم. می‌توان ارتفاعهای ورود و خروج را یکسان، و سرعتهای ورود و خروج را برابر در نظر گرفت، و فرایند حتی اگر هم آنتروپی نباشد خیلی نزدیک به بی‌دررو است. بنابراین کار محوری برابر با اختلاف آنتالپی ورودی و خروجی است، و بازده چرخه برگشتناپذیر کمتر از بازده برگشت پذیر است زیرا توربین برای گرمای ورودی یکسان، کار مکانیکی کمتری تحویل می‌دهد.

در تقریباً تمام چرخه‌های بخار آب، بخار قبل از این که به طور بی‌دررو انبساط یابد تا یک دمای T_3 بالاتر از دمای بخار اشباع T_2 فوق گرم می‌شود (رک شکل ۸-۱۰). بنابراین چرخه رانگین متناظر توسط فرایند $b-c-d-e-h-a-b$ در شکل ۸-۹ (ج) نمایش داده می‌شود. مرحله فوق گرمایش در این شکل با قطعه cd نمایانده می‌شود. دو دلیل برای فوق گرمایش وجود دارد. یکی این که دمای متوسطی که در آن گرما تامین می‌شود بدین وسیله تا بالای دمای تبخیر افزایش می‌یابد، که منجر به افزایش بازده می‌شود. دلیل دیگر، که عملاً اهمیت بیشتری دارد، می‌تواند از بررسی شکل ۸-۹ (ج) مشاهده شود. اگر انبساط بی‌دررو از حالت بخار اشباع، نقطه c آغاز شود، حالت بخار در پایان انبساط با نقطه f نمایش داده می‌شود. اگر انبساط در نقطه d شروع شود، حالت بخار در پایان انبساط با نقطه e معرفی می‌شود. "رطوبت" بخار، یعنی مقدار جزئی واقع در فاز مایع، در نقطه f بیشتر است تا در نقطه e . اگر رطوبت خیلی زیاد باشد فرسودگی مکانیکی پره‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین فوق گرمایش باید تا دمای به حد کافی بالا صورت گیرد تا رطوبت را تا مقدار بی‌خطری پائین نگه دارد. در شکل ۸-۹ (ج)، گرمای q_2 در طول مسیر $a-b-c-d$ جذب می‌شود، و به علت هم فشار بودن این فرایند، داریم $q_2 = h_d - h_a$. چون $q_1 = h_e - h_h$ است، بازده برابر است با

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{h_d - h_a - h_e + h_h}{h_d - h_a} \quad (8-10)$$

مسائل

۱-۸ حجم V توسط یک جدار گرما بر بدون اصطکاک به دو قسمت تقسیم شده است. در یک طرف جدار n_A مول از یک گاز کامل A و در طرف دیگر n_B مول از یک گاز کامل B قرار دارد. (الف) تغییر آنتروپی سیستم را که در اثر برداشتن جدار رخ می‌دهد محاسبه کنید. (ب) به نظر می‌رسد که با میل نمودن ویژگیهای گاز A به سمت ویژگیهای گاز B آنتروپی مخلوط بدون تغییر باقی می‌ماند. ولی می‌دانیم اگر گاز A و گاز B یکسان باشند، وقتی جدار برداشته می‌شود نمی‌تواند هیچ تغییری در آنتروپی ایجاد شود. این پارادوکس گیبس است. آیا می‌توانید آن را توجیه کنید؟

۲-۸ ظرفی به حجم V توسط جداریهایی به سه قسمت شامل، به ترتیب، یک کیلومول گاز هلیوم، دو کیلومول گاز نئون و سه کیلومول گاز آرگون تقسیم شده است. در ابتدا دمای هر گاز 300 K و فشار آن 2 atm است. جدارها را برمی‌داریم و گازها به داخل یکدیگر پخش می‌شوند. (الف) کسر مولی و (ب) فشار جزئی هر گاز در مخلوط را محاسبه کنید. تغییر (ج) تابع گیبس و (د) آنتروپی سیستم در فرایند اختلاط را محاسبه کنید.

۳-۸ برای یک سیستم باز دو جزئی $dU = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$ (الف) عبارت مشابهی را برای dG به دست آورید، و (ب) روابط ماکسول برای این سیستم را از آن به دست آورید.

۴-۸ (الف) نشان دهید که

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (۸۱-۸)$$

این رابطه به معادله گیبس - دوهم* معروف است. (ب) معادله گیبس - دوهم را برای یک سیستم دو جزئی به کار ببرید و نشان دهید که

$$x \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x} \right)_{T,P} + (1-x) \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right)_{T,P} = 0$$

که در آن $x = n_a / (n_a + n_b)$. این معادله تغییر پتانسیل شیمیایی را با ترکیب توصیف می‌کند. راهنمایی: μ را بر حسب T ، P و x به دست آورید و توجه داشته باشید که $(\partial \mu_a / \partial P)_{T,x} = v_a$ ، etc. و غیره.

* Pierre M. M. Duhem، فیزیکدان فرانسوی (۱۸۶۱/۱۲۴۰ - ۱۹۱۶/۱۲۹۵)

۵-۸ مخلوطی از الکل و آب را در تعادل با بخارهایشان در نظر بگیرید. (الف) تعداد درجات آزادی سیستم و نوع آنها را مشخص کنید. (ب) نشان دهید که برای هر جزء داریم

$$-s_i'' dT + v_i'' dP + \left(\frac{\partial \mu_i''}{\partial x_i''}\right)_{T,P} dx_i'' = -s_i''' dT + v_i''' dP + \left(\frac{\partial \mu_i'''}{\partial x_i'''}\right)_{T,P} dx_i'''$$

که x'' کسر مولی یکی از اجزاء در فاز مایع و x''' کسر مولی همان جزء در فاز بخار است. (ج) با استفاده از معادله قسمت (ب) و معادله (۸-۸۲)، نشان دهید

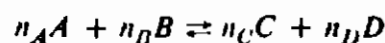
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x''} = \frac{x'''(s_a''' - s_a'') + (1 - x''')(s_b''' - s_b'')}{x'''(v_a''' - v_a'') + (1 - x''')(v_b''' - v_b'')}$$

که در آن x'' ثابت در نظر گرفته شده است.

۶-۸ جهتی که در آن یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد بستگی به مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی K دارد که می‌توان آن را به صورت

$$\Delta G_T(\text{واکنش}) = \Delta G_T^0(\text{واکنش}) + RT \ln K_P$$

تعریف کرد. ΔG_T تغییر تابع گیبس برای واکنش است و باید در تعادل برابر صفر باشد، و ΔG_T^0 تغییر تابع گیبس برای واکنش است که در فشار یک اتمسفر و در دمای ثابت انجام می‌گیرد. (الف) برای واکنش‌های کامل

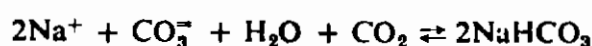


که در آن $n_A A$ عبارت است از n_A مول از A ، و غیره، نشان دهید

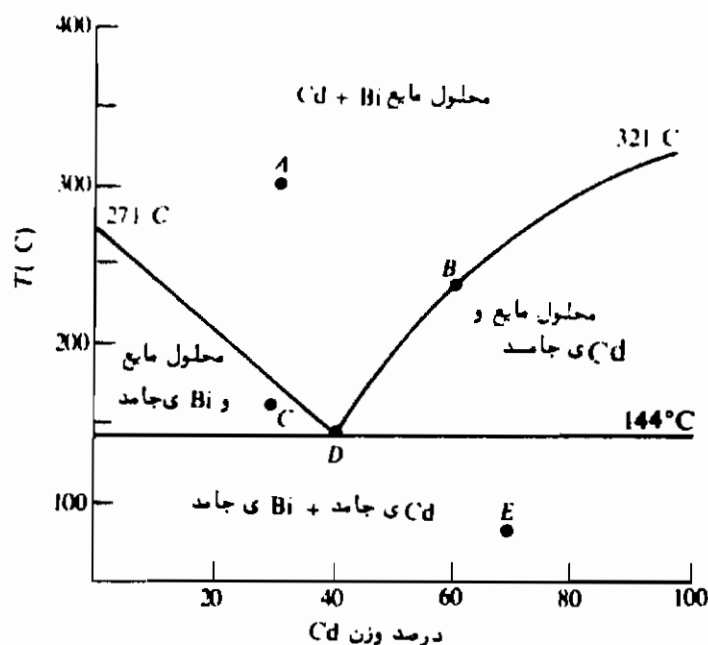
$$K_P = \frac{(P_C^{n_C} \times P_D^{n_D})}{(P_A^{n_A} \times P_B^{n_B})}$$

که در آن P_i فشار جزئی i در مخلوط است، و غیره. (ب) برای واکنش $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftharpoons NH_3$ نشان دهید که، اگر فشار کل 50 atm و کسر مولی NH_3 برابر 1/151 از مخلوط در تعادل باشد، K برابر 0/0128 است. (ج) چگونه با فشار و دما تغییر می‌کند؟

۷-۸ برای درست کردن جوش شیرین ($NaHCO_3$)، یک محلول آبگونه غلیظ Na_2CO_3 را از CO_2 اشباع می‌کنیم. واکنش به صورت زیر است



بدین ترتیب یونهای Na^+ ، یونهای CO_3^{2-} ، H_2O ، CO_2 و NaHCO_3 به مقدار دلخواه حضور دارند. جز این که تمام یونهای Na^+ و CO_3^{2-} از Na_2CO_3 حاصل شده اند. تعداد درجات آزادی این سیستم را پیدا کنید.



شکل ۸-۱۱

۸-۸ نمودار فاز، یک نمودار وابسته به دما برای سیستمی است که از دو جزء در فازهای مختلف تشکیل شده است. یک نمودار فاز ایده آل برای سیستم کادمیوم - بیسموت در شکل ۸-۱۱ برای $P = 1 \text{ atm}$ نشان داده شده است. (الف) تعداد درجات آزادی سیستم و نوع آنها را در نقاطی که با حروف مشخص شده اند تعیین کنید. (ب) یک منحنی دما بر حسب زمان برای سرد کردن سیستم با وزن ۸۰ درصد کادمیوم از 350°C تا دمای اتاق رسم کنید. (ج) نقطه انجماد یک حلال با افزودن یک ماده قابل حل، مطابق با $\Delta T_f = km$ ، پائین می آید که k ثابت نقطه انجماد و m تعداد کیلو مولهای ماده حل شونده بر کیلو گرم حلال است. ثابت نقطه انجماد بیسموت را محاسبه کنید.

۸-۹ (الف) نشان دهید که برای یک مایع محتوی یک ماده حل شونده غیر فرار که در دما و فشار مفروض T و P با بخار خود در حال تعادل است داریم،

$$g^m = \mu^m = g^m + RT \ln(1 - x)$$

که x کسر مولی حل شونده است. فرض بر آن است که حل شونده و حلال نظیر گازهای کامل مخلوط می شوند. (ب) نشان دهید که برای یک ماده خالص در فشار ثابت داریم

$$d\left(\frac{g}{T}\right) = h d\left(\frac{1}{T}\right)$$

(ج) با استفاده از قسمت b نشان دهید که برای یک تغییر کوچک در x در فشار ثابت ، قسمت (الف) به رابطه زیر تقلیل می یابد

$$(h''' - h'') d\left(\frac{1}{T}\right) = R d \ln(1 - x)$$

(د) در حد x کوچک

$$dT = \frac{RT^2}{l_{23}} dx$$

که در آن l_{23} گرمای نهان تبخیر است . این رابطه نشان می دهد که اگر به یک مایع یک حل شونده اضافه شود دمای جوش بالا می رود . (ه) نشان دهید که چگونه نتیجه قسمت (د) را می توان برای تعیین اوزان مولکولی حل شونده ها به کار برد .

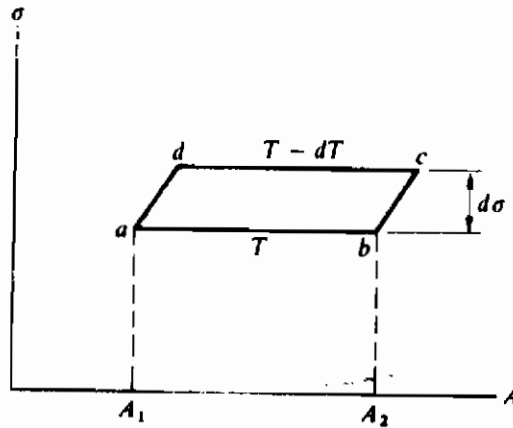
۸-۱۰ (الف) فشار بخار آب در 20°C ، وقتی فشار کل با فشار بخار برابر می شود ، Torr $17/5$ است . تغییر در فشار بخار را وقتی آب در معرض اتمسفر است پیدا کنید . تأثیر هوای حل شده را ناچیز بگیرید . (ب) فشار لازم برای افزایش فشار بخار آب به اندازه 1 Torr را پیدا کنید .

۸-۱۱ اگر فشار کل بر روی یک جامد که با بخارش در تعادل است افزایش یابد ، نشان دهید که فشار بخار جامد افزایش می یابد .

۸-۱۲ معادله حالت یک فیلم سطحی را می توان به صورت $\sigma = \sigma_0(1 - T/T_0)^n$ نوشت که در آن $n = 1.22$ و σ_0 مقدار ثابتی است . (الف) فرض کنید که این معادله برای آب برقرار است و داده های شکل ۸-۲ را برای تعیین σ_0 به کار برید . (ب) مقادیر λ ، c_A و s را در $T = 373 \text{ K}$ تعیین کنید . (ج) با افزایش مساحت فیلم از صفر به $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ به طور بی دررو ، تغییر دما را محاسبه کنید .

۸-۱۴ یک فیلم صابون در نظر بگیرید که چرخه کارنوئی را طی می کند که مطابق شکل ۸-۱۲ تشکیل شده است از یک افزایش مساحت همدمای T ، یک افزایش مساحت بی درروی بینهایت کوچک که در آن دما به $T - dT$ کاهش می یابد ، یک کاهش مساحت همدمای یک کاهش مساحت بی درروی بینهایت کوچک که آن را به حالت اولیه بر می گرداند . (الف) کار انجام شده توسط فیلم در طول چرخه را محاسبه کنید . (ب) گرمای جذب شده توسط فیلم در

چرخه را محاسبه کنید. (ج) با در نظر گرفتن بازده چرخه، معادله (۸-۳۶) را به دست آورید.
(د) چرخه را بر روی یک نمودار $T-S$ رسم کنید.



شکل ۸-۱۲

۸-۱۴ فرض کنید در زیر یک دمای بحرانی T_c ، تابع هلمهولتز یک فیلم به صورت

$$F = AB \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n$$

بیان می‌شود، که در آن B ، T_c و n ثابتهایی هستند که به فیلم بستگی دارند و A مساحت فیلم است. (الف) از چه اطلاعات تجربی مقادیر B ، T_c و n تعیین خواهند شد؟ (ب) آیا اطلاعات کافی برای مشخص کردن تمام ویژگیهای فیلم وجود دارد؟ (ج) مشخص کردن این ویژگیها تا چه اندازه معقول است؟

۸-۱۵ یک نوار لاستیکی را به عنوان یک سیستم یک بعدی در نظر بگیرید. (الف) عبارتی را برای اختلاف بین ظرفیت گرمایی ویژه در کشش ثابت c_r و ظرفیت گرمایی ویژه در طول ثابت c_l به دست آورید. (ب) نسبت c_r/c_l را پیدا کنید. (ج) یک نوار لاستیکی وقتی در کشش ثابت گرم شود کوتاهتر می‌شود. با در نظر گرفتن این واقعیت نشان دهید که اگر کشش را از روی یک نوار لاستیکی، به طور بی‌دررو، از بین ببریم دمای آن کاهش می‌یابد. (این کاهش را می‌توانید به طور تجربی با احساس دمای یک نوار لاستیکی، در حالی که تحت کشش بوده است، درست بعد از حذف کشش، با لب خود امتحان کنید.)

۸-۱۶ نشان دهید که فشار P_i در داخل حبابی به شعاع r در درون یک مایع که تحت یک فشار خارجی P_e است به صورت $P_i - P_e = 2\sigma/r$ داده می‌شود.

۸-۱۷ وابستگی دمایی نیروی محرکه القایی \mathcal{E} ی یک باطری با $\mathcal{E} = 3.2 + 0.007I$

داده می شود که در آن T دمای سلسیوس باطری است. این باطری وقتی دما $T = 27^\circ\text{C}$ است 2000 mA در 30 s تخلیه می کند. محاسبه کنید (الف) تغییر آنتروپی، (ب) گرمای جذب شده، (ج) کار انجام شده و (د) تغییر انرژی داخلی باطری در حین این فرایند را.

۸-۱۸ نشان دهید که وقتی بار ΔZ به طور برگشت پذیر از یک باطری ولتا با نیروی محرکه \mathcal{E} در دما و فشار ثابت می گذرد، (الف) $\Delta G = \mathcal{E} \Delta Z$ ، و (ب) $\Delta H = \Delta Z d(\mathcal{E}/T)/d(1/T)$ (ج) ΔG و ΔH را برای باطری ای که فرایند مساله قبل را طی می کند، محاسبه کنید و با پاسخهای قسمت های (ب) و (د) آن مساله مقایسه کنید.

۸-۱۹ کار کل انجام شده برای الکترولیز آب جهت تولید ۱ کیلو مول H_2 و $\frac{1}{4}$ کیلو مول O_2 در فشار 1 atm و دمای 300 K را محاسبه کنید. نیروی محرکه به کار برده شد 1.2 V است. گازها را کامل فرض کنید.

۸-۲۰ فرض کنید که انرژی تابشی موجود در یک استوانه، یک چرخه گارنو، نظیر آنچه در شکل ۸-۱۲ نشان داده شده است، را طی می کند که تشکیل شده است از یک انبساط همدمای در دمای T ، یک انبساط بی درروی بی نهایت کوچک که در آن دما به $T-dT$ تقلیل می یابد، یک تراکم همدمای و یک تراکم بی درروی بی نهایت کوچک که آن را به حالت اولیه بر می گردانند. همچنین فرض کنید $P = u/3$ و u تابعی از فقط T است. (الف) چرخه را در صفحه $P-V$ رسم کنید. (ب) کار انجام شده توسط سیستم را در طول چرخه محاسبه کنید. گرمای وارد شده به داخل سیستم را در طول چرخه محاسبه کنید. (د) با در نظر گرفتن بازده چرخه، نشان دهید که u با T^4 متناسب است.

۸-۲۱ نشان دهید که گرمای اضافه شده در طول یک انبساط همدمای تابش جسم سیاه، چهار برابر بزرگتر از گرمایی است که انتظار می رود در طول انبساط یک گاز کامل از فوتونهایی که از همان معادله حالت پیروی می کنند، به آن اضافه شود. ضریب چهار به این علت ظاهر می شود که تعداد فوتونها پایسته نیست بلکه در طول یک انبساط همدمای متناسب با حجم افزایش می یابد.

۸-۲۲ دیواره های یک محفظه عایق پوش تخلیه شده، با انرژی تابشی محبوس در آن در تعادل است. حجم محفظه به طور ناگهانی از 100 به 50 cm^3 تغییر می کند. اگر دمای اولیه دیواره ها 300 K باشد، محاسبه کنید (الف) دمای نهایی دیواره ها را، (ب) فشار اولیه و نهایی اعمال شده بر روی دیواره ها توسط انرژی تابشی را، و (ج) تغییر آنتروپی تابشی را.

۸-۲۳ نشان دهید که انرژی داخلی U یک پارامغناطیس ایده آل تابعی از فقط دما است.

۸-۲۴ در گستره معینی از دمای T و شدت مغناطیسی \mathcal{H} تابع F^* یک ماده مغناطیسی با

$$F^* = -aT - \frac{b\mathcal{H}^2}{2T}$$

داده می‌شود که a و b ثابت‌اند. (الف) معادلهٔ حالت را به دست آورید و مغناطیدگی را به صورت تابعی از دما در شدت مغناطیسی ثابت رسم کنید. (ب) اگر شدت مغناطیسی به‌طور بی‌دررو افزایش یابد، آیا دمای ماده صعود می‌کند یا نزول؟

۸-۲۵ یخچالی که برای یک آزمایش وامغناطش بی‌دررو به کار می‌رود قرار است از ۴۰ g سولفات کرم - پتاسیوم $[\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ که دارای خواص زیر است ساخته شود: وزن مولکولی $499.4 \text{ g mole}^{-1}$ ، چگالی 1.83 g cm^{-3} ، ثابت کوری برگرم $3.73 \times 10^3 \text{ K g}^{-1}$ و ظرفیت گرمایی ویژه شبکه‌ای $4.95 \times 10^{-4} RT^3$. (الف) به فرض این که این نمک از قانون کوری پیروی می‌کند، جریان گرما در حین یک مغناطش هم‌دما در 0.5 K و 10^4 Oe را با به کار بردن یک یخچال He^3 و یک مغناطیس ابررسانا محاسبه کنید. (ب) تغییر در E_{\parallel} ، E ، U و F^* را در حین فرایند قسمت (الف) محاسبه کنید. (ج) یک وامغناطش بی‌دررو تا شدت مغناطیسی اعمال شدهٔ صفر، به خاطر میدانهای مغناطیسی مؤثر موضعی در داخل ماده، به 0 K نمی‌رسد. اندازهٔ این میدانها را، اگر نمک بتواند به‌طور بی‌دررو تا 0.005 K وامغناطیده شود، محاسبه کنید. (د) نسبت $C_{\mathcal{H}}$ سیستم مغناطیسی به ظرفیت گرمایی شبکه‌ای نمک را در 0.5 K محاسبه کنید.

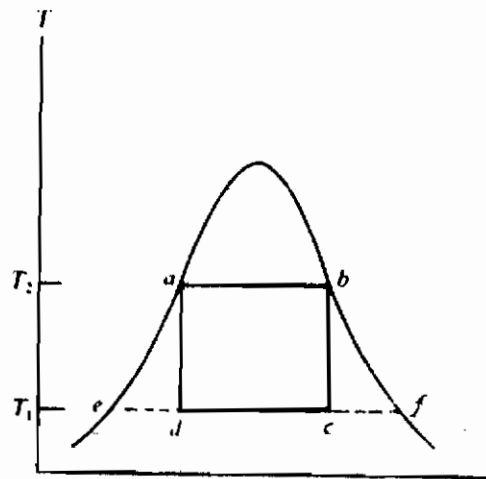
۸-۲۶ نشان دهید که اگر در شکل ۸-۵ منحنی مربوط به $\mathcal{H} = 0$ محور عمودی را در نقطه‌ای بالاتر از نقطهٔ تقاطع منحنی مربوط به $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}$ قطع کند، بیان دسترسی ناپذیری قانون سوم نقض می‌شود.

۸-۲۷ چون القای مغناطیسی B در داخل یک ابررسانا صفر است، برای یک نمونهٔ استوانه‌ای طویل، مغناطیدگی $M/\mu_0 V$ برابر با منهای شدت مغناطیسی \mathcal{H} اعمال شده برای \mathcal{H} کمتر از یک شدت بحرانی \mathcal{H}_c است. برای \mathcal{H} بزرگتر از \mathcal{H}_c ابررسانا یک فلز متعارف می‌شود و (الف) منحنی مغناطیدگی را به صورت تابعی از شدت مغناطیسی اعمال شده رسم کنید. نشان دهید که در گذار از ابررسانایی به حالت متعارف (ب) گرمای تبدیلی l توسط $-T\mu_0\mathcal{H}_c(d\mathcal{H}_c/dT)$ داده می‌شود و (ج) اختلاف بین ظرفیتهای گرمایی ویژهٔ ابررسانا و فلز متعارف عبارت است از

$$c_n - c_n = \frac{\mu_0 T d^2(\mathcal{H}_c^2)}{2 dT^2}$$

۸-۲۸ شکل ۸-۱۳، که شبیه به شکل ۸-۹ (ب) است، یک چرخه‌گاز نودر ناحیهٔ بخار را

نشان می‌دهد. ماده کارگ \dot{A} است. و $T_1 = 313 \text{ K}$ ، $T_2 = 453 \text{ K}$ ، مقادیر P ، T ، h و s برای نقاط واقع بر روی خطوط اشباع در جداول بخار فہرست می‌شوند و این مقادیر در جدول زیر، در یگاہای MKS ، برای نقاط a ، b ، c ، f و جدولبندی شده‌اند. مایلیم تحلیل کاملی از چرخه داشته باشیم.



شکل ۸-۱۳

نقطه	$t(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$P(\text{N m}^{-2})$	$u(\text{J kg}^{-1})$	$s(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$	$h(\text{J kg}^{-1})$
a	180	453	10×10^5	7.60×10^3	2140	7.82×10^5
b	180	453	10×10^5	25.8×10^3	6590	27.7×10^5
c	40	313	$.074 \times 10^5$	1.67×10^3	572	1.67×10^5
f	40	313	$.074 \times 10^5$	24.3×10^3	8220	25.6×10^5

(الف) نشان دهید که در فرایند $a-b$ ،

$$q_{ab} = h_b - h_a, \quad w_{ab} = h_b - h_a - u_b + u_a$$

(ب) نشان دهید که در فرایند $b-c$ ،

$$q_{bc} = 0, \quad w_{bc} = u_b - u_c$$

(ج) نشان دهید که در فرایند $c-d$ ،

$$q_{cd} = h_d - h_c, \quad w_{cd} = h_d - h_c - u_d + u_c$$

(د) نشان دهید که در فرایند $d-a$ ،

$$q_{da} = 0, \quad w_{da} = u_d - u_a$$

(ه) x_1 و x_2 را معرف کسر جرم سیستم در فاز بخار به ترتیب در نقاط c و d در نظر بگیرید. نشان دهید که

$$x_2 = \frac{s_b - s_c}{s_f - s_c}, \quad x_1 = \frac{s_a - s_c}{s_f - s_c}$$

(و) نشان دهید که

$$\begin{aligned} u_c &= u_c + x_2(u_f - u_c), & h_c &= h_c + x_2(h_f - h_c) \\ u_d &= u_c + x_1(u_f - u_c), & h_d &= h_c + x_1(h_f - h_c) \end{aligned}$$

(ز) "کار انبساطی" در چرخه را در طول مسیر $a-b-c$ برحسب ژول محاسبه کنید.
(ح) "کار تراکمی" در طول مسیر $c-d-a$ را برحسب ژول محاسبه، و نسبت کار انبساطی به کار تراکمی را پیدا کنید.

(ط) از (ز) و (ح) کار خالص انجام شده در چرخه را حساب کنید.

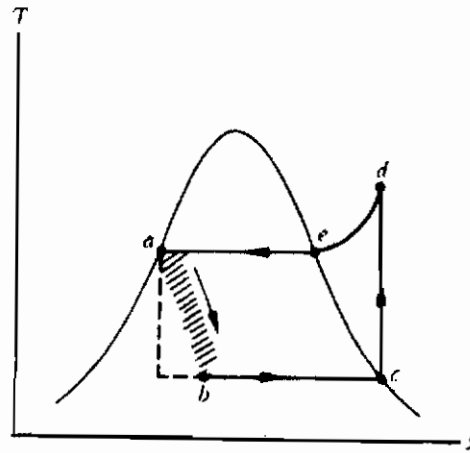
(ی) از (ط) و (الف) بازده چرخه را حساب کنید، و نشان دهید که برابر با $(T_2 - T_1)/T_2$ است.

(ک) در هر ماشین واقعی اتلافهای اصطکاکی اجتناب ناپذیری وجود دارند. برای تخمین آنها، فرض کنید که در ضربه انبساطی ۵٪ از کار انجام شده توسط سیستم تلف می شود، و در ضربه تراکمی باید ۵٪ کار بیشتر از آنچه در قسمت (ح) محاسبه شد انجام داد. کار خالص انجام شده بر چرخه، و بازده را محاسبه کنید.

۸-۲۹ یک توربین بخار در یک چرخه رانکین برگشت پذیر عمل می کند. بخار ابر گرم در فشار 100 lb in^{-2} و دمای 800 F وارد توربین می شود. فشار بخار خروجی 15 lb in^{-2} است. (الف) از شکل ۸-۸ کار انجام شده بر یک پائند بخار را پیدا کنید. (ب) اگر در نتیجه فرایندهای برگشت ناپذیر، آنتروپی ویژه بخار خروجی، در فشار خروجی 15 lb in^{-2} ، برابر $2 \text{ Btu lb}^{-1} \text{ deg F}^{-1}$ باشد، به ازای هر پائند بخار چقدر کار انجام می شود؟

۸-۳۰ شکل ۸-۱۴ یک چرخه یخچالی را نشان می دهد که در آن مرحله تراکم بی درروی cd در ناحیه بخار رخ می دهد. مرحله انبساط از d تا a در فشار ثابت، و انبساط برگشت ناپذیر از a تا b از طریق یک شیر خفانشی رخ می دهد. (الف) چرخه را در نمودار $h-s$ رسم کنید. (ب) نشان دهید که ضریب عملکرد چرخه برابر است با

$$c = \frac{h_e - h_a}{h_d - h_c}$$



شکل ۸-۱۴

(ج) در یک چرخه نمونه‌ای که گاز فرئون ۱۲ را به عنوان ماده کار به کار می‌برد، آنتالپیهای ویژه در نقاط a ، c ، d و e ، به ترتیب، عبارتند از $۸۵/۵۰۹۵/۶$ و $۰.362 \text{ Btu lb}^{-1}$ ضریب عملکرد اندازه‌گیری شده چرخه $۲/۴$ بوده است. این ضریب عملکرد را با مقدار محاسبه شده از معادله بالا، که تمام فرایندها به جز فرایند $a-b$ را برگشت پذیر فرض می‌کند، مقایسه کنید.

۹

نظریه جنبشی

- | | |
|---------------------------------|-----|
| مقدمه | ۱-۹ |
| فروضهای اساسی | ۲-۹ |
| شار مولکولی | ۳-۹ |
| معادلهٔ حالت یک گاز کامل | ۴-۹ |
| برخورد با دیوارهٔ متحرک | ۵-۹ |
| اصل همپاری انرژی | ۶-۹ |
| نظریهٔ کلاسیک ظرفیت گرمایی ویژه | ۷-۹ |
| ظرفیت گرمایی ویژهٔ یک جسم جامد | ۸-۹ |

۹-۱ مقدمه

موضوع ترمودینامیک، با نتایجی که می‌توانند از یک رشته قوانین تجربی معین به دست آیند، و با کاربردهای این نتایج در روابط بین ویژگیهای مواد نظیر ظرفیتهای گرمایی ویژه، انبساط پذیری، تراکم پذیری، و غیره، سروکار دارد. ترمودینامیک هیچ فرضیه‌ای در باره طبیعت ماده عنوان نمی‌کند و علمی کاملاً تجربی است.

گرچه با اصول ترمودینامیک می‌توان روابط متعددی بین ویژگیهای ماده، نظیر تفاضل ظرفیتهای گرمایی ویژه، c_p و c_v ، یا تغییرات این کمیتها با فشار، پیش‌بینی کرد ولی نمی‌توان تنها با در نظر گرفتن ملاحظات ترمودینامیکی بزرگیهای مطلق ظرفیتهای گرمایی، یا معادله حالت یک ماده را به دست آورد.

تنها زمانی می‌توان، یا را از محدوده ترمودینامیک محض فراتر گذاشت که فرضیه‌هایی را در باره طبیعت ماده بپذیریم، و پربارترین، و همچنین قدیمی‌ترین، این فرضیه‌ها این است که ماده در ساختار پیوسته نیست بلکه متشکل از ذراتی به نام مولکول است. بویژه، نظریه مولکولی گازها به گونه تقریباً کاملی جا افتاده است، زیرا مسائلی که در باره گازها باید حل کنیم خیلی ساده‌تر از مسائل مشابه در مایعات و جامدات است.

ویژگیهای ماده، وقتی به صورت کپه است، را با به کار بردن نظریه مولکولی و به دوروش متفاوت پیش‌بینی می‌کنیم. در روش اول که نظریه جنبشی یا دینامیک نامیده می‌شود، قوانین مکانیک را بر تک تک مولکولهای یک سیستم اعمال می‌کنیم، و از این قوانین، به عنوان مثال، عبارتهایی را برای فشار، انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی ویژه، یک گاز به دست می‌آوریم. در روش ترمودینامیک آماری، ملاحظات جزئی راجع به تک تک مولکولها را نادیده می‌گیریم، و ملاحظات احتمال را بر تعداد بسیار زیاد مولکولهایی که یک قطعه ماده را تشکیل می‌دهند، اعمال می‌کنیم. مشاهده خواهیم کرد که روشهای ترمودینامیک آماری، درون بینی بیشتری از مفهوم آنتروپی و اصل افزایش آنتروپی به ما می‌دهند.

نظریه جنبشی و ترمودینامیک آماری، هر دو، در آغاز با این فرض توسعه یافتند که قوانین مکانیک حاصل از رفتار کپه‌ای ماده را می‌توانیم بدون هیچگونه تغییری بر ذراتی نظیر مولکولها و الکترونها اعمال کنیم. با پیشرفت علوم، روشن شد که از بعضی جهات این فرض صحیح نیست، به این معنی که، نتایج حاصل از آن بر مبنای روشهای منطقی، با واقعیتهای تجربی نمی‌خواند، عدم پهبروی سیستمهای میکروسکوپیکی از قوانین سیستمهای ماکروسکوپیکی، منجر به توسعه نظریه کوانتومی و مکانیک کوانتومی شد، و امروزه ترمودینامیک آماری را به بهترین وجهی می‌توان از دیدگاه مکانیک کوانتومی بررسی کرد.

این فصل و فصل بعد ، اختصاص به جنبه‌های جنبشی نظریه مولکولی دارد ، و فصلهای متعاقب آن به ترمودینامیک آماری اختصاص خواهد یافت . به تدریج که پیش می‌رویم ، به معادلات و مفاهیمی که در فصلهای پیش از آن در باره ترمودینامیک مورد بحث قرار داده‌ایم مراجعه خواهیم کرد ، و خواهیم دید که چگونه می‌توانیم به کمک یک زمینه قبلی از نظریه مولکولی ، درون بینی خیلی عمیقتری نسبت به بسیاری از مسائل به دست آوریم .

۹-۲ فرضهای اساسی

در ترمودینامیک ، معادله حالت یک سیستم رابطه بین ویژگیهای ماکروسکوپیکی اندازه پذیر آنرا بیان می‌کند . ساده‌ترین معادله حالت متعلق به گاز کامل است ، و هرچند که نظریه جنبشی نه از نظر مفهوم و نه از نظر کاربرد محدود به گازهای کامل نمی‌شود ، ولی ما بحثان را با نشان دادن اینکه چگونه معادله حالت یک گاز کامل را می‌توان بر اساس یک مدل مولکولی و بر مبنای فرضهای زیر به دست آورد ، آغاز می‌کنیم .

۱- هر حجم ماکروسکوپیکی از یک گاز شامل تعداد زیادی مولکول است . این فرض با در نظر گرفتن تمام شواهد تجربی ، کاملاً منطقی و موجه است . تعداد مولکولها در یک کیلومول (عدد آووگادرو* ، N_A) مساوی 6.02×10^{23} است . روشهای تجربی برای به دست آوردن این عدد را در فصلهای بعد مورد بحث قرار می‌دهیم . در شرایط متعارفی ، یک کیلومول از یک گاز کامل ، دارای حجم 22.4 مترمکعب است . بنابراین ، در شرایط متعارفی تقریباً 3×10^{25} مولکول در یک مترمکعب ، 3×10^{19} مولکول در یک سانتیمتر مکعب ، و 3×10^{16} مولکول در یک میلیمتر مکعب وجود دارد .

۲- فاصله مولکولها از یکدیگر نسبت به ابعاد آنها زیاد است و مولکولها پیوسته در حال حرکتند . قطر یک مولکول ، اگر آنرا به صورت یک کره در نظر بگیریم ، تقریباً معادل 2 یا 3×10^{-10} متر است . اگر فرض کنیم که یک حجم مولی در شرایط متعارفی به سلولهای مکعبی شکلی تقسیم شده است و در هر سلول یک مولکول وجود دارد ، حجم هر سلول مساوی با 3×10^{-27} متر مکعب است . طول هر یال چنین سلولی تقریباً مساوی 3×10^{-9} متر است ، یعنی ، فاصله بین مولکولها در همین حدود ، با تقریباً 10 برابر قطر مولکولی است .

۳- با تقریب اول ، فرض می‌کنیم که مولکولها به جز هنگام برخورد هیچ نیرویی به یکدیگر

* Count Amedeo Avogadro ، فیزیکدان ایتالیایی (۱۷۷۶/۱۱۵۵ - ۱۸۵۶/۱۲۳۵) .

وارد نمی‌کنند. بنابراین، در فاصله بین برخورد یا سایر مولکولها یا با دیواره‌های ظرف، و در غیاب نیروهای خارجی، حرکت آنها مستقیم‌الخط است.

۴- برخوردهای مولکولها با یکدیگر و یا با دیواره ظرف کاملاً کشسان است. دیواره‌های ظرف را کاملاً هموار فرض می‌کنیم، به طوری که هیچ تغییری در سرعت مماسی مولکولها هنگام برخورد با آنها به وجود نمی‌آید.

۵- در غیاب نیروهای خارجی، مولکولها به طور یکنواخت در تمام ظرف توزیع می‌شوند. اگر N نمایشگر تعداد کل مولکولها در ظرفی به حجم V باشد، میانگین تعداد مولکولها در واحد حجم، n ، معادل است با

$$n = N/V$$

فرض توزیع یکنواخت مولکولها ایجاب می‌کند که در هر عنصر حجم ΔV ، هرکجا که می‌خواهد باشد، تعداد مولکولها، ΔN ، مساوی باشد با

$$\Delta N = n\Delta V$$

مسئله، اگر ΔV خیلی کوچک باشد معادله بالا صحیح نیست، زیرا تعداد مولکولهای N علی‌رغم بزرگی آن بالاخره متناهی است، و قطعاً می‌توان یک عنصر حجمی را آنقدر کوچک در نظر گرفت که هیچ مولکولی در آن پیدا نشود، و این برخلاف معادله بالاست. با این همه، ممکن است ظرف را به عناصر حجمی طوری تقسیم کرد که هم آنقدر بزرگ باشند که تعداد مولکولهای موجود در هر کدام از آنها تفاوت چندانی با میانگین نداشته باشد، و هم در مقایسه با ابعاد دستگاه فیزیکی آنقدر کوچک باشند که بتوان آنها را از نظر ریاضی اجزاء بینهایت کوچکی انگاشت و روشهای مشتق و انتگرال‌گیری را در مورد آنها اعمال کرد. مثلاً یک مکعب با یال $\frac{1}{1000}$ mm قطعاً در مقایسه با حجم اغلب دستگاههای آزمایشگاهی کوچک است، با این همه در شرایط متعارفی این حجم کوچک شامل تقریباً ۳۰ میلیون مولکول است.

۶- فرض می‌شود که راستاهای سرعتهای مولکولی به طور یکنواخت توزیع شده باشند. برای اینکه این فرض را به شکل تحلیلی درآوریم، فرض می‌کنیم که به هر مولکول برداری متصل است که نمایشگر بزرگی و راستای سرعت آن است. اکنون همه این بردارها را به یک مبدأ مشترک منتقل می‌کنیم و کره‌ای به مرکز این مبدأ و شعاع دلخواه r رسم می‌کنیم. بردارهای سرعت، که در صورت لزوم امتداد داده می‌شوند، سطح کره را در تعدادی نقاط، که مساوی تعداد مولکولهاست، قطع می‌کنند و فرض یکنواختی توزیع در "راستا" ایجاب می‌کند که این نقاط

به‌طوریکه نواخت بر روی سطح کره توزیع شوند. میانگین تعداد این نقاط در واحد سطح عبارت است از

$$\frac{N}{4\pi r^2}$$

و تعداد موجود در هر عنصر مساحت ΔA ، بدون توجه به مکان آن، مساوی است با

$$\Delta N = \frac{N}{4\pi r^2} \Delta A$$

همانند بند پیشین، این مساحت باید به اندازه کافی بزرگ باشد (یعنی، باید گستره وسیعی از "راستاها" را در بر بگیرد) تا چگالی سطحی نقاط داخل آن تفاوت چندانی با میانگین نداشته باشد. به علت زیاد بودن تعداد مولکولها، گستره "راستاها" را می‌توان خیلی کوچک انتخاب کرد به طوری که باز هم شامل تعداد زیادی نقطه باشد.

اکنون این توصیف راستاهای سرعت را یک قدم فراتر می‌بریم. هر راستای اختیاری در فضا را می‌توان بوسیله زوایای θ و ϕ در یک دستگاه مختصات قطبی مشخص کرد (شکل ۹-۱). مساحت ΔA یک عنصر کوچک واقع بر سطح کره‌ای به شعاع r تقریباً، برابر است با

$$\Delta A = (r \sin \theta \Delta \theta)(r \Delta \phi) = r^2 \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi$$

تعداد نقاط در این سطح، یا تعداد مولکولهای $\Delta N_{\theta\phi}$ که دارای سرعتهایی در راستای بین θ و $\theta + \Delta \theta$ و ϕ و $\phi + \Delta \phi$ هستند، عبارت است از

$$\Delta N_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi r^2} r^2 \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi$$

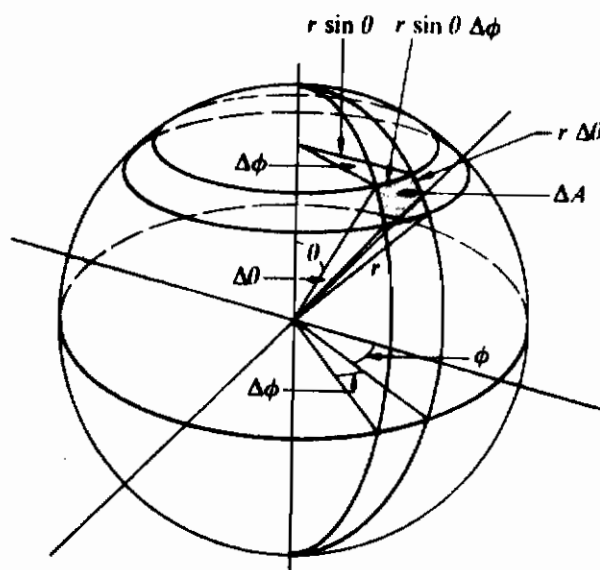
وقتی طرفین این معادله را برحجم V ی گاز تقسیم کنیم، خواهیم داشت

$$\Delta n_{\theta\phi} = \frac{n}{4\pi} \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi \quad (9-1)$$

که در آن $\Delta n_{\theta\phi}$ چگالی تعداد مولکولهایی است با سرعتهای واقع در راستاهای بین θ و $\theta + \Delta \theta$ و ϕ و $\phi + \Delta \phi$.

بالاخره، بزرگی سرعتهای مولکولی، یا تندى، مولکولها را در نظر بگیریم. واضح است که همه مولکولها دارای تندى یکسان نیستند، اگرچه برای سهولت اغلب فرض می‌کنیم که

چنین باشد. حتی اگر می‌توانستیم در ابتدا همه مولکولها را با یک تندی به حرکت درآوریم، برخوردهای بین مولکولی سریعاً تغییراتی را در آن پیش می‌آورد. در بخش ۱۲-۲ نحوه محاسبه تعداد مولکولهایی را که در یک گستره مشخص تندی هستند نشان خواهیم داد، اما در حال حاضر فرض خواهیم کرد که تندی می‌تواند هر مقداری را بین صفر تا بینهایت داشته باشد*، و تعداد مولکولهایی را که تندیهای آنها بین v و $v + \Delta v$ است با ΔN_v نمایش می‌دهیم. از نظر هندسی این عدد مساوی با تعداد بردارهای سرعتی است که انتهای آنها در یک لایه نازک کروی در شکل ۹-۱، بین کره‌هایی به شعاعهای $r_1 = v$ و $r_2 = v + \Delta v$ قرار دارد. بر اثر برخوردها، تندی هر مولکول دائماً در حال تغییر است، لیکن ما فرض می‌کنیم که در حالت تعادل تعداد مولکولهای با تندیهای واقع در هر گستره مشخص، ثابت باقی بماند.



شکل ۹-۱ مختصات قطبی.

۹-۳ شار مولکولی

به علت حرکت کاتوره‌ای دائم مولکولهای یک گاز، مولکولها پیوسته در حال فرود آمدن به دیواره‌های ظرف و نیز به طرفین هر سطح خیالی در داخل گازند. فرض کنید ΔN معبر

* بهتر بود گفته شود، از صفر تا تندی نور. با این همه، نشان خواهیم داد که تعداد مولکولهای با تندیهایی بیش از حتی کسر کوچکی از تندی نور برای گازهای معمولی به قدری کوچک است که برای آسان شدن ریاضیات، می‌توانیم فرض بالا را اتخاذ کنیم.

تعداد تمام مولکولهایی باشد که از تمام راستاها و با تمام تندیها، در فاصله زمانی Δt ، به یک طرف یک عنصر سطح به مساحت ΔA فرود می‌آیند. بنا به تعریف، شار مولکولی Φ در سطح پیش گفته عبارت است از تعداد کل مولکولهایی که در واحد زمان بر واحد سطح فرود می‌آیند. بنابراین

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} \quad (9-2)$$

اگر سطح مورد نظر، یک سطح خیالی در درون گاز باشد، تمام مولکولهایی که بر سطح فرود می‌آیند، از هر طرف، از آن عبور خواهند کرد، و اگر حرکت خالصی از گاز به صورت یک کل وجود نداشته باشد، شارهای مولکولی در هر طرف سطح مساوی و در خلاف جهت هم خواهند بود. بنابراین، در هر طرف سطح دو شار مولکولی وجود دارد، یکی شامل مولکولهایی که به آن طرف سطح فرود می‌آیند و دیگری شامل مولکولهایی که به طرف دیگر سطح فرود می‌آیند و از آن عبور می‌کنند.

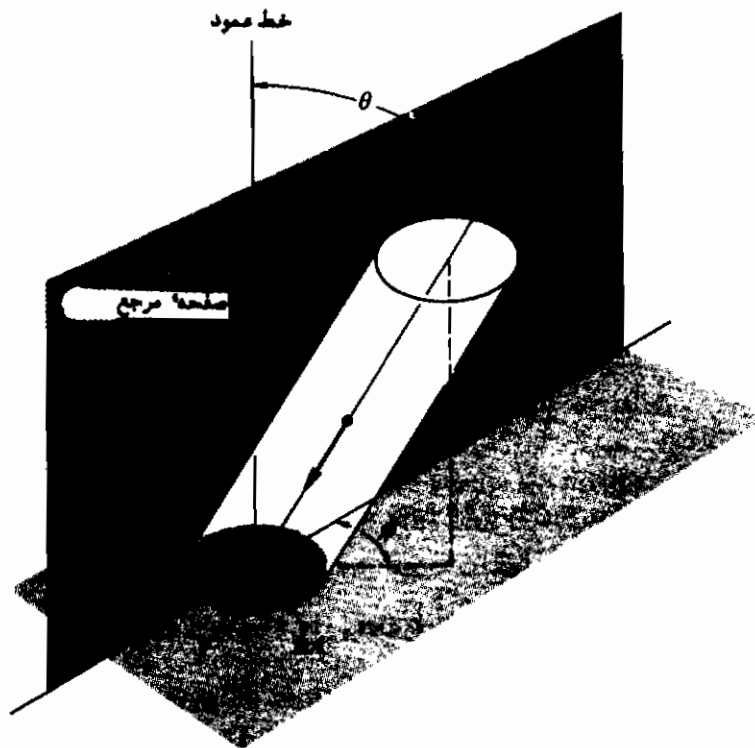
اگر سطح فرضی، بر دیواره ظرف واقع باشد، مولکولهایی که بر آن فرود می‌آیند از آن عبور نمی‌کنند بلکه از آن بازتابیده می‌شوند. بنابراین، در چنین سطحی نیز دو شار وجود دارد، یکی شامل مولکولهایی که به آن فرود می‌آیند و دیگری شامل مولکولهایی که از آن بازتابیده می‌شوند.

در شکل ۹-۲، مساحت ها شور خورده ΔA معرف یک عنصر کوچک سطح در درون گاز با برد دیواره ظرف است. خط عمود بر سطح، و یک صفحه مرجع ما بر این خط را رسم می‌کنیم. سؤال اول این است که، در فاصله زمانی Δt چند مولکول در راستای خاص θ ، ϕ ، و با تندى مشخص v به سطح فرود می‌آید (برای احتراز از تکرار پیاپی، این به معنای تعداد مولکولهای با راستاهای بین θ و $\theta + \Delta\theta$ ، و با تندیهای بین v و $v + \Delta v$ است).

در شکل ۹-۲، استوانه موربی رسم کنید که محور آن در راستای θ و ϕ و طول آن مساوی $v \Delta t$ ، یعنی مساوی با مسافت طی شده توسط مولکولی با تندى v در مدت زمان Δt باشد. در این صورت، تعداد مولکولهای $\theta \phi v$ که در زمان Δt به سطح می‌رسند مساوی با تعداد مولکولهای $\theta \phi v$ موجود در داخل استوانه است، مولکول $\theta \phi v$ به معنای مولکولی است که با تندى v در راستای θ ، ϕ حرکت می‌کند.

برای اثبات این نکته، ابتدا مشاهده می‌کنیم که تمام مولکولهای $\theta \phi v$ ی داخل استوانه در مدت Δt به سطح ΔA خواهند رسید (از تمام برخوردهای بین مولکولی که ممکن

است در راه رسیدن به سطح رخ دهد صرف نظر می‌کنیم، به این معنا که تمام مولکولها را به صورت نقاط هندسی در نظر می‌گیریم. در بخش ۱۰-۳ نشان خواهیم داد که چگونه باید این برخوردها را به حساب آوریم). البته، مولکولهای بسیار دیگری نیز در استوانه وجود دارند. بعضی از این مولکولها در فاصله زمانی Δt به عنصر سطح خواهند رسید و عده‌ای دیگر نخواهند رسید. مولکولهایی که مجال رسیدن به عنصر سطح را نمی‌یابند یا به طرف آن در حال حرکت نیستند (یعنی جزء مولکولهای $\theta\phi$ نمی‌باشند) یا تندیشان به اندازه کافی زیاد نیست که بتوانند خود را در مدت Δt به این عنصر سطح برسانند (یعنی، تندی آنها کمتر از v است). آن مولکولهایی از داخل استوانه که در فاصله زمانی Δt به سطح مورد نظر می‌رسند الزاماً "جزء مولکولهای $\theta\phi$ هستند، اما اگر دارای تندی v نباشند جزء مولکولهای $\theta\phi$ نخواهند بود.



شکل ۹-۲ در بازه زمانی Δt ، فقط مولکولهای $\theta\phi$ ی داخل استوانه به سطح ΔA فرود خواهند آمد.

بسیاری از سایر مولکولها، که در داخل استوانه نیستند، نیز در فاصله زمانی Δt به عنصر سطح خواهند رسید. بعضی از این مولکولها دارای تندی v خواهند بود، اما جزء مولکولهای $\theta\phi$ به حساب نخواهند آمد چرا که از راستاهای دیگری می‌آیند. بنابراین، همه مولکولهای $\theta\phi$ ی داخل استوانه، و فقط آن مولکولهایی که در راستای $\theta\phi$ با تندی v در

حال حرکتند در فاصله زمانی Δt به سطح مورد نظر خواهند رسید.

فرض کنید Δn_v معرف چگالی عددی مولکولهایی با تندیهای بین v و $v + \Delta v$ باشد. در این صورت طبق معادله (۱-۹) چگالی عددی مولکولهای $\theta\phi v$ عبارت است از

$$\Delta n_{\theta\phi v} = \frac{1}{4\pi} \Delta n_v \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi \quad (3-9)$$

حجم استوانه مورب در شکل (۲-۹) عبارت است از

$$\Delta V = (\Delta A \cos \theta)(v \Delta t)$$

بنابراین تعداد مولکولهای $\theta\phi v$ در استوانه مساوی است با

$$\Delta N_{\theta\phi v} = \frac{1}{4\pi} v \Delta n_v \sin \theta \cos \theta \Delta \theta \Delta \phi \Delta A \Delta t$$

و شار $\Delta \Phi_{\theta\phi v}$ مولکولهای $\theta\phi v$ در استوانه مساوی است با

$$\Delta \Phi_{\theta\phi v} = \frac{\Delta N_{\theta\phi v}}{\Delta A \Delta t} = \frac{1}{4\pi} v \Delta n_v \sin \theta \cos \theta \Delta \theta \Delta \phi \quad (4-9)$$

شار $\Delta \Phi_{\theta v}$ ناشی از مولکولهای با زاویه θ و تند v که شامل تمام زوایای ϕ هستند، به این ترتیب به دست می آید که $d\phi$ را جایگزین $\Delta \phi$ کنیم و بر روی تمام مقادیر ϕ از صفر تا 2π انتگرال بگیریم، نتیجه عبارت است از

$$\Delta \Phi_{\theta v} = \frac{1}{2} v \Delta n_v \sin \theta \cos \theta \Delta \theta \quad (5-9)$$

شار $\Delta \Phi_{\theta}$ ناشی از مولکولهای با زاویه θ ، شامل تمام زوایای ϕ و تمام تندیهای v به این ترتیب به دست می آید که عبارت متعلق به $\Delta \Phi_{\theta v}$ را برای تمام مقادیر v جمع بندی کنیم. بنابراین

$$\Delta \Phi_{\theta} = \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta \Delta \theta \sum v \Delta n_v \quad (6-9)$$

شار $\Delta \Phi_v$ ناشی از مولکولهای با تند v ، شامل تمام زوایای θ و ϕ ، به این ترتیب

به دست می‌آید که در معادله (۵-۹) $d\theta$ را جایگزین $\Delta\theta$ کنیم و برروی تمام مقادیر θ از صفر تا $\pi/2$ انتگرال بگیریم. نتیجه عبارت است از

$$\Delta\Phi_v = \frac{1}{4} v \Delta n_v \quad (7-9)$$

بالاخره، شار کلی Φ ، شامل تمام تندیها و تمام زوایا، به این ترتیب به دست می‌آید که یا $\Delta\Phi_v$ را برای تمام مقادیر v جمع‌بندی کنیم، و یا در معادله (۶-۹) $d\theta$ را جایگزین $\Delta\theta$ کنیم و برروی تمام مقادیر θ از صفر تا $\pi/2$ انتگرال بگیریم، نتیجه عبارت است از

$$\Phi = \frac{1}{4} \sum v \Delta n_v \quad (8-9)$$

این نتیجه را می‌توان برحسب میانگین یا متوسط حسابی تندی، یعنی \bar{v} ، نیز بیان کرد. این کمیت به این صورت به دست می‌آید که تمام تندیهای مولکولها را با هم جمع و نتیجه را بر تعداد کل مولکولها تقسیم کنیم.

$$\bar{v} = \frac{\sum v}{N}$$

که در آن، عمل جمع برروی تمام مولکولها صورت می‌گیرد. اما اگر ΔN_1 مولکول با تندی v_1 ، ΔN_2 مولکول با تندی v_2 ، و غیره، وجود داشته باشد، جمع تندیهارا می‌توان با ضرب کردن تندی v_1 در تعداد مولکولهای ΔN_1 که دارای آن تندی هستند، و v_2 در ΔN_2 دارای تندی v_2 هستند، و غیره، و جمع کردن این حاصل ضربها با هم، نیز به دست آورد

$$\bar{v} = \frac{v_1 \Delta N_1 + v_2 \Delta N_2 + \dots}{N} = \frac{1}{N} \sum v \Delta N_v \quad (9-9)$$

که اکنون، عمل جمع برروی تمام تندیها صورت می‌گیرد. وقتی صورت و مخرج را بر حجم V تقسیم کنیم، خواهیم داشت

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum v \Delta n_v$$

که از آن نتیجه می‌شود

$$\sum v \Delta n_v = \bar{v} n \quad (10-9)$$

و بنابراین، طبق معادله (۹-۸)، شار مولکولی Φ ، شامل تمام مولکولهای وارده بر یک طرف عنصر سطح با تمام راستاها و با تمام تندها، عبارت خواهد بود از

$$\Phi = \frac{1}{4} \bar{v} n \quad (9-11)$$

به عنوان یک مثال عددی، در شرایط متعارفی مولکولهای موجود در یک متر مکعب، n ، تقریباً مساوی با 3×10^{25} است. بعداً نشان خواهیم داد که تندهی میانگین یک مولکول اکسیژن در دمای 300 K تقریباً مساوی 450 متر بر ثانیه است. بنابراین، شار مولکولی در اکسیژن، در شرایط متعارفی، عبارت است از

$$\Phi = \frac{1}{4} n \bar{v} \approx \frac{1}{4} \times 3 \times 10^{25} \times 450 \approx 3.3 \times 10^{27} \text{ molecules m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

گاهی مفید است که رابطه (۹-۴) را به صورت زیر بنویسیم. فرض کنید که سطح ΔA در شکل (۹-۲) در مبداء شکل (۹-۱) واقع شده و در صفحه $x-y$ قرار گرفته باشد. مولکولهایی که در راستای θ بر سطح وارد می آیند آنهايي هستند که از داخل مخروط شکل (۹-۱)، که قاعده آن سطح هاشورخورده ΔA روی سطح کره در این شکل است، می آیند. مساحت این سطح عبارت است از

$$\Delta A = r^2 \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi$$

و زاویه فضایی $\Delta \omega$ مخروط عبارت است از

$$\Delta \omega = \frac{\Delta A}{r^2} = \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi$$

بنابراین، با استفاده از معادله (۹-۴)، شار $\Delta \Phi_{\theta \phi}$ را می توان به صورت زیر نوشت

$$\Delta \Phi_{\theta \phi} = \frac{1}{4\pi} v \Delta n_v \cos \theta \Delta \omega = \Delta \Phi_{\omega v} \quad (9-12)$$

و شار مولکولهای با تندهی v بر واحد زاویه فضایی عبارت است از

$$\frac{\Delta \Phi_{\omega v}}{\Delta \omega} = \frac{1}{4\pi} v \Delta n_v \cos \theta \quad (9-13)$$

شار کل بر واحد زاویه فضائی، شامل همه تندیهها، عبارت است از

$$\frac{\Delta\Phi_{\omega}}{\Delta\omega} = \frac{1}{4\pi} \bar{n} \cos \theta \quad (14-9)$$

اگر تعدادی مخروط کوچک را که راسهای آنها بر ΔA ی شکل ۹-۱ واقع است، در نظر بگیریم، بیشترین تعداد مولکولها در راستای مخروطی وارد می‌آیند که محور آن منطبق بر خط عمود بر سطح ΔA است، زیرا $\cos \theta$ برای چنین مخروطی بیشینه است. این تعداد برای مخروطهای مماس بر سطح ΔA ، که در آن $\theta = 90^\circ$ است، به صفر کاهش می‌یابد. اگر سطح ΔA روزنه کوچکی واقع بر دیواره نازک یک ظرف باشد، و آنقدر کوچک باشد که نشت گاز از طریق آن تعادل گاز را چندان برهم نزند، در آن صورت هر مولکول که به روزنه برسد از طریق آن فرار خواهد کرد. توزیع راستاهای مولکولهای خروجی از این روزنه نیز به وسیله رابطه (۹-۱۴) داده می‌شود. تعداد مولکولهای خروجی بر واحد زاویه فضایی در راستای عمود بر صفحه روزنه بیشینه است، و برای راستای مماس بر آن به صفر کاهش می‌یابد.

۹-۴ معادله حالت یک گاز کامل

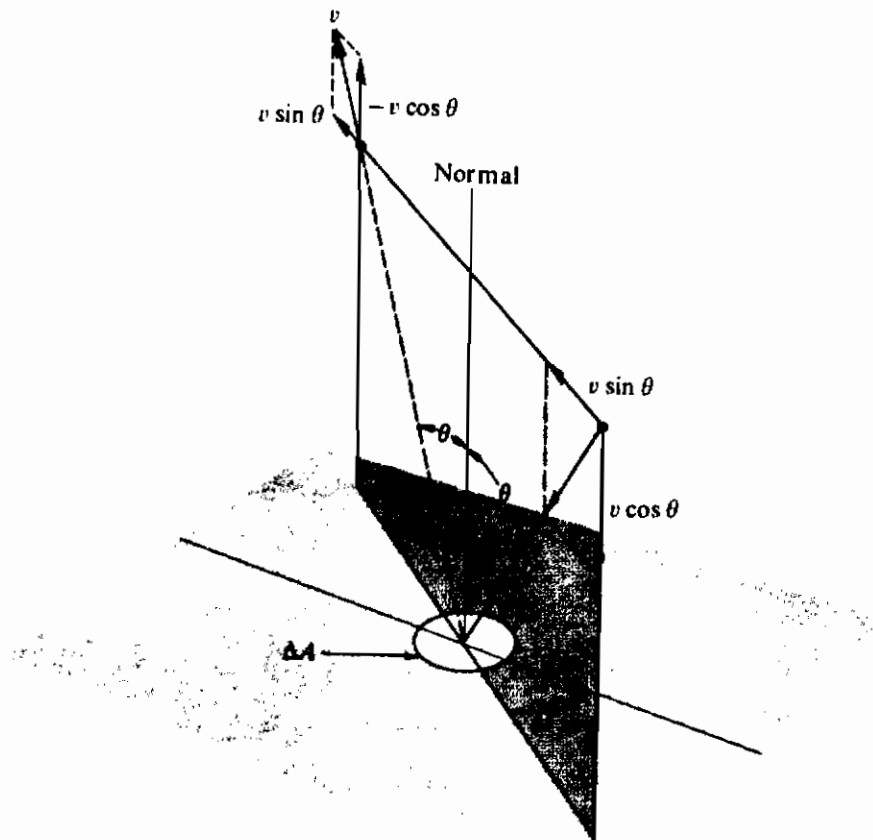
شکل (۹-۳) یک مولکول $\theta\phi v$ را قبل و بعد از برخورد به دیواره ظرف محتوی گاز نشان می‌دهد. از فرض کشسانی کامل برخورد چنین نتیجه می‌شود که بزرگی سرعت قبل و بعد از برخورد یکسان است، و از این فرض که دیواره کاملاً هموار است نتیجه می‌گیریم که مؤلفه مماسی سرعت نیز بر اثر برخورد تغییر نمی‌کند. نتیجه اینکه زاویه بازتاب مساوی با زاویه فرود است و مؤلفه عمودی سرعت بر اثر برخورد تغییر جهت می‌دهد و $v \cos \theta$ به $-v \cos \theta$ تغییر می‌یابد.

نیروی وارد بر دیواره ظرف توسط هر مولکول، یک نیروی ضربه‌ای کم دوام است. جزئیات تغییر این نیرو نسبت به زمان معلوم نیست، ولی لزومی هم ندارد که ما این جزئیات را بدانیم زیرا از قانون دوم نیوتون می‌توانیم میانگین نیروی وارد بر واحد سطح، یا فشار میانگین، را مساوی میانگین آهنگ تغییر تکانه بر واحد سطح قرار دهیم.

اگر m جرم مولکول برخوردکننده باشد، تغییر در مؤلفه عمودی تکانه در یک برخورد

$\theta\phi v$ عبارت است از

$$mv \cos \theta - (-mv \cos \theta) = 2mv \cos \theta \quad (15-9)$$



شکل ۹-۳ تغییر سرعت در یک برخورد کشسان .

تغییر تکانه بستگی به θ و v دارد، اما به زاویه ϕ بستگی ندارد. بنابراین، ما به تعداد مولکولهای θv ی رسیده به واحد سطح، در واحد زمان، یا شار $\Delta\Phi_{\theta v}$ که توسط معادله (۹-۵) داده می شود، نیاز داریم .

آهنگ تغییر تکانه بر واحد سطح، بر اثر وارد آمدن تمام مولکولهای با زاویه θ و تندی v ، یعنی فشار $\Delta P_{\theta v}$ ، مساوی است با حاصلضرب $\Delta\Phi_{\theta v}$ در تغییر تکانه یک مولکول θv

$$\Delta P_{\theta v} = (\frac{1}{2} v \Delta n_v \sin \theta \cos \theta \Delta \theta) (2mv \cos \theta) = mv^2 \Delta n_v \sin \theta \cos^2 \theta \Delta \theta$$

برای پیدا کردن فشار ΔP_v ناشی از مولکولهای با تندی v که با تمام مقادیر θ به سطح وارد می آیند، بر روی θ از صفر تا $\pi/2$ انتگرال می گیریم . در نتیجه داریم

$$\Delta P_v = \frac{1}{3} mv^2 \Delta n_v$$

بالاخره، با جمع‌بندی بر روی تمام مقادیر v ، برای فشار کلی P خواهیم داشت

$$P = \frac{1}{3} m \sum v^2 \Delta n_v \quad (۹-۱۶)$$

استدلال فوق‌را می‌توان برای هر سطح خیالی در داخل گاز به‌کاربرد. شار مولکولی $\Delta \Phi_{\theta\phi v}$ برای تمام سطوح، صرف‌نظر از مکان آنها، یکسان است. مولکولهایی که از یک طرف به یک سطح داخلی نزدیک می‌شوند از آن عبور می‌کنند و بازتابیده نمی‌شوند، اما شار عبوری از سطح که از سوی مخالف می‌آید، همان تکانه‌ای را از سطح دور می‌کند که مولکولهای بازتابیده از دیواره ظرف دور می‌سازند. یعنی، به‌ازای هر مولکول $\theta\phi v$ که از یک طرف از سطح عبور می‌کند، مولکول $\theta\phi v$ دیگری وجود خواهد داشت که از طرف مخالف می‌آید و از سطح عبور می‌کند، در نتیجه، شکل (۹-۳) برای هر سطحی در داخل گاز به‌کار می‌آید، با این تفاوت که دایره‌های سیاه شکل (۹-۳) معرف یک مولکول نیستند.

بنابراین شار خالص تکانه، در راستای عمود بر هر سطح، مانند شار در یک دیواره مرزی است، و اگر فشار را به‌صورت شار تکانه در نظر بگیریم، مقدار آن در همه نقاط، هم در درون گاز و هم در سطح آن، یکسان خواهد بود.

به‌تراست معادله (۹-۱۶) را به‌صورت زیر بیان کنیم: مقدار متوسط مربع تندگی تمام مولکولها، یا میانگین مربعی تندگی، با مربع کردن تمام تندگیها، افزودن این کمیتها به یکدیگر و تقسیم حاصل جمع بر تعداد کل مولکولها، به‌دست می‌آید:

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2}{N}$$

درست مثل محاسبه تندگی متوسط، می‌توان $\sum v^2$ را به‌گونه‌ی بهتر، یعنی با ضرب v_1^2 در ΔN_1 ، v_2^2 در ΔN_2 ، و غیره، و جمع کردن این حاصلضربها به‌دست آورد. یعنی

$$\overline{v^2} = \frac{\sum v^2 \Delta N_v}{N}, \quad \text{یا} \quad \overline{v^2} = \frac{\sum v^2 \Delta n_v}{n}$$

$$\sum v^2 \Delta n_v = n \overline{v^2}$$

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \quad (۹-۱۷)$$

چون انرژی جنبشی میانگین یک مولکول عبارت از است $\frac{1}{2}m\bar{v}^2$ ، طرف راست معادله (۹-۱۷) مساوی است با دوسوم انرژی جنبشی کل در واحد حجم یا دوسوم چگالی انرژی جنبشی، و بنابراین، معادله (۹-۱۷) فشار را برحسب چگالی انرژی جنبشی بیان می‌کند. دربخش (۱۲-۲) خواهیم دید که مقدار متوسط مربع تندی، \bar{v}^2 ، همواره بزرگتر از مربع تندی متوسط، $(\bar{v})^2$ ، است.

چون n معرف تعداد مولکولها در واحد حجم، N/V ، است می‌توانیم معادله پیش را به صورت زیر بنویسیم

$$PV = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2$$

این سرآغاز شباهت به معادله حالت یک گاز کامل، یعنی

$$PV = nRT$$

است، که در آن n معرف تعداد کیلومولها، مساوی تعداد کل مولکولها تقسیم بر تعداد مولکولها بر کیلومول، یا عدد آووگادروی N_A ، است. بنابراین می‌توانیم معادله حالت یک گاز کامل را به صورت زیر بنویسیم

$$PV = N \frac{R}{N_A} T$$

نسبت R/N_A غالباً "دز نظریه جنبشی ظاهر می‌شود. این نسبت را، ثابت جهانی گاز برمولکول، یا ثابت بولتزمن می‌نامیم و آنرا با k نمایش می‌دهیم:

$$k \equiv \frac{R}{N_A} \quad (9-18)$$

چون R و N_A هر دو ثابتهای جهانی‌اند، k نیز یک ثابت جهانی است. یعنی، بزرگی آن فقط به سیستم یكاهای به کار برده شده بستگی دارد. در سیستم MKS داریم

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \times 10^3}{6.022 \times 10^{26}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J molecule}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

برحسب ثابت بولتزمن، معادله حالت یک گاز کامل تبدیل می‌شود به

$$PV = NkT$$

این در صورتی با معادلهٔ به دست آمده از نظریهٔ جنبشی، معادلهٔ (۹-۱۷)، توافق دارد که داشته باشیم

$$NkT = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2$$

و یا

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$$

لذا، این نظریه ما را به جایی برده است که عمداً در جستجوی آن نبودیم، یعنی، یک تعبیر مولکولی از مفهوم دمای مطلق T به صورت یک کمیت متناسب با میانگین مربعی تنیدی مولکولهای یک گاز کامل، به ما داده است. اگر معادلهٔ (۹-۱۹) را به صورت

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (۹-۲۰)$$

بنویسیم با معنی ترمی شود. حاصلضرب نصف جرم یک مولکول در میانگین مربعی تنیدی آن، همان انرژی جنبشی انتقالی میانگین است، و از معادلهٔ پیش ملاحظه می‌کنیم که انرژی جنبشی انتقالی میانگین یک مولکول گاز متناسب است با دمای مطلق. مضافاً اینکه، چون ضریب $3k/2$ برای تمام مولکولهای یکسان است، انرژی جنبشی میانگین فقط به دمای مطلق، و نه به فشار یا حجم یا جنس مولکول، بستگی دارد. یعنی، انرژیهای جنبشی میانگین مولکولهای H_2 ، He ، O_2 ، Hg ، و غیره، علی‌رغم تفاوت جرم آنها، همه در یک دما با هم برابرند. می‌توانیم از معادلهٔ (۹-۲۰) این انرژی را برای هر دما محاسبه کنیم. فرض کنید $T = 300 \text{ K}$ در آن صورت

$$\frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

اگر مولکولها اکسیژن باشند، جرم m مساوی $5/31 \times 10^{-26} \text{ kg}$ است، و میانگین مربعی تنیدی عبارت است از

$$\bar{v}^2 = \frac{2 \times 6.21 \times 10^{-21}}{5.31 \times 10^{-26}} = 23.4 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

ریشهٔ دوم این کمیت، یا ریشهٔ میانگین مربعی (ر.م.م) عبارت است از

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{v^2} = 482 \text{ m s}^{-1} = 1607 \text{ ft s}^{-1} = 1100 \text{ mi hr}^{-1}$$

برای مقایسه، تندی صوت در هوا و در شرایط متعارفی تقریباً " 350 m s^{-1} یا $ft \text{ s}^{-1}$ و تندی گلوله یک تفنگ کالیبر $7/64$ میلیمتری تقریباً " 900 m s^{-1} است. سرعت موج تراکمی در یک سیال توسط رابطه زیر بیان می‌شود

$$v = \sqrt{1/\kappa_s \rho}$$

که، برای یک گاز کامل، معادل است با

$$v = \sqrt{\gamma kT/m}$$

که در آن $\gamma = c_p/c_v$ ، چون ریشه میانگین مربعی تندی یک مولکول عبارت است از

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m} \quad (9-21)$$

مشاهده می‌کنیم که این دو تقریباً مساوی یکدیگرند. اما تندی موج صوتی قدری از تندی مولکولی (ر. م. م) کوچکتر است، که البته انتظار آن هم می‌رفت. هنگامی که الکترون‌ها و یونها توسط یک میدان الکتریکی شتاب پیدا می‌کنند، بهتر است انرژی آنها را برحسب الکترون-ولت بیان کنیم، که بنا به تعریف عبارت است از

$$1 \text{ electron-volt} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

یک الکترون-ولت مساوی است با انرژی‌ای که یک ذره با بار $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ به هنگام شتاب یافتن در یک اختلاف پتانسیل ۱ ولتی کسب می‌کند. در دمای 300 K داریم

$$\frac{3}{2} kT = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} \simeq 0.04 \text{ eV}$$

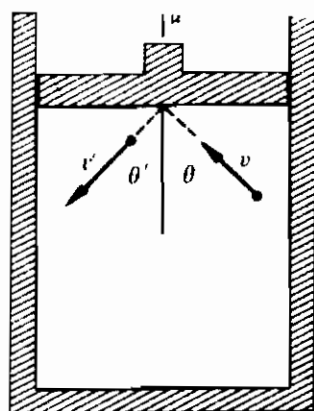
یا

$$kT = 0.026 \text{ eV} \simeq \frac{1}{40} \text{ eV}$$

بنابراین، در دمای 300 K ، انرژی جنبشی میانگین یک مولکول گاز فقط چند صدم الکترون-ولت است.

۹-۵ برخورد با دیواره متحرک

اکنون طبیعت سازوکاری را که توسط آن یک گاز در حال انبساط بر روی یک پیستون متحرک کار انجام می‌دهد، بررسی می‌کنیم، و نشان می‌دهیم که اگر فرایند بی‌دررو باشد، کار به‌قیمت انرژی جنبشی مولکولها (یعنی، انرژی داخلی گاز) انجام می‌گیرد. شکل (۹-۴) گازی را در داخل یک استوانه پیستوندار نشان می‌دهد. فرض کنید پیستون با تندی u ، که در مقایسه با تندیهای مولکولی به اندازه‌ای کوچک است که گاز عملاً "در حالت تعادل باقی می‌ماند"، به طرف بالا برود. به این ترتیب، از نقطه نظر ترمودینامیکی، فرایند برگشت پذیر است.



شکل ۹-۴ برخورد با یک دیواره متحرک

هنگامی که یک مولکول به‌طور کشسان با یک دیواره ساکن برخورد می‌کند، بزرگی مولفه عمودی سرعت تغییر نمی‌کند. اگر دیواره متحرک باشد، بزرگی سرعت نسبی تغییر نمی‌کند. برای نشان دادن این موضوع، یک مثال عددی ساده می‌زنیم. اگر ذره‌ای به‌طور عمودی با تندی 15 m s^{-1} به دیواره ساکن نزدیک شود، نسبت به یک سیستم مختصات آزمایشگاهی با همان تندی 15 m s^{-1} بازتاب پیدا می‌کند. اگر نسبت به یک دستگاه آزمایشگاهی، ذره دارای تندی 20 m s^{-1} باشد، و دیواره با تندی 5 m s^{-1} از آن دور شود، باز ذره با سرعت نسبی 15 m s^{-1} به دیواره نزدیک می‌شود. پس از برخورد، بزرگی سرعت ذره نسبت به دیواره باز همان 15 m s^{-1} خواهد بود، اما چون این بار ذره در خلاف جهت دیواره حرکت می‌کند، تندی آن در دستگاه مختصات آزمایشگاهی فقط 10 m s^{-1} است.

در حالت کلی، اگر مولفه عمودی سرعت قبل از برخورد $v \cos \theta$ باشد، که θ زاویه بین

v و خط عمود بر دیواره است، مولفه سرعت پس از برخورد، یعنی $v' \cos \theta'$ ، مساوی با

$v \cos \theta - 2u$ خواهد بود. اتلاف انرژی جنبشی در این برخورد عبارت است از

$$\frac{1}{2} m(v \cos \theta)^2 - \frac{1}{2} m(v \cos \theta - 2u)^2 \simeq 2mvu \cos \theta$$

زیرا بنا به فرض $u \ll v$ است. انرژی جنبشی مولکول حتی اگر برخورد کاملاً کشسان باشد نیز می‌تواند کاهش پیدا کند، زیرا بر اثر برخورد، مولکول نیرویی بر دیواره متحرک وارد می‌کند و لذا بر روی آن کار انجام می‌دهد.

اتلاف انرژی جنبشی به θ و v بستگی دارد ولی به ϕ وابسته نیست. بنا بر معادله (۹-۵)، تعداد برخوردهای θv با یک دیواره در واحد سطح و در واحد زمان عبارت است از

$$\Delta \Phi_{\theta v} = \frac{1}{2} v \Delta n_v \sin \theta \cos \theta \Delta \theta$$

با ضرب کردن این عبارت در انرژی جنبشی تلف شده در یک برخورد، برای اتلاف انرژی جنبشی در واحد سطح و در واحد زمان، توسط مولکولهای θv ، خواهیم یافت

$$mv^2 \Delta n_v \sin \theta \cos^2 \theta \Delta \theta$$

بالاخره، پس از انتگرال‌گیری از صفر تا $\pi/2$ بر روی θ ، و جمع‌بندی بر روی تمام مقادیر v ، برای کل اتلاف انرژی جنبشی مولکولی، در واحد سطح و در واحد زمان، خواهیم داشت

$$\frac{1}{3} nm \bar{v}^2 u$$

اما $\frac{1}{3} nm \bar{v}^2$ مساوی فشار P است، و اگر مساحت سطح پیستون متحرک A باشد، کاهش انرژی جنبشی مولکولی در واحد زمان عبارت خواهد بود از

$$PAu = Fu \quad (9-22)$$

حاصلضرب Fu (نیرو \times سرعت)، آهنگ انجام کار بر روی پیستون، یا توانی است که توسط گاز در حال انبساط ایجاد می‌شود، و ما مشاهده می‌کنیم که این مساوی با آهنگ کاهش انرژی جنبشی مولکولی است. اگر مولکولها از منبع دیگری انرژی کسب نکنند، انرژی جنبشی آنها، و بنابراین دمای آنها، کاهش می‌یابد. توجه داشته باشید که صحیح نیست بگوییم دمای یک مولکول کاهش می‌یابد. از نقطه نظر مولکولی، دمای یک ویژگی مجموعه مولکولها

به صورت یک کل است، یعنی، کمیتی است متناسب با انرژی جنبشی متوسط. یک مولکول به تنهایی می تواند دارای انرژی جنبشی باشد ولی مسلماً " دارای دما نیست .

مطالب سطور فوق، مبتنی بر این فرض بود که سرعت " ی پیستون، خیلی کمتر از سرعت های مولکولی باشد، و در صورتی که پیستون را خیلی سریع به بالا بکشیم معتبر نخواهند بود. بویژه اگر سرعت پیستون خیلی بیش از سرعت های مولکولی باشد، هیچ مولکولی قادر نخواهد بود خود را به پیستون برساند و با آن برخورد کند (یا حداکثر تعداد بسیار اندکی موفق خواهند شد). لذا، با چشم پوشی از نیروهای بین مولکولی، نه انرژی جنبشی تلف خواهد شد و نه دما کاهش خواهد یافت. چنین فرایندی معادل است با یک انبساط در خلا، مثل آزمایش ژول، که در آن بر اساس دلایل ترمودینامیکی نشان دادیم که کار و تغییر انرژی داخلی هردو صفرند.

۹ - ۶ اصل همپاری انرژی

فرض کنید مخلوطی از چند گاز در اختیار داریم که با یکدیگر هیچ واکنش شیمیایی انجام نمی دهند، و دما و چگالی به گونه ای است که رفتار گازها تقریباً " شبیه به رفتار یک گاز ایده آل است. به طور تجربی معلوم می شود که فشار کل مخلوط مساوی با مجموع فشارهایی است که هر گاز در صورت اشغال تمامی حجم مخلوط به تنهایی و با همان جرم اولیه در مخلوط، وارد می کرد. فشاری که در صورت حضور هر گاز به تنهایی وارد می شود موسوم به فشار جزئی آن گاز است و قانون تجربی بالا را قانون فشارهای جزئی دالتون می نامیم. اگر گازها را با یک شاخص پایین مشخص کنیم، می توانیم بنویسیم.

$$p_1 V = N_1 k T, \quad p_2 V = N_2 k T, \quad \text{etc}$$

که p_1 ، p_2 ، و غیره، فشارهای جزئی گازهای تشکیل دهنده مخلوط، و N_1 ، N_2 ، و غیره تعداد مولکولهای هر گاز، و V و T حجم و دمای مشترک همه گازهاست.

فرض کنید m_1 ، m_2 ، و غیره، معرف جرم مولکولهای گازهای تشکیل دهنده مخلوط، و \bar{v}_1^2 ، \bar{v}_2^2 ، و غیره، میانگینهای مربعی تنیدی متناظر باشند. با استفاده از روشهای بخش ۹-۴، با در نظر گرفتن برخوردهای هریک از انواع مولکولها با دیواره ها و محاسبه فشاری که هریک ایجاد می کند، می توانیم بنویسیم.

$$p_1 V = \frac{1}{3} N_1 m_1 \bar{v}_1^2, \quad p_2 V = \frac{1}{3} N_2 m_2 \bar{v}_2^2, \quad \text{etc}$$

با مساوی قرار دادن عبارتهای مربوط به p_1V ، p_2V ، و غیره ، خواهیم داشت

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{v}_1^2 = \frac{3}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m_2 \bar{v}_2^2 = \frac{3}{2} kT, \quad \text{etc}$$

جمله‌های طرف چپ این معادلات ، عبارتند از انرژیهای جنبشی انتقالی میانگین مولکولهای گازهای گوناگون ، و ما به این نتیجه می‌رسیم که در مخلوطی از گازها انرژیهای جنبشی میانگین مولکولهای تمام گازها با هم برابرند ، یعنی ، در مخلوطی از هیدروژن و بخار جیوه ، اگر چه که جرمهای مولکولها به نسبت ۲ به ۲۰۰ است ، ولی انرژی جنبشی انتقالی میانگین مولکولهای هیدروژن مساوی با انرژی جنبشی انتقالی میانگین مولکولهای جیوه است . مثال بالا نمایشی از اصل همپاری انرژی است . اکنون می‌دانیم که این اصل یک قانون جهانی طبیعت نیست بلکه یک مورد حدی تحت شرایطی خاص است . با این همه ، این اصل در گسترش نظریه‌های مولکولی بسیار سودمند بوده است .

مثال دیگری می‌زنیم . انرژی جنبشی انتقالی مربوط به مؤلفه x سرعت یک مولکول به جرم m عبارت از است از $\frac{1}{2}mv_x^2$ ، برای مؤلفه‌های y و z نیز عبارتهای مشابهی داریم مقدار میانگین مربعی سرعتهای یک گروه مولکول عبارت است از

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

چون راستاهای x و y و z همه هم‌ارزند ، مقادیر میانگین مربعی مؤلفه‌های سرعت باید مساوی هم باشند ، به طوری که

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$$

و

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2 = 3\bar{v}_y^2 = 3\bar{v}_z^2$$

بنابراین ، انرژی جنبشی میانگین هر مولکول ، برای هر مؤلفه سرعت ، مثلاً v_x ، عبارت است از

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{6} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} kT$$

چون انرژی جنبشی انتقالی میانگین کل هر مولکول مساوی $3kT/2$ است ، نتیجه می‌شود که انرژی جنبشی انتقالی مربوط به هر مؤلفه سرعت ، درست یک سوم انرژی کل است .

هر کمیت مستقلی که برای تعیین انرژی یک مولکول باید مشخص شود، اصطلاحاً "یک درجه آزادی خوانده می‌شود. چون انرژی جنبشی انتقالی یک مولکول توسط سه مؤلفه سرعت مرکز جرم آن تعیین می‌شود، مولکول دارای سه درجه آزادی است. مشاهده می‌کنیم که انرژی جنبشی انتقالی میانگین بر مولکول به‌طور یکسان بین درجات آزادی آن تقسیم می‌شود. به عبارت دیگر، بین سه درجه آزادی انتقالی، همپاری انرژی برقرار است.

با این همه، مولکولها نقاط هندسی نیستند بلکه دارای ابعاد معینی هستند. مولکولها هم جرم دارند و هم گشتاور لختی، و بنابراین می‌توانند همراه با انرژی جنبشی انتقالی، انرژی جنبشی چرخشی نیز داشته باشند. مضافاً اینکه، می‌توان انتظار داشت که مولکولها بر اثر برخورد های کاتوره‌ای با دیواره‌ها و سایر مولکولها به چرخش در آیند. چون بردار سرعت زاویه‌ای یک مولکول چرخان می‌تواند در امتداد هر یک از سه محور مختصات دارای مؤلفه باشد، انتظار می‌رود که مولکول دارای سه درجه آزادی چرخشی یا، در صورت صلب بودن، کلاً "شش درجه آزادی باشد. با این همه، ساختار مولکولها کاملاً صلب نیست و می‌توان همچنین انتظار داشت که در اثر برخورد با سایر مولکولها، نوسان یا ارتعاش نیز داشته باشند، و در نتیجه درجات آزادی آنها باز هم بیشتر است. (در اینجا متذکر می‌شویم که چرخشها و ارتعاشهای مولکولها واقعیت‌هایی است که به اندازه سایر اطلاعات ما در باره ویژگیهای مولکولی، جا افتاده است. بهترین روش تجربی مطالعه چرخشها و ارتعاشها، تجزیه طیف‌نمایی نوری است که توسط مولکولها، در ناحیه فرورسرخ گسیل یا جذب می‌شود). بدون اینکه خود را پایبند عدد خاص بکنیم فرض کنید که در حالت عمومی مولکول دارای f درجه آزادی است که، صرف نظر از میزان پیچیدگی مولکول، فقط ۳ تای آنها انتقالی است. در بخش ۱۲-۵ نشان خواهیم داد که، بر اساس آمار بولتزمن، اگر انرژی مربوط به هر درجه آزادی تابع درجه دومی از متغیری باشد که مشخص‌کننده درجه آزادی است، مقدار متوسط انرژی متناظر مساوی $kT/2$ خواهد بود. به عنوان مثال، انرژی جنبشی مربوط به مؤلفه سرعت v_x یک تابع درجه دوم از v_x است، و، همانطور که در بالا نشان داده شد، مقدار متوسط آن مساوی $kT/2$ است. همچنین برای چرخش، که انرژی جنبشی عبارت از $I\omega^2/2$ است، انرژی جنبشی چرخشی متوسط $kT/2$ است، و برای نوسانگر هماهنگ که در آن انرژی پتانسیل $Kx^2/2$ است (K ثابت نیرو است)، انرژی پتانسیل متوسط $kT/2$ است. بنابراین به تمام درجات آزادی که برای آنها انرژی یک تابع درجه دوم است، بطور متوسط، انرژی یکسانی وابسته است، و اگر تمام درجات آزادی از این نوع باشند، انرژی کل به‌طور مساوی بین آنها تقسیم می‌شود. این، بیان کلی اصل همپاری انرژی است. بنابراین، انرژی کسب متوسط یک مولکول با f درجه آزادی، با فرض اینکه اصل همپاری انرژی برقرار باشد، عبارت

است از

$$\bar{\epsilon} = \frac{f}{2} kT \quad (۹-۲۳)$$

و انرژی کل N مولکول مساوی است با

$$N\bar{\epsilon} = \frac{f}{2} NkT = \frac{f}{2} nRT \quad (۹-۲۴)$$

که در آن n تعداد مولها و R ثابت جهانی گازها است.

۹-۷ نظریه کلاسیک ظرفیت گرمایی ویژه

در ترمودینامیک، تغییر در انرژی داخلی U یک سیستم، بین دو حالت تعادل، با معادله

$$U_{ii} - U_b = W_{in}$$

تعریف می‌شود که در آن W_{in} کار انجام شده در هر فرایند بی‌دررو بین دو حالت است. با این معادله فقط تغییرات انرژی داخلی تعریف می‌شود.

با به‌کاربردن یک مدل مولکولی برای سیستم می‌توانیم انرژی داخلی را به‌صورت حاصل جمع انرژیهای تک تک مولکولها تعریف کنیم. در بخش پیش یک عبارت نظری برای انرژی کل وابسته به f درجه آزادی هریک از N مولکول یک گاز به‌دست آوردیم. بنابراین، این عبارت را مساوی با انرژی داخلی U قرار می‌دهیم.

$$U = \frac{f}{2} NkT = \frac{f}{2} nRT \quad (۹-۲۵)$$

انرژی داخلی ویژه برمول عبارت است از

$$u = \frac{U}{n} = \frac{f}{2} RT \quad (۹-۲۶)$$

چگونه می‌توان اعتبار فرضهای اتخاذ شده در محاسبات فوق را آزمود؟ مستقیمترین راه اندازه‌گیری ظرفیتهای گرمایی ویژه است. ظرفیت گرمایی ویژه مولی در حجم ثابت عبارت است از

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

بنابراین، اگر فرض بالا صحیح باشد، باید داشته باشیم

$$c_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{f}{2} RT \right) = \frac{f}{2} R \quad (۲۷-۹)$$

همچنین از استدلالهای ترمودینامیکی می‌دانیم که برای یک گاز کامل رابطه زیر برقرار است

$$c_p = c_v + R$$

بنابراین

$$c_p = \frac{f}{2} R + R = \frac{f+2}{2} R \quad (۲۸-۹)$$

و

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{f+2}{2}}{\frac{f}{2}} = \frac{f+2}{f} \quad (۲۹-۹)$$

به این ترتیب، درحالی که اصول ترمودینامیک فقط می‌توانند عبارتی برای تفاضل ظرفیتهای گرمایی ویژه در فشار و حجم ثابت به ما بدهند، نظریه مولکولی، همراه با اصل همپاری انرژی، بزرگیهای واقعی ظرفیتهای گرمایی ویژه و نسبت γ ی آنها را، برحسب تعداد درجات آزادی f و ثابت جهانی R ، که به وسیله تجربه تعیین می‌شود، پیش‌بینی می‌کند. توجه داشته باشید که طبق این نظریه، c_p ، c_v و γ همه ثابتهای مستقل از دما هستند. ابتدا گازی را در نظر می‌گیریم که ذرات آن تک اتمی است و در نتیجه انرژی آنها تماماً انرژی جنبشی انتقالی است. چون سه درجه آزادی انتقالی وجود دارد، $f = 3$ ، انتظار ما این است که

$$c_v = \frac{f}{2} R = \frac{3}{2} R = 1.5R$$

باشد، و از آنجا خواهیم داشت

$$c_p = \frac{f+2}{2} R = \frac{5}{2} R = 2.5R$$

و

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.67$$

این مقادیر یا مقادیر c_v و γ ی گازهای تک اتمی مندرج در جدول (۹-۱) به نحو رضایتبخشی توافق دارد. مضافاً اینکه، در توافق با نظریه، معلوم می‌شود که ظرفیتهای گرمایی ویژه این گازها عملاً مستقل از دماست.

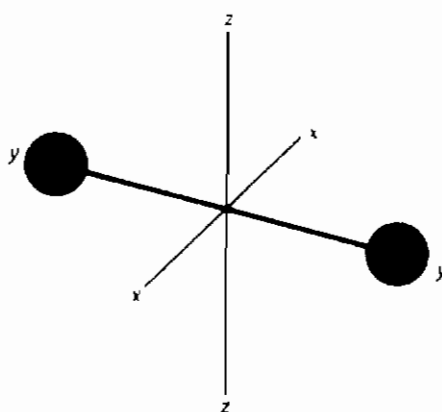
جدول ۹-۱ ظرفیتهای گرمایی ویژه مولی چندگاز در دماهایی نزدیک به دمای اتاق. کمیت‌هایی که به‌طور تجربی اندازه گرفته می‌شوند عبارتند از c_p و γ . c_p توسط یک گرماسنج با جریان پیوسته، و γ از اندازه‌گیریهای سرعت صوت در یک گاز به دست می‌آید.

گاز	γ	c_p/R	c_v/R	$\frac{c_p - c_v}{R}$
He	1.66	2.50	1.506	.991
Ne	1.64	2.50	1.52	.975
A	1.67	2.51	1.507	1.005
Kr	1.69	2.49	1.48	1.01
Xe	1.67	2.50	1.50	1.00
H ₂	1.40	3.47	2.47	1.00
O ₂	1.40	3.53	2.52	1.01
N ₂	1.40	3.50	2.51	1.00
CO	1.42	3.50	2.50	1.00
NO	1.43	3.59	2.52	1.07
Cl ₂	1.36	4.07	3.00	1.07
CO ₂	1.29	4.47	3.47	1.00
NH ₃	1.33	4.41	3.32	1.10
CH ₄	1.30	4.30	3.30	1.00
هوا	1.40	3.50	2.50	1.00

اکنون، یک مولکول دو اتمی را، که ساختاری شبیه به یک دمبل دارد، در نظر می‌گیریم. شکل ۹-۵. گشتاور لختی این مولکول حول محورهای x و z خیلی بزرگتر از گشتاور حول محور y است، و اگر بتوانیم از مقدار اخیر صرف نظر کنیم، مولکول دارای ۲ درجه آزادی چرخشی است، و دو کمیتی که انرژی جنبشی چرخشی را مشخص می‌کنند عبارتند از مؤلفه‌های سرعت زاویه‌ای حول محورهای x و z . همچنین، چون پیوند اتمی کاملاً صلب نیست، اتمها

می‌توانند در امتداد خطی که آنها را بهم وصل می‌کند ارتعاش کنند. این، دو درجه آزادی ارتعاش معرفی می‌کند، زیرا بخشی از انرژی ارتعاشی به صورت جنبشی و بخشی از آن پتانسیل است که، به ترتیب، با سرعت و فاصله آنها از یکدیگر مشخص می‌شوند. بنابراین برای یک مولکول دو اتمی می‌توانیم انتظار هفت درجه آزادی داشته باشیم (۳ درجه برای انتقال، ۲ درجه برای چرخش و ۲ درجه برای ارتعاش). برای $f = 7$ ، نظریه پیش‌بینی می‌کند

$$c_v = \frac{7}{2} R = 3.5R, \quad \gamma = \frac{9}{7} = 1.29$$



شکل ۹ - ۵ یک مولکول دمیلی

این مقادیر با مقادیر مشاهده شده برای گازهای دو اتمی مندرج در جدول ۹-۱ توافق خوبی ندارد. اما، با فرض $f = 5$ داریم

$$c_v = \frac{5}{2} R = 2.5R, \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

اینها تقریباً به طور کامل با میانگین مقادیر c_v و γ برای مولکولهای دو اتمی در قسمت دوم جدول توافق دارند. (یک استثنای جالب توجه است). بنابراین، در نزدیکی دمای اتاق، این مولکولها به گونه‌ای رفتار می‌کنند که گویی درجات آزادی چرخشی یا ارتعاشی آنها ولی نه هر دو، با درجات آزادی انتقالی به طور مساوی در انرژی مولکولی کل، شریک شده‌اند. با افزایش تعداد اتمهای یک مولکول، می‌توان انتظار داشت که تعداد درجات آزادی نیز افزایش یابد، و نظریه، در توافق کلی با تجربه، یک نسبت نزولی را بین ظرفیتهای گرمایی ویژه، پیش‌بینی می‌کند.

جنبه‌های اصلی نظریه نسبتاً به خوبی اثبات می‌شود. نظریه پیش‌بینی می‌کند که γ

هرگز از ۱/۶۷ بزرگتر، یا از ۱ کوچکتر نیست و این در واقع صحیح است. با این همه، اگر مقادیر اندازه گرفته شده γ را در معادله (۹-۲۹) وارد و از آن f را محاسبه کنیم، نتیجه معمولاً یک عدد دقیقاً صحیح نیست. اما، مولکول یا دارای یک درجه آزادی هست یا نیست. درجات آزادی شمرده می‌شوند، و نه توزین. این بی‌معناست که از کسری از یک درجه آزادی سخن به میان آوریم، و مفهوم ساده همپاری انرژی، مسلماً تمام داستان نیست.

هنگامی که تغییرات ظرفیتهای گرمایی ویژه را نسبت به دما بررسی می‌کنیم، اختلاف بین تجربه و نظریه ساده بالا حتی آشکارتر می‌شود. به جز در مورد گازهای تک اتمی، ظرفیتهای گرمایی ویژه تمام گازها با افزایش دما زیاد می‌شود و هنگامی که دما را پایین آوریم این کمیتها کاهش می‌یابد. در واقع در دمای $K 20$ ، ظرفیتهای گرمایی ویژه هیدروژن (تنها گاز دو اتمی که در دماهای خیلی پایین به صورت گاز باقی می‌ماند) به $\frac{3}{2} R$ کاهش می‌یابد، و این مقداری است که نظریه مورد بحث برای یک گاز تک اتمی پیش‌بینی می‌کند. بنابراین به نظر می‌رسد که در دماهای خیلی پایین، درجات آزادی چرخشی و ارتعاشی مولکول هیدروژن اصولاً در تغییر انرژی داخلی ناشی از تغییر دما، سهمی نداشته باشند. با این همه، وقتی اصول مکانیک کوانتومی و آماری را در نظر می‌گیریم تمام مشکلات فوق برطرف می‌شود. در بخش (۱۲-۷) به این مباحث خواهیم پرداخت.

فشار یک گاز بستگی به انرژی جنبشی انتقالی آن دارد و، صرف نظر از پیچیدگیهای مولکولی آن، یک مولکول فقط سه درجه آزادی انتقالی دارد، و انرژی جنبشی انتقالی آن مساوی با $3kT/2$ است. بنابراین اگر U_{tr} معرف این بخش از انرژی باشد، خواهیم داشت

$$U_{tr} = \frac{3}{2} NkT$$

فشار P برابر است با NkT/V ، بنابراین

$$P = \frac{2}{3} \frac{U_{tr}}{V} = \frac{2}{3} u_{tr} \quad (9-30)$$

که در آن u_{tr} انرژی انتقالی بر واحد حجم، یا چگالی انرژی انتقالی است، و همان طور که قبلاً اشاره کردیم، فشار مساوی با $\frac{2}{3}$ چگالی انرژی انتقالی است.

۹ - ظرفیت گرمایی ویژه یک جسم جامد

مولکولهای یک جسم جامد، برخلاف مولکولهای یک گاز، مقیدند که تحت تاثیر نیروهای نسبتاً "بزرگی که از طرف سایر مولکولها به آنها وارد می شود حول نقاط ثابتی، نوسان کنند. فرض کنیم که هر مولکول حرکتی همانند یک نوسانگر هماهنگ داشته باشد. اگر هر مولکول را به صورت یک جرم نقطه‌ای در نظر بگیریم، ۳ درجه آزادی خواهد داشت، اما اگر حرکت به صورت هماهنگ ساده باشد، انرژی پتانسیل مربوط به حرکت آن، که در مولکولهای خیلی جدا از هم یک گاز می توان از آن صرف نظر کرد، به طور متوسط، درست مساوی با انرژی جنبشی خواهد بود. بنابراین، اگر اصل همپاری انرژی برای جامدات نیز معتبر باشد، باید به هر درجه آزادی مقدار kT انرژی نسبت دهیم ($kT/2$ برای انرژی جنبشی و $kT/2$ برای انرژی پتانسیل)، و حال آنکه برای مولکولهای یک گاز، فقط $kT/2$ در نظر می گرفتیم. بنابراین، انرژی کل N مولکول عبارت است از

$$U = 3NkT \quad (9-31)$$

و با استفاده از نظریه، ظرفیت گرمایی ویژه، مولی در حجم ثابت مساوی است با

$$c_v = 3R = 3 \times 8.31 \times 10^3 = 24.9 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (9-32)$$

این با قانون تجربی دولون و پتی که می گوید: در دماهای نه خیلی پایین، ظرفیتهای گرمایی ویژه، مولی در حجم ثابت برای تمام مواد خالص در حالت جامد خیلی نزدیک به $3R$ است، توافق دارد. در دماهای بالا نیز توافق خوبی وجود دارد. در دماهای پایین مسلماً توافق بد است، زیرا، همان طور که مشاهده کردیم، با نزدیک شدن دما به صفر مطلق ظرفیتهای گرمایی ویژه، تمام مواد باید به سوی صفر میل کنند. این باز مساله دیگری است که نظریه کلاسیک جواب صحیحی برای آن ندارد و باید روشهای مکانیک کوانتومی را در آن به کار ببریم.

در اینجا باید به ناسازگاری دیگری بین نظریه ساده و تجربه اشاره کنیم. دلیل خوبی برای این باور وجود دارد که در فلزات، که رسانای الکتریسته هستند، هر اتم، یک یا چند الکترون از مدارهای بیرونی را به اشتراک می گذارد و این الکترونها تولید نوعی ابر یا گاز الکترونی می کنند، که حجم فلز را اشغال می کند و توسط نیروهای الکتریکی موجود در سطوح فلز مقید می ماند که خیلی شبیه به گازهای معمولی است که ظرف خود را اشغال می کنند. این گاز الکترونی دارای درجات آزادی انتقالی ای است که کاملاً از یونهای فلزی تشکیل دهنده

شبهه بلور مستقل است، و لذا باید دارای یک ظرفیت گرمایی ویژه مولی مساوی با ظرفیت هر گاز تک‌اتمی دیگر، یعنی $3R/2$ ، باشد. این بدان معناست که وقتی دمای یک فلز را افزایش می‌دهیم، باید به آن انرژی بدهیم تا حرکت الکترون‌ها را سریعتر و دامنه ارتعاشات یونهای فلزی را بیشتر کند. مورد اخیر، یعنی ارتعاشات یونها، باید دارای گرمای ویژه $3R$ باشد، بنابراین ظرفیت گرمایی کل یک فلز باید حداقل مساوی $3R + 3R/2 = 9R/2$ باشد. در واقع، فلزات، و نیز نارساها، از قانون دولون - پتی پیروی می‌کنند، لذا ظاهراً الکترون‌ها در انرژی حرارتی سهمی ندارند. این موضوع سالها به صورت یک معما باقی بود، ولی وقتی روشهای کوانتومی را به کار می‌بریم، توضیح رضایت‌بخشی دارد.

مسائل:

۹ - ۱ (الف) تعداد مولکولهای موجود در واحد حجم یک گاز در دمای 300 K و فشار 10^{-3} Torr را محاسبه کنید.

(ب) تحت این شرایط، چند مولکول گاز در مکعبی به‌یال 1 mm وجود دارد؟

۹ - ۲ مدل به کار رفته در این فصل، مبتنی بر این فرض است که مولکولها به‌طور یکنواخت در ظرف توزیع شده‌اند. اندازه یک عنصر حجم مکعبی در داخل ظرف چقدر باید باشد تا تعداد ذرات موجود در هر عنصر، هنگامی که گاز تحت شرایط متعارفی است، بتواند تا $1/10\%$ تغییر کند (از مطالعات آماری می‌توان نشان داد که انحراف محتمل تعداد ذرات در هر عنصر حجم از میانگین تعداد ذرات N ، مساوی $N^{1/2}$ است).

۹ - ۳ (الف) در شکل ۹-۱، فرض کنید $\phi = 45^\circ$ ، $\Delta\phi = 0.01\text{ radian}$ ، $\theta = 60^\circ$ ، $\Delta\theta = 0.01\text{ radian}$ چه کسری از مولکولهای یک گاز بردارهای سرعتشان در داخل مخروط باریکی است که مساحت هاشورخورده ΔA را قطع می‌کند؟ (ب) مخروط دیگری در نظر بگیرید که همان مساحت را بر روی سطح کروی قطع کند، ولی برای آن $\phi = 90^\circ$ و $\theta = 0^\circ$ است. این مخروط را رسم کنید و تعداد بردارهای سرعت داخل آنرا با تعداد موجود در مخروط قسمت (الف) مقایسه کنید.

۹ - ۴ (الف) تقریباً چه کسری از مولکولهای یک گاز دارای سرعت‌هایی است که برای آنها در شکل ۹-۱، ϕ بین $29/5^\circ$ و $30/5^\circ$ و θ بین $44/5^\circ$ و $45/5^\circ$ قرار دارد؟ (ب) چه کسری از مولکولها دارای سرعت‌هایی است که برای آنها ϕ ، بدون توجه به مقدار θ ، بین $29/5^\circ$ و $30/5^\circ$ است؟ (توجه: زوایا باید برحسب رادیان بیان شوند.)

۹ - ۵ فرض کنید تعدادی از مولکولهای یک گاز که دارای تندیهایی بین v و $v + \Delta v$ است

برای $\Delta N_v = N \Delta v / v_0$ با $v_0 > v > 0$ و برای $v_0 > v > 0$ با $\Delta N_v = 0$ داده می‌شود. (الف) کسری از مولکولها را که دارای تندیهایی بین $v_0/50$ و $v_0/51$ است پیدا کنید. (ب) این کسرها برای تندیهای مذکور در قسمت (الف) در راستای تشریح شده در قسمت (الف) و قسمت (ب) ی مساله پیش پیدا کنید. (ج) شار مولکولهای قسمت (ب) ی این مساله را، در صورتی که گاز تحت شرایط متعارفی باشد، به‌هنگام رسیدن به یک سطح، پیدا کنید.

۶-۹ \bar{v} و v_{rms} را در توزیع شش ذره به شرح زیر محاسبه کنید: (الف) هر شش ذره دارای تندی 20 ms^{-1} است، (ب) سه ذره دارای تندی 5 ms^{-1} و سه ذره دیگر دارای تندی 20 ms^{-1} است، (ج) چهار ذره دارای تندی 5 ms^{-1} و دو ذره دیگر دارای تندی 20 ms^{-1} است، (د) سه ذره در حال سکون و سه ذره دیگر دارای تندی 20 ms^{-1} است، (ه) یک ذره دارای تندی 5 ms^{-1} ، دو ذره دارای تندی 7 ms^{-1} ، دو ذره دارای تندی 20 ms^{-1} است.

۷-۹ تابع توزیع تندی یک گروه N ذره‌ای توسط $\Delta N_v = k v \Delta v$ برای $v_0 > v > 0$ و $\Delta N_v = 0$ برای $v > v_0$ ، داده می‌شود. (الف) نمودار تابع توزیع را رسم کنید. (ب) نشان دهید که ثابت k مساوی است با $2N/v_0^2$ ، (ج) میانگین تندی ذرات را محاسبه کنید. (د) ریشه میانگین مربعی تندی ذرات را محاسبه کنید.

۸-۹ (الف) با شروع از معادله (۴-۹)، معادله (۷-۹) را به دست آورید. (ب) برای یک گاز تحت شرایط متعارفی، $\Delta \Phi_v$ را برای مولکولهایی که از قانون توزیع تندی مساله پیش پیروی می‌کنند و دارای تندیهایی بین $v_0/50$ و $v_0/51$ هستند، پیدا کنید. (ج) Φ را برای مولکولهایی که دارای همان توزیع تندی هستند تعیین کنید.

۹-۹ اگر چند نوع مولکول در یک گاز حضور داشته باشد، معادله (۷-۹) به چه شکلی در می‌آید؟ آیا جواب با قانون دالتون سازگار است.

۱۰-۹ برای یک گاز دو بعدی، یعنی گازی که مولکولهای آن می‌تواند فقط در یک صفحه حرکت کند، یک عبارت معادل با معادله (۱۷-۹) به دست آورید (مفهوم فشار، یا نیروی وارد بر واحد سطح، تبدیل به نیروی وارد بر واحد طول می‌شود).

۱۱-۹ (الف) تندی 300 m/s را برای گاز هلیوم در 300 K محاسبه کنید. (ب) در چه دمایی مولکولهای اکسیژن دارای این تندی 300 m/s خواهند بود؟ (ج) مولکول یک بار یونیده اکسیژن در چه اختلاف پتانسیلی باید شتاب داده شود تا به این تندی 300 m/s برسد؟

۱۲-۹ (الف) بره‌سازتیمتر مربع از سطحی که در هوایی با فشار یک اتمسفر و دمای 300 K قرار دارد، در هر ثانیه چند برخورد مولکولی صورت می‌گیرد؟ متوسط وزن مولکولی هوا 29

است. (ب) طول یک استوانه به سطح مقطع 1 cm^2 که شامل آن تعداد مولکول از هواست که در فشار 1 atm و دمای 300 K در هر ثانیه به سطحی معادل 1 cm^2 برخورد می‌کنند، چقدر است؟
 ۹-۱۳ یک جعبه مکعبی شکل به یال 0.1 m ، شامل 3×10^{22} مولکول O_2 در 300 K است. (الف) به طور متوسط، در هر ثانیه، هر مولکول چند برخورد با دیواره‌های جعبه انجام می‌دهد؟ (ب) اکسیژن چه فشاری بر دیواره‌های جعبه وارد می‌سازد؟

۹-۱۴ یک ظرف بسته، شامل مقداری آب است که در 100°C و 1 atm با بخار خود در حال تعادل است. در این دما و فشار، یک گرم بخار آب حجمی مساوی 1670 cm^3 اشغال می‌کند. گرمای تبخیر در این دما مساوی با 2250 J g^{-1} است. (الف) چند مولکول در هر cm^3 بخار وجود دارد؟ (ب) در هر ثانیه، چند مولکول بخار به هر cm^2 از سطح مایع برخورد می‌کند؟ (ج) اگر هر مولکولی که به سطح می‌خورد چگالیده شود، در هر ثانیه از هر cm^2 چند مولکول تبخیر می‌شود؟ (د) انرژی جنبشی متوسط یک مولکول بخار را با انرژی لازم برای انتقال یک مولکول از فاز مایع به فاز بخار مقایسه کنید.

۹-۱۵ هنگامی که یک مایع و بخار آن در تعادلند، آهنگهای تبخیر مایع و چگالش بخار با هم برابرند. فرض کنید که هر مولکول بخار که به سطح مایع برخورد می‌کند، چگالیده شود، و فرض کنید که آهنگ تبخیر هنگامی که بخار به سرعت از سطح مایع دور می‌شود، و هنگامی که مایع و بخار با هم در تعادلند، یکی است. فشار بخار جیوه در 0°C برابر با $1.85 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ و گرمای نهان تبخیر حدود 1340 J g^{-1} است. آهنگ تبخیر جیوه را در خلا، بر حسب $\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، در دمای (الف) 0°C ، و (ب) 20°C ، محاسبه کنید.

۹-۱۶ یک ظرف با دیواره نازک و به حجم V شامل N ذره است که به آهستگی از روزنه‌ای به مساحت A به خارج نشت می‌کند. از روزنه هیچ ذره‌ای به درون ظرف وارد نمی‌شود. زمان لازم برای اینکه تعداد ذرات به $N/2$ کاهش یابد را پیدا کنید. جواب خود را بر حسب A ، V ، و \bar{v} بیان کنید.

۹-۱۷ در یک دستگاه خلا، فشار مساوی 10^{-3} Torr است. فشار خارجی 1 atm و $T = 300 \text{ K}$ است. در دیواره‌های دستگاه روزنه بسیار کوچکی به مساحت 10^{-1} cm^2 وجود دارد. فرض کنید که هر مولکول که به روزنه بر می‌خورد، از آن عبور می‌کند. (الف) در یک ساعت چند مولکول به داخل دستگاه نشت می‌کند؟ (ب) اگر حجم دستگاه ۲ لیتر باشد، فشار آن چقدر افزایش می‌یابد؟ (ج) نشان دهید که تعداد مولکولهایی که به خارج نشت می‌کند، ناچیز است.

۹-۱۸ ظرفی به حجم V به کمک یک جدار نازک به دو بخش با حجمهای مساوی تقسیم شده است. طرف چپ، در آغاز شامل گاز ایده‌آلی با فشار P_0 است، و طرف راست تخلیه شده

است. روزنه کوچکی به مساحت A در جدار ایجاد می‌کنیم. عبارتی برای فشار P_1 طرف چپ، به صورت تابعی از زمان به دست آورید. فرض کنید که دما ثابت و در هر دو طرف جدار، یکسان است.

۹-۱۹ یک اطاقک عایق پوش، شامل هلیوم مایعی است که در دمای $1/2 K$ با بخار خود در تعادل است. این اطاقک، از اطاقک عایق پوش دیگری که در دمای $300 K$ قرار دارد به وسیله یک جدار نازک عایق، که در آن روزنه کوچکی تعبیه شده است، جدای می‌شود. مدتی صبر می‌کنیم تا بخار هلیوم هر دو اطاقک را پر کند. اگر فشار بخار هلیوم در $1/2 K$ ، مساوی P_0 باشد، نشان دهید که فشار P در اطاقک دیگر مساوی است با $P_0 \sqrt{300.1.2}$ (نسبت P/P_0 موسوم به نسبت فشار گرما-مولکولی است و در دماسنجی فشار بخار هنگامی که فشار آنقدر پایین است که ذرات در مسافتی طولانی، در قیاس با ابعاد وسیله آزمایش، هیچگونه برخوردی نمی‌کنند، حائز اهمیت است)

۹-۲۰ یک گاز کامل تک اتمی، در داخل یک استوانه عایق پوش پیستوندار محبوس است. (الف) با در نظر گرفتن برخوردهای مولکولهای گاز با پیستونی که دارای یک حرکت ایستاوار است نشان دهید که $PV^{5/3} = \text{constant}$ (ب) در یک تراکم یا انبساط بی دررو، وابستگی تندی v_r مولکولها به فشار را تعیین کنید.

۹-۲۱ یک مولکول از چهار اتم تشکیل شده است که در رؤس یک چهار وجهی قرار گرفته‌اند. (الف) تعداد درجات آزادی انتقالی، چرخشی، و ارتعاشی این مولکول چیست؟ (ب) بر اساس اصل همپاری انرژی، مقادیر c_v و γ را برای گازی که متشکل از این مولکولهاست پیدا کنید.

۹-۲۲ تحت تأثیر تابش مناسب، یک مولکول دو اتمی به دو اتم تفکیک می‌شود. نسبت تعداد مولکولهای تجزیه شده به تعداد کل مولکولها، مساوی α است. $\gamma (= c_p/c_v)$ را به صورت تابعی از α در دمایی که در آن مدهای ارتعاشی مولکول دو اتمی برانگیخته می‌شوند، رسم کنید. ۹-۲۳ انرژی جنبشی انتقالی کل و تندی v_r مولکولهای 10 لیتر گاز هلیوم را در فشار تعادل 10^5 N m^{-2} پیدا کنید.

۹-۲۴ (الف) ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت را برای گازی که متشکل از مولکولهای H_2 و مولکولهای H_2O است، پیدا کنید. (ب) اگر گاز به مایع یا جامد تبدیل شود، ظرفیتهای گرمایی ویژه، چه تغییری می‌کنند؟

۱۰

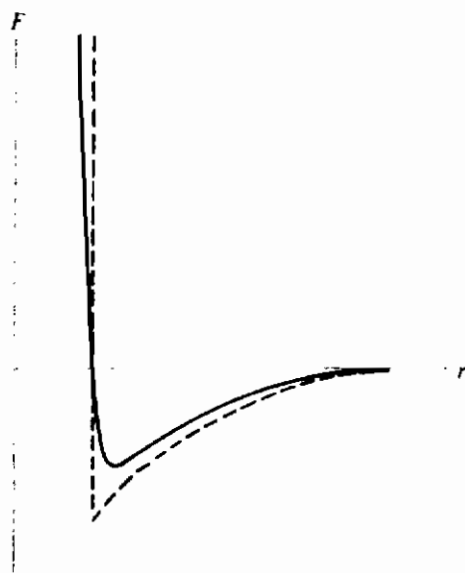
نیروهای بین مولکولی .

پدیده انتقال

- ۱-۱۰ نیروهای بین مولکولی
- ۲-۱۰ معادله حالت وان دروالز
- ۳-۱۰ مقطع برخورد، مسیر آزاد میانگین
- ۴-۱۰ ضریب چسبندگی
- ۵-۱۰ رسانایی گرمایی
- ۶-۱۰ پخش
- ۷-۱۰ خلاصه فصل

۱۰ - ۱ نیروهای بین ملکولی

در فصل پیش، مولکولهای یک گاز را به صورت نقاط هندسی در نظر گرفتیم که هیچ نیرویی بر یکدیگر وارد نمی‌کردند. اکنون می‌خواهیم این نیروها را به حساب آوریم. نیروی بین هرزوج مولکول منشاء الکتریکی دارد، و به علت ساختار پیچیده، یک اتم یا مولکول، این نیرو را نمی‌توان با یک قانون ساده بیان کرد. در حالت کلی، در فاصله‌های نسبتاً زیاد، این نیرو از نوع جاذبه و موسوم به نیروی وان دروالز است، که با افزایش فاصله سریعاً کاهش می‌یابد. هنگامی که دو مولکول آنقدر به هم نزدیک شوند که ابرهای الکترونی آنها یکدیگر را بپوشانند، این نیرو تبدیل به نیروی دافعه می‌شود که با کاهش فاصله، مولکولها، سریعاً افزایش می‌یابد. بنابراین، نیروی بین ملکولی باید شکل کلی منحنی پر در شکل ۱-۱۰ را داشته باشد.



شکل ۱-۱۰ نیروهای بین مولکولی

ساده‌ترین تقریب برای این قانون این است که مولکولها را به صورت کره‌های سختی در نظر بگیریم، که وقتی سطح آنها با هم تماس پیدا می‌کند نیروی دافعه نامتناهی می‌شود. و اگر برای وقتی که مولکولها در تماس باهم نیستند، نیرو را جاذبه در نظر بگیریم، قانون نیرو، صورت منحنی نقطه چین در شکل ۱-۱۰ را پیدا خواهد کرد.

۱۰ - ۲ معادله حالت وان دروالز

در فصلهای پیش، معادله حالت وان دروالز را به طور گسترده‌ای به کار برده‌ایم، و این سه

به خاطر دقت این معادله در تشریح ویژگیهای گازها، بلکه به این دلیل بوده است که این معادله به گونه‌ای کلی نشان می‌دهد که چگونه این ویژگیها از طریق ضریب a به نیروهای جاذبه بین مولکولی، و از طریق ضریب b به ابعاد مولکولی وابسته است.

تصحیح اخیر در مورد معادله حالت در واقع نخستین بار توسط کلاوسیوس پیشنهاد شد. او چنین استدلال کرد که در محاسبات بخش ۹-۴ ما نباید حجم V واقعی ظرف را در نظر بگیریم، بلکه باید حجم قابل دسترس برای یک مولکول را، که به دلیل حجم اشغال شده از طرف سایر مولکولها اندکی کمتر از V است، به کار ببریم. اگر حجم "غیرقابل دسترس" برمول را با b نشان دهیم، آنگاه در ظرفی که شامل n مول است، حجم غیرقابل دسترس عبارت است از nb و باید بنویسیم

$$P(V - nb) = nRT$$

یا، با تقسیم طرفین بر n داریم

$$P(v - b) = RT \quad (1-10)$$

این معادله نخستین بار توسط هیرن* ارائه شد. (در اینجا، v معرف حجم ویژه مولی است نه تنیدی مولکولی.)

اگر مولکولها را به صورت کره‌های سختی با قطر d در نظر بگیریم، حداقل فاصله بین مراکز دو مولکول، همان طور که شکل ۱۰-۲ نشان می‌دهد، مساوی d است. در واقع مرکز هر مولکول توسط مولکول دیگر با کره‌ای به شعاع d ، که "کره" طرد نام دارد، جدا می‌شود. حجم این کره $4\pi d^3/3$ است و برای احتراز از دوبار شمردن هر زوج، حجم غیر قابل دسترس کل برای یک سیستم N مولکولی را به صورت

$$\frac{1}{2} N \times \frac{4}{3} \pi d^3$$

در نظر می‌گیریم.

تعداد مولکولهای N ، حاصل ضرب تعداد مولهای n در عدد آووگادروی N_A است، به طوری که حجم غیر قابل دسترس برمول، یا ثابت b ، عبارت خواهد بود از

$$b = \frac{2}{3} N_A \pi d^3 \quad (2-10)$$

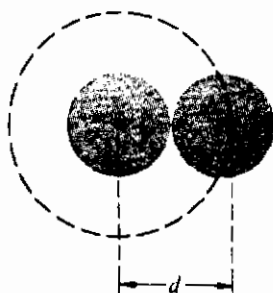
* Gustav A. Hirn، مهندس فرانسوی (۱۸۱۹/۱۱۹۸ - ۱۸۹۰/۱۲۶۹)

این ، چهار برابر حجم مولکولی واقعی برمول ، یعنی

$$\frac{1}{6} N_A \pi d^3 \quad (۱۰-۳)$$

است ،

وان درواز ، در سال ۱۸۷۳/۱۲۵۲ ، یک جمله تصحیحی دیگر وارد معادله حالت گاز کرد تا نیروی جاذبه بین مولکولها را نیز به حساب آورد . فرض می کنیم که این نیروها به سرعت با ازدیاد فاصله کاهش می یابند (مثلاً "به صورت $1/r^6$) به طوری که فقط بین یک مولکول و نزدیکترین مولکولها به آن اهمیت پیدا می کنند . مولکولهای موجود در قسمت های داخلی گاز به طور متوسط به طور یکسان در راستاهای مختلف جذب می شوند ، اما آنهایی که در بیرونی ترین لایه های گاز قرار دارند ، نیروی خالصی به سوی داخل احساس می کنند . بنابراین ، مولکولی که در حال نزدیک شدن به دیواره ظرف است ، سرعتش کاهش می یابد و میانگین نیروی وارد بر دیواره ، و در نتیجه فشار حاصل کمتر از فشاری است که در غیاب نیروهای جاذبه مشاهده می شد .



شکل ۱۰-۲ شعاع کره طرد مساوی قطر مولکولی d است

کاهش فشار با تعداد مولکولهای موجود بر واحد حجم در بیرونی ترین لایه گاز ، یعنی $n = N/V$ ، و با تعداد مولکولهای موجود بر واحد حجم در لایه زیر آن ، که عمل جذب را انجام می دهد ، متناسب خواهد بود . بنابراین ، کاهش فشار متناسب با n^2 ، یا مساوی با αn^2 خواهد بود ، که در آن α ضریبی است وابسته به شدت نیروی جاذبه . چون تعداد مولکولهای N مساوی با nN_A است ، که در آن n تعداد مولهاست ، لذا

$$\alpha n^2 = \alpha \left(\frac{N}{V} \right)^2 = \alpha N_A^2 \frac{n^2}{V^2} = \frac{\alpha N_A^2}{v^2} = \frac{a}{v^2} \quad (۱۰-۴)$$

که در آن، حاصلضرب αN_A^2 را با a جایگزین کرده ایم. بنابراین، فشار P که از معادله هیرن به دست می‌آید، یعنی

$$P = \frac{RT}{v - b}$$

باید به مقدار a/v^2 کاهش داده شود، و

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

یا

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5-10)$$

باشد، که همان معادله حالت وان درواز است. چون حجم ویژه بحرانی مولی یک گاز وان درواز، یعنی v_c ، مساوی b است، از معادله (۲-۱۰) نتیجه می‌شود

$$v_c = 3b = 2N_A \pi d^3 \quad (6-10)$$

که ۱۲ برابر حجم مولکولی کل است. بنابراین، مقدار b برای یک گاز وان درواز، راهی را برای تخمین قطرهای مولکولی فراهم می‌آورد، زیرا

$$d = \left(\frac{3b}{2\pi N_A}\right)^{1/3} \quad (7-10)$$

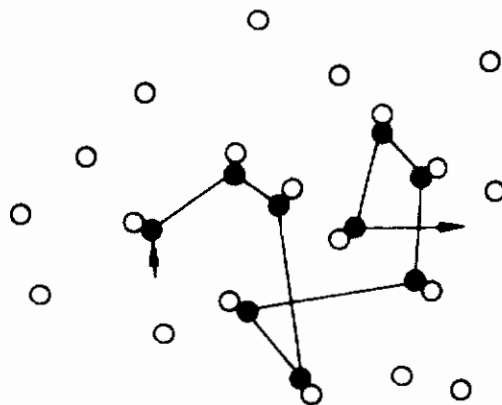
بدین ترتیب برای هلیوم، که در آن $b = 23.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ است، داریم

$$d = \left(\frac{3 \times 23.4 \times 10^{-3}}{2 \times 3.14 \times 6.02 \times 10^{26}}\right)^{1/3} \simeq 2.6 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

روشهای دیگر تخمین قطرهای مولکولی را در بخش ۱۰-۴ مورد بحث قرار خواهیم داد. مقادیر a و b برای چند گاز در جدول ۱-۲ داده شده است.

۱۰-۳ مقطع برخورد ، مسیر آزاد میانگین

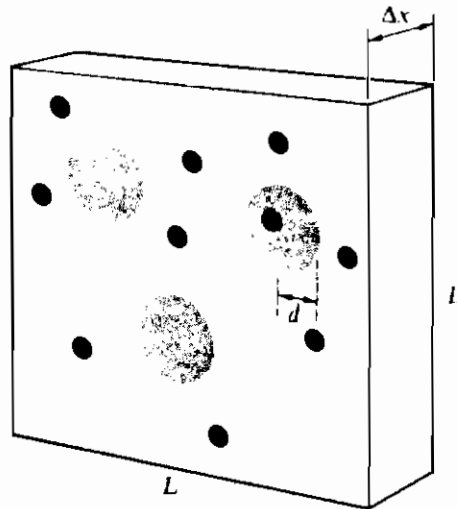
در به دست آوردن فرمول فشار یک گاز ، مولکولها را به صورت نقاط هندسی در نظر گرفتیم که می توانستند آزادانه از یک دیواره طرف به سوی دیواره دیگر بروند ، بدون اینکه به سایر مولکولها برخورد کنند . یکی از اشکالاتی که در مراحل اولیه تکوین نظریه جنبشی بروز کرد این بود که اگر مولکولها به این نحو عمل می کردند ، لازم می آمد که اگر مقدار کمی گاز را در یک اتاق رها کنیم آنها در سرتاسر اتاق پراکنده شود ، در حالی که می دانیم که اگر مثلاً " سر یک شیشه عطر را برداریم ، در غیاب جریانهای هوا ، مدت زمان قابل ملاحظه ای طول می کشد تا بوی آن بتواند حتی در یک فاصله چند قدمی استشمام شود . به زودی معلوم شد که این پخش نسبتاً کند یک گاز در گاز دیگر ، نتیجه برخوردهای مولکولی است ، نظیر آنچه که در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است ، که باعث می شود یک مولکول در مسیری نامنظم و زیگزاگی حرکت کند .



شکل ۱۰-۳ مسیرهای آزاد مولکولی

بار دیگر فرض می کنیم که مولکول به صورت یک کره سخت است . یکی از مولکولهای برخوردکننده را مولکول "هدف" و دیگری را مولکول "پرتابه" می نامیم . به این ترتیب ، هرگاه فاصله بین مراکز مولکولها مساوی قطر مولکولی d شود ، یک برخورد رخ می دهد (شکل ۱۰-۲) . چون فقط فاصله مرکزتا- مرکز است که برخورد را تعیین می کند ، اهمیتی ندارد که هدف بزرگتر باشد یا پرتابه . بنابراین ما می توانیم فرض کنیم که مولکول پرتابه تا حد یک نقطه در مرکزش کوچک شود و مولکول "هدف" تمام حجم کره طرد با شعاع d را اشغال کند . اکنون مثل شکل ۱۰-۴ لایه نازکی از گاز به ابعاد L ، L و Δx را در نظر بگیریم . این لایه ، شامل مولکولهای (هم ارز) هدف است که با دایره های هاشور خورده مشخص شده است . سپس فرض کنیم که تعداد زیاد N مولکول پرتابه ، که با نقاط سیاه نشان داده شده است ،

به سوی سطح لایه شلیک شود - مثل ساچمه‌های یک تفنگ شکاری - و به طور کاتوره‌ای بر روی سطح لایه توزیع شود. اگر ضخامت لایه آنقدر کوچک باشد که هیچ مولکول هدفی نتواند پشت دیگری پنهان شود، مولکولهای پرتابه آنرا مثل شکل ۱۰-۴ خواهند دید.



شکل ۱۰-۴ یک لایه گاز از مولکولهای "هدف" که توسط مولکولهای پرتابه بمباران می‌شود.

بیشتر مولکولهای پرتابه از لایه عبور می‌کنند، اما برخی از آنها با مولکولهای "هدف" برخورد خواهند کرد. نسبت تعداد برخوردها، ΔN ، به تعداد کل مولکولهای "پرتابه"، N ، مساوی است با نسبت مساحت مربوط به مولکولهای هدف به کل مساحت لایه:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\text{مساحت هدف}}{\text{مساحت کل}}$$

مساحت σ ی هدف، متعلق به یک ملکول (هم‌ارز) عبارت است از مساحت دایره‌ای به شعاع طرد:

$$\sigma = \pi d^2 \quad (10-1)$$

این مساحت، مقطع برخورد میکروسکوپیکی یک مولکول (هم‌ارز) نام دارد. مساحت کل هدف عبارت است از حاصلضرب این مقدار در تعداد مولکولهای موجود در لایه. اگر تعداد n مولکول هدف در واحد حجم وجود داشته باشد، این عدد عبارت است از $nL^2 \Delta x$ ، به طوری که مساحت کل هدف مساوی خواهد بود با

$$n\sigma L^2 \Delta x$$

مساحت کل لایه مساوی است با L^2 . بنابراین

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{n\sigma L^2 \Delta x}{L^2} = n\sigma \Delta x \quad (9-10)$$

کمیت $n\sigma$ ، مقطع برخورد ماکروسکوپیکی مولکولهای (هم ارز) نام دارد . چون چگالی عددی n ، در دستگاه MKS ، عبارت است از تعداد مولکولها بر مترمکعب و مقطع برخورد σ عبارت است از مترمربع بر مولکول ، یکای حاصلضرب $n\sigma$ عبارت است از یک مترمربع بر متر مکعب :

$$(1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} = 1 \text{ m}^{-1})$$

به بیان کلی تر ، در هر دستگاه ، یکای مقطع برخورد ماکروسکوپیکی عبارت است از عکس طول و نه مساحت .

هریک از ΔN برخورد ، یک مولکول را از مسیر اولیه اش منحرف می سازد یا آنرا از باریکه تابشی بیرون می اندازد و تعداد باقیمانده در باریکه تابشی را کاهش می دهد . بنابراین ، می توان ΔN را نه به عنوان "تعداد برخورد" بلکه به عنوان کاهش در تعداد N تعبیر کرد و نوشت

$$\Delta N = -N n\sigma \Delta x$$

یا

$$\frac{\Delta N}{N} = -n\sigma \Delta x$$

در حقیقت ، هنگامی که مولکولها برخورد می کنند ، N به صورت پله ای کاهش می یابد اما اگر N خیلی بزرگ باشد می توانیم آنرا تابع پیوسته ای از x در نظر بگیریم و بنویسیم

$$\frac{dN}{N} = -n\sigma dx$$

بنابراین

$$\ln N = -n\sigma x + \text{constant}$$

اگر برای $x = 0$ ، $N = N_0$ باشد ، داریم

$$N = N_0 \exp(-n\sigma x) \quad (10-10)$$

این رابطه معروف به معادله بقا است و معرف تعداد مولکولهای N ، از یک تعداد اولیه N_0 ،

است که پس از طی مسافت x هنوز هیچ برخوردی نکرده‌اند .
با جایگزین کردن این عبارت برای N در معادله (۱۰-۹) ، خواهیم داشت

$$\Delta N = N_0 n \sigma \exp(-n\sigma x) \Delta x \quad (10-11)$$

در این معادله ، N تعداد مولکولهایی است که در فاصله بین x و $x + \Delta x$ اولین برخورد را انجام می‌دهند .

اکنون مسافت میانگین طی شده توسط گروهی متشکل از N_0 مولکول را پیش از اولین برخوردشان ، محاسبه کنیم . این مسافت میانگین ، معروف به مسیر آزاد میانگین است که آنرا با l نشان می‌دهیم . برای محاسبه آن ، x را در تعداد مولکولهای ΔN که مسافت x را پیش از برخورد طی می‌کنند ضرب و نتیجه را برای تمام مقادیر x جمع‌بندی ، و حاصل را بر تعداد کل N_0 تقسیم می‌کنیم . با جایگزینی جمع به وسیله انتگرال ، خواهیم داشت

$$l = \frac{\sum x \Delta N}{N_0} = n\sigma \int_0^{\infty} x \exp(-n\sigma x) dx$$

انتگرال معین فوق ، مساوی است با $1/n^2\sigma^2$ ، لذا

$$l = \frac{1}{n\sigma} \quad (10-12)$$

و مسیر آزاد میانگین معکوساً متناسب است با مقطع برخورد ماکروسکوپیکی . چون یکای مقطع برخورد ماکروسکوپیکی ، عکس یکای طول است ، یکای مسیر آزاد میانگین ، عبارت خواهد بود از یکای طول ، توجه داشته باشید که مسیر آزاد میانگین به تنهایی مولکولی بستگی ندارد .

مفهوم مسیر آزاد میانگین را می‌توان به شلیک گلوله‌های بدون هدف به داخل یک جنگل انبوه تشبیه کرد . نهایتاً ، تمام گلوله‌ها به درختها اصابت خواهند کرد ، اما بعضی از آنها بیش از سایرین طی مسافت خواهند کرد . به سهولت مشاهده می‌شود که مسافت میانگین طی شده ، معکوساً به تراکم درختها (n) و به ابعاد آنها (σ) بستگی خواهد داشت .

یک روش تجربی متداول ، تاباندن باریکه‌ای از ذرات (خنثی یا با بار الکتریکی) به داخل یک گاز ، و اندازه گرفتن کمیت N_0 و تعداد ذرات N باقیمانده در باریکه ، پس از طی مسافت x است . معلوم می‌شود که کاهش نهایی پیش‌بینی شده توسط معادله (۱۰-۱۰) ، به نحو رضایتبخشی تحقق می‌یابد ، و ما اکنون می‌توانیم استدلالی را که این معادله بر اساس آن به دست آمده است برعکس کنیم . یعنی ، چون N_0 ، N و x همه به طور تجربی قابل اندازه‌گیری

هستند ، معادله (۱۰-۱۰) را می توان برای $n\sigma$ یا l حل کرد ، و چنین انگاشت که این کمیتها ، مستقل از هر نظریه برخورد مولکولی ، توسط معادله (۱۰-۱۰) تعریف می شوند . هرچند که معادلات بالا را با در نظر گرفتن یک باریکه تابشی به داخل یک گاز به دست آوردیم ، ولی اگر پرتابه ها را به صورت ملکولهایی از یک گاز در نظر بگیریم که در میان سایر ملکولها بطور کاتوره ای در حرکتند و با آنها برخورد می کنند ، مسیر آزاد میانگین تغییری نخواهد کرد . به این ترتیب ، حرکت یک مولکول ، مسیری زیگزاگی (شکل ۱۰-۳) خواهد داشت ، و ما می توانیم پی ببریم که چرا با وجودی که تندی مولکولی میانگین خیلی زیاد است ، یک ملکول نسبتاً خیلی به آرامی جابجا می شود .

به عنوان مثال ، فرض کنید که قطر مولکولی d مساوی است با 10^{-10} m . در شرایط متعارفی ، تقریباً تعداد 3×10^{25} مولکول بر m^{-3} در یک گاز وجود دارد . به این ترتیب ، مقطع برخورد ماکروسکوپی عبارت است از

$$n\sigma = n\pi d^2 \approx 3 \times 10^{25} \times 3.14 \times 4 \times 10^{-20} \approx 40 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$

و مسیر آزاد میانگین مساوی است با

$$l = \frac{1}{n\sigma} \approx 2.5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

که از طول موج نور مرئی کوچکتر است . در شرایط متعارفی ، فاصله میانگین بین مولکولی تقریباً 3×10^{-9} متر است ، لذا مسیر آزاد میانگین خیلی بزرگتر از فاصله میانگین بین مولکولی است ، و بنابراین شکل ۱۰-۳ قدری گمراه کننده است .

چون تعداد مولکولها بر واحد حجم ، n ، با فشار متناسب است ، مسیر آزاد میانگین با کاهش فشار افزایش می یابد . یک دستگاه خلا نسبتاً خوب ، فشار را تا 10^{-3} Torr کاهش خواهد داد ، که تقریباً 10^{-6} atm است . بنابراین ، مسیر آزاد میانگین ، یک میلیون برابر مسیر در فشار جو ، یعنی حدود ۲۵ سانتیمتر است .

نظریه های کاملتر مسیر آزاد میانگین ، حرکت نسبی تمام مولکولهای گاز را به حساب می آورند ، یعنی ، مولکولهای "هدف" و نیز مولکولهای "پرتابه" را متحرک فرض می کنند . تنها تغییر در نتیجه پایانی ، وارد شدن یک ضریب تصحیحی در معادله ۱۰-۱۲ است . بستگی معکوس به تعداد مولکولها بر واحد حجم و به مقطع برخورد ، بدون تغییر باقی می ماند . کلاوسیوس ، بر اساس این فرض که تمام مولکولها دارای یک تندی هستند ، نتیجه زیر را به دست آورد .

$$l = \frac{3}{4} \frac{1}{n\sigma} = \frac{0.75}{n\sigma}$$

اگر مولکولها توزیع تندی ماکسولی داشته باشند (رک بخش ۱۲-۲) خواهیم داشت

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{0.707}{n \sigma}$$

با این همه، ما همان نتیجه ساده‌تر (۱۰-۱۲) را به‌کار خواهیم برد. در بحث پیش، مولکولهای هدف و مولکولهای پرتابه را به‌صورت کرات سخت یکسان، هریک به قطر l ، در نظر گرفتیم. ممکن است بخواهیم مسیر آزاد میانگین الکترون را که در میان مولکولهای خنثی یا یونیده گاز داخل یک پلازما، یا در میان یونهای ساکن در یک رسانای فلزی، در حال حرکت است، تعیین کنیم. قطر الکترون در مقایسه با قطر یک مولکول آنقدر کوچک است که الکترون را می‌توان به‌صورت یک نقطه هندسی در نظر گرفت، و به‌این ترتیب در یک برخورد، خط‌المركزین (شکل ۱۰-۲) به جای l ، تبدیل به $l/2$ می‌شود، که در آن l قطر مولکولی است. مضافاً اینکه، تندی الکترونها آنقدر نسبت به تندی مولکولها زیاد است که مولکولها را می‌توان ساکن فرض کرد، و احتیاجی به اعمال تصحیح مربوط به سرعت‌های نسبی نیست. با در نظر گرفتن ملاحظات بالا، مسیر آزاد میانگین الکترونی، l_e ، عبارت است از

$$l_e = 4 \frac{1}{n \sigma} \quad (10-13)$$

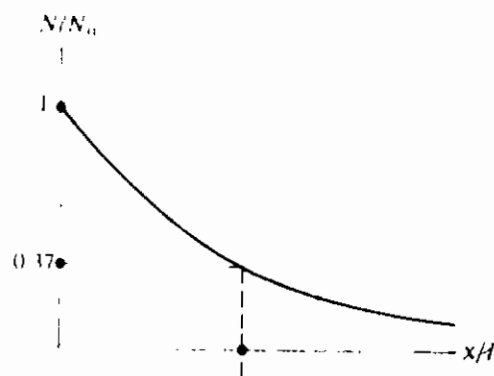
که در آن n ، چگالی عددی مولکولها و $n \sigma$ مقطع برخورد ماکروسکوپیکی الکترونها با مولکولها یا یونهاست. برحسب مسیر آزاد میانگین، معادله بقاء را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$N = N_0 \exp(-n \sigma x) = N_0 \exp(-x/l) \quad (10-14)$$

شکل (۱۰-۵) منحنی مربوط به‌این معادله است، که در آن نسبت بدون بعد N/N_0 به‌صورت تابعی از x/l رسم شده است. عرض هر نقطه از منحنی، معرف کسری از مولکولهاست که مسیرهای آزاد آنها طولانی‌تر از کسری از مسیر آزاد میانگین است. توجه کنید که کسری از مولکولها که مسیرهای آزاد آنها طولانی‌تر از مقدار میانگین است، مساوی با $\exp(-1)$ یا ۳۷٪ می‌باشد، در حالی که برای مولکولهایی که مسیرهای آزاد آنها کوتاه‌تر از مقدار متوسط می‌باشد، این عدد مساوی ۶۳٪ است.

یک نکته جالب در نظریه توزیع مسیرهای آزاد این است که N_0 مولکولی که ابتدا در نظر می‌گیریم لزوماً در آستانه شروع مسیرهای آزادشان، پس از انجام یک برخورد،

نیستند . ما صرفاً به طور کاتوره‌ای تعداد زیادی از مولکولها را در یک لحظه دلخواه در نظر می‌گیریم و بدون سئوالی راجع "به گذشته" آنها "به آینده" آنها توجه می‌کنیم . با این همه ، گاهی اوقات "گذشته" مولکولها مورد توجه است و نه "آینده" آنها ، یعنی ، ممکن است ما در یک لحظه توجهمان را به گروهی از مولکولها معطوف داشته و به جای پرسیدن این که به طور متوسط هر مولکول چه مسافتی را پیش از برخورد بعدیش طی خواهد کرد ، مثل سؤال بالا ، سوال کنیم که هر مولکول به طور متوسط از آخرین برخورد قبلیش تا کنون چه مسافتی را طی کرده است . استدلالی نظیر استدلال بالا ، نشان می‌دهد که این مسافت میانگین نیز مساوی مسیر آزاد / است ، و اینکه توزیع مسیرهای آزاد "گذشته" مانند توزیع مسیرهای آزاد "آینده" است . بنابراین ، هنگامی که تعداد زیادی از مولکولهای یک‌گاز را در لحظه نامشخصی در نظر می‌گیریم ، مسافت متوسطی که این مولکولها باید پیش از برخورد بعدیشان طی کنند ، مساوی با مسافت متوسطی است که این مولکولها از آخرین برخوردشان تا کنون طی کرده‌اند ، و هر دو این مسافتها مساوی مسیر آزاد میانگین / است . ما در بخش بعد ، این واقعیت را در محاسبه فاصله متوسط نقاطی در بالا یا پایین یک صفحه که مولکولها آخرین برخوردشان را پیش از عبور از صفحه در آن نقاط انجام می‌دهند ، به کار خواهیم برد .



شکل ۱۰-۵ نمودار معادله بقاء

این نتیجه سئوال جالب زیرا پیش می‌آورد : اگر مسافت میانگین پیموده شده توسط گروه مولکول پیش از اینکه ما آنها را در نظر می‌گیریم / است ، و مسافت میانگین پیموده شده پس از اینکه ما آنها را در نظر می‌گیریم نیز / است ، پس چرا مسیر آزاد میانگین به جای / مساوی / ۲ نیست ؟ نکته مهم دیگر فرکانس برخورد z ، یعنی میانگین تعداد برخوردهایی است که در واحد زمان بین یک مولکول و مولکولهای دیگر صورت می‌گیرد . در فاصله زمانی Δt ، مولکول مسافت متوسط $\bar{v} \Delta t$ را در مسیر زیگزاگی خود می‌پیماید . میانگین تعداد برخوردهایی

که مولکول در این فاصله زمانی انجام می‌دهد مساوی است با $\bar{v} \Delta t$ و لذا فرکانس برخورد عبارت است از

$$z = \frac{\bar{v}}{l} = \bar{v} n \sigma \quad (15-10)$$

از مقادیر عددی \bar{v} ، n ، و σ برای مولکولهای اکسیژن در دمای اطاق، داریم

$$z \approx 5.5 \times 10^9 \text{ collisions s}^{-1}$$

زمان آزاد میانگین τ ، یا زمان میانگین بین برخوردها، عکس فرکانس z است، لذا

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{l}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v} n \sigma} \quad (16-10)$$

برای مولکولهای اکسیژن در دمای اطاق داریم

$$\tau \approx \frac{1}{5.5 \times 10^9} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ s}$$

نتایج بالا اساس نظریه رسانایی فلزی را که در سال ۱۹۰۰/۱۲۷۹ توسط درود* ارائه شد، تشکیل می‌دهد. فرض می‌کنیم که الکترونهاى آزاد در یک رسانای فلزی را می‌توان به‌عنوان یک گاز کامل در نظر گرفت، و اینکه تندی میانگین کاتوره‌ای \bar{v} آنها مانند تندی مولکولهای گازی با همان جرم و در همان دماست (در فصل ۱۳ خواهیم دید که این، فرض چندان خوبی نیست) اگر شدت میدان الکتریکی در جسم رسانا E باشد، نیروی F وارد بر هر الکترون، با بار (منفی) e ، عبارت است از $F = eE$. بر اثر این نیرو، الکترونها یک شتاب a در خلاف جهت میدان و به اندازه

$$a = \frac{F}{m} = \frac{eE}{m}$$

خواهند گرفت.

با این همه، به‌علت برخورد با یونهای فلزی ثابت، الکترونها تا بهینهایت شتاب نخواهند گرفت. فرض می‌کنیم که در هریک از این برخوردها، الکترون به‌حالت سکون در

* Paul K. L. Drude، فیزیکدان آلمانی (۱۸۶۳/۱۲۴۲ - ۱۹۰۶/۱۲۸۵)

می‌آید و با از دست دادن تمام خاطره^۲ مربوط به سرعت قبلی خود ، حرکت جدیدی را آغاز می‌کند . در مدت زمان آزاد میانگین τ ی بین برخوردها ، الکترون دارای سرعتی مساوی $a\tau$ در خلاف راستای میدان خواهد شد ، و لذا سرعت متوسط آن در بین برخوردها ، یا سرعت رانش u ، عبارت است از

$$u = \frac{1}{2} a\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{eE}{m} \right) \frac{l_e}{\bar{v}}$$

این سرعت رانش را باید به سرعت "گرمایی" کاتوره‌ای \bar{v} اضافه کنیم ، ولی در یک رسانای واقعی این سرعت در قیاس با سرعت کاتوره‌ای بسیار کوچک است . توجه داشته باشید که در عبارت مربوط به مسیر آزاد میانگین l_e باید معادله^{۱۰-۱۳} را به کار ببریم . چگالی شدت جریان J در فلز (شدت جریان بر واحد سطح مقطع) عبارت است از حاصل ضرب چگالی عددی n_e ی الکترونها در بار e ی آنها ، و در سرعت رانش u :

$$J = n_e e u = \left(\frac{n_e v^2 l_e}{2m v} \right) E$$

مقاومت ویژه^۲ ρ ی فلز به صورت خارج قسمت میدان الکتریکی E به چگالی شدت جریان تعریف می‌شود : $\rho = E/J$. بنابراین

$$\rho = \frac{2m\bar{v}}{n_e e^2 l_e} \quad (10 - 17)$$

در یک فلز معین و در یک دمای معلوم ، تمام کمیت‌های طرف راست معادله^۲ بالا مقادیر ثابتی هستند به طوری که نظریه^۲ درود پیش‌بینی می‌کند که تحت این شرایط ، مقاومت ویژه^۲ یک رسانای فلزی مقدار یست ثابت و مستقل از E . به عبارت دیگر ، چگالی شدت جریان J مستقیماً با میدان الکتریکی E متناسب است ، و فلز ، در توافق با تجربه ، از قانون اهم پیروی می‌کند .

بیان آشناتری از قانون اهم این است که در یک دمای معلوم ، اختلاف پتانسیل V ی بین دو نقطه از یک سیم رسانا ، مستقیماً متناسب است با شدت جریان I ی موجود در سیم ، یا $V = IR$ ، که در آن R ثابتی است مستقل از I ، شدت جریان کل در یک رسانا با سطح مقطع ثابت A ، عبارت است از $I = JA$. اگر طول رسانا L باشد ، اختلاف پتانسیل بین دو انتهای آن مساوی است با $V = EL$ ، بنابراین ، معادله^۲ $\rho j = E$ را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\rho \frac{l}{A} = \frac{V}{L}$$

یا

$$V = \frac{\rho L}{A} l = IR$$

که مقاومت R عبارت است از $R = \rho l/A$

در فصل ۱۲ نشان خواهیم داد که سرعت کاتوره‌ای متوسط \bar{v} در یک گاز متناسب است با $T^{1/2}$ ، بنابراین، این نظریه پیش‌بینی می‌کند که مقاومت ویژه ρ باید با ریشه دوم دما افزایش یابد. با این همه، از نظر تجربی مقاومت ویژه رساناهای فلزی با افزایش دما به‌طور خطی زیاد می‌شود. لذا نظریه درود کامل نیست.

۱۰-۴ ضریب چسبندگی

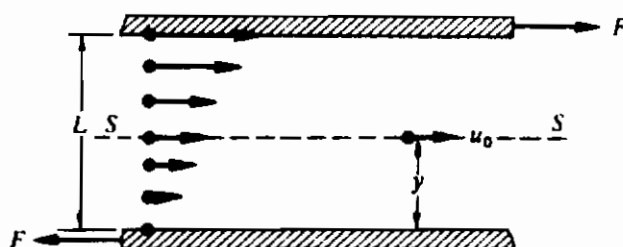
در سه‌بخش آینده ما به‌طور مفصلاً سه ویژگی مختلف گازها را تحت عنوان کلی پدیده انتقال بررسی می‌کنیم. این ویژگیها عبارتند از چسبندگی، رسانایی گرمایی، و ضریب یخش، و به ترتیب می‌توان آنها را بر حسب انتقال تکانه، انرژی، و جرم از یک سطح خیالی در درون گاز تشریح کرد. ابتدا ضریب چسبندگی را در نظر می‌گیریم.

در نگاه اول، بعید به نظر می‌رسد که یک گاز متشکل از مولکولهای کاملاً جدا از هم که با یکدیگر برخورد های کاملاً کشان انجام می‌دهند، نوعی چسبندگی یا اصطکاک داخلی از خود نشان دهد. با این همه، هر گاز حقیقی چسبندگی دارد، و ما اکنون نشان می‌دهیم که این ویژگی، پی‌آمد لازم دیگری از مدل ساده ماست و احتیاجی ندارد که ویژگیهای دیگری به مولکولها تخصیص دهیم.

شکل ۱۰-۶ قسمتی از دو صفحه بزرگ را نشان می‌دهد که توسط لایه‌ای از گاز به ضخامت L از هم جدا شده‌اند. به علت چسبندگی گاز، نیرویی مانند F باید به صفحه بالایی وارد کنیم تا آن را با سرعت ثابتی نسبت به صفحه پایین به طرف راست بکشیم (نیروی مساوی و مخالف باید به صفحه پایین وارد شود تا آنرا در حال سکون نگاه دارد). مولکولهای موجود در لایه گاز دارای یک مؤلفه سرعت روبه جلوی « هستند که نسبت به فاصله عمودی در بالای صفحه پایینی، به‌طوریکه خواست افزایش می‌یابد. ضریب چسبندگی گاز، η ، با معادله زیر تعریف می‌شود.

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{du}{dy} \quad (10-18)$$

که در آن، A مساحت هریک از دو صفحه، و du/dy گرادیان سرعت در راستای عمود بر صفحات است.



شکل ۱۰-۶ جریان چسبنده بین صفحه ساکن بالا و صفحه متحرک پایین

در سیستم MKS، یکای F/A عبارت است از ۱ نیوتون بر مترمربع و یکای گرادیان سرعت عبارت است از ۱ متر بر ثانیه، بر متر. بنابراین یکای ضریب چسبندگی η عبارت است از ۱ نیوتون بر متر مربع، بر متر بر ثانیه بر متر، که به 1 N s m^{-2} تقلیل می‌یابد این یکا در سیستم cgs عبارت است از 1 dyne s cm^{-2} و، به احترام پوازوی*، پواز نامیده می‌شود.

سرعت روبه جلوی « η » مولکولها با سرعتهای بزرگ کاتوره‌ای آنها جمع می‌شود، و در نتیجه گاز در تعادل ترمودینامیکی نخواهد بود. با این همه، در بیشتر مسائل عملی، سرعتهای کاتوره‌ای آنقدر از سرعتهای روبه جلو بزرگتر است که ما می‌توانیم نتایجی را که پیش از این برای یک حالت تعادل به دست آوردیم، بار دیگر به کار ببریم.

خط نقطه چین S-S در شکل ۱۰-۶ معرف یک سطح خیالی در درون گاز و در یک ارتفاع اختیاری ۱ در بالای صفحه پایینی است. به علت حرکتهای کاتوره‌ای، یک شار مولکولی «۱» از بالا و پایین سطح جریان دارد. فرض می‌کنیم که هر مولکول در آخرین برخوردش پیش از عبور از صفحه، سرعت جریانی به سمت راست کسب می‌کند که مقدار آن بستگی به ارتفاعی دارد که برخورد در آن صورت می‌گیرد. چون سرعت جریان در بالای سطح نقطه چین بیش از سرعت در پایین آن است، مولکولهایی که از بالا به پایین صفحه می‌آیند نسبت به آنهایی که از پایین به بالا می‌روند تکانه بیشتری (به سوی راست) انتقال می‌دهند. این، منجر به یک آهنگ انتقال خالص تکانه از سطح می‌شود، و از قانون دوم نیوتون می‌توانیم آهنگ انتقال خالص تکانه بر واحد سطح را مساوی نیروی چسبندگی بر واحد سطح قرار دهیم.

بنابراین، چسبندگی یک گاز ناشی از نیروهای اصطکاکی بین مولکولهای آن نیست،

* Jean-Louis M. Poiseuille، پزشک فرانسوی (۱۷۹۹/۱۱۷۸ - ۱۸۶۹/۱۲۴۸)

بلکه به دلیل این واقعیت است که مولکولها در نتیجه حرکت کاتوره‌ای خود از یک سطح تکانه منتقل می‌کنند. این فرایند، مانسته وضعیت در دو قطار باری است که با واگنهای روبساز حامل ذغال سنگ با سرعتهایی اندک متفاوت به موازات هم در یک راستا در حال حرکتند، و گروهی کارگر در هر واگن ذغالها را با بیل به واگن مقابل در قطار دیگر می‌ریزند. واگنهای قطاری که کندتر حرکت می‌کند، پیوسته با ذرات ذغالی که سرعتشان اندکی بیشتر است برخورد می‌کنند، و در نتیجه یک نیروی خالص روبه جلو، به این قطار وارد می‌شود. بالعکس، یک نیروی روبه عقب بر قطاری که سرعتش بیشتر است وارد می‌شود، و نتیجه مثل آن است که دیواره‌های واگنها به یکدیگر ساییده می‌شوند و از طریق ساز و کار اصطکاک لغزشی، به هم نیرو وارد می‌کنند.

اکنون میانگین ارتفاع \bar{z} در بالای (یا پایین) سطح را که در آن مولکول آخرین برخوردش را پیش از عبور از سطح انجام می‌دهد، محاسبه می‌کنیم. در بخش ۹-۳، فرض کردیم که مولکولها نقاط هندسی هستند و تمام مولکولهای $\theta\phi v$ ی موجود در استوانه مورب شکل ۹-۲، بدون هیچ برخوردی، به سطح $z=0$ فرود می‌آیند. این نمی‌تواند صحیح باشد، زیرا به طور متوسط هر مولکول فقط مسافت l را بدون برخورد با مولکولهای دیگر می‌پیماید. این برخوردهای مولکولی اثری بر شار کلی مولکولهای $\theta\phi v$ که به سطح فرود می‌آیند نخواهند داشت، زیرا به ازاء هر برخوردی که یک مولکول را از تعداد اولیه مولکولهای $\theta\phi v$ ی درون استوانه می‌پراکند، برخورد دیگری وجود خواهد داشت که منجر به حضور مولکول $\theta\phi v$ ی یکسانی در همان نقطه می‌شود. با این همه، همانطور که در بخش پیش شرح دادیم، مولکولهای وارد بر سطح، به طور متوسط آخرین مسیرهای آزاد خود قبل از رسیدن به سطح را، در نقطه‌ای به فاصله l از آن آغاز خواهند کرد. فاصله عمودی z از سطح، برای هر مولکول θ (شکل ۹-۱۰) مساوی است با $z = l \cos \theta$. میانگین مقدار z ، یا \bar{z} ، با ضرب کردن $l \cos \theta$ در شار $\Delta(\Phi)_\theta$ ، و جمع بندی بر روی تمام مقادیر θ ، و تقسیم کردن بر شار کلی Φ به دست می‌آید. از معادله (۹-۶) با جایگزین کردن $\sum v n_v$ با $\bar{v} n$ داریم

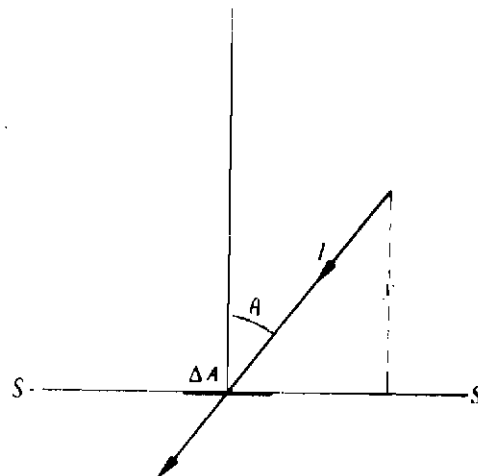
$$\Delta\Phi_\theta = \frac{1}{2} \bar{v} n \sin \theta \cos \theta \Delta\theta$$

و از معادله (۹-۱۱) داریم

$$\Phi = \frac{1}{4} \bar{v} n.$$

بنابراین، با جایگزین کردن $\Delta\theta$ با $d\theta$ و انتگرال گیری از صفر تا $\pi/2$ بر روی θ ، خواهیم داشت

$$\bar{y} = \frac{\frac{1}{2} \bar{v} n \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\frac{1}{4} \bar{v} n} = \frac{2}{3} l \quad (10-19)$$



شکل ۱۰-۷ آخرین مسیر آزاد میانگین پیش از اینکه مولکول از سطح عبور کند در فاصله $y = l \cos \theta$ از سطح آغاز می شود .

لذا به طور متوسط، مولکولی که از سطح عبور می کند، پیش از عبور، آخرین برخوردش را در فاصله ای مساوی $\frac{2}{3} l$ مسیر آزاد میانگین در بالا یا پایین سطح انجام می دهد . فرض کنید u_0 معرف سرعت روبه جلوی گاز در صفحه S-S باشد . در فاصله مساوی $2l/3$ در بالای سطح، سرعت روبه جلو عبارت است از

$$u = u_0 + \frac{2}{3} l \frac{du}{dy}$$

زیرا که گرادیان سرعت روبه جلوی du/dy را می توان بر روی مسافتی در حدود یک مسیر آزاد ثابت در نظر گرفت . تکانه روبه جلوی یک مولکول با این سرعت، عبارت است از

$$mu = m \left(u_0 + \frac{2}{3} l \frac{du}{dy} \right)$$

بنابراین، تکانه خالص \vec{G} ی منتقل شده در واحد زمان و برواحد سطح در راستای جریان، توسط مولکولهایی که از بالا به پایین صفحه می آیند، عبارت است از حاصل ضرب تکانه mu در شار کلی Φ :

$$\bar{G} \downarrow = \frac{1}{4} n m \bar{v} \left(u_0 + \frac{2}{3} l \frac{du}{dy} \right)$$

همچنین، تکانه، انتقال یافته از سطح، توسط مولکولهای که از پایین به بالای صفحه می‌روند عبارت است از

$$\bar{G} \uparrow = \frac{1}{4} n \bar{v} m \left(u_0 - \frac{2}{3} l \frac{du}{dy} \right)$$

آهنگ خالص انتقال تکانه بر واحد سطح عبارت است از تفاضل این کمیتها، یا

$$\bar{G} = \frac{1}{3} n m \bar{v} l \frac{du}{dy} \quad (10-20)$$

و از قانون دوم نیوتون، این مساوی است با نیروی چسبندگی بر واحد سطح. بنابراین، با مقایسه با تعریف ضریب چسبندگی در معادله (10-18)، داریم

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} l = \frac{1}{3} \frac{m \bar{v}}{\sigma} \quad (10-21)$$

یک نتیجه غیرمنتظره این معادله این است که چسبندگی یک‌گاز، مستقل از فشار یا چگالی آن است، و تنها از طریق وابستگی \bar{v} به T تابعی از دماست. با این همه، به جز در فشارهای خیلی پایین که در آن مسیر آزاد میانگین هم مرتبه با ابعاد دستگاه می‌شود، تجربه با این نتیجه سازگار است. تحت این شرایط، که در آن مولکول می‌تواند بدون انجام تعداد زیادی برخورد در سر راه خود از یک دیواره به دیواره دیگر بپرد، انتظار نمی‌رود که نظریه فوق معتبر باشد.

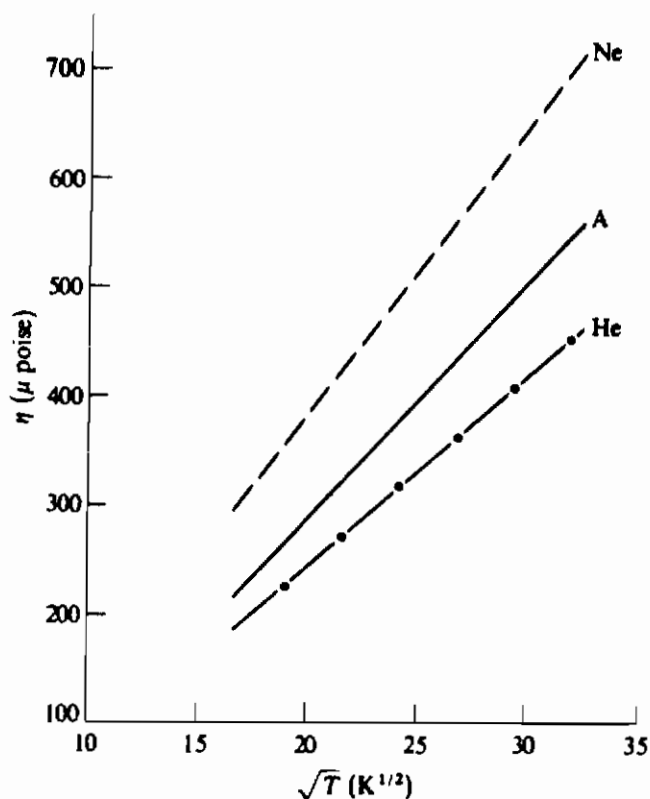
در بخش ۱۳-۳ نشان خواهیم داد که سرعت متوسط \bar{v} با رابطه زیر داده می‌شود

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$$

به طوریکه

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m \bar{v}}{\sigma} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k}{\pi}} \frac{\sqrt{mT}}{\sigma} \quad (10-22)$$

بنابراین برای مولکولهای یک گاز مفروض، این نظریه پیش‌بینی می‌کند که η متناسب با \sqrt{T} است، و برای گازهای مختلف در یک دمای مفروض، این ضریب متناسب است با \sqrt{m}/σ . شکل (۸-۱۰) برخی از مقادیر تجربی چسبندگی هلیوم، نئون، و آرگون را به صورت تابعی از \sqrt{T} نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱۰ چسبندگی هلیوم، آرگون، و نئون تقریباً یک تابع خطی از \sqrt{T} است.

نمودارها تقریباً خطوط مستقیم هستند، اما اندکی به سوی بالا انحنا پیدا می‌کنند، که این به معنای آن است که چسبندگی با آهنگی بیش از آنچه که نظریه "کرات سخت" پیش‌بینی می‌کند، با دما افزایش می‌یابد. این نکته را می‌توان با قبول اینکه مولکولها واقعا "به صورت کرات سخت نیستند و اینکه "برخورد" بیشتر شبیه به برخورد بین دو توپ تنیس نرم است تا دو توپ بیلپارد، توجیه کرد. هرچه دما بیشتر باشد، انرژی جنبشی میانگین مولکولی بیشتر است و مولکولها در یک برخورد بیشتر "له" می‌شوند. بنابراین، فاصله خط مرکزین در یک برخورد، و مقطع برخورد σ ی مربوط به آن، اندکی کوچکتر خواهد بود. که نتیجه نهایی آن افزایش η است.

به خاطر وابستگی چسبندگی به مقطع σ ، معادله (۱۰-۱۲) در حقیقت یکی از روابطی

است که برای "اندازه‌گیری" مقطعیهای برخورد و قطر d ی کره‌های سخت متناظر با آنها، به‌کار می‌رود. بعضی از مقادیر d ، که از اندازه‌گیریهای چسبندگی به‌دست آمده‌اند، در جدول ۱-۱۰ داده شده‌اند.

جدول ۱-۱۰ مقادیر مسیر آزاد میانگین و قطر مولکولی چند گاز که از اندازه‌گیریهای چسبندگی تعیین شده است. مقادیر l و d در این جدول با استفاده از معادله ۱-۱۰ برای l ، محاسبه شده‌اند.

گاز	η (15°C) (N s m ⁻²)	l (15°C, 1 atm) (m)	d (m)
He	19.4×10^{-6}	18.6×10^{-8}	2.18×10^{-10}
Ne	31.0	13.2	2.60
A	22.0	6.66	3.64
H ₂	8.71	11.8	2.74
N ₂	17.3	6.28	3.76
O ₂	20.0	6.79	3.60
CO ₂	14.5	4.19	4.60
NH ₃	9.7	4.51	4.44
CH ₄	10.8	5.16	4.14

۱۰-۵ رسانایی گرمایی

رسانایی گرمایی یک گاز به‌طریقی شبیه چسبندگی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. فرض کنید که صفحات بالا و پایین در شکل (۱۰-۶) در حال سکون اما در دماهای مختلفی قرار داشته باشند، به‌طوری‌که به‌جای گرادیان سرعت، یک گرادیان دما در گاز موجود باشد. (مشکل است که در یک گاز بتوان جریان گرمای رسانایی را از جریانهای همرفت به‌دور داشت. لایه گاز باید نازک باشد، و صفحه بالایی نسبت به صفحه پایینی باید در دمای بالاتری باشد.) اگر dT/dy گرادیان دما در راستای عمود بر یک سطح در درون گاز باشد، رسانایی گرمایی λ به‌وسیله معادله زیر تعریف می‌شود

$$H = -\lambda \frac{dT}{dy} \quad (10-23)$$

که در آن H ، جریان گرمای عبوری از واحد سطح در واحد زمان است. علامت منها را به‌این

خاطر وارد کرده ایم که اگر dT/dy مثبت باشد ، جریان گرما به سوی پایین و منفی است .
 در دستگاه MKS ، یکای H ، ۱ ژول بر مترمربع بر ثانیه ، و یکای گرادیان دمای dT/dy ۱ کلوین بر متر است . بنابراین ، یکای رسانایی گرمایی λ عبارت است از ۱ ژول بر مترمربع بر ثانیه ، بر کلوین بر متر ، که به $1 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ تقلیل می یابد .

از نقطه نظر مولکولی ، رسانایی گرمایی یک گاز را نتیجه شار خالص انرژی جنبشی مولکولی از یک سطح می دانیم . انرژی جنبشی کل برای هر مول از مولکولهای یک گاز کامل عبارت است از انرژی داخلی U آن ، که به نوبه خود مساوی است با $c_v T$. بنابراین ، انرژی جنبشی متوسط یک مولکول عبارت است از $c_v T$ تقسیم بر عدد آووگادروی N_A ، و اگر ما یک "ظرفیت گرمایی مولکولی" c_v^* به صورت $c_v^* = c_v / N_A$ تعریف کنیم ، انرژی جنبشی مولکولی متوسط مساوی $c_v^* T$ خواهد بود .

مانند گذشته فرض می کنیم که هر مولکول که از سطح عبور می کند ، آخرین برخوردش را در فاصله ای مساوی $2l/3$ در بالا یا پایین سطح انجام داده باشد ، و انرژی جنبشی مولکول متناظر با دما در آن محل باشد . اگر T_0 دمای سطح $S-S$ باشد ، انرژی جنبشی یک مولکول در فاصله ای مساوی $2l/3$ در پایین سطح ، عبارت است از

$$c_v^* T = c_v^* \left(T_0 - \frac{2}{3} l \frac{dT}{dy} \right)$$

انرژی بی که از واحد سطح در واحد زمان به سوی بالا انتقال می یابد ، مساوی است با حاصل ضرب این کمیت در شار مولکولی Φ :

$$H \uparrow = \frac{1}{4} n \bar{v} c_v^* \left(T_0 - \frac{2}{3} l \frac{dT}{dy} \right)$$

به همین ترتیب ، انرژی انتقال یافته توسط مولکولهایی که از بالا به پایین سطح می روند عبارت است از

$$H \downarrow = \frac{1}{4} n \bar{v} c_v^* \left(T_0 + \frac{2}{3} l \frac{dT}{dy} \right)$$

آهنگ خالص انتقال بر واحد سطح ، که ما آنرا با جریان گرمای H معرفی می کنیم ، عبارت است از

$$H = - \frac{1}{3} n \bar{v} c_v^* l \frac{dT}{dy} \quad (10-24)$$

و با مقایسه با معادله (۱۰-۲۳) مشاهده می‌کنیم که رسانایی گرمایی λ مساوی است با

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{n} \bar{v} c_v^* l = \frac{1}{3} \frac{\bar{v} c_v^*}{\sigma} \quad (10-25)$$

بنابراین، رسانایی گرمایی، نظیر چسبندگی، باید مستقل از چگالی باشد. این نیز با تجربه سازگاری خوبی دارد، مگر اینکه فشار آنقدر پایین باشد که مسیر آزاد میانگین تقریباً مساوی ابعاد دستگاه شود.

نسبت رسانایی گرمایی به چسبندگی عبارت است از

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{c_v^*}{m} = \frac{c_v}{m N_A} = \frac{c_v}{M}$$

و یا

$$\frac{\lambda M}{\eta c_v} = 1 \quad (10-26)$$

که در آن، M وزن مولکولی گاز است. بنابراین، نظریه پیش‌بینی می‌کند که برای همه گازها، این ترکیب ویژگی‌های تجربی باید مساوی باشد. بعضی ارقام برای مقایسه در جدول (۱۰-۲) داده شده است. نسبت فوق، مرتبه بزرگی صحیح را دارد، اما مشاهده می‌کنیم که مدل کره‌های سخت برای مولکولها، نارساست.

جدول ۱۰-۲ مقادیر رسانایی گرمایی λ ، وزن مولکولی M ، چسبندگی η ، و ظرفیت گرمایی ویژه c_v برای چند گاز

گاز	$\lambda(0^\circ\text{C})$ ($\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)	M (kg kilomole^{-1})	$\eta(0^\circ\text{C})$ (N s m^{-2})	c_v ($\text{J kilomole}^{-1} \text{K}^{-1}$)	$\frac{\lambda M}{\eta c_v}$
He	0.141	4.003	18.6×10^{-6}	12.5×10^3	2.43
Ne	.0464	20.18	29.7	12.7	2.48
A	.163	39.95	21.3	12.5	2.45
H ₂	.168	2.016	8.41	20.1	2.06
N ₂	.241	28.02	16.6	20.9	1.95
O ₂	.245	32.00	19.2	21.0	1.94
CO ₂	.145	44.01	13.7	28.8	1.62
NH ₃	.218	17.03	9.2	27.6	1.46
CH ₄	.305	16.03	10.3	27.4	1.73
هوا	.241	29.	17.2	20.9	1.94

۱۰ - ۶ پخش

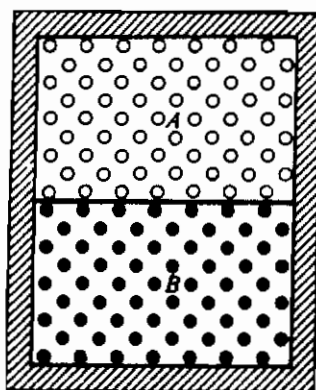
ظرف نشان داده شده در شکل (۹-۱۰) ابتدا به وسیله یک تیغه که در دوسوی آن گازهای A و B با دما و فشار یکسان وجود دارند، طوری تقسیم شده است که تعداد مولکولهای موجود در واحد حجم در هر دو بخش ظرف یکی است. اگر تیغه را برداریم، حرکت گاز در مقیاس بزرگ در هیچ جهتی مشاهده نمی‌شود، اما پس از گذشت یک مدت زمان طولانی، پی می‌بریم که هر دو گاز به طور یکنواخت در تمام حجم ظرف توزیع شده‌اند. این پدیده، که در نتیجه آن هر گاز به تدریج در درون گاز دیگر نفوذ می‌کند، پخش نام دارد. پخش، محدود به گازها نیست بلکه در مایعات و جامدات نیز رخ می‌دهد. این پدیده، نتیجه‌ای است از حرکت مولکولی کاتوره‌ای، و هرگاه که یک گرادیان تراکم از اجزاء مولکولی وجود داشته باشد، یعنی هنگامی که چگالی عددی یک نوع از ذرات در یک طرف سطح با طرف دیگر متفاوت باشد، رخ می‌دهد. پخش را می‌توان به صورت انتقال ماده (یعنی مولکولها) از یک سطح تشریح کرد. آهنگهای پخش یکی در دیگری یکسان نیستند. این مساله را می‌توان با در نظر گرفتن پخش مولکولهای یک نوع گاز به درون سایر مولکولهای همان گاز، موسوم به خود-پخشی ساده کرد و باز ایده‌های اساسی را به دست آورد.

اگر تمام مولکولهای یک سیستم دقیقاً شبیه هم می‌بودند، هرگونه محاسبه "خود-پخشی" در میان آنها فقط می‌توانست از نظر آموزشی جالب باشد، چون هیچ روش تجربی وجود نمی‌داشت که به وسیله آن مولکولهای پخش شونده را بتوان از سایر مولکولها تمیز داد. با این همه، مولکولهایی که ایزوتوپهای یک عنصر هستند یا مولکولهایی که هسته‌های آنها پرتوزا شده‌اند، فقط در ساختار هسته‌ای متفاوتند و اساساً تا آنجا که مقطع برخورد مورد نظر است این مولکولها یکسانند (انرژیهای جنبشی متوسط آنها به علت اختلاف در جرم اندکی متفاوت است). بنابراین، ممکن است بعضی از مولکولها را "نشاندار" کرد تا بتوان آنها را از بقیه مولکولها تمیز داد، و باز مساله را طوری بررسی کرد که گوئی مولکولها همه شبیه هم هستند.

در مرحله‌ای از فرایند پخش، سطح افقی خیالی S-S را در درون ظرف شکل (۹-۱۰)، در نظر بگیرید. ظرف، محتوی مخلوطی از مولکولهای نشاندار و بی‌نشان است، تعداد کل مولکولها بر واحد حجم در تمام نقاط یکسان است، به طوری که فشار یکنواخت است. همچنین فرض می‌کنیم که دما نیز یکنواخت باشد. n^* را معرف تعداد مولکولهای نشاندار بر واحد حجم در هر نقطه اختیار کنید. فرض خواهیم کرد که n^* فقط تابعی از y باشد، که در آن محور y عمود بر سطح S-S است. اگر $d(n^*/dy)$ مثبت باشد، در آن صورت شار رو به پایین مولکولهای نشاندار از سطح

خیالی، بزرگتر از شار رو به بالا است. اگر Γ' معرف شار خالص مولکولهای نشاندار بر واحد سطح و در واحد زمان باشد، ضریب خودپخشی D به وسیله معادله زیر تعریف می شود

$$\Gamma' = -D \frac{dn^*}{dy} \quad (10-27)$$



شکل ۱۰-۹ ظرف محتوی دو گاز مختلف که به وسیله یک تیغه از هم جدا شده اند.

علامت منها به این علت وارد شده است که اگر dn^*/dy مثبت باشد، شار خالص Γ' رو به پایین و منفی است.

در دستگاه MKS، یکای Γ' عبارت است از ۱ مولکول بر مترمربع بر ثانیه، و یکای گرادیان تراکم dn^*/dy عبارت است از ۱ مولکول بر مترمکعب، بر متر، بنابراین، یکای ضریب پخش D عبارت است از ۱ مولکول بر متر مربع بر ثانیه، بر مولکول بر مترمکعب، بر متر، که به $1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ تقلیل می یابد.

مثل گذشته فرض می کنیم که هر مولکول پیش از عبور از سطح، آخرین برخوردش را در فاصله عمودی $2l/3$ از سطح انجام دهد. اگر n_0^* تعداد مولکولهای نشاندار بر واحد حجم بر روی سطح S-S باشد، این تعداد بر واحد حجم در فاصله $2l/3$ زیر سطح عبارت است از

$$n^* = n_0^* - \frac{2}{3} l \frac{dn^*}{dy}$$

در عبارتی که پیش از این برای شار Φ به دست آوردیم، باید n^* را جایگزین n کنیم و لذا شار رو به بالای Γ' عبارت خواهد بود از

$$\Gamma' \uparrow = \frac{1}{4} \bar{v} \left(n_0^* - \frac{2}{3} l \frac{dn^*}{dy} \right)$$

به همین ترتیب، شار رو به پایین عبارت است از

$$\Gamma_{\downarrow} = \frac{1}{4} \bar{v} \left(n_0^* + \frac{2}{3} l \frac{dn^*}{dy} \right)$$

شار خالص Γ عبارت است از تفاضل این دو، بنابراین،

$$\Gamma = -\frac{1}{3} \bar{v} l \frac{dn^*}{dy} \quad (10-28)$$

مقایسه با معادله (10-24) نشان می‌دهد که

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l = \frac{1}{3} \frac{\bar{v}}{n \sigma}$$

که در آن n تعداد کل مولکولها بر واحد حجم است.

پخش از روزنه‌های موئین یک ماده سرامیکی، یکی از روشهایی است که برای جدا کردن ایزوتوپهای U^{236} و U^{238} به کار می‌رود. اورانیوم طبیعی را به هگزا فلوراید UF_6 که یک گاز است، تبدیل می‌کنیم، و مخلوط ایزوتوپها را با استفاده از پدیده پخش از یک مانع متخلخل به جریان وا می‌داریم. این پدیده، پیچیده‌تر از مورد ساده‌ای است که در بالا شرح داده شد زیرا دیگر مسیر آزاد در مقایسه با ابعاد روزنه‌های موئین کوچک نیست، و برخورد با دیواره‌ها به صورت یک عامل مهم در می‌آید. با این همه، از نظر کیفی مشاهده می‌کنیم که به علت اندک تفاوت جرم U^{235} با U^{238} ، تندی میانگین \bar{v} ی مولکولهای هگزا فلوراید شامل U^{235} ، قدری بیش از سایر مولکولهاست. ضریب پخش نیز اندکی بزرگتر است، به طوری که این مؤلفه در گازی که از روزنه‌ها نفوذ کرده است اندکی غنی‌تر است.

عمل راکتور هسته‌ای نیز به پدیده پخش وابسته است. نوترونهای داخل یک راکتور مانند گازی عمل می‌کنند که پیوسته توسط فرایندهای شکافت در سرتاسر راکتور تولید و در راکتور پخش می‌شود و نهایتاً از سطح آن فرار می‌کند. برای اینکه راکتور بتواند با موفقیت کار کند، شرایط باید طوری باشد که آهنگ تولید نوترونها حداقل مساوی با اتلاف آنها توسط پخش، به اضافه اتلافهای ناشی از برخوردهای جذبی باشد.

۱۰ - ۷ خلاصه فصل

سه نتیجه‌ای را که در بخش‌های پیش به دست آوردیم با هم مقایسه می‌کنیم. معادلات

(۲۰-۱۰)، (۲۴-۱۰)، و (۲۸-۱۰) را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم

$$G = \left(\frac{1}{3} n \bar{v} l\right) \frac{d(mu)}{dy}$$

$$H = -\left(\frac{1}{3} n \bar{v} l\right) \frac{d(c_v^* T)}{dy}$$

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{3} n \bar{v} l\right) \frac{d(n^*/n)}{dy}$$

معادله آخر را با ضرب کردن صورت و مخرج معادله (۲۶-۱۰) در n به دست آوردیم. حاصل ضرب (mu) در معادله اول، جریان تکانه یک مولکول گاز است، حاصل ضرب $(c_v^* T)$ در معادله دوم، انرژی جنبشی یک مولکول است، و نسبت (n^*/n) در سومین معادله، معرف تراکم مولکولهای نشاندار می‌باشد.

عبارتهای متناظر برای ضرایب چسبندگی، رسانایی گرمایی، و خود پخشی عبارتند از

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} l = \frac{1}{3} \frac{\bar{v} m}{\sigma}$$

$$\lambda = \frac{1}{3} n c_v^* \bar{v} l = \frac{1}{3} \frac{\bar{v} c_v^*}{\sigma}$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l = \frac{1}{3} \frac{\bar{v}}{n \sigma}$$

مسائل

۱۰-۱ فرضهای نظریه جنبشی که در بخش (۹-۲) عنوان شدند، در تکوین معادلات حالت وان دروالز و هیرن، چه تغییری کردند؟

۱۰-۲ دمای بحرانی CO_2 مساوی $31/1^\circ\text{C}$ و فشار بحرانی آن 73 atm است. فرض کنید که CO_2 از معادله وان در والز پیروی می کند. (الف) نشان دهید که چگالی بحرانی CO_2 مساوی 0.34 g cm^{-3} است. (ب) نشان دهید که قطر مولکول CO_2 مساوی 10^{-10} m است.

۱۰-۳ با به کار بردن داده های مساله پیش، (الف) مقطع برخورد میکروسکوپیکی را برای یک مولکول CO_2 پیدا کنید. (ب) اگر یک کیلو مول CO_2 حجم 10 m^3 را اشغال کند، مسیر آزاد میانگین مولکولهای CO_2 را پیدا کنید. (ج) اگر تندی میانگین مولکولهای CO_2 مساوی 500 m s^{-1} باشد، تعداد متوسط برخوردهای هر مولکول در یک ثانیه را حساب کنید.

۱۰-۴ در دمای ثابت، وابستگی مسیر آزاد میانگین و فرکانس برخورد به فشار را، پیدا کنید. ۱۰-۵ باریکه ای از مولکولهای با شعاع 10^{-10} m ، به گازی متشکل از مولکولهای با شعاع 10^{-10} m اصابت می کند. تعداد 10^{24} مولکول گاز بر m^3 وجود دارد. تعیین کنید (الف) شعاع طرد را، (ب) مقطع برخورد میکروسکوپیکی را، (ج) مقطع برخورد ماکروسکوپیکی را (د) کسری از باریکه را که پس از طی واحد طول در گاز پراکنده می شود، (ه) کسری از مولکولهای باقیمانده در باریکه را، پس از اینکه باریکه 10^{-6} m در گاز پیش می رود، (و) مسافتی را که باریکه طی می کند تا نصف مولکولهای آن پراکنده شود، (ز) مسیر آزاد میانگین باریکه در گاز را.

۱۰-۶ یک گروه از مولکولهای اکسیژن مسیره ای آزادشان را در یک لحظه آغاز می کنند. فشار به گونه ای است که مسیر آزاد میانگین 3 cm است. پس از چه مدتی هنوز نصف گروه نا پراکنده باقی می ماند؟ فرض کنید تندی تمام ذرات مساوی تندی 300 m s^{-1} و دما مساوی 300 K باشد.

۱۰-۷ میخهای بازی بولینگ با قطر موثر 10 سانتیمتر را به طور کاتوره ای با چگالی متوسط 10 میخ بر متر مربع در محل مخصوص خود قرار داده ایم. تعداد زیادی توپ بولینگ با قطر 10 سانتیمتر را به سوی میخها پرتاب می کنیم، (الف) نسبت مسیر آزاد میانگین توپ بولینگ به فاصله متوسط بین میخها چیست؟ (ب) چه کسری از توپهای بولینگ بدون اصابت به میخها، حداقل 3 متر طی مسیر خواهد کرد؟

۱۰-۸ مسیر آزاد میانگین یک گاز 5 cm است. تعداد 10000 مسیر آزاد را در نظر بگیرید. چه تعدادی بیش از 5 cm ، (ب) 10 cm ، (ج) 20 cm است؟ (د) چه تعدادی بیش

- از 3 cm ولی کمتر از 5 cm است؟ (ه) چه تعدادی بین $4/5$ و $5/5 \text{ cm}$ است؟ (و) چه تعدادی بین $4/9$ و $5/1 \text{ cm}$ است؟ (ز) چه تعدادی دقیقاً مساوی 5 cm است؟
- ۱۰-۹ یک تاس را دفعات زیادی پرتاب می‌کنیم (الف) تعداد متوسط پرتابها بین ظاهر شدن‌های ۶ چقدر است؟ در هر مرحله از فرایند، تعداد متوسط پرتابها (ب) پیش از آمدن ۶ بعدی، (ج) بعد از آمدن آخرین ۶، چیست؟ (د) چگونه به سوال مطرح شده در بخش ۱۰-۳، یعنی چرا مسیر آزاد میانگین مساوی l است و نه $2l$ ، پاسخ می‌دهید؟
- ۱۰-۱۰ مسیر آزاد میانگین یک اتم هلیوم در گاز هلیوم، تحت شرایط متعارفی، مساوی 10^{-8} m 20×10 است. شعاع اتم هلیوم چقدر است؟
- ۱۰-۱۱ یک باریکه الکترون از یک تفنگ الکترونی به داخل گازی با فشار P شلیک می‌شود و تعداد الکترونها باقی‌مانده در فاصله x از تفنگ را پس از اصابت دادن آنها به یک صفحه جمع‌کننده و اندازه‌گیری شدت جریانی که به صفحه می‌رسد، تعیین می‌کنیم. جریان الکترونی خارج شده از تفنگ $100 \mu\text{A}$ ، و جریان جمع‌کننده هنگامی که $x = 100 \text{ cm}$ و $P = 100 \text{ N m}^{-2}$ (حدود ۱ Torr) است، مساوی $37 \mu\text{A}$ است. (الف) مسیر آزاد میانگین الکترون چیست؟ (ب) اگر فشار را به 50 N m^{-2} کاهش می‌دادیم جریان ورودی جمع‌کننده چه می‌بود؟
- ۱۰-۱۲ یک مولکول اکسیژن که یک بار یونیزه شده است مسیر آزادی را در راستای عمود بر یک میدان الکتریکی به شدت 10^4 V m^{-1} آغاز می‌کند. فشار یک اتمسفر و دما 300 K است. (الف) مسافتی را که در راستای میدان در مدت زمان لازم برای طی یک مسیر آزاد میانگین پیموده می‌شود محاسبه کنید. (ب) نسبت مسیر آزاد میانگین به این مسافت چیست؟ (ج) تبدیلی متوسط در راستای میدان چیست؟ (د) نسبت تبدیلی r به این سرعت چیست؟ (ه) نسبت انرژی اغتشاش گرمایی به انرژی کسب شده از میدان در یک مسیر آزاد میانگین چیست؟
- ۱۰-۱۳ مقاومت یک سیم مسی به طول 2 متر و قطر 0.1 cm مساوی 3Ω است. چگالی مس $8.9 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ و وزن اتمی آن 64 است (الف) زمان آزاد میانگین τ بین برخوردهای الکترونها با یونهای مس را تعیین کنید. (ب) مسیر آزاد میانگین الکترونها را با فرض اینکه \bar{v} برای یک الکترون با $(8kT/\pi m)^{1/2}$ داده می‌شود تعیین کنید. با فرض مکعبی بودن مس، این فاصله مساوی چند فاصله اتمی است؟ (ج) نسبت قطریون مس به فاصله اتمی را تعیین کنید. (قسمتهای (ب) و (ج) جوابهای صحیح نمی‌دهند زیرا تبدیلی الکترون تقریباً 10^3 بار بزرگتر از $(8kT/\pi m)^{1/2}$ است، بخش ۱۳-۶) (د) زمان متوسطی را که طول می‌کشد تا یک الکترون طول سیم را وقتی جریان 0.333 A از آن می‌گذرد پیماید، تعیین کنید.
- ۱۰-۱۴ ماهواره‌های مصنوعی در ناحیه‌ای حرکت می‌کنند که در آن مسیر آزاد میانگین ذرات

موجود در جو خیلی بزرگتر از اندازه ماهواره است. نشان دهید که نیروی وارد بر واحد سطح ماهواره از سوی این گاز رقیق مساوی $4nm^2/3$ است، که در آن n چگالی عددی ذرات موجود در جو، m جرم آنها، و v تندی ماهواره است.

(راهنمایی: چون تندی ماهواره خیلی بیش از تندی صوت است، فرض کنید که ماهواره در میان ابر ساکنی از ذرات حرکت می‌کند)

۱۰ - ۱۵ ضریب اصطکاک قرصی را که با سرعت 1 ms^{-1} بر روی یک میز هوا می‌لغزد، حساب کنید. قطر قرص 0.1 m و جرم آن 0.3 kg است. فرض کنید که قرص به اندازه 10^{-4} m در بالای میز می‌لغزد. قطر یک مولکول از تقریباً 10^{-10} m است.

۱۰ - ۱۶ چسبندگی دی‌اکسید کربن درگستره‌ای از دما در جدول زیر داده شده است. (الف) نسبت η/\sqrt{T} را در هر دما حساب کنید، و (ب) قطر مولکول CO_2 را تعیین کنید (ج) این قطر را با قطر A و Ne از شکل (۸-۱۰) مقایسه کنید.

$t/^\circ\text{C}$	-21	0	100	182	302
$\eta(10^6 \text{ N s m}^{-2})$	12.9	14.0	18.6	22.2	26.8

۱۰ - ۱۷ (الف) یک عبارت برای وابستگی رسانایی گرمایی یک گاز کامل به دما به دست آورید. (ب) رسانایی گرمایی هلیوم (که گاز کامل تلقی می‌شود) را در 300 K محاسبه کنید.

۱۰ - ۱۸ (الف) از داده‌های جدول (۲-۱۰)، ضریب خود پخشی هلیوم را در شرایط متعارفی به دو طریق تعیین کنید. (ب) ضریب خود پخشی چگونه در دمای ثابت به فشار، در فشار ثابت به دما، و به جرم ذره پخشیده، بستگی دارد؟

۱۰ - ۱۹ لوله‌ای به طول 2 m و به سطح مقطع 10^{-4} m^2 محتوی CO_2 در فشار جو و دمای 300 K است. اتمهای کربن در نیمی از مولکولهای CO_2 ، ایزوتوپ پرتوزای C^{14} است. در زمان $t = 0$ ، تمام مولکولهای موجود در انتهای چپ لوله شامل کربن پرتوزاست و تعداد این نوع مولکولها بر واحد حجم به طور یکنواخت تا انتهای دیگر لوله به صفر کاهش می‌یابد. (الف) گرادینان تراکم اولیه مولکولهای پرتوزا چیست؟ (ب) در آغاز، چند مولکول پرتوزا در هر ثانیه از سطح مقطعی واقع در وسط لوله از چپ به راست می‌رود؟ (ج) چند مولکول از راست به چپ می‌رود؟ (د) آهنگ خالص اولیه پخش مولکولهای پرتوزا از سطح مقطع، بر حسب مولکول بر ثانیه و میکروگرم چیست؟

۱۰ - ۲۰ با فرض اینکه در شرایط متعارفی، چگالی هوا 1.29 kg m^{-3} ، $\bar{v} = 460 \text{ ms}^{-1}$ ، و $l = 6.4 \times 10^{-8} \text{ m}$ باشد، تعیین کنید (الف) ضریب چسبندگی (ب) ضریب پخش و (ج)

رسانایی گرمایی را . فرض کنید هوا ، یک گاز کامل دواتمی است .
۱۰- ۲۱ یک‌گرادیان فشاریکنواخت‌کوچک در گاز کاملی با دمای ثابت وجود دارد ، به‌طوریکه
یک جریان جرم در راستای گرادیان ایجاد می‌شود . با به‌کاربردن روش مسیر آزاد میانگین .
نشان دهید که سرعت جریان جرم در راستای گرادیان فشار ، بر واحد سطح و بر واحد گرادیان
فشار عبارتست از $m\bar{v}/3kT$.



ترمودینامیک آماری

- ۱-۱۱ مقدمه
- ۲-۱۱ حالت‌های انرژی و ترازهای انرژی
- ۳-۱۱ حالت‌های میکروسکوپیکی و حالت‌های میکروسکوپیکی
- ۴-۱۱ احتمال ترمودینامیکی
- ۵-۱۱ آمار بوز - اینشتین
- ۶-۱۱ آمار فرمی - دیراک
- ۷-۱۱ آمار ماکسول - بولتزمن
- ۸-۱۱ تعبیر آماری آنتروپی
- ۹-۱۱ تابع توزیع بوز - اینشتین
- ۱۰-۱۱ تابع توزیع فرمی - دیراک
- ۱۱-۱۱ تابع توزیع کلاسیک
- ۱۲-۱۱ مقایسهٔ توابع توزیع ذرات تمیزناپذیر
- ۱۳-۱۱ تابع توزیع ماکسول - بولتزمن
- ۱۴-۱۱ تابع افراز
- ۱۵-۱۱ ویژگی‌های ترمودینامیکی یک سیستم

۱۱ - ۱ مقدمه

روشهای ترمودینامیک آماری برای نخستین بار در نیمه دوم قرن گذشته، بیشتر توسط بولتزمن در آلمان و گیپس در ایالات متحده تدوین یافت. با ابداع نظریه کوانتومی در سالهای نخستین قرن حاضر، بوز* و اینشتین†، و فرمی‡ و دیراک§ بعضی اصلاحات را در ایده‌های اولیه بولتزمن به عمل آوردند و موفق شدند که برخی از نارساییهای آمار بولتزمن را از بین ببرند. روش آماری، رابطه نزدیکی با ترمودینامیک و نظریه جنبشی دارد. برای سیستمهایی از ذرات که در آنها بتوان انرژی ذرات را تعیین کرد، با روشهای آماری می‌توان معادله حالت یک جسم و معادله انرژی آنرا به دست آورد. ترمودینامیک آماری، یک تعبیر اضافی از مفهوم آنتروپی به دست می‌دهد.

ترمودینامیک آماری (که مکانیک آماری نیز خوانده می‌شود)، برخلاف نظریه جنبشی به جزئیاتی نظیر برخورد مولکولها با یکدیگر یا با یک سطح نمی‌پردازد، بلکه در عوض، از این واقعیت استفاده می‌کند که تعداد مولکولها بسیار زیاد است و ویژگیهای میانگین تعداد زیادی مولکول را می‌توان حتی در غیاب هرگونه اطلاعی در باره مولکولها، محاسبه کرد. به این ترتیب، یک آمارگر می‌تواند مثلاً، بدون در نظر گرفتن وضع سلامتی تک تک افراد، با دقت زیاد میانگین طول عمر کسانی که در یک سال خاص در یک کشور به دنیا آمده‌اند، را برای یک شرکت بیمه پیش‌بینی کند.

روشهای آماری را نه تنها در مورد مولکولها، بلکه در مورد فوتونها، امواج کشسان در یک جسم جامد، و موارد انتزاعی‌تری مثل توابع موج مکانیک کوانتومی، نیز می‌توان به کاربرد. برای اشاره به هر یک از این موارد، کلمه "ذره" را به کار خواهیم برد.

۱۱-۲ حالت‌های انرژی و ترازهای انرژی

اصول مکانیک کلاسیک، یا مکانیک نیوتونی، رفتار ماده را به صورت کپه، یا رفتار ماکروسکوپیکی سیستمها را، به درستی تشریح می‌کند. در مقیاس مولکولی یا میکروسکوپیکی، مکانیک کلاسیک

* Satyendranath Bose ، فیزیکدان هندی ، (۱۸۹۴/۱۲۷۳ - ۱۹۷۴/۱۳۵۳)

† Albert Einstein ، فیزیکدان آلمانی (۱۸۷۹/۱۲۵۸ - ۱۹۵۵/۱۳۳۴)

‡ Enrico Fermi ، فیزیکدان ایتالیایی (۱۹۰۱/۱۲۸۵ - ۱۹۵۴/۱۳۳۳)

§ Paul A. M. Dirac ، فیزیکدان انگلیسی (۱۹۰۲/۱۲۸۱ - ۱۹۸۴/۱۳۶۳)

را نمی‌توان به‌کاربرد و باید آن را با مکانیک کوانتومی جایگزین کرد. اصول مکانیک کوانتومی به این نتیجه می‌رسد که انرژی یک ذره، که تحت تاثیر میدانهای نیروی پایستار نظیر میدان گرانشی، الکتریکی، یا مغناطیسی نیست، نمی‌تواند هر مقدار دلخواهی را بپذیرد، یا نمی‌تواند به‌طور پیوسته تغییر کند. بلکه، ذره می‌تواند فقط در تعدادی حالت با انرژیهای مشخص باشد. اصطلاحاً گفته می‌شود که انرژی کوانتیده است.

در این کتاب فرض بر این است که خواننده زمینه‌ای از مکانیک کوانتومی ندارد. ما سعی می‌کنیم که بعضی از پیش‌بینی‌های کوانتومی را توجیه کنیم، بقیه را فقط عنوان خواهیم کرد و خواننده ناچار است یا آنها را تعبداً بپذیرد یا به‌کتابهایی که اختصاص به این موضوع دارند مراجعه کند. در هر صورت، تا آنجا که روشهای آماری مورد نظر هستند، کافی است که بدانیم حالت‌های کوانتیده انرژی وجود دارند.

در مکانیک کوانتومی، که به مکانیک موجی نیز معروف است، روش عمومی برخورد با یک مسأله این است که معادله‌ای را که معروف به معادله شرودینگر* است بنویسیم و آن را اگر بتوانیم حل کنیم. در بسیاری از مسائل، این معادله درست مانسته معادله موجی است که انتشار امواج عرضی را در یک نخ در حال کشش، که در هر دو سر ثابت است، تشریح می‌کند. همان‌گونه که می‌دانیم، نخ می‌تواند با حالتی یا برجا در هر کدام از تعدادی از امواج ساکن، که سه‌تای آنها در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است، ارتعاش کند. یعنی، ممکن است یک گره در هر سر و یک شکم در مرکز وجود داشته باشد، یا ممکن است که یک گره در مرکز و دو گره در دوسر وجود داشته باشد، و شکمها در میان گره‌ها باشند، و الخ. نتیجه مهم اینکه، همیشه تعداد صحیحی شکم در مدهای یا برجای ارتعاش وجود دارد، یک شکم در نمودار اول، دو شکم در نمودار بعدی، و الخ. فاصله بین گره‌ها (یا شکمها) نصف طول موج است، لذا اگر L طول نخ باشد، طول موجهای λ_j ی امواج ساکن ممکن، عبارتند از

$$\lambda_1 = 2L, \quad \lambda_2 = \frac{1}{2} 2L, \quad \lambda_3 = \frac{1}{3} 2L, \quad \text{etc.}$$

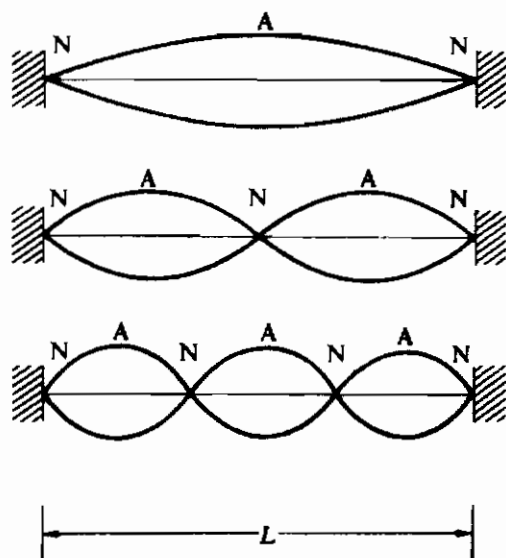
یا به‌طور کلی

$$\lambda_j = \frac{1}{n_j} 2L,$$

که در آن n_j یک عدد صحیح مساوی با تعداد شکمهاست و می‌تواند یکی از مقادیر زیر را داشته باشد،

$$n_j = 1, 2, 3, \dots$$

* Erwin Schrödinger، فیزیکدان اطریشی (۱۸۸۷/۱۲۶۶ – ۱۹۶۱/۱۳۴۰)



شکل ۱۱-۱ سه موج ساکن ممکن در یک سیم در حال کشش، که دو سر آن ثابت است.

موج ساکن معادل است با دو موج متحرکی که در راستاهای مخالف در حال انتشارند و پس از رسیدن به دوسرین، بازتاب پیدا می‌کنند. این، مانسته حرکت ذره‌ای است که در امتداد یک خط راست آزادانه پس و پیش می‌رود و در دو نقطه با فاصله L از هم برخورد های کشسان انجام می‌دهد. بنا بر مکانیک کوانتومی، یک موج شرودینگر ساکن، در واقع کاملاً معادل چنین ذره‌ای است، و طول موج λ ی موج ساکن طبق رابطه زیر به تکانه p ی ذره وابسته است:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-11)$$

که در آن h یک ثابت جهانی موسوم به ثابت پلانک است. در دستگاه MKS

$$h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

بنابراین، تکانه ذره مجاز است که فقط یکی از مقادیر مجموعه

$$p_j = n_j \frac{h}{2L} \quad (2-11)$$

را بپذیرد.

اگر یک ذره آزاد باشد که در هر راستایی در داخل یک جعبه مکعبی شکل با یالهای

مساوی l و موازی محورهای x ، y ، z یک دستگاه مختصات متعامد حرکت کند، مؤلفه‌های x ، y و z تکانه آن می‌توانند فقط مقادیر زیر را داشته باشند

$$p_x = n_x \frac{h}{2L}, \quad p_y = n_y \frac{h}{2L}, \quad p_z = n_z \frac{h}{2L}$$

که در آن n_x ، n_y ، n_z اعداد صحیحی موسوم به اعداد کوانتومی هستند و هر یک از آنها می‌تواند یکی از مقادیر ۱، ۲، ۳، و غیره را داشته باشد. بنابراین، هر مجموعه از اعداد کوانتومی، متناظر با یک راستایی از تکانه است. پس اگر p_j تکانه مربوط به مجموعه اعداد کوانتومی n_x ، n_y ، n_z باشد، داریم

$$p_j^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{4L^2}$$

یا، اگر $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = n_j^2$ خواهیم داشت

$$p_j^2 = n_j^2 \frac{h^2}{4L^2}$$

انرژی جنبشی ϵ ی یک ذره به جرم m ، تندی v ، و تکانه $p = mv$ عبارت است،

$$\epsilon = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

بنابراین، انرژی ϵ_j ی متناظر با تکانه p_j عبارت است از

$$\epsilon_j = \frac{p_j^2}{2m} = n_j^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (۱۱-۳)$$

اصطلاحاً گفته می‌شود که مقادیر n_x ، n_y ، n_z حالت یک ذره را تعریف می‌کنند، و انرژیهای متناظر با مقادیر مختلف و ممکن n_j^2 ، ترازهای انرژی ممکن هستند. ترازهای انرژی فقط به مقادیر n_j^2 بستگی دارند و نه به تک تک مقادیر n_x ، n_y ، n_z . به عبارت دیگر انرژی فقط به قدر مطلق تکانه p_j بستگی دارد و نه به راستای آن، درست نظیر مکانیک کلاسیک. به طور کلی، تعدادی از حالت‌های مختلف (مربوط به راستاهای مختلف تکانه) انرژی یکسانی خواهند داشت. در این صورت اصطلاحاً گفته می‌شود که تراز انرژی تبهگن است و

مانند ϵ_j را برای اشاره به تبهگنی تراز j ، یعنی، تعداد حالت‌هایی که انرژی یکسان ϵ_j را دارند، به کار خواهیم برد. حجم یک جعبه مکعبی شکل با یال L مساوی است با L^3 ، بنابراین $L^2 = V^{2/3}$ و معادله (۳-۱۱) را می‌توان برای یک ذره آزاد داخل یک جعبه مکعبی شکل، به صورت زیر نوشت

$$\epsilon_j = n_j^2 \frac{h^2}{8m} V^{-2/3} \quad (4-11)$$

همین نتیجه برای یک ظرف با شکل نامشخص که ابعاد آن نسبت به طول موج امواج شرویدینگر بزرگ است نیز به کار می‌رود. بنابراین، انرژی تراز j ام، به عدد کوانتومی n_j و به حجم V بستگی دارد. اگر حجم کاهش داده شود، مقدار یک ϵ_j ی مفروض، افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، حجمی معادل یک لیتر از گاز هلیوم را در نظر بگیرید. هنگامی که مقادیر h ، m ، و V را در معادله (۴-۱۱) بگذاریم، خواهیم داشت

$$\frac{h^2}{8m} V^{-2/3} \approx 8 \times 10^{-40} \text{ J} \approx 5 \times 10^{-21} \text{ eV}$$

قبلاً نشان دادیم که در دمای اطاق، انرژی جنبشی متوسط یک مولکول گاز تقریباً معادل $\frac{1}{2} \text{ eV}$ یا $2.5 \times 10^{-2} \text{ eV}$ است. لذا، برای مولکولی با این انرژی داریم

$$n_j^2 \approx \frac{2.5 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-21}} \approx 5 \times 10^{18}$$

$$n_j \approx 2.2 \times 10^9$$

بنابراین، برای اکثریت بزرگی از مولکولهای یک گاز در دماهای معمولی، اعداد کوانتومی n_j در حقیقت خیلی بزرگ هستند. پایینترین تراز انرژی ($j=1$)، تراز است با $n_x = n_y = n_z = 1$ ، لذا، $n_1^2 = 3$ و

$$\epsilon_1 = \frac{3h^2}{8m} V^{-2/3}$$

فقط یک حالت (یک مجموعه از اعداد کوانتومی n_x ، n_y ، n_z) وجود دارد که دارای این انرژی است. بنابراین، پایینترین تراز انرژی ناتبهگن، و $g_1 = 1$ است. مؤلفه‌های x ، y و z تکانه p_1 ، همه با هم برابرند، و هر یک مساوی $h/2L$ است.

در تراز بعدی ($j = 2$) ما ممکن است هر یک از حالت‌های زیر را داشته باشیم

n_x	n_y	n_z
2	1	1
1	2	1
1	1	2

بنابراین، مثلاً در اولین حالت از این حالتها، مولفه‌های تکانه عبارتند از

$$p_{2x} = 2 \frac{h}{2L}, \quad p_{2y} = \frac{h}{2L}, \quad p_{2z} = \frac{h}{2L}$$

در هر حالت $n_2^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 6$ و در این تراز،

$$\epsilon_2 = \frac{6h^2}{8m} V^{-2/3}$$

چون سه حالت مختلف دارای انرژی یکسانی هستند، تبهگنی $g_2 = 3$ است.

بحث اخیر در مورد ترازهای انرژی و تبهگنی‌های یک ذره آزاد درون جعبه، فقط مثالی از کوانتش انرژی است. محدودیت‌های دیگری را نیز که منجر به کوانتش انرژی می‌شوند بعداً مورد بحث قرار خواهیم داد.

شکل ۱۱-۲ به طور طرحوار مفاهیم حالت‌های انرژی، و تبهگنی‌های یک تراز را نمایش می‌دهد. ترازهای انرژی را می‌توان به صورت مجموعه‌ای از قفسه‌های واقع در ارتفاع‌های مختلف تصور کرد، در حالی که حالت‌های انرژی، مربوط به مجموعه‌ای از جعبه‌ها در هر قفسه هستند. تبهگنی g_j ی تراز j عبارت است از تعداد جعبه‌ها در قفسه متناظر. اگر تعدادی مهره در میان چند جعبه توزیع کنیم، تعداد مهره‌های هر جعبه عبارت از تعداد مهره‌ها در یک حالت خاص است. مهره‌هایی که درون جعبه‌های موجود در هر قفسه هستند، در حالت‌های مختلف به سر می‌برند، ولی همه دارای انرژی یکسانی هستند. تعداد کل مهره‌های درون جعبه‌های موجود در هر تراز j ، عدد اشغال N_j ی آن تراز خوانده می‌شود.

بدیهی است که حاصل جمع اعداد اشغال N_j بر روی تمام ترازها، مساوی است با

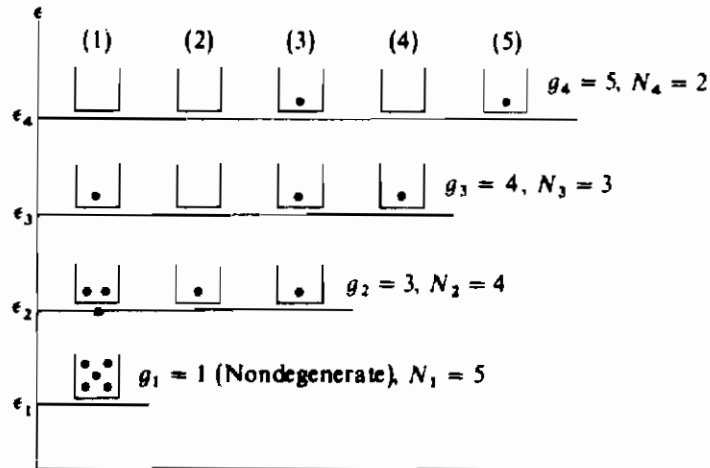
تعداد کل ذرات:

$$\sum_j N_j = N \quad (11-5)$$

همچنین، چون ذرات موجود در حالت‌های مختلف هر تراز j ، همه دارای انرژی

یکسانی هستند، انرژی کل ذرات موجود در تراز j مساوی است با $\epsilon_j N_j$ ، و انرژی کل سیستم عبارت است از

$$\sum_j \epsilon_j N_j = E \quad (11-6)$$



شکل ۱۱-۲ یک نمایش طرحوار از مجموعه‌های از ترازهای انرژی، ϵ_j ، تبهگنی‌های g_j و اعداد اشغال N_j ی آنها.

اگر سیستم در یک میدان نیروی پایستار خارجی مثل نیروی گرانشی، الکتریکی، یا مغناطیسی باشد، بخشی از انرژی کل E عبارت از انرژی پتانسیل E_{pot} خواهد بود. اگر انرژی پتانسیل صفر باشد، در آن صورت انرژی کل E عبارت از انرژی داخلی U است و

$$\sum_j \epsilon_j N_j = U \quad (11-7)$$

۱۱-۳ حالت‌های ماکروسکوپیکی و حالت‌های میکروسکوپیکی

تعداد N "موجود" یکسانرا یک مجمع می‌خوانیم. این موجودات ممکن است ذرات مجرد، یا خود مجموعه‌های یکسانی از ذرات باشند، که در این صورت مجمعی از مجمعا، یا یک مجتمع خواهیم داشت. اکثراً فقط مجموعه‌های ذرات مجرد را در نظر می‌گیریم، و آنها را یک مجمع یا، ساده‌تر، یک سیستم می‌نامیم.

اگر توزیع ذرات سیستم در بین حالت‌های انرژی آن معلوم باشد، ویژگی‌های ماکروسکوپیکی سیستم را می‌توانیم تعیین کنیم. بنابراین، یک مسأله اساسی در مکانیک آماری، تعیین توزیع‌های ممکن ذرات در بین ترازا و حالت‌های انرژی است. توصیف یک مجمع متشکل از ذرات مجرد بستگی به این دارد که آیا ذرات تمیزپذیرند

یا تمیزناپذیر. فرض کنید که مجمع یک نمونه گاز باشد، و مولکول‌های مجرد همان ذرات مورد نظر باشند. چون هیچ راهی وجود ندارد که توسط آن بتوان مولکول‌ها را برچسب زد، مولکول‌ها ذراتی تمیزناپذیرند. از سوی دیگر، اگر مجمع یک بلور باشد، مولکول‌ها را می‌توان طبق مواضع شبکه‌ای‌شان در بلور، برچسب زد، لذا می‌توان آنها را تمیزپذیر تلقی کرد.

تعداد ذرات N_j در هر تراز انرژی ϵ_j ، خواه ذرات تمیزپذیر باشند یا نباشند، یک حالت ماکروسکوپیکی مجمع را تعریف می‌کند. مثلاً "حالت ماکروسکوپیکی مجمع شکل ۱۱-۲ توسط مجموعه اعداد اشغال $N_1=5, N_2=4, N_3=3, N_4=2$ مشخص می‌شود.

اگر ذرات تمیزناپذیر باشند، تعداد کل ذرات در هر حالت انرژی، یک حالت میکروسکوپیکی مجمع را تعریف می‌کند. بنابراین، اگر حالت‌های انرژی در هر تراز شکل ۱۱-۲ را به صورت (۱)، (۲)، (۳)، و غیره، تا تعداد حالت‌های g_j موجود در تراز، نمره‌گذاری کنیم، و اگر ذرات تمیزناپذیر باشند، حالت میکروسکوپیکی مجمع به این صورت مشخص می‌شود که بگوئیم در تراز ۴ یک ذره در هر یک از حالت‌های (۳) و (۵) وجود دارد، و هیچ ذره‌ای در حالت‌های (۱)، (۲) و (۴) وجود ندارد، در تراز ۳ یک ذره در حالت‌های (۱)، (۳) و (۴) وجود دارد، و هیچ ذره‌ای در حالت (۲) وجود ندارد، در تراز ۲ دو ذره در حالت (۱) و یک ذره در هر یک از حالت‌های (۲) و (۳) وجود دارد، و در تراز ۱ پنج ذره در تنها حالت این تراز وجود دارد.

اگر یک یا هر دو ذره موجود در تراز ۴ در حالت‌هایی غیر از (۳) و (۵) می‌بودند، حالت میکروسکوپیکی متفاوت می‌بود، ولی حالت ماکروسکوپیکی تغییری نمی‌کرد چرا که باز هم $N_4=2$ می‌بود. بدیهی است که حالت‌های میکروسکوپیکی مختلف بسیاری به یک حالت ماکروسکوپیکی مربوط خواهد بود.

اگر ذرات تمیزپذیر باشند، بیان حالت انرژی هر ذره، یک حالت میکروسکوپیکی را تعریف می‌کند. یعنی، ما نه تنها باید بیان کنیم که چند ذره در هر حالت وجود دارد، بلکه باید مشخص کنیم که آن ذرات کدام ذرات هستند. بنابراین، فرض کنید که ذرات شکل ۱۱-۲ تمیزپذیر باشند و آنها را با حروف a, b, c و غیره مشخص کنیم، و در تراز ۴، ذره a در حالت (۳) و ذره b در حالت (۵) باشد، در تراز ۳، ذره c در حالت (۱) و ذرات d و e به ترتیب در حالت‌های (۳) و (۴) باشند، و الخ. اگر این کار را برای همه ترازها انجام دهیم حالت میکروسکوپیکی مجمع توصیف می‌شود. اما برخلاف مجمعی از ذرات تمیزناپذیر، که در آن حالت میکروسکوپیکی مستقل از این است که کدام ذرات حالت‌های (۳) و (۵) را در تراز ۴ اشغال می‌کنند اگر جای ذرات a و b را در این حالت‌ها با هم عوض کنیم، حالت میکروسکوپیکی متفاوت خواهد بود. همچنین، اگر، مثلاً جای ذرات c و d در تراز ۳ را با a و b در تراز ۴

عوض می‌کردیم، حالت میکروسکوپیکی متفاوت می‌بود. در هر یک از این جا به جاییها، وضعیت حالت‌های انرژی ذرات، و در نتیجه، حالت میکروسکوپیکی مجمع، متفاوت است، گرچه به علت یکی بودن اعداد اشغال ترازها، حالت میکروسکوپیکی تغییری نمی‌کند. اگر بیش از یک ذره در یک حالت انرژی مفروض وجود داشته باشد، جا به جایی ترتیب نوشتن حروف معرف ذرات، تغییر حالت میکروسکوپیکی ایجاد نمی‌کند. بنابراین، فرض کنید که دو ذره واقع در حالت (۱) تراز ۲ را با حروف p و q مشخص کرده باشیم. اگر این حروف را به صورت pq یا qp بنویسیم، حالت میکروسکوپیکی یکسان است. بدیهی است که برای یک مجموعه مفروض از اعداد اشغال، اگر ذرات تمیز پذیر باشند، تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی متفاوت خیلی بیش از هنگامی است که ذرات تمیز ناپذیر هستند.

حالت‌های ممکن میکروسکوپیکی و ماکروسکوپیکی یک مجمع ذرات شبیه به جدول سنین گروه‌هایی از افراد است. به عنوان مثال، تعداد کودکان هر کلاس یک مدرسه ابتدایی را که کلاس "۳۶۸ شاگرد دارد، در نظر بگیرید.

کلاس	۱	۲	۳	۴	۵
کودکستان	۱	۲	۳	۴	۵
شاگردان	۶۰	۷۰	۶۲	۶۱	۶۲

کلاسها متناظرند با ترازهای انرژی سیستم، و تعداد کودکان در هر کلاس، حالت میکروسکوپیکی سیستم را تعریف می‌کند. یک حالت ماکروسکوپیکی متفاوت، با همان تعداد کل شاگرد، عبارت خواهد بود از

کلاس	۱	۲	۳	۴	۵
کودکستان	۱	۲	۳	۴	۵
شاگردان	۵۲	۵۷	۶۰	۷۳	۶۲

تغییر در توزیع ممکن است چند پیامد ماکروسکوپیکی داشته باشد: احتیاج به تعداد متفاوتی معلم، وسائل متفاوت، تعداد متفاوتی کتاب درسی، و غیره. کلاسها را می‌توانستیم به چند رده تقسیم کنیم، یعنی در اولین حالت ماکروسکوپیکی فوق‌الذکر، ممکن است ۳ رده کلاس اول و ۲ رده کلاس دوم وجود داشته باشد. این رده‌ها متناظر با حالت‌های انرژی تبهگن هرتراز هستند. در تراز ۱، سه حالت تبهگن وجود دارد، و غیره.

اگر کودکان را به صورت ذرات تمیزناپذیر در نظر می‌گیریم (مثالی نامعقول) در آن صورت حالت میکروسکوپیکی سیستم عبارت می‌بود از

۲ (ب)	۲ (الف)	۱ (ج)	۱ (ب)	۱ (الف)	کودکستان کلاس
۳۲	۳۰	۲۳	۲۵	۲۲	۶۰ شاگردان

، و غیره

حالت میکروسکوپیکی متفاوتی از همان حالت ماکروسکوپیکی عبارت است از

۲ (ب)	۲ (الف)	۱ (ج)	۱ (ب)	۱ (الف)	کودکستان کلاس
۳۲	۳۰	۲۵	۲۵	۲۰	۶۰ شاگردان

، و غیره

گرچه تعداد شاگردان در هر رده تغییر کرده است ولی تعداد شاگردان در هر کلاس ثابت باقی مانده است. با این همه، توزیع

۲ (ب)	۲ (الف)	۱ (ج)	۱ (ب)	۱ (الف)	کودکستان کلاس
۳۰	۳۰	۲۳	۲۷	۲۲	۶۰ شاگردان

، و غیره

و غیره مربوط به یک حالت ماکروسکوپیکی متفاوت است، چرا که تعداد شاگردان در هر کلاس تغییر کرده است، هر چند که تعداد کل شاگردان در مدرسه ثابت مانده است.

هنگامی که کودکان را به صورت تمیزپذیر در نظر می‌گیریم، اگر رضا در ۱ (الف) و مریم در ۱ (ب) باشد، یا بالعکس، یا اگر هر دو در ۱ (ب) باشند، حالت میکروسکوپیکی متفاوت خواهد بود. با این همه، در آخرین مورد اگر اسم رضا پیش از اسم مریم در لیست کلاس ظاهر شود یا بعد از آن، حالت میکروسکوپیکی یکسان خواهد بود.

۱۱ - ۴ احتمال ترمودینامیکی

در بخش پیش، هیچ محدودیتی را بر راه‌های ممکن توزیع ذرات یک مجمع در بین حالت‌های انرژی اعمال نکردیم. با این همه، در یک سیستم بسته منزوی، انرژی E و تعداد کل ذرات N ، هر دو ثابتند. بنابراین، تنها حالت‌های میکروسکوپیکی ممکن برای این سیستم حالت‌هایی

است که این شرایط را برقرار سازد.

با گذشت زمان، برهم کنشهای ذرات یک سیستم بسته منزوی منجر به تغییراتی در تعداد ذرات اشغال کننده، حالت‌های انرژی می‌شود، و اگر ذرات تمییز پذیر باشند، این امر منجر به تغییراتی در حالت انرژی هر ذره می‌شود. این برهم کنشها می‌توانند به صورت برخوردهای مولکولهای یک گاز با هم یا با دیواره‌های ظرف، یا به صورت تبادل انرژی بین مولکولهای نوسان کننده، یک بلور باشند. هر تبادلی از این نوع منجر به تغییری در حالت میکروسکوپیکی مجمع می‌شود، اما هر حالت میکروسکوپیکی ممکن، باید شرایط N و E ثابت را برآورده سازد. "اصل موضوع" بنیادی ترمودینامیک آماری این است که تمام حالت‌های میکروسکوپیکی یک مجمع منزوی متساوی الاحتمال اند این اصل موضوع را می‌توان به دو روش مختلف تفسیر کرد. یک بازه زمانی به اندازه کافی طولانی t که در خلال آن هر حالت میکروسکوپیکی از یک سیستم بسته منزوی، به دفعات زیاد رخ می‌دهد در نظر بگیرید. فرض کنید که Δt کل زمانی است که در خلال آن سیستم در یکی از حالت‌های میکروسکوپیکی ممکن خود به سر می‌برد. به این ترتیب طبق این اصل موضوع، فاصله زمانی Δt برای تمام حالت‌های میکروسکوپیکی یکی است. روش دیگر اینکه، می‌توان تعداد بسیار زیاد N از المثنی‌های یک مجمع مفروض (یک مجتمع) را در نظر گرفت. فرض کنید در هر لحظه، ΔN تعداد المثنی‌هایی باشد که در یکی از حالت‌های میکروسکوپیکی ممکن به سر می‌برد. در آن صورت، طبق این اصل موضوع، عدد ΔN برای تمام حالت‌های میکروسکوپیکی یکی است. به نظر نمی‌رسد که این اصل موضوع را بتوان از اصل بنیادی تری به دست آورد، و البته نمی‌توان به وسیله آزمایش هم آنرا اثبات کرد. موجه بودن آن در درستی نتایجی است که از آن به دست می‌آید.

در مثال بخش پیش، اگر تمام حالت‌های میکروسکوپیکی متساوی الاحتمال می‌بودند و جمعیت مدرسه دقیقاً "به ۳۶۸ شاگرد محدود می‌بود، در طول سال‌های متمادی هر توزیعی از شاگردان در بین کلاسها به تعداد دفعات سایر توزیعات رخ می‌داد. یا عبارت دیگر، اگر شخصی در یک سال معین به تعداد زیادی مدرسه ابتدایی با جمعیت ۳۶۸ شاگرد نظرمی‌کرد، هر توزیعی از شاگردان در بین کلاسها به تعداد دفعات سایر توزیعات رخ می‌داد. یا به عبارت دیگر، اگر شخصی در یک سال معین به تعداد زیادی مدرسه ابتدایی با جمعیت ۳۶۸ شاگرد نظرمی‌کرد، هر توزیعی از شاگردان در میان کلاسها با فرکانس یکسانی رخ می‌داد. در هر مورد، مثالهای داده شده در بخش پیش به تعداد دفعات یکسانی رخ می‌داد.

تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی متساوی الاحتمالی را که مربوط به یک حالت ماکروسکوپیکی مفروض k هستند، احتمال ترمودینامیکی Ω_k یا Ω آن حالت ماکروسکوپیکی می‌خوانند (نماد

\mathcal{W} از کلمه آلمانی *Wahrscheinlichkeit* برای احتمال، مشتق شده است. اغلب نمادهای دیگری به کار برده می شود، و این احتمال را وزن آماری نیز می نامند. برای بیشتر حالت‌های ماکروسکوپیکی مجمعی از تعداد زیادی ذره، احتمال ترمودینامیکی عدد بسیار بزرگی است. تعداد کل Ω ی حالت‌های میکروسکوپیکی ممکن یک جمع، یا احتمال ترمودینامیکی جمع، مساوی است با مجموع احتمال‌های ترمودینامیکی تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی آن جمع:

$$\Omega = \sum_k \mathcal{W}_k$$

اصول مکانیک کوانتومی، عبارتهایی را برای راه‌های مختلف ممکن که ذرات می‌توانند در یک لحظه در بین حالت‌های انرژی یک جمع مجرد توزیع شوند، به دست می‌دهد. به عبارت دیگر، مکانیک کوانتومی حالت میکروسکوپیکی یک جمع مجرد را در هر لحظه، یا حالت میکروسکوپیکی هریک از المثنی‌های بسیار زیاد یک جمع را در یک لحظه، تعیین می‌کند. \mathcal{W}_k را برای سه مورد مختلف، در بخش‌های ۱۱-۵، ۱۱-۶، و ۱۱-۷ محاسبه خواهیم کرد.

ویژگی‌های قابل مشاهده، یک سیستم ماکروسکوپیکی بستگی به مقدار میانگین زمانی ویژگی‌های میکروسکوپیکی آن دارد. بنابراین، فشار یک گاز بستگی به مقدار میانگین زمانی آهنگ انتقال تکانه از یک سطح دارد. بنابراین موضوع بنیادی پیش گفته، ویژگی‌های قابل مشاهده، یک سیستم ماکروسکوپیکی نیز به مقدار میانگین ویژگی‌های میکروسکوپیکی تعداد بسیاری از المثنی‌های یک جمع، در یک لحظه بستگی دارد.

بنابراین، هدف اولیه، یک نظریه آماری این است که عبارتی را برای میانگین تعداد \bar{N}_j ذره در هریک از ترازهای مجاز انرژی j ی جمع به دست آورد. این عبارت، عدد اشغال میانگین تراز j خوانده می‌شود.

فرض کنید N_{jk} عدد اشغال تراز j در حالت ماکروسکوپیکی k باشد. مقدار میانگین گروهی عدد اشغال تراز j ، \bar{N}_j^g ، با ضرب N_{jk} در تعداد المثنی‌های موجود در حالت ماکروسکوپیکی k ، و جمع بر روی تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی و تقسیم بر تعداد کل المثنی‌های \mathcal{N} ، پیدا می‌شود. تعداد کل المثنی‌های یک جمع مفروض که در حالت ماکروسکوپیکی k هستند مساوی است با حاصل ضرب تعداد المثنی‌های $\Delta \mathcal{N}$ موجود در یک حالت میکروسکوپیکی، در تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی \mathcal{W}_k ی موجود در آن حالت ماکروسکوپیکی. بنابراین

$$\bar{N}_j^g = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \Delta \mathcal{N}$$

ولی،

$$\mathcal{N} = \sum_k \mathcal{W}_k \Delta \mathcal{N}$$

و چون Δt برای تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی یکی است، می‌توانیم آن را از صورت و مخرج حذف کنیم. پس میانگین گروهی عبارت است از

$$\bar{N}_j^0 = \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k}{\sum_k \mathcal{W}_k} = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \quad (8-11)$$

به طریق مشابه، می‌توان میانگین زمانی عدد اشغال تراز j ، \bar{N}_j^0 ، را محاسبه کرد. همان‌طور که در بالا شرح داده شد، این اصل موضوع که تمام حالت‌های میکروسکوپیکی متساوی‌الاحتمال هستند به این معناست که در یک مدت زمان به اندازه کافی طولانی t ، هر حالت میکروسکوپیکی برای یک مدت Δt ، که برای همه حالت‌ها یکی است، وجود دارد. بنابراین، کل زمانی که مجمع در حالت ماکروسکوپیکی به سر می‌برد عبارت است از حاصلضرب بازه زمانی Δt در تعداد \mathcal{W}_k ی حالت‌های میکروسکوپیکی موجود در حالت ماکروسکوپیکی k . جمع این حاصلضرب‌ها بر روی تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی مساوی است با زمان کل t :

$$t = \sum_k \mathcal{W}_k \Delta t$$

مقدار میانگین زمانی عدد اشغال تراز j ، \bar{N}_j^t ، از ضرب کردن عدد اشغال N_{jk} ی تراز j ی واقع در حالت ماکروسکوپیکی k ، در زمان Δt که مجمع در حالت ماکروسکوپیکی می‌گذراند، و جمع این حاصلضرب‌ها بر روی تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی و تقسیم بر زمان کل t ، پیدا می‌شود. بنابراین، میانگین زمانی عبارت است از

$$\bar{N}_j^t = \frac{1}{t} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \Delta t = \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \Delta t}{\sum_k \mathcal{W}_k \Delta t}$$

چون Δt برای تمام حالت‌های میکروسکوپیکی یکی است، می‌توانیم آنرا از صورت و مخرج حذف کنیم و بنویسیم

$$\bar{N}_j^t = \frac{\sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k}{\sum_k \mathcal{W}_k} = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{jk} \mathcal{W}_k \quad (9-11)$$

مقایسه معادلات (۸-۱۱) و (۹-۱۱) نشان می‌دهد که اگر تمام حالت‌های میکروسکوپیکی متساوی‌الاحتمال باشند، مقدار میانگین زمانی یک عدد اشغال مساوی میانگین گروهی آن است و ما می‌توانیم هر یک از آنها را با \bar{N}_j نشان دهیم. در سه بخش آینده، مقادیر اعداد اشغال میانگین را برای ترازهای انرژی موارد مختلف

محاسبه خواهیم کرد. عبارتهای کلی برای \bar{N}_r ، یعنی توابع توزیع برای این موارد، را در بخش‌های ۹-۱۱ تا ۱۱-۱۲ به دست خواهیم آورد.

۱۱ - ۵ آمار بوز - اینشتین

احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W} ی یک حالت ماکروسکوپیکی یک مجمع بستگی به آمار خاصی که مجمع از آن پیروی می‌کند دارد. ما ابتدا آمار ی را که توسط بوز و اینشتین تدوین یافت، و ما اختصاراً آن را آمار B-E خواهیم نامید، در نظر می‌گیریم. در آمار B-E، ذرات به صورت تمیزناپذیر در نظر گرفته می‌شوند، و هیچ محدودیتی در تعداد ذراتی که می‌توانند هر حالت انرژی را اشغال کنند وجود ندارد. با این همه، حالت‌های انرژی تمیزپذیرند. فرض کنید که ذرات را با حروف a, b, c ، و غیره، مشخص کنیم. (هرچند ذرات تمیزناپذیرند، ولی ما موقتاً حروفی را برای کمک به تشریح چگونگی محاسبه احتمال ترمودینامیکی به آنها نسبت می‌دهیم.) در آرایشی از ذرات موجود در تراز اختیاری j ممکن است ذرات a و b در حالت (۱) آن تراز، ذره c در حالت (۲)، هیچ ذره در حالت (۳)، ذرات d, e, f در حالت (۴)، والخ، باشند. این توزیع ذرات در بین حالتها را می‌توان توسط دنباله اعداد و حروف زیر نشان داد

$$[(1)ab] [(2)c] [(3)] [(4)def] \dots \quad (11-10)$$

که در هر گروه داخل گروه، حروفی که به دنبال یک عدد می‌آیند معرف ذراتی هستند که در حالت مربوط به آن عدد قرار دارند.

اگر اعداد و حروف را در تمام دنباله‌های ممکن آرایش دهیم، هر دنباله، مشروط بر اینکه بایک عدد شروع شود، یک توزیع ممکن ذرات در بین حالتها را نشان خواهد داد. بنابراین، j راه برای شروع دنباله‌ها وجود دارد، یک راه برای هر یک از g حالت، و در هر یک از این دنباله‌ها تعداد $(g_j + N_j - 1)$ عدد و حرف باقیمانده می‌توانند به هر ترتیبی آرایش یابند.

تعداد دنباله‌های مختلفی که در آن N شیعی تمیزپذیر می‌توانند آرایش یابند عبارت است از $N!$ (N فاکتوریل). برای اولین جمله داخل دنباله، N انتخاب وجود دارد. برای هر یک از اینها، $(N-1)$ انتخاب برای جمله دوم، $(N-2)$ انتخاب برای جمله سوم و همیسن طور الی آخر، که برای آن فقط یک انتخاب باقی می‌ماند. بنابراین، تعداد کل دنباله‌های ممکن عبارت است از

$$N(N-1)(N-2)\cdots 1 = N!$$

به عنوان مثال، سه حرف a ، b ، c می‌توانند در دنباله‌های زیر آرایش یابند

$$abc, acb, bac, bca, cab, cba$$

مشاهده می‌کنیم که شش دنباله^{۱۱} ممکن وجود دارد که مساوی ۳! است.

با به کار بردن مثال بخش پیش، تعداد $N!$ دنباله‌های مختلفی که در آن ۷۰ شاگرد کلاس اول می‌توانند در صف بایستند، مساوی ۷۰! است. در پیوست (ج) نشان خواهیم داد که تقریب استیرلینگ* برای لگاریتم طبیعی فاکتوریل یک عدد بزرگ x عبارت است از

$$\ln x! = x \ln x - x$$

بنابراین،

$$\ln 70! = 70 \ln 70 - 70 = 245$$

$$\log_{10} 70! = 245/2.303 = 106$$

$$70! = 10^{106}$$

لذا، تعداد دنباله‌های مختلف ممکن برای تعداد $(g_j + N_j - 1)$ عدد و حرف عبارت است از $(g_j + N_j - 1)!$ ، و تعداد کل دنباله‌های ممکن g_j عدد و N_j حرف عبارت است از

$$g_j [(g_j + N_j - 1)!] \quad (11-11)$$

اگرچه هر یک از این دنباله‌ها معرف یک توزیع ممکن ذرات در بین حالت‌های انرژی است، اما بسیاری از آنها معرف یک توزیع هستند. مثلاً یکی از دنباله‌های ممکن عبارت خواهد بود از:

$$[(3)] [(1)ab] [(4)def] [(2)c] \cdots$$

این همان توزیع (۱۱-۱۰) است، زیرا حالت‌های یکسان شامل ذرات یکسانی هستند، و فقط اختلاف آن با (۱۱-۱۰) در این است که گروه‌های داخل گروه در دنباله^{۱۱} متفاوتی ظاهر می‌شوند. تعداد g_j گروه در دنباله وجود دارد، برای هر حالت یکی، بنابراین، تعداد دنباله‌های مختلف گروه‌ها عبارت است از $g_j!$ و ما باید (۱۱-۱۱) را بر $g_j!$ تقسیم کنیم تا از شمارش بیش از یک بار هر توزیع، خودداری شود.

* James Stirling، ریاضیدان اسکاتلندی (۱۶۹۶/۱۰۷۵ - ۱۷۷۰/۱۱۴۹)

همچنین چون ذرات در واقع تمیزناپذیرند، یک دنباله متفاوت از حروف، مثل

$$[(1)ca] [(2)e] [(3)] [(4)hdf] \dots$$

نیز، معرف همان توزیع (۱۱-۱۰) است زیرا هر حالت مفروض، شامل تعداد دو واحدی ذره است. تعداد N_j حرف می‌توانند به $N_j!$ راه مختلف در دنباله قرار گیرند، لذا، (۱۱-۱۱) را باید بر $N_j!$ نیز تقسیم کنیم. بنابراین، تعداد توزیعهای مختلف برای تراز z ام عبارت است از

$$\omega_j = \frac{g_j[(g_j + N_j - 1)!]}{g_j! N_j!}$$

که می‌توان آنرا به شکل ساده‌تر

$$\omega_j = \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} \quad (11-12)$$

نوشت، زیرا

$$g_j! = g_j(g_j - 1)!$$

به عنوان یک مثال ساده، فرض کنید که تراز انرژی z شامل ۳ حالت ($g_j = 3$) و ۲ ذره ($N_j = 2$) است. توزیعهای ممکن ذرات در بین حالتها را در شکل ۱۱-۳ نشان داده‌ایم که در آن، چون ذرات تمیزناپذیرند، برای نمایش آنها به جای حروف، از نقاط سیاه استفاده کرده‌ایم. تعداد توزیعهای ممکن، از معادله (۱۱-۱۲)، عبارت است از

$$\omega_j = \frac{(3 + 2 - 1)!}{(3 - 1)! 2!} = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

که در موافقت با شکل ۱۱-۳ است.

حالت	(1)	(2)	(3)
	• •		
		• •	
			• •
	•	•	
	•		•
		•	•

شکل ۱۱-۳ توزیعهای ممکن دو ذره تمیزناپذیر در بین سه حالت انرژی، بدون هیچگونه محدودیتی در تعداد ذرات موجود در هر حالت.

اگر تراز ناتبهن باشد، یعنی، اگر فقط یک حالت در تراز وجود داشته و $g_j = 1$ باشد، در آن صورت فقط یک راه ممکن برای آرایش ذرات موجود در تراز وجود دارد، و لذا $\omega_j = 1$. اما اگر $g_j = 1$ باشد، معادله (۱۱-۱۲) تبدیل می‌شود به

$$\omega_j = \frac{N_j!}{0! N_j!} = 1$$

نتیجه اینکه ما باید $0!$ را مساوی ۱ بگیریم، که این می‌تواند به عنوان یک قرارداد ضروری برای به دست آوردن جواب صحیح تلقی شود. بحث بیشتر در این باره در پیوست خواهد آمد.

همچنین، اگر تراز z اشغال نباشد و $N_j = 0$ باشد،

$$\omega_j = \frac{(g_j - 1)!}{(g_j - 1)! (0)!} = 1$$

و برای آن تراز، $\omega_j = 1$ است.

به ازاء هر یک از توزیعهای ممکن یک تراز، می‌توانیم هر یک از توزیعهای ممکن ترازه‌های دیگر را داشته باشیم، بنابراین تعداد کل توزیعهای ممکن، یا احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W}_{B-E} ی یک حالت ماکروسکوپیکی در آمار B-E عبارت است از حاصلضرب مقادیر ω_j برای هر تراز، بر روی تمام ترازه‌ها، یا،

$$\mathcal{W}_{B-E} = \mathcal{W}_k = \prod_j \omega_j = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} \quad (11-13)$$

که در آن، نماد \prod_j به این معناست که باید حاصلضرب تمام جمله‌هایی را که به دنبال آن می‌آیند برای تمام مقادیر شاخص پایین z تشکیل دهیم. نماد \prod_j متناظر است با نماد \sum_j برای مجموع یک رشته جمله.

اگر یک مجمع شامل دو تراز p و q ، با $N_p = 2$ و $g_p = 3$ ، مثل مثال پیش، $N_q = 1$ و $g_q = 2$ باشد، احتمال ترمودینامیکی حالت ماکروسکوپیکی $N_p = 2$ و $N_q = 1$ عبارت است از

$$\mathcal{W}_{B-E} = \frac{4!}{2!2!} \cdot \frac{2!}{1!1!} = 6 \times 2 = 12$$

و ۱۲ راه مختلف وجود دارد که از طریق آن سه ذره تمیزنپذیر می‌توانند در

بین حالت‌های انرژی مجمع توزیع شوند .

اکنون، احتمال‌های ترمودینامیکی حالت‌های ماکروسکوپیکی قابل دسترس یک سیستم مفروض و نیز اعداد اشغال میانگین ترازهای مجاز انرژی را محاسبه می‌کنیم . اگرچه تمام حالت‌های میکروسکوپیکی یک سیستم بسته منزوی *لا احتمال* اند ، ولی تنها حالت‌های میکروسکوپیکی ممکن آنهایی هستند که در آنها تعداد کل ذرات مساوی تعداد ذرات N موجود در سیستم ، و انرژی کل ذرات مساوی انرژی U سیستم باشد . مثلاً "فرض کنید که ماسیستمی متشکل از فقط شش ذره در اختیار داشته باشیم ، و ترازهای انرژی مجاز متساوی الفاصله و در هرتراز انرژی تعداد سه حالت انرژی وجود داشته باشد ، به طوری که $\epsilon_3 = 0$. پایینترین تراز را به عنوان تراز مرجع انتخاب می‌کنیم ، به طوری که $\epsilon_0 = 0$ ، $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2\epsilon_0$ و غیره . همچنین فرض خواهیم کرد که انرژی کل سیستم مساوی ϵ_0 باشد .

اگر ذرات تمیزناپذیر باشند و سیستم از آمار B-E پیروی کند ، تنها حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن که با شرایط $U = 6\epsilon_0$ ، $N = 6$ سازگارند ، آنهایی هستند که در ستون‌های شکل ۱-۴ نشان داده شده‌اند . هر ردیف افقی مربوط است به یک تراز انرژی (سه حالت موجود در هرتراز ، در شکل نشان داده نشده است) . نقطه‌ها معرف تعداد ذرات موجود در هرتراز هستند . ستونها می‌توانند یا معرف حالت‌های ماکروسکوپیکی یک سیستم مجرد در زمانهای مختلف ، یا معرف حالت‌های ماکروسکوپیکی تعدادی از المثنی‌های سیستم در یک لحظه مفروض باشند . اگر شکل گفته شده را به عنوان معرف این المثنی‌ها در نظر بگیریم ، در آن صورت از تعداد زیاد N المثنی ، تعداد ΔN در هر حالت ماکروسکوپیکی وجود خواهد داشت ، اما چون تمام این اعداد ΔN با هم برابرند ، می‌توان چنین انگاشت که هر حالت ماکروسکوپیکی فقط یک بار رخ می‌دهد .

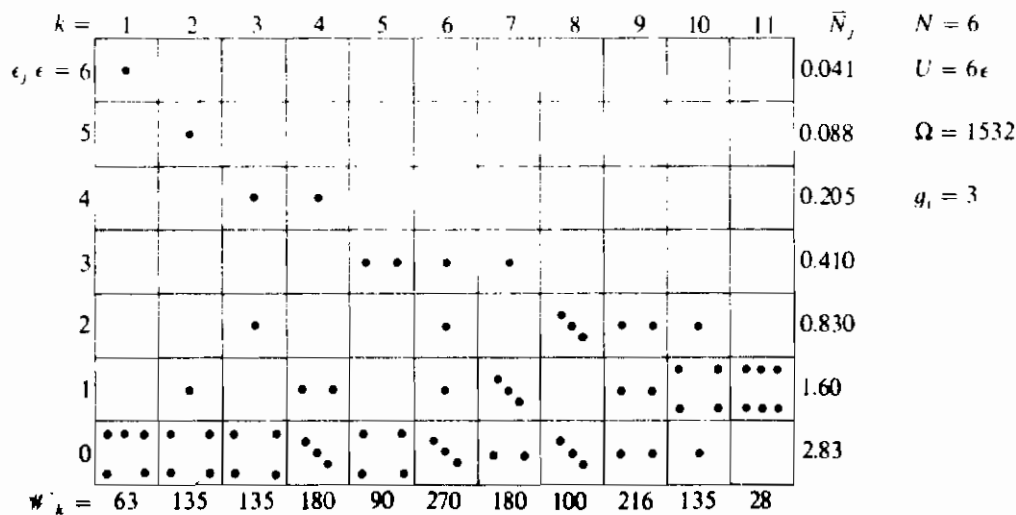
نمودار را می‌توان به طریق زیر ساخت : حالت ماکروسکوپیکی معرفی شده توسط اولین

ستون به این ترتیب به دست می‌آید که ابتدا یک ذره را در تراز ۶ قرار دهیم ، که انرژی آن خواهد شد ϵ_0 . سپس ، پنج ذره باقیمانده را باید در پایینترین تراز با انرژی صفر قرار دهیم ، تا انرژی کل سیستم مساوی ϵ_0 شود . بدیهی است که هیچ ذره‌ای نمی‌تواند در ترازهایی بالاتر از تراز ششم قرار گیرد . در دومین ستون ، یک ذره در تراز ۵ ، یک ذره در تراز ۱ ، و چهار ذره باقیمانده در پایینترین تراز قرار دارد ، و الخ .

احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W}_k هر حالت ماکروسکوپیکی ، که از معادله (۱۱-۳) محاسبه

می‌شود ، در زیر هر ستون داده شده است . بنابراین ، برای حالت ماکروسکوپیکی $k = 1$ داریم

$$\mathcal{W}_1 = \frac{(3 + 1 - 1)!}{2! 1!} \cdot \frac{(3 + 5 - 1)!}{2! 5!} = 3 \times 21 = 63$$



شکل ۱۱-۴ یازده حالت ماکروسکوپیکی ممکن یک مجمع شش ذره‌ای که از آمار B-E پیروی می‌کنند. ترازهای انرژی متساوی‌الفاصله و تبهگنی g_j ی هر تراز مساوی ۳ است. انرژی کل سیستم عبارت است از $U = 6\epsilon$. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی در پایین، و عدد اشغال میانگین هر تراز در سمت راست نمودار درج شده است.

زیرا در تمام ترازها $g_j = 3$ است و اعداد اشغال به جز در ترازهای ۶ و ۰ که در آنها به ترتیب $N_0 = 5$ و $N_6 = 1$ است، همه مساوی صفرند. یعنی، ذره مجرد واقع در تراز ۶ می‌توانست در هر یک از سه حالت باشد، و در پایینترین تراز، پنج ذره باقیمانده می‌توانستند به ۲۱ راه مختلف در میان ۳ حالت توزیع شوند، در نتیجه، تعداد کل آرایشهای ممکن به ۶۳ می‌رسد. تعداد کل حالت‌های میکروسکوپیکی سیستم، یا احتمال ترمودینامیکی سیستم، عبارت است از

$$\Omega = \sum_k W_k = 1532$$

اعداد اشغال میانگین هر تراز، که از معادله (۱۱-۸) محاسبه می‌شوند، در طرف راست تراز مربوط داده شده‌اند. مثلاً در تراز ۲ مشاهده می‌کنیم که حالت ماکروسکوپیکی ۳ شامل ۱۳۵ حالت میکروسکوپیکی است، که در هر یک از آنها یک ذره در تراز ۲ وجود دارد. حالت ماکروسکوپیکی ۶، شامل ۲۷۰ حالت میکروسکوپیکی است که در هر یک از آنها نیز یک ذره در تراز ۲ وجود دارد، و الخ. بنابراین، عدد اشغال میانگین برای تراز ۲ عبارت است از

$$\bar{N}_2 = \frac{1}{\Omega} \sum_k N_{2k} W_k = \frac{1272}{1532} = 0.83$$

در هر حالت ماکروسکوپیکی k که در آن تراز ν اشغال نشده است، مقدار مربوطه N_k صفر است و حاصل ضرب $N_{2k} \mathcal{W}_k$ برای آن تراز صفر خواهد بود. توجه داشته باشید که گرچه عدد اشغال واقعی هر تراز در هر حالت ماکروسکوپیکی باید یک عدد صحیح یا صفر باشد، اما عدد اشغال میانگین لزوماً یک عدد صحیح نیست.

متممترین حالت ماکروسکوپیکی در شکل ۱۱-۴، یعنی حالتی که بزرگترین تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی (۲۷۵) را دارد، ششمین حالت است. عدد اشغال هر تراز برای این حالت ماکروسکوپیکی تقریباً "مساوی عدد اشغال میانگین برای مجمع است. می‌توان نشان داد (پیوست د) که هنگامی که تعداد ذرات در یک مجمع خیلی زیاد است، اعداد اشغال در متممترین حالت، خیلی نزدیک به اعداد اشغال میانگین هستند.

۱۱ - ۶ آمار فرمی - دیراک

آماری که توسط فرمی و دیراک تدوین یافت، و ما اختصاراً "آ" را آمار F-D خواهیم نامید، برای ذرات تمیزناپذیری که از اصل طرد پاولی* پیروی می‌کنند، به کار می‌رود. بنابراین اصل پاولی، در هر حالت انرژی مجاز بیش از یک ذره نمی‌تواند وجود داشته باشد (این به معنای آن است که گویی هر ذره از اشغال حالتها با خبر است و فقط حالتی را اشغال می‌کند که توسط ذره دیگری اشغال نشده باشد). بنابراین، آرایشهای موجود در سهردیف بالای شکل ۱۱-۳، که در آنها دو ذره در هر حالت وجود دارد، در آمار F-D مجاز نیستند. بدیهی است که، تعداد ذرات N_i موجود در هر تراز نمی‌تواند از تعداد g_i حالت آن تراز تجاوز کند.

برای محاسبه احتمال ترمودینامیکی یک حالت ماکروسکوپیکی با روش دیگر به طور موقت اعدادی را به حالت‌های انرژی یک تراز و حروفی را به ذرات نسبت می‌دهیم، و یک آرایش ممکن ذرات داخل هر تراز را به وسیله دنباله‌ای از اعداد و حروف نشان می‌دهیم. یک آرایش ممکن می‌تواند به قرار زیر باشد:

$$[(1)a] [(2)b] [(3)] [(4)c] [(5)] \dots \quad (11-14)$$

به این معنا که حالت‌های (۱)، (۲)، (۴)، ... هر کدام با یک ذره اشغال شده‌اند در حالی که حالت‌های (۳)، (۵) ... خالی هستند. برای دنباله مفروضی از اعداد، ما ابتدا دنباله دلخواهی از حروف را انتخاب می‌کنیم. برای اولین حرفی که به دنبال هر یک از g_i عدد می‌آید،

* Wolfgang Pauli، فیزیکدان اطریشی (۱۹۰۵/۱۲۷۹ - ۱۹۵۸/۱۳۳۷)

g_j موقعیت ممکن وجود دارد. در نتیجه، فقط $(g_j - 1)$ موقعیت ممکن برای حرف دوم، $(g_j - 2)$ موقعیت برای سوم، الی آخر تا $[g_j - (N_j - 1)]$ یا $(g_j - N_j + 1)$ موقعیت برای حرف آخر باقی می ماند. چون به ازاء هریک از موقعیتهای هریک از حروف می توانیم هریک از موقعیتهای ممکن یکی از سایر حروف را داشته باشیم، تعداد کل راههایی که می توان دنباله مفروضی از حروف را به N_j حالت نسبت داد عبارت است از

$$g_j(g_j - 1)(g_j - 2) \cdots (g_j - N_j + 1) = \frac{g_j!}{(g_j - N_j)!} \quad \text{، زیرا داریم}$$

$$g_j! = g_j(g_j - 1)(g_j - 2) \cdots (g_j - N_j + 1)(g_j - N_j)!$$

چون ذرات تمیزناپذیرند، هر حالت بدون توجه به حرف خاصی که به دنبال عدد معرف حالت می آید اشغال می شود، و چون N_j حرف را می توان به $N_j!$ راه متفاوت به دنبال هم نوشت، باید معادله (۱۱-۱۵) را بر $N_j!$ تقسیم کنیم. با دیگر، اگرچه که حالتها تمیزپذیرند، ولی دنباله متفاوتی از حالتها، توزیع را تغییر نمی دهد. بنابراین، احتیاجی نیست که سایر دنباله های حروف را در نظر بگیریم، و برای تراز z داریم

$$\omega_j = \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!} \quad (11-16)$$

اگر یک تراز z ، شامل ۳ حالت ($g_j = 3$) و دو ذره ($N_j = 2$) باشد، در آن صورت

$$\omega_j = \frac{3!}{(3-2)!2!} = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

آرایشهای ممکن در شکل (۱۱-۵)، که از حذف سه ردیف بالای شکل ۱۱-۳ به وجود می آید، نشان داده شده است.

حالت	(1) - (2)	(3)
	•	•
	•	
		•

شکل ۱۱-۵ توزیعهای ممکن دو ذره، تمیزناپذیر در بین سه حالت انرژی، در حالی که هر حالت بیش از یک ذره ندارد.

بالاخره، چون به ازاء هر آرایش در هر یک از ترازها ما می‌توانیم هر یک از آرایشهای ممکن را در سایر ترازها داشته باشیم، احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W}_{F-D} ی یک حالت ماکروسکوپیکی در آمار F-D عبارت است از

$$\mathcal{W}_{F-D} = \mathcal{W}_k = \prod_j \omega_j = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!} \quad (11-17)$$

شکل ۱۱-۶ حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن را برای سیستمی متشکل از شش ذره که از آمار F-D پیروی می‌کنند، نشان می‌دهد. در این شکل، مثل شکل ۱۱-۴، ترازهای انرژی متساوی الفاصله‌اند و تبهگنی هر تراز $g_j = 3$ است. در مقایسه با شکل ۱۱-۴، حالت‌های ماکروسکوپیکی ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ آن شکل حذف شده‌اند زیرا بیش از سه ذره در هر تراز نمی‌تواند وجود داشته باشد. بنابراین فقط ۵ حالت ماکروسکوپیکی ممکن، هر یک با انرژی 6ϵ ، وجود دارد. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی که از معادله (۱۱-۱۷) محاسبه می‌شود، زیر ستون مربوط درج شده است. بنابراین، در حالت ماکروسکوپیکی ۱، داریم

$$\mathcal{W}_1 = \frac{3!}{(3-1)! 1!} \cdot \frac{3!}{(3-2)! 2!} \cdot \frac{3!}{(3-3)! 3!} = 3 \times 3 \times 1 = 9$$

$k =$	1	2	3	4	5	\bar{N}_j	$N = 6$
$\epsilon_j/\epsilon = 4$	•					0.123	$U = 6\epsilon$
3		•	•			0.494	$\Omega = 73$
2		•		••	••	1.15	$\theta_j = 3$
1	••	•	••		••	1.73	
0	••	••	••	••	••	2.51	
$\mathcal{W}_k =$	9	27	9	1	27		

شکل ۱۱-۶ پنج حالت ماکروسکوپیکی ممکن برای مجموعی متشکل از شش ذره که از آمار فرمی - دیراک پیروی می‌کنند. ترازهای انرژی متساوی الفاصله‌اند و تبهگنی هر یک $g_j = 3$ است. انرژی کل سیستم $U = 6\epsilon$ است. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی در پایین، و عدد اشغال میانگین هر تراز در سمت راست نمودار درج شده است.

یعنی، سه موقعیت مختلف برای ذره مجرد واقع در تراز ۴ (در هر یک از سه حالت)، سه راه

برای توزیع دوزره موجود در تراز ۱ در بین سه حالت (مثل شکل ۱۱-۵)، و فقط یک راه برای توزیع سه ذره موجود در تراز صفر در بین سه حالت (در هر حالت یکی) وجود دارد. تعداد کل حالت‌های ماکروسکوپیکی عبارت است از

$$\Omega = \sum_k \mathcal{W}_k = 73$$

اعداد اشغال میانگین هر تراز، که از معادله (۱۱-۸) محاسبه می‌شوند، در طرف راست تراز مربوط درج شده است. این اعداد را می‌توانید با اعداد اشغال شکل ۱۱-۴ مقایسه کنید.

۱۱ - آمار ماکسول - بولتزمن

در آمار ماکسول بولتزمن، که اختصاراً "ما آن را آمار M-B خواهیم نامید، ذرات یک مجمع تمیزپذیر در نظر گرفته می‌شوند، اما مثل آمار B-E هیچ محدودیتی در تعداد ذراتی که می‌تواند یک حالت انرژی را اشغال کند وجود ندارد. یک مجمع N ذره‌ای را در نظر می‌گیریم و یک حالت ماکروسکوپیکی را با اعداد اشغال $N_1, N_2, \dots, N_j, \dots$ مشخص می‌کنیم. تبهگنی ترازها به ترتیب عبارت است از $g_1, g_2, \dots, g_j, \dots$. چون ذرات تمیزپذیرند، اگر یک تراز شامل ذرات مختلفی باشد، حتی اگر عدد اشغال تراز هم تغییری نکند، دو آرایش متفاوت تلقی می‌شوند یعنی، آرایشی که در آن ذرات موجود در یک تراز عبارتند از a, b, c با آرایشی که در آن ذرات عبارتند از a, b, c و d یا p, q, r متفاوت است. ابتدا تراز z را که شامل g_j حالت و N_j ذره است در نظر می‌گیریم. ذره اول را می‌توان در هر یک از g_j حالت قرارداد. اما چون هیچ محدودیتی در تعداد ذرات موجود در هر حالت وجود ندارد، دومین ذره را نیز می‌توان در هر یک از g_j حالت قرارداد، و تعداد کل g_j^2 موقعیت ممکن برای دو ذره اول ایجاد کرد. چون N_j ذره در تراز وجود دارد، تعداد کل توزیعهای ممکن در این تراز عبارت است از

$$\omega_j = g_j^{N_j} \quad (11-18)$$

به عنوان مثال، اگر تراز z شامل سه حالت ($g_j = 3$) و دو ذره a و b ($N_j = 2$) باشد، آرایشهای ممکن ذرات مطابق شکل ۱۱-۷ است، و می‌بینیم که تعداد آرایشها ۹ است. جابه‌جایی حروف a و b در حالت‌های مختلف، نظیر آرایشهای IV و V، VI، VII و VIII، IX، باعث ایجاد یک حالت میکروسکوپیکی متفاوت می‌شود، زیرا ذرات a و b در حالت‌های مختلف قرار دارند. از سوی دیگر، تغییر

آرایش حروف داخل یک حالت مفروض، حالت میکروسکوپیکی را تغییر نمی‌دهد زیرا این عمل، همان ذرات را در همان حالت باقی می‌گذارد، یعنی، در آرایشهای I، II، و III ما می‌توانستیم ذرات را به جای ab با ba مشخص کنیم.

حالت	(1)	(2)	(3)
I	ab		
II		ab	
III			ab
IV	a	b	
V	b	a	
VI	a		b
VII	b		a
VIII		a	b
IX		b	a

شکل ۱۱-۷ آرایشهای ممکن دو ذره تمییز پذیر در بین سه حالت انرژی، بدون هیچگونه محدودیتی در تعداد ذرات موجود در هر حالت.

توجه داشته باشید که اگر ذرات تمییزناپذیر باشند و آنها را به جای حروف با نقاط معرفی کنیم، آرایشهای IV و V مثل آرایشهای VI و VII و VIII و IX، مربوط به حالت‌های میکروسکوپیکی یکسان بوده و فقط شش آرایش مختلف طبق شکل ۱۱-۳ باقی می‌ماند. از معادله (۱۱-۱۸)، تعداد آرایشهای مختلف عبارت است از

$$g_j^{N_j} = 3^2 = 9$$

که با شکل ۱۱-۷ در توافق است.

چون برای هر توزیعی از ذرات داخل یک تراز ما می‌توانیم هر یک از توزیعهای ممکن را در هر یک از سایر ترازها داشته باشیم، تعداد کل توزیعهای تمام ترازها، با تعداد مشخصی ذره در هر تراز، عبارت است از

$$\prod_j \omega_j = \prod_j g_j^{N_j} \quad (11-19)$$

اما $\prod_j \omega_j$ برخلاف سایر آمارها، مساوی \mathcal{W}_k نیست زیرا جابه‌جایی ذرات در بین ترازها

(و نیز جابه‌جایی در بین حالت‌های واقع در یک تراز) نیز منجر به یک حالت میکروسکوپیکی متفاوت خواهد شد. (اگر ذرات تمیزناپذیر باشند، جابه‌جایی در بین ترازها منجر به یک حالت میکروسکوپیکی متفاوت نمی‌شود). بنابراین، مثلاً "اگر ذره b در شکل ۱۱-۷ با ذره c از تراز دیگری جابه‌جا می‌شد، به‌طوری که دو ذره واقع در تراز j به‌جای a و b و a و c می‌بودند، ما آرایش مختلف دیگر ذرات در این تراز را می‌داشتیم. بنابراین، سوال این است که از تعداد کل N ذره، با تعداد ذرات مفروض N_1 ، N_2 ، N_3 ، و غیره، در ترازهای گوناگون، ذرات به‌چند طریق مختلف می‌توانند در بین ترازهای انرژی توزیع شوند؟

فرض کنید N حرفی که معرف ذرات هستند در تمام دنباله‌های ممکن نوشته شده باشند. نشان دادیم که تعداد این دنباله‌ها $N!$ است. همچنین فرض کنید که N_1 حرف اول در هر دنباله معرف ذرات موجود در تراز ۱، N_2 حرف بعدی معرف ذرات موجود در تراز ۲، و الخ باشد. از $N!$ دنباله ممکن، تعدادی وجود خواهد داشت که در آنها همواره یک گروه از حروف، اما با ترتیبی متفاوت، ظاهر خواهد شد. صرف‌نظر از ترتیب ظاهر شدن حروف، همان ذرات به تراز ۱ نسبت داده می‌شوند، لذا ما باید $N!$ را بر تعداد دنباله‌های مختلفی که در آنها یک گروه از حروف در N_1 محل اول ظاهر می‌شود، یعنی $N_1!$ تقسیم کنیم. به همین طریق باید عدد پیش‌گفته را بر $N_2!$ ، و غیره نیز تقسیم کنیم، به‌طوری که تعداد کل راههایی که می‌توان N ذره را در بین ترازها توزیع کرد، به‌نحوی که N_1 ذره در تراز ۱، N_2 ذره در تراز ۲، و الخ، باشد، عبارت است از

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \quad (11-20)$$

بنابراین، تعداد کل توزیعهای مختلف، یا احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W}_{M-B} یک حالت ماکروسکوپیکی در آمار M-B، عبارت است از حاصلضرب (۱۱-۱۹) در (۱۱-۲۰):

$$\mathcal{W}_{M-B} = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \prod_j g_j^{N_j} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad (11-21)$$

شکل ۱۱-۸ حالت‌های ماکروسکوپیکی یک مجمع ۶ ذره‌ای را که از آمار M-B پیروی می‌کنند نشان می‌دهد. مثل شکل‌های ۱۱-۴ و ۱۱-۶، ترازهای انرژی متساوی‌الفاصله فرض شده‌اند و تبهگنی هر تراز ۳ $g_j = 3$ است. گرچه که هر ذره را می‌توان با یک حرف مشخص کرد، ولی نقطه‌ها فقط معرف اعداد اشغال N_j ی ترازهای مربوط هستند. شکل ۱۱-۸ مانند شکل ۱۱-۴ برای آمار

B-E است، اما به علت جابه‌جایی‌های ممکن ذرات در بین حالت‌های یک تراز، و در بین ترازهای گوناگون، این شکل معرف تعداد حالت‌های میکروسکوپی بسیار زیادتری است. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپی، که از معادله (۱۱-۲۱) محاسبه می‌شود، در زیرستون مربوط داده شده است. مقادیر \mathcal{W}_k را بر 3^5 تقسیم کرده‌ایم. بنابراین، برای حالت

$k =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	\bar{N}_j	$N = 6$
$\epsilon_j/\epsilon = 6$	•											0.013	$U = 6\epsilon$
5		•										0.065	$\Omega = 1386 \times 3^5$
4			•	•								0.195	$g_j = 3$
3					•	•	•	•				0.455	
2			•			•		•••	••	•		0.910	
1		•		••		•	••		••	••	••••	1.64	
0	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	••••	2.73	
$\mathcal{W}_k/3^5 =$	18	90	90	180	45	360	180	60	270	90	3		

شکل ۱۱-۸ یازده حالت ماکروسکوپی ممکن برای مجموعی متشکل از شش ذره که از آمار ماکسول - بولتزمن پیروی می‌کنند. ترازهای انرژی متساوی الفاصله بوده و هر یک دارای تبهگنی $g_j = 3$ می‌باشد. انرژی کل سیستم $U = 6\epsilon$ است. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپی در پایین داده شده، و عدد اشغال میانگین هر تراز در سمت راست نمودار چاپ شده است.

ماکروسکوپی $k = 1$ ، که در آن فقط ترازهای صفر و شش اشغال شده است، داریم

$$\mathcal{W}_1 = 6! \frac{3^5 3^1}{5! 1!} = 18 \times 3^5$$

$$\mathcal{W}_1/3^5 = 18$$

تعداد کل حالت‌های میکروسکوپی ممکن عبارت است از

$$\Omega = \sum_k \mathcal{W}_k = 1386 \times 3^5 = 3.37 \times 10^5$$

عدد اشغال میانگین هر تراز در طرف راست ردیف مربوط داده شده است.

۱۱ - ۸ تعبیر آماری آنتروپی

در سه بخش گذشته اعداد اشغال میانگین ترازهای انرژی یک سیستم را برای ذراتی که از آمارهای بوز-اینشتین، فرمی-دیراک، و ماکسول-بولتزمن پیروی می‌کنند، محاسبه کردیم. در بخش ۱۱-۴ بیان کردیم که متغیرهای ترمودینامیکی یک سیستم با اعداد اشغال میانگین ترازهای انرژی آن در ارتباط است. در بخش حاضر، ما این ارتباط را به دست می‌آوریم و با این سوال که کدام ویژگی از یک مدل آماری مربوط به یک سیستم می‌تواند به آنتروپی آن وابسته باشد، شروع می‌کنیم.

برای دو حالت تعادل یک سیستم PVT ی باز که در آنها دما، فشار، و پتانسیل شیمیایی یکسان بوده ولی انرژی، حجم و تعداد ذرات متفاوت است، با استفاده از اصول ترمودینامیک می‌توان به این نتیجه رسید که اختلاف آنتروپی بین حالتها، توسط رابطه زیر داده می‌شود،

$$T \Delta S = \Delta U + P \Delta V - \mu \Delta N \quad (11-22)$$

از نقطه نظر آماری، تغییرات در انرژی، حجم، و تعداد ذرات یک مجمع، منجر به تغییراتی در تعداد کل حالت‌های میکروسکوپی ممکن سیستم می‌شود. مثلاً اگر انرژی U ی سیستم شکل ۱۱-۴ را از ϵ به 7ϵ افزایش بدهیم، تعداد حالت‌های میکروسکوپی ممکن از ۱۵۳۲ به ۲۳۴۰ افزایش می‌یابد و اعداد اشغال میانگین هر تراز تغییر می‌کند (رک مساله ۱۱-۹). با این همه، آنتروپی یک ویژگی فزونور است و آنتروپی کل S دو سیستم مستقل عبارت است از مجموع آنتروپیهای S_1 و S_2 ی تک تک آنها:

$$S = S_1 + S_2$$

از سویی دیگر، اگر Ω_1 و Ω_2 احتمال‌های ترمودینامیکی سیستمها باشند، و چون به‌ازاء هر حالت میکروسکوپی یکی از سیستمها دیگری می‌تواند در هر یک از حالت‌های میکروسکوپی ممکن خود باشد، تعداد Ω ی حالت‌های میکروسکوپی ممکن برای دو سیستم عبارت است از حاصلضرب Ω_1 در Ω_2 :

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (11-23)$$

از اینجا نتیجه می‌شود که آنتروپی نمی‌تواند به‌سادگی متناسب با احتمال ترمودینامیکی باشد، و برای پیدا کردن شکل رابطه تابعی بین S و Ω به طوری که شرایط بالا برقرار باشد، فرض می‌کنیم که S به صورت تابع مجهولی از Ω ، مثلاً $S = J(\Omega)$ باشد. به این ترتیب

چون $S = S_1 + S_2$ ، و $\Omega = \Omega_1\Omega_2$ ، داریم

$$J(\Omega_1) + J(\Omega_2) = J(\Omega_1\Omega_2)$$

اکنون مشتقات جزئی هر دو طرف این معادله را ، اول نسبت به Ω_1 با فرض ثابت بودن Ω_2 ، و سپس نسبت به Ω_2 با فرض ثابت بودن Ω_1 ، پیدامی‌کنیم . چون $J(\Omega_1)$ فقط تابعی است از Ω_1 ، مشتق جزئی آن نسبت به Ω_1 مساوی است با مشتق کلی آن :

$$\frac{\partial J(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} = \frac{dJ(\Omega_1)}{d\Omega_1}$$

مشتق جزئی $J(\Omega_2)$ نسبت به Ω_1 صفر است ، زیرا Ω_2 ثابت است .

در طرف راست ، مشتق جزئی $J(\Omega_1\Omega_2)$ نسبت به Ω_1 ، مساوی است با مشتق کلی $J(\Omega_1\Omega_2)$ نسبت به شناسه آن $(\Omega_1\Omega_2)$ ، ضربدر مشتق جزئی شناسه نسبت به Ω_1 ، که به سادگی عبارت است از ثابت Ω_2 . پس اگر ما مشتق $J(\Omega_1\Omega_2)$ نسبت به شناسه آن را با $J'(\Omega_1\Omega_2)$ نمایش دهیم ، خواهیم داشت

$$\frac{dJ(\Omega_1)}{d\Omega_1} = \Omega_2 J'(\Omega_1\Omega_2)$$

به همین طریق ،

$$\frac{dJ(\Omega_2)}{d\Omega_2} = \Omega_1 J'(\Omega_1\Omega_2)$$

از این معادلات نتیجه می‌شود که

$$\Omega_1 \frac{dJ(\Omega_1)}{d\Omega_1} = \Omega_2 \frac{dJ(\Omega_2)}{d\Omega_2}$$

و چون Ω_1 و Ω_2 مستقل از یکدیگرند این معادله فقط در صورتی می‌تواند برقرار باشد که هر طرف مساوی یک ثابت k_{11} باشد . پس برای هر سیستم دلخواه ،

$$\Omega \frac{dJ(\Omega)}{d\Omega} = k_{11}$$

$$dJ(\Omega) = k_{11} \frac{d\Omega}{\Omega}$$

$$J(\Omega) = k_{11} \ln \Omega$$

و لذا

$$S = k_{11} \ln \Omega \quad (11-24)$$

پس تنها تابعی از Ω که شرط جمع پذیری آنتروپیها و شرط ضربی احتمالاتهای ترمودینامیکی را برقرار می‌سازد، لگاریتم است.

این معادله، ارتباط بین ترمودینامیک آماری و ترمودینامیک کلاسیک را برقرار می‌کند. مقدار عددی ضریب تناسب k_{11} را باید به گونه‌ای انتخاب کنیم که مقادیر کلاسیک و آماری آنتروپی با هم توافق داشته باشند. در بخش ۱۱-۱۵ نشان خواهیم داد که k_{11} چیزی جز ثابت بولتزمن $k = R/N_A$ نیست.

از نقطه نظر آماری، آنتروپی یک سیستم متشکل از تعداد زیادی ذره متناسب است با لگاریتم طبیعی تعداد کل حالت‌های ماکروسکوپیکی قابل حصول سیستم. اگر می‌توانستیم مجموعی درست کنیم که از نظر انرژی فقط یک حالت قابل حصول داشته باشد، در آن صورت $\Omega = 1$ ، $\ln \Omega = 0$ و آنتروپی صفر می‌بود. این سیستم کاملاً "منظم" است چرا که حالت هر ذره را می‌توان به طور مطلق مشخص کرد. اگر سیستم حالت‌های انرژی قابل حصول بیشتری داشته باشد، Ω بزرگتر از ۱ می‌شود و آنتروپی بزرگتر از صفر است. در این مورد ممکن نیست که حالت هر ذره را به طور مطلق مشخص کرد چرا که حالت یک ذره ممکن است هنگامی که سیستم در حالت‌های ماکروسکوپیکی مختلف است، متفاوت باشد. بنابراین، هنگامی که حالت‌های ماکروسکوپیکی قابل دسترس سیستم بیشتر می‌شود، سیستم نامنظمتر می‌شود. پس آنتروپی یک سیستم را می‌توان درجه‌ای از بی‌نظمی آن تصور کرد.

این تعبیر آماری آنتروپی، درون بینی بیشتری از معنای دمای صفر مطلق به ما می‌دهد. طبق بیان پلانک از قانون سوم (بخش ۷-۷) آنتروپی یک سیستم که در تعادل داخلی است، با نزدیک شدن دما به صفر، به سوی صفر میل می‌کند. بنابراین، سیستمهایی که در تعادل داخلی هستند در صفر مطلق باید کاملاً "منظم" باشند.

آیا کمیت $k_{11} \ln \Omega$ سایر ویژگی‌های آنتروپی را هم دارد؟ چند جواب کیفی ارائه می‌کنیم.

۱- اگر یک جریان برگشت پذیر گرمای $d'Q_r$ به داخل سیستمی با دمای T وجود داشته باشد، آنتروپی سیستم به مقدار $dS = d'Q_r/T$ افزایش می‌یابد. اگر سیستم در حجم ثابت باشد به گونه‌ای که کار در خلال این فرایند صفر شود، افزایش dU در انرژی داخلی سیستم مساوی $d'Q_r$ است. اما برای مجموعی از ذرات بدون برهم کنش، مقادیر ترازهای انرژی بستگی به حجم دارد، و اگر حجم ثابت باشد، این مقادیر تغییر نمی‌کنند. اگر انرژی یک مجمع افزایش یابد، تعداد بیشتری از ترازهای با انرژی بالاتر برای ذرات مجمع قابل دسترس می‌شود، که

نتیجه آن افزایش تعداد حالت‌های میکروسکوپی قابل دسترس یا احتمال ترمودینامیکی Ω است. بنابراین، هنگامی که انرژی سیستم را افزایش می‌دهیم، S و $\ln \Omega$ هر دو افزایش می‌یابند. ۲- آنتروپی یک گاز کامل در انبساط آزاد برگشت‌ناپذیر از حجم V_1 به حجم V_2 ، افزایش می‌یابد. در این فرایند، تغییری در انرژی داخلی رخ نمی‌دهد، و کاری هم انجام نمی‌گیرد، اما ترازهای مجاز انرژی به علت افزایش حجم، به هم نزدیکتر می‌شوند. برای یک انرژی کل ثابت، هنگامی که فاصله ترازهای انرژی کاهش می‌یابد، حالت‌های میکروسکوپی بیشتری قابل دسترس می‌شوند، و دوباره S و $\ln \Omega$ هر دو در انبساط آزاد برگشت‌ناپذیر، افزایش می‌یابند.

۳- در یک انبساط بی‌دررو برگشت‌پذیر یک گاز گسامل، آنتروپی S ثابت باقی می‌ماند. هیچ جریان گرمایی به داخل گاز وجود ندارد، و کار انجام شده در خلال انبساط به قیمت انرژی داخلی انجام می‌گیرد که در طی فرایند کاهش می‌یابد. اگر فاصله بین ترازهای انرژی تغییر نمی‌کرد، کم شدن انرژی داخلی منجر به تعداد کمتری حالت میکروسکوپی قابل دسترس می‌شد، که نتیجه آن کاهش $\ln \Omega$ می‌بود، اما به علت افزایش حجم، ترازهای انرژی به هم نزدیکتر می‌شوند، و افزایش حاصل در $\ln \Omega$ درست کاهش ناشی از کم شدن انرژی داخلی را جبران می‌کند. نتیجه اینکه $\ln \Omega$ ، مانند S ، ثابت باقی می‌ماند. مثال‌های متعدد دیگری نیز می‌توان ذکر کرد؛ در نهایت معلوم می‌شود که سازگاری کامل بین ترمودینامیک و آمار در واقع از این فرض نتیجه می‌شود که همتای آماری آنتروپی S ، که تغییر dS آن در ترمودینامیک توسط رابطه

$$dS = \frac{d'Q_r}{T}$$

تعریف می‌شود، لگاریتم احتمال ترمودینامیکی Ω یک مجمع متشکل از تعداد زیادی ذره، یعنی لگاریتم تعداد کل حالت‌های میکروسکوپی قابل دسترس مجمع است. بنابراین، اگر $S = k_B \ln \Omega$ باشد، اختلاف آنتروپی بین دو حالت مجاور یک مجمع عبارت است از $dS = k_B d(\ln \Omega)$ درون بینی بیشتر نسبت به ارتباط بین ترمودینامیک آماری و ترمودینامیک کلاسیک را می‌توان با در نظر گرفتن دو حالت مجاور یک سیستم بسته، که در آنها مقادیر انرژی داخلی U ، ترازهای انرژی ϵ_j ، و اعداد اشغال میانگین \bar{N}_j تفاوت کمی دارند، به دست آورد. چون انرژی U توسط $\sum_j \epsilon_j \bar{N}_j$ داده می‌شود، پس اختلاف انرژی بین حالت‌ها عبارت است از

$$dU = \sum_j \epsilon_j d\bar{N}_j + \sum_j \bar{N}_j d\epsilon_j \quad (11-25)$$

یعنی، اختلاف انرژی تا اندازه‌ای از اختلاف $d\bar{N}_j$ در اعداد اشتغال میانگین، و تا اندازه‌ای از اختلاف $d\epsilon_j$ ی ترازهای انرژی، نتیجه می‌شود.

اگر مقادیر ترازهای انرژی، تابعی از یک پارامتر فزونور X ، مثل حجم V ، باشند، در آن صورت

$$d\epsilon_j = \frac{d\epsilon_j}{dX} dX. \quad (11-26)$$

و

$$\sum_j \bar{N}_j d\epsilon_j = \left[\sum_j \bar{N}_j \frac{d\epsilon_j}{dX} \right] dX$$

کمیت Y را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$Y \equiv - \sum_j \bar{N}_j \frac{d\epsilon_j}{dX} \quad (11-27)$$

به این ترتیب

$$\sum_j \bar{N}_j d\epsilon_j = -Y dX \quad (11-28)$$

اگر، به عنوان مثال، پارامتر X حجم V باشد، کمیت Y فشار P است و

$$Y dX = P dV$$

پس، اختلاف انرژی dU عبارت است از

$$dU = \sum_j \epsilon_j d\bar{N}_j - Y dX.$$

برای دو حالت که در آنها پارامتر X یکی است، $dX = 0$ و

$$dU_X = \sum_j \epsilon_j d\bar{N}_j$$

از اصول ترمودینامیک آماری به این نتیجه می‌رسیم که وقتی X ثابت است،

$$dU_X = T dS$$

ولذا

$$\sum_j \epsilon_j d\bar{N}_j = T dS \quad (11-29)$$

بنابراین، معادله

$$dU = \sum_j \epsilon_j d\bar{N}_j + \sum_j \bar{N}_j d\epsilon_j$$

شکل آماری ترکیب قوانین اول و دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته است :

$$dU = T dS - Y dX$$

اگر سیستم را با یک فرایند برگشت پذیر از یک حالت به حالتی دیگر ببریم ، در آن صورت

$$T dS = d'Q_r, \quad \text{and} \quad Y dX = d'W_r$$

بنابراین ، در چنین فرایندی ،

$$dU = d'Q_r - d'W_r$$

و

$$\sum_j \epsilon_j dN_j = d'Q_r, \quad \sum_j N_j d\epsilon_j = -d'W_r \quad (11-30)$$

گاهی اوقات فرض می شود که حاصل جمع $\sum_j \epsilon_j dN_j$ همواره مساوی جریان گرمای $d'Q$ به داخل سیستم ، و حاصل جمع $\sum_j N_j d\epsilon_j$ همواره مساوی منهای کار ، یعنی $-d'W$ - است . مشاهده می کنیم که این مورد فقط برای یک فرایند برگشت پذیر صادق است ، و فقط برای چنین فرایندی است که می توانیم حاصل جمع های موجود در معادله (۱۱-۲۵) را با جریان گرما و کار ، یکی بگیریم .

۱۱ - ۹ تابع توزیع بوز - اینشتین

اگر سیستم متشکل از فقط تعداد کمی ذره باشد ، مثل شکل ۱۱-۴ ، مقادیر میانگین اعداد اشغال ترازهای انرژی را وقتی می توانیم بدون اشکال زیاد محاسبه کنیم که تعداد ذرات و انرژی کل ثابت باشد . در غیراین صورت ، مثل مدل آماری یک سیستم ماکروسکوپیکی ، محاسبات مستقیم غیرممکن می شود . اکنون نشان می دهیم که وقتی تعداد ذرات خیلی زیاد است چگونه می توان یک عبارت کلی برای اعداد اشغال میانگین به دست آورد . این عبارت را تابع توزیع می خوانیم . بدین منظور ابتدا یک رابطه کلی برای مقادیر نسبی $\ln \Omega$ دو سیستم که مجموعه ترازهای آنها یکسان است ، ولی تعداد ذرات سیستم دوم به اندازه عدد کوچک n ($n \ll N$) کمتر از تعداد ذرات سیستم اول ، و انرژی آن به اندازه $n\epsilon_r$ ، که ϵ_r انرژی یک تراز دلخواه مانند r است ، کمتر از انرژی سیستم اول است ، به دست می آوریم . بنابراین ، اگر نمادهای بدون " پریم " مربوط به سیستم اول ، و نمادهای پریمدار مربوط به سیستم دوم باشد ،

$$N' = N - n, \quad U' = U - n\epsilon_r \quad (11-31)$$

این شرایط همواره می‌تواند برقرار باشد، زیرا می‌توان تعداد ذرات سیستم، و انرژی آنرا مستقلاً کنترل کرد. بنابراین، با به‌کاربردن معادله (۱۱-۲۴)، تفاضل مقادیر $k_B \ln \Omega$ را مساوی اختلاف آنتروپی بین سیستمها قرار می‌دهیم.

تنها راه برقراری معادلات (۱۱-۳۱) این است که در هر حالت ماکروسکوپیکی سیستم پریمدار، اعداد اشغال تمام ترازها، به‌استثنای تراز r ، در هر دو سیستم مساوی، و همزمان با آن عدد اشغال تراز r در سیستم پریمدار به اندازه عدد n از کمیت مشابه در سیستم بدون پریم "کمتر باشد". یعنی، برای برقراری معادلات (۱۱-۳۱) در هر حالت ماکروسکوپیکی k باید داشته باشیم،

$$N'_j = N_j \quad (j \neq r), \quad N'_r = N_r - n \quad (11-32)$$

این نتیجه هم‌ارز با آن است که n ذره از تراز r در سیستم بدون پریم برداریم بی‌آنکه اعداد اشغال سایر ترازها تغییر کند.

ابتدا سیستمی را که از آمار بوز-اینشتین پیروی می‌کند در نظر می‌گیریم و رابطه بین حالت‌های ماکروسکوپیکی متناظر را با اختیار شکل (۱۱-۴)، که مجدداً در قسمت (الف) شکل (۱۱-۹) نشان داده شده است، به‌عنوان نمونه سیستم بدون پریم، به‌دست می‌آوریم. تعداد ذرات عبارت است از $N = 6$ ، انرژی $U = 6\epsilon$ ، و فرض می‌کنیم که n کوچکترین مقدارش را داشته باشد، یعنی، $n = 1$. تعداد ذرات در سیستم پریمدار عبارت است از $N' = N - 1 = 5$ ، و تراز ۲ به‌عنوان تراز دلخواه r انتخاب شده است به‌گونه‌ای که انرژی سیستم پریمدار عبارت است از $U' = U - 2\epsilon = 4\epsilon$.

تنها حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن سیستم پریمدار در قسمت (ب) شکل (۱۱-۹) نشان داده شده است. بدیهی است که هیچ حالت ماکروسکوپیکی سیستم پریمدار وجود ندارد که متناظر با حالتی ماکروسکوپیکی از سیستم بدون پریم، که در آن تراز ۲ اشغال نشده است، باشد. بنابراین، فقط پنج حالت ماکروسکوپیکی ممکن وجود دارد، و مشاهده خواهیم کرد که در هر یک از این حالتها عدد اشغال تراز ۲ یکی کمتر از حالت ماکروسکوپیکی متناظر در سیستم بدون پریم است. اعداد اشغال سایر ترازها همه در هر دو سیستم یکی است.

احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W}_k ی حالت ماکروسکوپیکی k در سیستم بدون پریم عبارت

است از

$$\mathcal{W}_k = \prod_j \frac{(g_j + N_{jk} - 1)!}{(g_j - 1)! N_{jk}!} \quad (11-33)$$

در سیستم پریمدار،

$$\mathcal{W}'_{rk} = \prod_j \frac{(g_j + N'_{jk} - 1)!}{(g_j - 1)! N'_{jk}!} \quad (11-34)$$

شاخص پائین دوگانه rk به این معناست که \mathcal{W}'_{rk} احتمال ترمودینامیکی حالت ماکروسکوپیکی در سیستم پریمدار است، و تراز r به عنوان تراز اختیاری ای انتخاب شده است که یک ذره از آن برداشته ایم. شاخص پائین دوگانه jk به این معناست که N_{jk} و N'_{jk} ، به ترتیب، عبارتند از اعداد اشغال تراز j در حالت ماکروسکوپیکی k در سیستمهای بدون پریم و پریمدار. این واقعیت که در سیستم پریمدار هیچ حالت ماکروسکوپیکی وجود ندارد که با حالتی از سیستم بدون پریم که در آن تراز r اشغال نشده است متناظر باشد، هم ارز با این است که بگوئیم برای این حالتها ماکروسکوپیکی احتمال ترمودینامیکی \mathcal{W}'_{rk} صفر است. اما اگر $N_{rk} = 0$ باشد $-1 = 0 - 1 = -1$ خواهد بود، و جمله r ام در حاصلضرب موجود در معادله (11-34) تبدیل می شود به

$$\frac{(g_r - 2)!}{(g_r - 1)! (-1)!} = \frac{1}{(g_r - 1)(-1)!}$$

پس برای این که \mathcal{W}'_{rk} مساوی صفر شود، و با این شرط که $g_r > 1$ است، ما باید قرار داد $(-1)! = \infty$ را بپذیریم. برای بحث بیشتر، ر. ک پیوست (ج). نسبت احتمالهای ترمودینامیکی عبارت است از

$$\frac{\mathcal{W}'_{rk}}{\mathcal{W}'_k} = \prod_j \frac{(g_j + N'_{jk} - 1)! N_{jk}!}{(g_j + N_{jk} - 1)! N'_{jk}!}$$

در تمام ترازها بجز تراز r ، $N'_{jk} = N_{jk}$ است به گونه ای که تمام جمله های موجود در حاصلضرب بالا، به استثنای تراز r که در آن $N_{rk} = N'_{rk} - 1$ است، از صورت و مخرج حذف خواهد شد. بنابراین، چون

$$N_{rk}! = N_{rk}(N_{rk} - 1)! = N_{rk}N'_{rk}!$$

و

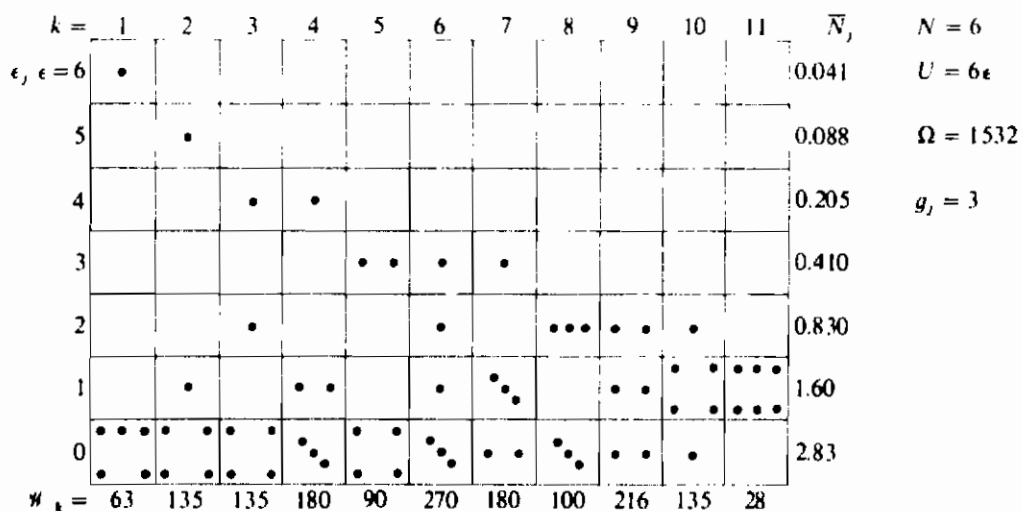
$$(g_r + N_{rk} - 1)! = (g_r + N'_{rk})! = (g_r + N'_{rk})(g_r + N'_{rk} - 1)!$$

نتیجه می شود که

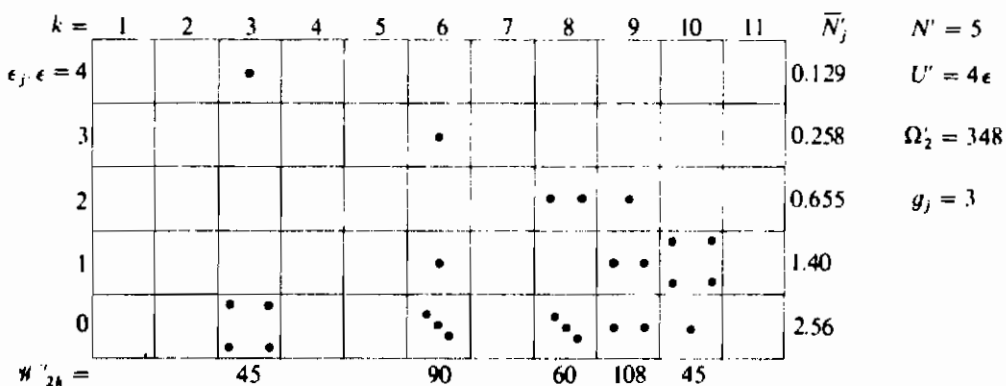
$$\frac{\mathcal{W}'_{rk}}{\mathcal{W}'_k} = \frac{N_{rk}}{g_r + N'_{rk}}$$

یا

$$N_{rk} \mathcal{W}_k = (g_r + N'_{rk}) \mathcal{W}'_{rk}$$



(a)



(b)

شکل ۹-۱۱ (الف) حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن یک مجمع ۶ ذره‌ای که از آمار B-E پیروی می‌کند هنگامی که $U = 6\epsilon$. (ب) حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن هنگامی که یک ذره از تراز ۲ ی مجمع قسمت (الف) برداشته‌ایم. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی در پایین داده شده است و عدد اشغال میانگین هر تراز در سمت راست نمودار درج شده است.

با جمع بر روی تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی خواهیم داشت

$$\sum_k N_{rk} \mathcal{W}_k = g_r \sum_k \mathcal{W}'_{rk} + \sum_k N'_{rk} \mathcal{W}'_{rk}$$

با استفاده از معادله (۸-۱۱)، جمله طرف چپ مساوی است با $\bar{N}_r \Omega$ در طرف

راست، جمله $g_r \sum_k \mathcal{W}'_{rk}$ مساوی $g_r \Omega'_r$ و آخرین جمله مساوی $\bar{N}'_r \Omega'_r$ است. بنابراین

$$\bar{N}_r \Omega = (g_r + \bar{N}'_r) \Omega'_r$$

و

$$\frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}'_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega} \quad (۱۱-۳۵)$$

در یک سیستم ماکروسکوپیکی که در آن اعداد اشغال خیلی بزرگ است، برداشتن یک ذره از یک تراز فقط تغییر نسبتاً کوچکی در عدد اشغال میانگین تراز ایجاد خواهد کرد، و با تقریب خوبی می‌توان نوشت $\bar{N}'_r = \bar{N}_r$ ، به گونه‌ای که

$$\frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega} \quad (۱۱-۳۶)$$

با گرفتن لگاریتم طبیعی از طرفین، خواهیم داشت

$$\ln \frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}_r} = \ln \frac{\Omega'_r}{\Omega}$$

اما

$$\ln \frac{\Omega'_r}{\Omega} = \ln \Omega'_r - \ln \Omega$$

و چون طبق معادله (۱۱-۲۴)، داریم، $S = k_B \ln \Omega$

$$\ln \frac{\bar{N}_r}{g_r + \bar{N}_r} = \frac{S' - S}{k_B} = \frac{\Delta S}{k_B} \quad (۱۱-۳۷)$$

از اصول ترمودینامیک نتیجه می‌شود که اختلاف آنتروپی ΔS بین دو حالت یک سیستم باز غیر منزوی که در آن حجم (یا یک متغیر فزونور مناسب) ثابت است، از طریق معادله (۱۱-۸) با اختلاف انرژی ΔU ، اختلاف ذرات ΔN ، و دمای T مرتبط است:

$$T \Delta S = \Delta U - \mu \Delta N$$

که در اینجا پتانسیل شیمیایی هر ذره است. برای دو حالت مورد نظر داریم،

$$\Delta U = -\epsilon_r, \quad \Delta N = -1$$

ولذا

$$\Delta S = \frac{\mu - \epsilon_r}{T}$$

بنابراین، از معادله (۱۱-۳۷)، چون تراز r به طور اختیاری انتخاب شده است و می‌تواند هر تراز z باشد، داریم

$$\ln \frac{\bar{N}_j}{g_j + \bar{N}_j} = \frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T}$$

و

$$\frac{g_j + \bar{N}_j}{\bar{N}_j} = \frac{g_j}{\bar{N}_j} + 1 = \exp \frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}$$

که می‌توان آنرا به صورت زیر نوشت

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T} \right) - 1} \quad (11-38)$$

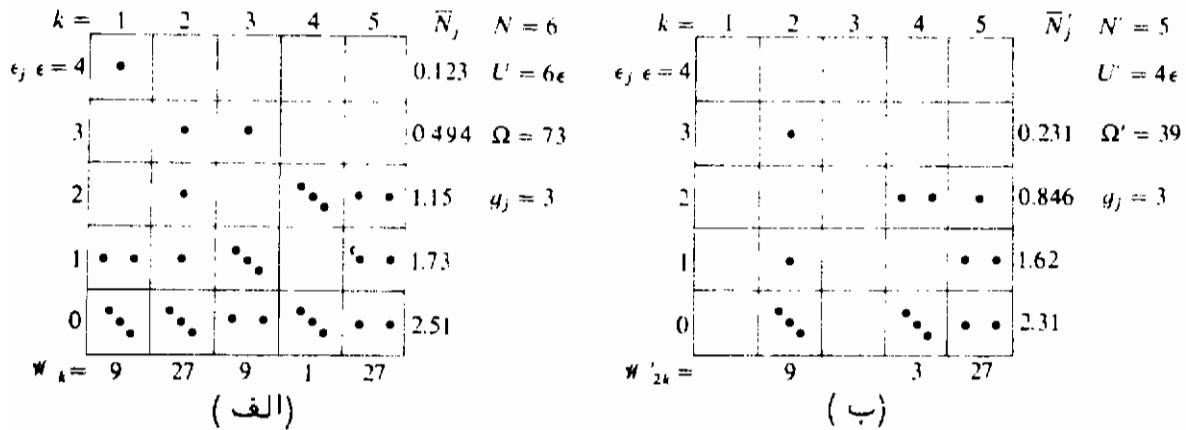
این معادله، تابع توزیع بوز-اینشتین است، و عدد اشغال میانگین برحالت را در هر تراز z ، \bar{N}_z/g_z ، برحسب انرژی ϵ_z ی حالت، پتانسیل شیمیایی μ ، ثابت جهانی k_B ، و دمای T بیان می‌کند. البته برای به کار بردن این معادله در مورد یک سیستم خاص، باید عبارت مربوط به انرژیهای ϵ_z ی ترازهای مجاز انرژی، و پتانسیل شیمیایی μ را بدانیم. راه دیگر به دست آوردن معادله (۱۱-۳۸) در پیوست (د) آمده است.

۱۱-۱۰ تابع توزیع فرمی-دیراک

برای به دست آوردن تابع توزیع در آمار F-D، بار دیگر دو مجمع در نظر می‌گیریم که در آنها تعداد ذرات به ترتیب عبارت است از N و $N' = N - 1$ در هر زوج از حالت‌های ماکروسکوپیکی متناظر، برای تمام ترازها، به جز تراز اختیاری r ، $N'_{jk} = N_{jk}$ است، و در تراز r ، $N'_{rk} = N_{rk} - 1$ ، انرژیهای نظیر عبارتند از U و $U' = U - \epsilon_r$.

قسمت (الف) در شکل ۱۱-۱۰ مثل شکل ۱۱-۶ است و حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن را برای مجمعی از $N = 6$ ذره که از آمار (۱-۱) پیروی می‌کند و در آن $U = 6\epsilon$ ، ترازهای انرژی متساوی الفاصله، و در هر تراز $g_j = 3$ است، نشان می‌دهد. قسمت (ب) عبارت است از نمودار نظیر برای مجمعی از $N' = 5$ ذره که در آن، تراز ۲ به عنوان تراز اختیاری r

انتخاب شده است به گونه‌ای که $U = U - 2\epsilon = 4\epsilon$ مجدداً مشاهده خواهیم کرد که در هرزوج از حالت‌های ماکروسکوپیکی متناظر، اعداد اشغال در تمام ترازها به جز تراز ۲ یکسان است، و در این تراز ۱ $N'_{2k} = N_{2k} - 1$ است



شکل ۱۰-۱۱ (الف) حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن مجموعی از ۶ ذره که از T مار F-D پیروی می‌کند هنگامی که $U = 6\epsilon$ است. (ب) حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن هنگامی که یک ذره از تراز ۲ ی مجمع قسمت (الف) برداشته‌ایم. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی در پایین و عدد اشغال متوسط هر تراز در سمت راست نمودار درج شده است.

احتمال ترمودینامیکی حالت‌های ماکروسکوپیکی متناظر در مجمع‌های پریم‌دار و بدون پریم، عبارت است از

$$\mathcal{W}_k = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_{jk})! N_{jk}!}$$

$$\mathcal{W}'_{rk} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N'_{jk})! N'_{jk}!}$$

به این ترتیب

$$\frac{\mathcal{W}'_{rk}}{\mathcal{W}_k} = \prod_j \frac{(g_j - N_{jk})! N_{jk}!}{(g_j - N'_{jk})! N'_{jk}!}$$

که بعد از ساده کردن به رابطه زیر تقلیل می‌یابد

$$\frac{\mathcal{W}'_{rk}}{\mathcal{W}_k} = \frac{N_{rk}}{g_r - N'_{rk}}$$

یا

$$N_{rk} \mathcal{W}_k = (g_r - N'_{rk}) \mathcal{W}'_{rk}$$

با جمع بر روی تمام مقادیر k ، داریم

$$\sum_k N_{rk} \mathcal{W}_k = g_r \sum_k \mathcal{W}'_{rk} - \sum_k N'_{rk} \mathcal{W}'_{rk}$$

و

$$\frac{\bar{N}_r}{g_r - \bar{N}'_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega} \quad (11-39)$$

در اینجا می‌توانیم \bar{N}'_r را مساوی \bar{N}_r اختیار کنیم زیرا اگر حالتها به اندازه کافی تبهگس باشند، N_r و N'_r می‌توانند خیلی بزرگتر از یک باشند. با استدلالی مشابه استدلال آمار B-E داریم

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (11-40)$$

که تابع توزیع فرمی - دیراک است. تفاوت این تابع با توزیع B-E در این است که در مخرج به جای -1 عدد $+1$ را داریم.

۱۱-۱۱ تابع توزیع کلاسیک

در بسیاری از سیستمهایی که متشکل از ذرات تمیزناپذیر هستند تعداد میانگین \bar{N}_j ذرات در یک تراز خیلی کمتر از تعداد حالت‌های g_j آن تراز است، به گونه‌ای که تعداد میانگین ذرات بر حالت \bar{N}_j/g_j ، خیلی کوچک خواهد بود. پس مخرج معادلات (۱۱-۳۸) و (۱۱-۴۰) باید خیلی بزرگ باشد، می‌توانیم از 1 صرف نظر کنیم، و توابع توزیع F-D و B-E هر دو به

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T}\right) \quad (11-41)$$

تقلیل می‌یابند، که تابع توزیع کلاسیک است.

۱۱-۱۲ مقایسه توابع توزیع ذرات تمیزناپذیر

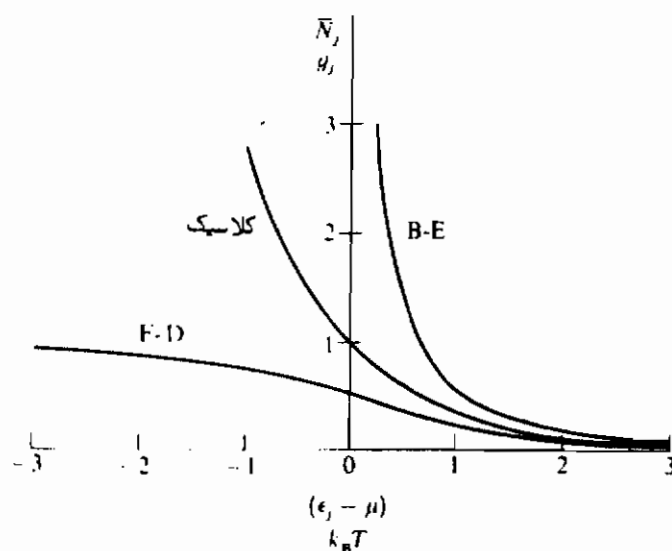
توابع توزیع ذرات تمیزناپذیر را می‌توانیم توسط معادله

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_j - \mu}{k_B T}\right) + a} \quad (11-42)$$

نمایش دهیم که درآمار B-E، $a = -1$ ، درآمار F-D، $a = +1$ ، و درآمار کلاسیک، $a = 0$ است.

منحنیهای شکل ۱۱-۱۱، نمودار تعداد میانگین ذرات برحالت ϵ_j در یک دمای مفروض، برای آمارهای B-E و F-D است، که به صورت توابعی از کمیت بدون بعد $(\epsilon_j - \mu)/k_B T$ رسم شده اند (بنابراین، انرژی به سوی راست افزایش می یابد). البته عرضهای منحنیها فقط در طولهایی که در آنها انرژی ϵ_j یکی از مقادیر مجاز خود را داراست، معنی پیدا می کند. هنگامی که \bar{N}_j/g_j خیلی کوچک است، توزیعهای B-E و F-D تقریباً "برهم منطبق" می شوند، و هر دو به توزیع کلاسیک تقلیل می یابند.

توجه کنید که هنگامی که $\epsilon_j = \mu$ است، مقدار \bar{N}_j/g_j درآمار B-E بینهایت می شود، و برای ترازهایی که در آنها ϵ_j کمتر از μ است، این مقدار منفی و بنابراین بی معناست. یعنی در این آمار، پتانسیل شیمیایی باید کمتر از انرژی پایینترین تراز مجاز انرژی باشد. ذرات می خواهند در ترازهایی متمرکز شوند که برای آنها ϵ_j فقط اندکی بزرگتر از μ است.



شکل ۱۱-۱۱ نمودارهای توابع توزیع بوز-اینشتین، فرمی-دیراک، و کلاسیک.

از سوی دیگر، درآمار F-D، تمام ترازها تا پایینترین آن، اشغال می شود و وقتی ϵ_j کاهش می یابد، \bar{N}_j/g_j به سوی ۱ میل می کند. یعنی ترازهای کم انرژی تقریباً "به طور

یکواخت با یک ذره بر حالت اشغال می‌شوند .

منحنی مربوط به آمار کلاسیک هیچ مفهومی ندارد مگر هنگامی که $(\epsilon_j - \mu)/kT$ خیلی بزرگ است . رسم این منحنی در شکل ۱۱-۱۱ فقط برای مقایسه است . اگر عرض شکل ۱۱-۱۱ را به جای \bar{N}_j/g_j ، \bar{N}_j/Ng_j اختیار کنیم ، این منحنی عبارت خواهد بود از تابع توزیع برای آمار M-B که در بخش بعد شرح خواهیم داد .

۱۱ - ۱۳ تابع توزیع ماکسول - بولتزمن

تابع توزیع در آمار M-B به همان روش معمول در آمارهای B-E و F-D به دست می‌آید . قسمت (الف) شکل ۱۱-۱۲ ، مثل شکل ۱۱-۸ است ، که در آن نقطه‌ها معرف اعداد اشغال یک مجمع $N = 6$ ذره‌ای و انرژی $U = 6\epsilon$ است . قسمت (ب) حالت‌های ماکروسکوپیکی یک مجمع $N' = N - 1 = 5$ ذره‌ای را نشان می‌دهد ، و در این مجمع تراز ۲ به عنوان تراز اختیاری r انتخاب شده است به گونه‌ای که $U' = U - 2\epsilon = 4\epsilon$ ، تنها حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن برای مجمع پریمدار حالت‌هایی هستند که در آنها تراز ۲ در مجمع بدون پریم اشغال شده است . در هر زوج از حالت‌های ماکروسکوپیکی متناظر ، اعداد اشغال در تمام ترازها به جز تراز ۲ مساوی هستند ، و در تراز ۲ ، $N'_{2k} = N_{2k} - 1$ است .

احتمال‌های ترمودینامیکی حالت‌های متناظر در مجمع‌های پریمدار و بدون پریم

عبارتنداز

$$\mathcal{W}_k = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

$$\mathcal{W}'_{rk} = N'! \prod_j \frac{g_j^{N'_j}}{N'_j!}$$

به این ترتیب

$$\frac{\mathcal{W}'_{rk}}{\mathcal{W}_k} = \frac{N'!}{N!} \prod_j \frac{g_j^{N'_{jk}} N_{jk}!}{g_j^{N_{jk}} N'_{jk}!}$$

که ساده می‌شود به

$$\frac{\mathcal{W}'_{rk}}{\mathcal{W}_k} = \frac{N_{rk}}{Ng_r}$$

یا

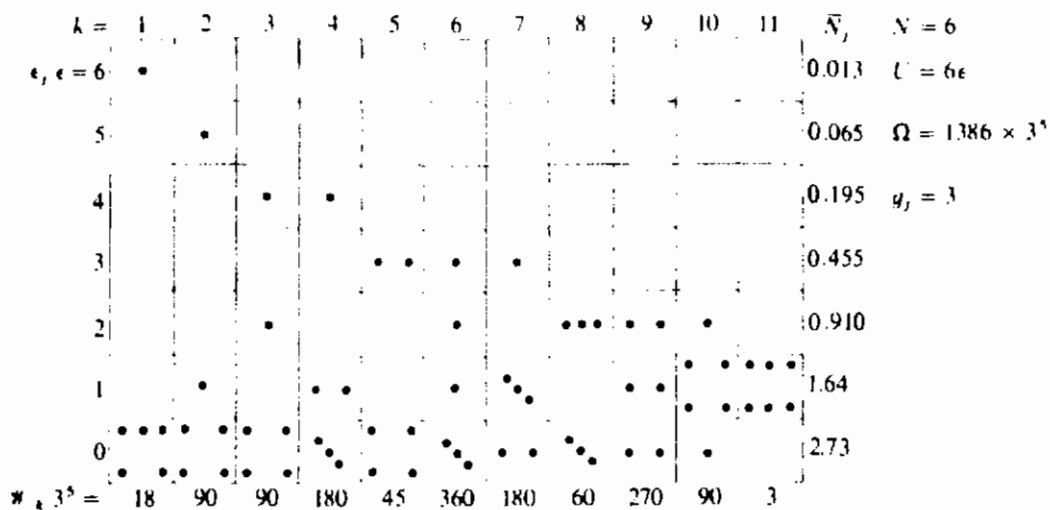
$$N_{rk} \mathcal{W}_k = Ng_r \mathcal{W}'_{rk}$$

با جمع بر روی تمام حالت‌های ماکروسکوپیکی خواهیم داشت ،

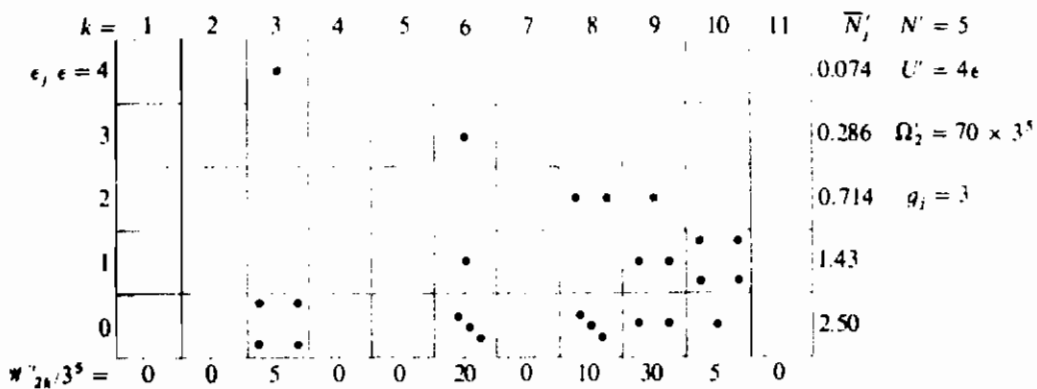
$$\frac{\bar{N}_r}{Ng_r} = \frac{\Omega'_r}{\Omega} \quad (۱۱-۴۳)$$

و با همان روش پیشین،

$$\frac{\bar{N}_j/N}{g_j} = \exp \frac{\mu - \epsilon_j}{k_B T} \quad (۱۱-۴۴)$$



(الف)



(ب)

شکل ۱۱-۱۲ (الف) حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن مجموعی از ۶ ذره که از آمار M-B پیروی می‌کند، هنگامی که $U=6\epsilon$ است. (ب) حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن هنگامی که یک ذره از تراز ۲ی مجمع قسمت (الف) برداشته‌ایم، احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی در پایین داده شده است و عدد اشغال میانگین هر تراز در سمت راست نمودار درج شده است.

که عبارت است از تابع توزیع ماکسول - بولتزمن. تفاوت این تابع با تابع توزیع کلاسیک، که گاهی تابع تصحیح شده بولتزمن خوانده می‌شود، در این است که صورت طرف چپ تعداد نسبی میانگین ذرات در تراز j ، \bar{N}_j/N ، است به گونه‌ای که طرف چپ عبارت است از تعداد نسبی ذرات در هر تراز.

۱۱-۱۴ تابع افراز

تابع توزیع در آمار ماکسول - بولتزمن را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\bar{N}_j = N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T}$$

چون $\sum_j \bar{N}_j = N$ و پتانسیل شیمیایی μ به j بستگی ندارد، نتیجه می‌شود که

$$\sum_j \bar{N}_j = N = N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) \sum_j g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T}$$

حاصل جمع در آخرین جمله، تابع افراز یا حاصل جمع بر روی حالتها خوانده می‌شود و آنرا با Z نمایش خواهیم داد (از کلمه آلمانی *Zustandssumme*). حروف دیگری نیز اغلب برای آن به کار می‌رود.

$$Z \equiv \sum_j g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T} \quad (11-45)$$

تابع افراز فقط به دمای T و به پارامترهایی که ترازهای انرژی را تعیین می‌کنند بستگی دارد. از دو معادله پیش نتیجه می‌شود که در آمار M-B،

$$\exp \frac{\mu}{k_B T} = \frac{1}{Z} \quad (11-46)$$

ولذا تابع توزیع M-B را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{N}{Z} \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T} \quad (11-47)$$

بنابراین، در یک سیستم مفروض، تعداد میانگین ذرات برحالت در هر تراز به صورت نمایی با انرژی ϵ_j ی تراز کاهش می‌یابد، و هرچه دمای T کمتر باشد، آهنگ کاهش سریعتر است. تابع توزیع کلاسیکی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\bar{N}_j = \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T}$$

و با جمع بر روی تمام مقادیر j خواهیم داشت

$$\sum_j \bar{N}_j = N = \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) \sum_j g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T}$$

پس اگر تابع افراز Z را به همان روشی که در آمار M-B دیدیم، تعریف کنیم، خواهیم داشت

$$\exp \frac{\mu}{k_B T} = \frac{N}{Z} \quad (11-48)$$

و تابع توزیع کلاسیکی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{\bar{N}_j}{g_j} = \frac{N}{Z} \exp \frac{-\epsilon_j}{k_B T} \quad (11-49)$$

که همان شکل توزیع M-B را دارد.

به علت شکل توابع توزیع B-E و F-D، این توابع را نمی‌توان برحسب یک تابع افراز تک-ذره‌ای نوشت، و ما آنها را بعداً "مورد بحث قرار خواهیم داد".

۱۱-۱۵ ویژگیهای ترمودینامیکی یک سیستم

اهمیت تابع افراز Z در این است که در آمارهای ماکسول-بولتزمن و کلاسیک تمام ویژگیهای ترمودینامیکی یک سیستم را می‌توان برحسب $\ln Z$ و مشتقات جزئی آن بیان کرد. بنابراین نخستین گام در بررسی آماری سیستمها این است که تابع افراز آنها را پیدا کنیم. یادآوری می‌کنیم که تمام ویژگیهای یک سیستم را همچنین می‌توان به وسیله معادله مفسر آن، یعنی، تابع هلمهولتز که برحسب X و T ، یا تابع گیبس که برحسب Y و T بیان می‌شود، کاملاً تعیین کرد. در اینجا X و Y معرف یک زوج متغیر مرتبط مثل حجم V و فشار

P است .

بنابراین، ابتدا عبارتهای مربوط به توابع هلمهولتز و گیبس را بر حسب $\ln Z$ به دست می آوریم. همانگونه که در بخش ۸-۱ نشان داده شد این توابع توسط معادله زیر با پتانسیل شیمیایی μ مرتبط هستند .

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,X} \quad (11-50)$$

برای سیستمی که از آمار M-B پیروی می کند، پتانسیل شیمیایی سیستم توسط معادله (۱۱-۴۶) با تابع افراز مرتبط است:

$$\mu = -k_B T \ln Z \quad (11-51)$$

در آمار کلاسیک، پتانسیل شیمیایی توسط معادله (۱۱-۴۸) داده می شود:

$$\mu = -k_B T (\ln Z - \ln N) \quad (11-52)$$

تابع افراز $Z = \sum g_j \exp(-\epsilon_j/k_B T)$ تابعی از دمای سیستم و پارامترهایی است که ترازهای انرژی سیستم را تعیین می کند (مثل حجم V یا شدت مغناطیسی \mathcal{H}). بنابراین، معادلات (۱۱-۵۱) و (۱۱-۵۲) μ را بر حسب X یا Y بیان می کنند.

ابتدا سیستمی از ذرات تمیزناپذیر را در نظر بگیرید که از آمار کلاسیک پیروی می کند و در آن، ترازهای انرژی توابعی از یک پارامتر فزونور X هستند. به این ترتیب، تابع افراز تابعی است از X و T ، و چون این دو متغیر متغیرهای "طبیعی" تابع هلمهولتز F هستند، از معادلات (۱۱-۵۰) و (۱۱-۵۲) خواهیم داشت،

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,X} = -k_B T (\ln Z - \ln N) \quad (11-53)$$

طرف راست این معادله هنگامی ثابت است که X و T ثابت باشند. با انتگرال گیری در X و T ثابت خواهیم داشت:

$$F = -Nk_B T (\ln Z - \ln N + 1) \quad (11-54)$$

زیرا $\int N \ln N dN = N \ln N - N$. اگر هر تابعی مانند $f(T, X)$ را به طرف راست معادله (۱۱-۵۴) بیفزاییم باز معادله (۱۱-۵۳) برقرار است، ولی چون به ازاء $F \cdot N = 0$

باید صفر باشد، نتیجه می‌شود که $f(T, X) = 0$ ، معادله (۱۱-۵۴) عبارتی است برای F بر حسب T, N و X . بنابراین، تمام احتمالهای ترمودینامیکی سیستم را می‌توان با روشهای بخش ۲-۷ تعیین کرد.

آنترופی S توسط $S = -(\partial F / \partial T)_{N, X}$ داده می‌شود به طوری که

$$S = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_X + Nk_B (\ln Z - \ln N + 1) \quad (11-55)$$

چون $U = F + TS$ است، انرژی داخلی عبارت است از

$$U = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_X \quad (11-56)$$

عبارت مربوط به آنترופی را اکنون می‌توانیم به صورت زیر بازنویسی کنیم

$$S = \frac{U}{T} + Nk_B (\ln Z - \ln N + 1) \quad (11-57)$$

متغیر نافزونور Y که به متغیر فزونور X وابسته است با $Y = -(\partial F / \partial X)_{N, T}$ داده می‌شود، به طوری که

$$Y = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X} \right)_T \quad (11-58)$$

که معادله حالت سیستم است، و Y را به صورت تابعی از T, N و X بیان می‌کند. بنابراین اگر Z به صورت تابع از X و T معلوم باشد، تمام ویژگیهای ترمودینامیکی این سیستم را می‌توان تعیین کرد.

برای یک سیستم تک مولفه‌یی، تابع گیبس عبارت است از $G = \mu N$ ، به طوری

که از معادله (۱۱-۵۲) داریم

$$G = -Nk_B T (\ln Z - \ln N) \quad (11-59)$$

اما در حالت کلی برای متغیرهای X و Y

$$G = U - TS - YX = F + YX$$

و

$$G - F = YX$$

از معادلات (۵۴-۱۱) و (۵۹-۱۱) داریم ،

$$G - F = Nk_B T$$

به طوری که برای هر سیستمی که از آمار کلاسیک پیروی می کند و در آن ترازهای انرژی توابعی از یک پارامتر فزونور X هستند ، داریم

$$YX = Nk_B T \quad (۶۰-۱۱)$$

در مورد خاصی که در آن پارامتر X حجم V ، و Y فشار P باشد ، داریم

$$PV = Nk_B T$$

این ، معادله حالت یک گاز کامل است که از نظریه جنبشی به دست آوردیم ، مشروط بر اینکه ثابت جهانی k_B ، که پیش از این به عنوان ضریب تناسب در معادله $S = k_B \ln \Omega$ معرفی شده است ، مساوی ثابت بولتزمن ، یعنی $k = R/N_A$ باشد . چون ثابت جهانی است ، که در این مورد خاص مساوی با R/N_A است ، باید بدون توجه به طبیعت مجمع ، مساوی R/N_A شود . از این به بعد ، به منظور سهولت ، شاخص پایین B را حذف خواهیم کرد ، و خواهیم نوشت $S = k \ln \Omega$.

در ابتدا عجیب به نظر می رسد که ما فقط معادله حالت گاز کامل را به دست می آوریم . با این همه ، هنگامی که ذرات برهم کنش نمی کنند تابع افراز را می توان فقط به جمع بر روی حالت های ذره منفرد بیان کرد . این همان شرطی است که برای به دست آوردن قانون گاز کامل از نظریه جنبشی مورد نیاز است .

طبق این نمادگذاری ، عبارتهای مربوط به ویژگیهای ترمودینامیکی سیستمی که از آمار کلاسیک پیروی می کند و سیستمی که در آن ترازهای انرژی توسط پارامتر فزونور X تعیین می شوند ، توسط روابط زیر داده می شوند :

$$F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1) \quad (۶۱-۱۱)$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_X \quad (۶۱-۱۱)$$

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1) \quad (۶۳-۱۱)$$

و

$$Y = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X} \right)_T \quad (۱۱-۶۴)$$

این به عنوان یک تمرین (مساله ۱۱-۳۰) باقی گذاشته می‌شود که نشان دهید برای سیستمی از ذرات تمیزپذیر که از آمار M-B پیروی می‌کند و در آن ترازهای انرژی توسط یک پارامتر فزونور X تعیین می‌شوند، عبارتهای مربوط به U و Y بدون تغییر باقی می‌مانند، اما عبارتهای مربوط به F و S عبارتند از

$$F = -NkT \ln Z \quad (۱۱-۶۵)$$

و

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln Z \quad (۱۱-۶۶)$$

تفاوت این عبارتها با عبارتهای مربوط به ذرات تمیزناپذیر، در یک جمله متناسب با $N \ln N - N$ است (مساله ۱۱-۳۱ را ملاحظه کنید).

به عنوان مثال دوم، سیستمی از ذرات تمیزپذیر را در نظر بگیرید که از آمار M-B پیروی می‌کند و ترازهای انرژی آن توابعی از یک پارامتر فزونور Y هستند. به این ترتیب Z تابعی است از Y و T ، و چون این دو متغیر، متغیرهای "طبیعی" تابع گیبس هستند، از معادلات (۱۱-۵۰) و (۱۱-۵۱) خواهیم داشت،

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,Y} = -kT \ln Z \quad (۱۱-۶۷)$$

طرف راست این معادله در صورتی ثابت است که T و Y ثابت باشند. با انتگرال‌گیری در T و Y ثابت خواهیم داشت

$$G = -NkT \ln Z \quad (۱۱-۶۸)$$

تابع اختیاری $g(T, Y)$ که باید به طرف راست معادله (۱۱-۶۸) اضافه کنیم، باز صفر است، چون به ازاء $N = 0$ ، $G = 0$ است. این معادله ابتدا به نظر می‌رسد که معادله (۱۱-۶۵) را نقض کند چرا که $F \neq G$ ولی، معادله (۱۱-۶۵) برای سیستمی است که در آن ترازهای انرژی توابعی از یک پارامتر فزونور X هستند، در حالی که معادله (۱۱-۶۸) در مورد سیستمی به کار می‌رود که در آن ترازهای انرژی به یک پارامتر فزونور Y بستگی دارند.

اکنون، آنتروپی توسط $S = -(\partial G/\partial T)_{X,Y}$ داده می‌شود، و لذا

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_Y + Nk \ln Z \quad (۶۹-۱۱)$$

انتالپی H مساوی است با $G + TS$ ، بنابراین

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_Y \quad (۷۰-۱۱)$$

و معادله (۶۹-۱۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت،

$$S = \frac{H}{T} + Nk \ln Z \quad (۷۱-۱۱)$$

و معادله حالت توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$X = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,T} = -NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Y} \right)_T \quad (۷۲-۱۱)$$

اگر پارامتر Y شدت یک میدان نیروی پایستار باشد، ذره فقط دارای انرژی پتانسیل است (گرانشی، مغناطیسی، یا الکتریکی). در این صورت، انرژی داخلی سیستم صفر است، و انرژی کل E آن فقط مساوی با انرژی پتانسیل E_p آن است. اگر X نمایشگر متغیر فزونور مرتبط با متغیر نافزونور Y باشد، انرژی پتانسیل عبارت است از $E_p = YX$ در این صورت، چون انتالپی H به صورت $H = U + YX$ تعریف می‌شود، و $U = 0$ است، نتیجه می‌شود که

$$E = E_p = H$$

و معادلات (۷۰-۱۱) و (۷۱-۱۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_Y \quad (۷۳-۱۱)$$

و

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln Z \quad (۷۴-۱۱)$$

تاکنون در این بخش فرض شده است که ترازهای انرژی توابعی از یک متغیر فزونور X

یا توابعی از یک متغیر نافزونور Y باشند. اکنون مورد کلی‌تر یک سیستم چند متغیری را در نظر می‌گیریم که در آن ترازهای انرژی توابعی از بیش از یک متغیر هستند. بحث خود را به سیستمهایی محدود می‌کنیم که ترازهای انرژی آنها توابعی از فقط دو متغیر است، که یکی از آنها متغیر فزونور X_1 و دیگری متغیر نافزونور Y_2 است، که ما آنرا شدت یک میدان نیروی پایستاز در نظر می‌گیریم.

اگر سیستم توسط آمار ماکسول - بولتزمن یا کلاسیک توصیف شود، باز هم می‌توان تابع افراز را به صورت

$$Z = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right)$$

تعریف کرد. تنها اختلاف این است که ϵ_j ها اکنون توابعی از X_1 و Y_2 هر دو هستند، و تابع افراز تابعی است از T ، X_1 و Y_2 . چون سیستم هم دارای انرژی داخلی U و هم انرژی پتانسیل $E_p = Y_2 X_2$ است، انرژی کل آن عبارت است از

$$E = U + E_p = U + Y_2 X_2$$

و لذا ما تابع هلمهولتز تعمیم یافته F^* ، که توسط معادله (۷-۳۴) به صورت

$$F^* \equiv E - TS = U - TS + Y_2 X_2$$

تعریف شده است، را به کار می‌بریم.

اکنون پتانسیل شیمیایی عبارت است از

$$\mu = \left(\frac{\partial F^*}{\partial N}\right)_{T, X_1, Y_2}$$

اگر سیستم از آمار کلاسیک پیروی کند، خواهیم داشت

$$\mu = -kT(\ln Z - \ln N)$$

و، با انتگرال‌گیری در T ، X_1 و Y_2 ی ثابت، خواهیم داشت

$$F^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1) \quad (۱۱-۷۵)$$

که مثل آنچه که در گذشته دیدیم، تابع اختیاری از X_1 ، Y_2 ، و T را مساوی صفر قرار

داده‌ایم .

متغیرهای Y_1 و X_2 ، وابسته به متغیرهای X_1 و Y_2 ، توسط روابط زیر داده می‌شوند

$$Y_1 = - \left(\frac{\partial F^*}{\partial X_1} \right)_{N, T, Y_2} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X_1} \right)_{T, Y_2} \quad (76-11)$$

$$X_2 = \left(\frac{\partial F^*}{\partial Y_2} \right)_{N, T, X_1} = -NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial Y_2} \right)_{T, X_1} \quad (77-11)$$

بنابراین ، سیستم دارای دو معادله حالت است ، که Y_1 و X_2 را بر حسب T ، N و Y_2 بیان می‌کنند .

آنترופی S عبارت است از

$$S = - \left(\frac{\partial F^*}{\partial T} \right)_{N, X_1, Y_2} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{X_1, Y_2} + Nk(\ln Z - \ln N + 1) \quad (78-11)$$

انرژی کل E مساوی است با $F^* + TS$ ، بنابراین

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{X_1, Y_2} \quad (79-11)$$

ولذا

$$S = \frac{E}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1) \quad (80-11)$$

اگر سیستم از آمار ماکسول-بولتزمن پیروی کند ، داریم

$$\mu = -kT \ln Z$$

و با استدلالی مشابه ،

$$F^* = -NkT \ln Z \quad (81-11)$$

متغیرهای Y_1 و X_2 بار دیگر توسط معادلات (75-11) و (76-11) داده می‌شوند . آنترופی عبارت است از

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{X_1, Y_2} + Nk \ln Z \quad (82-11)$$

انرژی کل عبارت است از

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{x_1, x_2} \quad (11-83)$$

بنابراین همچنین می‌توان نوشت

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln Z \quad (11-84)$$

در هریک از آنها، انرژی پتانسیل $E_p = Y_2 X_2$ است و انرژی داخلی U عبارت است از

$$U = E - E_p = E - Y_2 X_2 \quad (11-85)$$

مثالهای خاص از روابط کلی به دست آمده در این بخش را در دو فصل بعد مورد بحث قرار خواهیم داد.

مسائل

۱۱-۱ با به‌کاربردن مکانیک کوانتومی، نشان دهید که ترازهای انرژی یک چاه پتانسیل یک بعدی نامتناهی به عرض L نیز توسط معادله (۱۱-۳) داده می‌شود.

۱۱-۲ (الف) مقادیر اعداد کوانتومی n_x, n_y, n_z را برای دوازده تراز پایین انرژی یک ذره که داخل ظرفی به حجم V است، جدولبندی کنید. (ب) تبهگنی g ی هر تراز چیست؟ (ج) انرژی هر تراز را بر حسب واحد $h^2/8mV^{2/3}$ پیدا کنید. (د) آیا ترازهای متساوی‌الفاصله هستند؟

۱۱-۳ یک اتم اکسیژن در داخل جعبه‌ای مکعبی شکل به ابعاد 1 cm محبوس است. مقدار n را طوری محاسبه کنید که انرژی اتم اکسیژن، مساوی پایین‌ترین انرژی قابل دسترس اتم هلیومی باشد که در داخل جعبه‌ای مکعبی شکل به ابعاد $2 \times 10^{-10} \text{ m}$ محبوس است.

۱۱-۴ می‌خواهیم پنج ذره تمییزناپذیر را بین چهار تراز انرژی متساوی‌الفاصله شکل ۱۱-۲، بدون هیچگونه محدودیتی در تعداد ذرات هر حالت، توزیع کنیم. اگر انرژی کل ϵ_1 12 باشد، (الف) عدد اشغال هر تراز را برای هر حالت ماکروسکوپیکی، مشخص کنید، و (ب) تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی هر حالت ماکروسکوپیکی را برای حالت‌های انرژی نشان داده شده در

شکل ۱۱-۲ پیدا کنید .

۱۱-۵ (الف) تعداد حالت‌های ماکروسکوپیکی مجمعی از چهار ذره که در بین دو تراز انرژی توزیع شده‌اند، که یکی از آنها دوبار تبهگن است، را پیدا کنید. (ب) احتمال ترمودینامیکی هریک از حالت‌های ماکروسکوپیکی را اگر هیچگونه محدودیتی در تعداد ذرات هر حالت وجود نداشته و ذرات از یکدیگر تمیزناپذیر باشند، و (ج) از یکدیگر تمیزپذیر باشند، پیدا کنید. (د) احتمال ترمودینامیکی مجمع را در قسمت‌های (ب) و (ج) محاسبه کنید.

۱۱-۶ در نوعی بازی پوکر، به هر بازیکن هفت کارت داده می‌شود. بازیکن بهترین دست را با انتخاب پنج کارت از میان آن کارت‌ها تشکیل می‌دهد. بین هرنوبت از توزیع، کارت‌ها خوب بر زده می‌شوند. (الف) چند دست هفت‌کارتی مختلف را می‌توان از یک مجموعه ۵۲ کارت‌های تشکیل داد؟ (ب) اگر چهار بازیکن وجود داشته باشند، در صورت تمیزپذیر بودن بازیکنها از یکدیگر، کارت‌ها را به چند راه مختلف می‌توان بین آنها تقسیم کرد؟ (ج) چند دست پنج‌کارتی مختلف می‌توان از یک دست هفت‌کارتی تشکیل داد؟

۱۱-۷ برای مثالی که در شکل ۱۱-۴ نشان داده شده است، پیدا کنید (الف) احتمال ترمودینامیکی Ω_x ی هر حالت ماکروسکوپیکی را، (ب) تعداد کل حالت‌های میکروسکوپیکی مجمع، Ω ، را، (ج) عدد اشغال میانگین هرتراز را، و (د) مجموع اعداد اشغال میانگین را. ۱۱-۸ مساله ۱۱-۷ را برای سیستمی از هفت ذره تمیزناپذیر که از آمار B-E پیروی می‌کند و انرژی کل آن $U = 6\epsilon$ است، حل کنید.

۱۱-۹ (الف) نموداری مشابه شکل ۱۱-۶، اما با هشت تراز انرژی، بسازید. حالت‌های ماکروسکوپیکی ممکن سیستم را برای شش ذره تمیزناپذیر که از آمار B-E پیروی می‌کنند، در صورتی که $U = 7\epsilon$ باشد، نشان دهید. (ب) احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی را محاسبه کنید، و (ج) نشان دهید که تعداد کل حالت‌های میکروسکوپیکی Ω مساوی ۲۳۴۰ است. (د) عدد اشغال میانگین هر تراز را پیدا کنید.

۱۱-۱۰ (الف) فرض کنید در آمار F-D، تراز j شامل سه حالت (۱)، (۲)، (۳) و دو ذره a و b است. اگر دنباله خاصی از اعداد (۱)، (۲)، و (۳) را انتخاب کنیم، دنباله‌های ممکن مختلف از حروف و اعداد را بنویسید، و نشان دهید که این، در توافق با معادله (۱۱-۱۵) است. (ب) چند دنباله مختلف از اعداد می‌تواند وجود داشته باشد. (ج) تعداد کل دنباله‌های ممکن مختلف از حروف و اعداد چیست؟

۱۱-۱۱ شان دهید که در آمار فرمی-دیراک، اگر تراز j با یک ذره بر حالت پر شود، $\Omega_x = 1$ است و فقط یک راه برای توزیع ذرات در بین حالت‌های انرژی آن تراز وجود دارد. ۱۱-۱۲ مساله ۱۱-۹ را برای شش ذره تمیزناپذیر که از آمار F-D پیروی می‌کنند حل کنید.

در این مورد $\Omega = 162$ است .

۱۱- ۱۳ مساله ۹-۱۱ را برای شش ذره تمییزپذیر که از آمار M-B پیروی می‌کنند حل کنید .
در این مورد $\Omega = 5/77 \times 10^5$ است .

۱۱- ۱۴ تعداد ۳۵ ذره تمییزپذیر را بین سه تراز انرژی ناتبهن که به صورت ۱، ۲، ۳ برچسب خورده‌اند ، توزیع کرده‌ایم ، به گونه‌ای که $N_1 = N_2 = N_3 = 10$. انرژیهای ترازها عبارتند از $\epsilon_1 = 2 \text{ eV}$ ، $\epsilon_2 = 4 \text{ eV}$ ، $\epsilon_3 = 6 \text{ eV}$. (الف) اگر عدد اشغال تراز ۲ به اندازه $\delta N_2 = -2$ تغییر کند ، δN_1 و δN_3 را به گونه‌ای تعیین کنید که $\delta E = 0$ باشد. (ب) احتمال ترمو-دینامیکی حالت ماکروسکوپیکی را قبل و بعد از تغییر پیدا کنید .

۱۱- ۱۵ شش ذره تمییزپذیر را بر روی سه تراز انرژی ناتبهن توزیع کرده‌ایم . انرژی تراز ۱ مساوی صفر ، تراز ۲ مساوی ϵ ، و تراز ۳ مساوی 2ϵ است . (الف) تعداد کل حالت‌های میکروسکوپیکی سیستم را محاسبه کنید . (ب) تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی را به گونه‌ای محاسبه کنید که سه ذره در تراز ۱ ، دو ذره در تراز ۲ و یک ذره در تراز ۳ باشد . (ج) انرژی توزیعی را که برای آن γ ماکزیم است پیدا کنید . (د) اگر انرژی کل شش ذره مساوی 5ϵ باشد ، تعداد کل حالت‌های میکروسکوپیکی را محاسبه کنید .

۱۱- ۱۶ پنج ذره را در بین حالت‌های چهار تراز انرژی متساوی الفاصله که در شکل ۱۱-۲ نشان داده شده است به گونه‌ای توزیع کرده‌ایم که انرژی کل عبارت است از $12\epsilon_1$. احتمال ترمودینامیکی هر حالت ماکروسکوپیکی و عدد اشغال میانگین هر تراز را در صورتی که ذرات از آمارهای (الف) B-E ، (ب) F-D ، (ج) M-B پیروی کنند ، محاسبه کنید .

۱۱- ۱۷ تغییر آنتروپی هریک از سیستم‌های نشان داده شده در شکل‌های (۱۱-۴) ، (۱۱-۶) و (۱۱-۸) را هنگامی که یک تراز انرژی اضافی در دسترس ذرات قرار می‌گیرد و انرژی به 7ϵ افزایش داده می‌شود ، محاسبه کنید . (مسائل ۱۱-۹ ، ۱۱-۱۲ ، ۱۱-۱۳ را ملاحظه کنید) .

۱۱- ۱۸ انرژی داخلی شش ذره تمییزناپذیر شکل ۱۱-۴ را به طور برگشت پذیر بدون اینکه کاری انجام شود از 6ϵ به 7ϵ افزایش می‌دهیم ، اما ترازها فقط تا تراز ۶ می‌توانند اشغال شوند . (الف) صریحاً نشان دهید که $d'Q_r = \sum_j \epsilon_j dN_j$ و (ب) افزایش آنتروپی سیستم را پیدا کنید .

۱۱- ۱۹ (الف) نموداری شبیه قسمت (ب) ی شکل ۱۱-۹ بسازید ، اما به قسمی که در آن ، تراز ۳ به عنوان تراز اختیاری ϵ انتخاب شود ، و $U' = 6\epsilon - 3\epsilon = 3\epsilon$ باشد ، توجه کنید که هر حالت ماکروسکوپیکی ممکن سیستم پریمدار ، متناظر با یک حالت ماکروسکوپیکی سیستم بدون پریم است ، و اینکه به استثنای تراز ۳ ، اعداد اشغال تمام ترازها در هر زوج از حالت‌های ماکروسکوپیکی متناظر ، با هم یکی است . (ب) چند حالت ماکروسکوپیکی ممکن برای سیستم

پریمدار وجود دارد؟ (ج) چند حالت میکروسکوپیکی وجود دارد؟ (د) عدد اشغال میانگین ترازهای سیستم پریمدار را محاسبه کنید. (ه) معادله (۱۱-۳۵) را برای محاسبه عدد اشغال میانگین تراز ۳ از سیستم پریمدار به کار ببرید. (و) تغییر آنتروپی سیستم بدون پریم را بر اثر برداشتن یک ذره از تراز ۳ محاسبه کنید.

۱۱-۲۵ اعمال لازم را برای به دست آوردن (الف) معادله (۱۱-۳۹)، و (ب) (۱۱-۴۰) انجام دهید.

۱۱-۲۱ (الف) نموداری شبیه قسمت (ب) ی شکل ۱۱-۱۵ بسازید، اما به قسمی که در آن، تراز ۳ به عنوان تراز اختیاری i انتخاب شود، و $U' = 3\epsilon$ باشد. (ب) تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی قابل دسترس سیستم پریمدار را محاسبه کنید. (ج) عدد اشغال میانگین ترازهای سیستم پریمدار را محاسبه کنید. (د) معادله (۱۱-۳۹) را برای محاسبه عدد اشغال میانگین تراز ۳ از سیستم پریمدار به کار ببرید. (ه) تغییر آنتروپی سیستم بدون پریم را بر اثر برداشتن یک ذره از تراز ۳ محاسبه کنید.

۱۱-۲۲ نشان دهید که معادله (۱۱-۳) برای \mathcal{W}_{B-E} و معادله (۱۱-۱۷) برای \mathcal{W}_{F-D} هر دو در حالت حدی $N_j \gg g_j$ ، به

$$\mathcal{W}^c = \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad (11-86)$$

تقلیل می‌یابند. این، احتمال ترمودینامیکی سیستمی است که از آمار کلاسیک پیروی می‌کند. ۱۱-۲۳ با روشی شبیه روش بخش ۱۱-۹، نشان دهید که معادله (۱۱-۸۶) مساله قبل، منجر به تابع توزیع معادله (۱۱-۴۱) می‌شود.

۱۱-۲۴ نشان دهید که معادله (۱۱-۱۳) برای \mathcal{W}_{B-E} ، معادله (۱۱-۱۷) برای \mathcal{W}_{F-D} و معادله (۱۱-۸۶) (مساله ۱۱-۲۲) همه را می‌توان توسط

$$\mathcal{W}^c = \prod_j \frac{g_j (g_j - a)(g_j - 2a) \cdots [g_j - (N_j - 1)a]}{N_j!}$$

نمایش داد، که در آن a مقادیر داده شده در بخش ۱۱-۱۲ را داراست.

۱۱-۲۵ اعمال لازم را برای به دست آوردن تابع توزیع ماکسول-بولتزمان بخش ۱۱-۱۳ انجام دهید.

۱۱-۲۶ تابع توزیع ماکسول-بولتزمان را با روش بخش ۱۱-۱۳ اما با این فرض که «ذره از تراز i سیستم بدون پریم برداشته‌ایم، که در آن $N \gg n$ است، به دست آورید.

۱۱- ۲۷ (الف) نموداری شبیه قسمت (ب) ی شکل ۱۱-۱۲ بسازید، اما با این فرض که تراز ۳ به عنوان تراز اختیاری انتخاب شده است به قسمتی که $\epsilon' = 3\epsilon$ است. (ب) تعداد حالت‌های میکروسکوپی قابل دسترس سیستم پریمدار را محاسبه کنید. (ج) عدد اشغال میانگین ترازهای سیستم پریمدار را محاسبه کنید. (د) تغییر آنتروپی سیستم بدون پریم را بر اثر برداشتن یک ذره از تراز ۳ محاسبه کنید.

۱۱- ۲۸ تابع توزیع ماکسول-بولتزمن را در معادله (۱۱-۲۹)، که عبارت مربوط به تغییر آنتروپی یک سیستم در یک فرایند برگشت پذیر است، جایگزین کنید و رابطه زیر را به دست آورید:

$$S = -k \sum_j \bar{N}_j \ln \frac{\bar{N}_j}{g_j}$$

۱۱- ۲۹ هفت ذره تمیزپذیر را در بین دو تراز انرژی توزیع کرده ایم. تراز بالاتر تبهگن است و انرژی آن به اندازه 10^{-3} eV بیشتر از انرژی تراز پایین تر که دوبار تبهگن است، می باشد. (الف) انرژی داخلی و آنتروپی سیستم را در صورتی که بتواند دو ذره در تراز بالاتر داشته باشد، محاسبه کنید. (ب) اگر وقتی سیستم را در تماس با منبعی در دمای T قرار می دهیم دستخوش هیچ تغییری نشود، دمای منبع را محاسبه کنید. (ج) تابع افزای سیستم را بنویسید. قسمتهای (الف)، (ب)، و (ج) را برای موردی که در آن انرژی تراز تبهگن به اندازه 10^{-3} eV از تراز ناتبهگن بیشتر است، تکرار کنید.

۱۱- ۳۰ (الف) معادلات (۱۱-۶۵) و (۱۱-۶۶) را برای سیستمی که از $M-B$ پیروی می کند و در آن ترازهای انرژی توسط یک پارامتر فزونور X تعیین می شوند، به دست آورید. (ب) نشان دهید که عبارتهای مربوط به انرژی داخلی U و پارامتر فزونور X برای این سیستم، باز توسط معادلات (۱۱-۶۲) و (۱۱-۶۴) داده می شود.

۱۱- ۳۱ (الف) با به کار بردن معادلات (۱۱-۲۱) و (۱۱-۸۶) (مساله ۱۱-۲۲) برای احتمال ترمودینامیکی یک سیستم N ذره ای که، به ترتیب، از آمارهای $M-B$ و کلاسیک پیروی می کند نشان دهید که $\Omega_{M-B} = N! \Omega_c$. (ب) با استفاده از نتیجه قسمت (الف) نشان دهید که آنتروپیهای دو سیستم با رابطه $S_{M-B} = S_c + Nk_B(\ln N - 1)$ و توابع هلمهولتز با رابطه $F_{M-B} = F_c + Nk_B T(\ln N - 1)$ به یکدیگر مربوطند.

۱۱- ۳۲ نشان دهید برای سیستم N ذره ای که از آمار $M-B$ یا کلاسیک پیروی می کند، تعداد میانگین ذرات در تراز j ، توسط رابطه زیر داده می شود،

$$\bar{N}_j = -Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_j} \right)_T \quad (11-87)$$

۱۱-۳۳ (الف) عبارتی را برای انتالپی یک سیستم در صورتی که تابع افراز آن به X و T بستگی داشته باشد، به دست آورید. (ب) عبارتی را برای انرژی داخلی یک سیستم در صورتی که که تابع افراز آن به γ و T بستگی داشته باشد، به دست آورید.

۱۱-۳۴ سیستمی به دمای T و متشکل از N ذره تمیزپذیر که در بین دو تراز ناتبهن به فاصله انرژی ϵ از یکدیگر توزیع شده است را در نظر بگیرید. محاسبه کنید (الف) تابع افراز را (ب) کسر N_1/N و N_2/N ذرات را در هر حالت، (ج) انرژی داخلی U سیستم را، (د) آنتروپی S سیستم را، (ه) ظرفیت گرمایی ویژه c_v سیستم را. (و) منحنیهای N_1/N و N_2/N و U و S را به صورت تابعی از T رسم کنید.

۱۱-۳۵ سیستمی از N ذره تمیزپذیر که هر یک دارای یک گشتاور مغناطیسی μ است، بر روی دو تراز ناتبهن با انرژیهای $\mu\mathcal{H}_0/2$ و $-\mu\mathcal{H}_0/2$ ، وقتی شدت مغناطیسی \mathcal{H}_0 است، توزیع شده است. گشتاورهای مغناطیسی ذرات واقع در تراز بالاتر پاد موازی با میدان، و گشتاورهای مغناطیسی ذرات واقع در تراز پایین تر موازی با میدان است. سیستم می تواند یک سوم تمام ذرات را در تراز بالاتر بپذیرد و منزوی نیز هست. (الف) انرژی و گشتاور مغناطیسی خالص سیستم را پیدا کنید. (ب) تغییر انرژی و تغییر گشتاور مغناطیسی خالص سیستم منزوی را هنگامی که شدت مغناطیسی به طور برگشت پذیر به $\mathcal{H}_0/2$ تقلیل داده می شود، حساب کنید، (ج) تغییر گشتاور مغناطیسی خالص سیستم را هنگامی که شدت مغناطیسی به طور برگشت پذیر به $\mathcal{H}_0/2$ تقلیل داده می شود ولی انرژی داخلی سیستم ثابت باقی می ماند حساب کنید.

۱۱-۳۶ سیستم مساله قبل با منبعی در دمای T در تعادل حرارتی است. (الف) نشان دهید که تابع افراز توسط رابطه زیر داده می شود،

$$Z = 2 \cosh \frac{\mu\mathcal{H}_0}{2k_B T}$$

(ب) عبارتهای مربوط به U ، E ، S ، F^* ، و M را برای این سیستم به دست آورید و منحنیهای این ویژگیها را به صورت تابعی از T برای یک مقدار ثابت \mathcal{H}_0 رسم کنید. (ج) با استفاده از معادله (۱۱-۸۷) (مساله ۱۱-۳۲) نشان دهید که چگونه تعداد ذرات هر تراز با \mathcal{H}_0 و T تغییر می کند.

۱۱-۳۷ آمارهای M-B و F-D را می توان با محاسبه احتمالات برخورد کشان بین دو ذره به دست آورد. اگر دو ذره که از آمار M-B پیروی می کنند در ابتدا دارای انرژیهای ϵ_1 و ϵ_2 باشند و پس از برخورد، انرژیهایشان به ϵ_3 و ϵ_4 تبدیل شود، داریم

$$\epsilon_3 + \epsilon_4 = (\epsilon_1 - \delta) + (\epsilon_2 + \delta)$$

تعداد برخوردها بر واحد زمان، F ، متناسب است با احتمال $f(\epsilon_i)$ اشغال هر حالت اولیه:

$$F_{1,2} = cf(\epsilon_1)f(\epsilon_2)$$

همچنین $F_{3,4} = cf(\epsilon_3)f(\epsilon_4)$. در تعادل $F_{1,2} = F_{3,4}$. (الف) نشان دهید که $f(\epsilon_i) = e^{-\epsilon_i/kT}$ جواب این معادله است. (ب) با استدلالی مشابه، آمار F-D را به دست آورید. ولی، در اینجا باید حالت‌های اولیه پرو حالت‌های نهایی خالی باشند. بنابراین تعداد برخوردها بر واحد زمان عبارت است از

$$F_{1,2} = cf(\epsilon_1)f(\epsilon_2)[1 - f(\epsilon_3)][1 - f(\epsilon_4)]$$

نشان دهید که رابطه

$$\frac{1 - f(\epsilon_i)}{f(\epsilon_i)} = ce^{\epsilon_i/kT}$$

جواب معادله $F_{1,2} = F_{3,4}$ است، که منجر به معادله‌ای به شکل (۱۱-۴۰) می‌شود. ۱۱-۳۸ راه دیگر به دست آوردن توابع توزیع این است که یک تابع افراز بسزری \mathcal{Y} به صورت

$$\mathcal{Y} = \sum_{n=0}^H \exp \left[\frac{n(\mu - \epsilon)}{kT} \right]$$

تعریف و مقادیر \bar{n} را محاسبه کنیم:

$$\bar{n} = \frac{1}{\mathcal{Y}} \sum_{n=0}^H n \exp \frac{n(\mu - \epsilon)}{kT}$$

(الف) نشان دهید که

$$\bar{n} = - \frac{d}{d \frac{(\epsilon - \mu)}{kT}} \ln \mathcal{Y}$$

(ب) نشان دهید که $H = 1$ تابع توزیع فرمی - دیراک را می‌دهد. (ج) نشان دهید که $H = \infty$ تابع توزیع بوز - اینشتین را می‌دهد.

۱۲

کاربرد آمار در گازها

- ۱۲- ۱ گاز کامل تک اتمی
- ۱۲- ۲ توزیع سرعت‌های مولکولی
- ۱۲- ۳ تحقیق تجربی در توزیع تنیدی ماکسول-بولتزمان، باریکه‌های مولکولی
- ۱۲- ۴ گاز کامل در یک میدان گرانشی
- ۱۲- ۵ اصل همپاری انرژی
- ۱۲- ۶ نوسانگر خطی کوانتیده
- ۱۲- ۷ ظرفیت گرمایی ویژه یک گاز دو اتمی

۱۲ - ۱ گاز کامل تک اتمی

اکنون روابط کلی به دست آمده در بخش پیش را بر مورد خاص یک گاز کامل تک اتمی که شامل N مولکول یکسان، هریک به جرم m ، است اعمال می‌کنیم. مولکولها تمییزناپذیرند، و همانگونه که بعداً نشان خواهیم داد، تعداد میانگین مولکولها در هریک از حالت‌های ممکن انرژی، به جز در دماهای خیلی پایین که تمام گازهای حقیقی تبدیل به مایع می‌شوند، بسیار اندک است. بنابراین، آمار مناسب عبارت است از آمار کلاسیک (بخش ۱۱-۱۱).

نخستین گام این است که تابع افراز

$$Z = \sum_j g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{kT}$$

را محاسبه کنیم. این امر نیازمند اطلاع از انرژی ϵ_j و تبهگنی g_j ی هر تراز است. فرض می‌کنیم که مولکولها به جز در لحظه برخورد، برهم‌کنش ندارند، به‌گونه‌ای که هر مولکول اساساً ذره‌ای است مستقل، و دارای همان مجموعه تراز انرژی است که یک ذره منفرد در داخل یک جعبه دارد. پیشتر، نشان دادیم که طبق اصول مکانیک کوانتومی ترازهای انرژی چنین ذره‌ای توسط معادله (۱۱-۴) داده می‌شود

$$\epsilon_j = \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m} \quad (1-12)$$

که در آن $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = n_j^2$ و n_x, n_y, n_z اعداد صحیحی هستند که هریک از آنها می‌تواند مساوی ۱، ۲، ۳، ... و غیره باشد.

تبهگنی g_j ی یک تراز، یا تعداد حالت‌های انرژی در تراز، را می‌توان هنگامی که اعداد کوانتومی کوچک هستند، نظیر مثال بخش ۱۱-۲، به‌سادگی محاسبه کرد. با این همه در بسیاری از موارد، فاصله‌های ترازهای انرژی یک مجمع، در قیاس با مقدار خود انرژی، خیلی کم‌اند. به‌این ترتیب، می‌توان ترازهای انرژی را به‌گروه‌های با عرض $\Delta\epsilon_j$ تقسیم کرد، که هر گروه شامل ترازهایی با انرژی‌های بین ϵ_j و $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$ باشد. هریک از این گروه‌ها را یک مهتراز می‌نامیم. فرض کنید \mathcal{B}_j معرف گل حالت‌های ممکن در تمام ترازهای انرژی تا انرژی ϵ_j ، از جمله خود ϵ_j باشد. تعداد حالت‌های ممکن $\Delta\mathcal{B}_j$ در درون مهتراز مساوی است با تعداد حالت‌های موجود در تمام ترازهای مهتراز. یعنی، $\Delta\mathcal{B}_j$ عبارت است از تبهگنی مهتراز، اما این تبهگنی، تا حدودی از گروه‌بندی تعداد زیادی تراز ناشی می‌شود،

در حالی که اعداد g_j با طبیعت مجمع تعیین می‌شود.

فرض کنید اعداد کوانتومی n_x, n_y, n_z را نظیر آنچه که در نمودار دوبعدی شکل ۱۲-۱ آمده است، بر روی سه محور متعامد ببریم. هر گروه سه‌تایی از مقادیر صحیح n_x, n_y, n_z در آنچه که می‌توان آنرا "فضای n " خواند، نقطه‌ای را تعیین می‌کند، و هریک از این نقاط، به شرطی که اعداد کوانتومی مثبت باشند، مربوط به یک حالت ممکن است. فرض می‌کنیم که هر نقطه در مرکز یک سلول مکعبی، که هر یال آن مساوی با واحد طول و بنابراین حجم آن مساوی واحد است، قرار گرفته است.

عدد کوانتومی n_j مربوط است به برداری در فضای n ، که از مبدا تا هر نقطه کشیده می‌شود، زیرا $n_j^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. در سیستمی با حجم مفروض، انرژی فقط به n_j بستگی دارد، به گونه‌ای که تمام حالت‌های با انرژی مساوی، بر روی یک سطح کروی به شعاع n_j که مرکز آن بر مبدا منطبق است، قرار دارند. چون n_x, n_y, n_z همه مثبت‌اند، و چون در هر واحد حجم از فضای n یک نقطه وجود دارد، تعداد کل \mathcal{G}_j حالت‌های ممکن، در تمام ترازها تا انرژی ϵ_j ، مساوی است با حجم "یک هشتم" کره‌ای به شعاع n_j یعنی

$$\mathcal{G}_j = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi n_j^3 = \frac{\pi}{6} n_j^3 \quad (12-2)$$

البته سطح کروی، بعضی از سلول‌های واحد را قطع خواهد کرد و معلوم نیست نقطه‌ای که معرف حالت انرژی است، در داخل سطح قرار می‌گیرد یا در خارج آن. با این همه، هنگامی که n_j عدد بزرگی است، نظیر مورد اکثریت زیادی از مولکول‌های یک گاز در دماهای معمولی، عدم قطعیت آنقدر کوچک می‌شود که می‌توان از آن چشم پوشید. تعداد حالت‌های موجود در مهتراز بین ϵ_j و $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$ ، یا تبهگنی $\Delta\mathcal{G}_j$ ی مهتراز، عبارت است از

$$\Delta\mathcal{G}_j = \frac{\pi}{6} \times 3n_j^2 \Delta n_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j \quad (12-3)$$

از نظر هندسی، این تعداد مربوط است به نقاط موجود در یک لایه کروی نازک به شعاع n_j و ضخامت Δn_j . بنابراین، برای مقادیر مساوی Δn_j ، تبهگنی، با مربع عدد کوانتومی n_j افزایش می‌یابد.

تابع افراز Z برای این سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود

$$Z = \sum_j \Delta \mathcal{G}_j \exp \frac{-\epsilon_j}{kT}$$

و با وارد کردن عبارتهای مربوط به $\Delta \mathcal{G}_j$ و ϵ_j خواهیم داشت

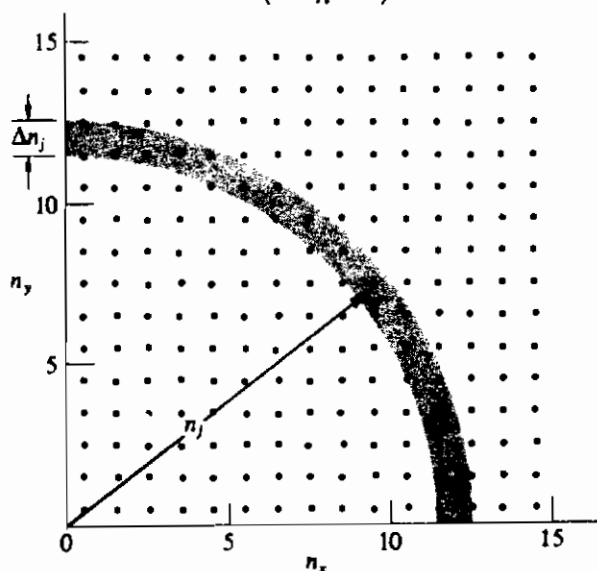
$$Z = \frac{\pi}{2} \sum_j n_j^2 \exp \left(- \frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} n_j^2 \right) \Delta n_j \quad (۴-۱۲)$$

این حاصل جمع را می توان به طور نموداری به گونه زیر تفسیر کرد. فرض کنید مقادیر n_j را بر روی یک محور افقی ببریم و برای اختصار، ضریب Δn_j در معادله (۴-۱۲) را با $f(n_j)$ نمایش دهیم. در هر مقدار n_j ، یک خط عمودی به طول $f(n_j)$ نظیر شکل ۱۲-۲، رسم می کنیم. در این صورت، هر حاصل ضرب $f(n_j) \Delta n_j$ متناظر است با مساحت یک مستطیل، نظیر آنچه که در شکل ۱۲-۲ نشان داده شده است، و مقدار Z متناظر است با مجموع تمام این مساحتها برای مقادیر n_j از $z = 1$ تا $z = \infty$ ، چرا که هیچ حد بالایی بر مقادیر مجاز n_j وجود ندارد. با تقریبی نسبتاً خوب، این حاصل جمع مساوی است با مساحت زیر یک منحنی پیوسته که از انتهای خطوط عمودی، بین حدود 0 و ∞ ، می گذرد به گونه ای که

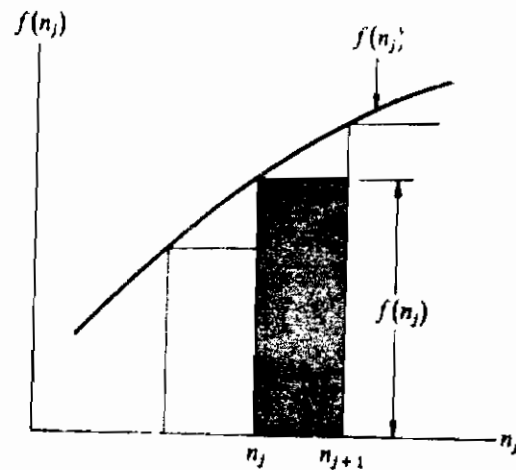
$$Z = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} n_j^2 \exp \left(- \frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} n_j^2 \right) dn_j \quad (۵-۱۲)$$

مقدار انتگرال معین را می توان از جدول ۱۲-۱ به دست آورد، و بالاخره

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (۶-۱۲)$$



شکل ۱۲-۱ حالت های کوانتومی در فضای n



شکل ۱۲-۲ تابع افراز مساوی با مساحت کل زیر تابع پله‌ای است، و خیلی نزدیک به مساحت زیر منحنی پیوسته است.

بنابراین، تابع افراز به‌دمای T و حجم V ، که متناظر با متغیر فزونور کلی X در بخش ۱۱-۵ است، بستگی دارد.

تابع هلمهولتز F توسط معادله (۱۱-۶۳) به‌صورت زیر داده می‌شود

$$F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$$

و فشار P ، که متناظر با متغیر نافزونور Y است، عبارت است از

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (12-7)$$

چون بنا بر معادله (۱۲-۶) داریم

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \quad (12-8)$$

نتیجه می‌شود

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \quad (12-9)$$

در نتیجه

$$P = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (12-10)$$

جدول ۱۲-۱

$$f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx.$$

n	$f(n)$	n	$f(n)$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$	1	$\frac{1}{2a}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	3	$\frac{1}{2a^2}$
4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	5	$\frac{1}{a^3}$
6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$	7	$\frac{3}{a^4}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 2f(n) \quad \text{اگر } n \text{ زوج باشد،}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 0. \quad \text{اگر } n \text{ فرد باشد،}$$

که درست همان معادله حالت یک گاز کامل است که از نظریه جنبشی نیز به دست آمد. انرژی داخلی U عبارت است از

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT \quad (11-12)$$

که با نتایج نظریه جنبشی برای یک گاز تک اتمی با سه درجه آزادی، توافق دارد. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت عبارت است از

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR \quad (12-12)$$

و ظرفیت گرمایی ویژه مولی عبارت است از

$$c_v = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2} R \quad (13-12)$$

آنتروپی عبارت است از

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

و پس از وارد کردن عبارتهای مربوط به $\ln Z$ و U خواهیم داشت

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right] \quad (12-14)$$

اصول ترمودینامیک فقط تغییرات آنتروپی را تعریف می‌کند، عبارت مربوط به‌خود آنتروپی شامل یک ثابت نامعین است. در معادله (۱۲-۱۴) هیچ ثابت نامعینی وجود ندارد و لذا روشهای آماری، منجر به عبارتی برای خود آنتروپی می‌شوند. با به‌کاربردن معادله (۱۲-۱۳)، آنتروپی ویژه مولی را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$s = c_v \ln T + R \ln V + R \left[\ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{5}{2} \right] \quad (12-15)$$

این عبارت با عبارت ترمودینامیکی مربوط به s از نظر وابستگی آن به V و T توافق دارد، و شامل هیچ ثابت نامعینی نیست. معادله (۱۲-۱۵) معروف است به معادله ساگور* - تترود† برای آنتروپی مطلق یک گاز کامل تک اتمی.

۱۲ - ۲ توزیع سرعت‌های مولکولی

در فصلهایی که نظریه جنبشی گازها را توصیف می‌کردیم، چند نتیجه به‌دست آوردیم که شامل میانگین یا ریشه میانگین مربعی تنیدی مولکول‌ها بود، اما در آن موقع ما نمی‌توانستیم چیزی درباره چگونگی توزیع تنیدیهای مولکولی در اطراف این مقادیر میانگین، به‌مان کنیم. (اصطلاح تنیدی به معنای بزرگی سرعت است). با این همه، روشهای آماری، مستقیماً^۱ به عبارت مربوط به اعداد اشغال ترازهای انرژی، و لذا، به توزیع تنیدی منتهی می‌شود. پیش از ابداع روشهای آماری، برای نخستین بار ماکسول، و پس از وی بولتزمن، عبارتی برای

* Otto Sackur، شیمیدان آلمانی (۱۸۸۰/۱۲۵۹ - ۱۹۱۴/۱۲۹۳)

† Hugo M. Tetrode، فیزیکدان آلمانی (۱۸۹۵/۱۲۷۴ - ۱۹۳۱/۱۳۱۰)

توزیع به دست آورد، که امروزه به توزیع ماکسول - بولتزمن معروف است. نظیر بخش پیش، ما توزیع را بر حسب عدد اشغال میانگین یک مهتر از، شامل فاصله انرژی بین ϵ_j و $\epsilon_j + \Delta\epsilon_j$ ، بیان می‌کنیم. فرض کنید N_j ، معرف تعداد کل مولکولهای با انرژیهای تا ϵ_j ، از جمله خود، باشد. در این صورت، تعداد میانگین مولکولهای موجود در مهتر از، یا عدد اشغال میانگین مهتر از، عبارت است از ΔN_j . پس کمیتهای ΔN_j و $\Delta \mathcal{G}_j$ به عدد اشغال N_j و تبهگنی g_j یک ترازانرژی منفرد مربوطند، و توابع توزیع M-B و کلاسیک، هر دو را می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$\Delta N_j = \frac{N}{Z} \Delta \mathcal{G}_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right) \quad (12-16)$$

چون ما علاقمند به دانستن توزیع تندی هستیم و نه توزیع انرژی، تبهگنی $\Delta \mathcal{G}_j$ را به جای عدد کوانتومی n_j ، بر حسب تندی v_j بیان می‌کنیم. از معادلات (12-1) و (12-3) خواهیم داشت

$$\epsilon_j = \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m} = \frac{1}{2} m v_j^2$$

$$\Delta \mathcal{G}_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j$$

از این معادلات نتیجه می‌شود

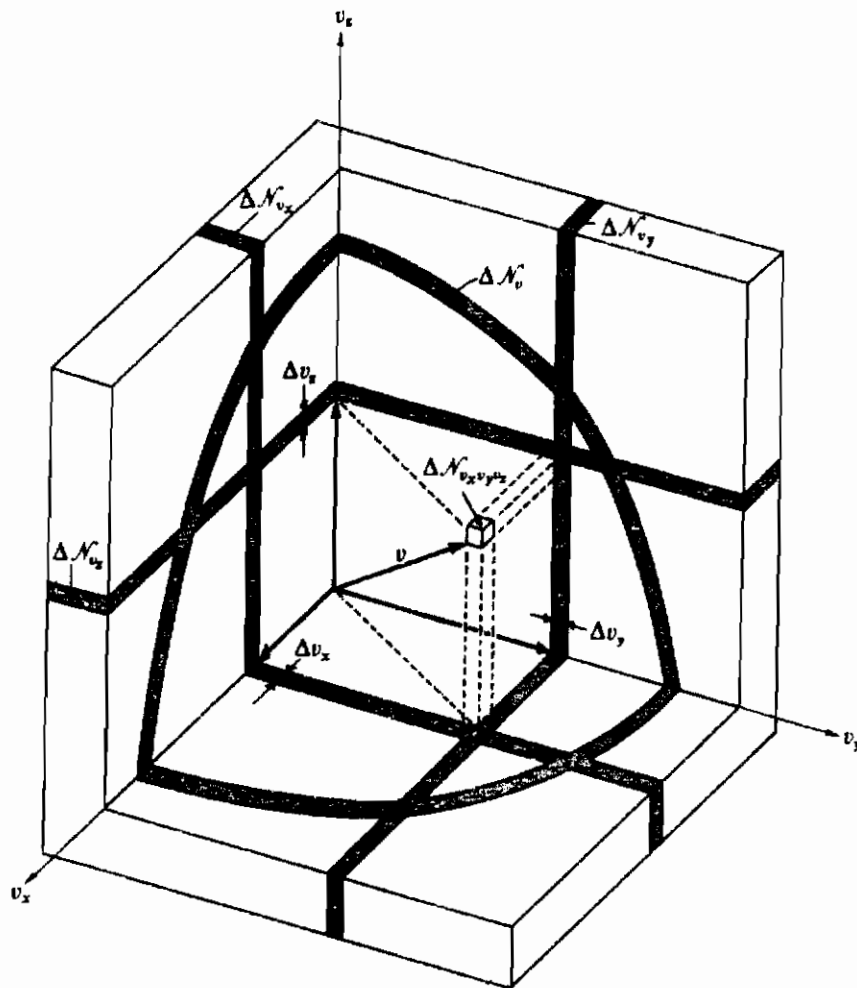
$$\Delta \mathcal{G}_v = \frac{4\pi m^3 V}{h^3} v^2 \Delta v \quad (12-17)$$

برای سادگی، شاخص پائین z را از v حذف کرده ایم، و به جای $\Delta \mathcal{G}_j$ ، $\Delta \mathcal{G}_v$ نوشته ایم تا نشان دهیم تبهگنی بر حسب v بیان می‌شود. بالاخره با استفاده از عبارت مربوط به Z ، از معادله (12-6)، خواهیم داشت

$$\Delta N_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \Delta v \quad (12-18)$$

کمیت N_v معرف میانگین تعداد کل مولکولهای با تندیهای تا v ، از جمله خود v است، و ΔN_v تعداد میانگین مولکولهای با تندیهای بین v و $v + \Delta v$ است. مفید است که توزیع را بر حسب "فضای سرعت" تجسم کنیم. فرض کنید در یک لحظه، به هر مولکول یک بردار که از نظر بزرگی و راستا معرف سرعت آن باشد وابسته کنیم، سپس

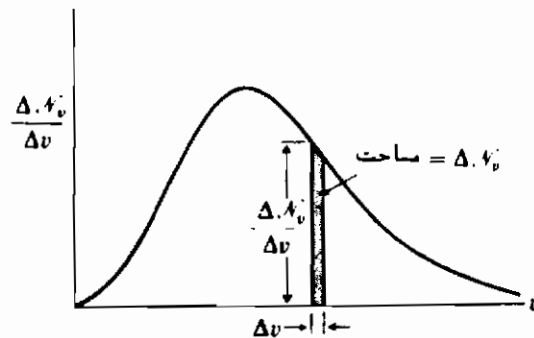
این بردارها را به یک مبدا^۱ مشترک منتقل کنیم. در نتیجه، نوعی خاریشت دریایی خواهیم داشت. سرعت هر مولکول توسط نوک بردار سرعت آن نمایش داده می‌شود. شکل ۱۲-۳ "یک هشتم" این فضای سرعت را نشان می‌دهد. از نقطه نظر هندسی کمیت \mathcal{N}_v ، معرف میانگین تعداد کل نوک بردارها در داخل کره‌ای به شعاع v ، و $\Delta \mathcal{N}_v$ تعداد مزبور در داخل یک لایه^۲ کروی به شعاع v و ضخامت Δv است.



شکل ۱۲-۳ نمودار فضای سرعت

ضریب Δv در معادله^۱ (۱۲-۱۸)، که مساوی نسبت $\Delta \mathcal{N}_v / \Delta v$ است، فقط به بزرگی v یعنی به تنیدی بستگی دارد. این ضریب به تابع توزیع تنیدی ماکسول بولتزمن موسوم است و ما آنرا به صورت تابعی از v در شکل ۱۲-۴ رسم کرده‌ایم. تعداد بردارهای سرعت $\Delta \mathcal{N}_v$ که بزرگی آنها بین v و $v + \Delta v$ است، در این منجنی توسط مساحت یک نوار باریک عمودی نظیر نوارها شور خورده، نمایش داده می‌شود، چرا که ارتفاع نوار عبارت است از $\Delta \mathcal{N}_v / \Delta v$ و عرض آن مساوی است با Δv (به دقت توجه کنید که عرض تابع توزیع تنیدی، معرف $\Delta \mathcal{N}_v$

نیست) تابع توزیع، هنگامی که $v = 0$ است، مساوی صفر خواهد بود، زیرا در آن صورت $v^2 = 0$ و جملهٔ نمایی مساوی ۱ می‌شود. این، بدان معناست که هیچ مولکولی در حال سکون نیست (یا تعداد بسیار اندکی از مولکولها ساکن‌اند). تابع به یک ماکزیمم می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد زیرا کاهش جملهٔ نمایی، سریعتر از افزایش v^2 است.



شکل ۱۲ - ۴ منحنی تابع توزیع تندی ماکسول - بولتزمن

اگر فضای سرعت را به لایه‌های کروی با ضخامت‌های مساوی تقسیم کنیم، تندی v_m که تابع توزیع در آن ماکزیمم است شعاع آن لایهٔ کروی است که شامل بیشترین تعداد نقاط معرف بردارهاست. تندی v_m را محتملترین تندی می‌خوانند. برای پیدا کردن مقدار آن مشتق اول تابع توزیع را نسبت به v می‌گیریم و آنرا مساوی صفر قرار می‌دهیم. با چشم-پوشیدن از جمله‌های ثابت در معادلهٔ (۱۲-۸)، این روش به نتیجهٔ زیر می‌رسد:

$$\frac{d}{dv} \left[v^2 \exp \left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) \right] = 0$$

پیدا کردن نتیجهٔ زیر به عنوان تمرین واگذار می‌شود

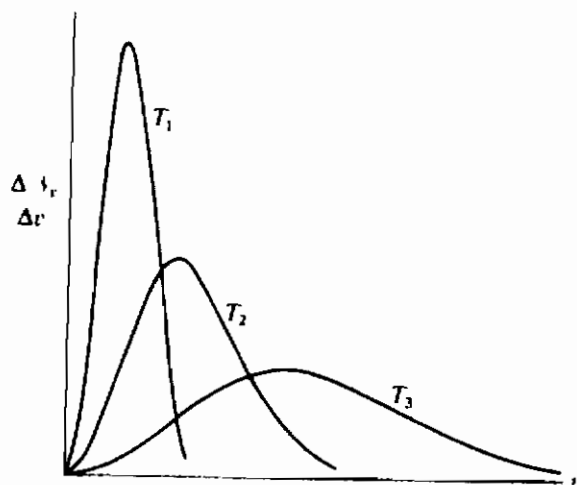
$$v_m = \sqrt{2kT/m}. \quad (12-19)$$

اکنون، تابع توزیع را می‌توان به صورت فشرده‌تری برحسب v_m بیان کرد.

$$\frac{\Delta N_v}{\Delta v} = \frac{4N}{\sqrt{\pi} v_m^3} v^2 \exp \left(\frac{-v^2}{v_m^2} \right) \quad (12-20)$$

تابع توزیع، از طریق کمیت v_m ، که در تابع توزیع و ضریب آن، هردو، ظاهر می‌شود، به‌دای گاز بستگی دارد. شکل ۱۲-۵ منحنی‌های تابع توزیع در سه دمای مختلف را نشان

می‌دهد. محتملترین تندی با کاهش دما تقلیل پیدا می‌کند و پاشیدگی تندیهاکنتر می‌شود. مساحت‌های زیر هر سه منحنی با هم مساوی‌اند، زیرا مساحت متناظر با تعداد کل مولکولهاست.



شکل ۱۲-۵ منحنی تابع توزیع تندی M-B در سه دمای مختلف $T_3 > T_2 > T_1$

همان‌گونه که در بخش ۹-۳ تشریح کردیم، میانگین یا متوسط حسابی تندی عبارت است از

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum v \Delta \mathcal{N}_v$$

با به‌کاربردن معادله (۱۲-۲۰) و با مساوی گرفتن حاصل جمع با یک انتگرال خواهیم داشت

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_m^3} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(\frac{-v^2}{v_m^2}\right) dv$$

انتگرال معین فوق با استفاده از جدول ۱۲-۱، عبارت است از $v_m/2$ ، بنابراین

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \quad (12-21)$$

ریشه میانگین مربعی تندی عبارت است از

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \left(\frac{1}{N} \sum v^2 \Delta \mathcal{N}_v \right)^{1/2} = \left[\frac{4}{\sqrt{\pi} v_m^3} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(\frac{-v^2}{v_m^2}\right) dv \right]^{1/2}$$

انتگرال معین مساوی است با $\frac{3\sqrt{\pi}}{8} v_m^2$ ، بنابراین

$$v_{rms} = \frac{3}{2}v_m = \sqrt{3 \frac{kT}{m}} \quad (۱۲-۲۲)$$

که با معادله (۹-۱۹) که از نظریه جنبشی به دست آوردیم توافق دارد. روشی که در اینجا به کار می‌بریم خیلی کلی‌تر از روشی است که برای به دست آوردن معادله (۹-۱۹) به کار بردیم. با تغییر وابستگی ϵ و g به سرعت ذرات، این روش را می‌توان در مورد سیستم‌هایی که پیچیده‌تر از گاز کامل هستند نیز به کار برد. به طور خلاصه،

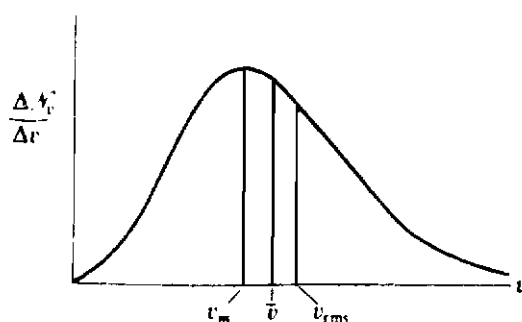
$$v_m = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$$

$$v = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} = \sqrt{2.55 \frac{kT}{m}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$$

این سه تندی را در شکل ۱۲-۶ نشان داده‌ایم. بزرگی‌های نسبی این سه تندی، در یک دمای مفروض عبارتند از

$$v_m : \bar{v} : v_{rms} = 1 : 1.128 : 1.224$$

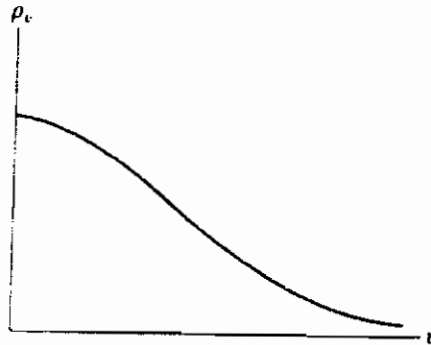


شکل ۱۲-۶ - محتملترین تندی (v_m)، متوسط حسابی تندی (\bar{v})، ریشه میانگین مربعی تندی (v_{rms})

کمیت ΔN_v معرف تعداد بردارهای سرعتی است که نوک آنها در داخل یک لایه کروی در فضای سرعت، به "حجم" $4\pi v^2 \Delta v$ ، بین v و $v + \Delta v$ قرار دارد. تعداد نقاط معرف نوک بردارها در واحد "حجم" داخل لایه، یا "چگالی" ρ_v در فضای سرعت، عبارت است از

$$\rho_v = \frac{\Delta \mathcal{N}_v}{4\pi v^2 \Delta v} = N \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} v_m} \right)^3 \exp \left(-\frac{v^2}{v_m^2} \right) \quad (12-23)$$

چگالی ρ_v ، تابع توزیع سرعت ماکسول - بولتزمن خوانده می‌شود. مقدار آن در مبدأ که $v = 0$ است، بیشینه است و، همانگونه که در شکل ۱۲-۷ نشان داده شده است، به‌صورت نمایی با v^2 کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲-۷ منحنی تابع توزیع سرعت ماکسول - بولتزمن

توجه کنید که گرچه چگالی در مبدأ بیشینه است، ولی شعاع لایه کروی که شامل بیشینه تعداد نوک بردارهاست، مساوی v_m است. دلیل این ناسازگاری ظاهری این است که وقتی ما از مبدأ به طرف خارج پیش می‌رویم، حجم لایه‌های کروی متوالی، با ضخامت‌های متساوی Δv ، پیوسته افزایش می‌یابد، در حالی که تعداد نقاط معرف بردارها در واحد حجم پیوسته کاهش می‌یابد. حجم داخلی‌ترین لایه (که در واقع یک کره کوچک به شعاع Δv است) تقریباً صفر است، به‌گونه‌ای که گرچه چگالی برای این لایه ماکزیمم است، ولی تعداد نقاط واقع در آن عملاً صفر است زیرا حجم آن خیلی کوچک می‌باشد. به عبارت دیگر، عملاً هیچ یک از مولکولها در حال سکون نیست. در ورای کره با شعاع v_m ، چگالی سریعتر از افزایش حجم لایه کاهش پیدا می‌کند، در نتیجه تعداد نقاط واقع در یک لایه کاهش می‌یابد.

تعداد مولکولهای $\Delta \mathcal{N}_{v_x v_y v_z}$ که دارای مقادیر مشخصی از هر سه مولفه سرعت‌اند، شکل ۱۲-۳، متناظر است با تعداد نقاط معرف بردارهای سرعت موجود در یک عنصر حجمی مکعب مستطیلی کوچک در فضای سرعت به ابعاد Δv_x ، Δv_y ، Δv_z ، و واقع بر نقطه v_x ، v_y ، v_z . حجم عنصر عبارت است از $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ و تعداد نقاط معرف بردارهای سرعت در آن، عبارت است از حاصلضرب حجم آن در چگالی ρ_v . بنابراین

$$\Delta \mathcal{N}_{v_x v_y v_z} = \rho_v \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

$$= N \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} v_m} \right)^3 \exp \left[\frac{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{v_m^2} \right] \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

زیرا $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ است.

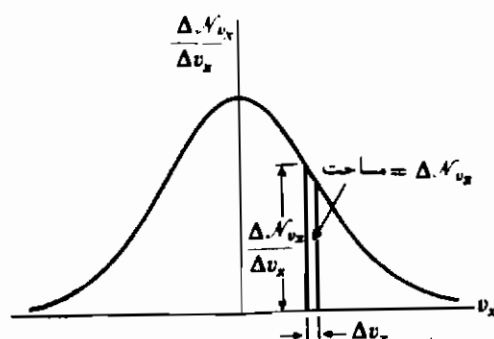
تعداد مولکولهایی که مولفه x ، y یا z سرعت آنها در بازه معینی قرار دارد را، صرف نظر از مقادیر سایر مولفه‌ها، در شکل ۱۲-۳ با تعداد نقاط موجود در برشهای نازک عمود بر محورهای سرعت، نمایش داده‌ایم. (نمودار، فقط تقاطع این برشها را با صفحات عمود بر محورها نشان می‌دهد). بنابراین، برای پیدا کردن تعداد مولکولهای $\Delta \mathcal{N}_{v_x}$ که دارای مولفه‌های سرعت بین v_x و $v_x + \Delta v_x$ هستند، $\Delta \mathcal{N}_{v_x v_y v_z}$ را بر روی تمام مقادیر v_y و v_z جمع می‌کنیم. هنگامی که حاصل جمع را با یک انتگرال جایگزین کنیم خواهیم داشت

$$\Delta \mathcal{N}_{v_x} = N \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} v_m} \right)^3 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\frac{-v_y^2}{v_m^2} \right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\frac{-v_z^2}{v_m^2} \right) dv_z \right] \exp \left(\frac{-v_x^2}{v_m^2} \right) \Delta v_x$$

با استفاده از جدول ۱۲-۱ هر یک از انتگرالها مساوی $\sqrt{\pi} v_m$ است، و لذا

$$\frac{\Delta \mathcal{N}_{v_x}}{\Delta v_x} = N \frac{1}{\sqrt{\pi} v_m} \exp \left(\frac{-v_x^2}{v_m^2} \right) \quad (12-24)$$

عبارتهای مشابهی نیز برای v_y و v_z وجود دارد. این عبارتها، توابع توزیع ماکسول-بولتزمن برای یک مولفه سرعت اند که تابع مربوط به مولفه x را در شکل ۱۲-۸ رسم کرده‌ایم. بنابراین، برشی که در شکل ۱۲-۸ شامل بیشترین تعداد نقاط است برش واقع در $v_x = 0$ است، و مولفه محتملترین سرعت در امتداد تمام محورها صفر است.



شکل ۱۲-۸ تابع توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن برای یک مولفه سرعت

توزیعی که با معادله (۱۲-۲۴) و شکل ۱۲-۸ معرفی می‌شود، معروف به توزیع گاوسی* و از نوع متعارف بسیاری از انواع توزیع‌های کاتوره‌ای است و فقط منحصر به مولفه‌های سرعت مولکولی نیست. این امر قابل انتظار است، زیرا روشی که ما را به معادله (۱۲-۲۴) رساند خیلی کلی است.

اکنون نشان می‌دهیم که تابع توربیج کلاسیک را می‌توان برای توصیف یک گاز کامل تک‌اتمی به‌کاربرد. یادآوری می‌کنیم که توابع توزیع بوز-اینشتین و فرمی-دیراک هر دو به شرطی که اعداد اشغال $\Delta \mathcal{N}_j$ خیلی کوچکتر از تعداد حالت‌های $\Delta \mathcal{G}_j$ موجود در مهترزاز z باشد، به تابع توزیع کلاسیک تقلیل می‌یابند. به‌گفته دیگر، تابع توزیع کلاسیک به شرطی قابل اعمال است که $\Delta \mathcal{N}_j / \Delta \mathcal{G}_j \ll 1$ باشد. بنابر معادله (۱۲-۱۶)، عبارت کلی مربوط به $\Delta \mathcal{N}_j / \Delta \mathcal{G}_j$ در این مورد عبارت است از

$$\frac{\Delta \mathcal{N}_j}{\Delta \mathcal{G}_j} = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right)$$

و برای یک گاز کامل،

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

بنابراین

$$\frac{\Delta \mathcal{N}_j}{\Delta \mathcal{G}_j} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2} \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right)$$

به‌عنوان مثال، گاز هلیوم در شرایط متعارفی را انتخاب می‌کنیم. در توزیع سرعت ماکسول-بولتزمان، انرژی‌های ϵ_j در اطراف مقدار متوسط $3kT/2$ مجتمع می‌شوند. پس ϵ_j/kT و نیز $\exp(-\epsilon_j/kT)$ در حدود واحد هستند. تعداد مولکول‌های بر واحد حجم، N/V ، تقریباً 3×10^{25} مولکول بر مترمکعب است و برای هلیوم، $m = 6/7 \times 10^{-27}$ kg. با وارد کردن مقادیر h ، k و T در معادله پیش، خواهیم داشت.

$$\frac{\Delta \mathcal{N}_j}{\Delta \mathcal{G}_j} \simeq 4 \times 10^{-8}$$

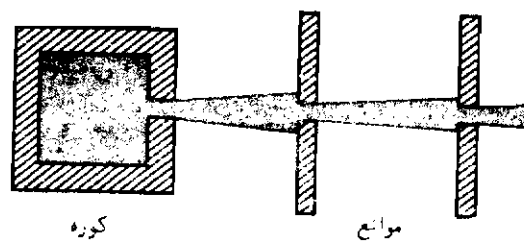
که مسلماً "خیلی کوچکتر از واحد است." (فقط در حدود چهار در میلیون حالتها

* J. Carl F. Gauss، ریاضیدان آلمانی (۱۷۷۷/۱۱۵۶ - ۱۸۵۵/۱۲۳۴)

اشغال است) با این همه، وقتی که دما را پایین می‌بریم، مقدار $\Delta A^*/\Delta G_r$ افزایش می‌یابد، و با این شرط که بتوانیم گاز را بدون اینکه تبدیل به مایع شود تا دماهای خیلی پایین سرد کنیم، آمار کلاسیکی ممکن است دیگر قابل اعمال نباشد. بالعکس، هنگامی که آمار کلاسیکی از اعتبار می‌افتد، ممکن است میعان گاز رخ دهد، و این اساساً "طبیعت مکانیک کوانتومی هلیوم مایع را منعکس می‌کند.

۱۲ - ۳ تحقیق تجربی در توزیع تنیدی ماکسول - بولتزمن . باریکه‌های مولکولی

یک فن مهم در فیزیک اتمی تولید یک باریکه همخط از ذرات خنثی در یک "به اصطلاح" باریکه مولکولی است. باریکه‌ای از ذرات باردار، الکترون یا یون، را می‌توان توسط یک میدان الکتریکی به طور مثبت یا منفی شتابدار کرد، و به وسیله یک میدان الکتریکی یا مغناطیسی هدایت و کانونی نمود. در صورتی که ذرات بدون بار باشند از این روشها نمی‌توان استفاده کرد. باریکه‌های مولکولی را می‌توان با ایجاد یک روزنه کوچک بر دیواره‌های ظرف محتوی گاز، و فرار مولکولها به داخل ناحیه‌ای که در آن، فشار به کمک یک تلمبه تخلیه پیوسته پائین نگه داشته می‌شود، تولید کرد. یک رشته مانع، مطابق شکل ۱۲-۹، باریکه را به یک مقطع کوچک محدود می‌سازد. چون اغلب می‌خواهیم با مولکولهای ماده‌ای مثل نقره، که در دمای اتاق جامد است، کار کنیم، دمای داخلی ظرف باید آنقدر بالا باشد تا بتواند یک فشار بخار به قدر کافی بالا تولید کند. لذا ظرف غالباً یک کوره یا اجاق الکتریکی کوچک است.



شکل ۱۲ - ۹ تولید یک باریکه از ذرات خنثی

در بخش ۳-۹ نشان دادیم که تعداد مولکولهای با تنیدی v ، که در واحد زمان به واحد سطح ظرف برخورد می‌کنند، عبارت است از

$$\frac{1}{4} v \Delta n_v \quad (12-25)$$

که در آن Δn_v تعداد مولکولهای با تندی v ، در واحد حجم است
اگر مولکولها از توزیع تندی ماکسول - بولتزمن پیروی کنند ، تعداد مولکولهای با
تندی v در واحد حجم ، توسط معادله (۱۲-۱۸) داده می‌شود

$$\Delta n_v = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \Delta v$$

اگر در یکی از دیواره‌های اجاق سوراخ کوچکی وجود داشته باشد ، آنقدر کوچک که
نشت از طریق آن چندان اثری برحالت تعادل گاز درون اجاق نگذارد ، معادله (۱۲-۱۵)
تعداد مولکولهایی را که در واحد زمان ، از واحد سطح سوراخ با تندی v فرار می‌کنند به دست
می‌دهد . ما می‌خواهیم ریشه میانگین مربعی تندی مولکولهای در حال فرار را ، محاسبه کنیم .
با دنبال کردن روش متعارف ، میانگین مربعی تندی مولکولهای فراری به این ترتیب به دست
می‌آید که v^2 را در تعداد مولکولهایی که با تندی v فرار می‌کنند ضرب کنیم و سپس از
انتگرال‌گیری بر روی تمام مقادیر v ، نتیجه را بر تعداد کل تقسیم کنیم . v_{rms} عبارت است
از ریشه مربعی این مقدار . به‌عنوان یک تعریف نشان دهید که

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{4kT}{m}} \quad (۱۲-۲۶)$$

v_{rms} مولکولهای داخل اجاق عبارت است از

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

بنابراین مولکولهای فراری دارای تندی بیشتری از مولکولهای داخل اجاق هستند .
توزیع در راستای مولکولهای فراری توسط معادله (۹-۱۴) داده می‌شود :

$$\frac{\Delta \Phi_\omega}{\Delta \omega} = \frac{1}{4\pi} \bar{n} \cos \theta$$

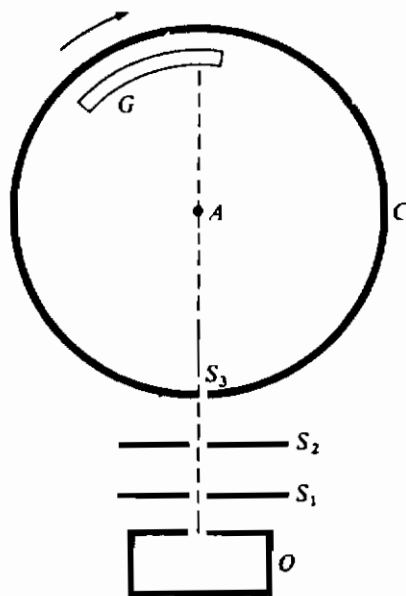
یعنی ، تعداد ذرات موجود در واحد زاویه فضایی در باریکه خروجی ، در راستای عمود بر
صفحه روزنه بیشینه است و در راستای مماس بر آن ، به‌صفر کاهش می‌یابد .

اندازه‌گیریهای مستقیم توزیع سرعت‌های باریکه مولکولی به‌چند روش صورت گرفته‌اند

شکل ۱۲-۱۰ نموداری است از وسیله‌ای که توسط زارتمن و کو در سالهای ۱۹۳۵ تا ۱۹۳۴

(۱۳۵۹ تا ۱۳۱۳) به کار برده شد، و نوع اصلاح شده روشی است که توسط اشترن در ۱۹۲۵ ابداع شد. در شکل ۱۲-۱۰، یک اجاق است و S_1 و S_2 شکافهایی هستند که باریکه مولکولی را ایجاد می‌کنند، C استوانه‌ای است که می‌تواند تقریباً "۶۰۰۰ دور در دقیقه حول محور A بچرخد. اگر استوانه در حال سکون باشد، باریکه مولکولی از طریق شکاف S_3 وارد استوانه می‌شود و به ورقه شیشه‌ای خمیده G برخورد می‌کند. مولکولها به ورقه شیشه‌ای می‌چسبند. و تعداد آنها در هر قسمت را می‌توان با برداشتن ورقه و اندازه‌گرفتن تیرگی حاصله با یک میکرونورسنج، تعیین کرد.

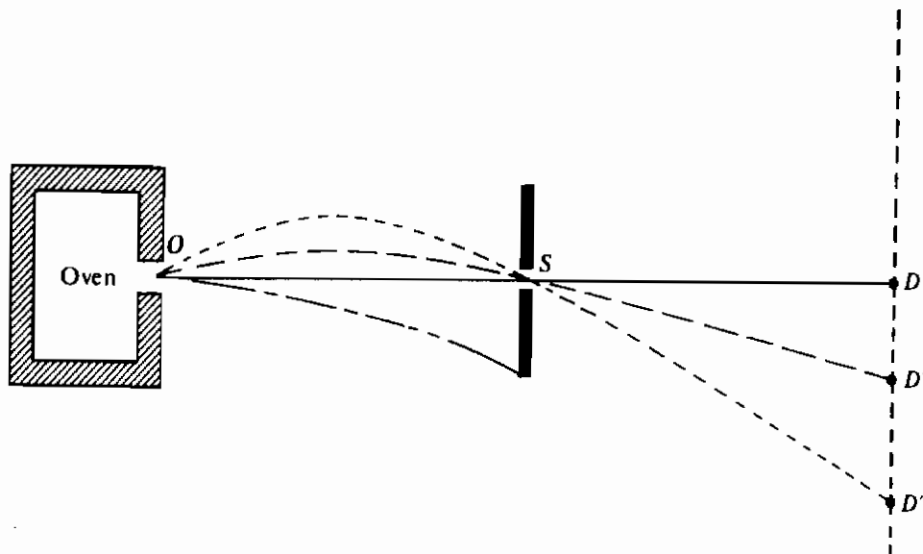
اکنون فرض کنید که استوانه را به چرخش درآوریم. مولکولها فقط در مدت زمان کوتاهی که در خلال آن شکاف S باریکه مولکولی را قطع می‌کند می‌توانند وارد آن شوند. اگر چرخش در جهت حرکت عقربه‌های ساعت باشد، نظیر شکل، هنگامی که مولکولها قطر استوانه را می‌پیمایند ورقه شیشه‌ای به سمت راست حرکت می‌کند. بنابراین، مولکولها در سمت چپ نقطه‌ی برخورد هنگامی که ورقه در حالت سکون است به ورقه برخورد می‌کنند، و هرچه کندتر حرکت کنند، این نقطه برخورد بیشتر به سمت چپ خواهد بود. لذا، تیرگی ورقه، اندازه‌ای است از "طیف سرعت"، باریکه مولکولی.



شکل ۱۲ - ۱۰ دستگاهی که توسط زارتمن و کو برای مطالعه توزیع سرعتها به کار رفت.

یک آزمایش دقیقتر، که از سقوط آزاد مولکولهای یک باریکه استفاده می‌کند، در سال ۱۹۴۷ توسط اشترن، سیمپسون، و اشترن انجام گرفت. نمودار ساده شده دستگاه، در شکل

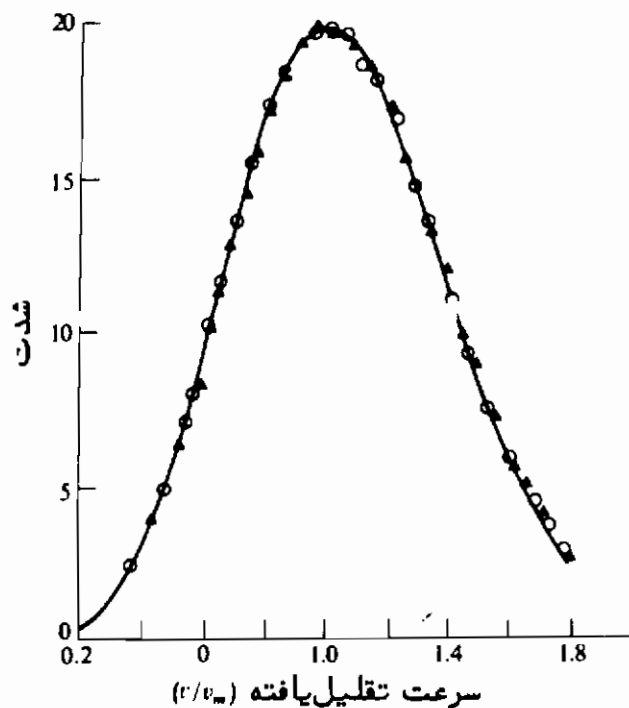
۱۱-۱۲ داده شده است . یک باریکه مولکولی سزیوم از روزنه O از اجاق خارج می‌شود ، از میان شکاف همخط‌ساز S عبور می‌کند ، و به سیم داغ تنگستن D برخورد می‌کند . فشار گاز باقیمانده در دستگاه در حدود 10^{-8} Torr است . هر دو شکاف ، و نیز سیم آشکارساز ، افقی هستند . اتمهای سزیوم که به سیم تنگستن برخورد می‌کنند ، یونیده می‌شوند ، باز تبخیر می‌گردند ، و توسط یک استوانه با بار منفی که سیم را احاطه کرده اما در نمودار نشان داده نشده است ، جمع می‌شوند . به این ترتیب ، جریان یون به سوی استوانه جمع‌کننده مستقیماً " تعداد اتمهای سزیومی را که در هر ثانیه به سیم برخورد می‌کنند به دست می‌دهد .



شکل ۱۱ - ۱۲ نمودار طرح‌وار دستگاه استرمن ، سیمپسون ، و اشترن

در غیاب میدان گرانشی ، فقط آن اتمهایی که در راستای افقی خارج می‌شوند از میان شکاف خواهند گذشت ، و همه آنها صرف‌نظر از سرعت‌هایشان ، در نقطه D به جمع‌کننده برخورد خواهند کرد . در واقع ، مسیر هر اتم یک سهمی است ، و اتمی که از شکاف O در یک راستای افقی خارج می‌شود ، همانطور که توسط مسیر خط - نقطه چین مشخص شده است از شکاف S عبور نخواهد کرد (مقیاس عمودی به‌طور اغراق‌آمیزی بزرگ شده است) . مسیر خط چین و مسیر نقطه چین مسیره‌های دو اتمی هستند که می‌توانند از شکاف S عبور کنند ، که البته سرعت در امتداد مسیر خط چین ، بیش از سرعت در امتداد مسیر نقطه چین است . بنابراین ، با حرکت دادن آشکارساز به پایین نقطه D ، اتمهایی که سرعت‌های متناظر با مسیر خط چین را دارند در D' ، و آنهایی که سرعتشان کمتر از سرعت متناظر با مسیر نقطه چین است ، در D'' جمع‌آوری خواهند شد ، و الخ . بنابراین ، اندازه‌گیری جریان یون به صورت تابعی از ارتفاع عمودی جمع‌کننده ، توزیع سرعت را به ما خواهد داد .

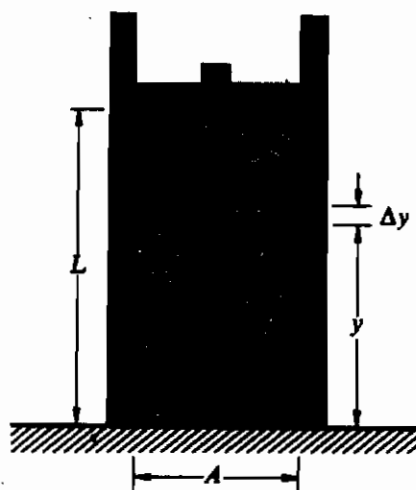
در سال ۱۳۳۴/۱۹۵۵ میلر و کوش، اندازه‌گیری با زهم دقیقتری را از توزیع سرعت‌های یک باریکه از اتم‌های تالیوم، گزارش کردند. داده‌های آنها در شکل ۱۲-۱۲ آمده است. اجاق، که تا 25°C کنترل می‌شود، از مس ساخته شده است تا توزیع دمای یک نواختی را تأمین کند. اتم‌های تالیوم از میان یک شکاف، که بعد آن در راستای موازی باریکه مساوی 3 cm است تا از پراکندگی ذرات در نواحی مجاور شکاف جلوگیری کند، عبور می‌کنند. آشکارساز، شبیه آشکارساز آزمایش پیش است. وقتی اتم‌ها از شکاف بیرون می‌آیند مجبورند که از میان یکی از 702 شکاف مارپیچی که در امتداد سطح یک استوانه به قطر 20 cm و به طول $4/25\text{ cm}$ ایجاد شده‌اند، عبور کنند. عرض هر شکاف $4/50\text{ cm}$ و عمق آن $18/35\text{ cm}$ است. هنگامی که استوانه به چرخش در می‌آید، فقط اتم‌هایی که دارای سرعت مناسب هستند بدون برخورد از شکاف عبور می‌کنند. با این ملاحظات، میلر و کوش توانستند نشان دهند که توزیع سرعت اتم‌های تالیوم با اختلافی حدود ۱٪ برای $1/8 < x < 1/2$ ، که در آن $x = v/v_m$ است، با توزیع سرعت ماکسول-بولتزمان توافق دارند. این توافق در شکل ۱۲-۱۲ مشاهده می‌شود که در آن، نقطه‌ها معرف داده‌های مربوط به دو آزمایش متفاوت، و خط پر معرف منحنی نظری است که از توزیع تنیدی ماکسول-بولتزمان محاسبه شده است.



شکل ۱۲-۱۲ تحقیق تجربی توزیع تنیدی ماکسول-بولتزمان. این شکل عبارت است از شکل ۷ از مقاله‌ای تحت عنوان "توزیع سرعت در باریکه‌های اتمی پتاسیوم و تالیوم" توسط میلر و کوش در *Physical Review*, ۹۹, ۱۹۵۵, صفحه ۱۳۱۴ که با اجازه، چاپ شده است.

۱۲ - ۴ گاز کامل در یک میدان گرانشی

در بخشهای پیش، انرژی یک مولکول گاز را کلاً "به صورت انرژی جنبشی در نظر گرفتیم، یعنی، از هرگونه انرژی پتانسیل گرانشی مولکول چشم پوشی کردیم. اکنون این انرژی پتانسیل را به حساب می آوریم، به طوری که گاز به صورت مثالی از یک سیستم چند متغیری در می آید. گاز کاملی را که در استوانه ای عمودی با سطح مقطع A قرار دارد، شکل ۱۲-۱۳، به عنوان یک سیستم اختیار می کنیم. انتهای تحتانی استوانه ثابت، و انتهای فوقانی آن به یک پیستون متحرک مجهز است. اگر ارتفاع پیستون از انتهای تحتانی استوانه مساوی L باشد، حجم V که توسط گاز اشغال می شود عبارت است از $V = AL$. مبدأ مختصات فضایی در ته استوانه قرار دارد، و محور y ها، عمودی و به سوی بالا است. سیستم در یک میدان گرانشی یکنواخت با شدت g ، که در راستای عمودی و به سوی پایین است، قرار دارد، اما مقدار g را می توان، مثلاً، با بردن سیستم به موقعیت دیگری که در آن g مقدار متفاوتی است، تغییر داد. فرض براین است که دمای T یک نواخت است.



شکل ۱۲ - ۱۳ یک گاز کامل در داخل استوانه، در یک میدان گرانشی،

بنابراین، گاز یک سیستم چند متغیری است که توسط ۳ متغیر مستقل T ، L و g توصیف می شود، و هم دارای یک انرژی پتانسیل گرانشی $E_{\text{پ}}$ ، و هم دارای یک انرژی داخلی U است. بنابراین، تابع انرژی مناسب عبارت است از انرژی کل E ، که توسط رابطه زیر داده می شود:

$$E = U + E_{\text{پ}}$$

و از معادله (۲-۳۱) داریم ،

$$T dS = dE + Y_1 dX_1 - X_2 dY_2$$

متغیر فزونور X_1 عبارت است از طول L ، و متغیر نافزونور Y_2 عبارت است از شدت میدان گرانشی g ، متغیر Y_1 را با Π ، و متغیر X_2 را با Γ نمایش می‌دهیم . در آن صورت ،

$$T dS = dE + \Pi dL - \Gamma dg \quad (۱۲-۲۷)$$

اکنون با به‌کاربردن روشهای آماری کمیت‌های Π و Γ را پیدا می‌کنیم . اولین گام تعیین تابع افراز Z است .

مولکولی که مختصه عمودی آن y است ، علاوه بر انرژی جنبشی $mv^2/2$ ، دارای یک انرژی پتانسیل گرانشی mgy است ، و انرژی کل ϵ ی آن عبارت است از

$$\epsilon = mv^2/2 + mgy$$

یک بازه انرژی بین ϵ و $\epsilon + \Delta\epsilon$ ، شامل یک بازه انرژی جنبشی متناظر با تندیهای بین v و $v + \Delta v$ ، و یک بازه انرژی پتانسیل متناظر با ارتفاعات بین y و $y + \Delta y$ است . تبهگنی $\Delta\mathcal{G}_v$ ی بازه تندی ، چون $V = AL$ است ، توسط معادله (۱۲-۱۷) داده می‌شود .

$$\Delta\mathcal{G}_v = \frac{4\pi m^3 AL}{h^3} v^2 \Delta v \quad (۱۲-۲۸)$$

انرژی پتانسیل کوانتیده نیست ، یعنی یک مولکول می‌تواند هر ارتفاع اختیاری y و هر انرژی پتانسیل mgy را داشته باشد . با این همه ، اگر ما تبهگنی $\Delta\mathcal{G}_v$ ی بازه انرژی پتانسیل را مساوی $\Delta y/L$ قرار دهیم ، توزیع در انرژی پتانسیل توسط همان عبارت مربوط به ترازهای کوانتیده داده می‌شود ،

$$\Delta\mathcal{G}_v = \frac{\Delta y}{L} \quad (۱۲-۲۹)$$

برای هر یک از حالت‌های ممکن انرژی جنبشی ، یک مولکول می‌تواند هر یک از حالت‌های ممکن انرژی پتانسیل را داشته باشد . بنابراین ، تعداد کل حالت‌های ممکن $\Delta\mathcal{G}$ در بازه انرژی عبارت است از حاصلضرب $\Delta\mathcal{G}_v$ و $\Delta\mathcal{G}_v$:

$$\Delta\mathcal{G} = \Delta\mathcal{G}_v \Delta\mathcal{G}_v$$

تابع افراز Z عبارت است از

$$Z = \sum \Delta \mathcal{G} \exp\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right) \\ = \left[\sum \Delta \mathcal{G}_v \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) \right] \left[\sum \Delta \mathcal{G}_y \exp\left(\frac{-mgy}{kT}\right) \right] \quad (۱۲-۳۰)$$

اگر حاصل جمع‌های داخل کروشه‌ها را با Z_v و Z_y نشان دهیم، در آن صورت

$$Z = Z_v Z_y, \quad \ln Z = \ln Z_v + \ln Z_y$$

اولین حاصل جمع در معادله (۱۲-۳۰) باید بر روی تمام مقادیر v از ۰ تا ∞ ، و دومین حاصل جمع بر روی تمام مقادیر y از ۰ تا L محاسبه شود. هنگامی که عبارتهای مربوط به $\Delta \mathcal{G}_v$ و $\Delta \mathcal{G}_y$ را وارد کنیم و حاصل جمع‌ها را با انتگرال جایگزین نماییم، خواهیم داشت

$$Z_v = AL \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (۱۲-۳۱)$$

$$Z_y = \frac{kT}{mgL} \left[1 - \exp\left(\frac{-mgL}{kT}\right) \right] \quad (۱۲-۳۲)$$

بنابراین

$$\ln Z = \frac{5}{2} \ln T - \ln g + \ln \left[1 - \exp\left(\frac{-mgL}{kT}\right) \right] + \text{constant} \quad (۱۲-۳۳)$$

تابع F^* توسط معادله (۱۱-۷۵) داده می‌شود،

$$F^* = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$$

و F^* تابعی است از T ، N ، L و g . اگر N ثابت باشد.

$$\Pi = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial L}\right)_{T,g} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial L}\right)_{T,g}$$

و

$$\Gamma = \left(\frac{\partial F^*}{\partial g}\right)_{T,L} = -NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial g}\right)_{T,L}$$

با انجام مشتق‌گیریها، خواهیم داشت

$$\Pi = \frac{Nmg}{\exp(mgL/kT) - 1} \quad (۱۲-۳۴)$$

$$\Gamma = \frac{NkT}{g} - \frac{NmL}{\exp(mgL/kT) - 1} \quad (۱۲-۳۵)$$

پس سیستم دارای دو معادله حالت است، یکی بیانگر Π به صورت تابعی از T ، L و g ، و دیگری بیانگر Γ به صورت تابعی از این متغیرها.

معنای فیزیکی Γ را می‌توان به‌گونه‌ای زیر مشاهده کرد. انرژی پتانسیل گرانشی E_p عبارت است از

$$E_p = Y_2 X_2 = g\Gamma$$

ولذا

$$\Gamma = \frac{E_p}{g}$$

پس Γ عبارت است از انرژی پتانسیل بر واحد شدت میدان. لذا، انرژی پتانسیل عبارت است از

$$E_p = g\Gamma = NkT - \frac{NmL}{\exp(mgL/kT) - 1} \quad (۱۲-۳۶)$$

انرژی کل E عبارت است از

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{L, g} = \frac{5}{2} NkT - \frac{NmL}{\exp(mgL/kT) - 1} \quad (۱۲-۳۷)$$

و چون $U = E - E_p$ است، نتیجه می‌شود

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

بنابراین، انرژی داخلی همان است که در غیاب میدان گرانشی بود، و فقط به‌دما بستگی دارد.

آننتروپی را می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد

$$S = \frac{E}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1)$$

سپس، فشار P را به صورت تابعی از ارتفاع محاسبه می‌کنیم. از معادله (۱۲-۱۶) تعداد

مولکولهای $\Delta \mathcal{N}_y$ در یک مهتر از بین y و $y + \Delta y$ عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N}_y = \frac{N}{Z_y} \Delta \mathcal{G}_y \exp\left(\frac{-mgy}{kT}\right) \quad (12-38)$$

حجم یک مقطع نازک عبارت است از $A \Delta y$ ، بنابراین تعداد مولکولها بر واحد حجم در یک ارتفاع y خواهد بود

$$n_y = \frac{\Delta \mathcal{N}_y}{A \Delta y}$$

از قانون گاز کامل، فشار P_y در این ارتفاع عبارت است از

$$P_y = n_y kT$$

از سه معادله پیش، پس از وارد کردن عبارتهای مربوط به $\Delta \mathcal{G}_y$ و Z_y ، نتیجه

می شود

$$P_y = \frac{Nmg}{A} \frac{\exp(-mgy/kT)}{1 - \exp(-mgL/kT)}$$

در ته ظرف، $y = 0$ و فشار P_0 عبارت است از

$$P_0 = \frac{Nmg}{A} \frac{1}{1 - \exp(-mgL/kT)}$$

بنابراین فشار P_y را می توان به صورت فشرده تر زیر نوشت

$$P_y = P_0 \exp\left(\frac{-mgy}{kT}\right) \quad (12-39)$$

که مبین این است که فشار به صورت نمایی با ارتفاع کاهش می یابد. معادله (۱۲-۳۹) معروف است به معادله "توزیع جو" یا "قانون جو". این معادله را می توان از اصول هیدروستاتیک و معادله حالت گاز کامل نیز به دست آورد.

در بالای ظرف، $y = L$ ، و

$$P_L = \frac{Nmg}{A} \frac{1}{\exp(mgL/kT) - 1} = \frac{\Pi}{A}$$

بنابراین

$$\Pi = P_L A \quad (۱۲ - ۴۰)$$

و لذا کمیت Π نیرویی است که در بالای ظرف بر پیستون وارد می‌شود. کار انجام شده هنگامی که پیستون به اندازه dL به سوی بالا جابه‌جا می‌شود، عبارت است از

$$dW = \Pi dL = P_L A dL = P_L dV$$

و حاصلضرب ΠdL عبارت است از کار انجام شده بر اثر انبساط گاز.

در سال ۱۹۵۹/۱۲۸۸، پرن معادله (۱۲-۳۹) را در یکی از نخستین روشهای تعیین دقیق عدد آووگا دروی N_A ، به کار برد. به جای مولکولهای گاز، وی ذرات بسیار کوچکی را که در مایعی با چگالی اندکی کمتر معلق بودند، به کار برد و به این ترتیب مقدار موثر "g" را تقلیل داد. تعداد ذرات در ترازهای مختلف با یک میکروسکوپ شمرده می‌شود. اگر ΔN_1 و ΔN_2 اعداد میانگین در ارتفاعات y_1 و y_2 باشند، در آن صورت

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp \left[- \frac{mg(y_1 - y_2)}{kT} \right] \quad (۱۲ - ۴۱)$$

تمام کمیت‌های موجود در این معادله به جز ثابت بولتزمن k را می‌توان به طور تجربی اندازه گرفت، به گونه‌ای که این معادله را می‌توان برای k حل کرد. پس N_A پیدا می‌شود، زیرا k مساوی است با ثابت جهانی گاز R تقسیم بر N_A ، و R از سایر آزمایشها معلوم است. پرن، نتیجه گرفت که مقدار N_A ، بین $۶/۵ \times ۱۰^{۲۶}$ و $۷/۲ \times ۱۰^{۲۶}$ قرار دارد، در حالی که بهترین

$$\text{مقدار تجربی حاضر عبارت است از } \frac{\text{مولکول}}{\text{کیلو مول}} \quad ۶/۰۲۲ \times ۱۰^{۲۶}$$

۱۲ - ۵ اصل همپاری انرژی

به خاطر دارید که اصل همپاری انرژی را در بخش ۹-۶، صرفاً "به عنوان استنتاجی که می‌توان از بعضی نتایج نظریه جنبشی گاز کامل کرد، معرفی نمودیم. اکنون نشان می‌دهیم که این اصل چگونه از تابع توزیع M-B، یا کلاسیک نتیجه می‌شود، و چه محدودیت‌هایی دارد. انرژی یک ذره عموماً "تابعی است از تعدادی پارامتر متفاوت. این پارامترها ممکن است مولفه‌های سرعت، ارتفاع ذرات در یک میدان گرانشی، زاویه‌ای که یک دو قطبی مولکولی

با یک میدان الکتریکی می‌سازد، و غیره، باشند. هر یک از این پارامترها یک درجه آزادی خوانده می‌شود. فرض کنید z یکی از این پارامترها و $\epsilon(z)$ انرژی متناظر با آن پارامتر باشد. اگر انرژی بتواند به صورت تابع پیوسته‌ای از این پارامتر باشد، مثل بخش پیش، توابع توزیع M-B و کلاسیک به این نتیجه منجر می‌شوند که تعداد میانگین ذرات در یک گستره Δz از پارامتر، توسط عبارتی به شکل زیر داده می‌شود:

$$\Delta \mathcal{N}_z = A \exp \left[\frac{-\epsilon(z)}{kT} \right] \Delta z$$

که در آن A ثابتی است مستقل از z . به عنوان مثال، معادله (۱۲-۲۴) را برای موردی که در آن z معرف یکی از مولفه‌های سرعت، یا معادله (۱۲-۳۸) که در آن z معرف مختصه عمودی y است را ملاحظه کنید.

هنگامی که حاصل جمع را با یک انتگرال جایگزین کنیم، تعداد کل ذرات، N توسط معادله زیر داده می‌شود

$$N = A \int \exp \left[\frac{-\epsilon(z)}{kT} \right] dz$$

که حدود انتگرال‌گیری هر مقداری از z است.

انرژی کل متناظر با پارامتر z عبارت است از

$$E(z) = \int \epsilon(z) d\mathcal{N}_z = A \int \epsilon(z) \exp \left[-\frac{\epsilon(z)}{kT} \right] dz$$

انرژی متوسط $\bar{\epsilon}(z)$ یک ذره منفرد عبارت است از

$$\bar{\epsilon}(z) = \frac{E(z)}{N}$$

اکنون اگر انرژی $\epsilon(z)$ یک تابع درجه دوم از z باشد، یعنی، اگر انرژی شکل

$\epsilon(z) = az^2$ را داشته باشد، که در آن a یک ثابت است، و اگر z از ۰ تا ∞ ، یا از $-\infty$ تا ∞ ، تغییر کند در آن صورت با استفاده از جدول ۱۲-۱ خواهیم داشت:

$$\bar{\epsilon}(z) = \frac{\int az^2 \exp(-az^2/kT) dz}{\int \exp(-az^2/kT) dz} = \frac{1}{2} kT. \quad (12-42)$$

یعنی، برای هر درجه آزادی که برای آن شرایط فوق برقرار باشد، انرژی متوسط بر ذره، در یک مجمع در حال تعادل در دمای T ، عبارت است از $kT/2$. این بیان کلی اصل همپاری انرژی است.

شرایط فوق برای مولفه‌های سرعت انتقالی v_x ، v_y و v_z برقرار است زیرا انرژی متناظر با هر یک عبارت است از $mv_x^2/2$ ، $mv_y^2/2$ ، یا $mv_z^2/2$ و گستره هر یک از $-\infty$ تا $+\infty$ است. این شرایط برای جابه‌جایی x یک نوسانگر هماهنگ نیز برقرار است، زیرا انرژی پتانسیل متناظر با x عبارت است از $Kx^2/2$ که در آن K ثابت نیرو است.

شرایط پیش گفته، برای مختصه عمودی y یک‌گاز کامل واقع در یک میدان گرانشی با انرژی پتانسیل mgy ، برقرار نیست، انرژی پتانسیل گرانشی متوسط مساوی $kT/2$ نیست. همچنین این شرایط برای چرخش و ارتعاش مولکولی و برای برانگیختگی الکترونی نیز برقرار نیستند، زیرا این انرژیها کوانتیده هستند و فقط می‌توانند مقادیر گسسته معینی را بپذیرند و به صورت تابع پیوسته‌ای از یک مختصه بیان نمی‌شوند. انرژی متناظر با آنها، یک تابع خطی ساده از دما نیست.

۱۲ - ۶ نوسانگر خطی کوانتیده

اکنون مجمعی از N نوسانگر خطی یکسان در نظر می‌گیریم، و فرض می‌کنیم که این نوسانگرها تمیزپذیر باشند تا بتوانیم آمار ماکسول - بولتزمن را به کار ببریم. ویژگیهای چنین مجمعی، اساس نظریه ظرفیت گرمایی ویژه گازهای چنداتمی و جامدات را تشکیل می‌دهند.

نوسانگر خطی عبارت از ذره‌ای است که مقید به حرکت در امتداد یک خط راست است و تحت تاثیر یک نیروی بازگرداننده $F = -Kx$ ، که متناسب با جابه‌جایی x آن از یک نقطه ثابت و در خلاف جهت آن است، قرار دارد. معادله حرکت این ذره عبارت است از

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} = -Kx$$

که در آن m جرم ذره است. اگر ذره را از وضعیت تعادل خود جابه‌جا و رها کنیم، با حرکت هماهنگ ساده‌ای به فرکانس ν که توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/m}$$

نوسان می‌کند. فرکانس فقط بستگی به K و m دارد، و مستقل از دامنه x_m است.

انرژی ϵ ی نوسانگر، عبارت است از مجموع انرژی جنبشی، $mv^2/2$ ، و انرژی پتانسیل $Kx^2/2$ آن. چون انرژی کل ثابت است، و انرژی جنبشی هنگامی که جابه‌جایی مقدار بیشینه خود، x_m ، را دارد صفر است، انرژی پتانسیل در این جابه‌جایی مساوی انرژی کل ϵ است، و لذا

$$\epsilon = \frac{1}{2} Kx_m^2$$

بنابراین، انرژی کل متناسب است با مربع دامنه x_m .

اگر نوسانگرها کاملاً "مستقل از یکدیگر می‌بودند"، هیچ تبادل انرژی بین آنها صورت نمی‌گرفت و هر حالت میکروسکوپیکی مجمع، برای همیشه ادامه می‌یافت. بنابراین فرض می‌کنیم که بر هم‌کنشهای بین ذرات آنقدر بزرگ است که تبادلهای انرژی برای اینکه مجمع بتواند تمام حالت‌های میکروسکوپیکی ممکن را که با یک انرژی کل مفروض سازگار است بپذیرد کافی است، و در عین حال آنقدر کوچک است که هر ذره می‌تواند تقریباً "مستقل از سایر ذرات نوسان کند".

در مکانیک کلاسیک، یک ذره می‌تواند با هر دامنه و هر انرژی نوسان کند ولی اصول مکانیک کوانتومی، انرژی را به‌یکگی از مجموعه مقادیر زیر محدود می‌سازد

$$\epsilon_j = \left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (12-43)$$

که در آن، $n_j = 0, 1, 2, \dots$ و h ثابت پلانک است. یک نتیجه غیرمنتظره این است که نوسانگر هیچگاه نمی‌تواند در حالت انرژی صفر باشد، و در پائینترین تراز، انرژی عبارت است از $h\nu/2$ ، در تراز بعدی مساوی $3h\nu/2$ ، و غیره. ترازها ناتبهنگ اند یعنی فقط یک حالت انرژی در هر تراز وجود دارد، و در هر تراز $g_j = 1$ است. این شرط کوانتومی، که انرژی فقط می‌تواند یکی از مجموعه مقادیر $[(n_j + 1/2)h\nu]$ را داشته باشد معادل با این شرط است که دامنه می‌تواند فقط یکی از مجموعه مقادیری را داشته باشد که در آن

$$x_m^2 = \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{\pi} \sqrt{1/Km}$$

است.

با به‌کاربردن معادله (۱۲-۴۳)، تابع افراز مجمع عبارت است از

$$Z = \sum_j \exp\left(\frac{-\epsilon_j}{kT}\right) = \sum_j \exp\left[-\left(n_j + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{kT}\right]$$

برای محاسبه حاصل جمع، برای اختصار قرار دهید $z = h\nu/kT$ با نوشتن چند جمله اول خواهیم داشت

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left(-\frac{z}{2}\right) + \exp\left(-\frac{3z}{2}\right) + \exp\left(-\frac{5z}{2}\right) + \dots \\ &= \exp\left(-\frac{z}{2}\right) \{1 + \exp(-z) + [\exp(-z)]^2 + \dots\} \end{aligned}$$

حاصل جمع اخیر، شکل تصاعد هندسی نامتناهی

$$1 + p + p^2 + \dots$$

را دارد که مساوی $1/(1-p)$ است، و به سادگی با بسط حاصلضرب $(1 + p + p^2 + \dots)$ می‌توان آنرا اثبات کرد. بنابراین

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left(-\frac{z}{2}\right) \frac{1}{1 - \exp(-z)} \\ Z &= \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad (12-44) \end{aligned}$$

دمایی که در آن $h\nu = kT$ است، دمای سرشتی مجمع خوانده شده و با θ نمایش داده می‌شود. لذا

$$k\theta = h\nu, \quad \text{یا} \quad \theta = \frac{h\nu}{k} \quad (12-45)$$

که نتیجه می‌شود

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}$$

و برحسب θ ، تابع افراز عبارت است از

$$Z = \frac{\exp(-\theta/2T)}{1 - \exp(-\theta/T)} \quad (12-46)$$

بنابراین، مقدار تابع افراز در هر دما، برای یک مجمع مفروض، بستگی به نسبت دمای واقعی T به دمای سرشتی θ دارد، و به این ترتیب یک دمای مرجع برای مجمع فراهم می‌آورد.

هرچه فرکانس طبیعی ν ی نوسانگر بزرگتر باشد، دمای سرشتی نیز بالاتر است. بنابراین، اگر فرکانس طبیعی در حدود فرکانسهای ناحیه فرو سرخ طیف الکترومغناطیسی، مثلاً 10^{13} Hz باشد، خواهیم داشت

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 10^{13} \text{ s}^{-1}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} \simeq 500 \text{ K}$$

پس، یک دمای واقعی T ی 50 K ، تقریباً مساوی است با $\theta/10$ ، و یک دمای 5000 K تقریباً مساوی θ است.

کسر متوسطی از نوسانگرها که در تراز انرژی z ام قرار دارند از معادلات (۱۲-۱۶) و (۱۲-۴۳) عبارت است از

$$\frac{\bar{N}_j}{N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{kT}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\left(n_j + \frac{1}{2}\right)h\nu}{kT}\right)$$

با توجه به معادله (۱۲-۴۶) برای Z و معادله (۱۲-۴۵) برای θ داریم

$$\frac{\bar{N}_j}{N} = \left[1 - \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right)\right] \exp\left(-n_j \frac{\theta}{T}\right) \quad (12-47)$$

در هر دمای T ، عدد اشغال به صورت نمایی با عدد کوانتومی n_j کاهش می‌یابد، و هرچه دما کمتر باشد، این کاهش سریعتر است. در دمای $T = \theta$ داریم

$$(\theta/T) = 1, \quad \left[1 - \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right)\right] = 0.632$$

و

$$\frac{\bar{N}_j}{N} = 0.632 \exp(-n_j)$$

بنابراین، برای چهار تراز پایین انرژی، که در آن $n_j = 0, 1, 2, 3$ است، داریم

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 0.632, \quad \frac{\bar{N}_1}{N} = 0.232, \quad \frac{\bar{N}_2}{N} = 0.085, \quad \frac{\bar{N}_3}{N} = 0.032$$

پس تقریباً ۶۳٪ از نوسانگرها در پایین‌ترین تراز انرژی، ۲۳٪ در تراز بعدی، و

غیره، قرار دارد. چهار تراز پایین انرژی، با هم، $0/98$ از نوسانگرها را در بردارند.

به عنوان تمرین نشان دهید که وقتی $T = \theta/2$ است،

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 0.865, \quad \frac{\bar{N}_1}{N} = 0.117, \quad \frac{\bar{N}_2}{N} = 0.016, \quad \frac{\bar{N}_3}{N} = 0.002$$

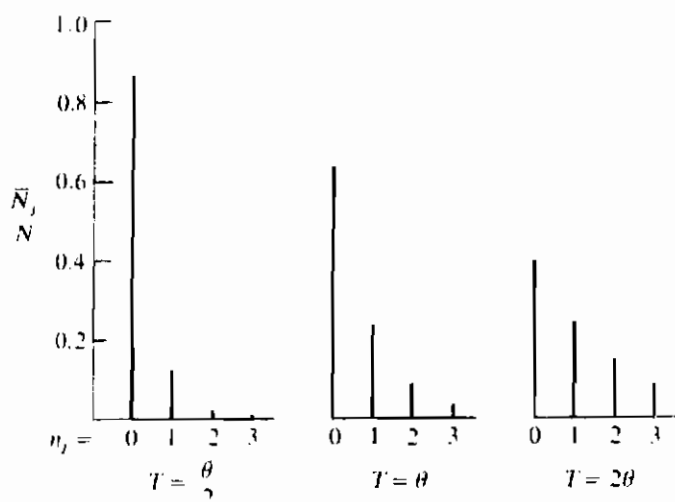
در این دما، تقریباً ۸۶٪ از نوسانگرها در پایین ترین تراز، حدود ۱۲٪ در تراز بعدی، و غیره، قرار دارند، و تقریباً تمام ذرات، در چهار تراز نخستین هستند. در دمای $T = 2\theta$ داریم،

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 0.394, \quad \frac{\bar{N}_1}{N} = 0.239, \quad \frac{\bar{N}_2}{N} = 0.145, \quad \frac{\bar{N}_3}{N} = 0.088$$

بنابراین، چهار تراز نخستین، فقط ۸۶٪ از نوسانگرها را در بر دارند، و بقیه در سین ترازهای بالاتر انرژی توزیع می شوند.

طولهای خطوط عمودی در شکل ۱۲-۱۴، معرف اعداد اشغال نسبی میانگین

در دماهای $T = 2\theta$ ، $T = \theta$ ، $T = \theta/2$ است.



شکل ۱۲-۱۴ وابستگی عدد اشغال نسبی میانگین به θ/T ، در چهار تراز نخستین یک نوسانگر خطی.

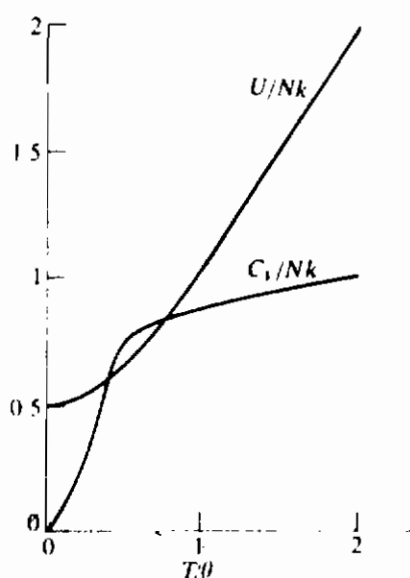
انرژی کل مجمع، که در این مورد عبارت از انرژی داخلی U آن است، عبارت است از

$$\begin{aligned}
 U &= NkT^2 \frac{d \ln Z}{dT} \\
 &= Nk\theta \left[\frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (۴۸ - ۱۲)
 \end{aligned}$$

بنابراین، برای مجمع مفروضی از نوسانگرهای خطی، انرژی داخلی تابعی است فقط از T . ظرفیت گرمایی C_V ی مجمع عبارت است از

$$\begin{aligned}
 C_V &= \frac{dU}{dT} \\
 &= Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2} \quad (۴۹ - ۱۲)
 \end{aligned}$$

منحنی‌های شکل ۱۲-۱۵، نمودارهایی از انرژی داخلی U و ظرفیت گرمایی C_V (هر دو تقسیم بر Nk) به صورت توابعی از T/θ هستند. عرض منحنی C_V متناسب با شیب منحنی U است.



شکل ۱۲ - ۱۵ انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی مجمعی از نوسانگرهای خطی

وقتی T به صفر مطلق نزدیک می‌شود، تقریباً "تمام نوسانگرها در پایینترین تراز انرژی خود با انرژی $h\nu/2$ هستند و انرژی کل U به انرژی نقطه صفر، $Nh\nu/2$ نزدیک می‌شود، به عبارت دیگر $U/Nk \rightarrow 0.5$. انرژی داخلی، فقط اندکی با تغییر دما، تغییر می‌کند و ظرفیت گرمایی به صفر نزدیک می‌شود.

هنگامی که $T \gg \theta$ است، $\theta/T \ll 1$ ، $\exp(\theta/T) - 1 \simeq \theta/T$ ، جمله $\frac{1}{2}$ در مقایسه با

$T/0$ قابل چشم پوشی است، و U به NkT نزدیک می شود. انرژی متوسط بر ذره، U/N ، به kT نزدیک می شود که مقداری است که همپاری انرژی برای یک نوسانگر با دو درجه آزادی (مکان و سرعت نوسانگر) پیش بینی می کند. انرژی داخلی، تقریباً به طور خطی با دما افزایش می یابد و C_V به مقدار ثابت Nk نزدیک می شود.

۱۲- ظرفیت گرمایی ویژه یک گاز دو اتمی

در بخش ۱۲-۱ نشان دادیم که چگونه معادله حالت یک گاز کامل تک اتمی، و معادله انرژی آنرا می توان با روشهای ترمودینامیک آماری به دست آورد. حالا گازی را در نظر می گیریم که مولکولهای آن چند اتمی باشند. اگر انرژی یک مولکول به مختصات فضایی x ، y و z مرکز جرم آن بستگی نداشته و هیچ انرژی پتانسیل متقابلی نیز بین مولکولها وجود نداشته باشد، تابع افراز، نظیر معادله (۱۲-۶) برای یک گاز تک اتمی مستقیماً متناسب با حجم V خواهد بود. در آن صورت، تابع هلمهولتز $F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$ همان وابستگی را به V دارد که برای یک گاز تک اتمی داشت و گاز همان معادله حالت $PV = nRT$ را خواهد داشت.

با این همه، ظرفیت گرمایی ویژه، با کمیت مشابه در یک گاز تک اتمی تفاوت خواهد کرد، زیرا یک مولکول چند اتمی می تواند یک "انرژی داخلی" از آن خود داشته باشد، که مرکب است از انرژی چرخشی، ارتعاشی، و برانگیختگی الکترونی.

بنابراین همپاری کلاسیک، هر درجه آزادی وابسته به چرخش و ارتعاش به طور مساوی با سه درجه آزادی انتقالی شریک می شود، و انرژی متوسط هر یک مساوی $kT/2$ خواهد بود. ظرفیت گرمایی ویژه مولی در حجم ثابت باید برای هر درجه آزادی مساوی $R/2$ باشد و برای مولکولهای با f درجه آزادی، باید داشته باشیم $c_v = fR/2$ که باید ثابت و مستقل از دما باشد.

این پیش بینی، برای گازهای تک اتمی، که در آنها فقط سه درجه آزادی انتقالی وجود دارد و c_v خیلی نزدیک $3R/2$ است، در توافق خوبی با تجربه است. با این همه، در دمای اطاق ظرفیتهای گرمایی گازهای دو اتمی تقریباً "مساوی $5R/2$ " است، گویی مولکولها دو درجه آزادی اضافه دارند. علاوه بر این ظرفیتهای گرمایی ثابت نیستند، بلکه با دما تغییر می کنند و متناظر با مقادیر صحیح f نمی باشند.

یک مولکول دو اتمی را می توان این طور در نظر گرفت که دارای ساختار دمبل مانندی مثل شکل ۹-۵ است. علاوه بر انرژی جنبشی انتقالی مرکز جرم آن، مولکول ممکن است دارای

انرژی چرخشی در حول مرکز جرم خود باشد و، چون یک ساختار کاملاً "صلب نیست"، اتمهای آن ممکن است در امتداد خطی که آنها را بهم وصل می‌کند نوسان کنند. انرژیهای چرخشی و ارتعاشی هردو کوانتیده‌اند، و با هریک از شکلهای انرژی، مثل نوسانگر هماهنگ، می‌تواند یک دمای سرشتی وابسته باشد، θ_{rot} برای چرخش و θ_{vib} برای ارتعاش. میزان اشغال ترازهای انرژی چرخشی و ارتعاشی را با نسبت دمای واقعی به دمای مشخصه مربوط، تعیین می‌کنند. یعنی، انرژیهای داخلی چرخشی و ارتعاشی، و ظرفیتهای گرمایی ویژه^۶ متناظر c_{vib} و c_{rot} توابعی از نسبتهای T/θ_{vib} و T/θ_{rot} هستند. ما، شکل دقیق این وابستگی را ارائه نخواهیم داد، بلکه به سادگی عنوان می‌کنیم که نمودارهای ظرفیتهای گرمایی ویژه^۶ c_{vib} و c_{rot} همان شکل کلی نمودار c_v برای یک نوسانگر هماهنگ را، که در شکل ۱۲-۱۵ نشان داده‌ایم، دارند. در دماهای خیلی پایین، هردو ظرفیت گرمایی به صفر نزدیک می‌شوند، در دماهایی که در مقایسه با دماهای مشخصه زیاد است، هردو ظرفیت به مقدار کلاسیک نزدیک می‌شوند. بنابراین، این، در دماهای به اندازه کافی بالا، ظرفیتهای گرمایی مولی به مقدار کلاسیک R نزدیک می‌شوند، که مشابه وضعیت موجود برای ذره‌ای با دو درجه آزادی است.

چند دمای، دمای "به اندازه کافی" بالاست؟ این بستگی به دماهای مشخصه θ_{rot} و θ_{vib} دارد. در جدول ۱۲-۲، بعضی از مقادیر θ_{rot} درج شده است. این دما، به طور معکوس با گشتاور لختی مولکول متناسب است. هرچه گشتاور لختی بیشتر باشد، مقدار θ_{rot} کمتر است. بیشترین مقدار، 86 K ، از آن هیدروژن، H_2 ، است، زیرا گشتاور لختی آن از گشتاور هر مولکول دو اتمی دیگر کوچکتر است. مولکولهای با یک اتم هیدروژن گروه دیگری را تشکیل می‌دهند که مقادیر θ_{rot} برای آنها تقریباً 20 K است. برای سایر مولکولها، دمای مشخصه در حدود چند درجه یا کمتر است. بنابراین، "دمای اطاق" مثلاً 300 K ، خیلی بزرگتر از دمای مشخصه برای چرخش است، و ظرفیت گرمایی ویژه^۶ مولی برای چرخش، به مقدار R نزدیک می‌شود.

در جدول ۱۲-۲، دماهای مشخصه^۶ θ_{vib} نیز برای همان مولکولها درج شده است. این دماها خیلی بالاتر از دماهای مشخصه برای چرخش هستند، که به معنای این است که در دمای اطاق، که $T \ll \theta_{vib}$ است، عملاً تمام مولکولها در پایینترین تراز انرژی ارتعاشی خود هستند و ظرفیت گرمایی ویژه^۶ برای ارتعاش، عملاً صفر است. فقط در دماهای خیلی بالاتر است که ترازهای انرژی ارتعاشی بالاتر شروع به اشغال شدن می‌کنند.

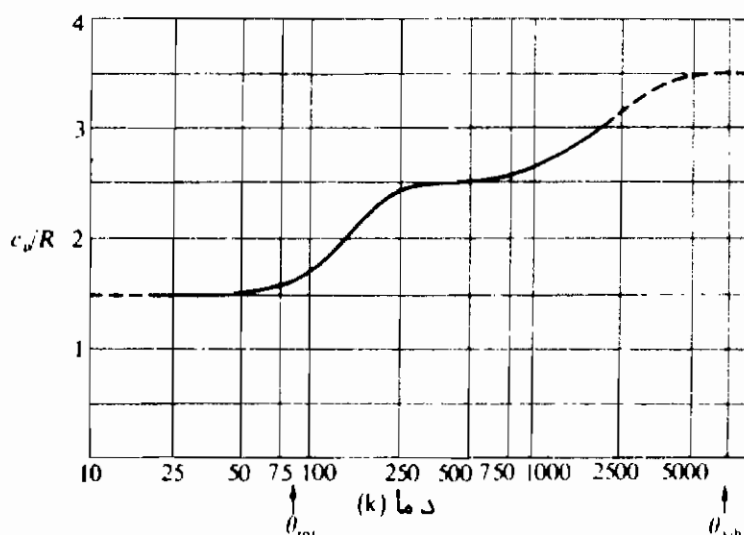
بنابراین در دمای اطاق، ظرفیتهای گرمایی ویژه^۶ بیشتر مولکولهای دو اتمی سهمی معادل $3R/2$ برای انتقال، به اضافه R برای چرخش دارند، که کل $5R/2$ ، همان طور که عملاً^۷ مشاهده می‌شود، را ایجاد می‌کنند.

جدول ۱۲-۲

ماده	θ_{rot} , (K)	θ_{vib} , (K)
H ₂	85.5	6140
OH	27.5	5360
HCl	15.3	4300
CH	20.7	4100
CO	2.77	3120
NO	2.47	2740
O ₂	2.09	2260
Cl ₂	0.347	810
Br ₂	0.117	470
Na ₂	0.224	230
K ₂	0.081	140

شکل ۱۲-۶، نموداری است از مقدار تجربی c_v/R برای هیدروژن، که به صورت تابعی از دما رسم شده است (هیدروژن، تنها گاز دو اتمی است که تا دماهای پائین در حدود $K 25$ به صورت گاز باقی می ماند). در دماهای خیلی پائین، c_v/R مساوی $\frac{3}{2}$ است، که متناظر با یک گاز تک اتمی است. با بالا بردن دما، c_v افزایش می یابد، و در گستره وسیعی در نزدیکی دمای اتاق، c_v/R در حدود $\frac{5}{2}$ است، که مقداری است که (بنا بر همپاری) اگر دو درجه آزادی چرخش یا ارتعاش، ولی نه هردو، به درجه های آزادی انتقال بیفزاییم حاصل می شود. فقط در دماهای خیلی بالا c_v/R به $\frac{7}{2}$ ، مقداری که توسط همپاری پیش بینی می شود، نزدیک است.

اکنون می توانیم به گونه ای کلی مظاهر عمده این نمودار را درک کنیم. دماهای مشخصه متناظر با چرخش و ارتعاش برای هیدروژن عبارتند از $\theta_{rot} = 85.5 K$ ، $\theta_{vib} = 6140 K$. پائین تر از حدود $K 50$ ، دمای T خیلی کمتر از هر یک از دماهای مشخصه است، و عملاً تمام مولکولها در پائین ترین حالت های انرژی چرخشی و ارتعاشی خود باقی می مانند. بنابراین، ظرفیت گرمایی ویژه برابر با مقدار آن برای یک گاز تک اتمی، یعنی $3R/2$ است.



شکل ۱۲ - ۱۶ مقادیر تجربی c_v/R برای هیدروژن به صورت تابعی از دما، که بر روی یک مقیاس لگاریتمی رسم شده است.

در گستره‌ای از حدود ۵۰ K تا حدود ۲۵۰ K، دمای T در حدود مقدار θ_{rot} است و حالت‌های چرخشی با انرژی بالاتر، شروع به اشغال شدن می‌کنند. بالاتر از حدود ۲۵۰ K، مولکولها شبیه چرخنده‌های کلاسیک رفتار می‌کنند و به اندازه R در ظرفیت گرمایی ویژه، که در ایسن گستره مساوی $5R/2$ است، سهم می‌شوند. از حدود ۵۰۰ K به بعد، بعضی از مولکولها به حالت‌هایی با انرژی ارتعاشی بالاتر می‌روند و c_v به مقدار حدی کلاسیک $7R/2$ نزدیک می‌شود. در بررسی (نسبتاً) ساده‌ی مساله در اینجا، بسیاری از مظاهر مهم نظریه کلی رانادیده گرفته‌ایم. بعضی از این مظاهر عبارتند از: (الف) اختلاف بین رفتار مولکولهایی مثل H_2 ، که اتم‌های آنها مشابه است، و آنهایی که، مثل NO، مرکب از اتمهای غیرمشابه هستند، (ب) تبهگنی ترازهای انرژی چرخشی بر اثر کوانتتس فضائی، (ج) انرژی مربوط به برانگیختگی الکترونی در دماهای بالا، (د) جفت‌شدگی بین حالت‌های چرخشی و ارتعاشی، و (ه) این واقعیت که ارتعاشها دقیقاً هماهنگ ساده نیستند. با این همه، نظریه دقیق ظاهراً آنقدر جا افتاده است که ظرفیت‌های گرمایی گازها را دقیقتر از آنچه که بتوان به‌طور تجربی توسط روش گرماسنجی اندازه‌گرفت، می‌توان به‌طور نظری، از اندازه‌گیریهای اپتیکی، محاسبه کرد.

مسائل

۱۲-۱ در بخش ۱۲-۱، ویژگیهای یک گاز کامل تک اتمی را با استفاده از تابع توزیع کلاسیک محاسبه کردیم. (الف) معادله حالت و ظرفیت گرمایی ویژه یک گاز کامل را با به کار بردن تابع توزیع M-B، به جای کلاسیک، به دست آورید. (ب) نشان دهید که تابع توزیع M-B، برای آنتروپی یک گاز کامل عبارتی را به دست می دهد که فزونور نیست.

۱۲-۲ در یک گاز دوبعدی، مولکولها می توانند آزادانه بر روی یک صفحه، اما در داخل یک مساحت A ، حرکت کنند. (الف) نشان دهید که تابع افراز برای یک گاز دوبعدی تک اتمی و متشکل از N ذره، توسط رابطه زیر داده می شود.

$$Z = \frac{A2\pi mkT}{h^2}$$

(ب) معادله حالت گاز را از تابع هلمهولتز آن پیدا کنید.

۱۲-۳ تابع افراز مساله پیش را برای به دست آوردن ظرفیت گرمایی و آنتروپی یک گاز تک اتمی دوبعدی، به کار برید.

۱۲-۴ در شکل ۱۲-۳، فرض کنید $v_x = v_y = v_z = v_m$ و $\Delta v_x = \Delta v_y = \Delta v_z = 0.01v_m$ اگر عدد آووگادروی N مساوی $6/02 \times 10^{26}$ مولکول باشد، تعداد میانگین ذرات را در هر یک از عنصرهای فضای سرعت زیر محاسبه کنید. (الف) برشی به ضخامت Δv_y (ب) متوازی السطوح قائمی بین دو برش (ج) عنصر حجم $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ (د) لایه کروی به شعاع $\sqrt{3}v_m$ و ضخامت $0.01v_m$

۱۲-۵ (الف) در شکل ۱۲-۳، "فاصله" v_y ی یک برش عمود بر محور v_y ، در صورتی که برش شامل نصف تعداد ذرات موجود در یک برش موازی با آن، با همان ضخامت، در مبداء باشد، چیست؟ جواب خود را بر حسب v_m بیان کنید. (ب) در چه "فاصله" شعاعی v از مبداء در فضای سرعت، چگالی ρ_v مساوی نصف چگالی در مبداء است؟

۱۲-۶ تعداد نسبی مولکولهای یک گاز را که دارای (الف) مولفه های x سرعت بین v_m و v_m ، (ب) تندیهایی بین v_m و $1/01 v_m$ ، (ج) سرعتهایی با مولفه های x و y و z بین v_m و $1/01 v_m$ هستند، پیدا کنید.

$$12-7 \text{ نشان دهید که } v_m = \sqrt{2kT/m}$$

۱۲-۸ (الف) تندیهای rms، میانگین، و محتملترین تندی یک مولکول اکسیژن را در دمای 300 K تا سه رقم با معنی، محاسبه کنید. (ب) محتملترین تندی یک مولکول اکسیژن

را در دماهای زیر، محاسبه کنید: 10000 K و 1000 K ، 100 K .

۱۲-۹ نشان دهید که $(\bar{v}^2) - (\bar{v})^2 > 0$. این تفاضل، نقش مهمی را در نظریه "افت و خیز" بازی می‌کند، و عبارت است از انحراف میانگین مربعی سرعت از سرعت میانگین، ۱۲-۱۰ نشان دهید که میانگین عکس سرعت $(1/\bar{v})$ توسط $\sqrt{2m/\pi kT} = 2/\sqrt{\pi} v_m$ داده می‌شود.

۱۲-۱۱ (الف) معادله (۱۲-۸) را برحسب انرژی جنبشی $\epsilon (= mv^2/2)$ ی مولکولها بیان کنید. (ب) محتملترین و میانگین انرژی مولکولهایی را که دارای یک توزیع تنیدی، مطابق معادله (۱۲-۱۸) هستند پیدا کنید، و نتایج را، به ترتیب، با $mv_m^2/2$ و $m\bar{v}^2/2$ مقایسه نمایید.

۱۲-۱۲ نشان دهید که تعداد مولکولهایی که مولفه‌های مثبت x سرعت آنها کمتر از یک مقدار اختیاری v است، عبارت است از $\mathcal{N}_{0 \rightarrow x} = \frac{N}{2} \text{erf}(x)$ که $\text{erf}(x) \cdot x = v/v_m$ عبارت است از تابع خطا، که به طریق زیر تعریف می‌شود:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

(ب) نشان دهید که تعداد مولکولهایی که مولفه‌های مثبت x سرعت آنها بیش از مقدار v است، عبارت است از $\mathcal{N}_{x \rightarrow \infty} = \frac{N}{2} [1 - \text{erf}(x)]$. تعداد نسبی مولکولهای با مولفه‌های x سرعت بین (ج) 0 و v_m ، (د) v_m و ∞ ، (ه) 0 و ∞ ، (و) $-v_m$ و $+v_m$ را حساب کنید. $\text{erf}(1) = 0.8427$ است. (ز) جوابهای خود را به صورت تابع توزیع سرعت، رسم کنید.

۱۲-۱۳ نشان دهید که تعداد مولکولهایی که تندیهای آنها کمتر از یک مقدار اختیاری v است توسط رابطه

$$\mathcal{N}_{0 \rightarrow v} = N \left[\text{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right]$$

داده می‌شود که در آن x و $\text{erf}(x)$ مثل مساله پیش تعریف می‌شوند. (ب) نشان دهید که تعداد مولکولهایی که تندیهای آنها بیشتر از یک مقدار اختیاری v است توسط رابطه

$$\mathcal{N}'_{x \rightarrow \infty} = N \left[1 - \text{erf}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right]$$

داده می‌شود. تعداد نسبی مولکولهای پیرا که تندیهای آنها بین (ج) 0 و v_m ، (د) v_m و ∞ ، و (ه) 0 و ∞ است، حساب کنید. (و) جوابهای خود را به صورت تابع توزیع تنیدی رسم کنید.

۱۲-۱۴ نشان دهید که v_{rms} ذراتی که از یک روزنه کوچک واقع بر دیواره اجاق بیرون می‌آیند توسط $\sqrt{4kT/m}$ داده می‌شود.

۱۲-۱۵ نشان دهید که تعداد ذراتی که در واحد زمان به واحد سطح برخورد می‌کنند و مولفه‌های عمود بر سطح سرعت بزرگتر از یک مقدار اختیاری $v = xv_m$ باشند توسط $\frac{1}{2} n v_m \exp(-x^2)$ داده می‌شود.

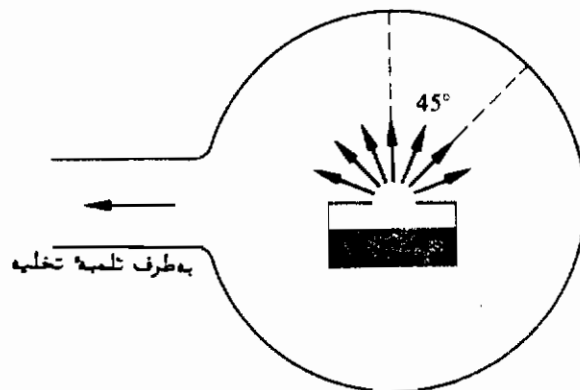
۱۲-۱۶ اجاق شکل ۱۲-۱۵ محتوی بیسموت K ۸۳۰ است، استوانه دارای قطری مساوی 10 cm است و با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه می‌چرخد. فاصله بین نقاط برخورد مولکولهای Bi و Bi را بر روی ورقه شیشه‌یی G پیدا کنید. فرض کنید که تمام مولکولهای هرنمونه، اجاق را با تنیدی rms متناسب با آن نمونه ترک می‌کنند.

۱۲-۱۷ یک حباب کروی به شعاع ۱۰ cm در دمای 27°C است، به جزیک سانتی متر مربع آن که در دمای بسیار پائینی است. حباب محتوی بخار آب با فشار اولیه 10 Torr است. با فرض این که هر مولکول آب که به منطقه سرد بر می‌خورد تقطیر شود و به سطح بچسبد، چه مدت زمانی لازم است تا فشار به 10^{-4} Torr کاهش یابد؟

۱۲-۱۸ یک حباب کروی به شعاع ۱۰ cm را به یک خلاء زیاد می‌رسانیم. در داخل حباب ظرف کوچک بسته‌ای قرار دارد که یک سوراخ گرد به قطر 0/2 mm در آن تعبیه شده و در مرکز حباب واقع است. ظرف، محتوی جیوه 100°C است، که در این دما فشار بخار آن 0/28 Torr می‌باشد. (الف) تنیدی میانگین \bar{v} مولکولهای بخار جیوه را در ظرف کوچک حساب کنید. (ب) آهنگ خروج جیوه از سوراخ را، بر حسب میلی‌گرم بر ساعت حساب کنید. (ج) چه مدت زمان لازم است تا 1 میکروگرم جیوه بر روی یک سانتی متر مربع از سطح داخلی حباب، در راستایی که با خط عمود بر سوراخ زاویه 45° می‌سازد، رسوب کند؟ (شکل ۱۲-۱۷ را ملاحظه کنید.)

۱۲-۱۹ در یک آزمایش با باریکه مولکولی، چشمه، لوله‌ای است محتوی هیدروژن با فشار $P_0 = 0/15$ Torr و دمای $T = 400$ K در دیواره لوله شکافی به ابعاد $30\text{ mm} \times 0/25\text{ mm}$ وجود دارد، که به داخل یک ناحیه با خلاء بالا باز می‌شود. در مقابل شکاف و به فاصله 1 متری آن، شکاف آشکارساز دیگری به موازات شکاف اول و به همان اندازه، وجود دارد. این شکاف در دیواره محفظه‌ای قرار دارد که در آن فشار را می‌توان اندازه گرفت. هنگامی که حسالت پایدار حاصل می‌شود. (الف) آهنگ تخلیه از شکاف چشمه بر حسب میکروگرم بر ثانیه چیست؟

(ب) آهنگ ورود هیدرژن به شکاف آشکارساز، برحسب میکروگرم بر ثانیه، و مولکول بر ثانیه، چیست؟ (ج) تعداد مولکولهایی که در هر لحظه در فضای بین چشمه و آشکارساز وجود دارد و نهایتاً به شکاف آشکارساز می‌رسد، چند تا است؟ (د) فشار تعادل P_0 در اطراف آشکارساز چیست؟



شکل ۱۲ - ۱۷

۱۲ - ۲۰ فاصله‌های OS و SD در دستگاه استرمن، سیمپون، و اشترن در شکل ۱۲ - ۱۱ هر یک ۱ متر است. فاصله آشکارساز را در زیر مکان مرکزی D برای اتمهایی از سزیوم که تنیدی آنها مساوی rms یک باریکه خارج شده از اجاقی به دمای $K 460$ است، محاسبه کنید. همچنین "زاویه صعود" مسیر را محاسبه کنید. وزن اتمی سزیوم مساوی ۱۳۳ است.

۱۲ - ۲۱ شار نوترون از یک مساحت واقع در مرکز رآکتور بروکهاون، تقریباً مساوی 4×10^{16} نوترون بر مترمربع بر ثانیه است. فرض کنید که نوترونها دارای یک توزیع سرعت ماکسول-بولتزمان متناظر با دمای $K 300$ هستند (نوترونهای "حرارتی") (الف) تعداد نوترونها را بر مترمکعب پیدا کنید. (ب) "فشار جزئی" گاز نوترون را پیدا کنید.

۱۲ - ۲۲ با فرض $E_0 = \Gamma g$ ، $Y_1 = \Pi$ و $X_1 = L$ ، معادله (۱۲-۲۷) را از معادله (۱۲-۳۱) به دست آورید.

۱۲ - ۲۳ الف عبارتهای Z_0 و Z_1 را که در معادلات (۱۲-۳۱) و (۱۲-۳۲) داده شده‌اند، به دست آورید. (ب) عبارتهای مربوط به Π و I را که در معادلات (۱۲-۳۴) و (۱۲-۳۵) داده شده‌اند، به دست آورید.

۱۲ - ۲۴ برای گاز داخل یک استوانه واقع در یک میدان گرانشی، که در بخش ۱۲-۴ مورد بحث قرار گرفته است، نشان دهید که وقتی $g \rightarrow 0$ ، تعداد مولکولها بر واحد حجم به مقدار ثابت N/V میل می‌کند، و لذا این تعداد برای تمام ارتفاعها یکی است. به‌گفته دیگر، در غیاب یک میدان گرانشی، مولکولهای یک گاز به‌طور یکسواخت در تمام حجم ظرف توزیع

می‌شوند .

۱۲ - ۲۵ نشان دهید که نیروی خالص رو به پایین که از طرف گاز بر ظرف وارد می‌شود، بخش ۱۲-۴، مساوی با وزن گاز داخل ظرف است .

۱۲ - ۲۶ اگر ارتفاع جو خیلی زیاد باشد، نشان دهید که (الف) $\Pi = 0$ ، (ب) $P = NkT/g$ ، (ج) $E = \frac{5}{2} NkT$ ، (د) $dS = Nk[(5/2)(dT/T) - (dg/g)]$ ، و (ه) حالت‌های با آن‌تروپی ثابت، طبق رابطه $T^{5/2}/g = \text{constant}$ به هم مربوط‌اند .

۱۲ - ۲۷ الف تعداد نسبی هیدروژن‌هایی را که می‌توانند در دمای اطاق از طریق گرمایی تبدیل به یون شوند، حساب کنید (ب) در چه دمایی e^{-1} ام از اتم‌ها به یون تبدیل خواهد شد؟

۱۲ - ۲۸ وقتی یک گاز را در داخل یک دستگاه مرکز گریز به چرخش در می‌آوریم مولکول‌های آن تحت تاثیر یک نیروی مرکز گریز به بزرگی $m\omega^2 r$ قرار می‌گیرند . نشان دهید که چگالی گاز به صورت تابعی از r به شکل $\exp(m\omega^2 r^2/2kT)$ تغییر می‌کند .

۱۲ - ۲۹ انرژی پتانسیل متوسط بر مولکول را، در یک جو هم‌دم با به ارتفاع بینهایت، پیدا کنید .

۱۲ - ۳۰ (الف) با اصل همپاری انرژی، انرژی کس، انرژی بر ذره و ظرفیت گرمایی یک سیستم از N نوسانگر هماهنگ تمیزپذیر را، که با حمامی در دمای T در تعادل است، پیدا کنید . انرژی جنبشی هر نوسانگر عبارت از $m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$ و انرژی پتانسیل عبارت است از $K(x^2 + y^2 + z^2)/2$ که در آن x ، y و z تغییر مکان‌های از وضعیت تعادل است . (ب) نشان دهید که انبساط پذیری این سیستم صفر است زیرا $\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0$

۱۲ - ۳۱ یک مولکول از چهار اتم واقع در رئوس یک چهار وجهی تشکیل شده است (الف) تعداد درجات آزادی انتقالی، چرخشی، و ارتعاشی برای این مولکول چیست؟ (ب) بر اساس اصل همپاری، مقادیر c_v و γ را برای گازی که از این مولکولها تشکیل شده است پیدا کنید .

۱۲ - ۳۲ با به کار بردن معادله (۱۱-۶۲) به دست آورید (الف) معادله (۱۲-۴۸) و (ب) معادله (۱۲-۴۹) را (ج) نشان دهید که هنگامی که $T \gg \theta$ است، C_v به Nk نزدیک می‌شود و هنگامی که $T \ll \theta$ است، C_v به صورت $e^{-\theta/T}$ به سوی صفر میل می‌کند .

۱۲ - ۳۳ تعداد نسبی میانگین نوسانگرها را در تراز z ام انرژی، \bar{N}_z/N ، برای پائینترین چهار تراز انرژی، به هنگامی که (الف) $T = \theta/2$ و (ب) $T = 2\theta$ است، حساب کنید .

۱۲ - ۳۴ تعداد نسبی میانگین نوسانگرها را به صورت تابعی از T/θ در (الف) حالت پایه، (ب) نخستین حالت برانگیخته، و (ج) دومین حالت برانگیخته، رسم کنید .

۱۲-۳۵ با به‌کاربردن معادله (۱۱-۶۶) نشان دهید که آنتروپی مجموعی از نوسانگرهای کوانتیده عبارت است از

$$S = Nk \left\{ \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} - \ln [1 - \exp(-\theta/T)] \right\}$$

که در آن $\theta = hv/k$ است. (ب) نشان دهید که وقتی T به صفر میل می‌کند، S نیز به صفر نزدیک می‌شود. (ج) چرا به‌جای معادله (۱۱-۶۳)، باید معادله (۱۱-۶۶) را به‌کاربرد؟
 ۱۲-۳۶ تعداد ۱۰۰۰ مولکول دواتمی را در دمای $\theta_{v_{11}}/2$ در نظر بگیرید. (الف) تعداد مولکولها را در پائینترین سه‌حالت ارتعاشی پیدا کنید. (ب) انرژی ارتعاشی سیستم را پیدا کنید.

۱۳

کاربردهای آمار کوانتومی در مورد سایر سیستمها

- ۱۳ - ۱ نظریهٔ اینشتین در بارهٔ ظرفیت گرمایی ویژهٔ یک جسم جامد
- ۱۳ - ۲ نظریهٔ دبای در بارهٔ ظرفیت گرمایی ویژهٔ یک جسم جامد
- ۱۳ - ۳ تابش جسم سیاه
- ۱۳ - ۴ پارامغناطیس
- ۱۳ - ۵ دماهای منفی
- ۱۳ - ۶ گاز الکترون

۱۳-۱ نظریهٔ اینشتین در بارهٔ ظرفیت گرمایی ویژهٔ یک جسم جامد

در بخش ۹-۸ و شکل ۳-۱۰ نشان دادیم که ظرفیت گرمایی ویژهٔ بسیاری از جامدات در حجم ثابت، در دماهای بالا به مقدار $3R$ که توسط "دولون - پتی" پیش بینی شده بود نزدیک می‌شود، اما در دماهای پایین به صفر کاهش می‌یابد. نخستین توضیح رضایتبخش این ویژگی توسط اینشتین ارائه شد. وی پیشنهاد کرد که اتمهای یک جسم جامد در نخستین تقریب به صورت مجمعی از نوسانگرهای کوانتیده که همگی با یک فرکانس ν ارتعاش می‌کنند، در نظر گرفته شوند. هنگامی که این پیشنهاد ارائه شد، هنوز اصول مکانیک کوانتومی کاملاً تدوین نیافته بود، و مقالهٔ اولیهٔ اینشتین مبتنی بر این فرض بود که انرژی یک نوسانگر توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود.

$$\epsilon_j = n_j h\nu$$

ضریب اضافی $\frac{1}{2}$ ، که در معادلهٔ (۱۲-۴۳) وارد کردیم، بر روشی که به کار می‌بریم اثر نخواهد کرد و لذا عبارتهایی را که در بخش ۱۲-۶ به دست آوردیم به کار خواهیم برد. با این همه، باید یک تفاوت را در نظر گرفت. اتمهای یک جسم جامد آزادند که در سه بعد حرکت کنند، نه در یک بعد، به گونه‌ای که مجمعی از N اتم معادل با $3N$ نوسانگر خطی است. بنابراین، با استفاده از معادلهٔ (۱۲-۴۸)، انرژی داخلی U یک جسم جامد که متشکل از N اتم است عبارت خواهد بود از

$$U = 3Nk\theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (1-13)$$

که در آن دمای اینشتین θ_E به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\theta_E \equiv \frac{h\nu}{k} \quad (2-13)$$

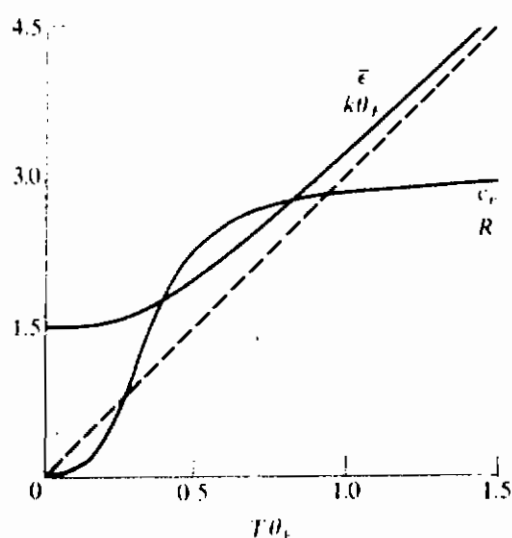
انرژی متوسط یک اتم عبارت است از

$$\bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = 3k\theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

و ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت عبارت است از

$$c_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (3-13)$$

شکل ۱۳-۱ منحنی‌های نسبت‌های بدون بعد $\bar{\epsilon}/k\theta_E$ و c_v/R را، که به صورت توابعی از T/θ_E رسم شده‌اند، نشان می‌دهد. عرض منحنی دوم، در تمام دماها، متناسب با شیب منحنی اول است. شکل کلی منحنی c_v در توافق با منحنی تجربی شکل ۳-۱ است. مقدار θ_E (و بنابراین مقدار ν) برای یک مادهٔ خاص به گونه‌ای انتخاب می‌شود که بهترین توافق بین منحنیهای نظری و تجربی به دست آید. با این همه، ممکن نیست بتوان مقداری را برای θ_E پیدا کرد که توافق خوبی را هم برای دماهای پائین و هم برای دماهای بالا به دست دهد.



شکل ۱۳-۱ انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی ویژهٔ یک نوسانگر هماهنگ.

هنگامی که $T \gg \theta_E$ است θ_E/T کوچک است و c_v به مقدار "دولون - پتسی" یعنی

$$c_v = 3R$$

میل می‌کند. هنگامی که $T \ll \theta_E$ است، جملهٔ نمایی بزرگ است، و ما می‌توانیم از عدد ۱ در مخرج چشم‌پوشی کنیم، و لذا

$$c_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp(-\theta_E/T)$$

(مسالهٔ ۱۲-۳۲ را ملاحظه کنید.)

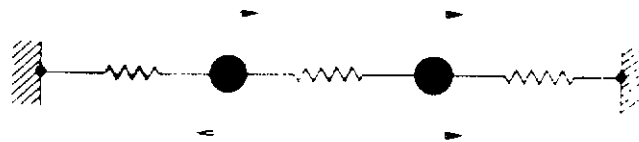
هنگامی که T به صفر نزدیک می‌شود، جملهٔ نمایی خیلی سریعتر به صفر میل می‌کند تا $1/T^2$ به بینهایت، و c_v به صفر میل می‌کند که در توافق با تجربه و قانون سوم است. با این همه، به علت کاهش سریع جملهٔ نمایی، مقادیر نظری c_v در دماهای خیلی پائین، سریعتر

از مقادیر تجربی کاهش می‌یابند. بنابراین، نظریهٔ اینشتین، در حالی که به نظر می‌رسد برخورد صحیحی با مساله باشد، مسلماً تمامی داستان نیست.

۱۳ - ۲ نظریهٔ دبای در بارهٔ ظرفیت گرمایی ویژهٔ یک جسم جامد

نظریهٔ سادهٔ اینشتین مبتنی بر این است که تمام اتمهای یک جسم جامد با یک فرکانس نوسان می‌کنند. نرنست و لپندمن* به‌طور تجربی در یافتند که توافق بین نظریه و تجربه را می‌توان با در نظر گرفتن دوگروه اتم، که یکی با فرکانس ν_1 و دیگری با فرکانس ν_2 نوسان می‌کند، بهبود بخشید. این ایده توسط برن[†]، فن کارمن[‡]، و دبای توسعه داده شد، که اتمها را نه به صورت نوسانگرهایی منزوی که همگی با یک فرکانس ارتعاش می‌کنند، بلکه به صورت سیستمی از نوسانگرهای جفت‌شده‌ای که دارای یک طیف پیوسته از فرکانس‌های طبیعی هستند، در نظر گرفتند.

به عنوان یک مثال از نوسانگرهای جفت‌شده، فرض می‌کنیم دو ذرهٔ همسان در اختیار داریم که مطابق شکل ۱۳ - ۲ توسط فنرهای همسانی به یکدیگر متصل شده‌اند. اگر به هر دو ذره، سرعت‌های اولیهٔ مساوی در یک راستا بدهیم، پیکانهای بالایی، ذرات با فرکانس معین ν_1 به‌طور هم‌فاز نوسان خواهند کرد. اگر سرعت‌های اولیه مساوی و در خلاف جهت هم باشند، پیکانهای پایینی، ذرات با فازهای مخالف و با فرکانس متفاوت ν_2 نوسان خواهند کرد. اگر سرعت‌های اولیه دارای مقادیر دلخواهی باشند، حرکت نهایی عبارت است از یک برهم‌نهد از دو نوسان با فرکانسهای ν_1 و ν_2 . در این صورت، اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم دارای دو فرکانس طبیعی است.



شکل ۱۳ - ۲ نوسانگرهای جفت شده

حالا فرض کنید که تعداد ذرات (و فنرها) را افزایش دهیم. هنگامی که تعداد اندک است،

* Frederick A. Lindemann، فیزیکدان بریتانیایی (۱۸۸۶/۱۲۶۵ - ۱۹۵۷/۱۳۳۶)

† Max Born، فیزیکدان آلمانی (۱۸۸۲/۱۲۶۱ - ۱۹۷۰/۱۳۴۹)

‡ Theodor von Kármán، مهندس مجارستانی (۱۸۸۱/۱۲۶۰ - ۱۹۶۳/۱۳۴۲)

محاسبهٔ فرکانسهای طبیعی کار چندان مشکلی نیست، اما با افزایش تعداد، باید معادلات بسیاری را به‌طور همزمان حل کنیم. با این همه معلوم می‌شود که اگر N ذره در زنجیره وجود داشته باشد، صرف نظر از مقدار N ، سیستم دارای N فرکانس طبیعی خواهد بود.

اکنون این ایده‌ها را به‌سه‌بعد تعمیم می‌دهیم. یک الگوی ساده برای یک بلور، یک آرایهٔ سه‌بعدی از ذرات است که توسط فنرهایی به هم متصل شده‌اند، چنین آرایه‌ای دارای $3N$ فرکانس طبیعی است. چون محاسبهٔ این فرکانسها، هنگامی که N به‌بزرگی تعداد مولکولهای موجود در یک بلور ماکروسکوپیکی است، غیرممکن است، دمای فرض کرد که فرکانسهای طبیعی اتمهای یک بلور، همانند فرکانسهای امواج ساکن ممکن در یک بلور است، در صورتی که بلور را به‌صورت یک جامد کشسان پیوسته بگیریم. این یک مسألهٔ متعارف در نظریهٔ کشسانی است و ما بدون ذکر جزئیات، حل آنرا به‌طور خلاصه ارائه خواهیم کرد. روش مورد استفاده، خیلی مشابه با روشی است که در بخش ۱۱-۲ تشریح کردیم، با این تفاوت که اکنون ما با امواج کشسان واقعی سروکار داریم و نه با امواج ریاضی مکانیک موجی.

همانگونه که در بخش ۱۱-۲ شرح داده شده است، یک نخ کشسان به طول L که در دو انتها ثابت است، می‌تواند در یک حالت پایا برجا با مدی که طول موج λ ی آن توسط رابطهٔ

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

داده می‌شود، نوسان کند، که در اینجا $n = 1, 2, 4, \dots$ است.

معادلهٔ بنیادی هر نوع حرکت موجی، بیان می‌دارد که تندی انتشار، مساوی است با حاصلضرب فرکانس ν در طول موج λ :

$$c = \nu \lambda$$

بنابراین، نتیجه می‌شود که برای هر فرکانس ν ، عدد n عبارت است از

$$n = \frac{2L}{c} \nu$$

و

$$n^2 = \frac{4L^2}{c^2} \nu^2$$

نظریهٔ کشسانی به این نتیجه می‌رسد که فرکانسهای طبیعی امواج ساکن در یک جسم جامد کشسان مکعبی شکل به ابعاد L ، توسط معادلهٔ مشابهی داده می‌شود، با این تفاوت که مقادیر ممکن n^2 عبارت است از

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

که در آن n_x ، n_y و n_z اعداد صحیح مثبتی هستند که می‌توانند مقادیر ۱، ۲، ۳ و غیره را

بپذیرند .

برای یافتن تعداد امواج در یک بازه از فرکانس، یا طیف فرکانس، به همان روش بخش ۱۲-۱ و شکل ۱۲-۱ عمل می‌کنیم. فرض کنید که اعداد n_x ، n_y و n_z را بر روی سه محور متعامد ببریم. هر گروه سه‌تایی از مقادیر این اعداد، نقطه‌ای را در فضای n ، با مقادیر متناظر n_x و n_y ، تعیین می‌کند. فرض کنید \mathcal{G} معرف تعداد کل فرکانسهای ممکن کوچکتر یا مساوی با فرکانس متناظر با یک n مفروض باشد. این عدد مساوی با تعداد نقاطی است که در " یک هشتم"، از کره‌ای به شعاع n وجود دارد. حجم این بخش از کره، یاد شده عبارت است از $(\pi/6)n^3$ ، و چون $n = (2L/c)v$ است داریم،

$$\mathcal{G} = \frac{4\pi}{3} \frac{L^3}{c^3} v^3$$

اما L^3 عبارت است از حجم V مکعب پیش گفته، و می‌توان نشان داد که صرف نظر از شکل جسم جامد، می‌توانیم L^3 را با V جایگزین کنیم، بنابراین

$$\mathcal{G} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{c^3} v^3 \quad (۱۳-۴)$$

با این همه، سه‌نوع موج کشسان می‌تواند در یک جسم جامد کشسان انتشار یابد. یک موج طولی یا تراکمی (موج صوتی) که با تندی c_l حرکت می‌کند، و دو موج عرضی یا چینی که در راستاهای متعامدی قطبی شده، و با تندی متفاوت c_t حرکت می‌کنند. بنابراین، تعداد کل امواج ساکن ممکن که دارای فرکانسهایی تا فرکانس v باشند برابر است با

$$\mathcal{G} = \frac{4\pi}{3} v \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) v^3 \quad (۱۳-۵)$$

بنابراین نظریه دبای، معادله (۱۳-۵) را همچنین می‌توان به عنوان تعداد نوسانگرهای خطی‌ای که دارای فرکانسهایی تا فرکانس v هستند، تعبیر کرد. بنابراین برای سازگاری با نمادگذاری بخش ۱۲-۲، \mathcal{G} را در معادله (۱۳-۵) باید با \mathcal{N} جایگزین کنیم و

$$\mathcal{N} = \frac{4\pi}{3} v \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) v^3 \quad (۱۳-۶)$$

اگر حد بالایی برای فرکانس وجود نمی‌داشت، تعداد کل نوسانگرها نامتناهی می‌بود.

اما یک بلور که شامل N اتم است، مجموعی از $3N$ نوسانگر خطی است. بنابراین، فرض می‌کنیم که طیف فرکانس، در یک فرکانس ماکزیمم ν_m قطع می‌شود، به‌گونه‌ای که تعداد کل نوسانگرهای خطی، مساوی $3N$ خواهد بود. پس با قراردادن $\mathcal{N} = 3N$ و $\nu = \nu_m$ ، خواهیم داشت

$$3N = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu_m^3 \quad (13-7)$$

تندیهای موج c_t و c_l را می‌توان با استفاده از ویژگیهای کشسانی یک ماده مفروض محاسبه کرد. و لذا ν_m را می‌توان از این معادله حساب کرد. در ماده‌ای مثل سرب، که به‌سادگی تغییر شکل پیدا می‌کند، تندیهای موج، نسبتاً کوچکند، در حالی که در یک جسم صلب مانند الماس، تندیها نسبتاً بزرگ هستند. بنابراین، مقدار ν_m برای سرب خیلی کوچکتر از مقدار آن برای الماس است.

اکنون بیان می‌کنیم که چرا باید یک فرکانس بیشینه برای امواج ساکن موجود در یک جسم جامد حقیقی وجود داشته باشد. برای مجموعهٔ منفردی از امواج با تندی c ، فرکانس بیشینهٔ ν_m متناظر است با یک طول موج کمینهٔ $\lambda_{\min} = c/\nu_m$ ، و معادلهٔ (13-7) را می‌توان به‌گونهٔ زیر نوشت

$$\lambda_{\min} = \left(\frac{4\pi}{9} \right)^{1/3} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (13-8)$$

اما (V/N) عبارت است از میانگین حجم بر اتم و ریشهٔ سوم آن، یعنی $(V/N)^{1/3}$ ، تقریباً مساوی میانگین فاصلهٔ بین اتمی است. بنابراین، ساختار یک بلور حقیقی (که یک محیط پیوسته نیست) حدی بر طول موج کمینه قرار می‌دهد که از مرتبهٔ فاصلهٔ بین اتمی است. البته این امر قابل انتظار نیز هست زیرا طول موجهای کوتاهتر، منجر به مدهای جدیدی از حرکت اتمی نمی‌شوند. از معادلات (13-6) و (13-7) داریم

$$\mathcal{N} = \frac{3N}{\nu_m^3} \nu^3$$

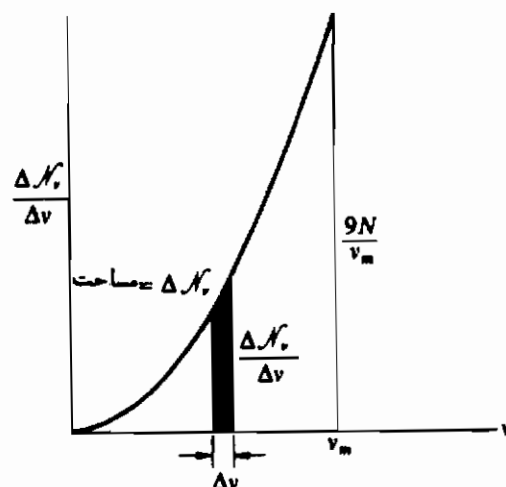
بنابراین، تعداد نوسانگرهای خطی که دارای فرکانس‌هایی بین ν و $\nu + \Delta\nu$ است عبارت است از

$$\Delta\mathcal{N}_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 \Delta\nu \quad (13-9)$$

و تعداد بر واحد گستره فرکانس عبارت است از

$$\frac{\Delta \mathcal{N}_\nu}{\Delta \nu} = \frac{9N}{v_m^3} \nu^2 \quad (13-10)$$

شکل ۱۳-۳ منحنی $\Delta \mathcal{N}_\nu / \Delta \nu$ را به صورت تابعی از ν نشان می‌دهد. تعداد واقعی $\Delta \mathcal{N}_\nu$ ی نوسانگرهای با فرکانس بین ν و $\nu + \Delta \nu$ را با مساحت نوار عمودی هاشورخورده نمایش داده‌ایم، زیرا ارتفاع نوار عبارت است از $\Delta \mathcal{N}_\nu / \Delta \nu$ و عرض آن مساوی است با $\Delta \nu$. این در تناقض با الگوی اینشتین است، که در آن تمام نوسانگرها دارای یک فرکانس هستند. مساحت کلی زیر منحنی، متناظر است با تعداد کل نوسانگرهای خطی، یعنی $3N$.



شکل ۱۳-۳ طیف فرکانس دمای

نوسانگرهایی که دارای یک فرکانس ν هستند، یک زیرمجموع از نوسانگرهای خطی را تشکیل می‌دهند که همه، مثل الگوی اینشتین، دارای فرکانس یکسانی هستند. بنابراین، از معادله (۱۲-۴۸)، با جایگزین کردن $3N$ توسط $\Delta \mathcal{N}_\nu$ ، انرژی داخلی ΔU_ν ی زیرمجموع عبارت خواهد بود از

$$\Delta U_\nu = \frac{9N}{v_m^3} \frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} \Delta \nu \quad (13-11)$$

انرژی ثابت نقطه صفر را حذف می‌کنیم زیرا این ثابت هیچ اثری بر روی ظرفیت گرمایی ندارد.

تا کنون دیدگاه ما در این بخش و بخش پیش این بوده است که اتمهای یک بلسور را

به صورت ذرات تمییزپذیری که از آمار M-B پیروی می‌کنند، در نظر بگیریم. راه دیگر بر خورد با مساله این است که خود امواج کشسان را به عنوان "ذرات" یک مجمع در نظر بگیریم. هر موج را همچنین می‌توان به صورت ذره‌ای به نام فونون در نظر گرفت، که در این صورت، مجمع را یک گاز فونونی می‌خوانند. چون امواج یا فونونها نمی‌زنناپذیرند، و هیچ محدودیتی در تعداد مجاز بر هر حالت انرژی وجود ندارد، مجمع از آمار بوز اینشتین پیروی می‌کند.

با این همه، ما باید در عبارتی که پیش از این برای تابع توزیع در این آمار به دست آوردیم، اصلاحی صورت دهیم، زیرا تعداد N موجها، یا فونونها، برخلاف تعداد اتمهای یک گاز واقع در ظرفی با حجم معلوم، نمی‌تواند به عنوان یکی از متغیرهای مستقلی که حالت مجمع را مشخص می‌کند، در نظر گرفته شود. اگر مجمع، یک گاز باشد ما می‌توانیم به طور دلخواه V و T ، هر دو، را برای یک ظرف تعیین و هر تعداد دلخواه N از مولکولهای گاز را وارد آن کنیم. اما هنگامی که حجم و دمای یک بلور مشخص می‌شود، بلور خود تعداد امواج مختلف، یا فونونها، که معادل با نوسانهای مولکولهای آن است، را تعیین می‌کند. بنابراین بلور را نمی‌توان به عنوان یک سیستم باز که در آن N یک متغیر مستقل است، در نظر گرفت، و جملهٔ μdN در معادلهٔ (۱۱-۲۲) ظاهر نمی‌شود. این معادل است با اینکه μ را مساوی صفر قرار دهیم، که در نتیجه $\exp(\mu/kT) = 1$ خواهد بود. بنابراین تعداد "ذرات" موجود در یک مهتر از بین ϵ و $\epsilon + \Delta\epsilon$ عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N} = \frac{\Delta \mathcal{G}}{\exp(\epsilon/kT) - 1} \quad (12-13)$$

بنابراین اصول مکانیک کوانتومی، انرژی یک موج (یا فونون) با فرکانس ν عبارت است از $\epsilon = h\nu$ در آن، h ثابت پلانک است. برخلاف یک نوسانگر خطی با فرکانس ν که می‌تواند هر یک از انرژی‌های $(n_j + \frac{1}{2})h\nu$ را بپذیرد، که در آن $n_j = 1, 2, 3, \dots$ است، یک موج با فرکانس ν می‌تواند فقط انرژی $h\nu$ را دارا باشد. بنابراین، اگر به یک فرکانس داده شده مقدار زیادی انرژی وابسته باشد، این به معنای آن است که تعداد زیادی موج، یا فونون، همه با یک انرژی، در مجمع حضور دارند.

بنابراین، یک بازهٔ انرژی بین ϵ و $\epsilon + \Delta\epsilon$ متناظر است با یک بازهٔ فرکانس بین ν و $\nu + \Delta\nu$. لذا تعداد فونونهایی که دارای فرکانسهای بین ν و $\nu + d\nu$ هستند، عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N}_\nu = \frac{\Delta \mathcal{G}_\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (13-13)$$

که در آن، $\Delta \mathcal{G}_\nu$ عبارت است از تعداد حالت‌هایی که دارای فرکانسهای بین ν و $\nu + d\nu$ هستند.

انرژی ΔU_ν ی امواج در این بازه فرکانس عبارت است از

$$\Delta U_\nu = h\nu \Delta \mathcal{N}_\nu = \frac{h\nu \Delta \mathcal{G}_\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

و مقایسه با معادله (۱۳-۱۱) نشان می‌دهد که

$$\Delta \mathcal{G}_\nu = \frac{9N}{v_m^3} \nu^2 \Delta \nu \quad (13-14)$$

که همانند عبارت مربوط به تعداد نوسانگرهای تمییزپذیر در این بازه فرکانس است. یعنی، تمییزپذیری $\Delta \mathcal{G}_\nu$ ی یک مهتر، مساوی است با تعداد نوسانگرهای تمییزپذیر در همان بازه. بنابراین، معادله (۱۳-۱۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta \mathcal{N}_\nu = \frac{9N}{v_m^3} \frac{\nu^2 \Delta \nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (13-15)$$

در نگاه اول، به نظر می‌رسد که بین عبارت $\Delta \mathcal{N}_\nu$ در معادله اخیر، و عبارت آن در معادله (۱۳-۹) یک ناسازگاری وجود دارد. با این همه، نماد $\Delta \mathcal{N}_\nu$ در دو معادله، معرف یک چیز نیست. در معادله (۱۳-۱۵) $\Delta \mathcal{N}_\nu$ عبارت از تعداد امواج تمییزناپذیری (یا فونون‌هایی) است که، در یک سیستم B-E، دارای فرکانس‌های بین ν و $\nu + \Delta \nu$ هستند. در معادله (۱۳-۹) $\Delta \mathcal{N}_\nu$ عبارت از تعداد نوسانگرهای تمییزپذیری است که در یک سیستم M-B دارای فرکانس‌هایی در همان گستره می‌باشند.

اکنون، انرژی کل U برای یک مجمع، از جمع‌بندی عبارت ΔU_ν بر روی تمام مقادیر ν از صفر تا ν_m به دست می‌آید، و پس از جایگزین کردن حاصل جمع با یک انتگرال خواهیم داشت:

$$U = \frac{9N}{v_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} d\nu \quad (13-16)$$

دمای دبای θ_D ، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\theta_D \equiv \frac{h\nu_m}{k} \quad (13-17)$$

و θ_D متناسب است با فرکانس بیشینه ν_m ، بعضی از مقادیر θ_D در جدول ۱۳-۱ داده شده‌اند. برای سهولت، کمیت‌های بدون بعد زیر را وارد می‌کنیم

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$$

در آن صورت

$$U = 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (13-18)$$

این، متناظر با معادله (۱۳-۱۱) برای انرژی U است که براساس نظریه اینشتین به دست آمده است.

ابتدا، حد دمای بالا را، که در آن $x = h\nu/kT$ کوچک است، در نظر می‌گیریم. در این حال $x \simeq \exp(x) - 1$ و انتگرال به صورت زیر در می‌آید:

$$\int_0^{x_m} x^2 dx = \frac{x_m^3}{3} = \frac{\theta_D^3}{3T^3}$$

پس در دمای بالا، خواهیم داشت

$$U = 3NkT, \quad c_v = 3R$$

که با نظریه اینشتین و قانون دولون - پتی توافق دارد.

در دماهای متوسط و پائین، مقدار انتگرال را فقط می‌توان به صورت یک رشته نامتناهی بیان کرد. با یک تقریب خوب، حد بالای انتگرال هنگامی که T خیلی کوچک است را می‌توان به جای x_m مساوی بینهایت در نظر گرفت، زیرا انتگرال برای مقادیری از x که بزرگتر از x_m هستند، کوچک است. بنابراین، انتگرال معین مساوی است با $\pi^4/15$ ، و لذا در دماهای پائین داریم

$$U = \frac{3}{5} \pi^4 NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

و با مشتق‌گیری، خواهیم داشت

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (13-19)$$

جدول ۱۳-۱ دماهای دبای برای چند مساده

$\theta_D(K)$	ماده	$\theta_D(K)$	ماده
۲۳۵	روی	۸۸	سرب
۲۸۱	کلرورسدیوم	۹۶	تالیوم
۳۱۵	مس	۹۷	جیوه
۳۹۸	آلومی نیوم	۱۰۶	ید
۴۵۳	آهن	۱۶۸	کادمیوم
۴۷۴	فلوئورورکلسیوم	۱۷۲	سدیوم
۶۴۵	پریت آهن	۱۷۷	برمورپتاسیوم
۱۸۶۰	الماس	۲۱۵	نقره
		۲۲۶	کلسیوم
		۲۳۰	کلرورپتاسیوم

معادله (۱۳-۹)، معروف است به قانون T^3 ی دبای بنابراین قانون، ظرفیت گرمایی در نزدیکی صفر مطلق، با توان سوم دما کاهش می یابد، در حالی که بنا بر نظریه اینشتین این کمیت به طور نمایی کاهش می یافت. بنابراین، کاهش مورد بحث، کندتر و توافق با تجربه خیلی بهتر است. گرچه نظریه دبای مبتنی بر تحلیل امواج کشان در محیطی همگن، همسانگرد، و پیوسته است، ولی مقادیر تجربی ظرفیت گرمایی ویژه بسیاری از جامدات بلوری در دماهای زیر $\theta_D/50$ ، یا هنگامی که $T/\theta_D < 0.02$ است، در توافق خوبی با نظریه دبای است. با افزایش دما، ظرفیت گرمایی ویژه، اندکی سریعتر از آنچه که این نظریه پیش بینی می کند افزایش می یابد. شواهد تجربی جدیدی وجود دارد مبنی بر اینکه اجسام بی شکل ظاهراً از قانون T^3 ی دبای، حتی در دماهای زیر $\theta_D/100$ ، یا هنگامی که $T/\theta_D < 0.01$ است، پیروی نمی کنند.

ظرفیت گرمایی در هر دما را می توان با محاسبه انتگرال معادله (۱۳-۱۸)، که انرژی داخلی را به صورت تابعی از دما به دست می دهد، و مشتق گرفتن از آن نسبت به T ، محاسبه کرد. مانند آنچه که در نظریه اینشتین دیدیم، نتیجه، فقط تابعی از T/θ_D است، و لذا تغییرات c_v نسبت به دما برای تمام مواد توسط یک منحنی تنها نمایش داده می شود. منحنی شکل (۱۳-۴) (آن قسمتی که دیده می شود) عبارت است از منحنی c_v/R ، که به صورت تابعی از T/θ_D رسم شده است، و نقطه ها عبارتند از مقادیر تجربی برای انواع مختلفی از

مواد .

از شکل ۱۳-۴ مشاهده می شود که، تقریباً، هنگامی که $T/0_1$ بزرگتر از ۱ است، پاهنگامی که دمای واقعی از دمای دبای تجاوز می کند، سیستم به صورت "کلاسیک" رفتار می کند و "تقریباً" مساوی با مقدار "کلاسیک" یا "غیر کوانتومی" $R \approx 3$ است. هنگامی که دمای واقعی کمتر از دمای دبای باشد، آثار کوانتومی اهمیت یافته و "تقریباً" به صفر کاهش می یابد. بنابراین، برای سرب، با دمای دبای فقط 88 K ، "دمای اطاق" کاملاً در بالای دمای دبای است، در حالی که الماس، با دمای دبای 1860 K ، حتی در دمای اطاق، یک "جامد کوانتومی" است.

در دماهای متوسط، توافق خوبی بین مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه که بر اساس نظریه های اینشتین و دبای محاسبه می شوند، وجود دارد. این توافق، قابل انتظار است، زیرا نظریه دولون-پتی تقریب نخستی است که در دماهای بالا کارآیی دارد. نظریه اینشتین یک تقریب ثانوی است که در دماهای بالا و متوسط کارآست. نظریه دبای یک تقریب ثالثی است که در دماهای پائین، یعنی هنگامی که سایر اثرها قابل توجه نیستند، کارآیی دارد.

۱۳ - ۳ تابش جسم سیاه

ترمودینامیک تابش جسم سیاه، در بخش ۸-۷ مورد بحث قرار گرفته است و اینک ما جوانب آماری مساله را در نظر می گیریم. انرژی تابشی در یک فضای تخلیه شده که دیواره های آن در دمای T است، مخلوطی از امواج الکترومغناطیسی با تمام فرکانسهای ممکن از صفر تا بینهایت است، و جستجو برای یک توضیح نظری پیرامون توزیع انرژی مشاهده شده بین این امواج بود که پلانک را به سوی فرضیه های نظریه کوانتومی، هدایت کرد.

برای اعمال روشهای آماری در مورد دسته ای از انرژیهای تابشی، ما خود امواج را به عنوان "ذرات" یک مجمع در نظر می گیریم. هر موج را می توان به صورت ذره ای به نام فوتون در نظر گرفت و مجمع، به صورت یک گاز فوتونی تلقی می شود. چون فوتونها تمیزناپذیرند و هیچ محدودیتی در تعداد بر هر حالت انرژی وجود ندارد، مجمع از آمار بوز-اینشتین پیروی می کند.

مساله، خیلی شبیه به گاز فوتونی است که در بخش پیش مورد بحث قرار دادیم. تعداد فوتونهای موجود در فضای پیش گفته را نمی توان به صورت یک متغیر مستقل در نظر گرفت و تابع توزیع B-E به شکل ساده زیر تقلیل می یابد

$$\Delta \mathcal{N}'_v = \frac{\Delta \mathcal{G}_v}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

با این همه، اختلافی در عبارت مربوط به تبهگنی $\Delta \mathcal{G}_v$ وجود دارد. همانگونه که در بخش پیش نشان دادیم، تبهگنی یک مهتر از، در مجموعی از امواج (یا فوتونها) مساوی است با تعداد $\Delta \mathcal{G}_v$ ی ممکن امواج ساکن در بازه فرکانس از ν تا $\nu + \Delta \nu$. اکنون باز می‌گردیم به معادله (۱۳-۵)،

$$\mathcal{G} = \frac{4\pi V}{3} \frac{\nu^3}{c^3}$$

که در آن \mathcal{G} عبارت است از تعداد امواج ساکن با فرکانسهایی تا ν . امواج الکترومغناطیسی صرفاً "عرضی هستند و دو مجموعه موج، که در دو صفحه متعامد قطبی شده‌اند می‌توانند وجود داشته باشند که هر دو با سرعت نور c حرکت می‌کنند. همچنین چون فضای تهی دارای هیچ ساختاری نیست، حد بالایی بر بیشینه فرکانس ممکن وجود ندارد. در این صورت، با تعبیر \mathcal{G} به عنوان تعداد کل حالت‌های ممکن انرژی تمام فرکانس‌های تا ν ، خواهیم داشت

$$\mathcal{G} = \frac{8\pi V}{3} \frac{\nu^3}{c^3}$$

بنابراین، تبهگنی $\Delta \mathcal{G}_v$ عبارت است از

$$\Delta \mathcal{G}_v = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 \Delta \nu$$

و تعداد امواج (یا فوتون‌هایی) که دارای فرکانسهایی بین ν و $\nu + \Delta \nu$ هستند عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N}'_v = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{\exp(h\nu/kT) - 1} \Delta \nu \quad (13-20)$$

انرژی هر موج عبارت است از $h\nu$ ، و پس از تقسیم کردن بر حجم V ، برای انرژی بر واحد حجم، در بازه فرکانس از ν تا $\nu + \Delta \nu$ ، یا چگالی Δu_v ی انرژی طیفی خواهیم داشت

$$\Delta u_v = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} \Delta \nu \quad (13-21)$$

این معادله، همان شکل قانون تجربی (قانون پلانک) داده شده در بخش ۸-۷ را دارد، و ما اینک می‌بینیم که ثابتهای تجربی c_1 و c_2 در معادله (۸-۵)، توسط معادلات زیر به ثابتهای اساسی h ، c ، و k مربوط می‌شوند

$$c_1 = \frac{8\pi h}{c^3}, \quad c_2 = \frac{h}{k} \quad (13-22)$$

هنگامی که مقادیر عددی h ، c ، و k را در این معادلات وارد کنیم، مقادیر محاسبه شده c_1 و c_2 در محدوده خطاهای تجربی، کاملاً با مقادیر تجربی آنها توافق دارد. در یک دمای مفروض T و در فرکانسهای بالا که برای آنها $h\nu \gg kT$ است، جمله تجربی بزرگ است و ما می‌توانیم از ۱ صرف نظر کنیم، لذا

$$\Delta u_\nu \simeq \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \exp(-h\nu/kT) \Delta \nu \quad (13-23)$$

معادله‌ای به این شکل، پیش از پیدایش نظریه کوانتومی توسط وین به دست آمده بود که معروف به قانون وین^(۱) است. این قانون، در فرکانسهای بالا با تجربه توافق خوبی دارد ولی در فرکانسهای پایین، توافق بسیار ضعیف است.

با این همه، در فرکانسهای پایین که برای آنها $h\nu \ll kT$ است، $[\exp(h\nu/kT) - 1]$

خیلی نزدیک به $h\nu/kT$ است و خواهیم داشت

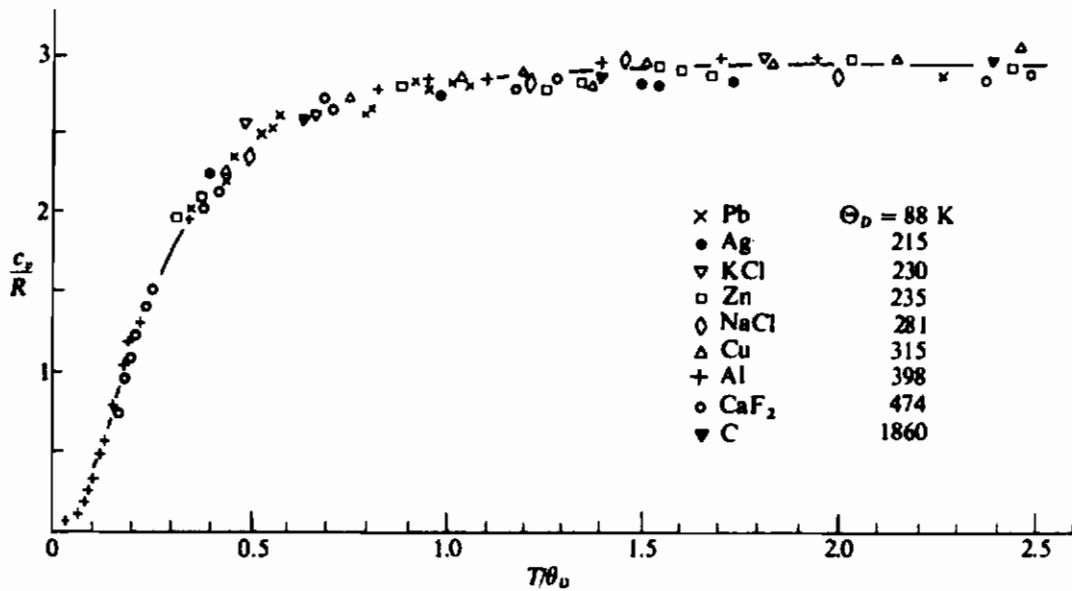
$$\Delta u_\nu \simeq \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 \Delta \nu \quad (13-24)$$

این معادله نیز پیش از نظریه کوانتومی توسط ریلی^(۲) و جینز^(۳) دست آمده بود، و معلوم شده بود که در فرکانسهای پایین، اما نه در فرکانسهای بالا، با تجربه توافق دارد. اینکه، این معادله نمی‌تواند به طور عام صحیح باشد، را می‌توان با توجه به اینکه با افزایش خیلی زیاد فرکانس، چگالی انرژی پیش‌بینی شده به سوی بینهایت میل می‌کند، مشاهده کرد. (این نتیجه را گاهی "فاجعه فرابنفش" می‌خوانند.)

(۱) Wilhelm Wien، فیزیکدان آلمانی (۱۸۶۴/۱۲۴۳ - ۱۹۲۸/۱۳۰۷)

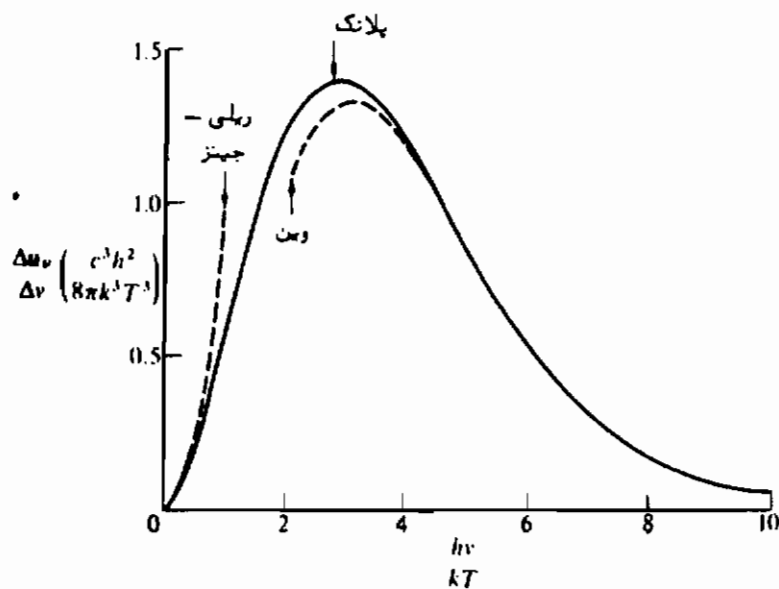
(۲) John W. Strutt, Lord Rayleigh، فیزیکدان انگلیسی (۱۸۴۲/۱۲۲۱ - ۱۹۱۹/۱۲۹۸)

(۳) Sir James H. Jeans، ریاضیدان انگلیسی (۱۸۷۷/۱۲۵۶ - ۱۹۴۶/۱۳۲۵)



شکل ۱۳ - ۴ ظرفیتهای گرمایی ویژه اجسام جامد گوناگون به صورت تابعی از T/Θ_D

جالب توجه اینکه برخورد اولیه پلانک با مساله، کاملاً تجربی بود. وی در جستجوی معادله‌ای بود که شکل ریاضی آن چنان باشد که به هنگام بزرگ بودن $h\nu/kT$ ، به معادله ریلی، و همچنین تقلیل پیدا کند. او پی برد که معادله (۱۳-۲۱) این ویژگی را دارد، و جستجوی وی برای یک توضیح نظری، منجر به پیدایش نظریه کوانتومی شد.



شکل ۱۳ - ۵ منحنیهای قانون پلانک، قانون وین، و قانون ریلی - جینز

شکل ۱۳-۵، منحنیهای کمیت بدون بعد $\frac{\Delta u_\nu}{\Delta \nu} \left(\frac{c^3 h^2}{8\pi k^3 T^3} \right)$ را، که به صورت تابعی از

کمیت بدون بعد $h\nu/kT$ رسم شده است، نشان می‌دهد. منحنی پر مربوط است به قانون پلانک و منحنی‌های خط چین، به ترتیب، عبارتند از منحنی‌های قانون ریلی - جینز، به هنگامی که $h\nu \ll kT$ است، و قانون وین، هنگامی که $h\nu \gg kT$ است.

چگالی انرژی کل u_ν ، شامل تمام فرکانسها، را اکنون می‌توان با جمع‌بندی Δu_ν بر روی تمام مقادیر ν از صفر تا بینهایت پیدا کرد، چرا که هیچ حدی بر مقدار ماکزیمم ν وجود ندارد. با جایگزینی حاصل جمع با یک انتگرال، خواهیم داشت:

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} d\nu$$

یا، اگر متغیر بدون بعدی مانند $x = h\nu/kT$ را تعریف کنیم،

$$u_\nu = \frac{8\pi k^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}$$

مقدار انتگرال معین عبارت است از $\pi^4/15$ ، بنابراین

$$u_\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (13-25)$$

که در آن

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} \quad (13-26)$$

معادله (۱۳-۲۵) همان قانون استفان (معادله (۸-۵۴) است، و هنگامی که مقادیر k ، c ، و h را در معادله (۱۳-۲۶) وارد کنیم مقادیر محاسبه شده و تجربی σ ، در محدوده خطای تجربی، کاملاً با هم توافق دارند.

نظریه کوانتومی و روشهای آماری یک اساس نظری را برای شکل قانون پلانک فراهم می‌کنند، و ثابتهای تجربی c_1 ، c_2 ، و σ را به ثابتهای اساسی h ، c ، و k مربوط می‌سازند. عبارتهای مربوط به انرژی داخلی، آنتروپی، توابع هلمهولتز و گیبس انرژی تابشی جسم سیاه را در بخش ۸-۷ با استفاده از اصول ترمودینامیک به دست آوردیم و نیازی به تکرار آنها در اینجا نیست. یادآوری می‌کنیم که تابع گیبس G مساوی صفر است، که توجیهی است بر

قراردادن $\mu = 0$ ، در تابع توزیع B-E .

۱۳ - ۴ پارامغناطیسی

اکنون آمار مربوط به یک بلور پارامغناطیسی را در نظر می‌گیریم . ویژگیهای چنین بلورهایی . بیشتر در ناحیه دماهای خیلی پائین ، در حدود چند کلوین یا کمتر ، مورد توجه است . چند فرض ساده‌ساز اتخاذ کنیم ، ولی روش ، همان است که در موارد پیچیده‌تر به کار می‌رود . یک بلور نوعی پارامغناطیسی ، سولفات پتاسیوم - کروم ، $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ است . خواص پارامغناطیسی این جسم منحصرناشی از اتمهای کروم است ، که به صورت یون Cr^{+++} در بلور وجود دارند . هر الکترون موجود در یک اتم ، نه تنها دارای یک بار الکتریکی است بلکه دارای یک گشتاور مغناطیسی μ_B ، معادل ۱ مگنتون بوهر* ، یعنی مساوی 9.27×10^{-24} (در سیستم یکاهای MKS) ، نیز هست ، گویی الکترون یک کره کوچک باردار است که حول یک محور می‌چرخد . در بیشتر اتمها ، گشتاور مغناطیسی برایند الکترونها صفر است ، اما یون کروم Cr^{+++} دارای سه اسپین الکترونی موازنه‌نیافته ، و یک گشتاور مغناطیسی μ_B ۳ است .

به‌ازاء هر یون کروم تعداد ۲ اتم گوگرد ، ۱ اتم پتاسیوم ، ۲۰ اتم اکسیژن ، و ۲۴ اتم هیدروژن وجود دارد ، که کلاً تعداد ۴۷ ذره غیرمغناطیسی را تشکیل می‌دهند . بنابراین ، یونهای مغناطیسی آنقدر فاصله‌شان از هم زیاد است که فقط برهم‌کنش مغناطیسی اندکی بین آنها برقرار است .

در بخش ۸-۸ نشان دادیم که ویژگیهای ترمودینامیکی یک بلور پارامغناطیسی را می‌توان از کمیت $F^* = E - TS$ محاسبه کرد . با به‌کار بردن روشهای آماری ، عبارت F^* را می‌توان بر حسب دمای T و پارامترهایی که ترازهای انرژی اتمها را در بلور تعیین می‌کنند ، به دست آورد . چون اتمها را می‌توان بنا بر جاهایی که در شبکه بلور اشغال می‌کنند برچسب زد ، سیستم از آمار M-B پیروی می‌کند ، و طبق معمول نخستین گام عبارت است از محاسبه تابع افزاز ، که به‌گونه زیر تعریف می‌شود

$$Z = \sum_j \Delta \mathcal{G}_j \exp - \frac{\epsilon_j}{kT}$$

مولکولها به علت حرکت نوسانی‌شان ، همان مجموعه ترازهای انرژی ارتعاشی را دارند

* Niels H. D. Bohr ، فیزیکدان دانمارکی (۱۸۸۵/۱۲۶۴ - ۱۹۶۲/۱۳۴۱)

که هر جسم جامد دیگری داراست، و انرژی ارتعاشی کل شامل انرژی داخلی U_{vib} نیز هست. علاوه بر این، برهم کنش اندک بین یونهای مغناطیسی، و برهم کنشهای آنها با میدان الکتریکی ناشی از باقیمانده شبکه، باعث ایجاد یک انرژی داخلی اضافی (فقط مربوط به یونها) می شود که ما آن را با U_{int} نشان می دهیم. بالاخره اگر یک میدان مغناطیسی خارجی در بلور وجود داشته باشد، یونها دارای یک انرژی پتانسیل مغناطیسی خواهند بود که، نظیر انرژی پتانسیل گرانشی ذرات واقع در یک میدان گرانشی، یک ویژگی مشترک یونها و چشمه میدان است و نمی توان آنرا یک انرژی داخلی تلقی کرد. انرژی پتانسیل مغناطیسی کل عبارت است از E_p .

ترازهای انرژی ارتعاشی، ترازهای وابسته به برهم کنشهای الکتریکی و مغناطیسی داخلی، و ترازهای انرژی پتانسیل همه مستقل از یکدیگرند. تابع افراز Z را مثل مورد یک گاز واقع در میدان گرانشی، می توان به صورت حاصل ضرب توابع افراز مستقلی که ما آنها را با Z_{vib} ، Z_{int} و Z_{gr} نمایش می دهیم، بیان کرد. بنابراین،

$$Z = Z_{vib} Z_{int} Z_{gr}$$

یونهای مغناطیسی، یک زیر مجمع تشکیل می دهند، که فقط با توابع افراز Z_{int} و Z_{gr} مشخص می شود، و می توان آنها (یونها) را مستقل از باقیمانده شبکه، که به صورت ظرف حاوی زیر مجمع تلقی می شود، مورد مطالعه قرارداد. اگرچه انرژی U_{int} و تابع افراز Z_{int} نقشهای مهمی را در نظریه کامل بازی می کنند، ولی ما از آنها صرف نظر کرده و فرض می کنیم که انرژی کل زیر مجمع، فقط انرژی پتانسیل E_p آن است. بنابراین، فقط تابع افراز Z_{gr} را در نظر می گیریم.

همانطور که در پیوست (ه) نشان داده ایم، انرژی پتانسیل یک یون واقع در یک میدان مغناطیسی به شدت \mathcal{H} مساوی $\mu \mathcal{H} \cos \theta$ است، که در آن μ گشتاور مغناطیسی یون و θ زاویه بین بردار گشتاور مغناطیسی و راستای میدان است. برای سهولت فقط زیر مجمعی از یونها را که دارای گشتاور مغناطیسی μ_{II} مگنتون بوهر، μ_{II} ، هستند در نظر می گیریم. اصول مکانیک کوانتومی، مقادیر ممکن θ را برای چنین یونی به صفر یا 180° محدود می سازد، به گونه ای که گشتاور مغناطیسی یا موازی با میدان است یا پاد موازی با آن، (اگر گشتاور مغناطیسی بزرگتر از μ_{II} باشد، زوایای دیگری نیز مجاز خواهند بود). بنابراین، مقادیر متناظر $\cos \theta$ عبارت است از $+1$ و -1 ، و ترازهای ممکن انرژی عبارتند از $+\mu_{II}\mathcal{H}$ و $-\mu_{II}\mathcal{H}$. ترازهای انرژی، ناتبهگن اند یعنی در هر تراز فقط یک حالت وجود دارد، اما هیچ محدودیتی در تعداد یونهای موجود در هر حالت وجود ندارد. بنابراین، تابع افراز Z_{gr} نیز به حاصل

جمع دو جمله تقلیل می‌یابد :

$$Z_{\mathcal{H}} = \exp\left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-\mu_B \mathcal{H}}{kT}\right) = 2 \cosh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \quad (۱۳ - ۲۷)$$

زیرا بنا به تعریف، کسینوس هیپربولیک عبارت است از

$$\cosh x = \frac{1}{2}[\exp(x) + \exp(-x)]$$

فرض کنید، N_+ و N_- به ترتیب معرف تعداد یونهای باشند که گشتاورهای آنها موازی و پادموازی میدان \mathcal{H} است. انرژیهای متناظر عبارتند از $\epsilon_+ = -\mu_B \mathcal{H}$ و $\epsilon_- = \mu_B \mathcal{H}$ بنابراین، اعداد اشغال میانگین در دو راستا عبارتند از

$$\bar{N}_+ = \frac{N}{Z} \exp \frac{-\epsilon_+}{kT}, \quad \bar{N}_- = \frac{N}{Z} \exp \frac{\epsilon_-}{kT}$$

مازاد یونهای موازی بر پاد موازی میدان عبارت است از

$$\bar{N}_+ - \bar{N}_- = \frac{N}{Z} \left[\exp\left(-\frac{\epsilon_+}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\epsilon_-}{kT}\right) \right] = \frac{N}{Z} 2 \sinh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}$$

که به رابطه زیر تقلیل می‌یابد

$$\bar{N}_+ - \bar{N}_- = N \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \quad (۱۳ - ۲۸)$$

گشتاور مغناطیسی خالص M بلور عبارت است از حاصل ضرب گشتاور مغناطیسی μ_B ی هر یون در تفاضل تعداد یونهای موازی و پاد موازی میدان. پس

$$M = (\bar{N}_+ - \bar{N}_-) \mu_B = N \mu_B \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \quad (۱۳ - ۲۹)$$

این، معادله حالت مغناطیسی بلور است، که گشتاور مغناطیسی M را به صورت تابعی از \mathcal{H} و T بیان می‌کند. توجه کنید که M فقط به نسبت \mathcal{H}/T بستگی دارد.

معادله حالت را همچنین می‌توان به طریق زیر به دست آورد. تابع F^* عبارت است از

$$F^* = -NkT \ln Z = -NkT \ln \left[2 \cosh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \right] \quad (۱۳ - ۳۰)$$

گشتاور مغناطیسی M ، که در این مورد متناظر با متغیر فزونور X است، عبارت است از

$$M = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \quad (۱۳-۳۱)$$

در میدانهای قوی و در دماهای پائین، که $\mu_B \mathcal{H} \gg kT$ است $(\mu_B \mathcal{H}/kT)$ به ۱ نزدیک می‌شود و گشتاور مغناطیسی به مقدار

$$\dot{M} = N\mu_B \quad (۱۳-۳۲)$$

میل می‌کند. اما این گشتاور، همان گشتاور مغناطیسی اشباع شده M_{sat} است، که در صورت موازی بودن تمام مغناطیسهای یونی با میدان، حاصل می‌شود.

از سوی دیگر، در حد میدانهای ضعیف و دماهای بالا، یعنی هنگامی که $\mu_B \mathcal{H} \ll kT$ است، $\tanh(\mu_B \mathcal{H}/kT)$ به $\mu_B \mathcal{H}/kT$ نزدیک می‌شود، و معادله (۱۳-۳۱) خواهد شد:

$$M = \left(\frac{N\mu_B^2}{k}\right) \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (۱۳-۳۳)$$

اما این همان قانون تجربی کوری است که بیان می‌کند در میدانهای ضعیف و در دماهای بالا گشتاور مغناطیسی مستقیماً متناسب با \mathcal{H}/T است، یعنی

$$M = C_C \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (۱۳-۳۴)$$

که در آن، C_C ثابت کوری است. بنابراین، روشهای آماری نه تنها منتهی به قانون کوری می‌شوند، بلکه یک مقدار نظری نیز برای ثابت کوری به دست می‌دهند که عبارت است از

$$C_C = \frac{N\mu_B^2}{k} \quad (۱۳-۳۵)$$

کسانی که در زمینه پارامغناطیس کار می‌کنند، معمولاً واحدهای egs را

به کار می‌برند. واحد شدت مغناطیسی اورستد* است $(1 \text{ Oe} = 10^{-1} \text{ A m}^{-2})$.

مگنتون بوهر عبارت است از

$$\mu_B = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg Oe}^{-1}$$

و ثابت بولتزمن عبارت است از

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$$

اگر تعداد ذرات مساوی با عدد آووگادرو و، یعنی $N_A = 6/02 \times 10^{23}$ باشد، ثابت کوری بنا به معادله (۱۳-۳۳) عبارت خواهد بود از

$$C_C = \frac{N_A \mu_B^2}{k} = 0.376 \text{ cm}^3 \text{ K mole}^{-1}$$

نظریه کامل منتهی به این نتیجه می شود که برای یونهای کروم Cr^{+++} ، باگشتاور مغناطیسی $3 \mu_B$ ، مقدار C_C ، ۵ بار بزرگتر است، یعنی

$$C_C = 5 \times 0.376 = 1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mole}^{-1}$$

مقدار اندازه گرفته شده عبارت است از

$$C_C = 1.84 \text{ cm}^3 \text{ K mole}^{-1}$$

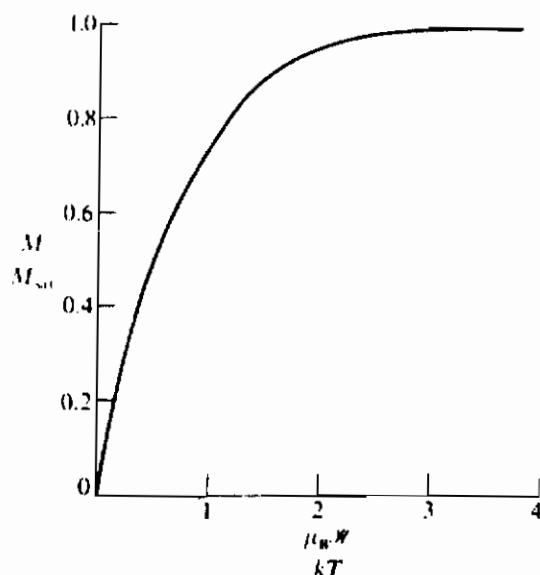
که با پیش بینی های نظریه کوانتومی توافق دارد .
نسبت M/M_{sat} عبارت است از

$$\frac{M}{M_{\text{sat}}} = \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}$$

شکل ۱۳-۶ نموداری از منحنی مغناطش سیستم است که در آن نسبت M/M_{sat} را به صورت تابعی از $\mu_B \mathcal{H}/kT$ رسم کرده ایم . منحنی مغناطش، معرف موازنه بین اثر نظم دهنده میدان خارجی \mathcal{H} ، که می خواهد مغناطیسهای یونی را به موازات میدان در آورد، و اثر نظم برهم زن اغتشاش گرمایی است، که با دما افزایش می یابد . در میدانهای ضعیف، مقادیر دو تراز انرژی تقریباً مساوی هستند، یعنی هر دو تقریباً به یک اندازه توسط یونها اشغال می شوند، و گشتاور مغناطیسی برایند خیلی کوچک است . در میدانهای قوی، اختلاف بین ترازهای انرژی بزرگ است، اثر نظم دهنده غالب می شود، و تقریباً تمام مغناطیسها به تراز انرژی پایینتر می آیند که همراستا با \mathcal{H} خواهند بود .

از شکل ۱۳-۶ مشاهده می کنیم که اشباع، همانگونه که توسط نظریه کوانتومی پیش بینی می شود، تقریباً هنگامی تحقق می یابد که $\mu_B \mathcal{H}/kT = 3$ ، یا

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{3k}{\mu_B} = 45 \text{ kOe K}^{-1}$$



شکل ۱۳ - ۶ منحنی مغناطش یک بلور پارامغناطیسی

باشد. بنابراین، اگر $T = 300 \text{ K}$ باشد، یک میدان به شدت $13/5 \times 10^6$ اورستد برای اشباع لازم است. از سوی دیگر، اگر دما تا حد 1 K پایین باشد، میدانسی به شدت $4/5 \times 10^4$ اورستد لازم است، و در دمای $0/1 \text{ K}$ ، میدانسی با شدت فقط $4/5 \times 10^3$ اورستد لازم است (آهنرباهای الکتریکی جدید که با استفاده از ابررساناها ساخته می‌شوند می‌توانند شدتهای مغناطیسی تا $1/5 \times 10^5$ اورستد ایجاد کنند).

اکنون سایر ویژگیهای ترمودینامیکی سیستم را محاسبه می‌کنیم. انرژی کل E که در این مورد مساوی انرژی پتانسیل E_p است، عبارت است از

$$\begin{aligned} E = E_p &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\mathcal{H}}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \\ &= -Nk \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{k} \right) \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \end{aligned} \quad (13-27)$$

مقایسه با معادله (۱۳-۲۹) نشان می‌دهد که انرژی پتانسیل عبارت است از

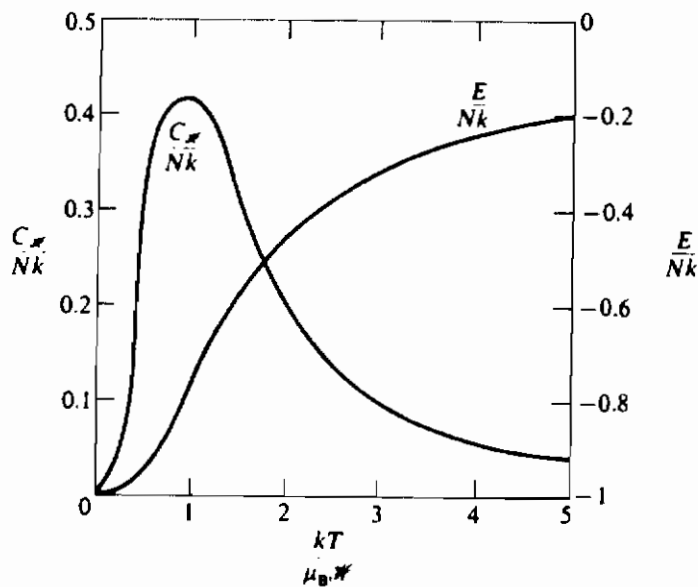
$$E_p = -\mathcal{H}M \quad (13-28)$$

منفی بودن انرژی پتانسیل به خاطر تراز مرجعی است که برگزیده ایم، یعنی، انرژی پتانسیل یک دو قطبی مغناطیسی هنگامی که دو قطبی عمود بر میدان است را مساوی صفر گرفته ایم. ظرفیت گرمایی در \mathcal{H} ثابت عبارت است از

$$C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$$

$$= Nk \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \quad (13-39)$$

شکل (۱۳-۷) منحنیهای E_{11} و $C_{\mathcal{H}}$ را، (هر دو تقسیم بر Nk) به صورت توابعی از $kT/\mu_B \mathcal{H}$ نشان می‌دهد. این منحنیها، با منحنیهای متناظر برای انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی مجمعی از نوسانگرهای هماهنگ تفاوت می‌کند زیرا فقط دو تراز انرژی مجاز وجود دارد و انرژی زیر مجمع نمی‌تواند با افزایش دما، به طور نامتناهی افزایش یابد



شکل ۱۳-۷ انرژی پتانسیل ویژه و ظرفیت گرمایی ویژه در شدت مغناطیسی ثابت، هر دو تقسیم بر Nk ، برای یک بلور پارامغناطیسی به صورت تابعی از $kT/\mu_B \mathcal{H}$.

اکنون ظرفیت گرمایی $C_{\mathcal{H}}$ مربوط به زیر مجمع یون مغناطیسی را با ظرفیت گرمایی C_{10} ی مربوط به کل بلور مقایسه می‌کنیم. فرض کنید $T = 1 \text{ K}$ و $\mathcal{H} = 10^4 \text{ Oe}$ در آن صورت

$$\frac{kT}{\mu_B \mathcal{H}} \sim 1.5, \quad \text{sech}^2 \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \sim 0.81$$

و از معادله (۱۳-۳۹) خواهیم داشت

$$C_{\mathcal{H}} \sim Nk(1.5)^2 \times 0.81 \sim 0.36 Nk$$

با فرض اینکه به ازاء هر یون مغناطیسی، تعداد ۵۰ ذره غیرمغناطیسی وجود داشته باشد، و اختیار دمای دبای K ۳۰۰ به عنوان یک مقدار متعارف، از قانون T^3 ی دبای خواهیم داشت،

$$C_V \simeq Nk(50) \times \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{1}{300}\right)^3 \\ \simeq 0.5 \times 10^{-5} Nk$$

پس در این دما، ظرفیت گرمایی یونهای مغناطیسی تقریباً "۱۰۰/۰۰۰" بار بزرگتر از ظرفیت گرمایی ارتعاشی شبکه بلور است. انرژی لازم برای جهت دادن به یونهای مغناطیسی، خیلی بیش از انرژی لازم برای افزایش انرژی ارتعاشی مولکولهای شبکه است. این انرژی جهت گیری است که سرد شدن مولکولهای شبکه را در خلال فرایند آهنربازدایی به دررو، که در بخش ۸-۸ شرح داده شده، ممکن می سازد.

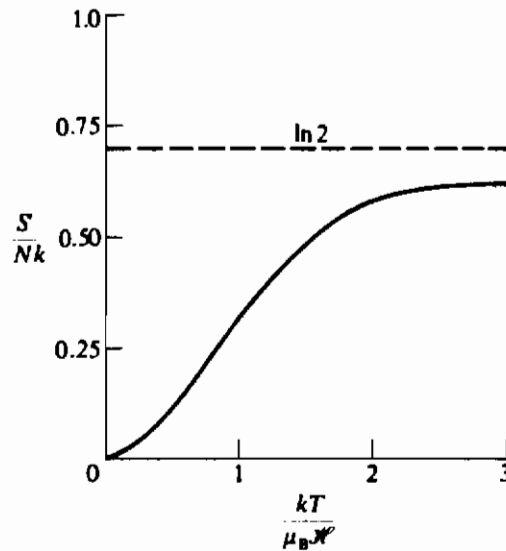
آنتروپی زیر مجمع را اکنون می توان از معادله $F^* = E - TS$ محاسبه کرد. از معادلات (۱۳-۳۰) و (۱۳-۳۷) داریم

$$S = \frac{E - F^*}{T} = Nk \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \right) - \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \tanh \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \right] \quad (۱۳-۴۰)$$

شکل ۱۳-۸ نموداری است از S/Nk ، که به صورت تابعی از $kT/\mu_B \mathcal{H}$ رسم شده است. به ازاء یک مقدار مفروض \mathcal{H} ، هنگامی که T به سوی صفر میل می کند، S نیز به صفر نزدیک می شود. در این دما، تمام دو قطبی ها در حالت پایینترین انرژی خود هستند، تنها یک حالت میکروسکوپیکی ممکن وجود دارد، و $S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$. در حد دیگر، یعنی هنگامی که $kT \gg \mu_B \mathcal{H}$ است،

$$\cosh (\mu_B \mathcal{H} / kT) \rightarrow 1, \quad (\mu_B \mathcal{H} / kT) \rightarrow 0, \quad \tanh (\mu_B \mathcal{H} / kT) \rightarrow 1$$

و $S \rightarrow Nk \ln 2$. همچنین آنتروپی فقط تابعی است از \mathcal{H}/T . در یک آهنربا زدایی بی در روی برگشت پذیر، S و در نتیجه (\mathcal{H}/T) ثابت باقی می ماند. بنابراین، با کاهش دادن \mathcal{H} ، T نیز باید، در توافق با نتیجه ترمودینامیکی، کاهش یابد.



شکل ۱۳ - ۸ آنتروپی یک بلور پارامغناطیسی

۱۳ - ۵ دماهای منفی

بار دیگر سیستمی فقط با دو تراز انرژی مغناطیسی ممکن در نظر بگیرید، که در آن گشتاور مغناطیسی μ_{11} ی یک ذره می تواند یا موازی با شدت مغناطیسی \mathcal{H} باشد و یا پادموازی با آن. انرژی تراز پایینتر، که در آن μ_{11} موازی \mathcal{H} است، عبارت است از $\epsilon_1 = -\mu_{11}\mathcal{H}$ ، و انرژی تراز بالاتر، که در آن μ_{11} پاد موازی \mathcal{H} است، عبارت است از $\epsilon_2 = +\mu_{11}\mathcal{H}$. در حالت تعادل در یک دمای T ، اعداد اشغال میانگین ترازاها عبارتند از

$$\bar{N}_1 = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{-\epsilon_1}{kT}\right)$$

$$\bar{N}_2 = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{-\epsilon_2}{kT}\right)$$

نسبت \bar{N}_1/\bar{N}_2 عبارت است از

$$\frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} = \exp\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}\right)$$

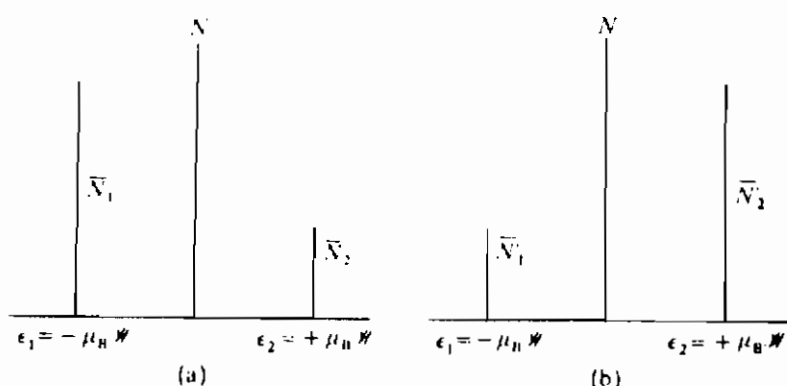
یا

$$T = \frac{1}{k} \left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\ln \bar{N}_1 - \ln \bar{N}_2} \right] \quad (۱۳-۴۱)$$

و ما می‌توانیم رابطهٔ اخیر را به‌عنوان معادله‌ای که T را بر حسب $\epsilon_1, \epsilon_2, \bar{N}_1$ و \bar{N}_2 تعریف می‌کند در نظر بگیریم. اگر $\epsilon_2 > \epsilon_1$ و $\bar{N}_1 > \bar{N}_2$ باشد، طرف راست معادله مثبت و در نتیجه T مثبت است. این وضعیت را می‌توان به‌طور نگاری، طبق شکل ۱۳-۹ نمایش داد، که در آن طولهای خطوط پرنرنگ متناظر با اعداد اشغال میانگین \bar{N}_1 و \bar{N}_2 هستند. اکنون فرض کنید که راستای میدان مغناطیسی را به‌طور ناگهانی معکوس کنیم. آن گشتاورهای مغناطیسی که موازی میدان اولیه، و در حالت انرژی پایینتر ϵ_1 بودند، اکنون در خلاف جهت میدان جدید و در حالت انرژی بالاتر ϵ_2 هستند، در حالی که آن گشتاورهایی که در خلاف جهت اولیه، و در حالت انرژی بالاتر ϵ_2 بودند، اکنون به موازات میدان جدید و در حالت انرژی پایینتر خواهند بود. سرانجام، گشتاورهایی که در حالت انرژی بالاتر هستند به حالت انرژی پایینتر جدید فرو خواهند افتاد، اما بلافاصله پس از معکوس شدن میدان، و پیش از اینکه تغییری در اعداد اشغال صورت بگیرد، وضعیت مطابق آنچه که در شکل ۱۳-۹ ب نشان داده‌ایم خواهد بود. عدد اشغال میانگین \bar{N}'_2 ی حالت بالاتر جدید، مساوی \bar{N}_1 در حالت پایینتر اولیه، و عدد اشغال \bar{N}'_1 حالت پایینتر جدید، مساوی \bar{N}_2 در حالت بالاتر اولیه است. اصطلاحاً در این مورد می‌گوییم که وارونی جمعیت رخ داده‌است. پس اگر فرض کنیم دمای سیستم توسط معادله (۱۳-۴۱) تعریف می‌شود، و اگر T' دمای مربوط به شکل ۱۳-۹ باشد، چون \bar{N}'_2 بزرگتر از \bar{N}'_1 است، مخرج طرف راست معادله منفی بوده و T' منفی است.

$$T' = \frac{1}{k} \left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\ln N'_1 - \ln N'_2} \right] \quad (۱۳-۴۲)$$

از دیدگاه دیگری نیز می‌توان به دماهای منفی نگاه کرد. در دمای $T = 0$ ، تمام مغناطیسها، در پایینترین حالت‌های انرژی خود هستند. با افزایش دما، مغناطیسهای بیشتری به حالت بالاتر می‌روند و هنگامی که $T = +\infty$ است، هر دو حالت دارای جمعیت‌های مساوی هستند. پس می‌توان گفت که اگر عدد مربوط به حالت بالاتر حتی بزرگتر از عدد مربوط به حالت پایینتر باشد، وضعیتی که به هنگام وارونی جمعیت رخ می‌دهد، دما باید دما غتر از بینهایت باشد. به این ترتیب این نتیجهٔ پارادوکسی (باطل‌نمایی) را خواهیم داشت که یک سیستم با دمای منفی، حتی داغتر از سیستمی است که در دمای بینهایت به‌سر می‌برد.



شکل ۱۳ - ۹ (الف) در حالت تعادل پایدار، عدد اشغال N_1 تراز با انرژی پایینتر، بزرگتر از عدد اشغال N_2 ی تراز با انرژی بالاتر است، (ب) وارونی جمعیت بلافاصله پس از اینکه میدان مغناطیسی \mathcal{H} را معکوس کرده ایم.

در مواد پارامغناطیسی، برهم کنشهای بین مغناطیسهای یونی و شبکه آنقدر بزرگ است که ماده نمی تواند برای مدت زمان قابل ملاحظه ای در یک حالت با وارونی جمعیت، وجود داشته باشد. با این همه، در سال ۱۳۳۵/۱۹۵۱ پاوند، پارسل و رمزی نشان دادند که گشتاورهای مغناطیسی هسته ای اتمهای لیتیوم در LiF آنقدر به آهستگی با شبکه برهم کنش می کنند که چند دقیقه وقت لازم است تا تعادل با شبکه حاصل شود، و این زمان آنقدر طولانی هست که بتوان آزمایشهای لازم برای نشان دادن وارونی جمعیت را انجام داد.

۱۳ - ۶ گاز الکترون

مهمترین مثال برای مجمعی که از آمار فرمی - دیراک پیروی می کند، الکترونها ی آزاد موجود در یک رسانای فلزی است. فرض می کنیم که هراتم در شبکه بلور تعدادی (صحیح) از الکترونها ی طرفیت لایه بیرونی خود را از دست بدهد و این الکترونها بتوانند آزادانه در داخل فلز حرکت کنند. البته یک میدان الکتریکی ناشی از یونها ی مثبت در داخل فلز وجود دارد که از نقطه ای به نقطه ای دیگر به طور فاحش تغییر می کند. با این همه، به طور متوسط اثر این میدان در همه جا خنثی می شود، مگر در سطح فلز که در آن یک میدان موضعی قوی (یا سد پتانسیل) وجود دارد که اگر یک الکترون بخواهد اندکی به خارج از سطح برود، آنرا به داخل فلز برمی گرداند. بنابراین، الکترونها ی آزاد در محدوده داخل فلز محبوسند، درست مانند مولکولهای گازی که در داخل یک ظرف محبوس هستند. این الکترونها را اصطلاحاً "گاز الکترون"

می‌نامیم .

تبهگنی ترازهای انرژی، مانند تبهگنی ذرات آزاد داخل یک جعبه است، فقط یک استثناء وجود دارد. در یک فلز، دو مجموعه الکترون وجود دارد که از هر حیث یکسانند و فقط راستای اسپینهای آنها متضاد است. اصل طرد پاولی، به جای فقط یک ذره، اکنون دو الکترون را بر هر حالت مجاز می‌دارد، مشروط بر این که اسپینهای آنها مختلف‌الجهت باشد. این امر، معادل با این است که تعداد حالت‌های یک مهتراز، یا تبهگنی $\Delta \mathcal{G}_\epsilon$ ی مهتراز را دو برابر کنیم، و در عوض فقط یک الکترون را بر هر حالت مجاز بداریم. بنابراین، به جای معادله (۱۲-۱۷) داریم

$$\Delta \mathcal{G}_\epsilon = \frac{8\pi m^3 V}{h^3} v^2 \Delta v$$

بهتر است که تبهگنی را بر حسب انرژی جنبشی $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$ بیان کنیم. در این

صورت چون

$$v^2 = \frac{2\epsilon}{m}, \quad v = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \epsilon^{1/2}, \quad \Delta v = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \epsilon^{-1/2} \Delta \epsilon$$

است، نتیجه می‌شود

$$\Delta \mathcal{G}_\epsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \Delta \epsilon \quad (۱۳-۴۳)$$

اگر برای اختصار قرار دهیم

$$A \equiv 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \quad (۱۳-۴۴)$$

در این صورت خواهیم داشت

$$\Delta \mathcal{G}_\epsilon = A \epsilon^{1/2} \Delta \epsilon \quad (۱۳-۴۵)$$

بنابراین، تبهگنی با جذر انرژی افزایش می‌یابد. لذا از تابع توزیع F-D، معادله (۱۱-۴۰)، تعداد میانگین $\Delta \mathcal{N}$ الکترون‌ها در یک مهتراز عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N} = \frac{\Delta \mathcal{G}_\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1} = A \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1} \Delta \epsilon \quad (۱۳-۴۶)$$

پتانسیل شیمیایی μ را می‌توان از شرط $\sum \Delta \mathcal{N} = N$ ، که در آن N تعداد کل الکترون‌هاست، محاسبه کرد. با جایگزینی حاصل جمع با یک انتگرال، خواهیم داشت

$$N = A \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1} d\epsilon$$

این انتگرال را نمی‌توان به شکل تحلیلی محاسبه کرد و نتیجه را فقط می‌توان به صورت یک رشته نامتناهی بیان کرد. نتیجه، که برای نخستین بار توسط سامرفلد* به دست آمد، عبارت است از

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^4 + \dots \right] \quad (۱۳-۴۷)$$

کمیت ϵ_F برای یک فلز مفروض مساوی مقدار ثابتی است و انرژی فرمی خوانده می‌شود. همان‌گونه که نشان خواهیم داد، ϵ_F تابعی است از تعداد الکترونها موجود در واحد حجم یعنی N/V ، بنابراین معادله قبلی μ را به صورت تابعی از T و N/V بیان می‌کند. هنگامی که $T=0$ باشد، $\mu^0 = \epsilon_F$ خواهد بود. بنابراین، تابع توزیع در $T=0$ عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N}^0 = \frac{\Delta \mathcal{G}_\epsilon}{\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/kT] + 1} \quad (۱۳-۴۸)$$

معنی انرژی فرمی-دیراک ϵ_F این است که در هر تراز که برای آن $\epsilon < \epsilon_F$ باشد، تفاضل $\epsilon - \epsilon_F$ یک کمیت منفی است و در $T=0$ داریم

$$\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT} = -\infty$$

لذا جمله‌نمایی در معادله (۱۳-۴۸) صفر است و در تمام ترازهایی که در آنها $\epsilon < \epsilon_F$ است، داریم

$$\Delta \mathcal{N}^0 = \Delta \mathcal{G}_\epsilon = A \epsilon^{1/2} \Delta \epsilon \quad (۱۳-۴۹)$$

یعنی، تعداد میانگین الکترونها در یک مهتراز مساوی است با تعداد حالت‌های موجود در تراز، و تمام ترازهای با انرژیهای کمتر از ϵ_F ، با سهمیه یک الکترون بر هر حالت، کاملاً اشغال شده هستند.

* Arnold J. W. Sommerfeld، فیزیکدان آلمانی (۱۸۹۸/۱۲۷۷ - ۱۹۵۱/۱۳۳۰)

در تمام ترازهایی که در آنها $\epsilon > \epsilon_F$ است، جمله $(\epsilon - \epsilon_F)$ مثبت است. بنابراین، در $T = 0$ ، جمله نمایی مساوی $+\infty$ است و $\Delta f^0 = 0$. بنابراین، هیچ الکترونی در این ترازها وجود ندارد و انرژی فرمی ϵ_F عبارت است از انرژی بیشینه یک الکترون در صفر مطلق. تراز متناظر، تراز فرمی خوانده می‌شود.

منحنی پردر شکل ۱۳ - ۱۰ نموداری است از تعداد الکترونها بر واحد بازه انرژی، $\Delta f^0 / \Delta \epsilon = A \epsilon^{1/2}$ ، در $T = 0$. منحنی، از $\epsilon = 0$ تا $\epsilon = \epsilon_F$ ادامه می‌یابد، و در تمام انرژیهای بزرگتر از ϵ_F ، صفر است.

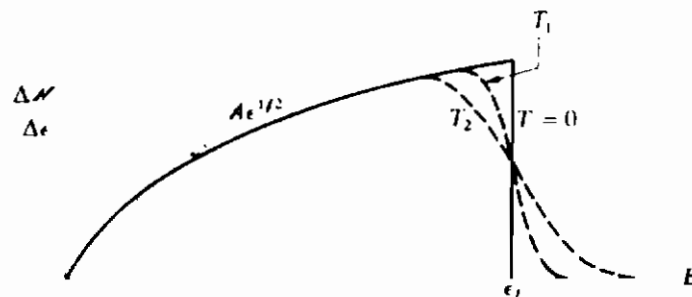
اکنون از شرط $\sum \Delta f^0 = N$ می‌توان یک عبارت برای انرژی فرمی به دست آورد. با جایگزین کردن حاصل جمع با یک انتگرال، و با وارد کردن تابع توزیع در $T = 0$ و انتگرال گیری بر روی تمام ترازها از صفر تا ϵ_F ، داریم

$$N = A \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2}$$

یا، پس از وارد کردن عبارت مربوط به A

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (13-50)$$

بنابراین همان گونه که قبلاً بیان کردیم، ϵ_F تابعی از تعداد الکترونهای موجود در واحد حجم، N/V ، است ولی از T مستقل می‌باشد.



شکل ۱۳ - ۱۰ نمودارهای تابع توزیع الکترونهای آزاد در یک فلز، در $T = 0$ و در دمای بالاتر T_1 و T_2

به عنوان یک مثال عددی، فرض کنید فلز مورد نظر نقره باشد، و چون

نقره یک ظرفیتی است، یک الکترون آزاد بر هر اتم در نظر می‌گیریم. چگالی نقره 10^3 kg m^{-3} و وزن اتمی آن ۱۰۷، و تعداد الکترونها آزاد بر متر مکعب، یعنی N/V ، مساوی است با تعداد اتم‌ها بر متر مکعب که عبارت است از $0.5/86 \times 10^{28}$ جرم یک الکترون $9/11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ و $h = 6/63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ است. پس

$$\epsilon_F = 9.1 \times 10^{-19} \text{ J} = 5.6 \text{ eV}$$

انرژی کل U ی الکترونها عبارت است از

$$U = \sum \epsilon \Delta \mathcal{N} \quad (51-13)$$

یا، با جایگزینی حاصل جمع با یک انتگرال،

$$U = A \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1} d\epsilon$$

بار دیگر، این انتگرال را نمی‌توان به شکل تحلیلی محاسبه کرد و باید آنرا به صورت یک رشته نامتناهی بیان کنیم. نتیجه عبارت است از

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^4 + \dots \right] \quad (52-13)$$

هنگامی که $T = 0$ است داریم

$$U^0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (53-13)$$

این موضوع را به عنوان یک مسأله باقی می‌گذاریم که نشان دهید اگر در معادله (۵۱-۱۳)، عبارت مربوط به تابع توزیع در $T = 0$ را وارد کنیم، و از $\epsilon = 0$ تا $\epsilon = \epsilon_F$ انتگرال بگیریم، نتیجه مشابهی به دست می‌آید.

انرژی متوسط بر الکترون در صفر مطلق عبارت است از

$$\bar{\epsilon}^0 = \frac{U^0}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F$$

بنابراین، برای نقره،

$$\bar{\epsilon}^0 = \frac{3}{5} \times 5.6 \text{ eV} \approx 3.5 \text{ eV}$$

انرژی جنبشی متوسط یک مولکول گاز در دمای اطاق عبارت است از فقط حد 0.03 eV و دمایی که در آن انرژی جنبشی متوسط یک مولکول گاز مساوی $3/5 \text{ eV}$ است، تقریباً 28000 K است. بنابراین، انرژی جنبشی متوسط الکترونها در یک فلز، حتی در صفر مطلق، خیلی بزرگتر از انرژی مولکولهای یک گاز معمولی در دماهای چندین هزار کلوین است. در دمای 300 K ، و برای نقره، که در آن $\epsilon_F = 9/1 \times 10^{-19} \text{ J}$ است،

$$\frac{kT}{\epsilon_F} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 300}{9.1 \times 10^{-19}} = 4.58 \times 10^{-3}$$

بنابراین، در این دما جمله‌هایی که در بسط رشته معادله (۱۳-۴۷) شامل توانهای (kT/ϵ_F) هستند، خیلی کوچکند و با تقریب خوبی می‌توان در تمام دماها μ را مساوی ϵ_F گرفت. منحنیهای خط چین شکل ۱۳-۱۰، نمودارهای تابع توزیع $\Delta \mathcal{N}/\Delta \epsilon$ ، در دماهای بالاتر T_1 و T_2 ، که در آن $T_2 > T_1$ است، می‌باشند. مشاهده می‌کنیم که اعداد اشغال به‌طور فاجح، فقط در ترازهایی که نزدیک تراز فرمی هستند، با افزایش دما تغییر می‌کنند. دلیل این امر چنین است. فرض کنید انرژی U ی فلز را به تدریج از مقدار U^0 آن در $T = 0$ افزایش دهیم، و به این ترتیب دمای آنرا به تدریج بالا ببریم. برای اینکه یک الکترون مقدار کمی انرژی بپذیرد، باید از تراز انرژی خود در $T = 0$ به یک تراز با انرژی اندکی بالاتر، نقل مکان کند. اما به استثنای آن الکترونهايي که نزدیک به تراز فرمی هستند، تمام حالت‌های با انرژی بالاتر کاملاً اشغال می‌باشند به گونه‌ای که فقط الکترونهايي نزدیک به تراز فرمی می‌توانند با بالا رفتن دما، نقل مکان کنند. با افزایش دما، ترازیهایی که درست زیر تراز فرمی هستند به تدریج خالی می‌شوند و الکترونهايي که در ترازهای بازهم پایین‌تر هستند می‌توانند به مکان‌هایی که تازه خالی شده‌اند نقل مکان کنند، و الی آخر.

برای تراز خاصی که در آن $\epsilon = \mu$ است، $(\epsilon - \mu) = 0$ است، و در هر دمایی بالای $T = 0$ ، جمله‌نمایی در تابع توزیع مساوی ۱ می‌شود، و عدد اشغال عبارت است از

$$\Delta \mathcal{N} = \frac{1}{2} \Delta \mathcal{G}_\epsilon$$

اگر دما خیلی زیاد نباشد، در آن صورت با تقریب خوبی $\mu = \epsilon_F$ است و با این تقریب می‌توان گفت که در هر دمایی بالای $T = 0$ ، تراز فرمی ۵۰٪ اشغال است. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، C_V ، توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

و از معادله (۱۳-۵۲)

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right) Nk \left[1 - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (۱۳-۵۴)$$

اگر دما خیلی زیاد نباشد، می‌توانیم از جمله‌های شامل توانهای بالاتر از یک (kT/ϵ_F) صرف نظر کنیم، و با این تقریب

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right) Nk \quad (۱۳-۵۵)$$

با جایگزین کردن Nk با nR ، که در آن n تعداد مولهاست، و تقسیم کردن طرفین بر n ، برای ظرفیت گرمایی ویژه مولی در یک فلز داریم،

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right) R \quad (۱۳-۵۶)$$

که در $T = 0$ ، صفر است و با دمای T به‌طور خطی افزایش می‌یابد. برای نقره در 300 K با به‌کاربردن مقدار (kT/ϵ_F) که پیش از این محاسبه شد، داریم

$$c_v = 2.25 \times 10^{-2} R$$

از سوی دیگر، ظرفیت گرمایی ویژه مولی یک گاز تک اتمی عبارت است از

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

بنابراین، اگرچه انرژی جنبشی متوسط الکترونهاى داخل یک فلز، خیلی بیش از انرژی مولکولهای یک گاز کامل در دمای مشابه است، ولی انرژی فقط بدان اندازه خیلی ناچیزی با دما تغییر می‌کند و ظرفیت گرمایی متناظر فوق‌العاده کوچک است. این نتیجه به‌تشریح آنچه که برای مدتی طولانی در نظریه الکترونی رسانایی فلزی یک معما بود کمک کرد. ظرفیت گرمایی ویژه مولی مشاهده شده در رساناهای فلزی، با کمیت مشابه در رساناها چندان تفاوتی ندارد، یعنی طبق قانون دولون - پتی، این کمیت در حدود $3R$ است. اما الکترونهاى آزاد، اگر شبیه به مولکولهای یک گاز کامل رفتار کنند، باید یک سهم اضافی معادل $3R/2$ در ظرفیت گرمایی ویژه داشته باشند، که این امر، مقدار حاصل را خیلی بزرگتر از مقداری که در واقع مشاهده می‌شود، می‌سازد. این حقیقت که فقط الکترونهاى که

انرژیهای آنها نزدیک به تراز فرمی است می‌توانند با افزایش دما، انرژیهای خود را افزایش دهند، منجر به نتیجه بالا، یعنی سهم ناچیز الکترونها در ظرفیت گرمایی، می‌شود. برای محاسبه آنترروپی گاز الکترون، از این حقیقت استفاده می‌کنیم که در یک فرایند برگشت پذیر در حجم ثابت، جریان گرما به داخل گاز هنگامی که دمای آن به اندازه dT افزایش می‌یابد، عبارت است از

$$dQ_r = C_V \cdot dT = T dS$$

و لذا در یک دمای T ، آنترروپی عبارت است از

$$S = \int_0^T \frac{dQ_r}{T} = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

با وارد کردن عبارت مربوط به C_V از معادله (۱۳-۵۴)، و انجام انتگرال گیری خواهیم داشت

$$S = Nk \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right) \left[1 - \frac{\pi^2}{10} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (۱۳-۵۷)$$

بنابراین، در $T = 0$ آنترروپی صفر است، که باید هم چنین باشد زیرا در $T = 0$ فقط یک حالت میکروسکوپی ممکن وجود دارد و در این دما $\Omega = 1$ ، $S = k \ln \Omega = 0$ است. تابع F هلمهولتز عبارت است از

$$F = U - TS$$

و از عبارتهایی که در بالا برای U و S به دست آوردیم،

$$F = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (۱۳-۵۸)$$

فشار P ی گاز الکترون توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

و چون

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{V} \right)^{2/3}$$

نتیجه می شود که

$$P = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (13-59)$$

این، معادله حالت گاز الکترون است، که P را به صورت تابعی از V و T بیان می کند. مقایسه با معادله (۱۳-۵۲) نشان می دهد که فشار، دوسوم چگالی انرژی است،

یعنی

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

برای نقره، $N/V \approx 6 \times 10^{28}$ الکترون بر مترمکعب و $\epsilon_F \approx 10 \times 10^{-19}$ است. بنابراین، در صفر مطلق،

$$P \approx \frac{2}{3} \times 6 \times 10^{28} \times 10 \times 10^{-19} \approx 24 \times 10^9 \text{ N m}^{-2} \\ \approx 240,000 \text{ atm!}$$

علی رغم این فشار فوق العاده زیاد، الکترونها به علت سد پتانسیل موجود در سطح فلز، همه خود به خود تبخیر نمی شوند.

مسائل

۱۳-۱ (الف) نشان دهید که آنتروپی مجمعی از N نوسانگر اینشتین، با رابطه زیر داده می شود:

$$S = 3Nk \left\{ \frac{\theta_E/T}{\exp(\theta_E/T) - 1} - \ln [1 - \exp(-\theta_E/T)] \right\}$$

(ب) - نشان دهید که هنگامی که T به صفر میل می کند، آنتروپی نیز به صفر میل می کند و

(ج) - هنگامی که T بزرگ است، آنتروپی به $3Nk [1 + \ln(T/\theta_E)]$ میل می کند.

(د) - منحنی S/R را بر حسب T/θ_E رسم کنید.

۱۳-۲ (الف) از شکل ۳-۱۰ دمای مشخصه اینشتین θ_E را برای مس به گونه ای پیدا کنید

که معادله اینشتین برای c_v ، در دمای 200 K ، با آزمایش وفق دهد. (ب) با به کار بردن

این مقدار θ_E ، c_v را در 20 K و 1000 K محاسبه و نتیجه را با مقادیر تجربی مقایسه کنید.

(ج) - منحنی تغییرات θ_E را بر حسب دما رسم کنید به طوری که معادله اینشتین برای c_v ،

منتهی به مقادیر تجربی شود .

۱۳ - ۳ دمای مشخصه دمای برای الماس 1860 K و دمای مشخصه اینشتین 1450 K است . مقدار تجربی c_v برای الماس ، در دمای 207 K ، برابر با $2/68 \times 10^3\text{ J kilomole}^{-1}\text{ K}^{-1}$ است . c_v را در دمای 207 K از معادلات اینشتین و دمای محاسبه و نتیجه را با تجربه مقایسه کنید .

۱۳ - ۴ (الف) نشان دهید که ظرفیت گرمایی یک آرایه یک بعدی از N نوسانگر خطی جفت شده ، توسط رابطه زیر داده می شود :

$$C_V = 3Nkx_m^{-1} \int_0^{x_m} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

که در آن $x = hv/kT$ ، و فرض می کنیم که امواج طولی و عرضی ، هر دو می توانند در امتداد آرایه منتشر شوند . ب این عبارت را برای C_V در حد دماهای بالا و پایین محاسبه کنید .
۱۳ - ۵ برای نشان دادن این که ظرفیت گرمایی ویژه دمای در دمای پایین را می توان از اندازه گیریهای سرعت صوت تعیین کرد ، (الف) ثابت کنید

$$\theta_D = \frac{hc}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}$$

که در آن

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)$$

و (ب) نشان دهید که گرمای ویژه بر کیلوگرم ، c_v ، عبارت است از

$$c_v = \frac{16\pi^5 k^4}{5 h^3 \rho c^3} T^3 = 1.22 \times 10^{11} \frac{T^3}{\rho c^3}$$

که در آن ρ چگالی ماده است . (ج) مقدار میانگین سرعت صوت را در مس محاسبه کنید . برای مس ، در 5 K ، $\rho \approx 9000\text{ kg m}^{-3}$ تقریباً ، و $c_v = 0.15\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ است . (د) مقداری را برای θ_D و ν_m در مس محاسبه کنید . (ه) با فرض اینکه مس دارای یک ساختار مکعبی است ، مقدار λ_{\min} را محاسبه و آنها را با فاصله های بین اتمی مقایسه کنید .
۱۳ - ۶ محاسبه کنید مقادیر (الف) c_1 و c_2 در معادله (۱۳-۲۲) ، و (ب) ثابت استفان بولتزمن را .

۱۳ - ۷ (الف) نشان دهید که برای تابش الکترومغناطیسی، انرژی بر واحد حجم درگستره طول موج بین λ و $\lambda + d\lambda$ توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$du_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp(hc/\lambda kT) - 1}$$

(ب) نشان دهید که مقدار λ که به ازای آن Δu_{λ} بیشینه است توسط $\lambda_m T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$ داده می‌شود. این رابطه معروف است به قانون جابجایی وین. (ح) با فرض اینکه کره زمین یک جسم سیاه باشد، λ_m را برای زمین محاسبه کنید.

۱۳ - ۸ (الف) نشان دهید که قانون وین را می‌توان با این فرض که فوتونها از آمار M-B پیروی می‌کنند، به دست آورد. (ب) نشان دهید که قانون وین منتهی به یک چگالی انرژی کل می‌شود که خیلی شبیه به عبارتی است که در بخش ۱۳-۳ به دست آوردیم.

۱۳ - ۹ اگر گشتاور مغناطیسی $\mu = g\mu_B$ ی یک اتم به اندازه کافی بزرگ باشد، تعداد $J + 1$ زاویه θ ی ممکن، بین گشتاور مغناطیسی و شدت مغناطیسی اعمال شده \mathcal{H} وجود خواهد داشت، که متناظرند با ترازهای مغناطیسی با انرژیهای $m_J \mu_B \mathcal{H}$ ، که در آن m_J مقادیری بین $-J$ و $+J$ را می‌پذیرد. (الف) نشان دهید که $Z_{\mathcal{H}}$ توسط رابطه زیر داده می‌شود

$$Z = \frac{\sinh \frac{(2J + 1)\mu\mathcal{H}}{2kT}}{\sinh \frac{\mu\mathcal{H}}{2kT}} \quad (13 - 60)$$

(راهنمایی: رک نحوه به دست آوردن معادله (۱۲-۴۴) (ب) نشان دهید که گشتاور مغناطیسی خالص سیستم توسط رابطه زیر داده می‌شود:

$$M = N\mu \left[\frac{(2J + 1)}{2} \coth (2J + 1) \frac{\mu\mathcal{H}}{2kT} - \coth \frac{\mu\mathcal{H}}{2kT} \right]$$

رابطه اخیر، تابع بریلوئن* خوانده می‌شود. (ج) نشان دهید که گشتاور مغناطیسی خالص در حد دماهای بالا و میدانهای پایین، از قانون کوری پیروی می‌کند. (د) در حد دمای پایین و میدانهای بالا، نشان دهید که تمام دو قطبی‌ها همراه استا هستند. (ه) نشان دهید

* Leon N. Brillouin، فیزیکدان فرانسوی (۱۸۸۹/۱۲۶۸)

که عبارتی که در قسمت (ب) برای گشتاور مغناطیسی خالص به دست آورده‌ایم هنگامی که $2 = 1 + 2J$ و $g = 2$ باشد، به معادله (۱۳-۲۹) تقلیل می‌یابد.

۱۳-۱۰ معادله (۱۳-۶۰) از مساله پیش‌تر برای محاسبه آنتروپی N دوقطبی مغناطیسی تمیزپذیر، به‌کار ببرید. عبارت حاصل را در حد دماهای پایین و بالا محاسبه و منحنی آنتروپی را به صورت تابعی از T و \mathcal{H} رسم کنید.

۱۳-۱۱ یک نمک پارامغناطیسی شامل 10^{25} یون مغناطیسی در هر متر مکعب است، که هر یک دارای گشتاور مغناطیسی ۱ مگنتون بوهر است. اختلاف بین تعداد یونهایی را که موازی با میدان اعمال شده 10 kOe ، و یونهایی که پاد موازی با آن هستند، در صورتی که حجم نمونه مورد مطالعه 100 cm^3 باشد، در (الف) 300 K ، (ب) 4 K حساب کنید. گشتاور مغناطیسی نمونه مورد مطالعه را در این دو دما محاسبه کنید.

۱۳-۱۲ با به‌کاربردن تعاریف آماری کار، انرژی کل، و گشتاور مغناطیسی، نشان دهید که کار مغناطش عبارت است از $dW = -\mathcal{H} dM$. (راهنمایی: رک بخش ۳-۱۳).

۱۳-۱۳ عبارتهایی را برای سهم مغناطیسی در آنتروپی و ظرفیت گرمایی، در میدان مغناطیسی ثابت \mathcal{H} برای سیستمی که در بخش ۱۳-۴ مورد بحث قرار گرفت، به دست آورید. منحنی‌های این ویژگیها را به صورت تابعی از \mathcal{H}/T رسم کنید.

۱۳-۱۴ تندی میانگین، ریشه میانگین مربعی تندی و میانگین معکوس تندی را برای یک گاز الکترون در 0 K ، بر حسب $v_F \equiv (2\epsilon_F/m)^{1/2}$ محاسبه کنید.

۱۳-۱۵ (الف) نشان دهید که تعداد میانگین الکترونی که تندی آنها بین v و $v + dv$ است توسط رابطه زیر داده می‌شود.

$$\Delta \mathcal{N}_v = \frac{8\pi m^3 V}{h^3} \frac{v^2 \Delta v}{\exp[(\frac{1}{2}mv^2 - \mu)/kT] + 1}$$

(ب) $\Delta \mathcal{N}_v / \Delta v$ را به صورت تابعی از v^2 در $T = 0 \text{ K}$ رسم کنید.

۱۳-۱۶ (الف) ϵ_F را برای آلومینیوم، با فرض ۳ الکترون بر اتم، محاسبه کنید. (ب) نشان دهید که برای آلومینیوم در 1000 K ، μ کمتر از ۱٪ با ϵ_F تفاوت می‌کند. (ج) سهم الکترونی را در ظرفیت گرمایی ویژه مولی آلومینیوم در دمای اطاق محاسبه و آنرا با $3R$ مقایسه کنید. (چگالی آلومینیوم $2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ، و وزن اتمی آن ۲۷ است).

۱۳-۱۷ سرعت فرمی به صورت $v_F \equiv (2\epsilon_F/m)^{1/2}$ و دمای فرمی به صورت $T_F \equiv \epsilon_F/k$ تعریف می‌شود. (الف) سرعت، تکانه، و دمای فرمی را برای الکترونها نقره محاسبه کنید. (ب) بزرگی جمله دوم در معادلات (۱۳-۴۷)، (۱۳-۵۲)، (۱۳-۵۴)، (۱۳-۵۷)،

(۵۸-۱۳) و (۵۹-۱۳) را در دمای اطاق حساب کنید. (ج) در چه دمایی جمله دوم تقریباً تصحیحی معادل ۱% در معادلات بالا ایجاد می‌کند؟

۱۳-۱۸ با قراردادن عبارت مربوط به $\Delta \epsilon^0$ در معادله (۵۱-۱۳)، انرژی بر الکترون را پیدا کنید.

۱۳-۱۹ معادلات (۵۷-۱۳)، (۵۸-۱۳) و (۵۹-۱۳) را به دست آورید.

۱۳-۲۰ در یک گاز الکترون یک بعدی، $\Delta \mathcal{E}_\epsilon = \frac{2L}{h} \sqrt{2m/\epsilon} \Delta \epsilon$ است که در آن L طول نمونه متشکل از N الکترون است، (الف) $\epsilon^0(\epsilon)$ را به صورت تابعی از ϵ رسم کنید. (ب) نشان دهید که $\epsilon_F = \frac{h^2 N^2}{32mL^2}$ (ج) انرژی میانگین را بر الکترون در 0 K پیدا کنید.

۱۳-۲۱ (الف) داده‌های نشان داده شده در شکل ۷-۷ را برای تعیین انرژی فرمی He^3 ی مایع، که می‌توان آنرا به صورت یک گاز فرمی - دیراک نیز در نظر گرفت، به کار ببرید. (ب) سرعت و دمای فرمی را برای He^3 تعیین کنید. (مساله ۱۳-۱۷ را ملاحظه کنید).
۱۳-۲۲ الکترونهای آزاد داخل نقره را می‌توان به عنوان یک گاز الکترون در نظر گرفت. ضریب تراکم و ضریب انبساط را برای این گاز محاسبه و آنها را، به ترتیب، با مقادیر تجربی $10^{-11} \text{ m}^3/\text{N}$ و 10^{-6} K^{-1} برای نقره، مقایسه کنید.

پیوست

- الف : دیفرانسیلهای برگزیده از یک مجموعه؛ فشرده از فرمولهای ترمودینامیکی
- ب : روش ضرایب نامعین لاگرانژ
- ج : ویژگیهای فاکتوریل
- د : راه دیگری برای به دست آوردن توابع توزیع
- ه : انرژی پتانسیل مغناطیسی

الف

دیفرانسیل‌های برگزیده از یک مجموعه فشرده از فرمول‌های ترمودینامیکی توسط بریجمن^۱ هر مشتق جزئی یک متغیر حالت از یک سیستم ترمودینامیکی، نسبت به هر متغیر حالت دیگر، در حالی که متغیر سوم ثابت نگهداشته می‌شود (مثلاً"، $(\partial u/\partial v)_T$)، را می‌توان از معادله^{۴-۲۰} به شکل

$$(\partial u/\partial v)_T = \frac{(\partial u/\partial z)_T}{(\partial v/\partial z)_T}$$

نوشت، که در آن z یک تابع حالت دلخواه است. به این ترتیب، اگر مشتقات جزئی تمام متغیرهای حالت را نسبت به یک تابع دلخواه z ، جدول‌بندی کنیم، هر مشتق جزئی را می‌توان با تقسیم یکی از کمیت‌های جدول بر دیگری، به دست آورد. برای اختصار، مشتقات به شکل $(\partial u/\partial z)_T$ را در جدول زیر، به شکل نمادی $(\partial u)_T$ می‌نویسیم. بنابراین، به عنوان مثال،

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{(\partial u)_T}{(\partial v)_T} = \frac{T(\partial v/\partial T)_P + P(\partial v/\partial P)_T}{-(\partial v/\partial P)_T} = \frac{T\beta}{\kappa} - P$$

که با معادله^{۶-۹} توافق دارد. نسبت‌های (نهمشتقات) مثل $d'q_P/dv_P$ را می‌توان به همین طریق مورد بررسی قرار داد. برای بحث بیشتر به مرجع معرفی شده در پانوش، که جدول زیر از آن برداشت شده است^۱، مراجعه کنید.

در P ی ثابت

$$(\partial T)_P = 1$$

$$(\partial v)_P = (\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial s)_P = c_P/T$$

$$(\partial q)_P = c_P$$

$$(\partial w)_P = P(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial u)_P = c_P - P(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial h)_P = c_P$$

1- A Condensed Collection of Thermodynamic Formulas by

P.W.Bridgman (Harvard University Press, 1925)

$$(\partial g)_P = -s$$

$$(\partial f)_P = -s - P(\partial v/\partial T)_P$$

در T ی ثابت

$$(\partial P)_T = -1$$

$$(\partial v)_T = -(\partial v/\partial P)_T$$

$$(\partial s)_T = (\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial q)_T = T(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial w)_T = -P(\partial v/\partial P)_T$$

$$(\partial u)_T = T(\partial v/\partial T)_P + P(\partial v/\partial P)_T$$

$$(\partial h)_T = -v + T(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial g)_T = -v$$

$$(\partial f)_T = P(\partial v/\partial P)_T$$

در h ثابت

$$(\partial P)_h = -c_P$$

$$(\partial T)_h = v - T(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial v)_h = -c_P(\partial v/\partial P)_T - T(\partial v/\partial T)_P^2 + v(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial s)_h = v c_P / T$$

$$(\partial q)_h = v c_P$$

$$(\partial w)_h = -P[c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2 - v(\partial v/\partial T)_P]$$

در g ی ثابت

$$(\partial P)_g = s$$

$$(\partial T)_g = v$$

$$(\partial v)_g = v(\partial v/\partial T)_P + s(\partial v/\partial P)_T$$

$$(\partial s)_g = \frac{1}{T} [v c_P - s T (\partial v/\partial T)_P]$$

$$(\partial q)_g = -sT(\partial v/\partial T)_P + v c_P$$

$$(\partial w)_g = P[v(\partial v/\partial T)_P + s(\partial v/\partial P)_T]$$

در s ثابت

$$(\partial P)_s = -c_P/T$$

$$(\partial T)_s = -(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial v)_s = -\frac{1}{T} [c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial q)_s = 0$$

$$(\partial w)_s = -\frac{P}{T} [c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial u)_s = \frac{P}{T} [c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial h)_s = -v c_P/T$$

$$(\partial g)_s = -\frac{1}{T} [v c_P - sT(\partial v/\partial T)_P]$$

$$(\partial f)_s = \frac{1}{T} [P c_P(\partial v/\partial P)_T + P T(\partial v/\partial T)_P^2 + sT(\partial v/\partial T)_P]$$

در v ی ثابت

$$(\partial P)_v = -(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial T)_v = (\partial v/\partial P)_T$$

$$(\partial s)_v = \frac{1}{T} [c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2]$$

$$(\partial q)_v = c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2$$

$$(\partial w)_v = 0$$

$$(\partial u)_v = c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2$$

$$(\partial h)_v = c_P(\partial v/\partial P)_T + T(\partial v/\partial T)_P^2 - v(\partial v/\partial T)_P$$

$$(\partial g)_v = -v(\partial v/\partial T)_P - s(\partial v/\partial P)_T$$

$$(\partial f)_v = -s(\partial v/\partial P)_T$$

ب

روش "ضرایب نامعین" لاگرانژ

در یک معادله جبری مثل

$$ax + by = 0 \quad (\text{ب} - ۱)$$

معمولا یکی از متغیرها، مثلا x ، را به عنوان متغیر مستقل و متغیر دیگر، y ، را به عنوان متغیر وابسته در نظر می‌گیرند. لذا، این معادله را می‌توان به عنوان تحمیل یک رابطه بین متغیرهای وابسته و مستقل، برحسب ضرایب ثابت a و b تلقی کرد، که در این مورد به صورت $y = -(a/b)x$ است.

با این همه، در اینجا فرض می‌کنیم که x و y ، هر دو، متغیرهای مستقلی باشند. در این صورت، y می‌تواند بدون توجه به مقدار x ، هر مقداری را داشته باشد، و رابطه $y = -(a/b)x$ دیگر برقرار نیست. معادله $ax + by = 0$ تنها در صورتی می‌تواند برای هر زوج متغیر x و y برقرار باشد، که $a = 0$ و $b = 0$ باشد.

اکنون فرض می‌کنیم که x و y کاملا مستقل نیستند بلکه باید یک معادله شرطی مثلا

$$x + 2y = 0 \quad (\text{ب} - ۲)$$

را برآورده کنند. حالا در باره ضرایب ثابت a و b ی معادله (ب-۱) چه می‌توان گفت؟ یک روش این است که معادله (ب-۱) و معادله شرطی (ب-۲) را به صورت یک زوج معادله خطی همزمان در نظر بگیریم. x را از معادله (ب-۲) به دست می‌آوریم و در معادله (ب-۱) جایگزین می‌کنیم:

$$\begin{aligned} x &= -2y \\ a(-2y) + by &= 0 \\ b &= 2a \end{aligned} \quad (\text{ب} - ۳)$$

بنابراین، معادله (ب-۱) برای هر زوج از مقادیر a و b که معادله (ب-۳) را برآورده سازد، برقرار است، مشروط بر اینکه مقادیر x و y ، معادله شرطی (ب-۲) را برآورده سازند. اگر تعداد متغیرهای مستقل و معادلات شرطی کم باشد، روش بالا مفید است. اما هنگامی که این تعداد زیاد بشود، تعداد بسیاری معادلات همزمان وجود دارد که باید آنها

را حل کنیم. در این مورد، ما روش "ضرایب نامعین" لاگرانژ* را به کار می‌بریم. هر معادله شرطی را در یک ثابت λ ضرب می‌کنیم. اگر تعداد معادلات شرطی k باشد، تعداد k ضریب از این نوع وجود خواهد داشت: $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$. در مثالی که هم‌اکنون مطرح ساختیم، فقط یک معادله شرطی و یک ضریب λ وجود دارد. پس، از معادله (۲-ب) داریم.

$$\lambda x + 2\lambda y = 0 \quad (\text{ب-۴})$$

اکنون، این معادله را با معادله (ب-۱) جمع می‌کنیم، نتیجه خواهد شد

$$(a + \lambda)x + (2\lambda + b)y = 0 \quad (\text{ب-۵})$$

حالا، به λ مقداری می‌دهیم که ضریب x یا ضریب y صفر شود. اگر x را اختیار کنیم، در آن صورت،

$$(a + \lambda) = 0; \quad \lambda = -a \quad (\text{ب-۶})$$

در نتیجه معادله (ب-۵) به معادله زیر تقلیل می‌یابد:

$$(2\lambda + b)y = 0 \quad (\text{ب-۷})$$

که فقط شامل یکی از متغیرهاست. اما چون هریک از متغیرها را می‌توان مستقل در نظر گرفت، معادله (ب-۷) در صورتی برقرار است که فقط

$$(2\lambda + b) = 0; \quad b = -2\lambda \quad (\text{ب-۸})$$

باشد. در نتیجه از معادلات (ب-۶) و (ب-۸) داریم

$$b = 2a \quad (\text{ب-۹})$$

که مانند معادله (ب-۳) است.

در واقع، کاربرد روش "ضرایب نامعین" لاگرانژ، به معادله‌ای منتهی می‌شود، معادله (ب-۵)، که ویژگی آن طوری است که گوئی x و y مستقل از یکدیگرند زیرا ضریب هریک صفر است.

اکنون با استفاده از روش "ضرایب نامعین" لاگرانژ شرح می‌دهیم که چگونه معادلات (۲۹-۸)، معادلات تعادل فاز، یک پیامد لازم از معادله (۲۷-۸)، که شرط کمینه بودن توابع گیبس را تحت معادلات شرطی (۲۸-۸) بیان می‌کند، می‌باشد. اگر مقادیر $dn_i^{(j)}$ ها در معادله (۲۷-۸) کاملاً مستقل می‌بودند، این معادله فقط در صورتی می‌توانست به‌ازاء هر مجموعه دلخواهی از $dn_i^{(j)}$ ها برقرار باشد که ضریب هریک صفر باشد. روش ضرایب نامعین، معادلات شرطی گفته شده را به حساب می‌آورد تا بعضی از جمله‌های معادله (۲۷-۸) را حذف کند و معادله‌ای که در آن $dn_i^{(j)}$ های باقیمانده مستقل هستند، به دست آید، به‌گونه‌ای که ضرایب ثابت هریک را بتوان مساوی صفر قرار داد. روش کار، به طریق زیر است:

اولین معادله از معادلات شرطی (۲۸-۸) را در یک ثابت λ_1 که مقدار آن در حال حاضر نامعین است، همچنین، دومین معادله را در یک ثابت λ_2 ، معادله بعدی را در یک ثابت λ_3 ، و الی آخر، ضرب می‌کنیم. سپس این معادلات را با معادله (۲۷-۸) جمع می‌کنیم. نتیجه عبارت است از

$$\begin{aligned} & (\mu_1^{(1)} + \lambda_1) dn_1^{(1)} + (\mu_1^{(2)} + \lambda_1) dn_1^{(2)} + \dots + (\mu_1^{(\pi)} + \lambda_1) dn_1^{(\pi)} \\ & + (\mu_2^{(1)} + \lambda_2) dn_2^{(1)} + (\mu_2^{(2)} + \lambda_2) dn_2^{(2)} + \dots + (\mu_2^{(\pi)} + \lambda_2) dn_2^{(\pi)} \\ & \vdots \\ & + (\mu_k^{(1)} + \lambda_k) dn_k^{(1)} + (\mu_k^{(2)} + \lambda_k) dn_k^{(2)} + \dots + (\mu_k^{(\pi)} + \lambda_k) dn_k^{(\pi)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{ب} - ۱۰)$$

تعداد کل $dn_i^{(j)}$ ها در این معادله عبارت است از $k\pi$ ، یعنی برای هریک از k جزء تشکیل دهنده در هریک از π فاز، یکی. برای هر جزء تشکیل دهنده i ، مقادیر دلخواهی را می‌توان در تمام فازها به‌جز یکی، به dn_i ها نسبت داد، که این، تعداد کل مقادیر دلخواه را به $(\pi - 1)$ می‌رساند. در آن صورت، باقیمانده dn_i ها نقش عمده را می‌پذیرد، زیرا

$$\sum_{j=1}^{\pi} dn_i^{(j)} = 0$$

حال، چون تعداد k جزء تشکیل دهنده وجود دارد، تعداد کل $dn_i^{(j)}$ ها که می‌تواند مقادیر دلخواهی را بپذیرد، یعنی تعدادی که مستقل است، عبارت است از $k(\pi - 1) = k\pi - k$ بنابراین، به ضرایب (تاکنون) نامعین مقدارهایی را نسبت می‌دهیم که برای هر جزء تشکیل دهنده i ، در یکی از فازهای j ، حاصل جمع $(\mu_i^{(j)} + \lambda_j) = 0$ مساوی صفر باشد. مثلاً

فاز ۱ را انتخاب می‌کنیم و مقداری را به λ_1 نسبت می‌دهیم به گونه‌ای که در فاز ۱ داشته باشیم:

$$(\mu_1^{(1)} + \lambda_1) = 0, \quad \text{or} \quad \mu_1^{(1)} = -\lambda_1$$

در این صورت، حاصلضرب $(\mu_1^{(1)} + \lambda_1) dn_1^{(1)}$ بدون توجه به مقدار $dn_1^{(1)}$ ، صفر است و این جمله از حاصل جمع (ب-۱۰) حذف می‌شود. به طریق مشابه، فرض می‌کنیم

$$(\mu_2^{(1)} + \lambda_2) = 0, \quad \text{or} \quad \mu_2^{(1)} = -\lambda_2$$

و به همین ترتیب برای هر یک از k جزء تشکیل دهنده، عمل فوق را تکرار می‌کنیم. این امر، تعداد $dn_i^{(j)}$ ها را در معادله (ب-۱۰) به اندازه k کاهش می‌دهد، و تعداد کل را به $k\pi - k$ می‌رساند. اما چون، این عبارت است از تعداد $dn_i^{(j)}$ هایی که می‌توان آنها را مستقل در نظر گرفت، نتیجه می‌گیریم که ضریب هر یک از $dn_i^{(j)}$ ها باقیمانده باید صفر باشد. بنابراین، برای هر جزء تشکیل دهنده i در هر فاز j داریم

$$\mu_i^{(j)} = -\lambda_i$$

بنابراین، پتانسیل شیمیایی مربوط به هر جزء تشکیل دهنده i ، دارای یک مقدار $-\lambda_i$ در تمام فازهاست، که منجر به معادلات تعادل فاز، یعنی معادلات (۸-۲۹) می‌شود. توجه داشته باشید که ضرورتی ندارد که خود مقادیر λ_i معلوم باشند، تنها نکته مهم این است که مقادیر پتانسیل‌های شیمیایی هر فاز، این مقادیر هر چه می‌خواهند باشند، با هم برابرند. نتیجه این که، در واقع، روش ضرایب لاگرانژ، تمام $dn_i^{(j)}$ های معادله (ب-۱۰) را مستقل می‌سازد، زیرا ضریب هر یک صفر است، اما ضرایب، به دلایل متفاوتی صفر هستند. در فاز ۱، ضرایب به این دلیل صفرند که ما مقادیری را به λ ها نسبت داده‌ایم تا ضرایب صفر شوند. در سایر فازها، ضرایب به این دلیل صفرند که باقیمانده $dn_i^{(j)}$ ها مستقل‌اند. انتخاب فاز ۱ در بحث اخیر، اهمیتی ندارد، ما می‌توانستیم متساویاً با هر فاز دیگری شروع کنیم و، در واقع، می‌توانستیم فازهای متفاوتی را برای هر جزء تشکیل دهنده انتخاب کنیم. در هر مورد، ما همان تعداد k از $dn_i^{(j)}$ ها را از معادله (ب-۱۰) حذف می‌کردیم و باقیمانده‌ها مستقل می‌بودند.

ج

ویژگیهای فاکتوریل

در به دست آوردن توابع توزیع ذراتی که از آمارهای گوناگون پیروی می‌کنند، ویژگیهای متعددی از فاکتوریل مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پیوست، ما این ویژگیها را با بررسی تابع گامای $\Gamma(s)$ به دست می‌آوریم. تقریب استرلینگ برای محاسبه فاکتوریل‌های اعداد بزرگ را نیز ارائه می‌کنیم.

فاکتوریل یک عدد صحیح مثبت n به صورت $n!$ نوشته شده و به گونه زیر تعریف

می‌شود

$$n! = n(n-1)(n-2) \cdots 1 \quad (\text{ج-۱})$$

از این تعریف نتیجه می‌شود که

$$(n+1)! = (n+1)n! \quad (\text{ج-۲})$$

معادله (ج-۲) را می‌توان برای تعیین $0!$ و $(-n)!$ به کار برد.

اگر $n=0$ باشد، از معادله (ج-۲) خواهیم داشت $1! = (0!)$ و

$$0! = 1 \quad (\text{ج-۳})$$

اگر $n=-1$ باشد، معادله (ج-۲) منتهی به رابطه $0! = 0(-1)!$ می‌شود. چون

$0! = 1$ ، می‌توان $(-1)!$ را مساوی ∞ اختیار کرد، یعنی

$$(-1)! = \infty \quad (\text{ج-۴})$$

با این همه، این مستلزم تقسیم یک عدد بر صفر است که از نظر ریاضی تعریف نشده است. تابع گاما، عبارتی است برای مقادیری از n که ممکن است صحیح نباشند، ولی به ازاء عدد صحیح n ، منتهی به معادلات (ج-۱) تا (ج-۳) می‌شود. در حد، که n به $1-$ نزدیک می‌شود، تابع گاما به ∞ میل می‌کند.

انتگرالهای به شکل

$$f(s) = \int_0^{\infty} a(t)e^{-st} dt$$

موسوم به تبدیلات لاپلاس* هستند. این انتگرالها در بسیاری از رشته‌های علمی و مهندسی به کار می‌روند. تابع گاما عبارت است از تبدیل لاپلاسی که در آن $s = 1$ و $u(t) = t^n$ باشد و احتیاجی نیست که n یک عدد صحیح باشد. بنابراین

$$f(1) = \Gamma(n + 1) \equiv \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt \quad (\text{ج} - ۵)$$

بازاء $n \geq -1$ ، با انتگرال‌گیری جزء به جزء خواهیم داشت

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = -t^n e^{-t} \Big|_0^{\infty} + n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$$

جمله اول طرف راست، در هر دو حد صفر است، زیرا e^{-t} در حد بالا، سریعتر به صفر میل می‌کند تا t^n به بینهایت. پس

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$$

یا

$$\Gamma(n + 1) = n \Gamma(n) \quad (\text{ج} - ۶)$$

تابع گاما را می‌توان پشت سرهم به روش جزء به جزء انتگرال گرفت به گونه‌ای که

$$\Gamma(n + 1) = n(n - 1)(n - 2) \cdots 1$$

و اگر n یک عدد صحیح باشد

$$\Gamma(n + 1) = n! \quad (\text{ج} - ۷)$$

اگر $n = 0$ باشد، تابع گاما را می‌توان مستقیماً "انتگرال‌گیری کرد و

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-t} dt = 1$$

چون با استفاده از معادله (ج - ۷) ، $\Gamma(1) = 0!$ است ، داریم

$$0! = 1 \quad (\text{ج} - ۸)$$

که در توافق با معادله (ج - ۳) است

اگر $n \leq -1$ باشد ، انتگرال معادله (ج - ۵) و اگر می شود ، اما با بازنویسی معادله

(ج - ۶) به صورت

$$n^{-1}\Gamma(n+1) = \Gamma(n) \quad (\text{ج} - ۹)$$

تعریف $\Gamma(n)$ را می توان به اعداد صحیح منفی گسترش داد ، اگر $0 < n < 1$ را $\Gamma(n)$ می توان از معادله (ج - ۹) تعیین کرد . با به کار بردن مجدد این فرمول بازگشتی مقادیر $\Gamma(n)$ برای $0 < n < 1$ را می توان از مقادیر $\Gamma(n)$ هنگامی که $0 < n < 1$ است ، پیدا کرد ، و الخ . بنابراین ، $\Gamma(n)$ برای تمام مقادیر غیر صحیح n تعیین می شود .
با این همه ، چون $\Gamma(1) = 1$ است ، این روش برای $n = 0$ با شکست مواجه می شود ، زیرا تقسیم بر صفر تعریف نشده است . بنابراین

$$\lim_{n \rightarrow 0} \Gamma(n) = \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1}\Gamma(n+1) = \pm \infty \quad (\text{ج} - ۱۰)$$

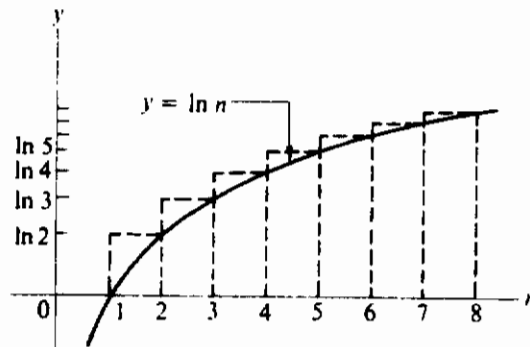
برای تمام اعداد صحیح منفی نیز وضع به همین روال است .

برای مقادیر کوچک n ، فاکتوریل را می توان با محاسبه مستقیم به دست آورد . با این همه ، اغلب اوقات لازم است که $n!$ را برای مقادیر بزرگ n محاسبه کنیم . فاکتوریل یک عدد بزرگ را می توان با دقت کافی توسط تقریب استرلینگ به دست آورد .
لگاریتم طبیعی فاکتوریل n عبارت است از

$$\ln(n!) = \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln n$$

این ، دقیقاً " مساوی با مساحت زیر منحنی پله ای نشان داده شده توسط خطوط نقطه چین در شکل ج - ۱ ، بین $n = 1$ و $n = n$ است ، زیرا هر مستطیل دارای عرض ۱ است و ارتفاع اولی مساوی $\ln 2$ ، ارتفاع دومی مساوی $\ln 3$ ، و الخ ، می باشد . این مساحت ، تقریباً " مساوی با سطح زیر منحنی هموار $y = \ln n$ بین همان حدود است ، مشروط بر اینکه n بزرگ باشد . برای مقادیر کوچک n ، منحنی پله ای از منحنی هموار فاصله زیادی می گیرد . اما هنگامی که n افزایش می یابد ، منحنی اخیر بیشتر و بیشتر افقی می شود . بنابراین ، برای n بزرگ ، تقریباً " داریم

$$\ln(n!) = \int_1^n \ln n \, dn$$



شکل ج - ۱ نمودار $\ln n$ به صورت تابعی از n

انتگرال گیری جزء به جزء رابطه زیر را به دست می دهد

$$\ln(n!) = n \ln n - n + 1$$

اگر n بزرگ باشد، می توان از ۱ صرف نظر کرد، بنابراین، بالاخره خواهیم داشت

$$\ln(n!) = n \ln n - n \quad (\text{ج} - ۱۱)$$

این، تقریب استرلینگ است.

بررسی کامل مساله، منتهی به رشته نامتناهی زیر می شود:

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left[1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} - \frac{139}{51840n^3} + \dots\right] \quad (\text{ج} - ۱۲)$$

اگر از تمام جمله های رشته به جز جمله اول، صرف نظر کنیم، داریم

$$\ln(n!) = \frac{1}{2} \ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln n + n \ln n - n \quad (\text{ج} - ۱۳)$$

اگر در مقایسه با واحد، n خیلی بزرگ باشد، از جمله اول این عبارت نیز می توان صرف نظر کرد، و ما معادله (ج - ۱۱) را به دست می آوریم.

د

راه دیگری برای به دست آوردن توابع توزیع

در پایان بخش ۱۱-۵، یادآوری شد که هنگامی که تعداد ذرات واقع در یک مجمع زیاده می‌شود، اعداد اشغال ترازها در محتملترین مهتراز، خیلی نزدیک به اعداد اشغال میانگین مجمع خواهند بود. این نه تنها برای ذراتی که از آمار B-E پیروی می‌کنند صادق است، بلکه برای سایر آمارها نیز به خوبی برقرار است. بنابراین، هنگامی که سیستم در تعادل است، توزیع ذرات در میان ترازها را می‌توان همچنین از اعداد اشغال مهتراز با بیشترین احتمال ترمودینامیکی، با این قید که انرژی کل و تعداد کل ذرات مجمع ثابت باشد، تعیین کرد.

هنگامی که به تعداد زیادی مجمعه‌های یکسان نظرمی‌کنیم، یک مهتراز بیش از سایرین ظاهر می‌شود. فرض بر این است که این مهتراز توزیع ذرات در میان ترازهای سیستم در حال تعادل است. بنابراین، ویژگیهای سیستم توسط توزیع ذرات در میان ترازهایی که دارای بیشینه احتمال ترمودینامیکی هستند، تعیین می‌شود. در این کتاب، ما فرض می‌کنیم که ویژگیهای سیستم توسط اعداد اشغال میانگین ترازها، تعیین می‌شود. در حالت حدی، یعنی وقتی که تعداد ذرات زیاد می‌شود، هر دو روش، همان‌گونه که نشان خواهیم داد، توابع توزیع مشابهی را به دست خواهند داد.

ما اکنون روش سنتی محاسبه اعداد اشغال در محتملترین مهتراز، یا محتملترین اعداد اشغال، را تشریح می‌کنیم. اگر فرض کنیم که \mathcal{W}^* معرف احتمال ترمودینامیکی محتملترین مهتراز باشد، آنتروپی S متناسب با لگاریتم \mathcal{W}^* خواهد بود، یعنی،

$$S = k_B \ln \mathcal{W}^*$$

برای پیدا کردن محتملترین مهتراز، از روش متداول برای پیدا کردن بیشینه مقدار یک تابع، یعنی، صفر بودن مشتق اول آن استفاده می‌کنیم. (به بیان دقیقتر، باید همچنین نشان دهیم که این، منتهی به یک مقدار بیشینه می‌شود و نه به یک کمینه.) ما در اینجا، مسئله را فقط با در نظر گرفتن آمار ماکسول-بولتزمان ادامه می‌دهیم، هرچند که همین روش را می‌توان بر سایر آمارها نیز اعمال کرد.

در آمار M-B، احتمال ترمودینامیکی یک مهتراز توسط معادله (۱۱-۲) داده

$$\mathcal{W}_{M-B} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad \text{می‌شود.} \quad (د-۱)$$

به جای بیشینه کردن \mathcal{W} ، آسانتر است که $\ln \mathcal{W}$ را بیشینه سازیم، زیرا اگر \mathcal{W} بیشینه باشد، لگاریتم آن نیز بیشینه است. به این ترتیب با در نظر گرفتن احتمال ترمودینامیکی محتملترین مهتراز، داریم

$$\ln \mathcal{W}^* = \ln N! + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j \ln N_j! \quad (2 - د)$$

فرض می‌کنیم که $N \gg 1$ و در هر تراز $1 \ll N_j$ باشد، به گونه‌ای که می‌توان تقریب استرلینگ را به کار برد. (پیوست ج را ملاحظه کنید.) و

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\ln N_j! = N_j \ln N_j - N_j$$

پس

$$\ln \mathcal{W}^* = N \ln N - N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j + \sum_j N_j$$

اما $\sum_j N_j = N$ ، بنابراین

$$\ln \mathcal{W}^* = N \ln N + \sum_j N_j \ln g_j - \sum_j N_j \ln N_j = N \ln N - \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{g_j} \quad (3 - د)$$

اکنون، این مهتراز را با مهتراز مجاوری که در آن اعداد اشغال اندکی متفاوتند مقایسه کنیم. فرض کنید عدد اشغال هر تراز z ، با محتملترین مقدار آن به اندازه δN_j اختلاف داشته باشد. چون $\delta N_j \ll N_j$ ، می‌توان روشهای محاسبات دیفرانسیلی را، با در نظر گرفتن δN_j به صورت یک دیفرانسیل ریاضی، به کار برد. در این صورت، دیفرانسیل $\ln \mathcal{W}^*$ ، چون N و g_j ثابت‌اند، عبارت است از

$$\delta \ln \mathcal{W}^* = \sum_j \ln g_j \delta N_j - \sum_j \delta N_j - \sum_j \ln N_j \delta N_j \quad (4 - د)$$

چون تعداد کل ذرات در دو مهتراز یکسان است، هر افزایشی در اعداد اشغال بعضی از ترازها باید با کاهش در اعداد اشغال سایر ترازها توازن یابد، و لذا $\sum_j \delta N_j = 0$. چون $\ln \mathcal{W}^*$ باید یک بیشینه باشد $\delta \ln \mathcal{W}^*$ را مساوی صفر قرار می‌دهیم. پس

$$\sum_j \ln \frac{g_j}{N_j} \delta N_j = 0$$

یا

$$\left(\ln \frac{g_1}{N_1}\right) \delta N_1 + \left(\ln \frac{g_2}{N_2}\right) \delta N_2 + \dots = 0 \quad (۵ - د)$$

اگر N_j ها مستقل می‌بودند، در آن صورت همان‌گونه که در پیوست ب شرح داده شده است، این معادله تنها در صورتی می‌توانست برقرار باشد که ضریب هر δN_j صفر باشد. اما δN_j ها مستقل نیستند. در بالا نشان دادیم که

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0 \quad (۶ - د)$$

و چون انرژی کل $U = \sum_j \epsilon_j N_j$ در هر دو مهتراز یکی است، هر افزایش انرژی ناشی از افزایش عدد اشغال یک تراز، باید با کاهش در انرژی سایر ترازها توازن یابد، و معادله شرطی دوم عبارت است

$$\delta U = \sum_j \epsilon_j \delta N_j = 0 \quad (۷ - د)$$

بنابراین، روش "ضرایب نامعین" لاگرانژ را که در پیوست ب شرح داده شده است، به‌کار می‌بریم. نخستین معادله شرطی، معادله (۶ - د)، را در ثابتی که آنرا، برای راحتی گامهای بعدی، به صورت $\ln \alpha$ می‌نویسیم، ضرب می‌کنیم، دومین معادله را در ثابتی مانند $-\beta$ ضرب می‌کنیم، و این حاصلضربها را به معادله (۵ - د) می‌افزاییم تا رابطه زیر به دست آید

$$\sum_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} + \ln \alpha - \beta \epsilon_j \right) \delta N_j = 0$$

در واقع، δN_j ها، اکنون مستقل هستند و ضریب هریک باید صفر باشد. بنابراین، برای هر تراز j داریم

$$\ln \frac{g_j}{N_j} + \ln \alpha - \beta \epsilon_j = 0 \quad (۸ - د)$$

یا

$$N_j = \alpha g_j \exp(-\beta \epsilon_j) \quad (۹ - د)$$

که عبارت است از تابع توزیع برای محتملترین اعداد اشغال، که بر حسب ثابتهای α و β بیان شده است.

اکنون، معادله پیش را بر روی تمام j ها جمع بندی کنیم و فرض کنیم

$$Z = \sum_j g_j \exp(-\beta \epsilon_j)$$

که Z تابع افراز ذره منفرد است، که در بخش ۱۱-۱۴ شرح داده شده است. به این ترتیب، چون $\sum_j N_j = N$ است، نتیجه می‌شود که

$$\alpha = \frac{N}{Z} \quad (د-۱۰)$$

و از معادله (د-۹) خواهیم داشت

$$\frac{N_j}{g_j} = \frac{N}{Z} \exp(-\beta \epsilon_j) \quad (د-۱۱)$$

برای محاسبه ثابت β ، عبارت مربوط به $\ln(g_j/N_j)$ معادله (د-۱۱) را در معادله (د-۳) وارد می‌کنیم، و S را مساوی $k_B \ln \mathcal{W}^*$ قرار می‌دهیم، نتیجه می‌شود

$$S = k_B \left[N \ln N - \sum_j N_j \ln N + \sum_j N_j \ln Z + \beta \sum_j \epsilon_j N_j \right]$$

یا

$$S = Nk_B \ln Z + \beta k_B U \quad (د-۱۲)$$

اگر ترازهای انرژی، توابعی از حجم V (یا پارامتر فزونورد دیگری) باشند، در آن صورت Z تابعی است از β و V ، و در دو حالت تعادل که در آنها مقادیر β و V یکسان باشند، مقدار Z یکی خواهد بود. اختلاف آنتروپی S بین حالتها، چون $\ln Z$ ثابت است، عبارت است از

$$\Delta S = \beta k_B \Delta U \quad (د-۱۳)$$

با استفاده از اصول ترمودینامیک، اختلاف آنتروپی بین دو حالت تعادل در دما و حجم یکسان عبارت است از

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T}$$

نتیجه اینکه $\beta k_B = 1/T$ ، یا

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (د-۱۴)$$

بنابراین، معادله (د-۱۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$S = Nk_B \ln Z + \frac{U}{T} \quad (\text{د} - ۱۵)$$

و

$$F = U - TS = -Nk_B T \ln Z \quad (\text{د} - ۱۶)$$

پتانسیل شیمیایی μ عبارت است از

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln Z \quad (\text{د} - ۱۷)$$

ولذا

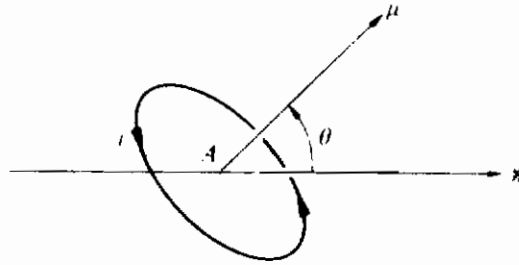
$$\ln Z = \frac{-\mu}{k_B T}, \quad \frac{1}{Z} = \exp \frac{\mu}{k_B T} \quad (\text{د} - ۱۸)$$

تفاضل $(g_j - N_j)$ لزوماً یک عدد بزرگ نیست و در واقع ممکن است در صورتی که تراز کاملاً "اشغال باشد"، مساوی صفر باشد. بنابراین، کاربرد تقریب استرلینگ در محاسبه $\ln(g_j - N_j)!$ حتی اگر منتهی به جواب درست نیز بشود، سؤال برانگیز است. با این همه، روش به کاربرد شده در بخش ۱۱-۱۵، استعمال تقریب استرلینگ را ایجاب نمی‌کند و تنها به شرطی که خود N_j ها اعداد بزرگی باشند، معتبر است.

هـ

انرژی پتانسیل مغناطیسی

هر یون مغناطیسی موجود در یک بلور پارامغناطیسی، یک آهنربای دائمی کوچکی است، که خود معادل با یک حلقه کوچک حامل جریان، مطابق شکل هـ-۱، است. این یون، دارای یک گشتاور مغناطیسی μ است، که اگر یون در واقع شامل یک جریان I در حلقه‌ای به مساحت A می‌بود، این گشتاور (در سیستم یک‌گانه‌ای که ما به کار می‌بریم) مساوی با حاصلضرب IA می‌بود. گشتاور را می‌توان توسط برداری عمود بر صفحه حلقه نمایش داد.



شکل هـ-۱ یک یون مغناطیسی با گشتاور مغناطیسی μ ، معادل است با یک حلقه کوچک حامل جریان.

اگر بردار گشتاور با یک میدان مغناطیسی خارجی به شدت \mathcal{H} زاویه θ بسازد، گشتاور نیرویی به اندازه $\mu \mathcal{H} \sin \theta$ بر حلقه وارد می‌شود، راستای این گشتاور به گونه‌ای است که می‌خواهد گشتاور مغناطیسی را با \mathcal{H} همراستا سازد. در شکل هـ-۱، این گشتاور در جهت حرکت عقربه‌های ساعت است. بنا به قرار داد معمول، زاویه θ هنگامی که در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت اندازه گرفته می‌شود، مثبت است، بنابراین می‌توان نوشت

$$\tau = -\mu \mathcal{H} \sin \theta \quad (\text{هـ-۱})$$

اگر به حلقه در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت تغییر مکان کوچکی داده شود، به گونه‌ای که زاویه θ به اندازه $d\theta$ افزایش پیدا کند، کار این گشتاور عبارت است از

$$dW = \tau d\theta = -\mu \mathcal{H} \sin \theta d\theta$$

افزایش حاصل در انرژی پتانسیل مغناطیسی حلقه، $d\epsilon_p$ ، بنا به تعریف عبارت است از مقدار این کار با علامت منفی، درست مثل افزایش انرژی پتانسیل گرانشی جسمی به جرم m ، هنگامی که در یک میدان گرانشی به شدت g آنرا بلند می‌کنیم، عبارت است از کار

نیروی گرانشی رو به پائین $-mg$ که به آن وارد می‌شود، با یک علامت منفی، بنابراین

$$d\epsilon_{11} = \mu \mathcal{H} \sin \theta d\theta \quad (\text{ه-۲})$$

تغییرکل در انرژی پتانسیل، هنگامی که θ از θ_1 به θ_2 افزایش داده می‌شود، عبارت است از

$$\epsilon_{11_2} - \epsilon_{11_1} = \mu \mathcal{H} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin \theta d\theta = \mu \mathcal{H} (\cos \theta_1 - \cos \theta_2)$$

تراز مرجع انرژی پتانسیل را، تراز در نظر می‌گیریم که در آن گشتاور عمود بر میدان است، یعنی در جایی که $\theta = 90^\circ$ و $\cos \theta = 0$ است. بنابراین، اگر θ_1 را مساوی 90° و ϵ_{11_1} را مساوی صفر قرار دهیم، و ϵ_{11_2} و θ_2 را مربوط به هر زاویه دلخواه θ بدانیم

$$\epsilon_{11} - 0 = \mu \mathcal{H} (0 - \cos \theta)$$

$$\epsilon_{11} = -\mu \mathcal{H} \cos \theta \quad (\text{ه-۳})$$

هنگامی که زاویه θ کمتر از 90° است، مثل شکل ه-۱، $\cos \theta$ مثبت و انرژی پتانسیل ϵ_{11} منفی است، یعنی، انرژی پتانسیل کمتر از انرژی مربوط به تراز مرجع است. هنگامی که θ بزرگتر از 90° است، $\cos \theta$ منفی و ϵ_{11} مثبت است.

فرض کنید تعداد آهنرباهای اتمی باشد که گشتاورهای آنها زوایایی بین θ و $\theta + \Delta\theta$ با میدان می‌سازند. مؤلفه گشتاور در راستای میدان، برای هر یک از اینها، عبارت است از $\mu \cos \theta$ ، و گشتاور حاصل از این آهنرباها عبارت است از

$$\Delta M = \Delta \mathcal{N}_\theta \mu \cos \theta$$

گشتاور کل M در تمامی بلور عبارت است از

$$M = \sum \Delta \mathcal{N}_\theta \mu \cos \theta \quad (\text{ه-۴})$$

به همین ترتیب، انرژی پتانسیل کل E_{11} ی بلور عبارت است از

$$E_{11} = -\sum \Delta \mathcal{N}_\theta \mu \mathcal{H} \cos \theta$$

از دو معادله پیش نتیجه می‌شود

$$E_{11} = -\mathcal{H} M \quad (\text{ه-۵})$$

جواب مسایل

فصل ۱

- ۱-۱ (الف) خیر، (ب) بله .
 ۲-۱ (الف) فزونور، (ب) نافزونور .
 ۳-۱ (الف) 10^3 kg m^{-3} ، (ب) $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ، (ج) $18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ ، (د) $22.4 \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ ، $0.775 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ، 1.29 kg m^{-3}
 ۴-۱ تقریباً " ۱۰۰ Torr
 ۵-۱ (ب) $1.01 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$
 ۶-۱ (الف) ۴
 ۷-۱ (ج) کاهش .
 ۸-۱ 153 K ، 185 K ، 193 K ، 197 K
 ۹-۱ (الف) 328 K ، (ب) $6/84 \text{ cm}$ ، (ج) خیر .
 ۱۰-۱ (الف) $a = 1/55 \times 10^{-3}$ ، $b = -115$ ، (ب) ۱۱۲ درجه، (ج) $5/97 \text{ cm}$
 ۱۱-۱ (الف) $73/3$ ، (ب) $26/7$ درجه
 ۱۲-۱ (الف) ۶۷۲، (ب) ۱۸۰ درجه .
 ۱۳-۱ (الف) $A = 3.66 \times 10^{-4} \text{ atm K}^{-1}$ ، $B = 321 \text{ degrees}$ ، $C = 3.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ، (ب) ۱۳۰ درجه، (ج) $5/12 \text{ atm}$ ، (د) $-\infty$

$t(^{\circ}\text{C})$	-100	0	200	400	500
$\mathcal{E}(\text{mV})$	-60	0	60	40	0

۱۴-۱ (الف)

(ب) $a = 2.5 \text{ degrees m V}^{-1}$ ، $b = 0$

$t(^{\circ}\text{C})$	-100	0	200	400	500
$t^*(\text{deg})$	-150	0	150	100	0

(ج)

- ۱۵-۱ (الف) $-195/80^{\circ}\text{C}$ ، (ب) $139/23 \text{ R}$ ، (ج) $-320/44^{\circ}\text{F}$
 ۱۶-۱ (الف) $14/20$ کلوین، (ب) $14/20$ درجه سانتیگراد، (ج) $25/56$ رانکین، (د) $25/56$ درجه فارنهایت .
 ۱۷-۱ (الف) خیر، (ب) بله .
 ۱۸-۱ (الف) فرایند هم فشار برگشت پذیر، (ب) فرایند هم دمای ایستوار، (ج) تراکم

برگشت‌ناپذیر، (بی‌دررو) برگشت‌ناپذیر، (د) فرایند هم حجم برگشت‌ناپذیر، (ه) فرایند همدمای برگشت‌پذیر، (و) فرایند بی‌دررو برگشت‌ناپذیر.

فصل ۲

- ۲-۲ (الف) $5.7 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ (ب) 8.8 kilomoles (ج) 5.3 kilomoles
- ۳-۲ (الف) $A = P_1^2/RT_1$ (ج) ۰.۸۰۰ K
- ۴-۲ (الف) ۰.۲۵ m (ب) ۰.۵۰۰ Torr
- ۵-۲ (الف) ۰.۴۵۶ K
- ۶-۲ ۰/۱۸ m
- ۷-۲ ۸/۶۶ d
- ۹-۲ (الف) ۳۰۰ K (ب) $6.24 \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ (ج) ۷۵۰ K ، ۱۲۰ K (د)
- ۱۰-۲ (الف) ۰/۳۰۸ kilomoles (ب) ۹/۸۶ kg (ج) $3.96 \times 10^8 \text{ N m}^{-2}$ (د) 10 m^3 ، ۰.۸ kg
- ۱۱-۲ (الف) 1 m^3 (ب) ۱۵۰ K (ج) ۲۰۰ K ، ۰.۶۷ m^3 (د) ۲۲۵ K ، ۰.۷۵ m^3
- ۱۳-۲ (ب) ۰/۵۱ ، ۰/۲۲ ، ۰/۰۶
- ۱۴-۲ (الف) $4.87 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ (ب) $5.10 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ (ج) 8.31×10^3 و $8.70 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- ۱۹-۲ $6.5 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$
- ۲۳-۲ $\kappa = (v - b)^2/RTv$ ، $\beta = (v - b)/vT$
- ۲۵-۲ $a/b = \frac{1}{3}$ ، $v = v_0 \exp(aT^3/P)$
- ۲۶-۲ (الف) $L_0 \alpha$ (ب) $L_0(YA)^{-1}$ (ج) $-\Delta \mathcal{F}/\alpha YA$
- ۲۷-۲ (الف) $2.88 \times 10^5 \text{ N}$ (ب) ۰.۶ m
- ۲۹-۲ (الف) $0.031 \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$ (ب) $0.042 \text{ m}^3 \text{ kilomole}^{-1}$
- ۳۰-۲ (ب) ۰/۲۷۰

$$[(v - b)(vRT + a)]/T[a(v - b) - v^2RT] \quad ۲۲-۲$$

$$[\exp(-a/vRT)](v - b)^{-1}(R + a/vT) \quad (ج) \cdot R/(v - b) \quad (ب) \cdot R/(v - b) \quad (الف) \quad ۲۳-۲$$

$$\cdot -3.3 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (ج) \cdot 10^{-12}(6.4 + 3.3 \times 10^{-3}T) \text{ m}^2 \text{ N}^{-1} \quad (ب) \quad ۲۵-۲$$

$$5.2 \times 10^{-3} \quad (د)$$

فصل ۳

$$1/69 \times 10^6 \text{ J} \quad ۱-۳$$

$$\cdot 1/91 \times 10^5 \text{ J} \quad ۲-۳$$

$$\cdot -3nRT_1/8 \quad ۳-۳$$

$$\cdot ۲/۵۳ \text{ J} \quad ۴-۳$$

$$\cdot 1/۱۳ \text{ J} \quad ۵-۳$$

$$\cdot 0.4 \text{ m}^3 \quad (د) \cdot ۵/۴۳۴ \text{ J} \cdot ۸/۱۵ \times 10^4 \text{ J} \quad (ج) \quad (ب) \quad (الف) \quad ۶-۳$$

$$\cdot 1.44 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$4.26 \times 10^6 \text{ J} \quad (ب) \cdot W = RT \ln [(v_2 - b)/(v_1 - b)] + a[(1/v_2) - (1/v_1)] \quad (الف) \quad ۷-۳$$

$$4.3 \times 10^6 \text{ J} \quad (ج) \cdot$$

$$d'W = nR dT + nRT dP/P \quad (ب) \quad ۸-۳$$

$$(ج) \cdot W_{\mathcal{F}} = -\mathcal{F}L_0\alpha(T_2 - T_1) \quad (ب) \cdot d'W = -\mathcal{F}L_0(d\mathcal{F}/YA + \alpha dT) \quad (الف) \quad ۹-۳$$

$$W_T = -L_0(\mathcal{F}_2^2 - \mathcal{F}_1^2)/2YA$$

$$W_{\mathcal{H}} = -C_C \mathcal{H}^2(1/T_f - 1/T_i) \quad (ب) \cdot d'W = -C_C \mathcal{H} d\mathcal{H}/T + C_C \mathcal{H}^2 dT/T^2 \quad (الف) \quad ۱۰-۳$$

$$W_T = -(C_C/2T)(\mathcal{H}_f^2 - \mathcal{H}_i^2) \quad (ج) \cdot$$

$$-3(\mu_0 V + C_C/T)\mathcal{H}_i^2/2 \quad ۱۱-۳$$

$$-2.03 \times 10^3 \text{ J} \quad ۱۳-۳$$

$$1.25 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} \quad (د) \cdot 150 \text{ K} \quad (ج) \cdot -4.32 \times 10^5 \text{ J} \quad (ب) \cdot -3.11 \times 10^5 \text{ J} \quad (الف) \quad ۱۴-۳$$

$$W_{cbca} = 3.12 \times 10^5 \text{ J} \quad \cdot \quad W_c = -8.08 \times 10^5 \text{ J} \quad \cdot \quad W_b = 11.2 \times 10^5 \text{ J} \quad \cdot \quad W_a = 0 \quad ۱۶-۳$$

- ۱۷-۳ (الف) $6 \times 10^6 \text{ J}$ ، (ب) در جهت حرکت عقربه‌های ساعت .
- ۱۸-۳ (الف) $2.51 \times 10^8 \text{ J}$ (ب) در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت .
- ۱۹-۳ $C_{\text{ex}} \neq 2/T$
- ۲۲-۳ $2.8 \times 10^4 \text{ J}$
- ۲۶-۳ (الف) 60 J ، (ب) 70 J زیاد می‌شود ، (ج) $Q_{n,d} = 50 \text{ J}$ ، $Q_{b,d} = 10 \text{ J}$.
- ۲۷-۳ (الف) $Q_{n,b} = Q_{u,b} = 100 \text{ J}$ ، $\Delta U_{n,b} = 900 \text{ J}$ ، $\Delta U_{b,c} = 900 \text{ J}$ ، $-\Delta U_{c,u} = 1000 \text{ J}$ ،
 $Q_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} = -500 \text{ J}$ ، $W_{u,b} = Q_{c,u} = \Delta U_{\text{cycle}} = 0$
- ۲۸-۳ (الف) $Q = n[a(T_2 - T_1) + b(T_2^2 - T_1^2) + c(1/T_2 - 1/T_1)]$ (ب)
- $26.0 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و 24.0×10^3 (ج) ، $\bar{c}_V = a + b(T_2 + T_1) - c/T_1 T_2$
- ۲۹-۳ (الف) $0.589 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (ب) ، $73.6 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (ج) ، 1850 J (د) $37.3 \text{ J kilo- mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- ۳۰-۳ (الف) 118 J ، (ب) 124 J ، (ج) 118 J
- ۳۱-۳ (الف) $C = \frac{dU}{dT}$
- ۳۲-۳ (ب) $1/39 \times 10^4 \text{ J}$
- ۳۳-۳ (الف) $1.24 \times 10^5 \text{ J}$ ، (ب) 4000 J (ج) $1.16 \times 10^5 \text{ J}$
- ۳۵-۳ (الف) $-5.35 \times 10^4 \text{ J}$ ، (ب) $-5.25 \times 10^4 \text{ J}$ ، (ج) $W_d = -0.98 \times 10^3 \text{ J}$
- ۳۶-۳ (الف) $-3.6 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ ، (ب) $-4.22 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$

فصل ۴

- ۲-۴ (الف) a
- ۳-۴ (ب) $5/[3(T_f + T_i)]$
- ۴-۴ (الف) $a = 24.0 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، $b = 6.9 \times 10^{-3} \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (ب) ،
 $2.03 \times 10^4 \text{ J kilomole}^{-1}$
- ۷-۴ (الف) 4.02×10^{-2} ، 27×10^3 (ب) $\frac{5}{2}R:R$ ، (ج) 0.60 ، (د) تقریباً " همه .
- ۸-۴ (ب) $a + R$
- ۱۱-۴ (الف) $q_{a-c,b} = 19 RT_1/2$ ، $q_{a-d,b} = 17 RT_1/2$ ، $q_{n,b} = 9 RT_1$ (ب) $3R$
- ۱۶-۴ $\Delta T = (2n_A n_B - n_A^2 - n_B^2)a/c_v V(n_A + n_B)2$
- ۱۸-۴ (الف) $a/(c_v v^2)$ (ب) $a/(c_v v^2) - RTc/(v - b) - 2a/v$ (ج) $[2av(v - b)^2 - RTv^3b]/c_v$

$$[RTv^3 - 2a(v - b)^2]$$

۲۱-۴ (الف) $nc_v T_0/2$ ، (ب) $3T_0/2$ ، (ج) $5.25 T_0$ ، (د) $4.75 nc_v T_0$.

۲۲-۴ ۸۸۵ K

۲۳-۴ (الف) $W_T = -3.46 \times 10^5 J$ ، $W_S = -2.5 \times 10^5 J$ ، (ب) $W_T = -3.46 \times 10^5 J$

$W_S = -4.43 \times 10^5 J$

فرایند	$V_e(m^3)$	$T_f(K)$	$W(J)$	$Q(J)$	$\Delta U(J)$
الف	32	400	6.73×10^6	6.73×10^6	0
ب	13.9	174	2.74×10^6	0	-2.74×10^6
ج	32	400	0	0	0

۲۴-۴

فرایند	$\Delta T(K)$	$\Delta V(m^3)$	$\Delta P(atm)$	$W(J)$	$Q(J)$
$T = \text{const}$	0	22.4	-0.5	1.57×10^6	1.57×10^6
$P = \text{const}$	273	44.8	0	2.27×10^6	5.68×10^6
$V = \text{const}$	-438	0	-0.401	0	-5.45×10^6
$Q = 0$	165	-67.2	0.901	-2.04×10^6	0
چرخه	0	0	0	1.8×10^6	1.8×10^6

۲۵-۴

فرایند	$\Delta U(J)$	$\Delta H(J)$
$T = \text{const}$	0	0
$P = \text{const}$	3.41×10^6	5.68×10^6
$V = \text{const}$	-5.45×10^6	-9.09×10^6
$Q = 0$	2.04×10^6	3.41×10^6
Cycle	0	0

۲۶-۴ (الف) $T(v - b)^{c_v/R} = \text{constant}$ ، $(P + a/v^2)(v - b)^{(c_v+R)/R} = \text{constant}$

(ب) $W = c_v(T_i - T_f) + (a/v_f - a/v_i)$ ،

۳۰-۴ (الف) ۹۰۰ کالری ، (ب) ۱۶۰۰ کالری ، (ج) ۳۰۰ و ۴۰۰ کالری

- ۳۱-۴ (ب) کم کردن T_1 .
 ۳۲-۴ $\eta_c = T_2/T_1$.
 ۳۳-۴ ۰.۲۳۰ K ، ۰.۷۳ K .
 ۳۴-۴ (الف) $۳.۰۰/۲۵$ ، (ب) $۵.۰۰/۱۶۷$.
 ۳۶-۴ (الف) 2.34×10^2 وات ، (ب) 5.5 ، (ج) $1.52 \times 10^8\text{ J}$ ، (د) $6.06 \times 10^7\text{ J}$.
 ۳۷-۴ $۰.۱۳/۶$.
 ۳۸-۴ $۳/۱$ وات ، تقریباً $۰/۳\%$.

فصل ۵

- ۱-۵ $۱۶۶/۶\text{ K}$ و $۸۳/۳\text{ K}$.
 ۳-۵ (الف) ۱۲.2 J K^{-1} ، (ب) $6.06 \times 10^3\text{ J K}^{-1}$.
 ۴-۵ (الف) $Q_{d-n} = -5480\text{ J}$ ، $Q_{c-d} = -6576\text{ J}$ ، $Q_{b-c} = 10,966\text{ J}$ ، $Q_{n-b} = 2192\text{ J}$ ، (ب) $S_{c-d} = -5.54\text{ J K}^{-1}$ ، $S_{b-c} = 11.0\text{ J K}^{-1}$ ، $S_{n-b} = 5.54\text{ J K}^{-1}$ (ج) ، $0.996 \times 10^5\text{ N m}^{-2}$ ، $S_{d-n} = -11.0\text{ J K}^{-1}$.
 ۵-۵ (الف) صفر ، (ب) 0.167 J K^{-1} .
 ۶-۵ ۰.293 J K^{-1} .
 ۷-۵ (الف) در ۳۰۰ K ، ۱۲۰۰ J جذب می شود ، در ۲۰۰ K ، ۲۰۰ J دفع می شود ، (ب) -3 J K^{-1} ، -1 J K^{-1} ، 4 J K^{-1} ، (ج) صفر .
 ۸-۵ (الف) 777 J K^{-1} ، (ب) -777 J K^{-1} .
 ۹-۵ (الف) 0.171 J K^{-1} ، (ب) -0.171 J K^{-1} .
 ۱۰-۵ (الف) $am \ln(T_2/T_1) + bm(T_2 - T_1)$ ، (ب) $2.47 \times 10^4\text{ J kilomole}^{-1}\text{ K}^{-1}$.
 ۱۳-۵ (الف) ماشین ، (ب) ۲۵۰ R J ، -۱۰۰ R J ، (ج) $۰/۶$ ، (د) $۰/۶۶۷$.

	$\Delta S_{\text{body}}(\text{J K}^{-1})$	$\Delta S_{\text{res}}(\text{J K}^{-1})$	$\Delta S_{\text{u}}(\text{J K}^{-1})$
الف	6.93	-5.0	1.93
ب	11.0	-6.67	4.33
ج	-6.93	20.0	13.1

۱۵-۵

- ۱۶-۵ (الف) $\Delta S_{\text{u}} = 180\text{ J K}^{-1}$ ، $\Delta S_{\text{res}} = -1120\text{ J K}^{-1}$ ، $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 1300\text{ J K}^{-1}$ (ب) .
 • $S_{\text{u}} = 90\text{ J K}^{-1}$ ، $\Delta S_{\text{res}} = -1210\text{ J K}^{-1}$ ، $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 1300\text{ J K}^{-1}$

۱۷-۵ . $190 \text{ J K}^{-1}, 290 \text{ K}$

۲۰-۵ (ج) T_f قسمت (ب) .

۲۲-۵ $-0.555 RT_1 \leq w_s \leq 0, 0 \leq \Delta u \leq 0.555 RT_1, 0 \leq \Delta S \leq 0.693 R$.

۲۷-۵ خیر

فصل ۶

۱-۶ (الف) $P_{\kappa v} - T_f v$ ، (ج) صفر

۲-۶ (الف) $3360 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، (ب) $0.5/135$

۳-۶ (ب) $R \ln v/v_0$ ، R

۴-۶ (الف) $\Delta S = 3 aVT + \frac{1}{T} \int P dV + \text{constant}$ ، (ج) $\kappa(T)$

۷-۶ (الف) $-(T^\beta - 1)/\kappa$ ، (ج) صفر

۱۷-۶ 5.68 J K^{-1}

۱۸-۶ (ب) $(c_v + R)(T - T_0) + h_0$ ، $c_v(T - T_0) + h_0$

۱۹-۶ (الف) $a + bT - R$ ، (ب) $s = a \ln(T/T_0) + b(T - T_0) - R \ln P/P_0 + s_0$

(ج) $h = a(T - T_0) + b(T^2 - T_0^2)/2 + h_0$ ، $(a - R)(T - T_0) + b(T^2 - T_0^2)/2 + u_0$

۲۰-۶ (الف) $3.73 \times 10^6 \text{ J}$ ، (ب) $1.15 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}$

۲۲-۶ (الف) -4.6 J kg^{-1} ، (ب) -155 J kg^{-1} ، (د) 0.394 K

۲۵-۶ (الف) تقریباً -0.22 K ، (ب) صفر ، (ج) تقریباً $3/5 \text{ K}$

۲۶-۶ (الف) -253 J ، (ب) -253 J ، (ج) -91 J

۲۸-۶ (الف) $\mu = 0$ ، $\eta = 0$ ، $\nu = -b/c_p$ ، (ب) $\mu = 0$ ، $\eta = -b/c_v$

۲۹-۶ $-2/1 \text{ K}$

۳۰-۶ (الف) $\Delta T = 0$ ، $\Delta s = 1.91 \times 10^4 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، (ب) $\Delta T = -146 \text{ K}$

• $\Delta s = 6.1 \times 10^3 \text{ J kilomole}^{-1} \text{ K}^{-1}$

۳۲-۶ $19/3 \text{ atm}$

۳۳-۶ (الف) 0.02 K atm^{-1} ، (ب) 0.098 K atm^{-1} ، (ج) -0.27 K ، 12.3 K

۳۴-۶ $25/3 \text{ K}$

۳۸-۶ $(\partial V/\partial M)_{S,T} = MV/C_{cn}R$

فصل ۷

۶-۷ (الف) $P(v + A) = RT$ ، P ، $A'P$ ، $s = -R \ln(P/P_0) + A'P$ ، (ب) $h = P(A'T - A)$

$$c_v = 2A'P + A''TP - c_p = PA''T \text{ (ج)}, f = RT[\ln(P/P_0) - 1], u = T(A'P - R)$$

$$\beta = (R - A'P)/(RT - AP), \kappa = \frac{RT}{P(RT - AP)} \text{ (د)}, \frac{P^2 A'^2}{R} - R$$

$$\bullet u = (A - A'T)/PA''T \text{ (ه)}$$

• -800 J, -1.48 × 10⁴ J, -1.5 × 10⁴ J, -50 J K⁻¹, -10³ J (ب) ۲۲-۷
• 3.6 J K⁻¹

• 1.31 × 10⁶ N m⁻² K⁻¹ (ج), ۲۶۸ atm (ب), -1.35 × 10⁷ N m⁻² K⁻¹ (الف) ۲۳-۷

$l_{23} = 0.328 \text{ J kilomole}^{-1}$, $l_{13} = 0.492 \text{ J kilomole}^{-1}$ (ب), 1/0.1 atm, ۲۰۰ K (الف) ۲۵-۷

• $l_{12} = 0.164 \text{ J kilomole}^{-1}$

• -۰/۱۵ K (الف) ۲۷-۷

فصل ۸

• $(n_A + n_B)R \ln 2$ (الف) ۱-۸

• $+5 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}$ (د), $-1.5 \times 10^7 \text{ J}$ (ج), 1 atm, $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ (ب), $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}$ (الف) ۲-۸

• T و P, ۲ (الف) ۵-۸

• $K = e^{-\Delta G/RT}$ و نیست P تابع (ج) ۶-۸

• ۲ ۷-۸

(ج), % Cd, E - T, D - 0, % Cd, C - T, B - T, % Cd, A - T (الف) ۸-۸

• $k = 22,000 \text{ K kg kilomole}^{-1}$

76.3 atm (ب), $1.28 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ (الف) ۱۰-۸

$c_{v,l} = 6.82 \times 10^{-5} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $\lambda = 0.085 \text{ J m}^{-2}$ (ب), 0.146 J m^{-2} (الف) ۱۲-۸

• ۲/۵ K (ج), $s = 2.28 \times 10^{-4} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

$\lambda(A_2 - A_1)$ (ب), $d\sigma(A_2 - A_1)$ (الف) ۱۳-۸

$c_{\mathcal{F}}/c_l = \kappa/\kappa_0$ (ب) $\kappa = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial \mathcal{F}} \right)_T$, $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}}$, $c_{\mathcal{F}} - c_l = l\alpha^2 T/\kappa$ (الف) ۱۵-۸

• -۷/۷ J (د), ۲۰/۳ J (ج), 12.6 J (ب), $4.2 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1}$ (الف) ۱۷-۸

• $\Delta H = -7.74 \text{ J}$, $\Delta G = -20.3 \text{ J}$ (ج) ۱۸-۸

• $-۲۲۸ \times ۱۰^۶ \text{ J}$ ۱۹-۸

۲۰-۸ $\frac{4}{3}u(V_2 - V_1)$ (ج) ، $\frac{du}{3}(V_2 - V_1)$ (ب)

۲۲-۸ (الف) ۳۷۸ K ، (ب) 2.04×10^{-6} و $5.14 \times 10^{-6} \text{ N m}^{-2}$

۲۴-۸ (الف) $b \cdot \mu / T$

۲۵-۸ (الف) $J / 815$ ، (ب) $J / 63$ ، $J / 63$ ، $J / 815$ (ج) 100 Oe ، (د) 7.93×10^4

۲۸-۸ (ز) $J / 800 \times 10^5$ ، (ح) $J / 202 \times 10^5$ ، $J / 96$ ، $J / 275$ ، $J / 48 \times 10^5$ (ک) ، $J / 300$ (ی) ، $-2.02 \times 10^5 \text{ J}$ (ط)

۲۹-۸ (الف) 220 Btu lbm^{-1} ، (ب) 70 Btu lbm^{-1}

۳۰-۸ (ج) $c = 8/7$

فصل ۹

۱-۹ (الف) $3/2 \times 10^{19}$ مولکول ، (ب) $3/2 \times 10^{19}$ مولکول

۲-۹ 2300 \AA

۳-۹ (الف) $6/9 \times 10^{-6}$ ، (ب) مثل (الف)

۴-۹ (الف) $1/7 \times 10^{-5}$ ، (ب) $2/8 \times 10^{-3}$

۵-۹ (الف) $0/01$ ، (ب) $1/7 \times 10^{-7}$ ، $2/8 \times 10^{-5}$ (ج) $1.64 \times 10^{18} v_0 \text{ molecules}$

$9.4 \times 10^{20} \text{ molecules m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

۶-۹ (الف) 20 m s^{-1} ، 20 m s^{-1} ، (ب) 12.5 m s^{-1} ، 14.6 m s^{-1} (ج) 10 m s^{-1}

12.2 m s^{-1} ، 10 m s^{-1} ، 14.1 m s^{-1} ، 11.5 m s^{-1} (هـ)

۷-۹ (ج) $2 v_0/3$ ، (د) $0.707 v_0$

۸-۹ (ب) $3.4 \times 10^{20} v_0 \text{ molecules m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، (ج) $4.5 \times 10^{24} v_0 \text{ molecules m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

۱۰-۹ $n' m \bar{v}^2 / 2 = \text{طول بر واحد طول}$

۱۱-۹ (الف) 1360 m s^{-1} ، (ب) 2400 K ، (ج) $0/31 \text{ eV}$

۱۲-۹ (الف) $2/9 \times 10^{23}$ برخورد بر ثانیه ، (ب) 120 m

۱۳-۹ (الف) $7/2$ ، (ب) $1/22 \times 10^{-3} \text{ atm}$

۱۴-۹ (الف) 2×10^{19} مولکول بر سانتیمتر مربع ، (ب) $3/3 \times 10^{23}$ برخورد بر ثانیه ،

(ج) مثل (ب) ، (د) انرژی متوسط تقریباً "یکدهم گرمای تبخیر مولکولی است"

۱۵-۹ (الف) $9.4 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، (ب) تقریباً همان مقدار

۱۶-۹ $2/77 \text{ V/\AA}$

$$۱۷-۹ \quad 10^{17} \text{ مولکول ، (ب) } 1/6 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$P_t = \frac{P_0}{2} [1 + \exp(-\bar{v}At/2V)] \quad ۱۸-۹$$

$$\cdot v_{rms} \propto P^{1/3} \quad (\text{ب}) \quad ۲۰-۹$$

$$۲۱-۹ \quad (\text{الف}) \text{ انتقالی} = ۳ ، \text{ چرخشی} = ۳ ، \text{ و ارتعاشی} = (۶-۳) = ۲ ، (\text{ب}) \quad R = 1/110.9$$

$$۲۳-۹ \quad (\text{الف}) \quad 1.5 \times 10^3 \text{ J} ، (\text{ب}) \quad 1.36 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

فصل ۱۰

$$۳-۱۰ \quad (\text{الف}) \quad 3.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2 ، (\text{ب}) \quad 5.2 \times 10^{-8} \text{ m} ، (\text{ج}) \quad 9.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\cdot z \propto P ، l \propto P^{-1} \quad ۴-۱۰$$

$$۵-۱۰ \quad (\text{الف}) \quad 5 \times 10^{-10} \text{ m} ، (\text{ب}) \quad 7.9 \times 10^{-19} \text{ m}^2 ، (\text{ج}) \quad 7.9 \times 10^5 \text{ m}^{-1} ، (\text{د}) \quad 7.9 \times 10^9$$

$$، (\text{ه}) \quad 0.45 \text{ m}^{-1} ، (\text{و}) \quad 0.88 \times 10^{-6} \text{ m} ، (\text{ز}) \quad 1.3 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$\cdot 4/4 \times 10^{-5} \text{ s} \quad ۶-۱۰$$

$$\cdot 0/05 \quad (\text{ب}) ، 3/2 \quad (\text{الف}) \quad ۷-۱۰$$

$$۸-۱۰ \quad (\text{الف}) \quad 3/7 \times 10^3 ، (\text{ب}) \quad 1/35 \times 10^3 ، (\text{ج}) \quad 1/8 \times 10^2 ، (\text{د}) \quad 1/8 \times 10^3 ، (\text{ه})$$

$$\cdot 0 = (\text{ز}) ، 1/5 \times 10^2 ، 7/4 \times 10^2$$

$$\cdot 6 \quad (\text{الف}) ، 6 \quad (\text{ب}) ، 6 \quad (\text{ج}) \quad ۹-۱۰$$

$$\cdot 1/2 \times 10^{-10} \text{ m} \quad ۱۰-۱۰$$

$$\cdot 61 \text{ } \mu\text{A} \quad (\text{ب}) ، 10 \text{ cm} \quad (\text{الف}) \quad ۱۱-۱۰$$

$$\cdot 48 \quad (\text{ه}) ، 160 \quad (\text{د}) ، 2/7 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{ج}) ، 160 \quad (\text{ب}) ، 4/9 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{الف}) \quad ۱۲-۱۰$$

$$، 0/2 \quad (\text{ج}) ، 5/2 \quad (\text{د}) ، 7/2 \times 10^{-14} \text{ s} \quad (\text{الف}) ، 7/78 \times 10^{-9} \text{ m} \quad (\text{ب}) ، 34 \text{ فاصله اتمی} ، 0/2 \quad (\text{ج})$$

$$\cdot 632 \text{ ثانیه} \quad ۱۳-۱۰$$

$$\cdot 4 \times 10^{-4} \quad ۱۵-۱۰$$

$$۱۶-۱۰ \quad (\text{الف}) \quad \eta/\sqrt{T_{\text{avg}}} = 9.6 \times 10^{-7} \text{ N s m}^{-2} \text{ K}^{-1/2} ، (\text{ب}) \quad 4.2 \times 10^{-10} \text{ m} ، (\text{ج})$$

$$\cdot 2.1 \times 10^{-10} \text{ m} ، 2.8 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\cdot 0.058 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ب}) ، \lambda \propto T^{1/2} \quad (\text{الف}) \quad ۱۷-۱۰$$

$$\cdot D \propto T^{3/2} m^{1/2} p^{-1} \quad (\text{ب}) ، 1.03 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} ، 2.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{الف}) \quad ۱۸-۱۰$$

$$۱۰^{23} + 4/75 \times 10^{15} \quad (\text{ب}) ، 1/22 \times 10^{25} \text{ مولکول بر مترمکعب بر متر} ، (\text{ب}) \quad ۱۹-۱۰$$

$$، 2/32 \times 10^{23} \text{ مولکول بر ثانیه} ، (\text{ج}) \quad (2/32 \times 10^{23} - 4/75 \times 10^{15}) \text{ مولکول بر ثانیه} ، (\text{د})$$

$$\cdot 0/70 \text{ } \mu\text{g s}^{-1} ، 9/50 \times 10^{15} \text{ مولکول بر ثانیه} \quad ۲۰-۱۰$$

۱۰-۲۰ (الف) $1.26 \times 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$ (ب) $0.98 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (ج) $9.1 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$

فصل ۱۱

۱۱-۳ 10^8

۱۱-۴ (ب) $1000.60.75.120.50.45$

۱۱-۵ (الف) ۰.۵ (ب) $10.2.3.4.5$ (ج) $4.8.24.32.16$ (د) 84.15

۱۱-۶ (الف) $10^8 / 55.6$ (ب) $10^{32} / 52.1$ (ج) ۰.۲۱

۱۱-۸ (ب) 2427 (ج) $3/68.1/79.0/838.0/394.0/189.0/578$

۰.۷/۰۰ (د) 0.035

۱۱-۹ (الف) ۱۴ مهتراز، (د) $2/584.1/585.0/877.0/485.0/250.0/135.0$

$0.027.0.058$

۱۱-۱۰ (ب) ۰.۶ (ج) ۰.۳۶

۱۱-۱۲ (الف) ۸ مهتراز، (د) $2/278.1/722.1/56.0/667.0/222.0/56.0$

۱۱-۱۳ (د) $2/500.1/591.0/955.0/530.0/265.0/114.0/378.0/75.0$

۱۱-۱۴ (الف) $\delta N_1 = \delta N_2 = 1$ (ب) $5/55 \times 10^{12}$ ، $4/13 \times 10^{12}$

۱۱-۱۵ (الف) 729 (ب) ۰.۶۰ (ج) ۰.۶۴ (د) ۰.۱۲۶

۱۱-۱۶

حالت‌های ماکروسکوپیکی	1	2	3	4	5	6
B-E	45	50	120	75	60	100
F-D	0	0	60	0	12	6
M-B	4,500	2,400	10,800	400	3,840	4,320

j	4	3	2	1
B-E	0.744	1.333	2.100	0.822
F-D	0.769	1.385	1.923	0.923
M-B	0.861	1.362	1.694	1.083

۱۱-۱۷ $0.539 k_B$ ، $0.797 k_B$ ، $0.423 k_B$

۱۱-۱۸ (ب) $0.395 k_B$

۱۱-۱۹ (ب) ۰.۳ (ج) ۰.۱۹۵ (د) $2/923.1/385.0/462.0/231.0$ (و) $2/06 k_B$

۱۱-۲۱ (ب) ۰.۱۲ (ج) $2/75.1/50.0/75.0$ (ه) $1/81 k_B$

۱۱-۲۷ (ب) 8505 (ج) $2/86.1/43.0/571.0/143.0$ (د) $3/4 k_B$

١١-٢٩ (الف) $4 \times 10^{-3} \text{ eV}$ ، $6/51 k_B$ ، 127 K (ب) ، $2 + \exp(-23.2/T)$ (ج) ، $1 + 2 \exp(-23.2/T)$ ، 14.4 K ، $4.43 k_B$ ، $4 \times 10^{-3} \text{ eV}$

١١-٣٤ (الف) $1 + \exp(-\epsilon/k_B T)$ (ب) ، $[1 + \exp(-\epsilon/k_B T)]^{-1}$ ، $[1 + \exp(\epsilon/k_B T)]^{-1}$ ، $Nk_B \ln [1 + \exp(-\epsilon/k_B T)] + N\epsilon/T [1 + \exp(\epsilon/k_B T)]^{-1}$ (ج) ، $N\epsilon [1 + \exp(\epsilon/k_B T)]^{-1}$ (ج) ، $Nk_B (\epsilon/k_B T)^2 \exp(\epsilon/k_B T) [1 + \exp(\epsilon/k_B T)]^{-2}$ (هـ)

١١-٣٥ (الف) $E = -\mu \mathcal{H}_0 N / \epsilon$ ، $M = N\mu / 3$ ، $\Delta E = \mu \mathcal{H}_0 N / 12$ (ب) ، $\Delta M = 0$ (ج) ، $\Delta M = \mu N / 3$

١١-٣٦ (ب) $U = 0$ ، $S = N(\mu \mathcal{H} / 2T) \tanh(\mu \mathcal{H} / k_B T) + Nk_B \ln 2 \cosh(\mu \mathcal{H} / k_B T)$ ، $M = -N(\mu / 2) \tanh(\mu \mathcal{H} / 2k_B T)$ ، $F^* = -Nk_B T \ln 2 \cosh(\mu \mathcal{H} / k_B T)$ ، $N[1 - \tanh(\mu \mathcal{H} / 2k_B T)]$ ، $N \tanh(\mu \mathcal{H} / 2k_B T)$ (ج)

فصل ١٢

١٢-١ $S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{5}{2} \right]$

١٢-٢ (ب) $\mathcal{F} = NkT/A$

١٢-٣ (الف) $C_V = Nk$ (ب) $S = Nk \left[2 + \ln \frac{A^2 \pi mk T}{Nh^2} \right]$

١٢-٤ (الف) $1/25 \times 10^{24}$ مولكول ، (ب) $2/6 \times 10^{21}$ مولكول ، (ج) $5/4 \times 10^{18}$ مولكول ، (د) $2/5 \times 10^{24}$ مولكول

١٢-٥ (الف) $v_m = 0.83$ ، (ب) $v_m = 0.83$

١٢-٦ (الف) $2/58 \times 10^{-3}$ ، (ب) $8/3 \times 10^{-3}$ ، (ج) 9×10^{-9}

١٢-٨ (الف) $v_m = 394 \text{ m s}^{-1}$ ، $\bar{v} = 445 \text{ m s}^{-1}$ ، $v_{rms} = 482 \text{ m s}^{-1}$ ، (ب) 227 m s^{-1} ، 2270 m s^{-1} ، 719 m s^{-1}

١٢-١١ (ب) $\epsilon_m = kT/2$ ، $\bar{\epsilon} = 3kT/2$

١٢-١٢ (ج) 0.421 ، (د) 0.079 ، (هـ) 0.500 ، (و) 0.843

١٢-١٣ (ج) 0.573 ، (د) 0.427 ، (هـ) $1/500$

١٢-١٦ $3/6 \times 10^{-3} \text{ m}$

١٢-١٧ $3/2617$ ثانيه

١٢-١٨ (الف) 198 m s^{-1} ، (ب) 13.5 mg hr^{-1} ، (ج) 118 ثانيه

١٢-١٩ (الف) $5.81 \mu\text{g s}^{-1}$ ، (ب) $3/49 \times 10^{11}$ مولكول بر ثانيه ، $1.17 \mu\text{g s}^{-1}$

- (ج) $1/26 \times 10^8$ مولکول ، (د) $3/26 \times 10^{-8}$ Torr ،
 ۱۲-۲۰ 0.086 میلیمتر ، $2/5 \times 10^{-3}$ درجه .
 ۱۲-۲۱ (الف) $6/24 \times 10^{13}$ نوترون بر مترمکعب ، (ب) $2/63 \times 10^{-7}$ نیوتون بر متر مربع
 ۱۲-۲۷ (الف) 10^{-228} ، (ب) $1/57 \times 10^4$ K
 ۱۲-۲۹ kT .
 ۱۲-۳۰ (الف) $3kT$.
 ۱۲-۳۱ (الف) 12 ، (ب) $1/11.9$ kT .
 ۱۲-۳۶ (الف) $16, 117, 865$ ، (ب) 149 kD_{vib} .

فصل ۱۳

- ۱۳-۲ (الف) 24.9×10^3 J kilomole⁻¹ K⁻¹ ، 172 J kilomole⁻¹ K⁻¹ (ب) ، 246 K (الف)
 ۱۳-۳ 2.66×10^{-3} J kilomole⁻¹ K⁻¹ ، 1.12×10^3 J kilomole⁻¹ K⁻¹ (ب)
 ۱۳-۴ $C_V = 3Nk$ ، $C_V = (6Nk^2/hv_m)T$ (الف)
 ۱۳-۵ (ج) $2/24 \times 10^3$ ms⁻¹ ، 292 K (د) ، $6/1 \times 10^{12}$ Hz ، $3/69 \times 10^{-10}$ m (ه)
 ۱۳-۶ (الف) 6.17×10^{-64} J s⁴ m⁻³ ، 4.8×10^{-11} K s ، 7.62×10^{-16} J m⁻³ K⁻¹ (ب)
 ۱۳-۷ (ج) 10^{-5} متر
 ۱۳-۱۱ (الف) $2/24 \times 10^{18}$ اتم ، (ب) $1/66 \times 10^{20}$ اتم ، (ج) $2/08 \times 10^{-2}$ Oe cm²
 ۱۳-۱۴ $1/54$ Oe cm²
 ۱۳-۱۳ $S = N\mu_B \mathcal{H} \tanh(\mu_B \mathcal{H}/kT)/T - Nk \ln 2 \cosh(\mu_B \mathcal{H}/kT)$ ،
 $C_V = Nk(\mu_B \mathcal{H}/kT)^2 \tanh(\mu_B \mathcal{H}/kT)$
 ۱۳-۱۴ $1/5 v_F^{-1}$ ، $0.77 v_F$ ، $0.75 v_F$
 ۱۳-۱۶ $1/09 \times 10^{-2}$ R (ج) ، $18/7 \times 10^{-19}$ J
 ۱۳-۱۷ (الف) $1/4 \times 10^6$ ms⁻¹ ، $1/3 \times 10^{-24}$ kg ms⁻¹ ، $6/5 \times 10^4$ K ، $8/9 \times 10^{-5}$ (ب)
 ۱۳-۲۰ (ج) 3 ، $2/1 \times 10^{-5}$ ، $8/9 \times 10^{-5}$ ، $8/9 \times 10^{-5}$ ، $6/4 \times 10^{-5}$
 ۱۳-۲۱ (الف) $2/13 \times 10^{-5}$ eV ، (ب) $2/46$ K ، 116 ms⁻¹
 ۱۳-۲۲ 3.4×10^{-7} K⁻¹ ، 2.81×10^{-11} m² N⁻¹

فهرست راهنما

- سیستمهای چند متغیری ، ۲۱۳
 - گاز الکترون ، ۵۱۳
 - گاز کامل ، ۴۴۱، ۱۹۹
 - نوسانگرهای اینشتین ، ۵۱۴
 - و بی نظمی ، ۴۰۴
 آهنربازدایی بی دررو ، ۲۹۰
 (الف)
 ابررسانا ، ۳۰۷
 احتمال ترمودینامیکی ، ۳۸۵
 اختلاط ، ۲۶۰
 اشباع ، ۴۱
 اصل افزایش آنتروپی ، ۱۶۸، ۱۵۴
 - بقاء انرژی ، ۱۰۶
 - طرد پاولی ، ۵۰۷، ۳۹۵
 - کاراتئودری ، ۲۱۱
 - کار - انرژی ، ۷۶
 - همپاری انرژی ، ۴۶۰، ۳۳۰
 الکترون - ولت ، ۳۲۷
 امواج کشسان ، ۴۸۳
 انبساط آزاد ، ۴۰۵، ۱۲۸، ۸۶
 انبساط بی دررو ، ۴۰۵
 انبساط پذیری ، ۵۴، ۵۰
 - خطی ، ۵۵
 - گاز کامل ، ۵۴
 انجماد ، ۲۴۴، ۴۶
- آ
 آزمایش زارتمن و کو ، ۴۵۲
 - ژول - تامسون ، ۱۲۶
 - ژول - کلوین ، ۲۰۶، ۱۳۲
 - گی لوساک - ژول ، ۱۲۶
 - میلر و کوش ، ۴۵۴
 آمار بوز - اینشتین ، ۳۸۹
 - بولتزمن ، ۳۹۸
 - فرمی - دیراک ، ۳۹۵
 - کلاسیک ، ۴۳۶، ۴۳۰
 - ماکسول - بولتزمن ، ۳۹۸
 آنتالپی ، ۱۲۳، ۱۰۱
 -، عبارت آماری ، ۴۲۴
 - آب ، ۲۹۳
 - جسم جامد ، ۲۱۸
 - گاز کامل ، ۴۴۱، ۱۹۹، ۱۳۳
 - گاز وان دروالز ، ۲۱۹
 - ماده خالص ، ۱۹۷
 - و جریان گرما ، ۱۲۳
 آنتروپی ، ۱۵۸
 -، تغییر در فرایند اختلاط ، ۲۶۰
 -، تغییر در فرایند برگشت پذیر ، ۱۶۵
 -، تغییر در فرایند برگشت ناپذیر ، ۱۶۵
 - در صفر مطلق ، ۲۴۸
 - سیستمهای باز ، ۲۶۲

- انرژی آزاد ، ۲۲۷، ۲۲۵
- پتانسیل ، ۱۰۴، ۲۸۶، ۳۳۲، ۴۵۵، ۵۰۲
- پتانسیل مغناطیسی ، ۲۸۶، ۵۳۷
- جنبشی ، ۱۰۴، ۳۲۶، ۳۳۲، ۳۳۷
- داخلی ، ۸۹، ۱۰۴، ۱۲۰
- داخلی تابش جسم سیاه ، ۴۹۲
- داخلی سیستم‌های باز ، ۲۶۲
- داخلی سیستم‌های منزوی ، ۲۳۷
- داخلی گاز کامل ، ۱۲۹، ۳۲۶، ۴۴۰
- داخلی و انرژی کل ، ۲۳۳
- داخلی و تابع افراز ، ۴۲۱
- داخلی و ظرفیت گرمایی ویژه ، ۱۲۲
- داخلی و کار کل ، ۱۰۷
- فرمی ، ۵۰۸
- کل ، ۱۰۴، ۲۸۶، ۵۰۲
- اهم ، قانون ، ۳۵۶
- اینشتین ، ۴۸۰
- (ب)
- باریکه مولکولی ، ۴۵۰
- بازده ، ۱۴۰، ۱۷۴، ۱۸۰، ۲۹۹
- باتری الکترولیتی (ولتایی) ، ۲۸۹
- بخار ، ۴۴
- اشباع شده ، ۴۱
- فوق سرد ، ۲۳۶
- برخورد با دیواره ، ۳۱۶
- با دیواره متحرک ، ۳۲۸
- برگشت پذیری ، ۱۶۸
- برگشت ناپذیری ، ۱۶۹
- بریجمن ، ۵۲۰
- بریلوئن ، تابع ، ۵۱۶
- بقاء ، معادله ، ۳۵۰
- بیان پلانک از قانون سوم ، ۲۴۸
- کلاو سیوس از قانون دوم ، ۱۷۱
- کلوین – پلانک از قانون دوم ، ۱۷۱
- بی‌تی‌یو ، ۹۵، ۲۹۲
- بی‌نظمی ، ۴۰۴
- (پ)
- پارادوکس گیبس ، ۳۰۱
- پارامغناطیس ، ۴۹، ۲۸۹، ۴۹۶
- پتانسیل شیمیایی ، ۲۵۸، ۲۶۲، ۲۶۴
- پتانسیل‌های ترمودینامیکی ، ۲۲۸
- پخش ، ۳۶۶
- (ت)
- تابش جسم سیاه ، ۲۸۳، ۴۹۱
- تابع افراز ، ۴۱۸
- بزرگ ، ۴۳۳
- گاز کامل تک اتمی ، ۴۳۶
- گاز کامل در میدان گرانشی ، ۴۵۷
- مغناطیسی ، ۴۹۷، ۵۱۶
- نوسانگر خطی ، ۴۶۳
- تابع بریلوئن ، ۵۱۶
- تابع توزیع بوز – اینشتین ، ۴۰۷
- تندی ماکسول – بولتزمن ، ۴۴۳، ۴۵۰
- سرعت ماکسول – بولتزمن ، ۴۴۷
- فرمی – دیراک ، ۴۱۲، ۵۰۷
- کلاسیک ، ۴۱۴
- گاؤسی ، ۴۴۹
- ماکسول – بولتزمن ، ۴۱۶
- ماکسول – بولتزمن ، اعمال شده بر جسم جامد – اینشتین ، ۴۸۰
- ماکسول – بولتزمن ، اعمال شده بر جسم جامد – پارامغناطیس ، ۴۹۶
- ماکسول – بولتزمن ، اعمال شده بر جسم جامد – دبای ، ۴۸۲
- ماکسول – بولتزمن ، اعمال شده بر نوسانگر خطی ، ۴۶۲
- تابع خطا ، ۴۷۳
- تابع گاما ، ۵۲۷
- تابع گیبس ، ۲۲۷، ۲۵۸
- انرژی تابشی ، ۲۸۶، ۴۹۵
- در گذارهای فاز ، ۲۳۹

- سیستمهای باز، ۲۶۳
 - گاز کامل، ۴۲۲، ۲۲۷
 - و تابع افراز، ۴۲۱
 تابع مسیر، ۹۴
 تابع هلمهولتز، ۲۸۸، ۲۳۲
 - انرژی تابشی، ۲۸۶
 - پارامغناطیس، ۲۸۷
 - تعمیم یافته، ۴۹۸، ۴۵۷، ۴۲۵
 - سیستمهای باز، ۲۶۳
 - فیلم سطحی، ۲۷۶
 - گاز الکترون، ۵۱۳
 - گاز کامل، ۲۲۸
 - گاز وان دروالز، ۲۲۸
 - و تابع افراز، ۴۲۵
 تبدیل لاپلاس، ۵۲۸
 تبهگنی حالت، ۳۸۱
 - مهتراز، ۴۳۶
 ترازهای انرژی، ۳۷۶
 تراکم پذیری، ۵۵
 - بی دررو، ۱۹۶
 - جیوه، ۵۶
 - گاز الکترون، ۵۱۸
 - گاز وان دروالز، ۷۲
 - مس، ۵۵
 - همدمای گاز کامل، ۵۷
 ترمودینامیک آماری، ۴۱۹، ۳۷۶، ۳۱۲، ۲۰۲
 - مغناطیس، ۲۸۶
 ترموسکوپ (دما نما)، ۸
 ترموکوپل، ۹
 تعادل پایدار، ۲۳۵، ۱۵۴
 - ترمودینامیکی، ۲۵، ۱۹
 - خنثی، ۲۴۱
 - شبه پایدار، ۲۳۵
 - شیمیایی، ۲۶۸، ۲۴۶، ۲۵
 - فزاز، ۲۶۴
 - گرمایی، ۲۵
 - مکانیکی، ۲۵
 - ناپایدار، ۲۳۵
 تعبیر آماری آنتروپی، ۵۳۱، ۴۵۲
 تعبیر آماری انرژی داخلی، ۴۲۱، ۴۵۵
 - جریان گرما، ۴۵۷
 - قانون سوم، ۴۵۳
 - کار، ۴۵۷
 تعبیر جنبشی فشار، ۳۲۲
 تغییر آنتروپی در فرآیند برگشت ناپذیر، ۱۶۵
 تفاضل ظرفیت های گرمایی ویژه، ۱۸۹
 تقریب استیرلینگ، ۵۲۹، ۳۹۵
 تلمبه، گرما، ۱۴۱
 تندی، میانگین، ۴۴۶
 توربین، ۱۵۸
 توزیع سرعت های مولکولی، ۴۴۱
 (ث)
 ثابت پلانک، ۳۷۸
 - بولتزن، ۴۲۲، ۳۲۵
 - جهانی گازها، ۳۲۵، ۳۱
 - کسوری، ۴۹۹، ۴۹
 ثابتهای بحرانی آب، ۴۳
 - بحرانی، (جدول)، ۴۳
 - بحرانی گاز وان دروالز، ۵۹
 - گاز وان دروالز، ۳۵
 (ج)
 جریان از یک شیپوره، ۱۵۹
 جریان پایا، ۱۵۶
 جریان گرما، ۹۱
 -، تعبیر آماری، ۴۵۷
 - و آنتالپی، ۱۲۳
 - و آنتروپی، ۱۶۵
 - و دمای مطلق، ۱۵۴
 - و قانون سوم، ۲۴۶
 جواب مایل، ۵۳۹

- (ج)
- چرخه، بخار، ۲۹۴
 - رانکین، ۲۹۸
 - کارنو، ۲۹۵، ۱۳۶
 - کارنو با انرژی تابشی، ۳۰۶
 - کارنو با تغییر فاز، ۲۹۵
 - کارنو با فیلم سطحی، ۳۰۴
 - کارنو با گاز کامل، ۱۳۷
 - کارنو برای یک سیستم سه متغیری، ۲۱۵
 - کارنو، نمودار دما - آنتروپی، ۱۶۴
 کارنو و دمای ترمودینامیکی، ۱۸۰، ۱۵۴
 چسبندگی، ۳۵۷
 چگالی، ۴
 - آب، ۲۱۹، ۲۴
 - تقلیل یافته، ۱۸۸
 - هلیوم، ۱۸۸
- (ح)
- حالت‌های انرژی، ۳۷۶
 - ماکروسکوپیکی، ۳۸۲
 - متناظر، ۶۲
 - میکروسکوپیکی، ۳۸۲
 حجم تقلیل یافته، ۶۱
 - ویژه، بحرانی، ۳۴۷، ۴۳
 حد متالورژی، ۲۹۸
- (خ)
- خنک کردن مغناطیسی، ۲۹۰
 خواص ترمودینامیکی هلیوم، ۱۸۷
 - گاز کامل، ۱۹۹
- (د)
- دبای، ۴۸۲
 درجات آزادی، ۴۶۱، ۳۳۲
 - ارتعاشی، ۳۳۲
 - انتقالی، ۳۳۲
 - چرخشی، ۳۳۲
 دسترسی ناپذیری قانون سوم، ۲۵۱
- دما سنج گازی با حجم ثابت، ۱۰
 دما سنج مقاومتی، ۹
 دما سنجی با چرخه، کارنو، ۱۵۴
 دما نما (ترموسکوپ)، ۸
 دمای اینشتین، ۴۸۰
 - بحرانی، ۴۳
 - تجربی، ۲۰۸، ۱۵۴، ۱۰
 - تقلیل یافته، ۶۱
 - جوش، ۳۰۴
 - دبای، ۴۸۸
 - رانکین، ۱۷
 - سانتیگراد، ۱۶
 - سرشتی، ۴۶۴
 - سلسیوس، ۱۶
 - فارنهایت، ۱۷
 - فرمی، ۵۱۷
 - مطلق، ۲۰۸، ۱۵۴، ۱۵
 - منفی، ۵۰۴
 - وارونگی، ۲۰۷
 دیترسی، معادله، حالت، ۷۳
 دیفرانسیلهای غیر کامل، ۹۴، ۸۵
 - کامل، ۲۱۳، ۶۴
- (ذ)
- ذرات تعییر پذیر، ۳۹۸، ۳۸۳
 ذرات تعییر ناپذیر، ۴۱۴، ۳۹۵، ۳۸۹، ۳۸۳
- (ر)
- رانکین، چرخه، ۲۹۸
 - دما، ۱۷
 رسانایی فلزی (الکترونی)، ۳۵۵
 - گرمایی، ۳۶۳
 روابط بین مشتقات جزئی، ۱۲۵، ۶۲
 - ماکسول، ۲۸۸، ۲۳۴
 روش ضرایب نامعین لاکرانز، ۵۲۳
 ریشه، میانگین مربعی تنیدی، ۴۴۶، ۳۲۶
 ریلی - جینز، قانون، ۴۹۳

- (ز)
- زارتمن و کو، آزمایش، ۴۵۲
- زمان آزاد میانگین، ۳۵۵
- (س)
- ساکور - تترود، معادله، ۴۴۱
- سانتیگراد، دما، ۱۶
- سرعت سیال، ۱۰۶
- سرعت فرمی، ۵۱۷
- سطح انرژی، ۱۲۹، ۱۲۰
- سلسیوس، ۱۶
- سیستم، ۳۸۲، ۳
- باز، ۲۵۸، ۳
- باز و مکانیک آماری، ۴۰۲
- بسته، ۱۷۰، ۳
- چند متغیری، ۲۳۱، ۲۱۱، ۲۲۵
- منزوی، ۱۶۹، ۳
- ناوردا، ۲۷۰
- سیم تحت کشش، معادله، کار، ۸۰
- ، معادله، حالت، ۴۸
- (ش)
- شار مولکولی، ۳۱۶
- شکل استاندارد یک مشتق، ۱۸۵
- شیپوره، ۱۰۹
- (ص)
- صفرم، قانون، ۷
- صفر مطلق، ۱۵۸، ۲۴۶، ۲۴۸
- (ض)
- ضرایب و بیريال، ۳۶
- ضریب انبساط جامدات، ۲۱۸
- جیوه، ۵۶
- حجمی، ۵۴
- خطی، ۵۵
- گاز الکترون، ۵۱۸
- گاز کامل، ۵۷
- گاز وان دروالز، ۷۲
- مس، ۵۵
- هلیوم، ۱۸۸
- ضریب چسبندگی، ۳۵۷
- ، جدول، ۳۶۲، ۳۶۵
- ضریب خودپخشی، ۳۶۷
- رسانایی گرمایی، ۳۶۳
- ژول، ۱۲۸، ۲۰۶
- ژول - تامسون، ۱۳۲، ۲۰۶، ۲۵۲
- عملکرد، ۱۴۲
- (ظ)
- ظرف دوئر، ۹
- نقطه، سه گانه، ۱۲
- ظرفیت گرمایی، ۹۷
- ویژه، جامدات، ۳۳۸
- ویژه، جیوه، ۱۰۰
- ویژه، مس، ۱۰۰، ۲۰۵
- ویژه، هلیوم، ۱۸۸
- (ع)
- عبور بار، ۵۰، ۸۳، ۲۷۹، ۳۵۵
- عدد آووگادرو، ۴۶۰
- عدد اشغال، ۳۸۳
- ، محتملترین، ۵۳۲
- میانگین، ۳۸۷
- عطف، نقطه، ۵۹
- عملکرد، ضریب، ۱۴۲
- (غ)
- غیر قابل دسترسی بودن به طور بی دررو، ۲۱۵
- غیر کامل، دیفرانسیلها، ۸۵، ۹۴
- (ف)
- فاکتوریلها، ۵۲۷
- فاجعه، فراینفش، ۴۹۳
- فرایند، ۲۰
- برگشت پذیر، ۲۱، ۱۶۱
- برگشت ناپذیر، ۲۲، ۱۶۵، ۱۶۹

- بی دررو، ۰۱۶۹، ۰۱۶۱، ۰۱۳۳، ۰۱۲۲، ۰۹۴، ۰۸۸، ۰۲۱
- ۲۹۰
- چرخه‌ای، ۹۴، ۸۵، ۰۶۶
- خفانشی، ۱۲۷
- خود به خود، ۲۶۴، ۰۲۳۸
- ناایستوار، ۲۲، ۰۲۱
- هم‌آنتروپی، ۲۱۳، ۰۱۶۱
- هم‌آنتروپی در پارامغناطیس‌ها، ۲۸۸
- هم‌آنتروپی در سیستم‌های چندمتغیری، ۲۱۴
- هم حجم، ۱۲۱، ۰۳۲، ۰۲۱
- همدما، ۲۱۳، ۰۴۵، ۰۲۱
- همفشار، ۱۲۴، ۰۳۲، ۰۴۵، ۰۲۱
- فرکانس برخورد، ۳۵۴
- فشار، ۵
- بحرانی، ۶۰، ۰۴۳
- ، تعبیر جنبشی، ۳۲۲
- تقلیل یافته، ۶۱
- جزیی، ۳۳۰، ۰۷۰
- گاز کامل، ۳۳۰، ۰۲۶۰
- هیدروستاتیکی، ۲۰۴، ۰۵
- فضای ماکسول - بولتزمن، ۴۴۳
- فوتون، ۴۹۱
- فونون، ۴۸۷
- (ق)
- قاعده‌ی فاز گیبس، ۲۶۸
- قانون استفان، ۴۹۵، ۰۲۸۴
- استفان - بولتزمن، ۴۹۵، ۰۲۸۴
- اهم، ۳۵۶
- اول ترمودینامیک، ۸۸
- اول ترمودینامیک، در ترکیب با قانون دوم، ۱۸۴
- اول ترمودینامیک، شکل کلی، ۱۰۴
- اول ترمودینامیک، فرمولبندی تحلیلی، ۹۳
- بویل، ۳۲
- تابش پلانک، ۴۹۳، ۰۲۸۳
- جو، ۴۵۹
- حالت‌های متناظر، ۶۲
- دولون - پتی، ۴۸۹، ۰۳۳۹، ۰۹۹
- دوم ترمودینامیک، ۱۵۲، ۰۲۱۱
- ریلی - جینز، ۴۹۳
- سوم ترمودینامیک، ۲۴۶
- سوم، عدم دسترسی به صفر مطلق، ۲۵۰
- صفرم، ۷
- فشارهای جزیی دالتون، ۳۳۰، ۰۷۰
- کوری، ۴۹
- وین، ۴۹۳
- قضیه‌ی گرمای نرنست، ۲۴۸
- قطر مولکولی، ۳۶۳، ۰۳۴۶
- قطره‌ی مایع، ۲۷۷
- (ک)
- کارا تئودری، ۲۱۱
- کار اتلافی، ۹۵، ۰۸۸
- بستگی به مسیر دارد، ۸۴
- بی دررو، ۳۲۸، ۰۱۳۵، ۰۸۸
- بیشینه، ۲۲۵
- پیکربندی، ۸۸
- ، تعبیر آماری، ۴۰۷
- خارجی، ۷۷
- در انبساط آزاد، ۸۶
- در یک تغییر فاز، ۱۰۲
- در یک فرایند هم‌آنتروپی، ۱۳۵
- در یک فرایند هم حجم، ۷۹
- در یک فرایند همفشار، ۷۹
- دی الکتریک، ۸۲
- کشش سطحی، ۸۴
- محوری، ۱۰۶
- مغناطیسی، ۸۰
- همدمای گاز کامل، ۸۰
- یک باطری الکترولیتی، ۸۲
- کاربردهای مهندسی، ۲۹۲
- کارنو، ۱۳۶

- کالری ، ۹۵
 - جدول بخار بين المللی جدید ، ۹۶
 کالریمتری ، ۹۸
 کسر مولی ، ۲۵۸
 کلاوئ سیوس - کلاپیرن ، معادله ، ۲۴۳
 کیلومول ، ۵
 (گ)
 گاز الکترون ، ۵۰۶
 - دو اتمی ، ۴۶۸۰۳۳۵۰۷۰
 - فوتونی ، ۴۹۱
 - فوتونی ، ۴۸۷
 گاز کامل ، ۳۴۴۰۲۰۱۰۳۱
 - ، آننالپی ، ۱۹۹
 - ، آنتروپی ، ۴۴۱۰۱۹۹
 - ، انبساط پذیری ، ۵۴
 - ، تراکم پذیری ، ۵۷
 - ، تک اتمی ، ۴۳۶۰۳۳۴
 - ، خواص ، ۱۹۹
 - در میدان گرانشی ، ۴۵۵
 - دو اتمی ، ۴۶۸۰۳۳۵
 - ، فرایندهای بی در رو ، ۱۳۳ ، ۲۲۸
 - فشار جزیبی ، ۲۶۰
 - و ثابت بولتزمن ، ۴۲۲۰۳۲۵
 - و چرخه کارنو ، ۱۳۸
 - ، معادله انرژي ، ۱۲۹
 - ، معادله حالت ، ۴۳۹۰۳۲۲۰۳۱
 گاز وان دروالز ، ۳۴
 گذار لامبدا ، ۲۴۲
 گذارهای مرتبه اول ، ۲۴۱
 گرماهای تبدیل ، ۲۴۱۰۱۰۱
 گرمای تبخیر ، ۲۴۲۰۱۰۲
 - تصعید ، ۱۰۲
 - گذار ، ۱۰۲
 - نهبان ، ۲۴۱۰۱۰۱
 - نهبان تبخیر آب ، ۱۶۲
- گشتاور مغناطیسی ، ۵۳۷۰۴۹۶
 - اشباع شده ، ۴۹۹
 گیبس - دوهم ، معادله ، ۳۰۱
 گیبس - هلمهولتز ، معادلات ، ۲۴۷۰۲۳۰
 - ، (معادله) و قانون سوم ، ۲۴۷
 (ل)
 لاگرانژ ، روش ضرایب نامعین ، ۵۲۳
 لامبدا ، نقطه ، ۲۴۲۰۴۸
 (م)
 ماده خالص ، ۱۹۷
 ماشین بخار ، ۲۹۲
 - دوره‌ای ، ۲۹۷
 ماشین کارنو ، ۱۸۰۰۱۷۵۰۱۴۰
 - گرمایی ، ۲۹۲۰۱۳۹
 ماکروسکوپیکی ، حالت ، ۳۸۲
 - ، ویژگی ، ۳۷۶۰۲
 ماکسول ، روابط ، ۲۸۸۰۲۳۴
 مایع ، ۲۰۴
 - اشباع شده ، ۴۱
 - فوق سرد ، ۲۳۶
 - فوق گرم ، ۲۳۶
 متغیر فزونور ، ۴
 - نافزونور ، ۴
 - حالت ، ۴
 متغیرهای تقلیل یافته ، ۱۸۸۰۱۸۷۰۶۱
 - مشخصه ، ۲۳۰
 - مشخصه تابع هلمهولتز ، ۲۳۰
 متوسط حسابی تندي ، ۳۲۰
 مجتمع ، ۳۸۲
 مجمع ، ۳۸۲
 محتملترین حالت ماکروسکوپیکی ، ۵۳۱
 مخرج عامل انتگرال ، ۲۱۱
 مدول یانگ ، ۴۹
 مرز ، ۳
 - بی در رو ، ۹۱۰۸

- گرما بر، ۸
 مسیر آزاد میانگین، ۳۵۱، ۳۴۸
 - الکترونی، ۳۵۳
 - ، جدول، ۳۶۳
 - ، در ویژگیهای انتقال، ۳۶۰
 مشتقات جزئی، ۵۰
 - ، روابط، ۱۲۵، ۶۲
 - مرتبه دوم، ۱۸۶، ۶۴
 معادلات حالت، ۳۰
 - شرطی، ۵۲۳، ۲۶۷
 معادل مکانیکی گرما، ۹۴
 معادله انرژی، ۱۲۰
 - انرژی جریان پایا، ۱۰۸، ۱۰۶
 - انرژی گاز کامل، ۱۲۹
 - انرژی گاز وان دروالز، ۱۴۲
 - برنولی، ۱۰۹
 - بقا، ۳۵۰
 - توزیع جو، ۴۵۹
 - حالت انرژی تابشی، ۲۸۵
 - حالت باطری الکترولیتی، ۵۰
 - حالت دی الکترونیک، ۴۹
 - حالت سیم تحت کشش، ۴۸
 - حالت گاز کامل، ۴۳۹، ۳۲۲، ۳۱۳، ۳۱
 - حالت گازهای دیترسی، ۷۴، ۷۳
 - حالت یک جسم جامد، ۲۰۴، ۵۹
 - حالت یک مایع، ۲۰۴، ۵۹
 - ساکور تنرود، ۴۴۱
 - کار سیم تحت کشش، ۸۰
 - کشش سطحی، ۵۰
 - کلاو سیوس - کلاپیرن، ۲۴۳
 - مشخصه، ۲۳۰
 - مفسر، ۴۱۹
 - هیرن، ۳۴۵
 مقدار ویریه مولی، ۴
 مقطع، ۳۶۲
 مقطع برخورد، ۳۴۸
 - ماکروسکوپیکی، ۳۵۰
 - میکروسکوپیکی، ۳۴۹
 مقیاس بین المللی دمای تجربی، ۱۷
 مگنتون بوهر، ۴۹۶
 منبع گرمایی، ۱۰۱
 منحنی وارونی، ۲۰۷، ۱۳۱
 مولیر، ۲۹۴
 میانگین تندی، ۴۴۶، ۳۲۰
 - گروهی، ۳۸۷
 - مربعی تندی، ۳۲۴
 میدان گرانشی، ۴۵۵
 میکروسکوپیکی، حالت، ۳۸۲
 میکروسکوپیکی، ویژگی، ۳۶۷، ۲
 میل فرار، ۲۶۸
 میلر و کوش، آزمایش، ۴۵۴
 مهتراز، ۴۳۷
 (ن)
 نایستوار، ۲۲
 نامساوی کلاو سیوس، ۱۷۹
 ناورد، سیستم، ۲۷۰
 نرنست، ۲۴۷
 نسبت گرماهای ویژه، ۱۳۳
 نظریه اینشتین در باره ظرفیت گرمایی ویژه، ۴۸۰
 - پارامغناطیس، ۵۳۷، ۴۹۶
 - جنبشی، ۳۱۱
 - جنبشی گاز کامل، ۳۱۳
 - دبای در باره ظرفیت گرمایی ویژه، ۴۸۲
 - درود، ۳۵۵
 - ظرفیتهای گرمایی ویژه، ۴۸۲، ۴۸۰، ۴۶۸
 - کلاسیک ظرفیت گرمایی ویژه گازها، ۳۳۳
 - کوانتومی، ۳۷۶
 - کوانتومی گاز الکترون، ۵۰۶
 - کوانتومی نوسانگر خطی، ۴۶۲
 نقاط ثابت، ۱۸

- جدول ، ۱۹
 نقطه بحرانی ، ۴۳
 - بخار ، ۱۳
 - جوش ، ۴۵
 - سه گانه ، ۱۱
 - سه گانه آب ، ۱۱ ، ۲۴۵ ، ۲۷۰
 - سه گانه ، جدول ، ۴۱
 - سه گانه ، ظرف ، ۱۲
 - سه گانه و آنتالپی ، ۱۰۴
 - عطف ، ۵۹
 - لامبدا ، ۴۸ ، ۲۴۲
 - وارونی ، ۱۳۱
 - یخ ، ۱۴ ، ۲۴۵
 نمودار فاز آب ، ۴۲
 - فاز سیستم کادمیوم - بیسموت ، ۳۰۳
 - فاز ماده‌ای که در اثر انجماد منبسط می‌شود ، ۳۹
 - فاز ماده‌ای که در اثر انجماد منقبض می‌شود ، ۳۸
 - فاز هلیوم ، ۴۷
 - فاز یخ ، ۴۲
 - مولیر ، ۲۹۴
 نمودارهای دما-آنتروپی چرخه کارنو ، ۱۶۴
 نوسانگرها ، ۴۶۲ ، ۴۸۰
 نیروهای بین مولکولی ، ۳۴۴ ، ۳۴۷
 (و)
 وارونی جمعیت ، ۵۰۶
 - دما ، ۲۰۷
 - منحنی ، ۱۳۱ ، ۲۰۷
 واکنشهای شیمیایی ، ۲۰ ، ۱۷۱ ، ۲۴۶ ، ۲۷۱
 و امفناطیدگی (آهنربازدایی) بی‌دررو ، ۲۹۰ ، ۵۰۳
 - هم آنتروپی ، ۲۹۰
 وردایی ، ۲۶۹
 وزن مولکولی ، ۴۰۵ ، ۳۶۵
 ویژگی ترمودینامیکی ، ۴۰ ، ۶۶
 - ماکروسکوپیکی ، ۲ ، ۲۷۶
 - میکروسکوپیکی ، ۲ ، ۲۷۶
 وین ، قانون ، ۴۹۳
 (ه)
 هلمهولتز ، تابع ، ۲۳۲ ، ۲۸۸
 - ، تابع تعمیم یافته ، ۴۲۵ ، ۴۵۷ ، ۴۹۸
 هم آنتروپی ، ۱۶۱ ، ۲۱۳
 همپاری انرژی ، ۳۳۰ ، ۴۶۰
 همدم ، ۲۱۴
 هم حجم ، فرایند ، ۲۱ ، ۳۲ ، ۱۳۱
 همفشار ، فرایند ، ۲۱ ، ۳۲ ، ۱۳۴
 هلیوم ، ۳ ، ۲۴۴ ، ۲۵۵ ، ۵۱۸
 هیدروستاتیکی ، فشار ، ۵ ، ۲۰۴
 هیل ولونازما ، داده‌ها ، ۱۸۸
 (ی)
 یانگ ، سدول ، ۴۹
 یخ ، نقطه ، ۱۴ ، ۲۴۵
 - ، نمودار فاز ، ۴۲
 یخچال ، ۱۳۹
 - کارنو ، ۱۴۱



Ferdowsi University of Mashhad

Publication No: 108

Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics

THIRD EDITION

Francis W. Sears

Gerhard L. Salinger

Translated by:

M.H. HADIZADEH YAZDI

G.H. TOOTOONCHI SARRAF

Ferdowsi University Press

1989