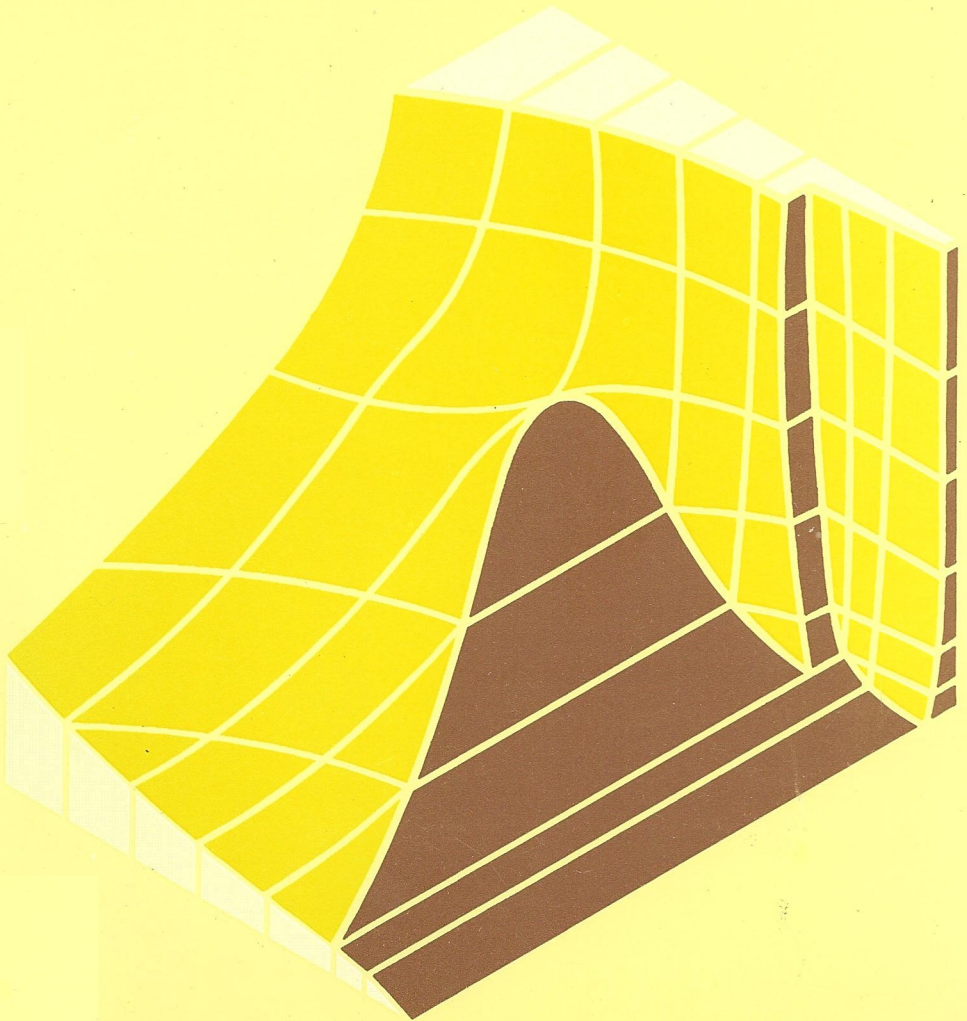




# ترمودینامیک تعادل

ادکینز

ترجمه حسین معصومی همدانی



# ترمودینامیک تعادل

ادکینز

ترجمه حسین معصومی همدانی

# بسم الله الرحمن الرحيم

## فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۳	۱. مقدمه
۳	۱-۱ سرچشمه‌های ترمودینامیک
۴	۲-۱ دیدگاه ماکروسکوپیکی
۵	۳-۱ نقش قوانین
۶	۴-۱ سیستمها، محیطها، و مرزها
۷	۵-۱ متغیرهای ترمودینامیکی
۹	۶-۱ تعادل ترمودینامیکی
۱۱	۷-۱ برگشت‌پذیری ترمودینامیکی
۱۳	۸-۱ درجه‌های آزادی
۱۵	۹-۱ چند قضیه مفید ریاضی
۱۵	۱-۹-۱ قضیه‌های وارون و وارونگی
۱۶	۲-۹-۱ مرتبه دیفرانسیل‌گیری
۱۸	۳-۹-۱ دیفرانسیل‌های کامل
۲۰	۲. قانون صفرم ترمودینامیک
۲۰	۱-۲ قانون صفرم ترمودینامیک
۲۱	۲-۲ دما
۲۳	۳-۲ مقیاسهای دما
۲۴	۴-۲ مقیاس گاز کامل

۲۵	۵-۲ دمای ترمودینامیکی
۲۶	۶-۲ مقیاس سلسیوس
۲۷	۷-۲ برخی دماسنجهای رایج
۳۲	۸-۲ مقیاس دمای عملی بین‌المللی
۳۴	۳. قانون اول ترمودینامیک
۳۴	۱-۳ زمینه قانون اول ترمودینامیک
۳۵	۲-۳ قانون اول ترمودینامیک
۳۶	۳-۳ انرژی داخلی
۳۷	۴-۳ گرما
۴۰	۵-۳ کار در سیستمهای مختلف
۴۰	۱-۵-۳ کار در اثر فشار هیدروستاتیک
۴۳	۲-۵-۳ کار لازم برای خنثی کردن کشش سطحی
۴۵	۳-۵-۳ کار توسط میدان الکتریکی
۴۷	۴-۵-۳ کار توسط میدان مغناطیسی
۴۹	۶-۳ ظرفیتهای گرمایی
۵۳	۷-۳ آنتالپی
۵۴	۸-۳ فرایندهای جریان
۵۶	۱-۸-۳ گرماسنج جریان ثابت
۵۶	۲-۸-۳ تویی متخلخل یا شیر فشارشکن
۵۷	۳-۸-۳ شیوره ایده‌آل
۵۷	۴-۸-۳ توربین
۵۷	۵-۸-۳ جریان به‌صورت خط جریان
۵۹	۴. قانون دوم ترمودینامیک
۵۹	۱-۴ نقش قانون دوم
۶۰	۲-۴ فرایندهای چرخه‌ای و موتورهای گرمایی
۶۲	۳-۴ صورتهای مختلف بیان قانون دوم
۶۴	۴-۴ گرمی و دما
۶۵	۵-۴ قضیه کارنو
۶۸	۶-۴ دمای ترمودینامیکی



۷۰	۷-۴ یکتایی بی‌درروهای برگشت‌پذیر
۷۲	۸-۴ یخچال و تلمبه گرما
۷۴	۹-۴ ماشینهای گرمایی واقعی
۷۵	۱-۹-۴ ماشین بنزینی
۷۸	۵. آنتروپی
۷۸	۱-۵ قضیهٔ کلاؤسیوس
۸۱	۲-۵ آنتروپی
۸۳	۳-۵ آنتروپی در تغییرات برگشت‌ناپذیر
۸۵	۴-۵ بیان قانون اول برحسب آنتروپی
۸۷	۵-۵ آنتروپی و پست‌شدن انرژی
۸۹	۶-۵ آنتروپی و نظم
۹۳	۱-۶-۵ ظرفیتهای گرمایی
۹۴	۲-۶-۵ بی‌هنجاریهای ظرفیت گرمایی
۹۶	۳-۶-۵ گرمای نهان
۹۸	۴-۶-۵ تغییر نظم از طریق تغییر شکل
۹۹	۶. قانون دوم به بیان کاراتئودوری
۹۹	۱-۶ تذکرات مقدماتی
۱۰۰	۲-۶ آنتروپی تجربی
۱۰۵	۳-۶ آنتروپی تجربی و گرما
۱۰۶	۴-۶ دمای ترمودینامیکی و آنتروپی
۱۰۹	۵-۶ تغییرات برگشت‌ناپذیر
۱۱۱	۶-۶ نتایج بعدی
۱۱۴	۷. پتانسیلهای ترمودینامیکی
۱۱۴	۱-۷ توابع پتانسیل
۱۱۸	۲-۷ تبدیل دیفرانسیلی لژاندر
۱۱۹	۳-۷ روابط ماکسول
۱۲۲	۴-۷ شرایط عمومی برای تعادل ترمودینامیکی

- ۱۲۸ ۸. کاربرد ترمودینامیک در سیستمهای ساده
- ۱۲۸ ۱-۸ برخی از خواص گرماهای ویژه
- ۱۳۱ ۱-۱-۸ تبدیل تکدما-بی درروی مدولها
- ۱۳۲ ۲-۸ گاز کامل
- ۱۳۲ ۱-۲-۸ تعریف گاز کامل
- ۱۳۴ ۲-۲-۸ معادله حالت گاز کامل
- ۱۳۵ ۳-۲-۸ معادله بی درروی گاز کامل
- ۱۳۶ ۴-۲-۸ آنتروپی گاز کامل
- ۱۳۷ ۳-۸ رفتار مواد خالص واقعی
- ۱۴۱ ۴-۸ میله یا رشته کشسان
- ۱۴۱ ۱-۴-۸ گرم کردن در طول ثابت
- ۱۴۲ ۲-۴-۸ گرمایی که در افزایش طول تکدما جذب می شود
- ۱۴۳ ۵-۸ پیل الکتریکی برگشت پذیر
- ۱۴۶ ۶-۸ کشش سطحی
- ۱۵۰ ۷-۸ پیزوالکتریسیته
- ۱۵۳ ۸-۸ اثر گرما مغناطیسی
- ۱۵۵ ۱-۸-۸ سرد کردن از طریق مغناطیس زدایی بی دررو
- ۱۶۱ ۲-۸-۸ اندازه گیری دماهای کمتر از ۱K
- ۱۶۳ ۹-۸ تابش گرمایی
- ۱۶۳ ۱-۹-۸ خواص اصلی تابش گرمایی
- ۱۶۷ ۲-۹-۸ تابش تعادلی
- ۱۶۸ ۳-۹-۸ قانون کیرشهوف
- ۱۷۰ ۴-۹-۸ قوانین استفان-بولتزمن
- ۱۷۳ ۵-۹-۸ قوانین وین
- ۱۷۹ ۱۰-۸ افت و خیزها
- ۱۸۴ ۹. کاربرد ترمودینامیک در برخی تغییرهای برگشت ناپذیر
- ۱۸۴ ۱-۹ انبساط زول
- ۱۸۸ ۲-۹ انبساط ژول-کلوین
- ۱۹۲ ۳-۹ مایع کردن گازها
- ۱۹۵ ۴-۹ گرما برق

۱۹۵	۹-۴-۱ آثار گرمابرقی
۱۹۹	۹-۴-۲ برگشت ناپذیری ذاتی اثر گرمابرقی
۲۰۱	۹-۴-۳ اثر گرمابرق به بیان کلون
۲۰۳	۱۰. تغییر فاز
۲۰۳	۱۰-۱ سیستمهایی که بیش از یک فاز دارند
۲۰۴	۱۰-۲ شرط تعادل بین فازها
۲۰۶	۱۰-۳ معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون
۲۰۸	۱۰-۴ انتگرال گیری از معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون
۲۱۰	۱۰-۵ توابع گیبس در گذارهای مرتبه اول
۲۱۲	۱۰-۶ نقاط بحرانی
۲۱۶	۱۰-۷ تغییر فاز از مرتبه بالاتر
۲۱۸	۱۰-۸ چند مثال از تغییر فازهای مرتبه بالا
۲۱۹	۱۰-۸-۱ تغییر فاز در آهن جامد
۲۱۹	۱۰-۸-۲ گذار ابرسیال در هلیوم مایع
۲۲۱	۱۰-۸-۳ تغییر فاز ابررسانا
۲۲۷	۱۰-۹ تغییر گذارهای مرتبه دوم
۲۲۹	۱۰-۱۰ اثر فونتنین در مورد هلیوم مایع
۲۳۳	۱۰-۱۱ اثرات سطحی
۲۳۸	۱۱. سیستمهای چندجزئی
۲۳۸	۱۱-۱ مخلوطهای گازهای ایده آل
۲۴۲	۱۱-۲ افزایش آنروپی هنگام پخش
۲۴۴	۱۱-۳ پتانسیل شیمیایی
۲۴۷	۱۱-۴ شرایط تعادل
۲۵۰	۱۱-۵ محلولهای ایده آل
۲۵۳	۱۱-۵-۱ فشار بخار محلول ایده آل
۲۵۴	۱۱-۵-۲ قابلیت انحلال در محلولهای ایده آل
۲۵۵	۱۱-۵-۳ فشار اسمزی
۲۵۶	۱۱-۶ واکنشهای گاز ایده آل

۲۵۹	۷-۱۱ گاف انحلال پذیری در مخلوطهای دوتایی
۲۶۴	۸-۱۱ تعادل بین مخلوطهای مایع و جامد
۲۶۹	۱۲. قانون سوم ترمودینامیک
۲۶۹	۱-۱۲ قانون سوم
۲۷۰	۲-۱۲ پیامدهای فیزیکی ابتدایی قانون سوم
۲۷۳	۳-۱۲ عدم قابلیت حصول صفر مطلق
۲۷۵	۴-۱۲ تبدیلات چندگونی
۲۷۷	۵-۱۲ شیشه‌ها
۲۷۹	۶-۱۲ ثابت تعادل
۲۸۲	پیوست
۲۸۶	مسائل
۳۰۸	اطلاعات مفید
۳۰۹	مراجع
۳۱۱	فهرست راهنما

## پیشگفتار

هدف این کتاب ارائه درسنامه‌ای مختصر ولی جامع درباره مبانی ترمودینامیک کلاسیک است. منظور اصلی من در نوشتن این کتاب دستیابی به بیانی روشن و شوق‌انگیز بوده است: ارائه مطالب به نحوی که درکشان آسان باشد.

برای نوشتن کتاب درسی درباره ترمودینامیک راه‌های زیادی هست، زیرا این موضوع به شاخه‌های علمی متعددی مربوط می‌شود. مطالب کتاب ترمودینامیک تعادل عمدتاً برای رفع نیاز دانشجویان دوره لیسانس فیزیک تدوین شده، ولی برای استفاده در رشته‌های علم مواد، مهندسی، و شیمی نیز مناسب است. ترمودینامیک در دانشگاه‌های بریتانیا معمولاً در سال اول یا دوم دوره لیسانس تدریس می‌شود، ولی این کتاب دانشجو را به مطالبی در سطح پایانی این دوره و فراتر از آن نیز می‌کشانند. پیش‌نیاز کتاب اطلاع از مقدمات مکانیک، حساب دیفرانسیل و انتگرال، الکترومغناطیس، و آشنایی با فیزیک گرما در سطح دبیرستان است. در دانشگاه‌های خارج از بریتانیا، معمولاً این درس در نیمه دوم دوره لیسانس ارائه می‌شود تا دانشجویان فرصتی برای گذراندن دروس پیش‌نیاز داشته باشند.

در بیشتر کتابهای درسی فیزیک گرما سعی بر آن است که ترمودینامیک کلاسیک و مکانیک آماری در کنار هم ارائه شود. هر چند باید در مرحله‌ای از دوره لیسانس بین این دو موضوع ارتباط برقرار کرد، اما خیلی بهتر است که ترمودینامیک کلاسیک زودتر از مکانیک آماری و مستقل از آن تدریس شود، زیرا قابلیت استفاده از ترمودینامیک تا حد زیادی بستگی به این دارد که بدانیم این موضوع بدون توسل به ماهیت میکروسکوپیکی اجسام چه دستاوردی می‌تواند داشته باشد. از طرف دیگر، مطالعه ترمودینامیک بدون رجوع به ساختار میکروسکوپیکی ماده با آنکه ممکن است تمرین فکری جالبی باشد، موجب ابهام و بدفهمی می‌شود و به لحاظ آموزشی کار بسیار نامعقولی است. بنابراین، در این کتاب هر جا که لازم دانسته‌ام از مفاهیم میکروسکوپیکی برای روشن ساختن موضوع و نشان دادن ارتباط آن با فیزیک جدید استفاده کرده‌ام. با اینهمه به هیچ بحث خاصی از فیزیک آماری یا ترمودینامیک بازگشت ناپذیری نپرداخته‌ام، و مناسبت عنوان کتاب هم همین است. در بعضی برنامه‌های فعلی دوره لیسانس تمایلی به صرف وقت بیشتر برای مکانیک آماری به قیمت کم توجهی به ترمودینامیک کلاسیک مشاهده می‌شود؛ علتش ظاهراً این است که مکانیک

آمارى به خاطر ارتباطش با مدلهاى میکروسکوپیكى موضوع "بنیادی" تری به نظر می‌رسد. این امر از لحاظ آموزشی تأسف بار است، و همچنین دانشجو را هنگامی که بخواهد روشهای آماری را در ورای سطوح مقدماتی به کار بگیرد دچار مشکل می‌کند زیرا در این موارد تکنیکهای ترمودینامیک کلاسیک برای استفاده از نتایج آماری بسیار ضروری‌اند. وقتی موردش پیش بیاید، تکنیکهای ترمودینامیک کلاسیک باید به همان سهولت تکنیکهای ریاضیات مقدماتی در دسترس باشند.

هنگام نوشتن هر کتابی درباره ترمودینامیک کلاسیک، این مسئله پیش می‌آید که قانون دوم ترمودینامیک را چگونه باید ارائه کرد. طرفداران روش سنتی، که مبتنی بر بیان کلاسیک کلاؤسیوس یا کلوین است، می‌گویند که این دو بیان تعمیمهای بسیار ساده‌ای از تجربه روزمره‌اند که مبنای تجربی قانون دوم را به وضوح نشان می‌دهند، و بنابراین پذیرش آن را آسان می‌کنند. ولی باید توجه کرد که نقش اصلی قانون دوم معرفی آنتروپی است، و رسیدن به آنتروپی از طریق بیان کلاؤسیوس و کلوین مستلزم ارائه زنجیره بلندی از مباحثی مانند ماشینهای گرمایی، فرایندهای چرخه‌ای، و غیره است. فراهم کردن درکی از چگونگی عمل ماشینهای گرمایی در یک مرحله مقدماتی ممکن است مزیتی باشد ولی راه رسیدن به آنتروپی را دشوار می‌کند.

در طرف دیگر طیف رهیافتهایی هست که در آنها وجود و خواص آنتروپی به صورت مجموعه‌ای از اصول موضوع بیان می‌شود. چنین روشهایی مزیتشان این است که آنتروپی را به طور مستقیم معرفی می‌کنند، ولی من آنها را نمی‌پسندم چون از مبانی تجربی بسیار دورند.

در میانه راه بین این دو مرز بیان کاراتودوری را داریم که مستقیماً بر واقعیات فیزیکی مبتنی است و سریعاً به آنتروپی منجر می‌شود. در این بیان استدلالها الزاماً انتزاعی‌تر از استدلالهای بیان کلاسیکی‌اند، ولی تجربیات من نشان داده است که بیان کاراتودوری اگر از طریق مفهوم آنتروپی تجربی بوکدال بررسی شود کاملاً برای اکثر دانشجویان قابل درک است.

در این کتاب ابتدا روش سنتی را دنبال می‌کنیم و سپس در فصل ۶ با استفاده از بیان کاراتودوری قانون دوم را به دست می‌آوریم. فصل ۶ را می‌توان بی‌آنکه اختلالی در روند کلی کتاب پیش بیاید حذف کرد ولی امیدوارم چنین کاری صورت نگیرد. زیرا بازسازی ساختار قانون دوم بر مبنای بیان کاراتودوری، پس از ارائه نخستین آن به روش سنتی، کمک بزرگی به درک صحیح آنتروپی است.

در پایان کتاب تعدادی مسئله گرد آورده‌ام که امیدوارم هم آموزنده باشند و هم مشوق. بسیاری از این مسائل از مسائل امتحانی دانشگاه کیمبریج اقتباس شده‌اند. در سراسر کتاب سیستم یکاهای بین‌المللی (SI) را به کار برده‌ام و در انتخاب نمادها و علامتها از توصیه‌های کمیته نمادهای انجمن سلطنتی و نیز از استانداردهای فعلی بریتانیا پیروی کرده‌ام. جزئیات فنی دماسنجها و دماسنجی مطابق آخرین تصمیمات کمیته بین‌المللی اوزان و مقیاسها ارائه شده است.

سی جی ادکینز

کیمبریج ۱۹۸۳

## مقدمه

### ۱-۱ سرچشمه‌های ترمودینامیک

در نتیجه گسترش مکانیکی شدن کارها در قرن نوزدهم، ماشین‌هایی چون ماشین بخار به وجود آمد که برای تبدیل انرژی گرمایی به توان مکانیکی به کار می‌رفت و از بررسی این ماشین‌های گرمایی، ترمودینامیک پدید آمد. ترمودینامیک از همان آغاز، به سرعت توسعه یافت و تا پایان قرن نوزدهم، پایه‌های آن کاملاً مستحکم شد، و گرچه در ابتدا کاربرد آن منحصر به مهندسی موتورهای گرمایی بود، بزودی معلوم شد که قوانین آن از چنان عمومیتی برخوردارند که می‌توانند در بسیاری از رشته‌های دیگر علمی نیز مفید و مؤثر باشند. به طور کلی، قوانین ترمودینامیک را می‌توان در هر فرایندی که دما یا گرما نقش مهمی در آن داشته باشد، به کار برد. دامنه پدیده‌های فیزیکی‌ای که می‌توان به کمک ترمودینامیک به فهم آنها توفیق یافت بسیار وسیع است، و پدیده‌های متنوعی چون تابش گرمایی و خواص نمک‌های پارامغناطیسی را در دماهای کم دربرمی‌گیرد. نظریه اساسی واکنش‌های شیمیایی و بخش بزرگی از مهندسی شیمی بر ترمودینامیک مبتنی است. کاربرد ترمودینامیک منحصر به ماشین‌های بخار نیست، بلکه در کارهایی چون سردسازی مواد و پرتاب موشک نیز به کار می‌آید.

چون حوزه کاربرد ترمودینامیک چنین گسترده است، بنابراین برای پی‌ریزی و تدوین این علم، می‌توان چارچوب‌های مختلفی به کار برد. مثالی که ما در این کتاب انتخاب می‌کنیم در درجه اول برای فیزیکدانها جالب‌اند، با این حال نوع کاربردهایی که شخص در نظر دارد در ساختار اساسی

این علم تأثیر چندانی ندارد، زیرا نظریه بنیادی ترمودینامیک را می‌توان به روشی دقیق و جامع، تقریباً با همان دقت استدلالهای ریاضی، بنا نهاد. این امر ترمودینامیک را در نظر بعضی، بسیار انتزاعی و پیچیده می‌سازد، ولی ما سعی می‌کنیم نظریه ترمودینامیک را در چارچوب کاربردهای آن در سیستمهای فیزیکی واقعی پی‌ریزی کنیم و به این وسیله از به وجود آمدن چنین نظری در خواننده، جلوگیری کنیم.

## ۱-۲ دیدگاه ماکروسکوپیکی

ترمودینامیک می‌کوشد تا خواصی از اجسام را که مستقیماً مشاهده‌پذیرند — مثل حجم یک گاز، انبساط یک سیم، قطبش یک دی‌الکتریک — توصیف کند و به هم مربوط سازد. این خواص، همگی کمیت‌های ماکروسکوپیکی‌اند، یعنی برای توده‌ای از یک ماده تعریف می‌شوند. اگر بخواهیم فشاری را که گازی بر دیواره‌های ظرف خود وارد می‌کند حساب کنیم، از لحاظ اصولی می‌توانیم از دیدگاه میکروسکوپیکی به این مسئله نگاه کنیم. یعنی معادلات حرکت تک تک مولکولها را بنویسیم، حرکت آنها را از لحاظ آماری بررسی کنیم و سرانجام به عبارتی برسیم که کمیت ماکروسکوپیکی فشار را، برحسب تغییر تکانه مولکولهای گاز در برخورد با دیواره‌های ظرف بیان کند. اما در بسیاری از موارد، تحلیل میکروسکوپیکی مسئله ضرورت ندارد. ما به کمک قوانین ترمودینامیک می‌توانیم کمیت‌های ماکروسکوپیکی را، بی آنکه اصلاً به مسائل میکروسکوپیکی بپردازیم، به هم مربوط کنیم، و عمومیت و شمول ترمودینامیک از همین امر ناشی می‌شود. ترمودینامیک، خود را به هیچ تعبیر میکروسکوپیکی خاصی مقید نمی‌کند، بنابراین نه در کاربرد آن محدودیتی هست و نه به صورت‌های مختلف نظریه میکروسکوپیکی بستگی دارد.

از سوی دیگر، می‌توانیم صورت‌های خاصی از رفتار ماکروسکوپیکی را به چند صورت کلی تغییر میکروسکوپیکی مربوط سازیم: مثلاً وجود بی‌هنجاری در گرمای ویژه یک بلور ممکن است نتیجه تغییر در نظم هندسی اتم‌های آن باشد. اما چون در ساختار ترمودینامیک، هیچ فرض میکروسکوپیکی ملحوظ نبوده است، بنابراین هیچ‌گاه نمی‌توانیم وجود یک فرایند میکروسکوپیکی را تنها از راه استدلال ترمودینامیکی تشخیص دهیم.

شاید دلیل اینکه فیزیکدانان در پاره‌ای موارد نمی‌توانند از ترمودینامیک استفاده کنند همین باشد که ترمودینامیک با مفاهیم بنیادی میکروسکوپیکی سروکار ندارد، اما چشمپوشی از این ترمودینامیک به نفع فیزیکدان است. ارزش ترمودینامیک درست در همین است که خود را از نظریه‌های میکروسکوپیکی دور نگاه می‌دارد. اغلب پاسخ مسائلی از راه ترمودینامیک به دست می‌آید که فهمیدن فرایندهای بنیادی مؤثر در آنها از راههای دیگر، بسیار دشوار یا ناممکن است. همچنین استفاده از ترمودینامیک از خطا جلوگیری می‌کند، زیرا هر نتیجه‌ای که با قوانین آن نخواند، حتماً غلط است. اما شاید مهمترین نکته این باشد که آموزش فیزیک تنها آموختن نظریه‌های بنیادی نیست، بلکه فیزیکدان باید بتواند طرز رفتار سیستمهای فیزیکی را به صورت حسی دریابد،



و در این کار ترمودینامیک می‌تواند سهم مهمی داشته باشد. زیرا به کمک ترمودینامیک می‌توان به چارچوبی کلی از مفاهیم دست یافت که با استفاده از آنها طرز رفتار سیستمهای خاص آسانتر و سریعتر فهمیده می‌شود.

## ۳-۱ نقش قوانین

در ترمودینامیک، اساساً برای اینکه رابطه میان کمیت‌های مستقیماً مشاهده‌پذیر را به دست آوریم، قواعدی را فرمولبندی می‌کنیم که این کمیتها در شرایط معینی ناگزیر به تبعیت از آنها هستند. این قواعد گاهی در مورد ماده‌ای که دستخوش فرایند خاصی می‌شود صادق‌اند و گاه قواعد تبدیل هستند، بدین معنی که می‌توان به کمک آنها کمیت‌هایی را که به آسانی قابل اندازه‌گیری نیستند به کمیت‌هایی که به آسانی اندازه‌گیری می‌شوند، مربوط ساخت. مثلاً، چنانکه بعداً خواهیم دید، نسبت ضریب تراکم‌پذیری تک‌دما به بی‌دررو، برابر است با نسبت ظرفیتهای گرمایی اصلی:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

این رابطه نتیجه منطقی قوانین ترمودینامیک است و در صورت صحت، این قوانین همواره برقرار خواهد بود. اگر از آزمایشی نتیجه‌ای خلاف این به دست آید، حتماً در آن آزمایش اشتباهی بوده است، زیرا در غیر این صورت کل ساختار ترمودینامیک فرو خواهد ریخت.

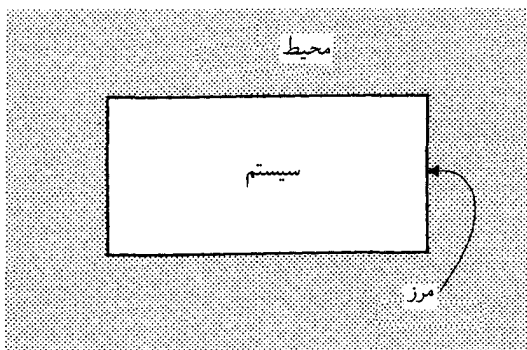
برای اینکه این نتایج را از راهی هر چه ساده‌تر به دست آوریم، لازم می‌آید که مفاهیم و تابعهای جدیدی از قبیل دما، انرژی داخلی، و آنتروپی را تعریف کنیم. مثلاً برای اینکه حالت مقداری گاز با جرم معین را دقیقاً مشخص کنیم، معمولاً فقط لازم است که فشار و حجم آن را معین سازیم. این کمیتها، مستقیماً مشاهده‌پذیرند. اما اگر بخواهیم نحوه تغییرات فشار و حجم این گاز را هنگامی که در داخل لوله‌ای با سطح مقطع متغیر جریان می‌یابد بررسی کنیم، بهتر است کمیت جدیدی به نام آنتالپی را، که در این فرایند پایسته می‌ماند، معرفی کنیم. این کمیت‌های جدید و انتزاعی‌تر به ما امکان می‌دهند که فرایندها و شرایط را به طریقی ساده مشخص کنیم. برخی از این کمیتها ممکن است در فرایندهای خاصی ثابت بمانند و در شرایط معینی مقادیر فرینال اختیار کنند. البته وقتی این کمیت‌های جدید را تعریف کردیم، باید انتظار داشته باشیم که با یکدیگر و با کمیت‌هایی که مستقیماً مشاهده‌پذیرند، به طریقی که نتیجه منطقی تعریف آنها باشد، ارتباط داشته باشند.

در میان این مفاهیم جدید، سه مفهوم نقش اساسی دارند و هر یک نیز از یکی از قوانین ترمودینامیک به دست می‌آید. با استفاده از قانون صفرم می‌توانیم مفهوم دما را دقیقاً تعریف کنیم و تعریف انرژی داخلی و آنتروپی نیز به ترتیب از قانون اول و دوم حاصل می‌شود.

## ۴-۱ سیستمها، محیطها، و مرزها

یک سیستم ترمودینامیکی آن بخش از جهان است که برای بررسی آن را انتخاب می‌کنیم. سیستم می‌تواند ساده یا پیچیده، همگن یا متشکل از چند بخش باشد. گاز موجود در یک استوانه تشکیل یک سیستم ساده را می‌دهد. ولی مخلوط فنول و آب سیستمی پیچیده‌تر است که شامل دو ماده یا دو جزء مختلف است و به‌ازای غلظتها و دماهای معینی به‌دو فاز تفکیک می‌شود. فاز به‌صورت یک سیستم یا بخشی از سیستم تعریف می‌شود که همگن است و مرزهای مشخصی دارد. هر فاز ممکن است تنها به‌صورت یک ماده خالص شیمیایی باشد و یا مانند مورد مخلوط فنول و آب حاوی بیش از یک جزء باشد. وقتی مخلوط فنول-آب به‌دو فاز تفکیک می‌شود، هر دو جزء در هر دو فاز وجود دارند ولی با غلظتهای متفاوت.

همه چیزهایی که خارج از سیستم باشند، محیط خوانده می‌شوند و هر سیستم را مرز آن از محیط جدا می‌کند (شکل ۱-۱). در بسیاری از موارد، مثلاً در مورد قطره‌ای از یک مایع، مرز سیستم همان سطح خارجی آن است، اما معمولاً بهتر است سیستم را با دیواره‌هایی محصور کنیم که گاه باعث و گاه مانع برهم‌کنش سیستم با محیط اطراف می‌شوند. اگر صورتهای ممکن برهم‌کنشهای بین سیستم و محیط را در نظر بگیریم، درمی‌یابیم که این برهم‌کنشها به‌دو نوع تقسیم می‌شوند؛ یعنی برهم‌کنش با سیستم یا از راه انجام دادن کار بر روی آن و یا از راه مبادله گرما صورت می‌پذیرد. متراکم‌سازی و خاصیت مغناطیسی بخشیدن به سیستم، نمونه‌هایی از فرایندهای کار مانند روی سیستم هستند، اما گرم کردن با شعله چراغ بنزن، نمونه یک فرایند گرمایی است. دیواره صلب باعث می‌شود که سیستم نتواند حجم یا شکل خود را تغییر دهد و در نتیجه هیچ‌گونه کاری با ماهیت مکانیکی روی آن انجام‌پذیر نباشد. دیواره‌هایی که از برهم‌کنش گرمایی جلوگیری می‌کنند، دیواره‌های بی‌دررو (یا گاهی آدیاترمال) نامیده می‌شوند و سیستمی که با دیواره‌های بی‌دررو محصور



شکل ۱-۱ یک سیستم ترمودینامیکی.

شده باشد، سیستمی است که از لحاظ گرمایی منزوی خوانده می‌شود. چنین سیستمی نمی‌تواند با محیط خود گرما مبادله کند، اما انجام کار روی آن امکانپذیر است و هرگونه تغییری که بیاید از نوع تغییرات بی‌دررو خواهد بود. ظرف دیوتر را با تقریب کافی می‌توان یک دیواره بی‌دررو محسوب کرد. دیواره‌ای که از هر نوع برهم‌کنش بین سیستم و محیط جلوگیری کند دیواره منزوی‌ساز خوانده می‌شود و چنین سیستمی را سیستم (کاملاً) منزوی می‌خوانند. دیواره‌هایی که بی‌دررو نیستند (بلکه سیستم می‌تواند از طریق آنها با محیط مبادله گرما کند) دیواره‌های گرمابر خوانده می‌شوند و اگر دو سیستم با دیواره‌های گرمابر از هم جدا شوند، می‌گوییم آن دو با هم تماس گرمایی دارند. در بررسی سیستمهای شیمیایی که اجزای مختلف دارند، گاهی مناسب است که بخشی از دیواره طوری باشد که یکی یا تعدادی از اجزاء بتوانند از آن عبور کنند ولی اجزای دیگر در داخل سیستم باقی بمانند. چنین دیواره‌ای را دیواره نیم‌تراوا می‌گویند. کوارتز داغ برای هلیوم، تراوا و برای دیگر گازها ناتراواست.

در پی‌ریزی نظریه بنیادی ترمودینامیک، سیستمی که بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارت از مقداری گاز است که در داخل استوانه‌ای (سیلندری) صیقلی قرار دارد و این استوانه به یک پیستون بی‌اصطکاک که گاز از آن نشت نمی‌کند، مجهز است. این مدل بسیار مفید است، زیرا تجسم تغییراتی که در آن رخ می‌دهند و نحوه تغییر پارامترهای ترمودینامیکی در آن بسیار آسان است.

## ۵-۱. متغیرهای ترمودینامیکی

متغیرهای ترمودینامیکی عبارت‌اند از متغیرهایی که مستقیماً مشاهده‌پذیرند و نیز کمیات "جدید"ی که در بخش ۱-۳ از آنها سخن گفتیم. متغیرهای ترمودینامیکی را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: دسته اول از متغیرهایی تشکیل شده است که اساساً خصلت موضعی دارند، و کمیت‌هایی چون فشار میدان الکتریکی، نیرو، و چگالی را دربر می‌گیرد.<sup>۱</sup> این کمیتها، به متغیرهای نافزایشی معروف‌اند.

۱. اگر موضعی بودن را به این معنی بگیریم که می‌توان این متغیرها را در هر نقطه تعریف کرد، در این صورت باید گفت که این متغیرها دقیقاً موضعی نیستند؛ مثلاً فشار موضعی را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد

$$p = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{F}{a}$$

که در آن  $F$  نیرویی است که به‌طور عمودی بر سطح کوچک  $a$  وارد می‌شود. اما اگر  $a \lesssim l^2$  باشد، که در آن  $l$  مسافت آزاد میانگین مولکولهای گاز است، ماهیت ناپیوسته برخوردی مولکولی آشکار و مقدار این کمیت به شدت دستخوش نوسان می‌شود. هرچه  $a$  کوچکتر شود، برای اینکه بین فشاری که به این صورت تعریف می‌شود و فشار در مفهوم ماکروسکوپیکی آن شباهتی بیابیم، باید از این مقدار در فواصل زمانی هرچه طولانی‌تر میانگین بگیریم. در مورد سایر متغیرهای نافزایشی نیز محدودیت مشابهی وجود دارد. در مورد میدان الکتریکی، این محدودیت از اصل عدم قطعیت ناشی می‌شود، زیرا میدان الکتریکی موضعی را به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$E = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\vec{p}}{e}$$

جدول ۱-۱ چند جفت همیوخ از متغیرهای ترمودینامیکی

سیستم	متغیر نوافزایشی	متغیر افزایشی
سیال	فشار، $p$	حجم، $V$
رشته	نیروی کششی، $f$	طول، $L$
فیلم	کشش سطحی، $\gamma$	سطح، $A$
سیستم الکتریکی	اختلاف پتانسیل، $\mathcal{E}$	بار، $Z$
دی الکتریک	میدان الکتریکی، $E$	گشتاور دوقطبی الکتریکی، $p$
ماده مغناطیسی	چگالی شار، $B$	گشتاور دوقطبی مغناطیسی، $m$
همه سیستمها	دما، $T$	آنترپی، $S$
سیستم تعمیم یافته	نیرو، $X$	تغییر مکان، $x$

۱. در اینجا به رغم احتمال ابهام در مواردی که شامل فشار نیز می شوند، از نماد قراردادی  $p$  استفاده می کنیم. در عمل، مفهوم نماد با توجه به بعد کمیتی که با آن مرتبط اند آشکار می شود.

کمیت های دسته دوم، به کل سیستم مربوط می شوند که از جمله آنها جرم، حجم، انرژی داخلی، و طول را می توان نام برد. این کمیت ها، در صورت ثابت بودن متغیرهای نوافزایشی، معمولاً با جرم سیستم متناسب اند و به این دلیل به متغیرهای افزایشی معروف اند.

در اغلب موارد، بهتر است که کمیت های افزایشی را برحسب مقدار آنها در واحد جرم سیستم، بیان کنیم که در این صورت آنها را متغیر ویژه می نامند. عموماً هر یک از متغیرهای افزایشی را با یک حرف بزرگ لاتینی نشان می دهند و مقدار ویژه ای را که از آن مشتق می شود، با نوع کوچک همان حرف مثلاً حجم واحد جرم، حجم ویژه خوانده می شود و نماد آن  $v$  است.

روش متداول دیگر این است که هرگاه مقدار ماده مورد نظریک مول باشد کمیت افزایشی را با شاخص پایین  $m$  مشخص می کنیم. مثلاً  $C_p$  ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (با یکای  $\text{JK}^{-1}$ ) و  $C_{mp}$  ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت است (با یکای  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ). در صورتی که ابهامی به وجود نیاید شاخص پایین مولی اغلب حذف می شود.

بیشتر متغیرهایی که مستقیماً مشاهده پذیرند دوبه دو تشکیل متغیرهای همیوخ را می دهند به طوری که حاصلضرب هر جفت دارای بعد انرژی است. در این موارد، عنصر نوافزایشی هر جفت مشابه نیرو است و عنصر افزایشی آن مشابه تغییر مکان. برخی از این جفت ها، در جدول ۱-۱ آورده شده اند و نوع سیستمی که این متغیرها به ویژه در آن به کار می روند نیز ذکر شده است.

که در آن  $\bar{p}$  تغییر تکانه ذره ای با بار  $e$  است که در حجم  $V$  محبوس است. هرچه  $V$  را کوچکتر کنیم تا  $E$  را نزدیکتر به یک نقطه تعریف کنیم، طبق محدودیت  $\Delta p V^{1/2} \sim \hbar$  عدم قطعیت بیشتری در تکانه ذره وارد می شود و در نتیجه اندازه گیری  $\bar{p}$  ناممکن می شود. خوشبختانه این محدودیتها به کار ما مربوط نمی شوند، زیرا با در پیش گرفتن شیوه مواجهه ماکروسکوپیکی در ترمودینامیک، هیچگاه نمی توانیم از این شیوه در توصیف سیستمها در مقیاس اتمی یا کوانتومی استفاده کنیم. دلیل این امر دقیقاً این است که کمیت های ماکروسکوپیکی در این مقیاسها بی معنی می شوند.

هر کمیتی که به ازای هر حالت سیستم فقط مقدار یگانه‌ای را اختیار می‌کند، تابع حالت نامیده می‌شود. روشن است متغیرهایی که مستقیماً مشاهده‌پذیرند، تابعهای حالت‌اند. از لحاظ اصولی، باید بتوانیم هر تابع حالت را برحسب هر مجموعه‌ای از متغیرهایی که برای تعیین حالت سیستم کفایت کند، بیان کنیم.

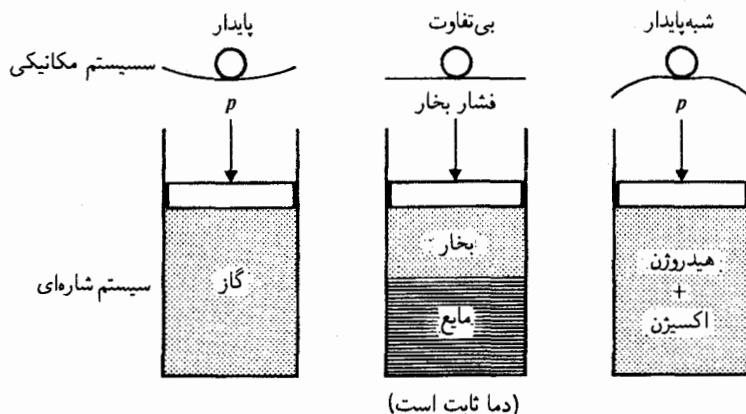
## ۱-۶ تعادل ترمودینامیکی

اگر محیط سیستمی دستخوش تغییر شود، معمولاً در سیستم نیز تغییری مشاهده می‌شود. مثلاً اگر مخزن جیوه یک دماسنج را در ظرفی پر از آب ولرم قرار دهیم، جیوه منبسط می‌شود و در لوله موین بالا می‌رود. اما بعد از مدتی دیده می‌شود که سیستم به حالتی می‌رسد که دیگر تغییری در آن صورت نمی‌گیرد، در این حالت می‌گوییم که سیستم به تعادل ترمودینامیکی رسیده است. عموماً، رفتن به طرف تعادل ترمودینامیکی هر دو نوع برهم‌کنشهای گرمایی و کار مانند را به همراه دارد.

همچنین، اگر دو سیستم را در تماس گرمایی با یکدیگر قرار دهیم، عموماً دیده می‌شود که در هر دو سیستم تغییری رخ می‌دهد. وقتی که دیگر تغییری حادث نشود (یعنی هر یک از دو سیستم به حالت تعادل ترمودینامیکی برسد)، می‌گوییم که دو سیستم با هم در تعادل گرمایی هستند. در این حالت، از برهم‌کنش کار مانند جلوگیری کرده‌ایم و تنها گذاشتیم برهم‌کنشهای گرمایی صورت بگیرد. می‌توانیم این وضعیت را بدین صورت توصیف کنیم که گرما از یک سیستم به سیستم دیگر آنقدر جریان می‌یابد که سرانجام هر دو سیستم به یک دما می‌رسند.

در ترمودینامیک، مانند مکانیک، چند نوع تعادل وجود دارد و پایداری یک تعادل نیز به همان شیوه معمول در مکانیک تعریف می‌شود. مثلاً اگر سیستمی بعد از یک تغییر حالت کوچک به حالت اولیه خود بازگردد، می‌گوییم آن سیستم در حالت تعادل پایدار است. اگر سیستمی برای تغییر حالت‌های کوچک پایدار باشد و برای تغییر حالت‌های بزرگ ناپایدار، می‌گوییم آن سیستم در حالت تعادل شبه پایدار است. در برخی از سیستمها، تعادل بی‌تفاوت مشاهده می‌شود. این‌گونه سیستمها چنانچه بعد از تغییر حالت رها شوند، در همان حالت نهایی باقی می‌مانند و به حالت اولیه بازمی‌گردند. اگر سیستمی برای تغییر حالت‌های بینهایت کوچک ناپایدار باشد، می‌گوییم آن سیستم در حالت تعادل ناپایدار است.

باید یادآوری کرد که تعادل ناپایدار واقعی — به معنی دقیق کلمه — نه در مکانیک مشاهده می‌شود و نه در ترمودینامیک، و دلیل آن در هر دو مورد یکی است. ما تعادل را برحسب متغیرهای ماکروسکوپیکی تعریف می‌کنیم. این متغیرها، مقادیر میانگین کمیت‌هایی هستند که، در سطح میکروسکوپیکی، دائماً در حال افت و خیزاند. فشاری که یک گاز به دیواره ظرف خود وارد می‌آورد، میانگین ماکروسکوپیکی ضربه‌هایی است که مولکولها در برخورد‌های ناپیوسته خود به



شکل ۲-۱. انواع مختلف تعادل. تعادل پایدار: هرگاه گلوله‌ای را که در پایین یک سطح مقعر است مقداری جا به جا کنیم و گازی را که در دمای ثابت درون یک سیلندر قرار دارد تغییر حالت دهیم و سپس آنها را رها کنیم، نهایتاً هر دو به حالت اولیه خود برمی‌گردند. تعادل بی تفاوت: هرگاه گلوله‌ای را که روی یک سطح افقی قرار دارد به نقطه دیگری از سطح انتقال دهیم و سپس رها کنیم، در آن نقطه باقی خواهد ماند. همچنین، سیستمی که از یک مایع و بخار آن در فشار ثابت تشکیل شده است، دارای تعادل بی تفاوت خواهد بود، زیرا فشار بخار فقط به دما بستگی دارد و بنابراین تا وقتی که هر دو فاز موجود باشند، تغییر حجم تنها موجب چگالش یا تبخیر می‌شود، بی آنکه فشار تغییر کند، در نتیجه سیستم با محیط خود در حالت تعادل باقی می‌ماند. تعادل شبه پایدار: گلوله‌ای که در یک گودال تعبیه شده در یک سطح محدب قرار دارد، تنها در ازای تغییر حالتهای کوچک پایدار است. مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن نیز که در یک ظرف از لحاظ گرمایی منزوی قرار دارد، فقط به ازای تغییر حالتهای کوچک پایدار است، اما تراکم بیش از حد مخلوط ممکن است دما را آنقدر بالا ببرد که مخلوط منفجر شود.

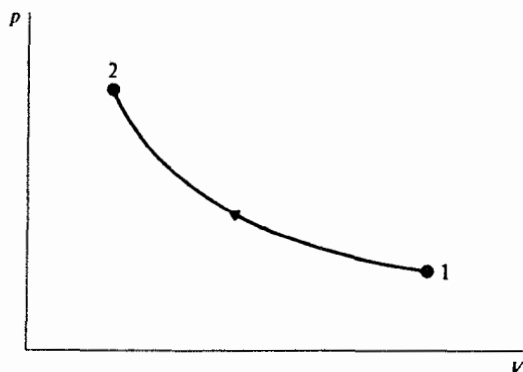
دیواره وارد می‌کنند. اتمهای جسم جامد دائماً در حرکت گرمایی هستند. گرچه در سیستمهای بزرگ ممکن است اهمیت این نوسانها نسبتاً کم باشد، اما طبق تعریف، هر تغییری، هر قدر هم کوچک، کافی است که تعادل ناپایدار سیستم را برهم بزند. بنابراین تعادل ناپایدار واقعی وجود ندارد، گرچه در برخی از سیستمها، اندازه تغییر حالتی که سیستم به ازای آن در حالت شبه پایدار می‌ماند ممکن است آنقدر کوچک باشد که با اغماض بتوان سیستم را ناپایدار دانست. چون تعادل برحسب کمیت‌های ماکروسکوپیکی تعریف می‌شود، پس خود یک مفهوم ماکروسکوپیکی است. و بنابراین مفهوم تعادل را تنها در مورد اجسام بزرگ، یعنی سیستمهایی که از ذرات بسیار تشکیل شده باشند، می‌توان به کار برد. حرکات براونی یک ذره کلئوئید نشان می‌دهد که این ذره یقیناً در حال تعادل نیست. از سوی دیگر، چگالی متوسط ذرات کلئوئید در ارتفاعات مختلف یک محلول کلئوئیدی از قوانینی تبعیت می‌کند که می‌توان آنها را از مفهوم تعادل، بدان صورت که ما در ذهن داریم به دست آورد. چند مثال از انواع مختلف تعادل در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.

## ۷-۱ برگشت پذیری ترمودینامیکی

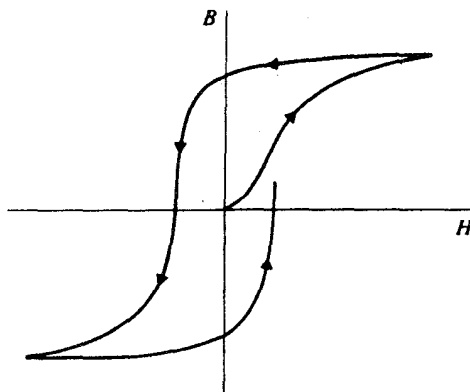
اگر سیستمی دستخوش یک رشته تغییرات شود، می‌گوییم فرایندی ترمودینامیکی رخ داده است. یک فرایند وقتی برگشت پذیر خوانده می‌شود که اگر و فقط اگر بتوانیم با یک تغییر بینهایت کوچک شرایط، جهت آن را معکوس کنیم. اینکه معکوس شدن جهت فرایند تنها با یک تغییر متناهی در شرایط صورت پذیرد، شرط کافی برای برگشت پذیر بودن فرایند نیست. برای برگشت پذیری ترمودینامیکی، باید دو شرط برقرار باشد: فرایند باید شبه ایستا و بدون پسماند باشد.

فرایندهای شبه ایستا. برای اینکه فرایندی شبه ایستا باشد، باید آنقدر آهسته صورت بگیرد که هر یک از حالاتی را که سیستم از آن می‌گذرد بتوانیم یک حالت تعادل محسوب کنیم. به عبارت دقیقتر، فرایند باید بینهایت آهسته انجام بگیرد، زیرا تغییرات سریع، موجب برهم خوردن تعادل بین قسمتهای مختلف سیستم می‌شود. مثلاً فرض کنید بخواهیم مقداری گاز را متراکم کنیم و از حالت  $(p_1, V_1)$  به حالت  $(p_2, V_2)$  ببریم (شکل ۳-۱). اگر تراکم به اندازه کافی آهسته انجام بگیرد، گاز همواره فرصت دارد که خود را با تغییرات محیط وفق دهد و هیچ‌گاه به طور محسوس از حالت تعادل با محیط دور نشود. هر حالتی که سیستم از آن می‌گذرد، یک حالت تعادل است و بدیهی است هر زمان که جهت عوامل مؤثر بر سیستم عکس شود فرایند نیز معکوس می‌شود. اگر در عوض، گاز را به سرعت با یک حرکت ناگهانی پیستون متراکم کنیم، در داخل گاز امواج صوتی یا امواج شوکی پدید می‌آید و پدیدار شدن این امواج باعث می‌شود که در گاز مناطقی با فشارها و دماهای متفاوت، پدید آید. روشن است که چنین تغییری برگشت پذیر نیست. (نمی‌توانیم با بیرون کشیدن پیستون، امواج صوتی را از داخل گاز بیرون بکشیم).

چون در هر حالت تعادل، پارامترهای سیستم مقدار معینی دارند، بنابراین هر فرایند شبه ایستا را می‌توانیم با رسم نمودار تغییرات پارامترهای زمانی که سیستم از حالت اولیه به حالت نهایی می‌رود، نشان دهیم (شکل ۳-۱). چنین نموداری را نمودار معرف می‌گویند. در یک فرایند غیر



شکل ۳-۱ نمودار معرف یک فرایند برگشت پذیر در یک سیال ساده.



شکل ۴-۱ مثالی از پسماند: مغناطیسی شدن آهن.

شبه‌ایستا، پارامترها نه می‌توانند حالتی را که سیستم از آن می‌گذرد تعیین کنند و نه می‌توانند فرایندهایی را که در سیستم رخ می‌دهند، توصیف کنند. بنابراین فرایندهای غیر شبه‌ایستا را نمی‌توانیم با رسم یک خط در نمودار معرف، نشان دهیم.

پسماند. وقتی در سیستمی که دارای پسماند است جهت یک فرایند معکوس شود، سیستم در بازگشت به حالت اولیه از همان مسیری که رفته است برنمی‌گردد بلکه مسیر دیگری را پیش می‌گیرد. یک مثال عمده در این مورد، مغناطیسی شدن آهن است (شکل ۴-۱). اگر سرعت فرایند به حد کافی کم باشد، هر حالتی را که سیستم از آن می‌گذرد، می‌توان یک حالت تعادل دانست. متغیرهای سیستم در هر زمان کاملاً معین‌اند و فرایند را می‌توان با یک نمودار معرف نمایش داد. با این حال، در این مورد نیز روشن است که پارامترهای سیستم حالت آن را به‌طور یگانه تعیین نمی‌کنند، زیرا رابطه بین آنها به‌گذشته سیستم بستگی دارد. اصطکاک یکی از علل شایع پسماند است.<sup>۱</sup>

۱. به عبارت دقیقتر، وجه تمایز بین یک فرایند غیر شبه‌ایستا و یک فرایند پسماندی فقط از نظر مقیاس زمانی است. اگر قطعه‌ای آهن را در یک میدان مغناطیسی قرار دهیم، حالت یگانه‌ای از آهن که متناظر با پایستریز پیکربندی انرژی سیستم است، وجود خواهد داشت. به محض اعمال میدان، در واقع آهن را در حالت شبه‌پایداری قرار می‌دهیم که سیستم ناچار است از آن برای رسیدن به حالت واقعاً پایدار، دستخوش یک رشته تغییرات کوچک در سطح میکروسکوپی شود. اما، سدهای پتانسیلی بین این مراحل تغییر به قدری بزرگ‌اند که حرکت به سمت تعادل تنها با آهنگ فوق‌العاده کندی صورت می‌گیرد، به‌طوری که با توجه به هر مقیاس زمانی عادی می‌توان آن را نادیده انگاشت. در این معنی، چون یک فرایند پسماندی در مقیاس زمانی وسیع مانند یک فرایند غیر شبه‌ایستاست، می‌توانیم انتظار داشته باشیم که طی آن در سیستم ناهمگنیهای نظیر مورد فرایندهای عادی غیر شبه‌ایستا وجود داشته باشد. مطابق آنچه، ما از فرومغناطیس می‌دانیم این حالت در آن صادق است. بی‌نظمیهای موجود در حرکت دیواره‌های حوزه، که می‌توان آنها را زیر میکروسکوپ دیده نشانه وجود ناهمگنیهایی است که مانع بازآرایش مغناطیسی می‌شوند. دقیقاً همین ناهمگنیها هستند که مانع رسیدن به حالت تعادل واقعی در هر دوره زمانی عادی می‌شوند. چون روی هم رفته زمانی که طول می‌کشد تا یک سیستم ترمودینامیکی به تعادل واقعی برسد خارج از محدوده زمان عادی است، بهتر است بین فرایندهای غیر شبه‌ایستا و پسماندی همواره تمایز قائل شویم.



## ۸-۱ درجه‌های آزادی

برای هر سیستم خاصی ما می‌توانیم فهرستی از متغیرهای ترمودینامیکی، که جنبه‌های مختلف خواص آن را توصیف می‌کنند، ارائه دهیم. اگر این متغیرها تابعهای حالت سیستم باشند، مقادیر آنها را حالت سیستم تعیین می‌کند: برای هر حالت خاص متغیرها مجموعه‌ای از مقادیر خاصی را خواهند داشت. ولی بسیاری از متغیرها به‌طریقی با هم مربوط‌اند. مثلاً، چگالی نسبت جرم به حجم است، بنابراین می‌توانیم بپرسیم: تعداد کمینۀ متغیرهایی که باید مقادیر آنها را مشخص کرد تا حالت سیستم به‌طور یگانه تعیین شود چند تاست؟ تعداد متغیرهای مستقل چند تاست؟ و سیستم دارای چند درجهٔ آزادی است؟

بدیهی است که پاسخ به‌این سؤال به ماهیت سیستم و تعداد شرایط یا قیودی بستگی دارد که ما بر سیستم اعمال می‌کنیم. اغلب اوقات، در مورد یک سیستم ساده، می‌توان با آگاهی از خواص آن فوراً گفت که سیستم دارای چند درجهٔ آزادی است. برای مثال، سیمی که فقط تحت کشش است دو درجهٔ آزادی دارد، زیرا می‌دانیم که طول آن فقط به دما و کشش بستگی دارد. در موارد دیگر، تعیین دو فهرست خالی از فایده نیست، یکی فهرست متغیرهای سیستم و دیگری شرایطی که این متغیرها باید در آن صدق کنند. بنابراین تعداد درجه‌های آزادی برابر است با تعداد متغیرها،  $n_v$ ، منهای تعداد شرایط مستقل،  $n_c$ . برای جرم معینی از یک گاز ساده فهرست زیر را می‌توانیم تنظیم کنیم:

متغیرها	شرایط
فشار	$p$
حجم	$V$
دما	$T$
جرم	$M$
چگالی	$\rho$
$n_v = 5$	$n_c = 3$
	$\mathcal{N} = n_v - n_c = 2$

بنابراین، جرم معینی از یک گاز ساده دو درجهٔ آزادی دارد، و این دو درجهٔ آزادی را می‌توانیم با انتخاب دلخواه هر جفت متناسبی از متغیرها بیان کنیم. اگر علاوه بر این متغیرها، متغیرهای بسیار دیگری نیز در فهرست اول وارد کنیم، نتیجه فرق نمی‌کند، زیرا با ورود هر متغیر جدید یک قید به قیود قبلاً فهرست شده اضافه می‌شود که عبارت از معادله‌ای است که متغیر جدید را به‌دیگر متغیرها مربوط می‌کند. مثلاً اگر تراکم‌پذیری گاز را به‌عنوان یک متغیر در فهرست متغیرها وارد کنیم باید معادلهٔ

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

را نیز به فهرست قیود اضافه کنیم. این معادله، تراکم‌پذیری گاز را برحسب فشار و حجم بیان می‌کند. اگر در سیستمی بیش از یک فاز موجود باشد، یا سیستم دارای چند جزء باشد، روشن است که متغیرهای بیشتری وجود خواهند داشت. اما بحث مفصل در مورد این‌گونه سیستمها را به‌وقتی موکول می‌کنیم که نحوه بیان شرایط تعادل ترمودینامیکی چنین سیستمهایی را پیدا کرده باشیم (فصلهای ۷ و ۱۱).

در حالت کلی، معلوم می‌شود که تعداد درجه‌های آزادی سیستمی که ترکیب معینی دارد (جرم کل سیستم نیز یکی از درجات آزادی است)، از رابطه

$$\mathcal{N} = 2 + n_w - n_c$$

به‌دست می‌آید. در این رابطه،  $n_w$  تعداد راههایی است که از طریق آنها می‌توان روی سیستم کار انجام داد و  $n_c$  تعداد شرایطی است که بر سیستم اعمال می‌شود. ثابت بودن جرم و دما نمونه‌های شرایطی هستند که معمولاً اعمال می‌شوند.

غالباً، برخی از مختصات در فرایندهای فیزیکی که با آنها سروکار داریم، نقش چندان مهمی ندارند و می‌توان از آنها چشمپوشی کرد. مثلاً می‌دانیم که اگر سیمی را بکشیم، حجم آن اندکی تغییر می‌کند و در اثر فشار هیدروستاتیک سیالی که دور سیم را فرا گرفته است (مثلاً هوا)، مقداری کار روی آن انجام می‌شود. به عبارت دقیقتر، برای بیان حالت سیم به سه پارامتر نیاز داریم: کشش  $f$ ، طول  $L$ ، و حجم  $V$ . اما اگر فشار هیدروستاتیکی کم باشد، کار انجام شده توسط آن در مقایسه با کار انجام شده توسط نیروی کششی قابل چشمپوشی خواهد بود، و در نتیجه تغییرات حجم هیچ سهم مهمی در تعیین رفتار کشسان ساده سیم نخواهد داشت و بنابراین لازم است که فقط  $L$  و  $f$  را در نظر بگیریم.

بعد از این از توابع مختلفی استفاده خواهیم کرد که به پتانسیلهای ترمودینامیکی معروف‌اند (فصل ۷ به‌بعد). بهتر است این نکته را در همین جا یادآور شویم که رابطه‌هایی که دیفرانسیلهای این توابع را به‌دست می‌دهند دارای چندین جمله مستقل هستند و تعداد این جمله‌ها با تعداد درجه‌های آزادی سیستم برابر است (روشن است که این امر باید در مورد هر رابطه‌ای که دیفرانسیل یک تابع حالت را به‌دست می‌دهد، صادق باشد). اما فعلاً نباید خود را به چنین جزئیاتی مشغول داریم، زیرا ما مفاهیم اساسی ترمودینامیک را تنها با استفاده از سیستمهایی بسیار ساده، پی‌ریزی خواهیم کرد.

## ۹-۱ چند قضیه مفید ریاضی

در ترمودینامیک ضریبهای دفرانسیلی که آهنگ تغییرات یک متغیر ترمودینامیکی را به متغیر دیگر مربوط می‌سازند، اهمیت بسیار دارند. این ضریبها به ضریبهای ترمودینامیکی معروفاند و چون استفاده از آنها بخش مهمی از محاسبات ترمودینامیکی را تشکیل می‌دهد، فهم معنی آنها و آشنایی با پاره‌ای از قضایای ریاضی که استفاده از آنها را آسانتر می‌سازد، حائز اهمیت است.

### ۱-۹-۱ قضیه‌های وارون و وارونگی

فرض کنید سه متغیر با رابطه زیر به هم مربوط‌اند

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

از نظر اصولی می‌توانیم این رابطه را طوری مرتب کنیم که هر متغیر تابعی از دو متغیر مستقل دیگر باشد

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

از مشتق‌گیری جزئی این رابطه به دست می‌آوریم

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (۱-۱)$$

که در آن جملات واقع در پرانتز مشتقات جزئی  $x$  هستند. از لحاظ صوری، مشتق جزئی با روشی شبیه به مشتق معمولی تعریف می‌شود

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{x(y + \delta y, z) - x(y, z)}{\delta y} \quad (۲-۱)$$

معادله ۱-۱ تغییرات  $x$  را بر حسب تغییرات دو متغیر مستقل دیگری بیان می‌کند که  $x$  به آنها بستگی دارد. برای  $dz$  نیز می‌توان معادله مشابهی نوشت

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

با قرار دادن این مقدار در ۱-۱ خواهیم داشت

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left[ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy \quad (۳-۱)$$

هر جفت از سه متغیر را که به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب کنیم، رابطه ۳-۱ باید همواره صادق باشد. در حالت خاص،  $x$  و  $y$  را می‌توان به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب کرد. در این صورت، با فرض  $dy = 0$  و  $dx \neq 0$ ، از رابطه ۳-۱ خواهیم داشت

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

و یا

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad (4-1)$$

این نتیجه به قضیه وارون معروف است و با استفاده از آن می‌توانیم به جای هر مشتق جزئی از وارون مشتق عکس آن استفاده کنیم، به شرط آنکه در هر دو مشتق‌گیری، متغیر (متغیرهای) یکسانی ثابت فرض شده باشد.

اگر در رابطه ۳-۱ داشته باشیم  $dx = 0$  و  $dy \neq 0$ ، عبارت داخل کروشه باید همواره برابر با صفر باشد، یعنی

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

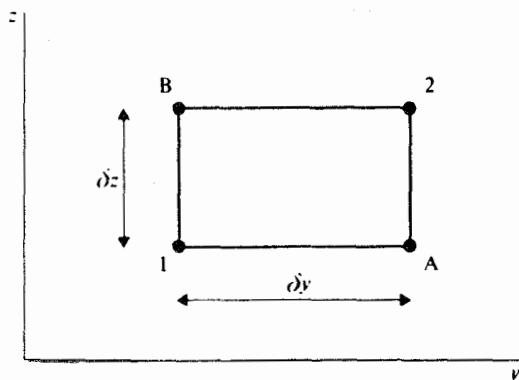
و یا

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

این نتیجه به قضیه وارونگی معروف است. برای نوشتن این رابطه، می‌توانیم یکی از مشتق‌های جزئی را بنویسیم و مشتق‌های دیگر را با جایگزین کردن از روی آن به دست آوریم. (رابطه ترکیبی به دست آمده، بدون بُعد است.) از این رابطه اغلب برای تجزیه یک مشتق جزئی به حاصلضرب چند مشتق جزئی ساده‌تر، استفاده می‌شود.

## ۹-۱-۲ مرتبه دیفرانسیل‌گیری

محاسبه مشتق‌های مرتبه دوم و مرتبه‌های بالاتر، گاهی مستلزم مشتق‌گیری نسبت به دو یا چند متغیر مستقل است. در حالت کلی، نتیجه می‌گیریم که مشتق به ترتیب دیفرانسیل‌گیری بستگی ندارد. این نتیجه را در مورد مشتق مرتبه دوم به آسانی می‌توان نشان داد.

شکل ۵-۱ محاسبه تغییرات تابع  $x(y, z)$ .

فرض کنید داشته باشیم  $x = x(y, z)$ . برای تغییرات کوچک  $y, z$  می‌توان تغییر  $x$  را با بسط دادن متوالی  $x$  به صورت سری تیلور برحسب هر یک از دو متغیر مستقل، به دست آورد. نتیجه مطلوب خود را بدین صورت به دست می‌آوریم که از دو مسیر مختلف از مقادیر اولیه  $y$  و  $z$  به مقادیر نهایی آنها می‌رسیم و دو نتیجه حاصل را با هم مقایسه می‌کنیم. این دو مسیر در شکل ۵-۱ نشان داده شده است.

برای رفتن از نقطه ۱ به ۲، نخست از مقادیر اولیه متغیرهای مستقل، که با نقطه ۱ در شکل نشان داده شده‌اند، شروع می‌کنیم و با تغییر دادن  $y$  به نقطه A می‌رسیم، طبق قضیه تیلور داریم

$$x_A = x_1 + \left( \frac{\partial x_1}{\partial y} \right)_z \delta y + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1}{\partial y^2} \right)_z (\delta y)^2 + \dots \quad (5-1)$$

که در آن شاخصهای پایین داخل پرانتزها، نشان می‌دهد که مقدار مشتق در چه نقطه‌ای محاسبه شده است.

حال برای رفتن از A به ۲ داریم

$$x_2 = x_A + \left( \frac{\partial x_A}{\partial z} \right)_y \delta z + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \right)_y (\delta z)^2 + \dots \quad (6-1)$$

رابطه ۵-۱ را در ۶-۱ قرار می‌دهیم و فقط جملات تا مرتبه دوم را حفظ می‌کنیم:

$$\begin{aligned}
 x_2 = x_1 &+ \left( \frac{\partial x_1}{\partial y} \right)_z \delta y + \left( \frac{\partial x_1}{\partial z} \right)_y \delta z + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1}{\partial y^2} \right)_z (\delta y)^2 \\
 &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \right)_y (\delta z)^2 + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial x_1}{\partial y} \right)_z \delta y \delta z + \dots \quad (7-1)
 \end{aligned}$$

اگر از طریق نقطه B از ۱ به ۲ برویم، رابطه حاصل فقط در آخرین جمله با رابطه ۷-۱ تفاوت خواهد داشت

$$\begin{aligned}
 x_2 = x_1 &+ \left( \frac{\partial x_1}{\partial y} \right)_z \delta y + \left( \frac{\partial x_1}{\partial z} \right)_y \delta z + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1}{\partial y^2} \right)_z (\delta y)^2 \\
 &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \right)_y (\delta z)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial x_1}{\partial z} \right)_y \delta z \delta y + \dots \quad (8-1)
 \end{aligned}$$

روشن است که  $x_2$  را از هر راهی که حساب کنیم، نتیجه باید یکسان باشد، بنابراین جمله‌های آخر ۷-۱ و ۸-۱ باید با هم مساوی باشند:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

یا

$$\frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} \quad (9-1)$$

باید توجه داشت که اگر  $x_1$  و  $x_2$  به قدری به هم نزدیک باشند که بتوانیم از جمله‌های بالاتر از مرتبه اول چشمپوشی کنیم، معادلات ۷-۱ و ۸-۱ به صورت ساده دیفرانسیلی ۱-۱ تبدیل خواهند شد.

### ۱-۹-۳ دیفرانسیل‌های کامل

می‌دانیم که اگر  $x$  تابعی از  $y$  و  $z$  باشد، تغییر بینهایت کوچک  $x$  را که ناشی از تغییر بینهایت کوچک  $y$  و  $z$  است، همواره می‌توان به صورت دیفرانسیل زیر نوشت

$$dx = Y dy + Z dz \quad (10-1)$$

که در آن

$$Y = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

و

$$Z = \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

چون  $dx$  دیفرانسیل تابعی از  $y$  و  $z$  است، از لحاظ اصولی باید بتوان همواره از آن انتگرال گرفت، و به این دلیل به دیفرانسیل کامل یا درست معروف است. روشن است که دیفرانسیل هر تابع حالت، همواره باید کامل باشد، زیرا هر تابع حالت، طبق تعریف، یک تابع تک مقداری از متغیرهای حالت است.

اگر در ترمودینامیک، یک مقدار بینهایت کوچک، دیفرانسیل یک تابع حالت نباشد، آن را به صورت  $dx$  می‌نویسیم و خط بالای  $d$  نشان می‌دهد که این دیفرانسیل ناکامل است و بنابراین در حالت کلی نمی‌توان از آن انتگرال گرفت. اما، بعضی اوقات، با آگاهی از چگونگی وقوع یک تغییر، یعنی داشتن اطلاعاتی در مورد مسیری که سیستم از طریق آن از حالت اولیه به حالت نهایی می‌رود، می‌توان از یک دیفرانسیل ناکامل انتگرال گرفت. اما برای این کار، علاوه بر اطلاعاتی که از شناخت حالات اولیه و نهایی سیستم، حاصل می‌شود، باید اطلاعات دیگری نیز در دست داشت. با به‌کار گرفتن رابطه ۹-۱ در ۱-۱۰ داریم

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial z} \right)_y = \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_z \quad (۱۱-۱)$$

می‌توان ثابت کرد که ۱۱-۱ شرط لازم و کافی برای دیفرانسیل کامل بودن  $dx$  است.

## قانون صفرم ترمودینامیک

### ۱-۲ قانون صفرم ترمودینامیک

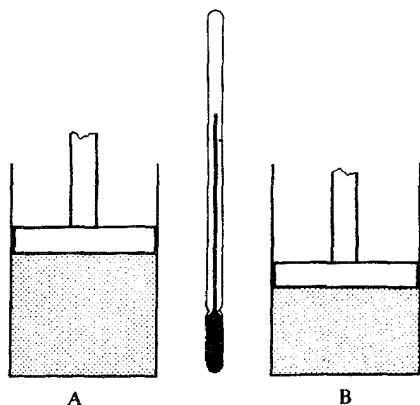
قانون صفرم ترمودینامیک با خواص سیستمهایی که با یکدیگر در حال تعادل گرمایی هستند مربوط است و مفهوم دما مستقیماً از آن نتیجه می‌شود. این قانون به صورت زیر بیان می‌شود:

اگر دو سیستم، هر یک جداگانه با سیستم سومی در تعادل گرمایی باشند، باید با یکدیگر نیز در تعادل گرمایی باشند.

نوع آزمایشی که این قانون بر آن مبتنی است در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در این آزمایش، یک دماسنج حیوهای و دو استوانه حاوی گاز را به عنوان سه سیستم انتخاب کرده‌ایم. چیزی که قانون صفرم ترمودینامیک می‌گوید این است که اگر دماسنج را ابتدا در تماس گرمایی با سیستم A و سپس با سیستم B قرار دهیم و هیچ تغییری رخ ندهد، در این صورت اگر سیستمهای A و B را هم با یکدیگر در تماس گرمایی قرار دهیم، هیچ تغییری به وقوع نخواهد پیوست.

اگر دما را به عنوان کمیتی که از دماسنج خوانده می‌شود تعریف کنیم، قانون صفرم ترمودینامیک معنایی جز این نخواهد داشت که اگر دو جسم دمای یکسان داشته باشند، هرگاه در تماس گرمایی با یکدیگر قرار داده شوند، با هم در تعادل گرمایی خواهند بود. ارتباط بین تعادل گرمایی و دما بدیهی است، با این حال می‌توان با استفاده از قانون صفرم ترمودینامیک وجود دما را به صورت کلی‌تر نشان



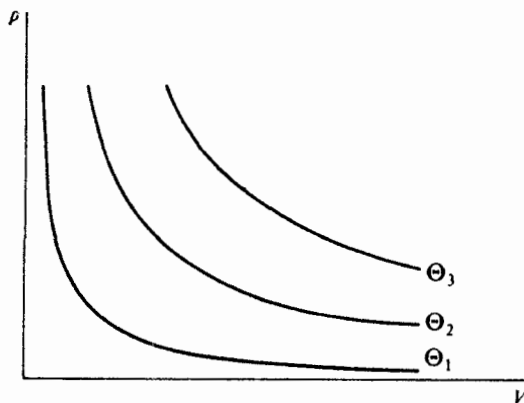


شکل ۱-۲ نمایش قانون صفرم ترمودینامیک.

داد. براهینی که به این امر منتهی می شود تنها از قانون صفرم ترمودینامیک حاصل نمی شود، بلکه در این کار باید دانشی را که نسبت به رفتار سیستمهای فیزیکی واقعی داریم نیز به کار بگیریم.

## ۲-۲ دما

وجود دما را با اعمال قانون صفرم ترمودینامیک بر سه سیستم ۱، ۲، ۳ نشان خواهیم داد. هر یک از این سه سیستم عبارت است از مقداری سیال با جرم معین که در داخل یک سیلندر محبوس است و پیستونی بدون اصطکاک در داخل سیلندر می تواند حرکت کند. برای هر یک از سیستمها، فشار  $p$  و حجم  $V$  را به عنوان پارامترهای حالت انتخاب می کنیم. سیستم ۳ را به عنوان سیستم مرجع انتخاب می کنیم و با تنظیم مقادیر  $p_3$  و  $V_3$ ، آن را در یک حالت دلخواه قرار می دهیم. می دانیم که علی الاصول با دستکاری سیستم ۱، می توانیم برای  $p_1$  و  $V_1$  هر مقداری را که بخواهیم به دست آوریم. همچنین اگر قیدی موجود نباشد، این مقادیر، متغیرهایی مستقل اند. اما آزمایش نشان می دهد که اگر بخواهیم سیستم ۱ با سیستم ۳ در تعادل گرمایی باشد، با اعمال این قید جدید فقط یک متغیر مستقل باقی می ماند. یعنی درازای هر مقدار معینی که برای  $p_1$  انتخاب کنیم، فقط یک مقدار برای  $V_1$  به دست می آید. بنابراین، با انتخاب یک سلسله مقادیر برای  $p_1$  و تعیین مقادیر متناظر  $V_1$  می توانیم یک منحنی از تمام مقادیر  $p_1$  و  $V_1$  که حالت تعادل با سیستم ۳ را به دست می دهند رسم کنیم. این منحنی را تکدما می نامند. منحنی تکدما و حالت مرجع ۳ متناظر با آن را با نماد  $\Theta_1$  نشان می دهیم. با انتخاب حالت های مرجع دیگر، می توانیم هر تعداد تکدما که بخواهیم برای سیستم ۱ رسم کنیم. این تکدماها را با نمادهای  $\Theta_2$ ،  $\Theta_3$ ، و ... مشخص می کنیم (شکل ۲-۲). با استفاده از همین حالت های مرجع سیستم ۳، می توان تکدماهای متناظر با آنها را برای سیستم ۲ به دست آورد. اما طبق قانون صفرم ترمودینامیک، سیستمهای ۱ و ۲ باید در تمام نقاط منحنیهای



شکل ۲-۲. تکدماهای یک سیال ساده.

تکدمای متناظر خود با یکدیگر در تعادل گرمایی باشند. بنابراین باید این دو سیستم خصوصیت مشترکی داشته باشند تا چنین امری امکانپذیر باشد. این خصوصیت مشترک را دما می‌نامیم. این استدلال را می‌توان به‌نحو صوری‌تری عرضه کرد: با تثبیت مقادیر  $p_2$  و  $V_2$ ، یک حالت مرجع به‌وجود می‌آوریم. حال اگر مقدار خاصی را به  $p_1$  نسبت دهیم و بخواهیم سیستم ۱ با سیستم ۳ در تعادل گرمایی باشد، مقدار  $V_1$  تعیین خواهد شد. یعنی می‌باید بین این چهار متغیر ( $p_1, V_1, p_2, V_2$ ) رابطه‌ی ثابتی وجود داشته باشد. این رابطه را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$F_1(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0 \quad (۱-۲)$$

معادله‌ی ۱-۲ شرط این را که سیستمهای ۱ و ۳ با یکدیگر در تعادل گرمایی باشند، به‌دست می‌دهد. به‌همین نحو، برای اینکه سیستمهای ۲ و ۳ با یکدیگر در تعادل باشند، باید داشته باشیم

$$F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \quad (۲-۲)$$

از لحاظ نظری این معادلات را می‌توان، مثلاً برای  $p_3$  حل کرد

$$p_3 = f_1(p_1, V_1, V_2) \quad (۳-۲)$$

$$p_3 = f_2(p_2, V_2, V_3) \quad (۴-۲)$$

با حذف  $p_3$  از معادلات ۳-۲ و ۴-۲، خواهیم داشت

$$f_1(p_1, V_1, V_2) = f_2(p_2, V_2, V_3) \quad (۵-۲)$$

که اگر این معادله را، مثلاً برای  $p_1$  حل کنیم، خواهیم داشت

$$p_1 = g(V_1, p_2, V_2, V_3) \quad (۶-۲)$$

اما طبق قانون صفرم، اگر سیستمهای ۱ و ۲ هر یک با سیستم ۳ در تعادل گرمایی باشند، باید با یکدیگر نیز تعادل گرمایی داشته باشند، و این ایجاب می‌کند که داشته باشیم

$$F_2(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0$$

اگر از این معادله نیز مقدار  $p_1$  را به دست آوریم، خواهیم داشت

$$p_1 = f_2(V_1, p_2, V_2) \quad (۷-۲)$$

می‌بینیم که طبق معادله ۷-۲، مقدار  $p_1$  تنها توسط مقادیر  $V_1$ ،  $p_2$  و  $V_2$  تعیین می‌شود و بنابراین  $V_3$  باید در معادله ۶-۲ حذف شود. همچنین  $V_3$  باید از صورت قبلی این معادله، یعنی معادله ۵-۲ نیز حذف شود. بنابراین معادله ۵-۲، در واقع باید به صورت زیر نوشته شود

$$\Phi_1(p_1, V_1) = \Phi_2(p_2, V_2) \quad (۸-۲)$$

معادله ۸-۲ شرط وجود تعادل گرمایی بین سیستمهای ۱ و ۲ را بیان می‌کند. این معادله نشان می‌دهد که اگر دو (یا چند) سیستم در تعادل گرمایی باشند، برای هر سیستم تابعی وجود دارد که به پارامترهای آن سیستم بستگی دارد و مقدار تابع برای همه آن سیستمها مساوی است. بنابراین، برای هر سیستمی که با سیستم مرجع معینی در تعادل گرمایی باشد، (یعنی در یک دمای معین باشد) می‌توانیم بنویسیم

$$\Phi(p, V) = \Theta \quad (۹-۲)$$

که در آن  $\Theta$  برای همه سیستمها یکسان است. معادله ۹-۲ معادله حالت و  $\Theta$  دمای تجربی خوانده می‌شود.

## ۳-۲ مقیاسهای دما

دما، به صورتی که آن را تعریف کردیم، لزوماً هیچ ارتباط ساده‌ای با تصورات شهودی ما درباره گرمی ندارد. زیرا تنها کاری که ما کردیم ترسیم منحنیهای تکدما و انتساب نمادهایی به آنها بود. روشن

است که ما می‌خواهیم دما را به صورتی تعریف کنیم که دماهای مختلف سلسله مراتبی، متناظر با احساس ما از گرمی، را تشکیل بدهند. این کار را ما با ساختن مقیاسهای دما انجام می‌دهیم. برای ساختن یک مقیاس تجربی خاص، سیستمی با خواص گرماسنجی مناسب انتخاب می‌کنیم و روش ساده و مناسبی برای نسبت دادن مقادیر عددی به دماهای منحنیهای تکدمای آن در پیش می‌گیریم. اگر خاصیت گرماسنجی‌ای که از آن استفاده می‌کنیم  $x$  باشد، ساده‌ترین روش کار این است که مقیاس خود را به صورت تابعی که به طور خطی با  $x$  متناسب است اختیار کنیم

$$\Theta(x) = ax$$

سپس، برای تعیین ثابت  $a$ ، یا مقدار دما در یک نقطه مرجع را انتخاب می‌کنیم یا اینکه اندازه‌یکای دما را برمی‌گزینیم که در صورت اخیر تعداد معینی یکا بین دو نقطه ثابت قرار می‌گیرند. هر یک از این دو روش مقیاس یگانه‌ای را برای هر دماسنجی مشخص می‌کند، ولی اندازه‌گیریهای دما با دماسنجهای مختلف از نظر کلی بر هم منطبق نخواهند بود، زیرا خواص دماسنجی انتخاب شده ممکن است به طرق کاملاً متفاوتی با دما تغییر کند.

## ۲-۴ مقیاس گاز کامل

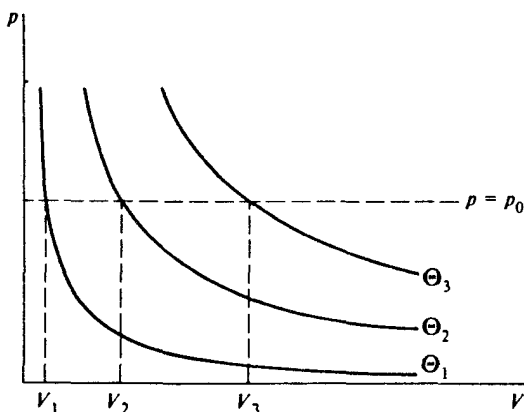
در ضمن جستجو برای یافتن مقیاسی که به خواص ماده بخصوصی بستگی نداشته باشد، معلوم شد که در بین اندازه‌گیریهای مبتنی بر رفتار گازها تا حد زیادی همخوانی وجود دارد. اگر رفتار گاز را با دو پارامتر  $p$  و  $V$  توصیف کنیم، ساده‌ترین راه برای ساختن یک مقیاس دما این است که یکی از پارامترها را ثابت بگیریم و پارامتر دیگر را به طور خطی متناسب با دما فرض کنیم (شکل ۲-۳). از لحاظ تاریخی ثابت  $a$  طوری انتخاب شد که تعداد  $100$  یکا بین نقطه ذوب یخ (که در آن یخ تحت فشار ۱ اتمسفر ذوب می‌شود) و نقطه تبخیر (جوش) آب (که در آن آب تحت فشار ۱ اتمسفر می‌جوشد) بگنجد. مثلاً، برای دماسنج گازی با فشار ثابت، داریم

$$\Theta = \frac{100}{V_s - V_i} V \quad (p = \text{const.}) \quad (10-2)$$

و برای فشارسنج گازی با حجم ثابت، داریم

$$\Theta = \frac{100}{p_s - p_i} p \quad (V = \text{const.}) \quad (11-2)$$

که در این دو رابطه، شاخصهای پایین  $i$  و  $s$  به ترتیب به نقطه ذوب یخ و نقطه تبخیر آب مربوط می‌شوند. معلوم شده است که وقتی چگالی گاز به سمت صفر میل کند  $p \rightarrow 0$ ، برای تمام گازها



شکل ۲-۳ ساختن مقیاس دما بر اساس رفتار یک گاز. ساده‌ترین روش این است که یکی از دو پارامتر را ثابت بگیریم و دما را تابعی خطی از پارامتر دیگر فرض کنیم:  $\Theta = aV$ .

مقدار دمایی که از مقیاسهای مختلف به دست می‌آید، یکسان است. مقیاس دمایی که به این ترتیب تعریف شد، مقیاس مطلق گاز کامل نامیده شد. (لفظ "مطلق" در اینجا بدین معنی است که برای جا به جایی صفر و رساندن صفر اختیاری جدید به محدوده دماهای متعارف، تفریق یک مقدار ثابت — مانند آنچه در مقیاس سلسیوس انجام می‌شود — صورت نمی‌گیرد. مقیاس اخیر در بخش ۲-۶ مورد بحث قرار می‌گیرد.)

## ۲-۵ دمای ترمودینامیکی<sup>۱</sup>

در حد فشار پایین، تمام گازها مقیاس دمای یکسانی را به دست می‌دهند، زیرا در این حد رفتار تمام آنها به سمت رفتار گاز کامل میل می‌کند. ما درباره دلایل این موضوع در بخش ۳-۸ بحث خواهیم کرد. در بخش ۲-۸ نشان خواهیم داد که معادله حرکت گاز کامل به صورت زیر است

$$pV = RT$$

که در آن  $R$  یک ثابت و  $T$  دمای ترمودینامیکی یعنی مقیاس بنیادی دماست که به طور طبیعی از نظریه ترمودینامیک به دست می‌آید (بخش ۴-۶). با توجه به صورت این معادله فوراً درمی‌یابیم که چرا گازها در حد فشار پایین، مقیاس دمای یگانه‌ای را به دست می‌دهند: یعنی مقیاس گاز کامل که همان دمای ترمودینامیکی است. در واقع حالت حدی کامل گازها، که در آن دمای ترمودینامیکی گازها به چنین صورت ساده‌ای در معادله حالت آنها ظاهر می‌شود، یک حالت کاملاً استثنایی

۱. قبلاً دمای مطلق یا مقیاس کلین نامیده می‌شد.

است. به این دلیل است که تعیین دمای ترمودینامیکی اغلب مبتنی بر دماسنجی گازی است

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} (pV) / R \quad (۱۲-۲)$$

که در آن اندازه یکا را مقدار  $R$  معین می‌کند. در آغاز  $R$  طوری انتخاب شد که بین نقطه‌های انجماد و تبخیر به صد یکا تقسیم شود، ولی این امر مستلزم انجام اندازه‌گیری در دو نقطه مرجع است، و اگر بخواهیم از عدم قطعیت‌های آزمایش کاسته شود باید اندازه‌گیری تنها برای یک نقطه مرجع باشد. در نتیجه، در سال ۱۹۵۴، در دهمین کنفرانس عمومی اوزان و مقیاسها تصمیم گرفته شد که برای تثبیت ثابت تناسب، یعنی معین کردن مقدار دمای ترمودینامیکی در یک نقطه مرجع، روش دیگری انتخاب شود.<sup>۱</sup> نقطه سه‌گانه آب یعنی دمایی که در آن سه حالت یخ، آب، و بخار آب با هم همزمان در تعادلند — به این علت که نسبت به حالت نقطه انجماد، قابلیت باز تولید بیشتری دارد، نقطه مرجع اختیار شد. مقدار دمای ترمودینامیکی اطلاق شده به این نقطه مرجع برابر  $۲۷۳٫۱۶$  بود. یکایی که به این ترتیب معین شد کلوین نام گرفت که با نماد  $K$  (بدون علامت درجه) نشان داده می‌شود. به بیان دیگر: کلوین برابر با  $۱/۲۷۳٫۱۶$  دمای ترمودینامیکی نقطه سه‌گانه آب است. بنابراین دماهای ترمودینامیکی‌ای که از طریق دماسنجی گاز معین می‌شوند از رابطه زیر به دست می‌آیند

$$T/K = ۲۷۳٫۱۶ \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_T}{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)_{tr}} \quad (۱۳-۲)$$

دلیل انتخاب  $۲۷۳٫۱۶ K$  برای نقطه سه‌گانه آب این است که در محدوده دقت اندازه‌گیریهای فعلی، این مقدار تفاضل دماهای ترمودینامیکی نقطه انجماد و نقطه تبخیر را برابر با  $۱۰۰ K$  به دست می‌دهد. دمای نقطه انجماد برابر با  $۲۷۳٫۱۵ K$  و نقطه تبخیر  $۳۷۳٫۱۵ K$  است. با تعریف دمای ترمودینامیکی به صورت فوق، دمای نقطه سه‌گانه آب نیز طبق تعریف مشخص می‌شود. اما، با دقیق‌تر شدن روشهای اندازه‌گیری درمی‌یابیم که دقیقاً نه دمای نقطه انجماد  $۲۷۳٫۱۵ K$  است، نه دمای نقطه تبخیر  $۳۷۳٫۱۵ K$ ، و نه تفاضل آنها برابر  $۱۰۰$  است. دمای  $۰ K$  صفر مطلق نامیده می‌شود.

## ۲-۶ مقیاس سلسیوس

برای مقاصد عملی بهتر است مقیاسی داشته باشیم که صفر آن پایین‌تر از محدوده دماهایی باشد که معمولاً با آنها سروکار داریم. مقیاسی از این نوع که مورد استفاده است مقیاس سلسیوس است،

۱. خود کلوین بود که نخستین بار چنین طریقی را برای تثبیت اندازه یکای گرما پیشنهاد کرد و بنابراین بجاست که به افتخار او نامش بر این واحد نهاده شود.

که از لحاظ صوری به شکل زیر تعریف می شود

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - ۲۷۳٫۱۵ \quad (۱۴-۲)$$

نماد  $t$  برای دمای سلسیوس و نماد  $T$  برای دمای ترمودینامیکی به کار می رود. یکای مورد استفاده درجه سلسیوس است ( $^{\circ}\text{C}$ ، علامت درجه است)، که از لحاظ اندازه برابر کلوین است. در مقیاس سلسیوس، نقطه سه گانه طبق تعریف برابر  $۰^{\circ}\text{C}$  و  $۰^{\circ}\text{R}$  است و نقاط انجماد و تبخیر طبق آزمایش به ترتیب برابر  $۰^{\circ}\text{C}$  و  $۱۰۰^{\circ}\text{C}$  می شوند.

باید توجه داشت که از تعریف دمای سلسیوس یک مقیاس صد قسمتی (در محدوده دقت فعلی دماسنجی) به دست می آید. مقیاس صد قسمتی یا سانتیگراد به صورت مقیاسی تعریف می شود که بین نقاط انجماد و تبخیر یعنی به ترتیب  $۰^{\circ}$  و  $۱۰۰^{\circ}$ ، دارای  $۱۰۰$  قسمت یا یکا است. مقیاسهای صد درجه ای را می توان بر پایه هر کمیت دماسنجی و هر سیستم مناسبی ساخت. به طور کلی، چون کمیت های فیزیکی مختلف تابع های متفاوتی از دما هستند، مقیاس های سانتیگراد بر یکدیگر منطبق نمی شوند، جز در دماهای  $۰^{\circ}$  و  $۱۰۰^{\circ}$  که مطابق تعریف باید بر هم منطبق شوند. واژه دمای سانتیگراد، که تا قبل از ارائه دمای سلسیوس به کار می رفت به معنی مقیاس سانتیگراد گاز کامل بود. و بنابراین، در محدوده دقت فعلی دماسنجی، مساوی مقیاس سلسیوس است. ”دمای سانتیگراد“ در حال حاضر باید فقط در رابطه با یک مقیاس سانتیگراد تجربی (آروینی) به کار رود.

## ۲-۷ برخی دماسنجهای رایج

بنابر دلایلی که ذکر شد، روش های تعیین دماهای ترمودینامیکی معمولاً مبتنی بر دماسنجی گازی هستند. ولی استفاده از دماسنج های گازی، به ویژه هنگامی که به دقت زیاد نیاز باشد، نامناسب و دشوار است. بجز در مواردی که مقدار مطلق باید تعیین شود، در سایر موارد معمولاً انواع دیگر دماسنجه به کار می روند، و ملاک انتخاب دماسنج نیز راحتی و حساسیت آن است و نه دقت مطلق آن. ولی اگر دمای ترمودینامیکی مورد نیاز باشد (و نه صرفاً یک مقیاس تجربی مناسب)، دماسنجهای عملی را باید مدرج کرد. به این منظور، دمای ترمودینامیکی تعدادی از نقاط مرجع اولیه و ثانوی با دقت زیادی اندازه گیری شد. در جدول ۱-۲ فهرستی از نقاط مرجع اولیه و استاندارد و دماهایی که کنفرانس عمومی اوزان و مقادیر در سال ۱۹۶۸ به آنها نسبت داد، ارائه شده است. در برخی موارد، مقادیر نسبت داده شده با دقتی بیش از عدم قطعیت (خطای) تخمین زده شده برای اندازه گیری هاست. زیرا این مقادیر به عنوان نقاط تعیین کننده مقیاس دمای عملی بین المللی به کار می روند (بخش ۲-۸).

دماسنجهایی که مبتنی بر انبساط مایعات هستند. گستره دمایی وسیعی را شامل می شوند. آنها تا حد لازم خطی هستند ولی خیلی حساس نیستند. اگر دقت زیاد لازم باشد باید اصلاحات

جدول ۱-۲ مقادیر تعیین شده برای نقاط مرجع اولیه و استاندارد در مقیاس دمای عملی بین‌المللی<sup>۱</sup>

$t_{68}/^{\circ}\text{C}$	$T_{68}/\text{K}$	استاندارد
۰٫۰۱	۲۷۳٫۱۶	نقطهٔ سه‌گانهٔ آب <sup>۲</sup>
		اولیه
-۲۵۹٫۳۴	۱۳٫۸۱	نقطهٔ سه‌گانهٔ هیدروژن تعادلی <sup>۳</sup>
-۲۵۶٫۱۰۸	۱۷٫۰۴۲	نقطهٔ جوش هیدروژن تعادلی در فشار ۲۵٫۷۶ atm
-۲۵۲٫۸۷	۲۰٫۲۸	نقطهٔ جوش هیدروژن تعادلی در فشار ۱ atm
-۲۴۶٫۰۴۸	۲۷٫۱۰۲	نقطهٔ جوش نئون در فشار ۱ atm
-۲۱۸٫۷۸۹	۵۴٫۳۶۱	نقطهٔ سه‌گانهٔ اکسیژن
-۱۸۹٫۳۵۲	۸۳٫۷۹۸	نقطهٔ سه‌گانهٔ آرگون
-۱۸۲٫۹۶۲	۹۰٫۱۸۸	نقطهٔ جوش اکسیژن در فشار ۱ atm
۱۰۰٫۰۰	۳۷۳٫۱۵	نقطهٔ جوش آب در فشار ۱ atm
۲۳۱٫۹۶۸۱	۵۰۵٫۱۱۸۱	نقطهٔ ذوب قلع در فشار ۱ atm
۴۱۹٫۵۸	۶۹۲٫۷۳	نقطهٔ ذوب روی در فشار ۱ atm
۹۶۱٫۹۳	۱۲۳۵٫۰۸	نقطهٔ ذوب نقره در فشار ۱ atm
۱۰۶۴٫۴۳	۱۳۳۷٫۵۸	نقطهٔ ذوب طلا در فشار ۱ atm

۱. این مقادیر مربوط به مقیاس دمای عملی بین‌المللی سال ۱۹۶۸ است. برای اطلاع بیشتر و جزئیات نقاط مرجع ثانوی، به مقیاس دمای عملی بین‌المللی سال ۱۹۶۸ (چاپ تجدیدنظر شدهٔ ۱۹۷۵) رجوع کنید.

۲. ترکیب ایزوتوپی آب باید نظیر آب اقیانوس باشد.

۳. هیدروژن دو نوع مولکول به نام ارتو و پارا دارد. نسبت تعادلی هیدروژن ارتو به پارا تابع دماست، ولی تبدیل یک شکل به شکل دیگر معمولاً کند است مگر اینکه در حضور کاتالیزور باشد. در زمینهٔ فعلی هیدروژن تعادلی به معنی هیدروژن است که در آن نسبت ارتو به پارا به‌ازای دمای مورد نظر مقدار تعادلی خود را داراست.

زیادی روی آنها انجام شود. برخی مایعات که معمولاً به‌کار می‌روند به‌قرار زیرند

جیوه	بین	-۳۹	و	+۳۵۰°C
اتیل الکل	بین	-۱۱۷	و	+۷۸°C
پنتان	بین	-۱۳۰	و	+۳۶°C

مخلوط‌های مناسب پارافین‌های سبکتر دامنهٔ این گستره را به  $^{\circ}\text{C}$  ۲۰۰- می‌رساند.



جدول ۲-۲ چند ترموکوپل رایج

جفت	حساسیت تقریبی (برحسب $\mu V/K$ )	گستره کاربرد متعارفی برحسب $^{\circ}C$
مس-کنستانتان <sup>۱</sup>	۴۰	۲۰۰- تا ۳۰۰+
آهن-کنستانتان	۵۰	۲۰۰- تا ۷۵۰+
کرومل <sup>۲</sup> -آلومل <sup>۲</sup>	۴۰	۲۰۰- تا ۱۲۰۰+
پلاتین-پلاتین/رودیم <sup>۴</sup>	۶	۲۰۰- تا ۱۴۵۰+

۱. معمولاً ۶۰٪ مس و ۴۰٪ نیکل    ۲. ۹۰٪ نیکل و ۱۰٪ کروم    ۳. ۹۵٪ نیکل  
 به اضافه آلومینیم و سیلیسیم و منیزیم    ۴. ۹۰٪ پلاتین و ۱۰٪ رودیم

دماسنجهای مقاومتی، که براساس تغییر مقاومت الکتریکی فلزات با دما ساخته شده اند، گستره وسیعتری از دما را شامل می شوند. معمولاً برای این منظور از پلاتین استفاده می شود، زیرا خالص کردن آن نسبتاً آسان است، و خلوص آن کارایی اش را در دماهای کم افزایش می دهد، به علاوه نقطه ذوب پلاتین بالاست ( $1770^{\circ}C$ ). دقت دماسنج پلاتینی در دماهای  $70 K$  تا  $1200^{\circ}C$  بسیار زیاد است. تغییرات آن نسبتاً خطی است و برای دستیابی به درجه دقت مناسب، می توان از یک رابطه درجه دوم بین مقاومت و دمای ترمودینامیکی به صورت  $R = R_0(1 + aT + bT^2)$ ، که در تمامی گستره دمایی دماسنج معتبر است، استفاده کرد. برای دستیابی به دقت بسیار زیاد، در دماهای کمتر از  $100^{\circ}C$  یک جمله درجه سوم نیز به این رابطه اضافه می شود. از این دماسنج بین  $1200^{\circ}C$  و نقطه ذوب پلاتین نیز می توان استفاده کرد، گرچه میزان دقت آن در دماهای زیاد پایین می آید.

ترموکوپلها، یا دماسنجهایی که بر پایه تغییرات emf (بخش ۹-۴ را ببینید) با دما کار می کنند، تقریباً گستره دمایی یکسانی را در بر می گیرند. فهرستی از ترموکوپلهای متداول در جدول ۲-۲ آمده است. مقدار emf را عموماً می توان با تقریب خوبی با عبارت  $\mathcal{E} = a_1(\delta t) + a_2(\delta t)^2 + a_3(\delta t)^3$  بیان کرد که در آن  $\delta t$  اختلاف دمای دو پیوندگاه ترموکوپل است. اگر یکی از پیوندگاهها را در دمای ثابت نگاه داریم، دمای پیوندگاه دیگر با عبارتی به صورت  $\mathcal{E} = b_0 + b_1t + b_2t^2 + b_3t^3$  تعیین می شود که برای محاسبه ضرایب آن، باید دمای چهار نقطه ثابت را بدانیم. در گستره های محدود، می توان از توانهای بالاتر صرف نظر کرد. برای اندازه گیری ولتاژهای کوچک در اندازه گیریهای بسیار دقیق، استفاده از ترموکوپلها دشوار است. حساسیت این دماسنجهای نیز تا حد زیادی به درجه خلوص و ترکیب شیمیایی فلزی که در آنها به کار رفته است بستگی دارد. با این حال این دماسنجهای مزایایی نیز دارند. آنها را می توان در اندازه های بسیار کوچک ساخت و در برابر تغییرات دما به سرعت از خود حساسیت نشان می دهند، برای اندازه گیری اختلافهای کوچک دما بسیار مفیدند و در مواردی

که به دقت زیاد نیاز نباشد، استفاده از آنها بسیار ساده است.

نوع دیگری از دماسنج که از آن می‌توان در گستره دمایی بسیار وسیعی استفاده کرد بر تغییرات رسانندگی الکتریکی یک نیمرسانای بلورین برحسب دما، مبتنی است [۲۵، ۳۸]. برای اینکه در نیمرساناها الکتریسیته جریان بیابد، باید حاملهای جریان (الکترون‌ها یا حفره‌ها) برانگیخته شوند و از حالتی که نمی‌توانند سهمی در جریان الکتریکی داشته باشند بیرون بیایند و به حالتی بروند که بتوانند در داخل بلور حرکت کنند و بارهای الکتریکی را انتقال دهند. این برانگیخته شدن، معمولاً در اثر گرم شدن پدید می‌آید و در نتیجه رسانندگی الکتریکی نیمرساناها تا حد بسیار زیادی به دما بستگی دارد. در گستره‌های محدودی از دما، رسانندگی الکتریکی نیمرساناها تقریباً به صورت تابع نمایی  $\exp(-\varepsilon/kT)$  از دما تبعیت می‌کند که در آن  $\varepsilon$  یک عدد ثابت است. اگر نیمرسانا طوری انتخاب شود که  $\varepsilon > kT$  باشد، مقاومت آن به دما بستگی شدید خواهد داشت. ولی  $\varepsilon$  نباید زیاد بزرگ باشد، یا رسانندگی الکتریکی به حدی کم شود که اندازه‌گیری آن دشوار شود. با این حال، موادی می‌توان ساخت که  $\varepsilon$  آنها به اندازه‌ای باشد که بتوان به کمک آنها دماسنجهای نیمرسانای خوبی برای اندازه‌گیری دماهای کمتر از ۱ K تا دماهای بیش از ۳۰۰°C ساخت. تغییرات رسانندگی نیمرساناها با دما آنقدر زیاد است که از هر ماده بخصوص فقط می‌توان در گستره دمایی محدودی استفاده کرد (مثلاً گستره تغییرات  $1/T$  با مضرب ۱۰)، اما حسن بزرگ این دماسنجها در همین حساسیت بسیار زیاد آنهاست. به کمک این دماسنجها به آسانی می‌توان تغییرات کوچک دما، مثلاً ۱ قسمت در ۱۰<sup>۵</sup> قسمت را اندازه گرفت، به شرطی که حساسیت دماسنج در دمای ۱ K حدود  $10^{-5}$  K و در دمای اتاق حدود ۱ mK باشد. در دماهای کم، با استفاده از نیمرساناهای مناسب، می‌توان دماسنجهایی ساخت که بسیار حساس باشند و ساختن نظیر آنها نیز به سادگی امکانپذیر باشد.

مقاومت‌های کربنی: با استفاده از مقاومت‌های کربنی، از نوعی که در الکترونیک به کار می‌رود، نیز می‌توان دماسنجهای حساسی برای اندازه‌گیری دماهای کم فراهم آورد. این دماسنجها بیش از دماسنجهای نیمرسانا به کار می‌روند، زیرا ارزاترند و تولید آنها آسانتر است. سازوکار رسانش الکتریکی در این دماسنجها کاملاً درک نشده است، اما در اینجا هم نظیر نیمرساناهای بلورین، فرایندهای برانگیزشی دخالت دارد (مثلاً برای انتقال بار بین دانه‌های گرافیت)، و شاید وابستگی شدید رسانش الکتریکی این مقاومتها به دما، نتیجه همین امر باشد. دماسنجهای مقاومت کربنی در دماهای کمتر از ۲۰ K به کار می‌روند. در حدود دماهای کمتر از ۱۰ K، حساسیت آنها نظیر حساسیت دماسنجهای نیمرساناست، و بدین سبب می‌توان با آنها تغییرات حدود  $10^{-5}$  K دما را در چند درجه کلوین اندازه گرفت. در هر دو مورد، حساسیت نهایی دماسنج را نوبه جانشین آن تعیین می‌کند [۷]. این محدودیت را نمی‌توان با افزودن جریان اندازه‌گیرنده در مقاومت از بین برد، زیرا با افزایش جریان، توان تلف شده در مقاومت آنقدر زیاد می‌شود که دمای مقاومت نمی‌تواند دنباله‌رو دمای محیط باشد.

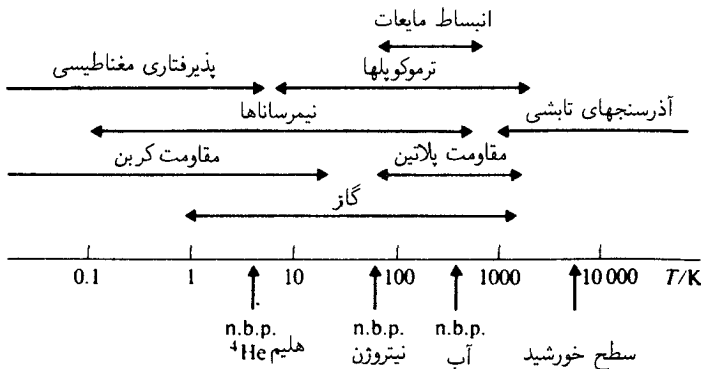
در دماهای بین ۵ K تا اندکی کمتر از ۱ K هلیوم مایع  $^4\text{He}$  به عنوان ماده سردکننده به کار

می‌رود. ایزوتوپ سبکتر هلیوم،  $^3\text{He}$ ، نقطهٔ جوش پایینتری دارد و برای فاصلهٔ ۱ تا ۳ K<sup>۳</sup> مفید است. در سراسر این گسترهٔ دمایی، دما با اندازه‌گیری فشار بخار هلیوم تعیین می‌شود. جدولهای بسیار دقیق و فرمولهای درونیابی برای فشار بخار هر دو ایزوتوپ در این گستره ترتیب داده شده است [۱۶]. و معمولاً تمام دماسنجهای ثانوی که در گسترهٔ دمایی کمتر از ۵ K به کار می‌روند، براساس خاصیت دماسنجی فشار گاز هلیوم (جدولهای فوق) مدرج می‌شوند.

در دماهای کمتر از ۱ K می‌توان از دماسنجهای کربنی و دماسنجهای نیمرسانا استفاده کرد، اما در دماهای پایینتر از گسترهٔ هلیوم، عمل برون‌یابی دقت خود را به سرعت از دست می‌دهد و بنابراین لازم می‌آید که در این دماها از دماسنجی استفاده کنیم که قانون تغییرات آن معین باشد یا بتوان آن را به دست آورد. پذیرفتاری مغناطیسی برخی از نمکهای پارامغناطیسی در دماهای کمتر از چند کلوین، با دما تغییر می‌کند. پذیرفتاری مغناطیسی را می‌توان به آسانی اندازه گرفت (این کار را می‌توان با اندازه‌گیری القاء پیچهای که به دور نمونه‌ای از نمک پیچیده شده است، انجام داد)، و دماسنجی پذیرفتاری بر این اساس مبتنی است. تا وقتی دما بسیار کم نباشد، پذیرفتاری مغناطیسی  $\chi$  با قانون کوری،  $\chi = a/T$ ، که در آن  $\chi$  پذیرفتاری مغناطیسی نمک و  $a$  مقدار ثابتی است—کاملاً قابل بیان است و دما را می‌توان با عمل برون‌یابی از گسترهٔ هلیوم تعیین کرد. گرچه در دماهای بسیار کم سرانجام قانون کوری هم ارزش خود را از دست می‌دهد اما تا وقتی که پذیرفتاری این دماسنجه در حد محسوسی به دما بستگی داشته باشد، می‌توان از آنها استفاده کرد. اما در این شرایط برای مدرج کردن دماسنج باید روشی را به کار برد که به قانون دوم ترمودینامیک بستگی دارد و در زیربخش ۸-۸-۲ مورد بحث قرار خواهد گرفت. در دماهای بسیار کم، سرب-منیزیم، بسیار مفید است، زیرا این ماده تا دمای پایینتر از ۴ mK هم با تقریب چند درصد از قانون کوری تبعیت می‌کند و می‌توان آن را از گسترهٔ هلیوم تا این دما، برون‌یابی کرد.

هیچ‌یک از دماسنجهایی که در بالا توصیف کردیم، در دماهای بالاتر از نقطهٔ ذوب طلا (۱۰۶۴°C) به کار نمی‌آید و در این گسترهٔ دمایی باید از آذرسنجهای تابشی برای اندازه‌گیری دما استفاده کرد. اساس کار آذرسنج بر اندازه‌گیری تابش جسم داغ، مبتنی است. هم رنگ و هم مقدار تابش کل با دما تغییر می‌کند (بخش ۸-۹ را ببینید) و در آذرسنجی از هر دوی این خاصیتها استفاده می‌شود. در آذرسنج اپتیکی از رنگ تابش جسم استفاده می‌شود و معمولاً شامل وسیله‌ای است که رنگ تابش را با رنگ رشتهٔ فروزان یک لامپ برق مقایسه می‌کند. در آذرسنجهای با نوار تابش گسترده، توان تابش شده در گستره‌ای از طول‌موجهای انتخاب شده توسط صافیها اندازه گرفته می‌شود این دماسنجهای مبتنی بر قانون پلانک‌اند (زیربخش ۸-۹-۵). اما در آذرسنجهای تابش کلی، از توان کل تابش برای اندازه‌گیری دما استفاده می‌شود. این آذرسنجهای بر قانون استفان-بنتی‌اند (زیربخش ۸-۹-۴ را ببینید).

گسترهٔ دمایی کار انواع مختلف دماسنجهای در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. انتخاب دماسنج برای یک کاربرد خاص، تنها به گسترهٔ دمایی که باید اندازه‌گیری شود بستگی ندارد، بلکه



شکل ۲-۴ گستره‌های مفید انواع دماسنجها.

در این انتخاب باید به شرایط حاکم بر عمل اندازه‌گیری نیز توجه داشت. عواملی چون اندازه، سرعت پاسخ و حساسیت دماسنج در انتخاب نهایی دماسنج تأثیر اساسی دارند. دانشجویی که بخواهد درباره روشهای تجربی اندازه‌گیری دما اطلاعات مبسوطی به‌دست آورد، باید به کتابهای دیگر مراجعه کند.<sup>۱</sup>

## ۲-۸ مقیاس دمای عملی بین‌المللی

دشواریهای تجربی اندازه‌گیری صحیح دمای ترمودینامیکی به‌وسیله گاز یا دماسنجهای ساده دیگر ایجاد می‌کند که آزمایشگاهها و مراکز استاندارد مجموعه‌ای از دماسنجهای عملی مناسب را در اختیار داشته باشند. برای استفاده از این دماسنجها به‌منظور درونیابی بین نقاط مرجع اصلی، که دمای ترمودینامیکی آنها به‌دقت تعیین شده است، باید رفتار آنها با جزئیات کافی شناخته شده باشد. این امر علت وجودی مقیاس دمای عملی بین‌المللی است. کمیته بین‌المللی اوزان و مقادیر: الف) مجموعه‌ای از نقاط مرجع را انتخاب می‌کند و به آنها مقادیری از دمای ترمودینامیکی را که مطابق با بهترین اندازه‌گیرهای موجود است، نسبت می‌دهد،

ب) مجموعه‌ای از دماسنجها را برای درونیابی بین نقاط مرجع انتخاب می‌کند، و ج) روشهای درونیابی مورد استفاده را ترتیب می‌دهد.

مجموعه نقاط مرجع با دماهای منسوب به آنها و دماسنجها و روشهای درونیابی، یک مقیاس تجربی را می‌سازند که آرایش آن به‌گونه‌ای است که خیلی دقیق بر دمای ترمودینامیکی منطبق می‌شود.

مقیاس متداول فعلی از سه دماسنج زیر بهره می‌گیرد

۱. برای بحث کلی درباره دماسنجی به [۵] رجوع کنید. برای بحثی درباره دماسنجی دماهای کم به [۵۱] رجوع کنید.

ابزار	گستره
دماسنج مقاومتی پلاتینی	از K ۱۳٫۸۱ تا K ۹۰۳٫۸۹
ترموکوپل پلاتینی/پلاتین + ۱۰٪ رودیم)	از K ۹۰۳٫۸۹ تا K ۱۳۳۷٫۵۸
آذرسنج تابشی	بالاتر از K ۱۳۳۷٫۵۸

این ابزارها بر اساس نقاط اولیه و استاندارد فهرست شده در جدول ۱-۲، مدرج می‌شوند. جزئیات کامل، از جمله اطلاعات تجربی مربوط، را می‌توان از منبع مقیاس دمای عملی بین‌المللی ۱۹۶۸، به‌دست آورد.

## قانون اول ترمودینامیک

### ۳-۱ زمینه قانون اول ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک، در اصل، صورت تعمیم یافته‌ای است از اصل پایستگی انرژی که سیستم‌هایی را نیز که در آنها جریان گرما وجود دارد، در بر می‌گیرد. از لحاظ تاریخی، این قانون نشانه شناسایی گرما به عنوان صورتی از انرژی است.

تاریخچه کارهایی که به این قانون منتهی شد، کاملاً شناخته شده است. درباره ماهیت گرما، دو نظریه رقیب وجود داشت: طبق نظریه کالریک، گرما یا کالریک، سیال فناپذیری شمرده می‌شد که ماده از آن لبریز است و از اجسام گرم به اجسام سرد جریان می‌یابد. طبق نظریه حرکت مولکولی، گرما به حرکات ارتعاشی سریع مولکول‌هایی که ماده از آنها تشکیل شده است، وابسته است. تا اواسط قرن نوزدهم، نظریه کالریک هواداران بیشتری داشت، گرچه برخی از آزمایش‌های تعیین‌کننده مهم قبل از آن تاریخ انجام گرفته بود.

در سال ۱۷۶۱، بلاک هنگام بررسی ذوب شدن یخ متوجه شد که اگر سطلی پر از آب را که در آستانه یخ زدن است، در اتاقی گرم قرار دهد، دمای آن به سرعت افزایش می‌یابد. اما اگر سطل پر از یخ باشد، تا وقتی که یخ آب نشده است، دمای آن ثابت می‌ماند. اگر سیالی به نام کالریک از محیط به درون ظرف پر از آب در آستانه یخ‌زدن جریان یافته بود، لازم بود که این سیال به خود ظرف حاوی یخ نیز جریان یابد. بنابراین او نتیجه گرفت که مقدار کالریک آبی که در آستانه یخ‌زدن

است، بیش از یخ است. در سال ۱۷۹۹، دیوی نشان داد که اگر دو تکه موم یا دو قطعه یخ را به یکدیگر بمالیم، هر دوی آنها ذوب می‌شوند. طبق نظریهٔ کالریک عمل ساییدن باعث چلاندن جامد و خروج مقداری کالریک از آن می‌شود، در نتیجه کالریک مایع حاصل از سایش باید کمتر از کالریک جامد باشد. روشن است که ممکن نبود مقدار کالریک جسم مایع در آن واحد هم کمتر و هم بیشتر از مقدار کالریک جسم جامد باشد.

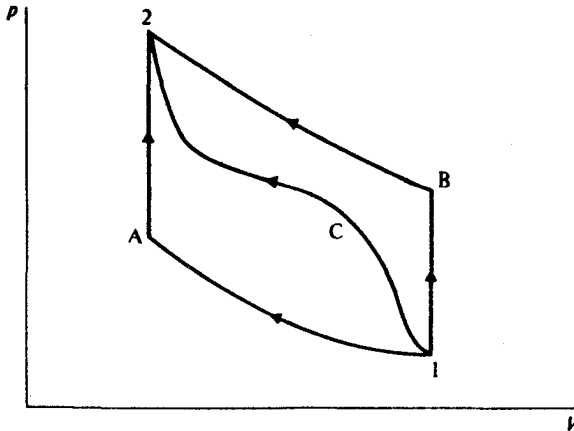
تقریباً در همین زمان، رامفورد نشان داد که اگر سعی کنیم لولهٔ تفنگی را با یک متهٔ کند سوراخ کنیم، گرمای حاصل از این کار ظاهراً پایان‌ناپذیر است. تولید این گرما فقط به ادامه یافتن عمل سوراخ کردن بستگی داشت و کارهایی که قبلاً روی لولهٔ تفنگ انجام گرفته بود، به هیچ وجه در آن تأثیر نداشت. در نتیجهٔ این کار، او گفت که هیچ جسمی نمی‌تواند مقدار بینهایت زیادی از یک جوهر مادی در خود داشته باشد و بنابراین گرما صورتی از حرکت است که در اثر فرایند مته‌کاری به لوله منتقل می‌شود.

اما تنها با آزمایشهای ژول در دههٔ ۱۸۴۰ — که هم‌ارزی کمی گرما و کار را نشان می‌داد — بود که نظریهٔ حرکت مولکولی بنیان مستحکمی یافت. او در آزمایشهای خود، با انجام دادن کار روی سیستمهای مختلفی که از لحاظ گرمایی منزوی بودند، در آنها گرما به وجود آورد. برای این کار او از روشهای مختلفی استفاده کرد: اتلاف انرژی در مایعات در اثر چسبندگی، اصطکاک بین جامدات و سرانجام گرم کردن به طریق الکتریکی. او مقادیر کاری را که برای تولید مقدار معینی گرما در این سیستمها لازم بود، با هم مقایسه کرد و برای این کار از افزایش دمایی که در واحد جرم آب به وجود می‌آید به عنوان مقیاس استفاده کرد.<sup>۱</sup> او دریافت که اگر تنها اثر کار به وجود آوردن گرما بود، آنگاه در تمام موارد بین مقدار کار انجام شده و گرمای حاصل از آن نسبت ثابتی وجود می‌داشت. این نشان می‌داد که گرما و کار با یکدیگر مستقیماً هم‌ارزند و هر دو صورتهایی از انرژی هستند. این نظریات به صورت دقیقتری در بیان صوری قانون اول ترمودینامیک و نتایجی که از آن به دست می‌آید، جلوه‌گرند.

## ۳-۲ قانون اول ترمودینامیک

ژول در آزمایشهای خود گرما و کار را به عنوان دو عامل برای تغییر دادن حالت سیستم، با یکدیگر مقایسه کرد. اما مناسبتر این است که برای عرضه کردن مفهوم گرما به عنوان صورتی از انرژی، روی جنبهٔ دیگری تأکید کنیم. قانون اول ترمودینامیک، که دربارهٔ رفتار سیستمهایی است که حالت آنها در شرایط انزوای گرمایی تغییر می‌کند، این کار را انجام می‌دهد. بیان صوری این قانون به قرار زیر است:

۱. انتخاب آب به عنوان مادهٔ مرجع، مستلزم دانستن ظرفیتهای گرمایی نسبی موادی بود که در آزمایشها به کار می‌رفت؛ این کار قبلاً توسط بلاک با استفاده از روش مخلوطها (ص ۳۹) انجام گرفته بود، و او نخستین کسی بود که این روش را برای گرماسنجی پی‌ریزی کرد.



شکل ۱-۳ مسیره‌های بی‌دررو مختلف بین دو حالت یک سیال. ۱A۲: ابتدا سیال را به صورت بی‌دررو متراکم می‌کنیم (۱ تا A) و سپس به کمک یک "بخاری" الکتریکی با ظرفیت گرمایی ناچیز که درون سیال غوطه‌ور است، در حجم ثابت روی آن کار انجام می‌دهیم (A تا ۲). ۲B۱: همان فرایندهای قبل منتهی در جهت عکس. ۱C۲: یک مسیر پیچیده که در نتیجه انجام گرفتن کار الکتریکی و مکانیکی به طور همزمان، پیموده شده است.

اگر حالت سیستمی که از همه لحاظ منزوی است با انجام گرفتن کار تغییر یابد، مقدار کار لازم تنها به تغییری که در سیستم حادث می‌شود بستگی دارد و به وسایل انجام دادن کار و نیز به حالات میانی که سیستم بین حالت اولیه و حالت نهایی از آنها می‌گذرد، بستگی ندارد.

نوع آزمایشی که نتیجه آن در این عبارت خلاصه می‌شود، در شکل ۱-۳ آمده است. در این شکل مسیره‌های مختلف بین حالت اولیه و حالت نهایی سیستم بررسی شده‌اند و مقدار کار لازم برای طی کردن آنها با یکدیگر مقایسه شده است. در واقع این نوع مسیره‌های مختلف هیچ‌گاه با دقت کافی مورد بررسی قرار نگرفته بودند، در نتیجه همینکه گرما به عنوان صورتی از انرژی پذیرفته شد، هیچ‌کس در پذیرفتن قانون پایستگی انرژی، با توجه به این زمینه، به خود تردیدی راه نداد. البته نتایج قانون اول ترمودینامیک کاملاً به محک زده شده‌اند و اگر کسی به توجیه بیشتری برای صحت این قانون نیاز داشته باشد، می‌تواند آن را در صحت نتایجی که از این قانون به دست می‌آید، جستجو کند.

### ۳-۳ انرژی داخلی

اگر، چنانکه قانون اول می‌گوید، هر تغییر معین انرژی همواره تغییر معینی در حالت سیستم را به دنبال داشته باشد (در شرایط بی‌دررو)، آنگاه انرژی کل سیستم باید تابع حالت آن باشد. ما این



انرژی کل را انرژی داخلی می‌نامیم و با نماد  $U$  نشان می‌دهیم. بنابراین، اگر تنها با انجام دادن کار حالت سیستمی را تغییر دهیم، کار انجام گرفته روی سیستم برابر است با تغییر انرژی داخلی سیستم بین حالت‌های اولیه و نهایی آن

$$\Delta U = W \quad (۱-۳)$$

چون  $W$  مستقل از مسیر است،  $U$  تابع حالت سیستم است.

### ۳-۴ گرما

معادله ۱-۳ تنها در مورد سیستم‌هایی که از نظر گرمایی منزوی باشند، صادق است. اما می‌دانیم که بدون انجام دادن کار روی سیستم نیز می‌توان حالت آن را تغییر داد. برای این کار می‌توانیم فقط از گرما، یا از هر ترکیبی از گرما و کار، استفاده کنیم. بنابراین اگر سیستمی از لحاظ گرمایی منزوی نباشد، معادله ۱-۳ در مورد آن معتبر نیست و باید آن را به صورت زیر تغییر داد

$$\Delta U = Q + W \quad (۲-۳)$$

$Q$  معیاری است برای سنجش میزان بی‌دررو نبودن تغییر.  $Q$  را گرما می‌نامیم. معادله ۲-۳ صورتی از قانون اول ترمودینامیک است که براساس آن، این قانون معمولاً به صورت زیر بیان می‌شود:

”اگر گرما را هم به حساب بیاوریم، انرژی پایسته می‌ماند.“

بدین ترتیب گرما را به عنوان صورتی از انرژی تعریف کردیم و گفتیم که تأثیر آن بر انرژی کل سیستم، کاملاً با تأثیر انرژی که از راه انجام دادن نوعی کار به سیستم منتقل می‌شود، معادل است. مرز بین گرما و کار گاهی روشن نیست، بدین معنی که همیشه نمی‌توانیم به آسانی تشخیص دهیم که آیا انرژی که به سیستمی منتقل شده است از مقوله کار است یا گرما. در توضیح شکل ۱-۳، انرژی را که توسط ”بخاری“ الکتریکی تأمین می‌شود، به عنوان کار به حساب آوردیم و این امر کاملاً موجه است، زیرا اگر ”بخاری“ و سیال را درون یک جعبه سیاه قرار می‌دادیم، به طوری که چیزی از جزئیات ترکیب سیستم ندانیم، فقط می‌توانستیم بگوییم که مقدار معینی کار الکتریکی (که برابر است با  $\int VI dt$ ) روی سیستم انجام گرفته است. حالا فرض کنید که بخاری را جزئی از سیستم ندانیم بلکه در عوض، آن را از بیرون با یک اتصال گرمایی به سیستم وصل کنیم. در این حالت، انرژی را که بخاری تأمین می‌کند، به طور شهودی از مقوله گرما به حساب می‌آوریم. شاید بهترین راه برای تمیز دادن این دو نوع انرژی، این باشد که ببینیم انتقال انرژی به سیستم از راه انجام گرفتن کاری که در سطح ماکروسکوپیک منظم بوده است، صورت گرفته است یا از راه عملی که

فقط در سطح میکروسکوپیک نظم داشته است. در حالت اول، انتقال انرژی از راه انجام گرفتن کار صورت گرفته است و در حالت دوم از راه گرما. بنابراین وقتی پیستونی درون سیلندری پر از گاز حرکت می‌کند، این حرکت در مقیاس ماکروسکوپیک صورت می‌گیرد، به این معنی که سرعت پیستون به سرعت تمامی ذرات آن اضافه می‌شود و پیستون روی گاز کار انجام می‌دهد. از سوی دیگر، اگر پیستون داغ باشد، حرکات (گرمایی) مولکولهای آن با یکدیگر ارتباطی ندارند، بنابراین انرژی از طریق فرایندهایی که فقط در مقیاس میکروسکوپیک نظم دارند به گاز منتقل می‌شود و می‌گوییم که گرما به گاز جریان می‌یابد. از اینکه نمی‌توانیم همیشه تمایز دقیقی بین گرما و کار قائل شویم، نباید تعجب کنیم، زیرا نقش قانون اول ترمودینامیک دقیقاً همین است که بگوید این دو، از برخی جهات با یکدیگر معادل‌اند.

بنابراین، طبق قانون اول، وقتی سیستمی دستخوش تغییر معینی می‌شود، چون  $U$  تابع حالت است، مقدار  $\Delta U$  لزوماً معین است، و بنابراین مجموع  $Q + W$  هم معین است. اما  $Q$  و  $W$  جداگانه معین نیستند. فقط در صورتی که بدانیم سیستم چگونه از حالت اولیه به حالت نهایی می‌رسد، می‌توانیم  $Q$  و  $W$  را جداگانه تعیین کنیم: بنابراین برای یک تغییر بینهایت کوچک، می‌توانیم بنویسیم

$$dU = dQ + dW \quad (۳-۳)$$

در رابطه بالا، نماد  $d$  نشان می‌دهد که کمیت‌های بینهایت کوچک  $dQ$  و  $dW$  دیفرانسیل کامل نیستند، یعنی مقدار آنها را نمی‌توان تنها با دانستن حالات اولیه و نهایی محاسبه کرد؛ به عبارت دیگر،  $Q$  و  $W$  تابع حالت نیستند. اما اگر سیستم، مقید باشد<sup>۱</sup>، به طوری که مسیر هر تغییر بینهایت کوچک معین باشد، مقادیر  $dQ$  و  $dW$  جداگانه تعیین می‌شوند و می‌توان آنها را دیفرانسیل‌های خوشرفتار به حساب آورد. البته چون  $U$  تابع حالت است،  $dU$  همواره دیفرانسیل کامل است. معادله ۳-۳ به عنوان صورت دیفرانسیلی قانون اول معروف است.

اگر سیستم‌هایی که کاملاً از محیط خود منزوی شده‌اند برهم‌کنش داشته باشند، روشن است که انرژی کل داخلی پایسته می‌ماند، زیرا اگر فرض کنیم که از اجتماع این سیستم‌ها یک سیستم پیچیده بزرگتر به وجود آید، هیچ گرما یا کاری از بیرون به این سیستم مرکب وارد نمی‌شود و بنابراین انرژی کل داخلی آن تغییر نمی‌کند. در حالت خاصی که این سیستم‌ها فقط از راه مبادله گرما برهم‌کنش می‌کنند، گرما نیز "پایسته" می‌ماند، زیرا داریم

$$\Delta U_t = \sum \Delta U_i = \sum (Q_i + W_i) = 0$$

۱. قبلاً نمونه‌ای از یک قید ساده را دیده‌ایم؛ در سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی باشد، داریم  $dQ = 0$ . بعداً درباره قیدهای پیچیده‌تری چون  $dU = 0$  بحث خواهیم کرد.

$$W_i = 0$$

و بنابراین

$$\sum Q_i = 0 \quad (4-3)$$

یعنی گرمای پایسته می‌ماند.

این نتیجه، پایهٔ روش مخلوط‌هاست که در گرماسنجی به‌کار می‌رود. در این روش دو یا چند سیستم را با یکدیگر در تماس گرمایی قرار می‌دهند (یا واقعاً مخلوط می‌کنند)، و چون این سیستم‌ها می‌خواهند به تعادل گرمایی برسند، گرمای یکی به دیگری جریان می‌یابد. چون در این فرایند معمولاً هیچ کاری انجام نمی‌گیرد (تأثیرات جنبی از قبیل تغییر فشار هیدروستاتیکی در اثر غوطه‌ور شدن یک جسم، معمولاً قابل چشم‌پوشی‌اند)، بنابراین گرمای سیستم پایسته می‌ماند. اگر یک مادهٔ واحد، مثلاً آب را، به‌عنوان مرجع انتخاب کنیم، دمای آن را می‌توان معیار سنجش انرژی داخلی آن و تغییرات دمای آن را معیار سنجش گرمای مبادله شده دانست. این اصلی است که ژول از آن استفاده کرد.

هنگام استفاده از قانون اول به‌صورت معادلات ۲-۳ یا ۳-۳ باید در مورد علامت جملات در این معادلات دقت کرد. اگر  $\Delta U$  تغییر انرژی داخل سیستم هنگامی که از حالت اولیه به حالت نهایی می‌رود، باشد، آنگاه  $W$  باید کار انجام شده روی سیستم و  $Q$  گرمای منتقل شده به سیستم فرض شود. با قبول این قرارداد، می‌توانیم مفاهیم گرم و سرد را تعریف کنیم. اینها اصطلاحاتی هستند که هنگام مقایسه در میان می‌آیند و ما می‌توانیم با توجه به جهت جریان گرما، هنگامی که سیستم‌های مورد مقایسه با یکدیگر در تماس گرمایی باشند، آنها را تعریف کنیم. می‌گوییم که گرما از جسم گرم به جسم سرد جریان می‌یابد. بنابراین در هر فاصلهٔ زمانی معین، علامت  $Q$  برای جسم گرم، منفی و برای جسم سرد، مثبت است.

متأسفانه نمی‌توانیم از قانون اول که به‌صورت ۳-۳ نوشته می‌شود، انتگرال بگیریم. بعداً  $dW$  و  $dQ$  جای خود را به متغیرهایی که تابع حالت باشند خواهند داد و بدین ترتیب معادله‌ای به‌دست خواهد آمد که همهٔ جملات آن در هر تغییری، بدون در نظر گرفتن مسیر تغییر، تنها یک مقدار خواهند داشت. قانون اول، هرگاه بدین صورت نوشته شود، توانایی به‌مراتب بیشتری خواهد داشت، اما این کار را فقط وقتی می‌توانیم انجام دهیم که قانون دوم ترمودینامیک را بررسی کرده باشیم. در حال حاضر به محاسبهٔ  $W$  برای سیستم‌های مختلف می‌پردازیم.

### ۳-۵ کار در سیستمهای مختلف

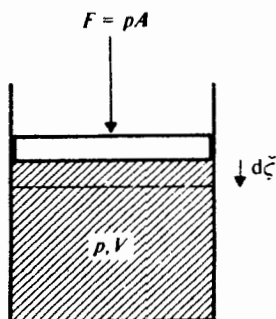
اگر تغییراتی که در حین کار انجام می‌گیرد، از لحاظ ترمودینامیکی برگشت‌پذیر باشد، همواره می‌توان کار انجام شده روی سیستم را برحسب پارامترهای حالت سیستم بیان کرد. فقط در این صورت است که پارامترهای سیستم می‌توانند اثر نیروهای خارجی را بیان کنند. مثلاً اگر سیالی در داخل یک سیلندر توسط پیستون با اصطکاک محبوس شده باشد، در آن صورت نیرویی که باید بر پیستون اعمال کرد تا بر اصطکاک غلبه و سیال را متراکم کند، بیشتر از نیرویی است که از سوی پیستون بر سیال وارد می‌شود. پس کار خارجی‌ای که روی کل سیستم (سیال و ظرف آن) انجام می‌گیرد بیشتر از کاری است که صرفاً روی سیال انجام می‌شود و بنابراین نمی‌توان آن را برحسب پارامترهای حالت سیال بیان کرد. اما اگر اصطکاک ناچیز باشد، کاری که روی سیال انجام می‌گیرد با کار نیروهای خارجی برابر می‌شود و هر دو را می‌توان برحسب پارامترهای سیستم بیان کرد. هنگامی که تغییر به‌طور برگشت‌پذیر صورت پذیرد، کاری که روی سیستم انجام می‌گیرد برابر است با

$$\delta W = \sum_i X_i dx_i$$

در این رابطه  $X_i$  و  $dx_i$  به‌ترتیب نیروها و تغییر مکانهای همیوگ آنها هستند. نشان خواهیم داد که کار را در چندین حالت خاص می‌توان به‌صورت فوق بیان کرد.

### ۳-۵-۱ کار در اثر فشار هیدروستاتیک

فرض کنید که مقداری سیال توسط یک پیستون بی‌اصطکاک در داخل سیلندری محبوس شده باشد و پیستون درست قالب سیلندر باشد (شکل ۳-۲). مساحت سطح پیستون را  $A$  و فشار وارد از سوی سیال را  $p$  فرض کنید. در این صورت نیرویی که باید بر پیستون وارد شود تا سیال در جای خود ثابت بماند، برابر است با  $F = pA$ .



شکل ۳-۲ متراکم کردن یک سیال.

حال فرض کنید که پیستون به اندازه فاصله کوچک  $d\xi$  به داخل سیلندر رانده شود. کاری که روی سیال انجام می‌گیرد عبارت است از

$$dW = F d\xi = pA d\xi = -p dV$$

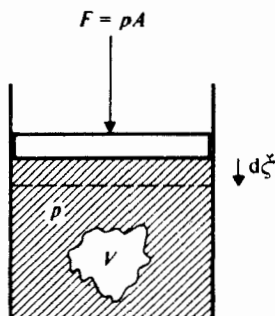
که در آن  $dV$  تغییر حجم سیال است. به علامت این رابطه توجه کنید. اگر حجم سیالی افزایش یابد، سیال روی محیط خود کار انجام می‌دهد. ما این نتیجه را بارها به کار خواهیم برد، چون طبق قاعده مرسوم در پی‌ریزی ترمودینامیک، عموماً از یک سیستم سیال به عنوان مدلی مناسب استفاده خواهیم کرد.

در مورد کاری که توسط فشار هیدروستاتیک روی یک جسم جامد انجام می‌گیرد، جسم جامد را در یک مایع تراکم‌ناپذیر واقع در داخل یک سیلندر غوطه‌ور می‌سازیم و آنگاه دهانه سیلندر را با پیستون می‌بندیم (شکل ۳-۳). چون سیال تراکم‌ناپذیر است، در اثر تغییر فشار هیچ‌کاری روی آن انجام نمی‌شود و کاری که پیستون انجام می‌دهد تماماً به جسم جامد منتقل می‌شود. بنابراین برای کاری که از سوی فشار هیدروستاتیک روی یک سیستم انجام می‌شود، همواره داریم

$$dW = -p dV \quad (۵-۳)$$

برای انتگرال‌گیری از رابطه ۵-۳ باید شرایطی را که تغییر تحت آن صورت می‌گیرد بدانیم. اکنون برای روشنی مطلب چند مثال می‌آوریم. برای تغییرات تک‌دمای گاز کامل (بخش ۸-۲ را ببینید)، می‌توانیم از معادله حالت گاز کامل استفاده کنیم

$$pV = RT$$



شکل ۳-۳ اعمال فشار هیدروستاتیکی به یک جسم جامد.

و در نتیجه خواهیم داشت

$$W = p_1 V_1 \ln(p_2/p_1) = RT \ln(p_2/p_1) \quad (۶-۳)$$

برای تغییرات بی‌دررو برگشت‌پذیر در یک گاز کامل، داریم

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

و مقدار کار در این تغییرات از رابطه زیر به دست می‌آید

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (۷-۳)$$

در مورد جسم جامد، معمول این است که کار را در حالت کلی حساب می‌کنند و نتیجه را برای قیده‌های ساده، ساده می‌کنند. (می‌توانستیم همین کار را در مورد گاز هم انجام دهیم.) روش کار از این قرار است:

ابتدا باید متغیرهای مستقل را انتخاب کنیم. چون اغلب به بررسی تغییراتی که در فشار یا دمای ثابت انجام می‌گیرند علاقه داریم، بنابراین  $p$  و  $T$  را به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب می‌کنیم. در این صورت،  $dW$  به دو جمله تجزیه می‌شود که یکی به تغییرات دما و دیگری به تغییرات فشار مربوط است.

برای اینکه رابطه  $dW = -p dV$  را برحسب  $p$  و  $T$  بنویسیم، باید  $dV$  را برحسب این متغیرها بنویسیم. در حالت کلی، صورت تابعی  $V$  را نمی‌شناسیم، فقط می‌دانیم که

$$V = V(p, T)$$

در نتیجه  $dV$  را به صورت کلی زیر می‌نویسیم

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\ &= -V \kappa_T dp + V \beta_p dT \end{aligned}$$

که در این رابطه

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \text{تراکم پذیری بی دررو}$$

و

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \text{ضریب انبساط حجمی تک فشار}$$

در نتیجه

$$\int_{p_1}^{p_r} p \kappa_T V dp - \int_{T_1}^{T_r} p \beta_p V dT \quad (۸-۳)$$

برای تغییرات تکدما و تک فشار (فشار ثابت)، می توانیم عبارت کلی را به طریق زیر ساده کنیم و به صورتی تقریبی بنویسیم. برای تغییر تکدما چون  $V$  و  $\kappa_T$  برای جسم جامد تقریباً ثابت هستند، داریم

$$W = \int_{p_r}^{p_1} p \kappa_T V dp \approx \frac{1}{2} \kappa_T V (p_1^2 - p_r^2) \quad (۹-۳)$$

برای تغییر تک فشار داریم

$$W = - \int_{T_1}^{T_r} p V \beta_p dT \approx -p V \beta_p (T_r - T_1) \quad (۱۰-۳)$$

زیرا برای یک جامد  $p$  ثابت است و  $V$  و  $\beta_p$  هم تقریباً ثابت اند. توجه داشته باشید که در هر دو حالت فشار هیدروستاتیک کار انجام می دهد، و اختلاف تنها در علت تغییر حجم است. در حالت اول عامل فشار از طریق تراکم پذیری باعث تغییر حجم می شود و در حالت دوم دما از طریق انبساط پذیری باعث تغییر حجم می شود.

### ۲-۵-۳ کار لازم برای خنثی کردن کشش سطحی

بنا به تعریف، کشش سطحی  $\gamma$  یک مایع برابر مقدار کاری است که برای افزایش سطح به اندازه یک واحد، به طور تکدما صورت می گیرد. بنابراین

$$dW = \gamma dA \quad (۱۱-۳)$$

آزمایش نشان می‌دهد که  $\gamma$  معمولاً از سطح مستقل است و تنها به دما بستگی دارد، به طوری که برای یک افزایش سطح معین تحت شرایط تکدما، داریم

$$W = \gamma(A_2 - A_1)$$

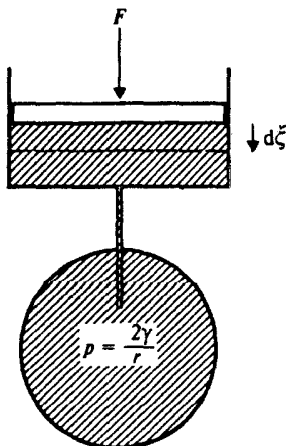
علت نیاز به کار برای افزایش سطح، این واقعیت است که در امتداد هر سطح منحنی اختلاف فشار وجود دارد. مقدار اختلاف فشار را می‌توان با بررسی کار انجام شده برای افزایش سطح به دست آورد. این نکته را با بحث در مورد سطح کروی روشن می‌سازیم.

قطره‌ای آب را در نظر بگیرید که از انتهای یک لوله موئین، آویزان باشد (شکل ۳-۴). با فشار دادن پیستون به سمت پایین، مایع را از داخل لوله موئین به داخل قطره می‌رانیم، در نتیجه حجم قطره افزایش می‌یابد. اگر فشار اضافی در قطره برابر  $p$  باشد، کار انجام شده طی جا به جا شدن پیستون به اندازه  $d\xi$ ، برابر می‌شود با

$$dW = F d\xi = +p dV = p 4\pi r^2 dr$$

که در این رابطه،  $+dV$  تغییر حجم قطره (و  $-dV$  تغییر حجم مایع داخل سیلندر است، با معادله ۳-۵ مقایسه کنید) و  $r$  شعاع قطره است. اما، طبق تعریف کشش سطحی، داریم

$$dW = \gamma dA = 8\pi\gamma r dr$$



شکل ۳-۴ کار لازم برای خنثی کردن کشش سطحی.



از مقایسه دو رابطه فوق برای  $dW$ ، به دست می آوریم

$$p = \frac{2\gamma}{r} \quad (۱۲-۳)$$

که برابر اختلاف فشار در امتداد یک سطح کروی واحد است. حباب دارای دو سطح است، در نتیجه فشار اضافی آن دو برابر این مقدار می شود.

### ۳-۵-۳ کار توسط میدان الکتریکی

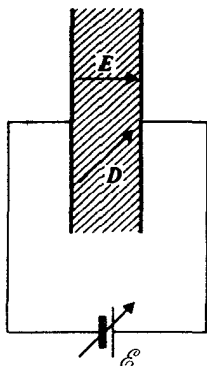
در این مورد، متغیرهای مربوط با روابط زیر تعریف می شوند

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P \quad (۱۳-۳)$$

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 = P / \epsilon_0 E \quad (۱۴-۳)$$

که در اینجا  $D$  جابه جایی الکتریکی،  $\epsilon_0$  گذردهی خلأ،  $\epsilon_r$  گذردهی نسبی،  $E$  شدت میدان الکتریکی،  $P$  قطبش الکتریکی، و  $\chi_e$  پذیرفتاری الکتریکی است [۷].

میدان الکتریکی می تواند روی هر ماده ای که قابلیت قطبی شدن داشته باشد، کار انجام دهد. فرض کنید که چنین ماده ای، که ممکن است ناهمسانگرد هم باشد، فضای بین دو صفحه موازی یک خازن مسطح را پر کرده باشد (شکل ۵-۳). فرض کنید که مساحت هر یک از صفحات  $A$  و فاصله بین آنها  $d$  باشد و نیز داشته باشیم  $d^2 \ll A$ ، به طوری که بتوانیم از ثابت نبودن میدان لبه ها صرف نظر کنیم. اگر بین دو صفحه خازن اختلاف پتانسیل برقرار کنیم، بین دو صفحه میدان الکتریکی ایجاد می گردد و دی الکتریک قطبی می شود.



شکل ۵-۳ قطبی شدن دی الکتریک.

اختلاف پتانسیل دو سر خازن را  $\mathcal{E}$ ، و مقدار کل بار روی صفحات را  $Z$  فرض کنید. در این صورت اگر  $n$  بردار واحدی عمود بر سطح صفحات خازن باشد، داریم

$$\mathcal{E} = E \cdot nd \quad (۱۵-۳)$$

و طبق قضیه گاوس

$$Z = D \cdot nA \quad (۱۶-۳)$$

با در نظر گرفتن شرایط مرزی برای  $E$  در روی سطوح رساناها و تقارن، درمی یابیم که  $E$  باید با  $n$  موازی باشد، گرچه در صورت ناهمسانگرد بودن محیط  $D$  ممکن است با  $n$  موازی نباشد. اگر بار روی خازن را به مقدار کم  $dZ$  افزایش دهیم، کاری که توسط باتری روی خازن انجام می گیرد برابر است با

$$\begin{aligned} dW &= \mathcal{E} dZ \\ &= Ad E \cdot dD \\ &= VE \cdot dD \end{aligned}$$

که در آن  $V$  حجم فضای بین دو صفحه خازن است. با توجه به رابطه ۳-۱۳ این رابطه به صورت زیر در می آید

$$dW = (\epsilon_0 E \cdot dE + E \cdot dP) V \quad (۱۷-۳)$$

این مقدار کل کاری است که روی حجم واقع در معرض میدان انجام می شود. جمله اول در رابطه فوق در غیاب ماده وجود دارد و تغییر انرژی ذخیره شده در خازن بدون دی الکتریک را نشان می دهد. بنابراین کار انجام شده روی دی الکتریک عبارت است از

$$dW = E \cdot dPV \quad (۱۸-۳)$$

اگر میدان با موضع تغییر کند، این رابطه به صورت زیر تعمیم می یابد

$$dW = \int (E \cdot dP) dV \quad (۱۹-۳)$$

و اگر  $E$  و  $P$  در کل ماده یکنواخت باشند، رابطه ۳-۱۹ به صورت زیر درمی آید

$$dW = E \cdot dp \quad (۳-۲۰)$$

که در آن  $p$  گشتاور کل دوقطبی الکتریکی ماده است.

### ۳-۵-۴ کار توسط میدان مغناطیسی

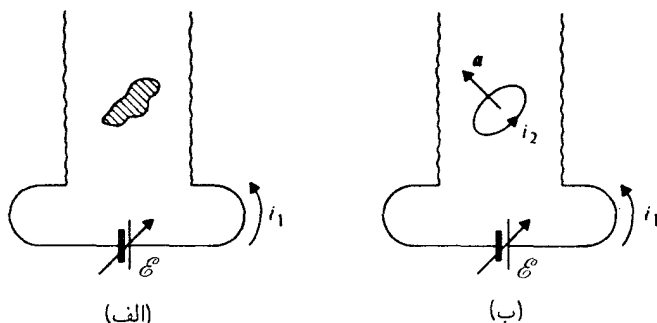
متغیرهای مربوط با روابط زیر تعریف می شوند

$$B = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (\dot{H} + M) \quad (۳-۲۱)$$

$$\chi_m = \mu_r - 1 = M/H \quad (۳-۲۲)$$

که در آن  $B$  القای مغناطیسی،  $\mu_0$  تراوایی مغناطیسی خلأ،  $\mu_r$  تراوایی مغناطیسی نسبی،  $H$  شدت میدان مغناطیسی،  $M$  شدت مغناطیسی، و  $\chi_m$  پذیرفتاری مغناطیسی است [۷].

میدان مغناطیسی می تواند روی هر ماده ای که قابلیت مغناطیسی شدن داشته باشد، کار انجام دهد. فرض کنید که چنین ماده ای را، با قرار دادن آن در داخل یک سیملوله، تحت تأثیر میدان مغناطیسی قرار دهیم [شکل ۳-۶ (الف)]. بی آنکه چیزی از عمومیت نتایجی که به دست می آوریم کاسته شود، می توانیم سیملوله را بدون مقاومت فرض کنیم. در نتیجه باتری فقط در برابر emfهای القا شده در سیملوله، در اثر تغییر جریان (از طریق خودالقایی سیملوله  $L_{11}$ ) یا در اثر تغییر خاصیت مغناطیسی ماده، که به نوبه خود باعث تغییر کل شار مدار الکتریکی می شود، کار انجام می دهد. برای سهولت، هر دو قطبی ساده را با یک حلقه کوچک جریان به مساحت  $a$  که جریان  $i_2$  از آن می گذرد، نشان می دهیم [شکل ۳-۶ (ب)]. لزومی ندارد که توزیع میدان مغناطیسی القا شده در داخل سیملوله را یکنواخت فرض کنیم. بلکه به جای آن میدان را به صورت  $B = bi_1$  فرض می کنیم که در آن  $i_1$  جریان در سیملوله است و  $b$  می تواند تابع مکان باشد.



شکل ۳-۶ محاسبه کاری که میدان مغناطیسی انجام می دهد.

گشتاور مغناطیسی حلقه ساده جریان برابر است با

$$m' = i_2 a \quad (23-3)$$

و القای متقابل بین حلقه و سیملوله عبارت است از

$$L_{12} = b \cdot a \quad (24-3)$$

بنابراین ضد lemfای که در سیملوله القا می‌شود، برابر است با

$$L_{11} \frac{di_1}{dt} + \sum_r L_{1r} \frac{di_r}{dt}$$

در این رابطه، عمل جمع روی تمام حلقه‌های ساده جریان انجام می‌گیرد. بنابراین آهنگ کاری که باتری انجام می‌دهد، عبارت است از

$$\frac{dW}{dt} = i_1 \left[ L_{11} \frac{di_1}{dt} + \sum_r L_{1r} \frac{di_r}{dt} \right]$$

بنابراین کاری که در حین تغییر بینهایت کوچک شرایط انجام می‌گیرد، برابر است با

$$\begin{aligned} dW &= i_1 L_{11} di_1 + i_1 \sum_r L_{1r} di_r \\ &= i_1 L_{11} di_1 + \sum B \cdot dm' \end{aligned} \quad (25-3)$$

برای برقراری رابطه اخیر از معادلات ۲۳-۳ و ۲۴-۳ استفاده کرده‌ایم. اما جمله اول کاری است که در غیاب ماده مغناطیسی انجام می‌شود و تغییر انرژی ذخیره شده در پیچۀ بدون میله را، نشان می‌دهد. بنابراین، کاری که روی ماده انجام می‌گیرد، عبارت است از

$$dW = \sum B \cdot dm'$$

اگر میدان با موضع تغییرکند، این رابطه به صورت زیر تعمیم می‌یابد

$$dW = \int (B \cdot dM) dV \quad (26-3)$$

جدول ۳-۱ برخی اقسام متعارف کار که در یک تغییر بینهایت کوچک برگشت پذیر روی سیستم انجام می شوند.

عامل انجام کار روی سیستم	$\delta W$
نیروی تنشی	$f dL$
جریان الکتریکی	$\mathcal{E} dZ$
فشار هیدروستاتیکی	$-p dV$
تغییر مساحت سطح	$\gamma dA$
میدان الکتریکی	$E \cdot dp$
میدان مغناطیسی	$B \cdot dm$
نیروهای تعمیم یافته	$X_i dx_i$

و اگر  $B$  و  $M$  در همه جای ماده یکنواخت باشند، رابطه ۳-۲۶ به صورت زیر درمی آید

$$\delta W = B \cdot dm \quad (۳-۲۷)$$

که در آن  $m$  گشتاور مغناطیسی کل ماده است.<sup>۱</sup>

برخی از رابطه هایی که کار انجام شده روی سیستم را در یک تغییر بینهایت کوچک برگشت پذیر نشان می دهند، در جدول ۳-۱ آمده است. دو رابطه اول را به صورت یک نتیجه گیری ظاهری به دست نیاورده ایم، زیرا این دو رابطه به صورت ساده از تعریفهای اساسی نتیجه می شوند. باید به یاد داشت که وقتی قانون اول را به صورت  $dU = \delta Q + \delta W$  می نویسیم، تمام جملات مربوط به کار مؤثر باید در  $\delta W$  وارد شوند.

### ۳-۶ ظرفیتهای گرمایی

با استفاده از قانون اول، می توانیم گرمایی را که یک سیستم در طی یک تغییر برگشت پذیر جذب کند، به صورت زیر بنویسیم

$$\delta Q = dU - \sum X_i dx_i$$

۱. ما از این صورت رابطه به عنوان کار مغناطیسی در سراسر این کتاب استفاده خواهیم کرد. ولی باید توجه شود که می توان سیستم ترمودینامیکی را از طریق متفاوت دیگری نیز مشخص کرد که در نتیجه آن رابطه دیگری به دست می آید که در زمینه موضوع مکانیک آماری مفیدتر است. وجه تمایز دو صورت رابطه در پیوست مورد بحث قرار گرفته است.

نسبت  $dQ/d\alpha$  ظرفیت گرمایی کلی سیستم خوانده می‌شود و آهنگ جذب گرما را در اثر تغییرات متغیر  $\alpha$  نشان می‌دهد.  $\alpha$  می‌تواند هر تابع حالتی باشد. طبق معمول، مقدار گرمایی را که در طی یک تغییر جذب می‌شود، جز در صورتی که مسیر این تغییر معین باشد، نمی‌توان معلوم کرد. بنابراین  $dQ/d\alpha$  را در صورتی که قیدی موجود نباشد، نمی‌توان تعریف کرد. برای اینکه مسیر تغییر را در سیستمی با  $n$  پارامتر تعیین کنیم، باید  $(n-1)$  قید را بشناسیم. در این صورت می‌توان ظرفیت گرمایی را تعریف کرد و آن را به صورت زیر نوشت

$$\frac{dQ_{\beta, \gamma, \dots}}{d\alpha}$$

که در آن  $\beta, \gamma, \dots$  و ... قیود سیستم هستند.<sup>۱</sup>

ظرفیتهای گرمایی مختلف معمولاً با نماد  $C$  که دارای یک شاخص پایین و یک شاخص بالاست، نشان داده می‌شود. شاخص پایین، قیدها را نشان می‌دهد و شاخص بالا که داخل پرانتز قرار می‌گیرد، متغیری را نشان می‌دهد که دیفرانسیل‌گیری نسبت به آن انجام می‌شود. با این قرارداد، می‌نویسیم

$$\frac{dQ_{\beta, \gamma, \dots}}{d\alpha} = C_{\beta, \gamma, \dots}^{(\alpha)}$$

مثلاً

$$\frac{dQ_V}{dT} = C_V^{(T)}$$

آهنگ جذب گرما را برحسب تغییر دمای کلون در حجم ثابت، نشان می‌دهد.

برای ظرفیتهای گرمایی که براساس افزایش دما تعریف می‌شوند، عموماً از آوردن شاخص بالا صرف‌نظر می‌کنند. مثلاً ظرفیتهای گرمایی اصلی را با  $C_p$  و  $C_V$  نشان می‌دهند (بخش ۸-۱ را ببینید).

روشن است که ظرفیتهای گرمایی، کمیت‌های افزایشی‌اند و اغلب بهتر است از ظرفیتهای گرمایی در واحد حجم، که ظرفیتهای گرمایی ویژه خوانده می‌شوند، استفاده شود. ظرفیت گرمایی ویژه معمولاً به اختصار گرمای ویژه خوانده می‌شود و طبق معمول با یک حرف کوچک لاتین مشخص می‌شود. بدین ترتیب گرمای ویژه اصلی را با  $c_p$  و  $c_V$  نشان می‌دهیم.

---

۱. این نوع دیفرانسیل‌ها را گاهی دیفرانسیل منحنی می‌نامند، زیرا حالات ممکن سیستم مقید را می‌توان با یک منحنی در فضای مختصاتی سیستم، نشان داد. مثلاً حالات ممکن گازی که در فشار ثابت باشد، با یک منحنی تک‌فشار نشان داده می‌شود. دیفرانسیل  $dQ_p/dT$  بیانگر آهنگ جذب گرما در حالتی است که با افزایش دما سیستم امتداد این تک‌فشار را طی می‌کند.

این تذکرات کلی را می‌توان با استفاده از سیستم ساده‌ای که از سوی فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام می‌شود، بهتر نشان داد. در این مورد قانون اول به صورت زیر درمی‌آید

$$\delta Q = dU + p dV$$

فرض کنید که بخواهیم از  $T$  و  $V$  به عنوان متغیرهای مستقل استفاده کنیم. در این صورت باید  $dU$  را برحسب  $dV$  و  $dT$  بنویسیم

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

با قرار دادن در رابطه قانون اول داریم

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

اگر قید ثابت بودن  $V$  را بر سیستم اعمال کنیم، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را به دست خواهیم آورد

$$C_V^{(T)} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (28-3)$$

(این نتیجه بدیهی است، زیرا اگر تغییر حجمی در کار نباشد، کاری روی سیستم انجام نخواهد شد و تغییر انرژی داخلی سیستم برابر با گرمایی خواهد بود که به آن وارد می‌شود.) گرمای ویژه نظیر آن، عبارت است از

$$c_V = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

اما اگر  $T$  ثابت باشد، نوع دیگری از ظرفیت گرمایی به دست خواهیم آورد

$$C_T^{(V)} = \frac{\delta Q_T}{dV} = p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (29-3)$$

این مقدار گرمایی است که، اگر سیستم در امتداد یک تکدما حرکت کند، به ازای افزایش واحد حجم خود جذب می‌کند، یعنی در واقع نوعی گرمای نهان است، زیرا دما تغییر نمی‌کند.

اگر  $p$  و  $T$  را به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب کنیم، روابط مشابهی به دست می آوریم. ابتدا مقادیر  $dU$  و  $dV$  را، برای جایگزین کردن در قانون اول، بر حسب  $dp$  و  $dT$  به دست می آوریم

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT$$

و

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

و بنابراین

$$\delta Q = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT \quad (۳-۳۰)$$

در این حالت، دو ظرفیت گرمایی عبارت اند از

$$C_T^{(p)} = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (۳۱-۳)$$

و

$$C_p^{(T)} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (۳۲-۳)$$

اگر  $p$  و  $V$  را به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب کنیم، روابط مشابهی به دست می آوریم. باید توجه داشت که اگر روابط ۳۱-۳ و ۳۲-۳ را در ۳۰-۳ قرار دهیم، خواهیم داشت

$$\delta Q = C_T^{(p)} dp + C_p^{(T)} dT$$

که در واقع همان بسط  $\delta Q$  بر حسب  $dp$  و  $dT$  است

$$\delta Q = \frac{dQ_T}{dp} dp + \frac{dQ_p}{dT} dT$$

این رابطه از لحاظ صوری به دیفرانسیل جزئی معمول شباهت دارد. اما باید توجه داشت که  $Q$  تابعی از  $p$  و  $T$  نیست و گرچه همه جملات دست راست این رابطه توابع خوش رفتاری از حالت هستند، انتگرال آنها به مسیر بستگی دارد و اگر قیدی موجود نباشد مقدار  $\delta Q$  را نمی توان تعریف کرد.



### ۷-۳ آنتالپی

دیدیم که مقدار  $C_V$  برحسب انرژی داخلی صورت ساده‌ای دارد:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [28-3]$$

اما ظرفیت گرمایی اصلی دیگر،  $C_p$ ، صورت پیچیده‌تری دارد

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [32-3]$$

برای اینکه  $C_p$  به صورت ساده‌تری درآید، تابعی از انرژی تعریف می‌کنیم که  $C_p$  را به صورتی شبیه رابطه ۲۸-۳ به دست دهد و آن را  $H$  می‌نامیم. یعنی

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (33-3)$$

با مساوی قرار دادن روابط ۳۲-۳ و ۳۳-۳ داریم

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right]_p$$

بنابراین تابع، به صورت زیر است

$$H = U + pV \quad (34-3)$$

$H$  را آنتالپی می‌نامند. چون همه جملات سمت راست معادله ۳۴-۳ تابع حالت‌اند،  $H$  نیز باید تابع حالت باشد. صورت دیفرانسیلی  $H$  به آسانی از ۳۴-۳ به دست می‌آید

$$dH = dU + p dV + V dp = dQ + V dp \quad (35-3)$$

از روابط ۳۳-۳ و ۳۵-۳ نتیجه می‌گیریم که اگر سیستمی دستخوش یک تغییر تک فشار برگشت پذیر شود، تغییرات  $H$  با گرمای جذب شده توسط سیستم برابر است

$$dH = dQ_p \quad (36-3)$$

چون بسیاری از فرایندهای جالب توجه در فشار ثابت انجام می‌گیرند، به  $H$  گاهی عنوان گمراه‌کننده محتوای گرمایی داده می‌شود.

رابطه ۳-۳۶ برای همه سیستمها معتبر است، و بخصوص آن را می‌توان در سیستمهایی که واکنشهای شیمیایی در آنها رخ می‌دهد، به‌کار برد. در این مورد  $\Delta H$  برابر است با گرمای واکنش. به دلیل این خاصیت آنتالپی، این کمیت در ترمودینامیک شیمیایی حائز اهمیت بسیار است.

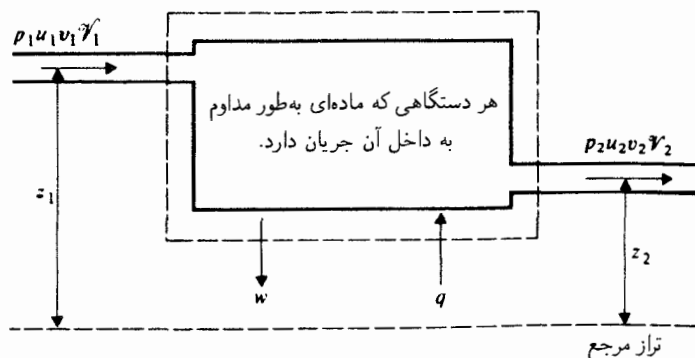
### ۳-۸ فرایندهای جریان

هر فرایندی که در آن یک ماده کار به‌طور پیوسته در داخل دستگاهی جریان داشته باشد که تبدیل انرژی داخلی به انرژی خارجی (مثلاً انرژی پتانسیل) یا کار را امکانپذیر می‌سازد، فرایند جریان خوانده می‌شود. آنتالپی نیز در این فرایندها کمیت مهمی است.

حالت کلی فرایند جریان در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. فرض کنید که پارامترهای ماده کار در ورودی و خروجی دستگاه به‌صورت زیر باشند

$p_2$ و $p_1$	فشار
$v_2$ و $v_1$	حجم ویژه
$u_2$ و $u_1$	انرژی داخلی ویژه
$\dot{V}_2$ و $\dot{V}_1$	سرعت جریان
$z_2$ و $z_1$	ارتفاع

همچنین فرض کنید که واحد جرم ماده کار، هنگامی که در داخل دستگاه جریان می‌یابد کار خارجی  $w$  (کار روی محیط توسط ماده کار) را انجام دهد و به اندازه  $q$  گرما جذب کند. در این



شکل ۳-۷ فرایند جریان در حالت کلی.

صورت انرژی که واحد جرم ماده کار به درون دستگاه منتقل می‌سازد برابر است با

$$u_1 + \frac{1}{2} \mathcal{V}_1^2 + gz_1$$

(یعنی انرژی داخلی به اضافه انرژی جنبشی به اضافه انرژی پتانسیل). ولی این کل انرژی نیست که وارد دستگاه می‌شود، زیرا منبع ماده کار نیز با ورود شار به روی دستگاه کار مکانیکی انجام می‌دهد. (می‌توان تصور کرد که فشار برای این کار را پیستونی تأمین می‌کند که با حرکت به جلو در مقابل فشار  $p_1$ ، مایع را به داخل دستگاه می‌راند.) کاری که با جاری شدن واحد جرم مایع به داخل دستگاه انجام می‌گیرد برابر است

$$\int p \, dV = p_1 v_1$$

این مقدار کار، به کار جریان معروف است. همین‌طور در خروجی، برای اینکه ماده کار به بیرون رانده شود، دستگاه باید در مقابل فشار  $p_2$  کار انجام دهد.

بنابراین انرژی کلی که در ورودی به ازای جریان واحد جرم منتقل می‌شود، برابر است با

$$u_1 + p_1 v_1 + \frac{1}{2} \mathcal{V}_1^2 + gz_1$$

رابطه مشابهی هم می‌توان برای خروجی نوشت. چون این عمل به‌طور مداوم صورت می‌گیرد می‌توانیم برای قسمتی از فضا که در شکل ۳-۷ با خط چین مشخص شده است، قانون پایستگی انرژی را بنویسیم

$$(u_1 + p_1 v_1 + \frac{1}{2} \mathcal{V}_1^2 + gz_1) - (u_2 + p_2 v_2 + \frac{1}{2} \mathcal{V}_2^2 + gz_2) = w - q$$

و یا

$$w = (h_1 - h_2) + \frac{1}{2} (\mathcal{V}_1^2 - \mathcal{V}_2^2) + g(z_1 - z_2) + q \quad (۳۷-۳)$$

که در آن  $h$  آنتالپی ویژه است.

معادله ۳۷-۳ در واقع همان صورت کلی قانون اول است که در مورد جریان دائمی جرم، به‌کار رفته است. برای محاسبه نحوه تغییرات آنتالپی در یک فرایند خاص جریان، به نتایج قانون دوم ترمودینامیک نیاز داریم. اما باید توجه داشت که ما تاکنون، درباره ماهیت فرایندهایی که در دستگاه

رخ می‌دهند هیچ شرطی نکرده‌ایم. بخصوص، لزومی ندارد که این فرایندها از لحاظ ترمودینامیکی برگشت‌پذیر باشند. بنابراین دامنهٔ کاربرد رابطهٔ ۳-۳۷ بسیار وسیع است و این معادله در بسیاری از رشته‌های علمی محض و کاربردی، اهمیت بسیار دارد. بررسی چند مورد ساده، این مسئله را بهتر نشان می‌دهد.

### ۳-۸-۱ گرماسنج جریان ثابت

در گرماسنج جریان ثابت، معمولاً انرژیهای جنبشی و پتانسیل ناچیزند و هیچ کاری با محیط مبادله نمی‌شود. در این حالت، رابطهٔ ۳-۳۷ به رابطهٔ زیر تبدیل می‌شود

$$h_2 - h_1 = q \quad (38-3)$$

یعنی گرمای جذب شده برابر است با افزایش آنتالپی. اگر سیال مورد بحث، مایع باشد، تغییرات انرژی در اثر انبساط (گرمایی) معمولاً ناچیز است و بنابراین  $(h_2 - h_1) = c_p \Delta T \approx c_v \Delta T$ . اما در مورد گازها، باید انبساط (گرمایی) را نیز در نظر گرفت و به کار بردن رابطهٔ ۳-۳۸ به این سادگی نیست.

### ۳-۸-۲ تویی متخلخل یا شیر فشارشکن

منظور از استفاده از تویی متخلخل یا شیر فشارشکن، این است که فشار یک سیال جاری را بدون اینکه روی آن کار خارجی انجام دهیم، پایین بیاوریم. چون معمولاً گرمای مبادله شده و کار انجام گرفته در برابر نیروی ثقل، ناچیز است، رابطهٔ ۳-۳۷ به رابطهٔ زیر تبدیل می‌شود

$$h_1 - h_2 = \frac{1}{\gamma} (\mathcal{V}_2^2 - \mathcal{V}_1^2) \quad (39-3)$$

در بسیاری از موارد، انرژی جنبشی پیش از انبساط (یعنی در طرفی که فشار آن بیشتر است) نیز ناچیز است و فقط داریم

$$h_1 - h_2 = \frac{1}{\gamma} \mathcal{V}_2^2 \quad (40-3)$$

بنابراین فشار سیال، به مقدار زیادی پایین می‌آید و انرژی جنبشی کمی تولید می‌شود. در حالت حدی، یعنی وقتی که اصطکاک آنقدر زیاد است که می‌توان از همهٔ جمله‌های مربوط به انرژی جنبشی صرف‌نظر کرد، فقط خواهیم داشت  $h_1 = h_2$ . این شرطی است که در مورد انبساط ژول-کلوین صادق است و بعد از بحث دربارهٔ قانون دوم ترمودینامیک با تفصیل بیشتر در مورد

آن (بخش ۹-۲ را ببینید) سخن خواهیم گفت. باید توجه داشت که فرایندهایی از این نوع، تا حد زیادی برگشت‌ناپذیرند.

### ۳-۸-۳ شیپوره ایده‌آل

عمل شیپوره ایده‌آل، درست عکس عمل شیر فشارشکن ایده‌آل است. در این مورد منظور این است که با کم کردن اصطکاک و تلاطم، به حداکثر سرعت ممکن دست یابیم. اکثر مواقع انرژی جنبشی سیال پیش از عبور از شیپوره ناچیز است و داریم

$$h_1 - h_2 = \frac{1}{2} V_1^2 \quad [40-3]$$

اما در این مورد، پس از انبساط، آنتالپی به مقدار بسیار زیاد پایین می‌آید و انرژی جنبشی افزایش بسیار می‌یابد.

در موتور جت، عبارات مربوط به  $w$  و  $z$  در رابطه ۳-۳۷ مهم نیستند. با مصرف سوخت، گرمای  $q$  بزرگی به وجود می‌آید، در نتیجه آنتالپی ویژه گازی که به مقدار زیاد وارد سیستم می‌شود، افزایش می‌یابد. این امر با افزایش فشار، به مقدار زیاد، همراه است. سپس، این سیال که دارای آنتالپی زیاد است در شیپوره‌ای که در عقب موتور است منبسط می‌شود و در ضمن این عمل، آنتالپی کاهش می‌یابد و انرژی، به انرژی جنبشی گازهایی که از موتور خارج می‌شوند تبدیل می‌شود. آنتالپی هیچ‌گاه به مقدار اولیه خود، که مقدار کمی است، باز نمی‌گردد، بلکه تمایل تمامی فرایند در جهت تبدیل کامل  $q$  به انرژی جنبشی است. منظور از نصب موتورهای کمکی پس‌سوز برای موتور جت این است که با افزودن مقداری گرما به گرمایی که پس از انبساط اولیه حاصل می‌شود مقدار  $V_2$  را باز هم افزایش دهند.

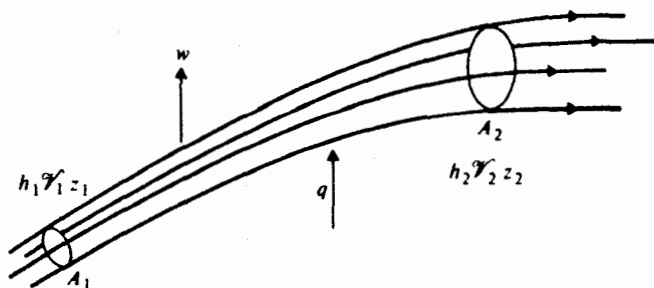
### ۳-۸-۴ توربین

در توربین، می‌خواهیم به حداکثر کار خارجی ممکن برسیم. در این مورد دستگاه طوری طراحی می‌شود که جملات مربوط به انرژی جنبشی در رابطه ۳-۳۷ به حداقل کاهش یابد، در نتیجه این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$h_1 - h_2 = w \quad (41-3)$$

### ۳-۸-۵ جریان به صورت خط جریان

سطح  $A_1$  را در ناحیه‌ای که در آن خط جریان پایایی جاری است، در نظر بگیرید (شکل ۳-۸). خطهای جریانی که از لبه‌های  $A_1$  می‌گذرند یک لوله جریان به وجود می‌آورند. معادله ۳-۳۷ را



شکل ۸-۳ کاربرد قانون اول در مورد جریان به صورت خط جریان.

در مورد هر طولی از این لوله می‌توان به‌کار برد. در این مورد،  $w$  کاری است که چسبندگی مایع، در صورت موجود بودن، در امتداد خطهای جریان مرزی انجام می‌دهد و  $q$  گرمایی است که از این خطوط وارد لوله می‌شود.

در صورتی که تلفات ناشی از چسبندگی و جریان گرما ناچیز باشند، معادله ۳-۳۷ به صورت زیر ساده می‌شود

$$u + p/\rho + \frac{1}{2}V^2 + \phi = \text{const.} \quad (42-3)$$

که در آن  $\rho$  چگالی و  $\phi$  انرژی پتانسیل واحد جرم است. ثابت بودن این کمیت در طول خط جریان، یکی از نتایج اساسی هیدرودینامیک است و به قضیه برنولی معروف است. اگر سیال تراکم‌ناپذیر باشد، این رابطه به صورت ساده‌تر زیر درمی‌آید

$$p/\rho + \frac{1}{2}V^2 + \phi = \text{const.} \quad (43-3)$$

## قانون دوم ترمودینامیک

### ۴-۱ نقش قانون دوم

قانون اول ترمودینامیک، صورت تعمیم یافته‌ای از اصل پایستگی انرژی است که گرما را هم در برمی‌گیرد. این قانون، تغییراتی را که وقوع آنها در یک سیستم از لحاظ انرژی امکانپذیر است محدود می‌کند. اما می‌بینیم که همه تغییراتی که از لحاظ انرژی امکانپذیرند، در عمل رخ نمی‌دهند و به این امر هنگام بررسی تعادل گرمایی و گرما، پی بردیم. اگر دو جسم در تماس گرمایی با یکدیگر قرار گیرند، از لحاظ انرژی اشکالی ندارد که دماهای آنها از هم دور شوند، زیرا این امر قانون اول ترمودینامیک، را نقض نمی‌کند. اما می‌دانیم که نه تنها چنین چیزی اتفاق نمی‌افتد بلکه برعکس دمای دو جسم به هم نزدیک می‌شود و سرانجام دو جسم به تعادل گرمایی می‌رسند. بنابراین در طبیعت یک نوع برگشت‌ناپذیری ذاتی وجود دارد، یعنی تغییرات یک جهت طبیعی دارند و ما باید این مسئله را در بررسی فرایندهای گرمایی، در نظر بگیریم. نخستین وظیفه‌ای که قانون دوم ترمودینامیک برعهده دارد این است که علت این برگشت‌ناپذیری را توضیح دهد.

مسئله دوم این است که گرچه می‌دانیم که کار را، با تعبیه یک سازوکار اتلافی مناسب (مثل چرخهای پره‌دار ژول یا مقاومت الکتریکی) می‌توانیم به گرما تبدیل کنیم، ولی موضوع تبدیل گرما به کار را تاکنون بررسی نکرده‌ایم. قانون اول روی هم‌ارزی گرما و کار به عنوان دو صورت انرژی، تأکید دارد اما در مورد تبدیل آنها به یکدیگر، چیزی نمی‌گوید، و بخصوص، در مورد بازده عمل تبدیل گرما

به‌کار، که از لحاظ عملی بسیار مهم است، اطلاعاتی به‌دست نمی‌دهد. دومین وظیفه‌ای که قانون دوم برعهده دارد این است که نشان می‌دهد میزان بازده در عمل تبدیل گرما به‌کار، یک محدودیت ذاتی دارد.

## ۲-۴ فرایندهای چرخه‌ای و موتورهای گرمایی

برای تبدیل گرما به‌کار، به ماشین ترمودینامیکی مناسبی احتیاج داریم که گرما مصرف کند و کار تولید نماید. روشن است که اگر بخواهیم در مورد بازده این تبدیل بحث کنیم، خود ماشین نباید به هیچ‌وجه هنگام عمل دستخوش تغییر دائمی شود. ماشین باید نقش انفعالی داشته باشد، به‌این معنی که باید بعد از رسیدن به‌پایان یک سلسله فرایندهای مناسب، به‌حالت اولیه خود بازگردد. هر مجموعه‌ای از فرایندها که سیستم را به‌حالت اولیه خود بازگرداند، یک چرخه نامیده می‌شود. ماشینی که شامل یک سیستم و سازوکاری است که سیستم را وادار به پیمودن چرخه می‌کند موتور گرمایی نامیده می‌شود و بهتر است سیستمی را که موتور با آن کار می‌کند ماده کار بخوانیم.

در حالت کلی، موتور گرمایی در بخشهای مختلف هر چرخه گرما را جذب و دفع می‌کند. باید انتظار داشته باشیم که ماشین مقداری گرما را دفع کند. زیرا، در غیر این صورت (با استفاده از قانون اول در مورد این ماشین) تمام گرمای جذب شده باید به‌کار تبدیل شود و ماشین دارای بازده صددرصد باشد و این امر، چنانکه خواهیم دید، حتی اگر موتور گرمایی ما ایده آل هم باشد ناممکن است.

بازده گرمایی یک موتور گرمایی،  $\eta$ ، را به‌صورت بخشی از انرژی جذب شده که به‌کار تبدیل می‌شود، تعریف می‌کنیم

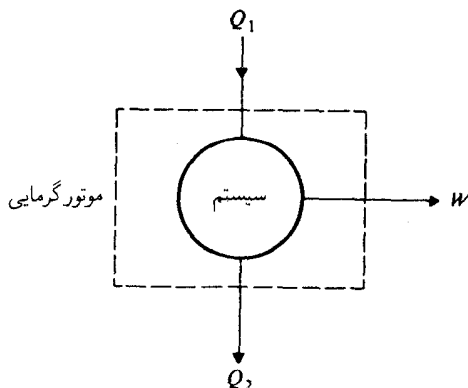
$$\eta = \frac{\text{کاری که انجام می‌شود}}{\text{گرمایی که جذب می‌شود}} = \frac{W}{Q_1}$$

که در آن  $Q_1$  و  $W$  به‌ترتیب گرمای جذب شده و کار انجام شده در طول یک چرخه را نشان می‌دهند. حال اگر قانون اول ترمودینامیک را به‌صورت  $W = Q_1 - Q_2$  (گرمای دفع شده است) در مورد یک چرخه ماشین گرمایی به‌کار ببریم، خواهیم داشت (شکل ۱-۴)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1-4)$$

فرایند چرخه‌ای خاصی وجود دارد که در تکامل ترمودینامیک سهمی اساسی دارد. این فرایند که به چرخه کارنو معروف است، شامل چهار فرایند متمایز زیر است





شکل ۱-۴ کاربرد قانون اول در مورد موتور گرمایی.

الف) ماده کار در دمای  $\Theta_1$ ، با جذب گرمای  $Q_1$  به صورت تکدما و برگشت پذیر، منبسط می شود.

ب) ماده کار به صورت بی دررو و برگشت پذیر منبسط می شود و دمای آن از  $\Theta_1$  به  $\Theta_2$  می رسد.

ج) ماده کار در دمای  $\Theta_2$  به صورت تکدما و برگشت پذیر متراکم می شود و به اندازه  $Q_2$  گرما از دست می دهد.

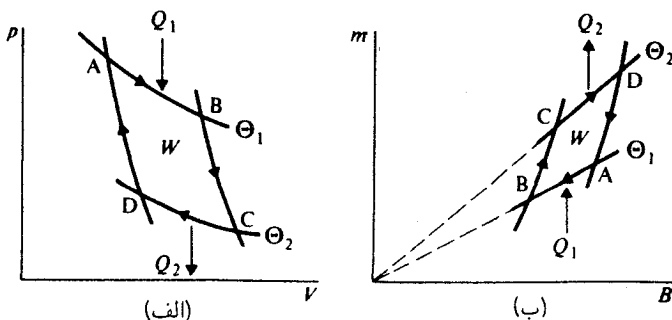
د) ماده کار به صورت بی دررو و برگشت پذیر متراکم می شود و دمای آن از  $\Theta_2$  به دمای حالت اولیه،  $\Theta_1$ ، می رسد.

بنابراین، چرخه کارنو از تقاطع دو منحنی بی دررو و دو منحنی تکدما تشکیل می شود. در هر بخش از چرخه، بین سیستم و محیط، کار مبادله می شود و بنابراین کار خالصی که سیستم در هر چرخه کامل انجام دهد عبارت است از

$$W = - \sum \oint X_i dx_i$$

در یک سیستم ساده دو پارامتری، این مقدار از لحاظ عددی برابر است با سطح محصور توسط چرخه در صفحه مختصات  $X - x$ .

شکل ۲-۴ چرخه کارنو را برای دو سیستم ساده نشان می دهد. از این دو مثال معلوم می شود که چرخه های کارنو سیستم های مختلف چقدر ممکن است متفاوت باشند. در مورد گاز کامل، منحنی های تکدما، هذلولی های قائم هستند، اما در مورد یک ماده پارامغناطیسی که از قانون کوری،  $\chi = a/T$  پیروی می کند، این تکدماها خطوط مستقیمی هستند که از مبدأ مختصات می گذرند. چون همه فرایندهای چرخه کارنو برگشت پذیرند، کل چرخه هم باید برگشت پذیر باشد. اگر جهت



شکل ۲-۴ چرخه کارنو (الف) در یک گاز، و (ب) در یک ماده پارامغناطیسی. AB و CD فرایندهای تکدما و DA و فرایندهای بی‌دررو را نشان می‌دهند.

چرخه را معکوس کنیم، می‌بینیم که ماشین کارنو از جسمی که دمای آن کم است، گرما می‌گیرد، و آن را به جسمی که دمای بیشتری دارد، پس می‌دهد، به عبارت دیگر این ماشین با صرف کار مکانیکی، گرما را در جهت “غیر طبیعی” منتقل می‌کند.

لازم به یادآوری است که اگر ماده کار دستخوش چرخه برگشت‌پذیری شود که طی آن تبادل گرما فقط بین دو دما صورت بگیرد، چرخه حتماً یک چرخه کارنو خواهد بود، زیرا قسمتهای دیگر چرخه که در آنها گرما مبادله نمی‌شود، حتماً منحنیهای بی‌دررو (برگشت‌پذیر) هستند.

### ۳-۴ صورتهای مختلف بیان قانون دوم

قانون دوم ترمودینامیک به دو صورت بیان می‌شود.<sup>۱</sup> در بیان اول بر بازده تبدیل گرما به کار تأکید می‌شود و بیان دوم به برگشت‌ناپذیری طبیعت توجه دارد.

بیان کلوین:

فرایندی که تنها نتیجه آن تبدیل کامل گرما به کار باشد، به هیچ‌وجه ممکن نیست رخ دهد.

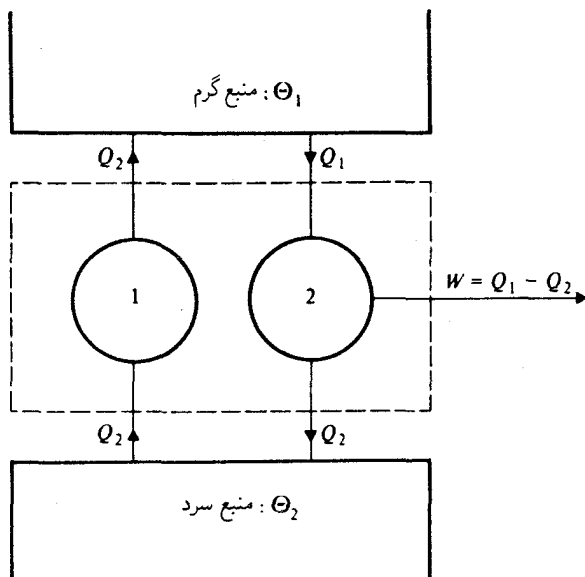
بیان کلاؤسیوس:

فرایندی که تنها نتیجه آن انتقال گرما از یک جسم سرد به یک جسم گرم باشد، به هیچ‌وجه ممکن نیست رخ دهد.

بیان کلوین می‌گوید که در تبدیل گرما به کار نمی‌توان به بازده صددرصد دست یافت. در بیان کلاؤسیوس، امکان معکوس شدن تمایل طبیعی گرما به جاری شدن از جسم گرم به جسم سرد، بدون دخالت عامل خارجی (مثلاً به صورت کار) نفی می‌شود.

به سادگی می‌توانیم نشان دهیم که این دو صورت بیان قانون دوم، هم‌ارزند. بدین ترتیب که نشان

۱. در فصل ۶ با استفاده از بیان کاراتودوری در مورد قانون دوم بحث خواهیم کرد. گرچه این صورت‌بندی از صورت‌بندی کلوین و کلاؤسیوس هم فشرده‌تر است، ولی در قالب عباراتی بیان شده است که جنبه عملی کمتری دارند و طرز تلقی این بیان وقتی بهتر درک می‌شود که موضوع را کمی بیشتر بسط داده باشیم.



شکل ۳-۴ اثبات اینکه نادرست بودن بیان کلاؤسیوس مستلزم نادرست بودن بیان کلون است.

دهیم اگر یکی از این دو صورت نادرست باشد صورت دیگر نیز نادرست خواهد بود. ما این مطلب را فقط در یک شق آن ثابت می‌کنیم. بدین معنی که نشان می‌دهیم اگر بیان کلاؤسیوس نادرست باشد بیان کلون نیز نادرست خواهد بود. کار خود را با یک ماشین گرمایی که بیان کلاؤسیوس را نقض می‌کند، آغاز می‌کنیم. آنگاه این ماشین را با یک ماشین گرمایی متعارف (یعنی ماشینی که هیچ‌یک از دو بیان قانون دوم را نقض نمی‌کند)، طوری ترکیب می‌کنیم و نشان می‌دهیم که ماشین مرکبی که بدین ترتیب ساخته می‌شود بیان کلون را نقض می‌کند. شیوه کار از این قرار است:

فرض کنید یک ماشین گرمایی داشته باشیم که بیان کلاؤسیوس از قانون دوم را نقض کند، بدین معنی که از یک منبع سرد در دمای  $\Theta_2$  گرما بگیرد و به یک منبع گرم که در دمای  $\Theta_1$  است، پس بدهد (ماشین ۱ در شکل ۳-۴). چون هیچ نوع کاری انجام نمی‌گیرد، گرمای جذب شده در هر چرخه باید با گرمای دفع شده برابر باشد. حال یک ماشین گرمایی دلخواه اختیار می‌کنیم و آن را به شیوه متعارف به کار می‌اندازیم، بدین صورت که این موتور دوم گرما از منبع گرم می‌گیرد و به منبع سرد پس می‌دهد و در این میان کار انجام می‌گیرد (ماشین ۲ در شکل ۳-۴). فرض کنید که ماشین اول در مدت معینی گرمای  $Q_2$  را از  $\Theta_2$  به  $\Theta_1$  انتقال دهد. سرعت ماشین دوم را طوری تنظیم می‌کنیم که در همین مدت در دمای  $\Theta_2$  به اندازه  $Q_2$  گرما دفع کند. اگر گرمایی که این ماشین در این مدت جذب می‌کند  $Q_1$  باشد، کار انجام شده برابر است با  $W = Q_1 - Q_2$ . حال فرض می‌کنیم که این دو ماشین، روی هم، به عنوان یک ماشین مرکب کار کنند و می‌بینیم که حاصل کار

این ماشین مرکب این است که با منبع سرد اصلاً گرما مبادله نمی‌کند ولی در دمای  $\Theta_2$  به اندازه  $Q_2 - Q_1$  از منبع گرم گرما می‌گیرد و تمام آن را به‌کار تبدیل می‌کند. وجود چنین ماشینی به معنای نقض شدن بیان کلوین است.

به همین شیوه می‌توان ثابت کرد که اگر بیان کلوین نادرست باشد، بیان کلاؤسیوس نیز نادرست خواهد بود. اگر این دو اثبات را با هم در نظر بگیریم می‌بینیم که درست بودن هریک از دو صورت بیان قانون دوم، شرط لازم و کافی برای درست بودن صورت دیگر است.

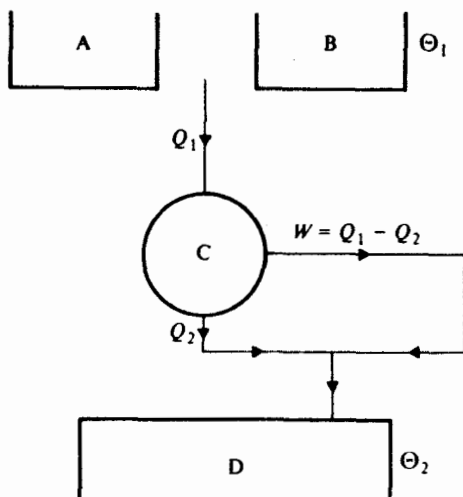
در اینجا بد نیست این نکته را یادآوری کنیم که قانونهای اول و دوم، حاکی از محال بودن دو صورت مختلف از حرکت دائمی است. طبق قانون اول، حرکت دائمی از نوع اول ناممکن است: هیچ ماشینی نمی‌تواند با به‌وجود آوردن انرژی از درون خود به‌طور مداوم کار کند (زیرا مقداری انرژی پایسته است). طبق قانون دوم، حرکت دائمی از نوع دوم محال است: هیچ ماشینی نمی‌توان ساخت که با استفاده از انرژی داخلی یک منبع گرمایی به‌طور مداوم کار کند (بیان کلوین). ساختن چنین ماشینی، قانون اول را نقض نمی‌کند. راه سوم برای به‌دست آوردن حرکت دائمی، این است که همه عوامل تلف‌کننده انرژی، از قبیل اصطکاک، چسبندگی، و مقاومت الکتریکی را از بین ببریم، به‌طوری که وقتی ماشین به‌حرکت درآمد، حرکت آن تا ابد ادامه یابد. این نوع حرکت، حرکت دائمی از نوع سوم نام دارد. وجود چنین حرکتی، هیچ‌یک از قوانین اول و دوم ترمودینامیک را نقض نمی‌کند، اما به تجربه معلوم شده است که در سیستمهایی که تابع قوانین کلاسیک هستند، نمی‌توان به چنین حرکتی دست یافت.<sup>۱</sup>

## ۴-۴ گرمی و دما

در اینجا اندکی تأمل می‌کنیم تا یک نکته کوچک را که تاکنون از آن تا حدودی سرسری گذاشته‌ایم، روشن کنیم. دما را برحسب تعادل گرمایی بین دو جسم تعریف کردیم، اما گرمی را برحسب جهت طبیعی جریان گرما بین دو جسم که در حال تعادل گرمایی نیستند، تعریف نمودیم و با این حال، همواره فرض کرده‌ایم که یک تناظر مستقیم بین گرمی و دما وجود دارد. البته این فرض پایه تجربی مستحکمی دارد با این حال صحت آن را می‌توان مستقیماً با استفاده از قانون دوم نیز ثابت کرد. برای اثبات این موضوع، کافی است که صحت قضیه زیر را نشان دهیم: اگر جسمی که در دمای  $\Theta_1$  است از جسم دیگری که در دمای  $\Theta_2$  است، گرم‌تر باشد همه جسمهایی که در دمای  $\Theta_1$  هستند از همه جسمهایی که در دمای  $\Theta_2$  هستند، گرم‌تر خواهند بود.

برای اثبات این قضیه، از یک نوع نشت گرما استفاده می‌کنیم و آن عبارت است از یک ماشین کارنوی  $C$  که کار حاصل از آن به‌صورت گرما در منبع سرد تلف می‌شود. بنابراین، این ماشین، گرما

۱. ابرسانایی جریان بدون اتلاف الکتریسیته، و ابرشارگی (فوق‌سیالی)، جریان بدون چسبندگی یکی از صورتهای هلیوم مایع، اصولاً پدیده‌های کوانتومی ماکروسکوپی هستند. در زیربخشهای ۱۰-۸ و ۱۰-۸ و بخش ۱۰-۱۰ در این مورد با تفصیل بیشتری بحث خواهیم کرد.



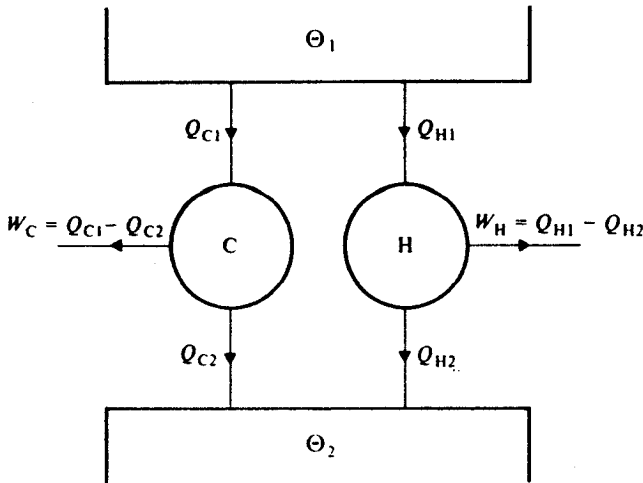
شکل ۴-۴ نمایش تناظر موجود بین گرمی و دما.

را در جهت طبیعی آن، یعنی از گرم به سرد، منتقل می‌کند، اما این عمل توسط فرایندی انجام می‌گیرد که اکنون آن را بررسی می‌کنیم.

دو جسم A و B را در دمای  $\Theta_1$  و جسم سوم D را در دمای  $\Theta_2$  در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که A گرمتر از D باشد (شکل ۴-۴). ابتدا نشت گرمایی کارنو را بین A و D در چرخهٔ بینهایت کوچکی برقرار می‌کنیم. در این حالت، طبق بیان کلاؤسیوس قانون دوم، جهت جریان گرما باید از A به D باشد. شرط انجام گرفتن فرایند تکدما از سوی ماشین کارنو، هنگامی که با جسم A در تماس است، این است که در سراسر فرایند، مادهٔ کار ماشین با A در تعادل گرمایی باشد. اما، طبق تعریف دمای تجربی، B با A در تعادل گرمایی است و بنابراین، طبق قانون صفرم، ماشین کارنو در سراسر فرایند تکدمای  $\Theta_1$  با B در تعادل گرمایی است. پس ماشین کارنو با هر جسمی که در دمای  $\Theta_1$  باشد و برای آن گرما تأمین کند همواره چرخهٔ واحدی را طی خواهد کرد و در همه حال، جهت جریان گرما یکسان خواهد بود. بنابراین نتیجه می‌گیریم که اگر بیان کلاؤسیوس معتبر باشد، هر جسمی که در دمای  $\Theta_1$  باشد از D گرمتر است. با استدلالی مشابه در مورد سایر اجسامی که در دمای  $\Theta_2$  هستند، این نتیجه را می‌توانیم به‌آسانی به‌صورت قضیه‌ای که اثبات آن را می‌خواستیم، تعمیم دهیم. بنابراین بین گرمی و دما تناظر یگانه‌ای برقرار می‌شود.

## ۴-۵ قضیهٔ کارنو

قضیهٔ کارنو نخستین گام در راه به‌دست آوردن مقیاس مطلق دما از بیان کلاسیک قانون دوم ترمودینامیک است. طبق این قضیه:



شکل ۵-۴ اثبات قضیه کارنو.

در میان همه ماشینهایی که بین دو منبع گرمایی معین کار می‌کنند، بازده ماشین کارنو از همه بیشتر است.

برای اثبات این قضیه نشان می‌دهیم که اگر این قضیه درست نباشد با استفاده از یک ماشین کارنو و ماشینی که بازده‌اش از ماشین کارنو بیشتر است، ماشین مرکبی می‌توان ساخت که یکی از دو بیان قانون دوم را نقض کند. برای این منظور، دستگاهی ترتیب می‌دهیم که بیان کلاؤسیوس را نقض می‌کند.

ماشین کارنوی C و ماشین فرضی H را که بازده‌اش از ماشین کارنو بیشتر است در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که این دو ماشین بین دو منبع گرمایی  $\Theta_1$  و  $\Theta_2$  کار می‌کنند. تغییرات انرژی در یک چرخه این ماشینها در شکل ۵-۴ نشان داده شده است. اگر بازده ماشین فرضی از بازده ماشین کارنو بیشتر باشد، داریم

$$\eta_H > \eta_C$$

یعنی

$$\frac{W_H}{Q_{H1}} > \frac{W_C}{Q_{C1}} \quad (2-4)$$

چون ماشین کارنو برگشت پذیر است، می‌توانیم آن را با انرژی مکانیکی‌ای که از H عاید می‌شود، در جهت عکس به کار بیندازیم. همچنین اندازه چرخه ماشین کارنو را می‌توانیم به دلخواه انتخاب کنیم، زیرا گرچه منحنیهای تکدما، به دلیل ثابت بودن  $\Theta_1$  و  $\Theta_2$  ثابت اند، اما جای منحنیهای بی دررو را

هر جا که بخواهیم می‌توانیم انتخاب کنیم. بدین ترتیب می‌توانیم کاری کنیم که در هر چرخه، ماشین C تمام کار مکانیکی را که H تولید می‌کند، مصرف کند.<sup>۱</sup> یعنی

$$W_C = W_H \quad (۳-۴)$$

با مقایسه رابطه ۲-۴، خواهیم داشت

$$Q_{C1} > Q_{H1} \quad (۴-۴)$$

حال می‌بینیم که ماشین مرکبی که از C و H تشکیل شده است، کاری انجام نمی‌دهد، بلکه مقداری گرما از منبع سرد می‌گیرد و همان مقدار گرما را به منبع گرم می‌دهد و این گرما طبق رابطه ۴-۴ بیش از صفر است

$$Q_{C1} - Q_{H1} > 0$$

بنابراین، ماشین مرکب ما بیان کلاسیوس قانون دوم را نقض می‌کند و در نتیجه ماشین فرضی ما نمی‌تواند وجود داشته باشد، و قضیه ثابت است.

نتیجهٔ جنبی. در قضیهٔ کارنو نشان دادیم که: (هر ماشین دیگری)  $\eta \geq \eta(\text{کارنو})$ . اگر به جای ماشین فرضی H، از یک ماشین برگشت‌پذیر R استفاده کنیم، می‌توانیم نشان دهیم که  $\eta_C \geq \eta_R$ . اما چون هر دو ماشین برگشت‌پذیرند، می‌توانیم با استفاده از ماشین کارنو ماشین R را در جهت عکس به حرکت درآوریم و در این صورت خواهیم داشت:  $\eta_C \leq \eta_R$ . این دو شرط هنگامی تماماً برقرارند که داشته باشیم  $\eta_C = \eta_R$ . بنابراین نتیجه می‌گیریم که:

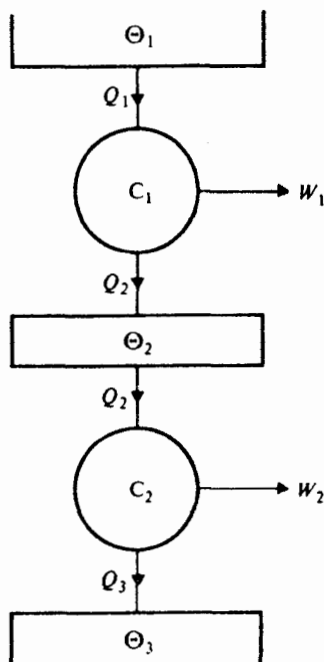
بازده تمام ماشینهای برگشت‌پذیری که بین دو منبع کار می‌کنند، برابر است.

بنابراین نتیجه می‌شود که بازده هر ماشین برگشت‌پذیر که بین دو منبع کار کند، باید تنها تابعی از دمای آن دو منبع باشد. یعنی، برای هر ماشین برگشت‌پذیر، داریم

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\Theta_1, \Theta_2) \quad (۵-۴)$$

که در آن  $f$  تابعی عمومی از  $\Theta_1$  و  $\Theta_2$  است.

۱. اگر نخواهیم اندازهٔ چرخهٔ کارنو را تنظیم کنیم، می‌توانیم سرعت نسبی کارکردن ماشینها را، به‌همان شیوه که در اثبات هم‌ارزی دو صورت قانون دوم گفتیم، تنظیم کنیم و بدین ترتیب کاری کنیم که هیچ انرژی مکانیکی اضافی باقی نماند. مراحل بعدی برهان قضیه، هیچ تغییری نمی‌کند.



شکل ۶-۴ به دست آوردن دمای ترمودینامیکی.

چنانکه قبلاً اشاره کردیم، تنها چرخه برگشت پذیری که در آن یک ماده کار واحد، تنها در دو دما مبادله گرما می کند، لزوماً چرخه کارنوست، ولی در برهان بالا، ماشین دوم می تواند، به هر اندازه که بخواهیم، پیچیده باشد (مثلاً می تواند شامل چندین فرایند چرخه ای جنبی باشد)، به شرط آنکه اولاً برگشت پذیر باشد و ثانیاً تنها از طریق دو منبع فوق با محیط خود مبادله گرما کند. ماشین کارنو، ساده ترین ماشینی است که این شرایط در آن صدق می کند. مثالی از یک مورد پیچیده تر را در بخش ۶-۴ خواهیم دید.

### ۶-۴ دمای ترمودینامیکی

اکنون با استفاده از رابطه ۵-۴ می توانیم تعریف از دمای ترمودینامیکی را به دست آوریم. دو ماشین کارنوی  $C_1$  و  $C_2$  را در نظر می گیریم و فرض می کنیم که  $C_1$  بین دو منبع با دماهای  $\Theta_1$  و  $\Theta_2$  و  $C_2$  بین دو منبع  $\Theta_2$  و  $\Theta_3$  کار کند. فرض می کنیم که در هر چرخه  $C_1$  به اندازه  $Q_1$  از  $\Theta_1$  گرما بگیرد و به اندازه  $Q_2$  به  $\Theta_2$  گرما بدهد. اندازه نسبی چرخه ها را طوری تنظیم می کنیم که در هر چرخه  $C_2$  به اندازه  $Q_2$  از منبع  $\Theta_2$  گرما بگیرد و به اندازه  $Q_3$  به منبع  $\Theta_3$  گرما بدهد (شکل ۶-۴). در این صورت از رابطه ۵-۴ برای  $C_1$  داریم



$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\Theta_1, \Theta_2) \quad (۶-۴)$$

و برای  $C_2$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f'(\Theta_2, \Theta_3) \quad (۷-۴)$$

اما چون مقدار گرمایی که در  $\Theta_2$  مبادله می‌شود، صفر است، وجود منبع  $\Theta_2$  تأثیری ندارد. (یعنی دو ماشین می‌توانند مستقیماً مبادلهٔ گرما کنند و چرخه‌های یکسانی را طی نمایند). بنابراین از منبع  $\Theta_2$  می‌توان صرف‌نظر کرد بی‌آنکه در معادلات ۶-۴ و ۷-۴ تغییری پدید آید. در این صورت می‌توان مجموعهٔ دو ماشین را به‌عنوان یک ماشین کارنوی مرکب (و برگشت‌پذیر) فرض کرد که فقط در منبعهای  $\Theta_1$  و  $\Theta_3$  مبادلهٔ گرما می‌کند.<sup>۱</sup> با اعمال رابطهٔ ۵-۴ در این ماشین مرکب، داریم

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f''(\Theta_1, \Theta_3) \quad (۸-۴)$$

از معادلات ۶-۴، ۷-۴ و ۸-۴ داریم

$$f''(\Theta_1, \Theta_3) = f(\Theta_1, \Theta_2)f'(\Theta_2, \Theta_3)$$

اما طرف چپ رابطهٔ بالا مستقل از  $\Theta_2$  است و بنابراین  $\Theta_2$  باید از جمله‌های دست راست نیز حذف شود. این امر تنها در صورتی ممکن است که توابع  $f$  به عاملهای  $T(\Theta_1)/T(\Theta_2)$  تجزیه‌پذیر باشند، که در آن،  $T$ ها کمیت‌هایی عمومی هستند که فقط به دماهای تجربی بستگی دارند. بنابراین رابطهٔ ۶-۴ را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (۹-۴)$$

این رابطه دمای ترمودینامیکی را تعریف می‌کند و تنها چیزی که در آن تعریف نشده باقی می‌ماند، ضریب تناسبی است که اندازهٔ یکا را تعیین می‌نماید. به عبارت دیگر، دمای ترمودینامیکی بدین صورت تعریف می‌شود که

نسبت دماهای ترمودینامیکی دو منبع برابر با نسبت گرماهایی است که یک موتور برگشت‌پذیر که بین آن دو منبع کار می‌کند، با آن دو مبادله می‌کند.

۱. یا، چون کار ماشینها تغییری در منبع  $\Theta_2$  نمی‌دهد، می‌توانیم آن را همراه با دو ماشین اولی، جزئی از ماشین مرکب به حساب آوریم.

در بخش ۸-۲ نشان خواهیم داد که این دمای ترمودینامیکی است که در معادله حالت گاز کامل ظاهر می شود. و به همین دلیل است که اندازه گیری دماهای ترمودینامیکی سرانجام بر دماسنجی گازی مبتنی می شود (بخشهای ۲-۴ تا ۲-۶).

بازده یک ماشین برگشت پذیر که بین دو منبع با دماهای  $T_1$  و  $T_2$  کار می کند برحسب دماهای ترمودینامیکی این منابع به صورت زیر نوشته می شود

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (10-4)$$

## ۷-۴ یکتایی بی دروهای برگشت پذیر

استدلالهای گوناگون بالا بر این فرض استوار بود که یک سیستم در طی یک تغییر بی درروی برگشت پذیر، همواره مسیر یکتایی را طی می کند. به ویژه فرض ما بر این بود که اگر سیستمی از حالت خاصی که روی یک منحنی تکدما واقع است، یک مسیر بی درروی برگشت پذیر را در پیش گیرد، همیشه منحنی تکدمای دیگری را در همان نقطه قطع خواهد کرد. اگر جز این بود، نمی توانستیم چرخه کارنوبی را که سیستم طی می کند تعیین کنیم و کار انجام شده در هر چرخه نیز به صورت یکتایی معین نمی شد. فرض اینکه منحنیهای بی دررو برگشت پذیر به صورت یکتایی تعیین می شوند، معادل با این فرض است که تابعی از حالت وجود دارد که مقدار آن در فرایندهایی (برگشت پذیر) که در آنها  $dQ = 0$ ، ثابت است، و ثابت بودن این کمیت، حالتی را که سیستم می تواند در آنها قرار گیرد، تعیین می کند. اما می دانیم که  $Q$  تابع حالت نیست و بنابراین فرضی که کردیم به دلایل بیشتری نیاز دارد.

یکی از راههای رهایی از این مشکل این است که به آزمایش متوسل شویم زیرا مطابق آن بی درروهای برگشت پذیر همواره به صورت یکتایی تعیین می شوند. اما درستی این گفته را در مورد یک سیستم دو پارامتری، به آسانی می توان نشان داد.

یک بی درروی برگشت پذیر، منحنی ای است که برای آن داریم

$$dQ = dU + p dV = 0 \quad (11-4)$$

$p$  و  $V$  را به عنوان متغیرهای مستقل انتخاب می کنیم و این عبارت را به صورت یک دیفرانسیل خطی از  $dp$  و  $dV$  درمی آوریم.  $dU$  برحسب  $dp$  و  $dV$  به صورت زیر نوشته می شود

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV \quad (12-4)$$

با قرار دادن این معادله در معادله ۱۱-۴ داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left\{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right\} dV = 0 \quad (13-4)$$

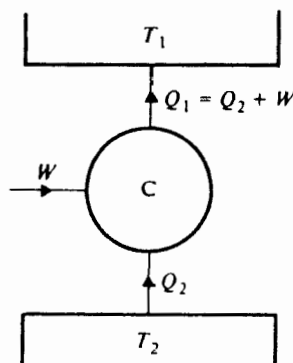
این معادله دیفرانسیلی است که پارامترهای سیستم باید در طی فرایند بی‌درروی برگشت‌پذیر از آن تبعیت کنند. اما ضرایب  $dp$  و  $dV$  در ۱۳-۴ تابع حالت‌اند و بنابراین مسیر تغییرات بی‌دررو به‌نحوی یکتا با تابعی به‌صورت زیر مشخص می‌شود

$$F_1(p, V)dp + F_2(p, V)dV = 0 \quad (14-4)$$

بنابراین با انتگرال گرفتن از معادله ۱۳-۴ از هر حالت اولیه‌ای، منحنیهای بی‌درروی برگشت‌پذیر را می‌توان به‌صورت یکتایی تعیین کرد. اما این برهان را نمی‌توان به‌حالتی که در آنها بیش از دو متغیر مستقل موجود باشد، تعمیم داد.<sup>۱</sup> بنابراین، در حال حاضر، فقط در مورد سیستمهایی که دو درجه آزادی دارند، می‌توانیم منحنیهای بی‌دررو را یکتا بدانیم و برهانهایی را که قبلاً با استفاده از ماشینهای کارنو آوردیم، فقط در این موارد معتبر بشماریم. اما هنگامی که به بررسی فرایندهای چرخه‌ای در حالت کلی می‌پردازیم، نتایجی از آنها به‌دست می‌آوریم که برای سیستمهای چند پارامتری نیز معتبر هستند و سرانجام نشان می‌دهیم که در واقع تابعی از حالت به‌نام آنتروپی وجود دارد که مقدار آن در فرایندهای بی‌درروی برگشت‌پذیر، پایسته است و بلافاصله نتیجه می‌گیریم که سطح بی‌دررو برای سیستمهای چند پارامتری وجود دارند، زیرا اینها، سطوحی هستند که در روی آنها مقدار تابع حالت، آنتروپی، ثابت است. (بخشهای ۲-۵ و ۲-۶ را ببینید.) همچنین این موضوع نشان می‌دهد که نتایج اولیه بدون هیچ محدودیتی صادق‌اند.

در ضمن، ما تاکنون نشان نداده‌ایم که یک منحنی بی‌دررو نمی‌تواند یک تک‌دما را بیش از یک بار قطع کند. قانون دوم این امکان را نفی می‌کند، زیرا ماشینی که چنین رویدادی در آن رخ دهد، بیان کلین را نقض خواهد کرد.

۱. اگر  $dp$  و  $dV$  را بردارهای بینهایت کوچکی در فضای  $p-V$  فرض کنیم، آنگاه معادله ۱۴-۴ می‌گوید که هر تغییر مجاز بینهایت کوچک، که با بردار  $(dp, dV)$  نشان داده شود، باید بر بردار  $[F_1(p, V), F_2(p, V)]$  عمود باشد، زیرا حاصلضرب نرده‌ای این دو بردار صفر است. چون فضای مختصاتی تنها دو بعد دارد، این شرط یک خط یکتا را به‌دست می‌دهد. اگر سیستم سه درجه آزادی داشته باشد، شرط فوق صفحه‌ای را به‌دست می‌دهد که از نقطه‌ای که معرف حالت اولیه است می‌گذرد و هر خطی که در آن صفحه واقع باشد، در این شرط صدق می‌کند. با این درجه آزادی اضافی، از نظر کلی می‌توانیم از هر نقطه فضای مختصاتی سیستم به هر نقطه دیگر آن برویم به‌طوری که در تمام نقاط مسیر، شرط بی‌دررویی برقرار بماند. بنابراین تمام حالات سیستم از طریق مسیرهای بی‌دررو متقابلاً به هم مربوط می‌شوند و در نتیجه هیچ سطح بی‌درروی یکتایی وجود نخواهد داشت. این امر نشان می‌دهد که چرا برهان، بالا را نمی‌توان به سیستمهایی که بیش از دو درجه آزادی دارند تعمیم داد. ما بیان نتیجه کلی را تا ارائه تعریف آنتروپی در فصل ۵، به‌تعیین می‌اندازیم.



شکل ۷-۴ موتور کارنویی که در جهت عکس کار کند، گرما را از منبع سرد می‌گیرد و به منبع گرم می‌دهد.

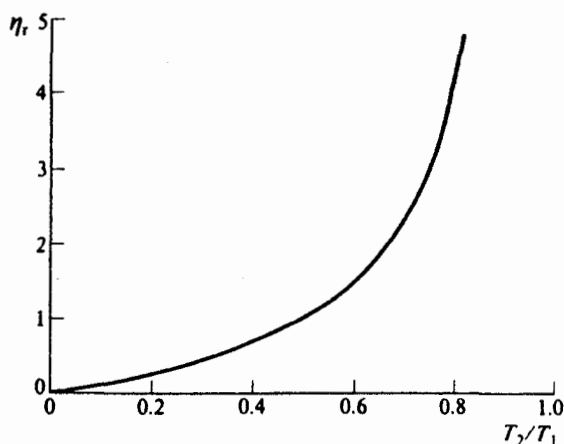
## ۸-۴ یخچال و تلمبه گرما

در اثبات قضیه کارنو، از خاصیت برگشت پذیری ماشینی کارنو استفاده کردیم. ماشین کارنو را با مصرف کردن کار مکانیکی در جهت عکس به حرکت درآوردیم تا از یک منبع سرد گرما بگیرد و به یک منبع گرم گرما بدهد (شکل ۷-۴). هر دستگاهی که، با استفاده از کار مکانیکی گرما را از یک جسم سرد به یک جسم گرم انتقال دهد، یخچال یا تلمبه گرما نامیده می‌شود.

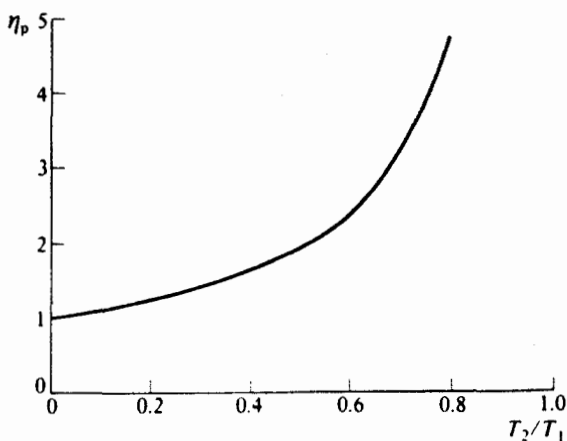
یخچال. کار یخچال این است که از جسمی که دمای آن از دمای محیط کمتر است، گرما بگیرد. بنابراین بازده یا عدد شایستگی یخچال را می‌توان برحسب گرمایی که به‌ازای صرف کردن مقدار معینی کار از جسم می‌گیرد تعریف کرد. برای یخچال ایده‌آل که از ماشین کارنو استفاده می‌کند، داریم

$$\eta_r = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (۱۵-۴)$$

بازده یخچال ایده‌آل در شکل ۸-۴ نشان داده شده است. برای سرماهای متوسط، بازده یخچال بالاست. تا میزان ۵۰٪ مقدار گرمایی که گرفته می‌شود از کار لازم بیشتر است، اما با بالا رفتن نسبت دما، مقدار کار لازم برای بیرون کشیدن یک گرمای معین، بسیار زیاد می‌شود. یخچال خانگی، از طریق پره‌های خنک‌کننده با محیط مبادله گرما می‌کند و در نتیجه دمای بالایی  $T_1$  همواره در حدود دمای اتاق نگه‌داشته می‌شود، اما دمای پایینی  $T_2$  اندکی کمتر از نقطه انجماد است. برای  $T_1 = 312 \text{ K}$  و  $T_2 = 260 \text{ K}$  داریم  $\eta_r = 5$ . از سوی دیگر، برای اینکه یخچالی که در دمای اتاق کار می‌کند،  $4 \text{ W}$  گرما از ماده‌ای که در دمای  $1 \text{ K}$  است، بگیرد، باید توانی برابر با  $1 \text{ kW}$  داشته باشد. (این مثال علت دشواری فزاینده عمل سردسازی را در دماهای کم نشان می‌دهد.) در عمل بازده ماشینها از این مقادیر ایده‌آل بسیار کمتر است.



شکل ۸-۴ بازده یخچال ایده‌آل.



شکل ۹-۴ بازده تلمبه گرمای ایده‌آل.

تلمبه گرما. کار تلمبه گرما این است که به جسمی که دمایش از محیط بیشتر است، گرما بدهد. بنابراین، بازده یا عدد شایستگی تلمبه گرما را می‌توان برحسب مقدار گرمایی که به‌ازای صرف کردن مقدار معینی انرژی مکانیکی به جسم گرم می‌دهد تعریف کرد. برای تلمبه ایده‌آل، که با ماشین کارنو کار می‌کند، داریم

$$\eta_p = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1 + \eta_r \quad (۱۶-۴)$$

شکل ۹-۴ بازده تلمبه گرمای ایده‌آل را نشان می‌دهد. در صورتی که اختلاف  $T_1$  و  $T_2$  کم

باشد، گرمایی که تولید می‌شود از توانی که مصرف می‌شود به مقدار قابل توجهی بیشتر است. بدین دلیل، تلمبه گرما، وسیله بسیار مناسبی برای گرم کردن ساختمانهاست، بدین صورت که تلمبه، گرما را از هوای مجاور ساختمان می‌گیرد و آن را در دمای اندکی بالاتر از دمای اتاق به ساختمان پس می‌دهد. اگر  $T_1 = 320 \text{ K}$  و  $T_2 = 280 \text{ K}$  باشد، فقط با صرف  $1 \text{ kW}$  توان، می‌توان  $8 \text{ kW}$  گرما تولید کرد. اما متأسفانه به دلیل بالا بودن هزینه و پایین بودن بازده تأسیساتی که مبتنی بر این روش هستند مزیت اقتصادی این روش مورد تردید است و به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد. هر چه نسبت دما افزایش یابد، مزایای احتمالی تلمبه گرما کمتر می‌شود. در حالتی که  $T_2 \rightarrow 0$ ، گرمایی که تولید شده با کار لازم برابر می‌شود، و تلمبه گرما بر وسایلی چون بخاری الکتریکی معمولی، که کار را مستقیماً به گرما تبدیل می‌کنند، هیچ مزیتی ندارد.

## ۹-۴ ماشینهای گرمایی واقعی

در حالت کلی، کمتر چیزی در مورد بازده ماشینهای گرمایی واقعی می‌توان گفت، گرچه در بعضی موارد، این ماشینها را می‌توان به صورت تقریبی با یک چرخه کارنو مقایسه کرد. اگر کمترین و بیشترین دمایی را که در هر چرخه یک ماشین واقعی دخالت دارد بدانیم، آنگاه می‌توانیم بگوییم که بازده این ماشین یقیناً از بازده ماشین کارنویی که بین دو منبع دارای همین دو دما کار می‌کند، کمتر است. با این مقایسه ساده درمی‌یابیم که چرا بازده نخستین ماشینهای بخار اینقدر کم بوده است. در این ماشینها بخاری با فشار کمی بیش از فشار جو و دمایی حدود  $390 \text{ K}$  وارد می‌شد و سپس این بخار توسط آبی که دمای آن اندکی کمتر از نقطه جوش متعارفی — مثلاً حدود  $350 \text{ K}$  — بود، چگالیده می‌شد. بازده ماشین کارنویی که بین این دو دما کار کند، فقط  $10\%$  است و البته بازده ماشینهای بخار اولیه از این هم بسیار کمتر بود. در ماشینهای بخار امروزی، با استفاده از بخار با فشار زیاد و با بالا بردن  $T_1$ ، بازده را افزایش داده‌اند اما هنوز هم بازده ماشین بخار برای تولید کار مکانیکی از گرما، کم است، زیرا در عمل، گستره دمایی که این ماشینها می‌توانند در آن کار کنند نسبتاً محدود است. در عوض، می‌توان انتظار داشت که ماشینهای درونسوز، بازده بسیار بیشتری داشته باشند، زیرا دماهایی که در عمل احتراق دخالت دارند، بسیار بالا هستند.

برای اینکه درباره یک ماشین گرمایی واقعی به تفصیل بحث کنیم، باید یک چرخه ایده‌آل ابداع و از آن به عنوان نموداری پذیرفتنی از چرخه ماشین واقعی استفاده کنیم. محاسباتی که براساس این چرخه ایده‌آل انجام می‌گیرند، حد بالایی بازده ماشین واقعی را به دست می‌دهند. عمل ایده‌آل سازی با دو تقریب اساسی همراه است. تقریب اول این است که ماده کار یک ماده واحد و خالص است. در مورد ماشینهای درونسوز، این تقریب بسیار دور از واقع است، زیرا ماده کار این ماشینها در واقع مخلوطی است از گازها و بخارها، و ترکیب (شیمیایی) آن در طول هر چرخه تغییر می‌کند. در مورد ماشینهای درونسوز، معمولاً از هوا به عنوان ماده کار استفاده می‌شود. چرخه‌هایی که مبتنی بر هوا هستند به "چرخه استاندارد هوا" موسوم‌اند.

تقریب دوم عبارت است از سپردن جای چرخه واقعی به یک چرخه برگشت پذیر، این تقریب نیز با واقعیت فاصله بسیار دارد. بسیاری از چرخه های واقعی به سرعت رخ می دهند و شرایط آنها از شرایط شبه ایستا بسیار دور است: گرما با گرادیان دمایی متناهی جریان می یابد، و شرایط کار با اصطکاک و تلاطم همراه است. در عمل، بیشتر خطاها از این تقریب دوم ناشی می شوند. نحوه استفاده از چرخه ایده آل را، با بررسی چرخه ماشین بنزینی، نشان می دهیم.

#### ۹-۴-۱ ماشین بنزینی

چرخه ماشین بنزینی از شش قسمت تشکیل می شود. چهار قسمت از این شش قسمت با حرکت پیستون همراه اند و ضربه خوانده می شوند. هر چرخه به صورت زیر رخ می دهد:

۱. ضربه مکش. با حرکت پیستون، مخلوط بنزین و هوا از طریق شیر ورودی وارد سیلندر می شود.

۲. ضربه تراکم. شیر ورودی بسته می شود، پیستون در طول سیلندر به حرکت درمی آید و مخلوط را به سرعت متراکم می کند. عمل تراکم تقریباً بی دررو است و در نتیجه دما به مقدار قابل توجهی بالا می رود.

۳. احتراق. هنگامی که مخلوط کاملاً متراکم شد، آن را محترق می سازند. حرکت پیستون در هنگام احتراق ناچیز است و بنابراین حجم ثابت می ماند، اما فشار و دما بسیار بالا می روند.

۴. ضربه قدرت. مواد داغ حاصل از احتراق منبسط می شوند و روی پیستون کار مکانیکی انجام می دهند. در نتیجه این عمل فشار و دما به مقدار زیادی پایین می آیند.

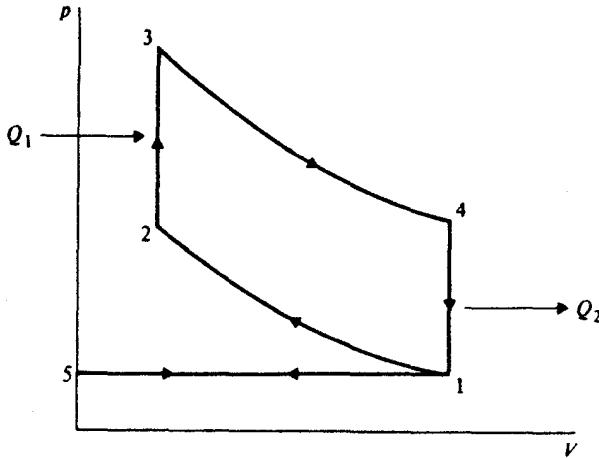
۵. تخلیه از طریق شیر. در انتهای ضربه قدرت، شیر تخلیه باز می شود. مواد حاصل از تراکم، که فشار آنها هنوز زیاد است، به سرعت وارد جو می شوند و فشار یکباره پایین می آید.

۶. ضربه تخلیه. پیستون در طول سیلندر حرکت می کند و گازهای باقیمانده را به داخل جو می راند. سپس شیر تخلیه بسته می شود، و شیر ورودی باز و برای ضربه مکش بعدی آماده می شود. روشن است که چرخه ماشین بنزینی، تا حد زیادی برگشت ناپذیر است و چرخه ایده آل آن به چرخه استاندارد هوای اوتو معروف است و در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. هوا به عنوان ماده کار در نظر گرفته شده است و فرض شده است که از قوانین گاز کامل (بخش ۸-۲ را ببینید) تبعیت می کند و گرماهای ویژه آن ثابت اند. همه فرایندها برگشت پذیر فرض شده اند. بدین ترتیب، قسمتهای مختلف چرخه ماشین بنزینی به صورت زیر عرضه می شوند:

۵ ← ۱ ضربه مکش. ورود هوا در فشار  $p$  تا حجم  $V_1$  طی یک فرایند شبه ایستای تک فشار.

۱ ← ۲ ضربه تراکم. هوا به صورت شبه ایستا و بی دررو از حجم  $V_1$  به حجم  $V_2$ . در طی این عمل، دما طبق رابطه گاز کامل، یعنی

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (۱۷-۴)$$



شکل ۴-۱۰ چرخه استاندارد هوای اوتو.

از  $T_1$  به  $T_2$  افزایش می‌یابد. در این رابطه،  $\gamma$  نسبت ظرفیتهای گرمایی اصلی است.  
 $2 \leftarrow 3$  احتراق. با جذب گرما از یک رشته منابع گرمایی که بین  $T_1$  و  $T_2$  قرار دارند، فشار و دما از طریق یک فرایند شبه‌ایستای تک‌حجم افزایش می‌یابند.<sup>۱</sup>  
 $3 \leftarrow 4$  ضربه قدرت. انبساط بی‌دررو شبه‌ایستا، که در طی آن دما، طبق رابطه زیر کاهش می‌یابد

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_1^{\gamma-1} \quad (۱۸-۴)$$

$4 \leftarrow 1$  تخلیه از طریق شیر. با مبادله گرما با یک رشته منابع گرمایی، که بین  $T_1$  و  $T_2$  قرار دارند، از طریق یک فرایند شبه‌ایستای تک‌حجم، دما به  $T_1$  (و فشار به  $p_0$ ) کاهش می‌یابد.  
 $1 \leftarrow 5$  ضربه تخلیه. بیرون راندن هوا از طریق یک فرایند تک‌فشار شبه‌ایستا. روشن است که فرایندهای تک‌فشار  $5 \leftarrow 1$  و  $1 \leftarrow 5$  یکدیگر را خشی می‌کنند و بنابراین در محاسبه بازده فقط با بقیه چرخه سروکار داریم.  
 گرمای جذب شده در  $2 \leftarrow 3$  برابر است با

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1)$$

۱. باید یک رشته منابع گرمایی وجود داشته باشد تا بین سیستم و منبعی که گرما را تأمین می‌کند، به هیچ‌وجه اختلاف دما به‌وجود نیاید. اگر اختلاف دما پدید آید، جریان گرما از لحاظ ترمودینامیکی برگشت‌پذیر خواهد بود.



گرمایی که در ۴ ← ۱ دفع می شود به صورت زیر است

$$Q_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v(T_2 - T_1)$$

با استفاده از قانون اول، بازده برابر است با

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{(T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)}$$

با استفاده از ۱۷-۴ و ۱۸-۴ داریم

$$(T_2 - T_1)V_1^{\gamma-1} = (T_2 - T_1)V_2^{\gamma-1}$$

و بنابراین

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{r^{(\gamma-1)}} \quad (۱۹-۴)$$

که در آن  $r$  نسبت تراکم (یا انبساط) خوانده می شود.

برای دست یافتن به حداکثر بازده، نسبت تراکم باید حتی المقدور بزرگ باشد. اما این نسبت را نمی توان زیاد افزایش داد، زیرا در این صورت، برخی از قسمتهای مخلوط سوخت، در اثنای عمل احتراق به جای اینکه به آرامی بسوزند، منفجر می شوند. نتیجه این فرایند که کوبش موتور خوانده می شود، هم برای موتور از لحاظ مکانیکی بد است و هم بازده را کاهش می دهد. با سوخته های جدید، می توان به نسبت تراکمی در حدود ۱۰٫۵ رسید. بدین ترتیب با فرض اینکه برای هوا  $\gamma = ۱٫۴$  باشد، بیشینه بازده نظری ۶۱٪ خواهد بود. در ماشین واقعی، بازده فقط به نصف این مقدار می رسد.



## آنتروپی

### ۵-۱ قضیه کلاؤسیوس

تاکنون از چرخه‌هایی سخن گفته‌ایم که سیستم در آنها فقط در دو دما مبادله گرما می‌کند. برای ماشینهای گرمایی که بر چنین چرخه‌هایی مبتنی باشند، طبق قضیه کارنو داریم

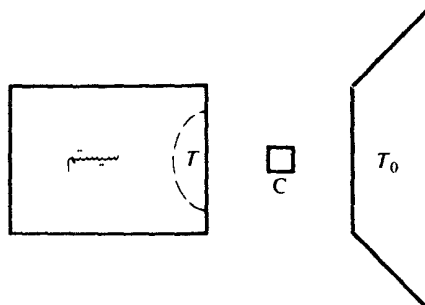
$$\eta \leq \eta_{\text{rev}}$$

که در آن  $\eta_{\text{rev}}$  بازده ماشین برگشت‌پذیری است که بین همان دو دما کار می‌کند. با قرار دادن مقدار بازده‌ها داریم

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{Q_{r2}}{Q_{r1}}$$

و یا، طبق تعریف دمای مطلق

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} = \frac{T_2}{T_1}$$



شکل ۱-۵ اثبات قضیه کلاسیوس.

بنابراین

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

اگر گرمایی را که به سیستم وارد می شود مثبت فرض کنیم، این رابطه را می توان به صورت زیر نوشت<sup>۱</sup>

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0 \quad (۱-۵)$$

اکنون ثابت می کنیم که درجه پیچیدگی یک فرایند کلی چرخه ای هر قدر باشد، رابطه مشابهی در مورد آن برقرار است. به ویژه در این رابطه از لحاظ تعداد درجات آزادی سیستم و نیز دماهایی که سیستم در آن با محیط مبادله گرما می کند، هیچ محدودیتی قائل نمی شویم. برای اینکه کاری کنیم که سیستم یک چرخه را بپیماید، باید پارامترهای آن (از جمله کار) را به نحو مناسبی تنظیم کنیم و در هر مرحله، مقدار مناسبی گرما به سیستم بدهیم. گرچه خود چرخه ممکن است برگشتناپذیر باشد، اما می توانیم گرما را از طریق یک ماشین کارنوی کوچک C که بین سیستم و یک مخزن بزرگ با دمای ثابت قرار دارد (شکل ۱-۵)، به صورت برگشت پذیر به سیستم بدهیم. اگر کاری کنیم که ماشین کارنو در تمام مدت انتقال گرما با مخزن یا سیستم در تعادل گرمایی باشد، در این قسمت هیچ گونه فرایند برگشتناپذیری نخواهیم داشت. سلسله فرایندهایی که ماشین کارنوی C انجام می دهد و همه نیز برگشت پذیرند، به قرار زیر است:

الف) C در دمای  $T_0$  است.

۱. باید توجه داشت که هر چه بازده ماشین کمتر و برگشتناپذیری آن بیشتر باشد، این نابرابری افزایش می یابد. بعداً به صورت کلی تر نشان خواهیم داد که این امر چگونه رخ می دهد.

ب) C به طور بی دررو آنقدر متراکم (یا منبسط) می شود که دمای آن به  $T$  می رسد.  
ج) C با سیستم در تماس گرمایی قرار می گیرد و از طریق یک تغییر تکدما در دمای  $T$ ، گرما جذب می کند یا از دست می دهد.

د) C به طور بی دررو آنقدر منبسط (یا متراکم) می شود که دمای آن به  $T_0$  می رسد.  
ه) C در تماس گرمایی با مخزن قرار می گیرد و در دمای  $T_0$  به طور تکدما متراکم (یا منبسط) می شود تا سرانجام به حالت اولیه خود باز می گردد.

بدین ترتیب، ماشین پیچیده، هر چرخه خود را در مراحل بینهایت کوچک طی می کند و هیچ گونه فرضی در مورد یکتا بودن بی درروهای آن و یا امکان اینکه ماده کار از این چرخه معین خارج شود، نمی شود.<sup>۱</sup>

اگر در هر چرخه ماشین کارنو، به اندازه  $dQ$  در دمای  $T$  به ماده کار گرما داده شود، گرمایی که در همین مدت از مخزن جذب می شود، برابر است با

$$\frac{T_0}{T} dQ$$

بنابراین، گرمایی که در هر چرخه کامل ماشین پیچیده از مخزن جذب می شود، طبق بیان قانون دوم کلون، برابر است با

$$T_0 \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

اما  $T_0$  حتماً مثبت است و بنابراین

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{برای هر چرخه} \quad (2-5)$$

اگر چرخه پیچیده برگشت پذیر باشد، می توانیم آن را در جهت عکس به کار اندازیم و نتیجه زیر را به دست آوریم

$$\oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (3-5)$$

۱. روش گمراه کننده ای که اغلب برای اثبات قضیه کلاوسیوس به کار می رود این است که چرخه کلی را با یک رشته چرخه های بی دررو و تکدما تقریب می زنند، و بدین ترتیب آن را به چرخه های بینهایت کوچکی که رابطه ۱-۵ در مورد هریک از آنها صادق است، تقسیم می کنند. دو ایراد به این روش وارد است. اول اینکه این روش مبتنی بر این فرض است که سیستم در تمام حالاتی که مربوط به چرخه های فرعی است موجود است و روشن است که امکان دارد چنین نباشد. ایراد دوم، که جدی تر است، این است که ما تا کنون وجود داشتن سطوح بی دررو یکتا را برای سیستمهایی که بیش از دو متغیر دارند، ثابت نکرده ایم. بنابراین، این روش در حالت کلی اعتبار ندارد.

اما رابطه ۲-۵ در مورد همه چرخه‌ها، و بخصوص چرخه‌های برگشت‌پذیر، صادق است. بنابراین، اگر چرخه برگشت‌پذیر باشد، روابط ۲-۵ و ۳-۵ هر دو درست خواهند بود و در نتیجه

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{برای هر چرخه برگشت‌پذیر} \quad (۴-۵)$$

روابط ۲-۵ و ۴-۵ مجموعاً قضیه کلاؤسیوس را تشکیل می‌دهند که آن را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

برای هر چرخه بسته داریم  $\oint \delta Q/T \leq 0$ ، که تساوی تنها در مورد چرخه‌های برگشت‌پذیر برقرار است.

نامساوی کلاؤسیوس اهمیت بسیار دارد، و تمام بحث‌های ما در مورد فرایندهای برگشت‌ناپذیر، از آن نتیجه می‌شوند.

توجه به معنای  $T$  در روابط فوق، حائز کمال اهمیت است. در چرخه برگشت‌ناپذیر، ممکن است بخش‌های مختلف سیستم همواره با هم در تعادل نباشند، به‌ویژه ممکن است اختلاف دما وجود داشته باشد و این اختلاف، اجازه ندهد که برای کل سیستم یک دمای واحد تعریف کنیم. در استدلال فوق،  $T$  دمای ماشین کارنو هنگام انتقال گرما از مرزهای سیستم است. بنابراین نماد  $T$  که در انتگرالها ظاهر می‌شود، دمایی است که در آن به سیستم گرما داده می‌شود. و این دما تنها در صورتی که منبع گرما با سیستم در تعادل گرمایی باشد، دمای خود سیستم را نیز به دست می‌دهد.

## ۲-۵ آنتروپی

اکنون برای تغییر بینهایت کوچک برگشت‌پذیر، متغیر جدیدی به نام آنتروپی،  $S$ ، را با رابطه زیر تعریف می‌کنیم

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

برای تأکید اینکه رابطه بالا تنها در تغییرهای برگشت‌پذیر صادق است، آن را به صورت زیر می‌نویسیم

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (۵-۵)$$

بنابراین، اگر حالت سیستم به مقدار معینی تغییر یابد، تغییرات آنتروپی از رابطه زیر به دست می‌آید

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (۶-۵)$$

حال ثابت می‌کنیم که آنتروپی تابع حالت است.

اثبات اینکه  $S$  تابع حالت است. یک چرخه برگشت پذیر دلخواه و دو حالت اختیاری A و B بر روی آن را در نظر بگیرید (شکل ۲-۵). طبق قضیه کلاؤسیوس، و با توجه به تعریف  $S$  و نیز برگشت پذیر بودن همه فرایندهای شکل ۲-۵، داریم

$$\oint_{ACBDA} \frac{dQ_{rev}}{T} = \oint_{ACBDA} dS$$

$$\oint_{ACBDA} dS = \int_{ACB} dS + \int_{BDA} dS$$

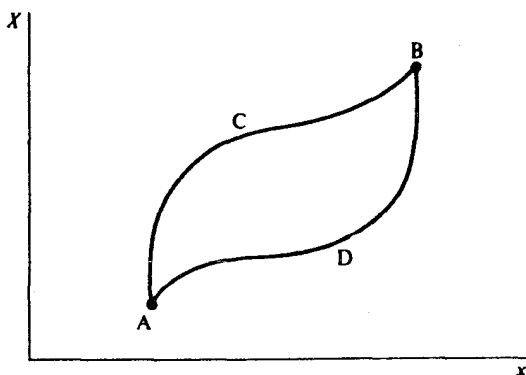
بنابراین

$$\int_{ACB} dS = \int_{ADB} dS = S_B - S_A$$

اگر مسیر D را ثابت نگاه داریم و مسیر C را تغییر دهیم، می‌بینیم که مقدار

$$\int_{ACB} dS = S_B - S_A$$

برای همه مسیرهای برگشت پذیری که A را به B می‌پیوندند، یکسان است. پس،  $S$  برای هر حالت سیستم، صرف نظر از یک ثابت که با آن جمع می‌شود، به صورتی یکتا تعیین می‌شود: یعنی،  $S$  تابع حالت است.



شکل ۲-۵ اثبات اینکه آنتروپی تابع حالت است.

چون  $S$  تابع حالت است،  $dS$  باید دیفرانسیل کامل باشد (یعنی مقدار آن برای هر تغییر حالت معلوم، یکتا باشد و در نتیجه همواره بتوان از آن انتگرال گرفت). اما  $S$  را با معادله زیر تعریف کرده‌ایم

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

که در آن  $dQ_{\text{rev}}$  دیفرانسیل کامل نیست. بنابراین، درمی‌یابیم که برای  $dQ_{\text{rev}}$  یک عامل انتگرال‌ساز وجود دارد که همان  $1/T$  است.

نتیجه‌ای که بلافاصله از این بحث عاید می‌شود این است که بی‌درروها وجود دارند و درجه آزادی سیستم هر قدر باشد، در هر حال، یکتا هستند، زیرا این بی‌درروها سطوحی هستند که روی آنها آنتروپی ثابت است، یا به بیان دیگر، سطوح تک‌آنتروپیک هستند. بدین ترتیب نکته‌ای که در ۷-۴ نیمه‌کاره رها شد، روشن می‌شود.

### ۳-۵ آنتروپی در تغییرات برگشت‌ناپذیر

چون آنتروپی تابع حالت است، بنابراین تغییر آنتروپی‌ای که با هر تغییر حالت معین همراه است، همواره یکسان است و به نحوه وقوع تغییر حالت بستگی ندارد. اما تنها در حالتی که تغییر به صورت برگشت‌پذیر رخ دهد، میان تغییر آنتروپی و گرمای منتقل شده رابطه زیر برقرار است

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

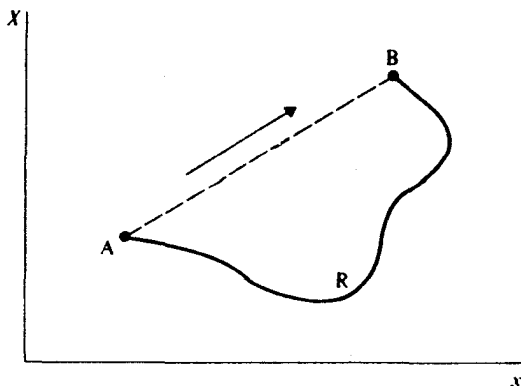
زیرا در تعریف نخستین خود فرض کردیم که تغییر، برگشت‌پذیر است. رابطه بین تغییر آنتروپی و گرمای منتقل شده در فرایندهای برگشت‌ناپذیر چیست؟

یک تغییر برگشت‌ناپذیر از  $A$  به  $B$  را در نظر می‌گیریم. یک مسیر برگشت‌پذیر دلخواه  $R$  بین  $A$  و  $B$  اختیار می‌کنیم و بدین ترتیب چرخه برگشت‌پذیر  $ABRA$  را می‌سازیم (شکل ۳-۵). طبق قضیه کلاؤسیوس برای چرخه برگشت‌ناپذیر داریم

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

با تقسیم انتگرال به دو جزء داریم

$$\int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{dQ}{T} \leq 0$$



شکل ۳-۵ تعیین رفتار آنتروپی در فرایند برگشت ناپذیر.

یعنی

$$\int_{A_{\text{irrev}}}^B \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{A_{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T}$$

اما طبق تعریف آنتروپی داریم

$$\int_{A_{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A$$

و بنابراین

$$\int_{A_{\text{irrev}}}^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A$$

و یا برای تغییر بینهایت کوچک برگشت ناپذیر

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

بنابراین، برای هر تغییر بینهایت کوچک، رابطه زیر را خواهیم داشت

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (۷-۵)$$



که تساوی فقط در صورتی که تغییر برگشت پذیر باشد، برقرار است. در این مورد نیز،  $T$  دمایی است که در آن به سیستم گرما داده می شود و فقط در حالتی که مخزن گرما با سیستم در تعادل گرمایی باشد،  $T$  دمای سیستم را نیز بیان می کند.

معادله ۷-۵ فوق العاده مهم است، زیرا این معادله همه اطلاعاتی را که برای بررسی بازده و برگشت ناپذیری فرایندهای گرمایی لازم است، به دست می دهد. بنابراین، این معادله را می توان قانون قانون دوم ترمودینامیک دانست، زیرا هدفهای قانون دوم از طریق آن تحقق می یابند.

برای سیستمی که از لحاظ گرمایی (یا به طور کامل) منزوی باشد، داریم  $dQ = 0$ ، که مطابق ۷-۵ می بینیم که برای چنین سیستمی  $dS \geq 0$ . این نتیجه کلی به قانون افزایش آنتروپی معروف است و آن را می توان به صورت زیر بیان کرد:

آنتروپی یک سیستم منزوی، هیچ گاه کاهش نمی یابد.

یکی از کاربردهای این قانون این است که از آن می توان برای تعیین پیکربندی تعادلی سیستمهای منزوی استفاده کرد، زیرا وقتی سیستم رو به تعادل می رود، آنتروپی آن فقط افزایش می یابد. پس پیکربندی تعادلی نهایی، پیکربندی است که در آن آنتروپی بیشترین مقدار ممکن را داشته باشد. بعدها که به تعبیر آنتروپی می پردازیم، نحوه استفاده از این اصل را خواهیم دید.

لازم به یادآوری است که قانون افزایش آنتروپی، برای توالی زمانی رویدادهای طبیعی، یک جهت طبیعی به دست می دهد. در چارچوب مکانیستی مکانیک نیوتونی، همه فرایندها از لحاظ زمانی برگشت پذیرند. (یعنی اگر  $t$  را به  $-t$  تغییر دهیم، صورت معادلات آنها تغییر نمی کند.) پس علت توالی ناگزیر رویدادها، که به اصطلاح "پیکان زمان" خوانده می شود، چیست؟ ترمودینامیک گرچه به این پرسش پاسخ نمی دهد، اما بینش جدیدی در این زمینه به ما می دهد، و آن اینکه جهت طبیعی رویدادها، جهتی است که در آن آنتروپی افزایش می یابد. پس همه تغییرات، بخشی از یک حرکت برگشت ناپذیر به سوی تعادل جهانی هستند، بنابراین، وجود پیکان زمان، ناشی از این است که در سراسر جهان تعادل ترمودینامیکی وجود ندارد. تا وقتی که اختلاف دما یا اختلاف چگالی موجود باشد، تکامل طبیعی ادامه خواهد یافت و همه رویدادها به سوی تعادل خواهند رفت.

## ۴-۵ بیان قانون اول برحسب آنتروپی

از قانون اول توانستیم وجود انرژی داخلی  $U$  را، که تابع حالت است، نتیجه بگیریم. برای هر تغییر حالت، به هر صورت که رخ دهد، تغییر  $U$ ، با رابطه ۳-۳ داده می شود، یعنی

$$dU = dQ + dW$$

که در آن  $dQ$  و  $dW$  دیفرانسیل توابع حالت نیستند و بنابراین مقدار تک تک آنها را در یک تغییر حالت بخصوص به طور جداگانه نمی توان تعیین کرد. برای اینکه سهم کار و گرما را در  $U$  جدا

کنیم، باید قیود سیستم را بشناسیم و در نتیجه مسیر تغییر را بتوانیم پیدا کنیم. اگر تغییر، به صورت برگشت پذیر رخ دهد، کار انجام شده را می توان برحسب پارامترهای سیستم به صورت  $\sum X_i dx_i$  نوشت و تنها در صورتی که مسیر معلوم باشد، از این مقدار می توان انتگرال گرفت. بنابراین اگر سیال ساده ای را مدل خود فرض کنیم، داریم

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{همواره} \quad (۸-۵)$$

$$\delta W = -p dV \quad \text{برای تغییرات برگشت پذیر} \quad (۹-۵)$$

اما آنتروپی را به صورت زیر تعریف کردیم

$$\delta Q = T dS \quad \text{برای تغییرات برگشت پذیر} \quad (۱۰-۵)$$

با قرار دادن ۹-۵ و ۱۰-۵ در ۸-۵ خواهیم داشت

$$dU = T dS - p dV \quad \text{برای تغییرات برگشت پذیر} \quad (۱۱-۵)$$

اما در این معادله همه متغیرها تابع حالت اند و در نتیجه همه دیفرانسیلها نیز کامل اند. در نتیجه انتگرال این معادله باید مستقل از مسیر انتگرال گیری باشد و این معادله را می توانیم در مورد هر تغییر حالتی، به هر صورت که انجام شود، به کار ببریم. برای استفاده از این معادله فقط باید حالات اولیه و نهایی معین باشند و نیز مسیر انتگرال گیری برگشت پذیری بین آنها موجود باشد. به ویژه اگر بخواهیم تغییرات انرژی داخلی ناشی از تغییرات برگشت پذیر را، محاسبه کنیم می توانیم هر مسیر برگشت پذیر مناسبی را بین حالات اولیه و نهایی انتخاب کنیم و از معادله ۱۱-۵ در طول آن انتگرال بگیریم. بدین صورت می توانیم  $dU$  را تنها برحسب توابع حالت بیان کنیم و داریم

$$dU = T dS = p dV \quad \text{همواره} \quad (۱۲-۵)$$

تغییرات هر تابع حالتی را می توان به طریق مشابه، با انتخاب یک مسیر برگشت پذیر مناسب، محاسبه کرد.

برای تغییرات برگشت ناپذیر، معادلات ۹-۵ و ۱۰-۵ معتبر نیستند. قبلاً نشان دادیم که در این مورد معادله ۱۰-۵ به نامساوی  $\delta Q \leq T dS$  تبدیل می شود و بنابراین، برای اینکه رابطه ۱۲-۵ صادق باشد، باید داشته باشیم  $\delta W \geq -p dV$ . و این چیزی است که می توان انتظار داشت. در صورت موجود بودن عواملی که سبب برگشت ناپذیری می شوند (مثلاً اصطکاک) کار کل انجام

شده برای یک تغییر حجم معین سیستم، باید بیش از کاری باشد که در غیاب برگشت‌ناپذیری برای همان میزان از تغییر حجم سیستم لازم است. بنابراین، قانون اول در حالت کلی به‌صورت زیر است

$$dU = T dS + \sum X_i dx_i \quad (۱۳-۵)$$

که در آن  $X_i$  و  $x_i$  متغیرهای نافزایشی و متغیرهای افزایشی همیوگ‌اند. از تعریف انترپوی روشن است که انترپوی متغیری افزایشی است و از معادله ۱۳-۵ درمی‌یابیم که دمای ترمودینامیکی باید متغیر نافزایشی همیوگ آن باشد. پس جمله  $T dS$  کاملاً به‌جملات مربوط به‌کار شبیه است در نتیجه می‌توان آن را با آنها در یک گروه آورد. بنابراین قانون اول به‌صورت فشرده زیر درمی‌آید

$$dU = \sum X_i dx_i \quad (۱۴-۵)$$

در رابطه فوق، عمل جمع باید جمله  $T dS$  را که در همه سیستمها معتبر است دربر بگیرد.

## ۵-۵ انترپوی و پست شدن انرژی

کاری که می‌توان در یک تغییر حالت بینهایت کوچک از یک سیستم، استخراج کرد برابر است با  $dW = dQ - dU$ . قبلاً نشان دادیم که بین  $dQ$  و تغییر انترپوی رابطه  $dQ \leq T_0 dS$  برقرار است که در آن  $T_0$  دمایی است که در آن گرما به سیستم داده می‌شود و در نتیجه  $dW$  باید در نامساوی  $dW \leq T_0 dS - dU$  صدق کند. بنابراین برای هر تغییر حالت معین (یعنی تغییر حالتی که  $dU$  و  $dS$  در آن ثابت باشند) کار استخراج شده از سیستم وقتی بیشترین مقدار را داراست که تساوی برقرار باشد، یعنی تغییر برگشت‌پذیر باشد. در این حالت، تغییرات انترپوی کل سیستم و محیط آن صفر است<sup>۱</sup>، زیرا در هر تغییر حالتی که مستلزم تبادل برگشت‌پذیر دما با محیط باشد، داریم محیط  $-dS$  = سیستم  $dS$ . در یک تغییر حالت برگشت‌ناپذیر، تغییر انترپوی محیط (به‌شرط آنکه در محیط هیچ‌گونه فرایند برگشت‌ناپذیری نباشد) برابر است با  $-dQ/T_0 = -dS_0$  و حال آنکه تغییر انترپوی سیستم در نامساوی  $dS \geq dQ/T_0$  صدق می‌کند. در این حالت، انترپوی جهان می‌تواند افزایش یابد، و اگر چنین شود، کاری که می‌توانیم از سیستم بیرون بکشیم کمتر از کاری خواهد بود که اگر تغییر در شرایط برگشت‌پذیر انجام‌شود، عاید می‌شود. بنابراین افزایش انترپوی، با "تلف شدن" مقداری انرژی همراه است که می‌توانست برای انجام کار، مورد استفاده قرار گیرد. روشن است که این انرژی از بین نمی‌رود — زیرا این قانون اول را نقض می‌کند — بلکه

۱. معمولاً در این گونه موارد، می‌گویند که انترپوی جهان پایسته است، و این راه ساده‌ای است برای ادغام کردن سیستم و محیط آن در یکدیگر.

به صورت دیگری درمی آید که بازده تبدیل آن به کار کمتر از حالت پیش است. بنابراین می گوییم انرژی پست شده است، بدین معنی که قابلیت آن برای انجام کار، کمتر شده است. این مطلب را می توانیم با یک مثال ساده روشن سازیم.

دو جسم ۱ و ۲ را که در دماهای  $T_1$  و  $T_2$  هستند، در نظر بگیرید. فرض کنید که  $T_1 > T_2$  باشد. اگر دو جسم را توسط یک مقاومت گرمایی به یکدیگر وصل کنیم و گرمای  $q$  را بین آن دو به جریان درآوریم، تغییر آنتروپی کل برابر است با

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0, \quad T_1 > T_2$$

بنابراین، آنتروپی افزایش می یابد و تا وقتی که جریان گرما ادامه داشته باشد، آنتروپی نیز افزایش می یابد و دو جسم را به سوی تعادل می برد.

حال فرض کنید به جای اینکه  $q$  را از ۱ به ۲ به جریان درآوریم، از آن برای گرداندن یک ماشین کارنو و به دست آوردن کار مکانیکی استفاده کنیم. فرض کنید که  $T_0$  دمای سردترین منبعی باشد که برای ماشین کارنو در دسترس داریم. بنابراین کاری که با بیرون کشیدن  $q$  از ۱ به دست می آوریم، برابر است با

$$W_1 = q \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

اما اگر  $q$  را نخست از ۱ به ۲ به جریان درآوریم و سپس برای گرداندن ماشین کارنو از آن استفاده کنیم، خواهیم داشت

$$W_2 = q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right) < W_1$$

یعنی در جریان رسانش برگشت ناپذیر گرما، انرژی پست شده است، بدین معنی که مقدار کار مفیدی که می توانستیم از آن به دست آوریم، به اندازه

$$\Delta W = W_1 - W_2 = T_0 \Delta S$$

کاهش یافته است. بنابراین افزایش آنتروپی در یک تغییر برگشت ناپذیر، معیار اندازه گیری میزان پست شدن انرژی در این تغییر است. به عکس، اگر خواهیم از یک سیستم یا مجموعه ای از چند سیستم بیشترین مقدار کار مفید را به دست آوریم، تغییرات را باید به صورت برگشت پذیر ترتیب دهیم به طوری که آنتروپی کل (آنتروپی سیستم و محیط آن) پایسته بماند.

یادآوری این نکته بجاست که اگر دو جسم مثال بالا (الف) از طریق رسانش گرما و (ب) از طریق به گردش درآوردن یک ماشین کارنو بین آنها و استخراج کار، به تعادل گرمایی برسند، دمای نهایی تعادل، در هر یک از این دو مورد متفاوت خواهد بود. در مورد اول،  $U_1 + U_2$  پایسته می ماند و دمای نهایی برابر است با

$$T_f^{(U)} = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$$

در رابطه بالا ضرایب  $C$  ظرفیتهای گرمایی ویژه دو جسم هستند که محض سهولت، آنها را ثابت فرض کرده ایم. در مورد دوم  $S_1 + S_2$  پایسته می ماند و داریم  $W = -\Delta(U_1 + U_2)$ . در فرایند تک آنتروپیک، دمای نهایی برابر است با

$$T_f^{(S)} = T_1^{[C_1/(C_1+C_2)]} T_2^{[C_2/(C_1+C_2)]} < T_f^{(U)} \quad (۱۵-۵)$$

تفاوت دو دمای نهایی بدین علت است که در مورد دوم، به دلیل انجام شدن کار، مقدار کل انرژی داخلی کم می شود.

## ۵-۶ آنتروپی و نظم

دیدیم که حالت تعادل سیستم منزوی حالتی است که در آن آنتروپی سیستم به بیشترین مقدار خود می رسد، به طوری که برحسب متغیرهای ماکروسکوپیکی بیشینه شدن آنتروپی شرط تعیین پیکربندی تعادلی سیستم است. راه دیگری که برای تعیین پیکربندی تعادلی سیستم وجود دارد، این است که نظریه احتمالات را در مورد پیکربندیهای میکروسکوپیکی مختلف سیستم به کار بندیم و پیکربندی را که احتمال آن از همه بیشتر است، بیابیم. این روشی است که در شاخه ای از علم به نام مکانیک آماری یا ترمودینامیک آماری به کار می رود [۴۷ یا ۳۰]. تعریف دقیق احتمال آماری یک حالت ماکروسکوپیکی خاص از یک سیستم، که معمولاً با نماد  $g$  نمایش داده می شود، از عهده این کتاب بیرون است اما رابطه این مطلب با آنتروپی که ایجاد پیوندی میان خواص میکروسکوپیکی و ماکروسکوپیکی را امکانپذیر می سازد، آنچنان اهمیت دارد که بحث مختصری درباره آن ضروری است.

وقتی به دنبال محتملترین پیکربندی میکروسکوپیکی سیستم می گردیم، در واقع دنبال پیکربندی هستیم که بی نظمی آن، تحت قیودی که بر سیستم تحمیل شده است، بیشترین مقدار را دارد. روشن است که احتمال وقوع خودبه خودی پیکربندی که دارای شرایط خاصی از نظم باشد (مثلاً هیچ یک از مولکولها در قسمت خاصی از فضا نباشند) از پیکربندی که به هیچ شرطی مقید نباشد، کمتر است. پس محتملترین پیکربندی، یعنی پیکربندی تعادلی، پیکربندی است که در آن بی نظمی حداکثر ممکن است و بنابراین احتمال آماری هر پیکربندی خاص، معیار سنجش

بی‌نظمی آن است. بی‌آنکه خود را درگیر تعریف دقیق  $g$  کنیم، ارتباط آن را با بی‌نظمی از راه یک مثال ساده نشان می‌دهیم.

فرض کنید که جرم ثابتی از یک گاز درون ظرفی باشد. ظرف را به دو قسمت متساوی  $A$  و  $B$  تقسیم می‌کنیم و احتمال این را که همهٔ مولکولها در یک نیمهٔ ظرف باشند، بررسی می‌کنیم. روشن است که احتمال بودن هر مولکول خاص در قسمت  $A$ ،  $1/2$  است و احتمال اینکه دو مولکول معین را به‌طور همزمان در قسمت بیابیم  $1/2 \times 1/2$  است. اگر استدلال خود را به تمام  $N$  مولکول تعمیم دهیم، احتمال اینکه همهٔ مولکولها در یک زمان معین در قسمت  $A$  باشند،  $(1/2)^N$  است. بنابراین می‌توانیم احتمال آماری بودن همهٔ مولکولها در قسمت  $A$ ، یعنی  $g_A$ ، را با احتمال آماری اینکه همهٔ مولکولها به‌طور کتره‌ای در سراسر ظرف پراکنده شده باشند،  $g_{A+B}$ ، مقایسه کنیم:

$$\frac{g_A}{g_{A+B}} = \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (16-5)$$

(اگر در ظرف یک مولکول گرم گاز وجود داشته باشد، داریم  $N = 6 \times 10^{23}$  و در نتیجه احتمال اینکه همهٔ گاز در یکی از دو نیمهٔ ظرف باشد، برابر است با یک در  $10^{18} \times 10^{18}$ ، یعنی از میان  $10^{18} \times 10^{18}$  پیکربندی، یک بار احتمال وقوع چنین پیکربندی هست و این رویداد نادری است.) این مثال ساده، ارتباط میان وزن آماری و بی‌نظمی را نشان می‌دهد. همچنین دیدیم که در حالت تعادل، کمیت ماکروسکوپیکی آنتروپی باید بیشینه باشد و نیز دیدیم که شرط میکروسکوپیکی نظیر آن بیشینه شدن  $g$  است که به بی‌نظمی سیستم مربوط می‌شود. بدین ترتیب آیا می‌توانیم بین آنتروپی و نظم رابطهٔ صریحی به‌دست آوریم؟ این رابطه را با در نظر گرفتن دو سیستم ۱ و ۲ پی‌جویی می‌کنیم. آنتروپی کمیتی است افزایشی (بخش ۴-۵) و بنابراین آنتروپی کل دو سیستم بر روی هم برابر است با

$$S_{1+2} = S_1 + S_2 \quad (17-5)$$

احتمال اینکه هر دو سیستم را به‌نحو همزمان، در پیکربندی خاصی که برای هر یک تعیین کرده‌ایم، بیابیم برابر است با حاصلضرب احتمال یافتن هر یک از دو سیستم در آن پیکربندی خاص به‌تنهایی:

$$g_{1+2} = g_1 g_2 \quad (18-5)$$

روشن است که اگر داشته باشیم

$$S = k \ln g$$

که در آن  $k$  عددی است ثابت، روابط ۱۷-۵ و ۱۸-۵ توأمأً برقرار خواهند بود. با استدلال زیر نشان می‌دهیم که رابطه بین  $S$  و  $g$  لزوماً باید از نوع بالا باشد. فرض می‌کنیم

$$S = f(g)$$

طبق روابط ۱۷-۵ و ۱۸-۵:

$$f(g_1 g_2) = f(g_1) + f(g_2)$$

از رابطه بالا یک بار نسبت به  $g_1$  و بار دیگر نسبت به  $g_2$  مشتق می‌گیریم:

$$f'(g_1 g_2) + g_1 g_2 f''(g_1 g_2) = 0$$

و یا

$$f''(g)/f'(g) = -1/g$$

با انتگرال‌گیری داریم

$$\ln f'(g) = -\ln(g) + \text{const.}$$

و یا

$$f'(g) = \frac{k}{g}$$

که در آن  $k$  مقداری است ثابت، بنابراین

$$f(g) = k \ln g + g_0$$

و یا

$$S = k \ln g + S_0$$

در این رابطه،  $S$  ثابت انتگرال‌گیری است که معمولاً مقدار آن را، با فرض اینکه احتمال آماری وقوع یک حالت کاملاً منظم برابر یک است، صفر می‌گیرند. بدین ترتیب ثابت کردیم که رابطه آنتروپی با احتمال آماری به صورت زیر است

$$S = k \ln g \quad (۱۹-۵)$$

این رابطه مهم، رابطه بولتزمن نام دارد و ترمودینامیک کلاسیک را به خواص میکروسکوپی سیستم پیوند می‌دهد. بار دیگر با بررسی گاز کاملی که در یک ظرف محبوس است، می‌توانیم نشان دهیم که  $k$  همان ثابت بولتزمن ( $R/N_A$ ) است. اختلاف آنتروپی حالتی را که در آن همه گاز در نیمه‌ای از ظرف است با حالتی که گاز در سراسر فضای ظرف به طور یکنواخت پراکنده است، محاسبه می‌کنیم. برای این منظور فرض می‌کنیم که ابتدا گاز در نیمی از ظرف که توسط دیواره‌ای از نیمه دیگر جدا شده، محبوس است و بعد با سوراخ کردن این دیواره، گاز تمامی ظرف را پر می‌کند. در انبساط (برگشت‌ناپذیر) گاز  $dQ = dW = 0$  است، بنابراین داریم

$$dU = T dS - p dV = 0$$

حال می‌توانیم مسیر برگشت‌پذیر مناسبی را انتخاب کنیم و با استفاده از آن همه جملات این معادله آخر را حساب کنیم، زیرا همه این جملات، تابع حالت‌اند. برای  $dU = 0$  داریم

$$dS = \frac{p}{T} dV$$

با استفاده از قانون گاز کامل، معادله ۸-۱۰، و در نظر گرفتن یک مول از گاز خواهیم داشت

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$$

و در نتیجه

$$\Delta S = R \int \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln 2 = k N_A \ln 2$$

که در آن  $k$  ثابت بولتزمن و  $N$  عدد آووگادرو است. با مقایسه این رابطه با روابط ۱۶-۵ و ۱۹-۵ درمی‌یابیم که ثابت  $k$  در این رابطه در واقع همان ثابت بولتزمن است.

بنابراین آنتروپی هر سیستم، معیار سنجش بی‌نظمی داخلی آن است. بدین طریق می‌توانیم پست شدن انرژی را که در قسمت قبل از آن سخن گفتیم، تعبیر کنیم. برای آنکه بتوانیم انرژی را



از یک سیستم با بازده هر چه بیشتر استخراج کنیم، انرژی باید به صورت منظم ذخیره شده باشد. برای این منظور وسایل مکانیکی مانند فنر که انرژی را در خود ذخیره می‌کنند بسیار مناسب‌اند ولی انرژی گرمایی نیز، بخصوص اگر دما زیاد باشد، مفید است؛ زیرا  $T$  متغیر ناافزایشی همیوگ  $S$  است. هنگامی که انرژی در فرایندهای برگشت‌ناپذیر پست می‌شود، صورت نامنظم‌تری به خود می‌گیرد. این بی‌نظمی در مورد پدیده اصطکاک مکانیکی، که در اثر آن انرژی منظم مکانیکی تلف می‌شود و به صورت حرکات نامنظم مولکولها (یا گرما) درمی‌آید، واضح است، اما در مورد جریان نزولی گرما از یک شیب دمایی، نیز صادق است. در حالت اخیر، نظم غیرتعادلی انرژی گرمایی که متناظر با اختلاف دمای موجود است کاهش می‌یابد.

رابطه مستقیم آنتروپی با بی‌نظمی، از لحاظ اینکه بین متغیرهای ماکروسکوپیکی و فرایندهای میکروسکوپیکی ارتباط ایجاد می‌کند، فوق‌العاده مهم است، و ما این رابطه را با چند مثال ساده نشان می‌دهیم.

## ۵-۶-۱ ظرفیتهای گرمایی

انرژی گرمایی در جامدات به صورت حرکات گرمایی اتمهای آنها ذخیره می‌شود. در فلزات، حرکات الکترونها نیز در ذخیره کردن انرژی گرمایی سهمیم است. تغییرات معادلاتی که بر حرکات اتمها و الکترونها حاکم‌اند در اثر تغییر دما کم است ولی هر چه دما بالاتر می‌رود، میزان حرکات گرمایی افزایش می‌یابد. هر چه حرکات گرمایی بیشتر می‌شود، بی‌نظمی میکروسکوپیکی در سیستم و در نتیجه آنتروپی آن، افزایش می‌یابد. علت تغییر آنتروپی، گرمایی است که در نتیجه افزایش دما به درون جسم جریان می‌یابد. بنابراین، ظرفیتهای گرمایی معمولی، به افزایش تدریجی بی‌نظمی که در اثر افزایش دما پدید می‌آید، مربوط می‌شوند.

اما ظرفیتهای گرمایی را می‌توان برحسب مشتقهای آنتروپی نوشت. مثلاً

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

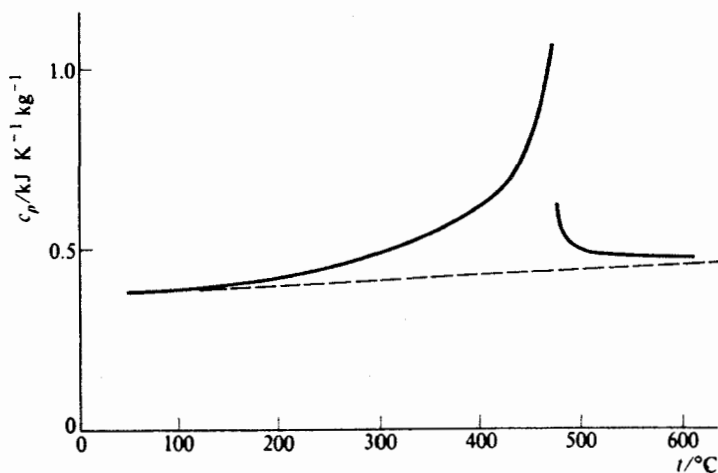
با استفاده از این معادله می‌توان نحوه تغییرات آنتروپی جامدات با دما را محاسبه کرد.

ظرفیت گرمایی جامدات عایق از قانون دبی تبعیت می‌کند. طبق این قانون، در دماهای کم  $C_V \propto T^3$  و در دماهای بالا،  $C_V = \text{const.}$  (در مطابقت با قانون دولون-پتی). بنابراین در حد پایین دما، افزایش  $S$  با  $T^3$  متناسب است و در دماهای بالا، تغییرات  $S$  با  $\ln T$  متناسب است. در مورد فلزات، بخشی از ظرفیت گرمایی که در اثر حرکات الکترونها پدید می‌آید متناسب با دماست و در نتیجه بخشی از آنتروپی نیز که محصول حرکات الکترونهاست با  $T$  متناسب است.

## ۵-۶-۲ بی‌هنجاریهای ظرفیت گرمایی

ما معمولاً انتظار داریم که حرکات گرمایی اتمهای هر ماده با زیاد شدن دما به آرامی افزایش یابد. در مورد برخی از مواد معلوم شده است که علاوه بر ظرفیت گرمایی زمینه، که به آرامی تغییر می‌کند، اثر دیگری نیز وجود دارد که در دمای خاصی ظاهر می‌شود و به شکل یک قله نسبتاً باریک است. این رفتار به بی‌هنجاری ظرفیت گرمایی معروف است. تغییر سریع آنتروپی که با بی‌هنجاری ظرفیت گرمایی همراه است، نشان می‌دهد که در این حالت، نظم ماده از لحاظ میکروسکوپی یک تغییراتی می‌کند؛ و از میزان افزایش آنتروپی می‌توان تا اندازه‌ای به ماهیت تغییر میکروسکوپی‌ای که رخ می‌دهد پی برد. سیستم باید در دماهای کمتر از دمای بی‌هنجاری از جهتی نظم داشته باشد و این نظم در دماهای بیشتر از دمای بی‌هنجاری از بین می‌رود. این تغییر به گذار نظم به بی‌نظمی معروف است.

نمونه‌ای از بی‌هنجاری ظرفیت گرمایی در دماهای زیاد را می‌توان در برنج  $\beta$  که آلیاژ  $50^\circ-50^\circ$  مس و روی است، یافت. مطابق شکل ۵-۴، در حدود  $460^\circ\text{C}$ ، منحنی ظرفیت گرمایی قله بلندی دارد که نشانه تغییر موضعی نظم است. با کم کردن سهم زمینه از ظرفیت گرمایی کل، سهمی از ظرفیت گرمایی که نتیجه بی‌هنجاری است،  $C'$ ، به دست می‌آید، و انتگرال‌گیری از  $C'/T$  و  $C'$ ، به ترتیب مقدار افزایش انرژی و افزایش آنتروپی حاصل از تغییر نظم را به دست می‌دهد. برای هر مول، تغییر آنتروپی تقریباً برابر است با  $5.8 \text{ J K}^{-1} = N_A k \ln 2$ ، و از اینجا چنین برمی‌آید که نظم هر جفت اتم مس و روی دستخوش یک تغییر دوگانه شده است. توضیح این مطلب، که از طریق واریسی



شکل ۵-۴ ظرفیت گرمایی ویژه برنج  $\beta$  [۳۹].

آلیاژهای مشابه به کمک پرتو  $x$  تأیید شده است<sup>۱</sup>، این است که در دماهای پایین اتمهای مس و روی به صورت ردیفهای منظم آرایش یافته اند ولی در دماهای بالا، این اتمها در سراسر جایگاههای شبکه بلوری به طور گسترده ای پراکنده شده اند. ساختمان بلوری برنج  $\beta$  به صورت شبکه مکعبی مرکز حجمی است، به طوری که مثلاً آرایه منظم اتمهای مس در رأسهای مکعب و از آن اتمهای روی در مرکز جای دارند. در ساختمان نامنظم، روشن است که احتمال یافتن هر اتم مس یا روی در یک جایگاه خاص از شبکه بلوری،  $1/2$  است، زیرا تعداد اتمهای مس و روی برابر است، بنابراین تغییر آنتروپی برابر است با

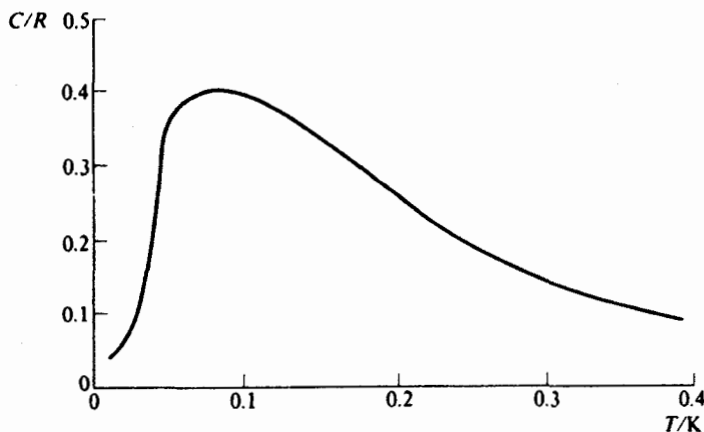
$$\Delta S = k \ln \frac{g_{\text{نامنظم}}}{g_{\text{منظم}}} = k \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

نمونه دیگر گذار از نظم به بی نظمی در رفتار نمکهای پارامغناطیسی در دماهای کم دیده می شود. در این مورد، بی هنجاری ظرفیت گرمایی، که معمولاً در فاصله چند درجه از صفر مطلق ظاهر می شود، نتیجه تغییر نظم مغناطیسی است. وجود خاصیت پارامغناطیسی همیشه با وجود دوقطبیهای مغناطیسی میکروسکوپیکی همراه است که این دوقطبیها در اثر اعمال میدان خارجی به صورت منظم آرایش می یابند و خاصیت مغناطیسی را به وجود می آورند. حتی در غیاب میدان خارجی، دوقطبیهایی که سمتگیریهایی مختلف دارند، انرژیهای متفاوتی دارند، و این نتیجه برهم کنش بین دوقطبیهای مختلف و نیز بین دوقطبیها و شبکه بلوری است که در آن جای گرفته اند. در دماهای کم، دوقطبیها پایسترتین ترازهای موجود را اشغال می کنند و در نتیجه ماده از لحاظ مغناطیسی دارای نظم می شود. در بسیاری از موارد، حالت منظم نظیر آرایش موازی فرومغناطیسی است که خاصیت مغناطیسی قوی تولید می کند. اما حالات منظم دیگری نیز رخ می دهند و این تنها حالت منظم نیست [۴۶]. با بالا رفتن دما، دوقطبیها برانگیخته می شوند و به ترازهای بالاتر می روند و در دماهای بالا، سمتگیریهایی آنها گسترده تر می شود. بنابراین در گستره دماهایی که نظم موجود است، مقداری به ظرفیت گرمایی اضافه می شود که ناشی از تغییر نظم مغناطیسی است. بی هنجاری زاج کروم-پتالسم در شکل ۵-۵ نشان داده شده است. در این حالت، دوقطبیها می توانند در چهار جهت قرار گیرند. <sup>۲</sup> در نتیجه احتمال اینکه دوقطبی خاصی دارای یک جهت بخصوص باشد،  $1/4$  است. بنابراین تغییر آنتروپی هر عنصر در گذر از نظم به بی نظمی برابر  $k \ln 4$  است و تغییر آنتروپی هر مول برابر است با  $k \ln 4^{N_A} = R \ln 4 = 1.39R$ . اندازه گیریهایی به عمل آمده تا سطح پایسترتین دماها نشان می دهد که تغییر آنتروپی وابسته به نظم یابی هم در واقع از همین مرتبه است [۱۸].

لازم به یادآوری است که در دو مثال بالا، مقدار تغییرات آنتروپی مشابه است، ولی گذارها در

۱. اندازه گیری با پرتو  $x$  را در مورد برنج  $\beta$  نمی توان انجام داد، زیرا اختلاف جرم اتمی مس و روی کم است و در نتیجه توان پراکندگی آنها برای پرتو  $x$  به هم نزدیک است و تشخیص این دو نوع اتم از یکدیگر ممکن نیست.

۲. گشتاور مغناطیسی به یون  $\text{Cr}^{3+}$  مربوط می شود که رفتار آن در دماهای کم، طوری است که گویی در حالت  $^2S$  است که در آن  $J = S = 3/2$  و  $g = 2$  [۱۷].



شکل ۵-۵. ظرفیت گرمایی ویژه زاج کروم-پتاسیم، در دماهای کم [۳۹].

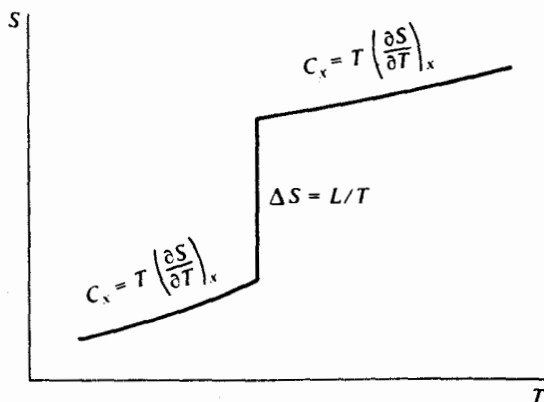
دماهای بسیار متفاوت رخ می‌دهند. البته تغییر آنترپوی فقط نتیجه تغییر نظم است و به هیچ‌وجه در تعیین دمای گذار دخالت ندارد. دمای گذار را با در نظر گرفتن انرژی می‌توان تعیین کرد، و این دمایی است که در آن انرژی گرمایی با انرژی که عمل نظم‌یابی همراه است، قابل مقایسه می‌شود. با این ملاحظه، دمای گذار برابر است با  $T \approx \varepsilon/k$ ، که در آن  $\varepsilon$  انرژی است که برای خارج کردن یک عنصر از حالت منظم (یعنی برای سپردن جای یک اتم مس به یک اتم روی در شبکه منظم برنج، یا برهم زدن آرایش یک دوقطبی در ماده پارامغناطیسی منظم)، لازم است. انرژیهای گذار مربوط به دو مثال بالا به ترتیب در حدود  $40 \text{ meV} \approx 10^{-21} \text{ J}$  و  $7 \mu\text{eV} \approx 10^{-24} \text{ J}$  هستند.<sup>۱</sup>

### ۵-۶-۳ گرمای نهان

در مثالهای بالا، ظرفیت گرمایی معمولی را به تغییر تدریجی آنترپوی، که آن نیز نتیجه تغییر تدریجی نظم ناشی از تغییر دماست، مربوط ساختیم. گرمای نهان به تغییر ناگهانی نظم مربوط می‌شود که آن نیز در اثر تغییر فاز مرتبه اول<sup>۲</sup>، مانند ذوب جامد یا تبخیر مایع (شکل ۵-۶)، به وجود می‌آید. می‌توانیم تغییر آنترپوی مربوط به تبخیر را به صورتی بسیار کلی تخمین بزنیم. اگر فرض کنیم که مولکولهای مایع می‌توانند، نظیر مولکولهای گاز، آزادانه حرکت کنند ولی حجمی که در آن محصورند از حجمی که در فاز بخار اشغال می‌کنند بسیار کمتر باشد، آنگاه نسبت احتمال آماری یافتن یک مولکول در حجم بزرگ بخار به احتمال آماری یافتن آن در حجم کوچک مایع، برابر است با نسبت این دو حجم (با مثال ابتدای بخش ۵-۶ که در آن دو حجم برابرند مقایسه کنید). بنابراین نسبت

۱. اغلب بهتر است انرژی سیستمهای با ابعاد اتمی را برحسب الکترون‌ولت (eV) بیان کنیم. بد نیست به خاطر داشته باشیم که  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV}$ .

۲. در فصل ۱۰ درباره تغییر فاز به تفصیل صحبت خواهیم کرد.



شکل ۵-۶ آنتروپی در نزدیکی تغییر فاز مرتبه اول.

احتمال آماری دو پیکربندی بخار و مایع برای  $N_A$  مولکول از یک مول، برابر است با

$$\frac{g_{\text{بخار}}}{g_{\text{مایع}}} = \left( \frac{V_{\text{بخار}}}{V_{\text{مایع}}} \right)^{N_A} = \left( \frac{\rho_{\text{مایع}}}{\rho_{\text{بخار}}} \right)^{N_A}$$

برای بسیاری از مواد، نسبت دو چگالی تقریباً  $10^3$  است. بنابراین تغییر آنتروپی همبسته با تبخیر تقریباً برابر است با

$$\Delta S = k \ln 10^{3N_A} = R \ln 10^3 \approx 7R$$

با مربوط ساختن این مقدار به گرمای نهان، داریم

$$\frac{L}{T_b R} \approx 7$$

که در آن  $T_b$  نقطه جوش است. این نتیجه با قاعده تروتون، که از طریق تجربی به دست آمده است مطابقت دارد. طبق این قاعده برای مایعات غیر تجمعی داریم

$$\frac{L}{T_b R} \approx 10$$

قید غیر تجمعی بودن مایع ضروری است، زیرا وقتی فرایند تجمع به وقوع می پیوندد، درجه جدیدی از نظم در مایع پدید می آید که باعث تغییر بیشتر آنتروپی مایع می شود. ضعف استدلالی که به

تخمین مقدار  $L$  منجر می‌شود در این است که از حجم متناهی مولکولها صرف‌نظر می‌شود، در حالی که این حجم نسبت به فضای کاهیده موجود برای حرکت هر مولکول، محدودیت بیشتری بر حرکت مولکول اعمال می‌کند و این منجر به برآورد ناقصی از  $L/T_b R$  می‌شود.

### ۵-۶-۴ تغییر نظم از طریق تغییر شکل

در سه مثال بالا، تغییر نظم از طریق تغییر دمای سیستم عملی می‌شد. در شرایطی که سیستم با محیط مبادله گرما می‌کند، تغییر نظم از راه انجام دادن کار روی سیستم نیز صورت می‌گیرد. (اگر گرما مبادله نشود، در تغییرات برگشت‌پذیر، آنتروپی تغییری نخواهد کرد و در نتیجه نظم آماری نیز ثابت خواهد ماند. البته کار برگشت‌ناپذیر همواره باعث افزایش آنتروپی و کاهش نظم می‌شود.) مثال روشن‌تر این بحث، مقایسه اثر تغییر شکل مکانیکی بر انواع مختلف جامدات است.

اگر یک سیم فلزی را به‌طور بی‌دررو بکشیم، سرد می‌شود و اگر لاستیک را به‌طور بی‌دررو بکشیم، دمای آن افزایش می‌یابد. علت این اختلاف را با توجه به خواص میکروسکوپیکی این دو ماده به‌آسانی می‌توان دریافت.

فلز سیم از تعداد زیادی بلورک تشکیل شده است و اتمهای هر بلورک به‌صورت یک شبکه منظم آرایش یافته‌اند. وقتی که سیم را بکشیم، همه بلورکهای آن تغییر شکل می‌یابند و مقداری از تقارن خود را از دست می‌دهند. (مثلاً شبکه بلوری ممکن است از شکل مکعب به شبکه چهارگوش تبدیل شود.) از دست دادن تقارن، نوعی کاهش نظم است و با افزایش آنتروپی همراه است؛ و بنابراین اگر عمل تغییر شکل در شرایط تک‌دما انجام بگیرد، به‌تناسب افزایش آنتروپی، مقداری گرما جذب سیستم می‌شود. وقتی تغییر شکل (به‌طور برگشت‌پذیر) در شرایط بی‌دررو انجام می‌گیرد، آنتروپی کل ثابت می‌ماند. آنگاه، برای اینکه در اثر کاهش تقارن آنتروپی افزایش یابد، آنتروپی (گرما) باید در یک جای دیگر خود سیستم ایجاد شود. آنتروپی مورد نظر از حرکات گرمایی مولکولهای ماده سیستم حاصل می‌شود و در نتیجه دما کاهش می‌یابد. ارتباط مربوط برحسب ضرایب ترمودینامیکی بیان می‌شود

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T$$

جمله اول سمت راست به یکی از ظرفیتهای گرمایی اصلی مربوط است و همواره مثبت است. جمله دوم سمت راست نیز مثبت است، در نتیجه دما کاهش می‌یابد.

اما آرایش مولکولی لاستیک با آرایش مولکولی بلور تفاوت بسیار دارد. لاستیک از مولکولهای آلی درازی تشکیل شده است که در حالت عادی به‌طور گسترده‌ای درهم پیچیده شده‌اند. وقتی لاستیک را بکشیم این مولکولهای دراز سعی می‌کنند در جهت کشش ردیف شوند در نتیجه نظم افزایش می‌یابد. بنابراین در این حالت، وقتی ماده به‌صورت تک‌آنتروپی کشیده می‌شود، دمای آن افزایش می‌یابد.

## قانون دوم به بیان کاراتئودوری

### ۱-۶ تذکرات مقدماتی

در دو فصل گذشته، ما قانون دوم ترمودینامیک را به شیوهٔ مرسوم بیان داشتیم و بسط دادیم. شیوه‌های بیان این قانون امکان‌ناپذیر بودن فرایندهای خاصی را نشان می‌دهند و این موضوع را می‌توان به آسانی مجسم کرد و به سادگی دریافت. اما برای آنکه به اصل موضوع دست یابیم، ناچار بودیم که با دانسته‌های مربوط به ماشین گرمایی ایده‌آل آشنا شویم و خود را درگیر بحثهای طولانی دربارهٔ بازده این ماشینها و فرایندهای چرخه‌ای بکنیم، و بعد از همهٔ این کارها بود که دریافتیم، به صورتی که گویی بخت با ما یار بوده است، به تابع حالت جدیدی به نام آنتروپی دست یافته‌ایم، تابعی که همهٔ پیشرفتهای بعدی موضوع بحث ما به آن بستگی دارد. در واقع نقش اصلی قانون دوم این است که به ما توانایی می‌دهد این تابع را تعریف کنیم و خواص آن را به دست آوریم. بنابراین، مطلوب به نظر می‌رسد که این قانون را طوری صورتبندی کنیم که از کوتاهترین راه به این هدف دست یابیم. بیانی که در اوایل قرن حاضر توسط کاراتئودوری عرضه شد، این منظور را به بهترین وجه برآورده می‌کند [۱۲ و ۱۳].

حال می‌توان پرسید که چرا بیان کاراتئودوری از قانون دوم، با داشتن این مزایا، زیاد به کار نمی‌رود. این امر دو دلیل دارد. نخست اینکه هر صورتبندی که در آن از چرخه‌ها و ماشینهای گرمایی استفاده نشده باشد ناچار باید در قالب عباراتی انتزاعی‌تر از بیانهای کلوین و کلاؤسیوس،

که به فرایندهای خاصی مربوط می‌شوند، بیان شود، و این امر، به اعتقاد بعضی، درک آن را دشوار می‌سازد. این گفته تا حدودی صحت دارد و بدین دلیل است که ما در این کتاب، ابتدا موضوع بحث را به شیوه سنتی آن پروراندیم؛ اما اکنون که در مورد آنتروپی و خواص آن بصیرتی به دست آورده‌ایم می‌توانیم بازگردیم و به جای این شیوه پر پیچ و خم، از راه سراسرتری به نتیجه مطلوب برسیم. دلیل دوم و شاید مهمترین دلیل اینکه صورتهای قدیمی‌تر قانون دوم هنوز اعتبار خود را از دست نداده‌اند، این است که صورت‌بندی اصلی کاراتودوری در قالبی بسیار ریاضی بیان شده بود و فهم آن مستلزم چنان کوششی از سوی بیشتر دانشمندان بود که سادگی فیزیکی اندیشه او را می‌پوشاند. اخیراً در مورد صورت‌بندی کاراتودوری بحثهای فراوانی شده است و به پاس کوششهای بوکدال و دیگران، ریاضیات آن تا حد زیادی ساده شده است. بیانی که ما در اینجا عرضه می‌کنیم، از بیان بوکدال مشتق شده است.<sup>۱</sup>

اگر بخواهید، می‌توانید این فصل را ناخوانده بگذارید؛ زیرا آنچه را که در ادامه کتاب لازم می‌شود، قبلاً بیان کرده‌ایم. اما با این کار فرصت این را که در مورد معنای قانون دوم بصیرت بیشتری به دست آورید، از دست می‌دهید، زیرا بیان کاراتودوری خصوصیات اصلی این قانون را، به صورتی که از بیانهای سنتی آن ساخته نیست، آشکار می‌سازد.

## ۲-۶ آنتروپی تجربی

بیان کاراتودوری از قانون دوم، که اغلب اصل کاراتودوری خوانده می‌شود، به صورت زیر است: در همسایگی هر حالت دلخواه  $J$  از سیستم  $\Sigma$ ، که از لحاظ گرمایی منزوی است، حالتی مانند  $J'$  وجود دارند که از  $J$  نمی‌توان به آنها دست یافت.

می‌گوییم حالت  $J'$  در همسایگی  $J$  است هرگاه اختلاف متغیرهای حالت  $J'$  با متغیرهای حالت  $J$  هر قدر که بخواهیم کم باشد. بنابراین، بیان کاراتودوری می‌گوید که می‌توانیم حالتی بیابیم که هر قدر که بخواهیم به  $J$  نزدیک باشند، اما نتوانیم با یک تغییر آدیاترمال از  $J$  به آنها برسیم. با معلوماتی که تاکنون درباره قانون دوم کسب کرده‌ایم، می‌دانیم حالتی که نمی‌توان با فرایندهای آدیاترمال از  $J$  به آنها دست یافت، حالتی هستند که آنتروپی آنها از آنتروپی  $J$  کمتر است. اکنون باید نشان دهیم که وجود آنتروپی و خواص آن را می‌توان از بیان کاراتودوری استنباط کرد.

محض سهولت، نمادگذاری زیر را اختیار می‌کنیم:

برای سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی باشد

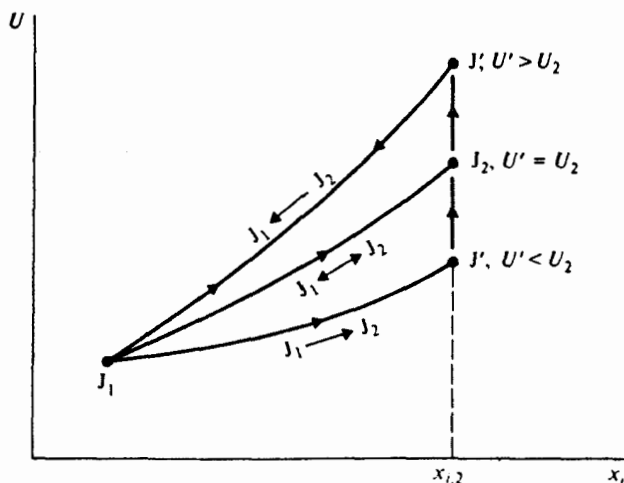
$J' \rightarrow J$  یعنی اینکه از  $J$  نمی‌توان به  $J'$  دست یافت،

$J \rightarrow J'$  یعنی اینکه از  $J$  می‌توان به  $J'$  دست یافت اما عکس آن ممکن نیست،

$J \leftrightarrow J'$  یعنی اینکه از  $J$  می‌توان به  $J'$  دست یافت و به عکس.

۱. به مراجع ۹ و ۱۰ مراجعه کنید. در مقالات قبلی خود، او صورتهای ساده‌تری از بیان اصل کاراتودوری را عرضه می‌کند [۸].





شکل ۱-۶ اثبات اینکه دو حالت سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی است نمی‌توانند متقابلاً دسترس‌ناپذیر باشند.

حالت  $\Sigma$  را با انتخاب مجموعه‌ای از متغیرهای مستقل برای آن، توصیف می‌کنیم. برای حالات فوق، معمولاً متغیرهایی که انتخاب می‌شوند عبارت‌اند از متغیرهایی افزایشی که به فرایندهای کارمانندی که سیستم طی می‌کند، مربوط می‌شوند (مانند حجم، سطح، مغناطیس، و غیره)، و یک تابع حالت مناسب دیگر<sup>۱</sup> متغیرهای افزایشی به مختصات پیکربندی سیستم معروف‌اند چون این مختصات پیکربندی سیستم (حجم، سطح، و غیره) را تعیین می‌کنند و البته نه حالت آن را، زیرا برای تعیین حالت سیستم، اطلاع بیشتری لازم است.

ابتدا اندکی تأمل می‌کنیم تا نشان دهیم که ممکن نیست دو حالت متقابلاً دسترس‌ناپذیر باشند، و این کار را با استدلال زیر که در شکل ۱-۶ نمایش داده شده است انجام می‌دهیم:

دو حالت دلخواه  $J_1$  و  $J_2$  را از سیستم  $\Sigma$  در نظر می‌گیریم و مختصات پیکربندی،  $x_i$ ، و انرژی داخلی  $U$  را به عنوان پارامترهای مستقل سیستم انتخاب می‌کنیم. بنا به فرض ابتدا از حالت  $J_1$  آغاز می‌کنیم و سیستم را به صورت برگشت‌پذیر تغییر شکل می‌دهیم تا اینکه مختصات  $x_i$ ، مقادیر نظیر حالت  $J_2$  را اختیار کنند و فرض می‌کنیم که با این کار مقدار انرژی داخلی برابر  $U'$  شود، که  $U'$  انرژی داخلی حالت  $J'$  است و نیز در حالت کلی  $J'$  مخالف  $J_2$  باشد.<sup>۲</sup> بنابراین یکی

۱. برای سیستمی که  $n$  درجه آزادی داشته باشد،  $(n-1)$  جفت متغیر همیوگ مانند  $(p, V)$ ،  $(B, m)$ ، و غیره وجود دارند که هر کدام به فرایندی مربوط می‌شود که از طریق آن می‌توان روی سیستم کار انجام داد. واضح است که درجه آزادی باقیمانده سیستم، به جفت  $(T, S)$  مربوط می‌شود و این جفت به فرایندهایی همبسته است که با مبادله گرما همراه‌اند. اما در زمینه فعلی، ما تاکنون وجود چنین کمیتی را ثابت نکرده‌ایم و ناچار باید متغیر باقیمانده را از جای دیگری انتخاب کنیم.

۲. در این استدلال، لزومی ندارد که  $J'$  یکتا شود؛ در حال حاضر دلیلی نداریم که انتظار داشته باشیم که  $J'$  یکتا باشد؛ زیرا برای تعیین حالت سیستم نه فقط مقادیر  $x_i$  بلکه مقدار  $U$  نیز باید معین باشد، بنابراین با فرایند تغییر شکل،  $\Sigma$  را

از سه رابطه  $U' < U_2$  یا  $U' = U_2$  یا  $U' > U_2$  برقرار خواهد بود. اگر  $U' < U_2$  باشد، می‌توانیم مقدار  $U$  را، با ثابت نگهداشتن  $x_i$ ، از طریق یک فرایند برگشت‌ناپذیر، مثلاً به هم زدن، به  $U_2$  برسانیم. (براساس تجربه می‌دانیم که می‌توانیم  $U$  را با انجام دادن کار برگشت‌ناپذیر افزایش دهیم، اما هنوز نمی‌دانیم که آیا قادر به کاهش آن هستیم یا نه. این مطلب از قانون دوم نتیجه می‌شود).<sup>۱</sup> بدین ترتیب با یک مسیر خاص آدیاترمال،  $\Sigma$  را به حالت  $J_2$  درآوردیم، و بنابراین داریم  $J_2 \rightarrow J_1$ . اگر داشته باشیم  $U' = U_2$ ، در آن صورت خواهیم داشت  $J_2 = J_1'$ ، یعنی مستقیماً و از طریق یک مسیر برگشت‌پذیر از  $J_2$  به  $J_1$  رسیده‌ایم و خواهیم داشت  $J_2 \leftrightarrow J_1$ . اگر داشته باشیم  $U' > U_2$ ، در آن صورت می‌توانیم از حالت  $J_2$  آغاز کنیم و ابتدا مقدار  $U$  را (از طریق به هم زدن) از  $U_2$  به  $U'$  برسانیم و مقادیر  $x_i$  را ثابت نگاه داریم. بعد از این عملیات،  $\Sigma$  در حالت  $J_1'$  خواهد بود و می‌توانیم مانند مورد قبل آن را از طریق یک مسیر برگشت‌پذیر به حالت  $J_1$  ببریم. در این مورد، خواهیم داشت  $J_2 \rightarrow J_1$ . بدین ترتیب، تنها با استفاده از قانون اول ترمودینامیک ثابت کردیم که ممکن نیست دو حالت سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی‌اند. متقابلاً دسترس‌ناپذیر باشند و بنابراین نمادهای  $\rightarrow$  و  $\leftarrow$  کاملاً معادل‌اند. حال به مسیر اصلی استدلال خود باز می‌گردیم. دو حالت  $J_1$  و  $J_2$  را در نظر می‌گیریم و اعداد  $\sigma_1$  و  $\sigma_2$  را به ترتیب به آنها نسبت می‌دهیم. این اعداد کاملاً اختیاری‌اند و فقط از شرطهای زیر تبعیت می‌کنند

$$\begin{aligned} J_1 \not\leftrightarrow J_2 & \quad \text{اگر } \sigma_1 > \sigma_2, \\ J_1 \leftrightarrow J_2 & \quad \text{اگر } \sigma_1 = \sigma_2, \\ J_1 \not\leftrightarrow J_2 & \quad \text{اگر } \sigma_1 < \sigma_2, \end{aligned}$$

این اعداد برای حالت‌های  $J_1$  و  $J_2$  مشخصه "وزن ترمودینامیکی" را دارند، و همچنانکه انتظار می‌رود، سرانجام کمیته را که آنتروپی می‌نامیم از این اعداد استخراج خواهیم کرد. اکنون حالت سوم  $J_3$  را در نظر می‌گیریم و عدد دلخواه  $\sigma_3$  را که تنها از شرطهای زیر تبعیت می‌کند، به آن نسبت می‌دهیم

$$\begin{aligned} \sigma_3 > \sigma_1, J_3 \not\leftrightarrow J_1 & \quad \text{اگر} \\ \sigma_3 = \sigma_1, J_3 \leftrightarrow J_1 & \quad \text{اگر} \\ \sigma_3 < \sigma_1, J_3 \not\leftrightarrow J_1 & \quad \text{اگر} \end{aligned}$$

و روابط مشابهی برای  $J_2$ .

این روش، انسجام درونی دارد؛ مثلاً از بیان اینکه "اگر  $\sigma_1 > \sigma_2$  و  $\sigma_2 > \sigma_3$  باشد، آنگاه

<sup>۱</sup> به یک حالت معین نمی‌بریم بلکه (با معلوم بودن مقادیر  $x_i$ ) آن را به بیکر بندی خاصی درمی‌آوریم، که ممکن است  $U'$  آن به صورت یکتا تعیین نشود (زیرا ممکن است  $U'$  به مسیر بستگی داشته باشد). البته، در واقع امر،  $U'$  به صورت یکتا تعیین می‌شود؛ زیرا فرایند تغییر شکل به صورت تک‌آنتروپی صورت می‌گیرد و این قید برای تعیین حالت نهایی سیستم، کافی است. اما این گفته از قانون دوم ترمودینامیک و از استدلالهایی که هنوز ارائه نداده‌ایم، نتیجه می‌شود. ۱. این تجربه به منزله یک اصل موضوع معین است.

$\sigma_1 > \sigma_2$  می‌شود“ نتیجه می‌شود که اگر  $J_1 \not\leftrightarrow J_2$  و  $J_2 \not\leftrightarrow J_1$  باشد، آنگاه  $J_1 \not\leftrightarrow J_2$  می‌شود. و باید هم‌چنین باشد، زیرا اگر به‌جای  $\sigma_1 > \sigma_2$  داشته باشیم  $\sigma_1 \leq \sigma_2$  در آن صورت،  $\Sigma$  می‌تواند از  $J_1$  به  $J_2$  برود و از آنجا به  $J_2$  بازگردد (زیرا از  $J_2 \not\leftrightarrow J_1$  نتیجه می‌شود  $J_2 \leftarrow J_1$ ) و حاصل این دو فرایند مثل این است که  $\Sigma$  از  $J_1$  به  $J_2$  رفته باشد و این امر با فرض  $\sigma_1 > \sigma_2$  مبیانت دارد.

بدین ترتیب، می‌توانیم به‌شیوه‌ای منسجم به همه حالات  $\Sigma$  اعدادی نسبت دهیم، به‌طوری که برای هر دو حالت دلخواه داشته باشیم

$$\sigma_1 < \sigma_2 \quad \text{یا} \quad \sigma_1 = \sigma_2, \quad \sigma_1 > \sigma_2$$

برحسب اینکه

$$J_1 \not\leftrightarrow J_2 \quad \text{یا} \quad J_1 \leftrightarrow J_2, \quad J_1 \not\leftrightarrow J_2$$

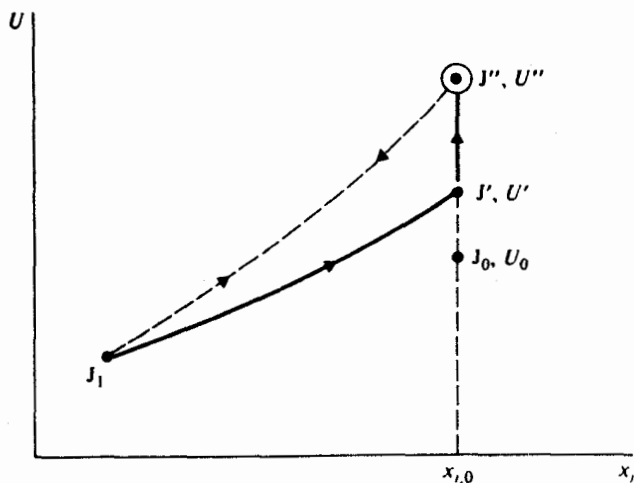
نقش این مجموعه اعداد در رابطه با دسترس‌پذیری آدیاترمال، تقریباً شبیه نقش دمای تجربی در رابطه با تعادل گرمایی است (بخش ۲-۲). یعنی همچنان‌که تساوی دما بر تعادل گرمایی دلالت دارد، تساوی  $\sigma$  نیز بر دسترس‌پذیری متقابل در شرایط انزوای گرمایی دلالت می‌کند. به‌دلیل این تشابه،  $\sigma$  را می‌توانیم آنتروپی تجربی بنامیم. اما اختلاف [دمای تجربی و آنتروپی تجربی] در این است که در این مورد ما برای ترتیب اعداد معنای خاصی قابل می‌شویم.

تذکر این نکته بجاست که ما تاکنون از بیان کاراتودوری اصل دوم به‌صورت تلویحی و به این صورت محدود که حالات دسترس‌ناپذیر وجود دارند، استفاده کرده‌ایم. در استدالات بعدی از این بیان استفاده کامل خواهیم کرد.

اکنون می‌توانیم اعداد را به آنتروپی تجربی طوری نسبت دهیم که آنتروپی تجربی تابعی پیوسته و تک‌ارزشی از پارامترهای سیستم باشد.<sup>۱</sup> امکان این عمل را می‌توانیم با نمایش دادن سیستمی برای نسبت دادن اعداد، نشان دهیم. فرض می‌کنیم که باز هم سیستم  $\Sigma$  را با مختصات پیکربندی،  $x_i$ ، و انرژی داخلی آن  $U$  توصیف کنیم. حال یک حالت مرجع اختیاری  $J$  انتخاب می‌کنیم و به آن عدد  $\sigma = \sigma_0$  را نسبت می‌دهیم. برای اینکه مقدار  $\sigma$  را برای حالت دیگر  $J_1$  تعریف کنیم، از  $J_1$  آغاز می‌کنیم و سیستم را به‌صورت برگشت‌پذیر تغییر شکل می‌دهیم تا اینکه مختصات  $x_i$  مقادیر متناظر با حالت  $J$  را اختیار کنند. آنگاه در حالت کلی،  $\Sigma$  در حالت  $J$  انرژی داخلی  $U$  نخواهد بود، بلکه حالت دیگری مانند  $J'$  با انرژی داخلی  $U'$  خواهد بود. ابتدا نشان می‌دهیم که  $J'$  یکتاست. یعنی حالت بعد از تغییر شکل به مسیر بستگی ندارد.<sup>۲</sup> این استدلال در شکل ۶-۲ نشان داده شده است.

۱. این همان کاری است که، با تعریف کردن مقیاس دما، در مورد دمای تجربی انجام دادیم.

۲. این مطلب به مسئله‌ای که در پانوشته صفحه ۳۲، مطرح ساختیم، مربوط می‌شود.



شکل ۲-۶ اثبات اینکه حالت یک سیستم از لحاظ گرمایی منزوی، پس از تغییر برگشت پذیر آن، مستقل از مسیر است.

برای اثبات، فرض می‌کنیم که وقتی سیستم را به طور برگشت پذیر از حالت  $J_1$  تغییر شکل می‌دهیم و آن را به پیکربندی متناظر با مقادیر معین  $x$  درمی‌آوریم، این امکان وجود دارد که به دو حالت متمایز  $J'$  و  $J''$  با انرژیهای داخلی  $U'$  و  $U''$  برسیم. فرض می‌کنیم که  $U'' > U'$  باشد، در این صورت می‌توانیم از طریق مسیر زیر از  $J''$  به هر حالتی که در همسایگی آن باشد، برسیم: الف) رفتن از  $J''$  به طور برگشت پذیر به  $J_1$  و از آنجا به  $J'$ .

ب) مختصات پیکربندی  $x$  را (که همان مختصات پیکربندی در حالت  $J''$  هستند) به مختصات پیکربندی هر حالتی که در همسایگی  $J''$  باشد، تغییر می‌دهیم. چون این تغییر را هر قدر که بخواهیم می‌توانیم کوچک انتخاب کنیم، بنابراین انرژی داخلی بعد از این تغییر، یعنی  $U'''$  را، حتی اگر بزرگتر از  $U'$  باشد، می‌توان همواره کوچکتر از  $U''$  گرفت.

ج) حال می‌توانیم مقدار  $U$  را از  $U'''$  افزایش دهیم و آن را از طریق یک فرایند برگشت ناپذیر (مثل به هم زدن)، به هر مقدار دلخواهی در حوزه  $U''$  برسانیم. و بدین ترتیب به هر حالت دلخواهی در حوزه  $J''$  برسیم.

امکانپذیر بودن این عمل، قانون دوم را نقض می‌کند و بنابراین نتیجه می‌گیریم که  $J'$  و  $J''$  به صورت یکتا تعیین می‌شوند.

حال که چنین است، می‌توانیم برای آنتروپی تجربی مقیاس رضایتبخشی تعریف کنیم، بدین ترتیب که مقدار  $\sigma$  را در  $J_1$  با رابطه زیر تعیین کنیم:

$$\sigma_1 = \sigma_0 + (U' - U_0) \quad (۱-۶)$$

که در آن  $(U' - U_0)$  را می‌توان با یک آزمایش مناسب، اندازه گرفت. قبلاً نشان داده‌ایم که این رابطه یک مقیاس تک مقدار را به دست می‌دهد و پیوستگی آن از پیوستگی تابع انرژی نتیجه می‌شود. علاوه بر این، می‌بینیم که این تابع خواصی را که از آنتروپی تجربی انتظار داریم، داراست؛ بدین صورت که

(الف) اگر  $U' = U_0$ ، آنگاه  $J$  و  $J_0$ ، از طریق مسیر برگشت‌پذیر، متقابلاً دسترسی‌پذیرند؛

(ب) اگر  $U' > U_0$ ،  $J_1$  از  $J$  دسترسی‌پذیر می‌شود اما عکس آن ممکن نیست؛ و

(ج) اگر  $U' > U_0$ ،  $J_0$  از  $J_1$  دسترسی‌پذیر می‌شود اما عکس آن ممکن نیست.

بدین ترتیب، ثابت کردیم که یک تابع حالت پیوسته تک مقداری وجود دارد که خواص آن همان خواص آنتروپی تجربی هستند. با این تابع می‌توانیم توابع دیگری، با قرار دادن  $\sigma' = f(\sigma)$ ، تولید کنیم، که در آن  $f$  می‌تواند هر تابع یکنوا و صعودی از  $\sigma$  باشد.

وجود داشتن و یکتا بودن تک‌دماهای برگشت‌پذیر (هر قدر هم که سیستم پیچیده باشد) بلافاصله نتیجه می‌شود؛ زیرا اینها سطوحی هستند که برای آنها  $\sigma = \text{const.}$  است.

## ۳-۶ آنتروپی تجربی و گرما

تاکنون ما صرفاً به بحث دربارهٔ سیستم‌های پرداخته‌ایم که از لحاظ گرمایی منزوی هستند و در این سیستم‌ها توجه ما بیشتر به مفهوم دسترسی‌ناپذیری معطوف بود. اکنون باید آنتروپی تجربی را به فرایندهای سیستم‌هایی که از لحاظ گرمایی منزوی نیستند مربوط سازیم.

در این مورد بهتر است به عنوان متغیرهای مستقل سیستم از مختصات پیکربندی  $x_i$  و دمای  $\Theta$  که در یک مقیاس دلخواه تجربی اندازه‌گیری می‌شود، استفاده کنیم. آنگاه می‌توان با استفاده از هر روش مناسب، مثلاً روشی که از معادلهٔ ۱-۶ به دست می‌آید، مقیاسی برای آنتروپی تجربی به عنوان تابعی پیوسته و تک مقدار از متغیرهای سیستم، تعریف کنیم:

$$\sigma = \sigma(x_i, \Theta) \quad (۲-۶)$$

از این رابطه می‌توان دیفرانسیل گرفت و  $d\sigma$  را به صورت مجموع عباراتی که برحسب دیفرانسیل‌های متغیرهای سیستم خطی باشند، به دست آورد:

$$d\sigma = \sum \xi_i dx_i + \zeta d\Theta \quad (۳-۶)$$

برای تغییرات بینهایت کوچک برگشت‌پذیر، طبق قانون اول، داریم

$$dQ_{\text{rev}} = dU - \sum X_i dx_i$$

چون  $U$  تابعی از  $x_i$  و  $\Theta$  است، رابطه بالا را می‌توان به صورتی شبیه به رابطه ۳-۶ مرتب ساخت؛ یعنی

$$\delta Q_{\text{rev}} = \sum \xi'_i dx_i + \zeta' d\Theta \quad (4-6)$$

اما برای تغییرات بی‌دررویی برگشت‌پذیر، داریم

$$\delta Q_{\text{rev}} = 0$$

و طبق خواص آنتروپی تجربی:

$$d\sigma = 0$$

اما در غیاب قید بی‌دررو بودن، همه جمله‌های طرف راست معادلات ۳-۶ و ۴-۶ مستقل‌اند. بنابراین تنها وقتی رابطه  $d\sigma = 0$  به‌ازای جمیع مقادیر  $dQ_{\text{rev}} = 0$  برقرار خواهد بود، که رابطه بین  $d\sigma$  و  $dQ_{\text{rev}}$  رابطه ساده‌ای از نوع زیر باشد

$$\delta Q_{\text{rev}} = \lambda d\sigma \quad (5-6)$$

که در آن  $\lambda$  تابعی مخالف صفر از متغیرهای حالت است. اما  $\sigma$  متغیر حالت است و بنابراین  $d\sigma$  حتماً قابل انتگرال‌گیری است و از رابطه ۵-۶ نتیجه می‌گیریم که  $dQ_{\text{rev}}/\lambda$  نیز دیفرانسیل کامل است. بدین ترتیب نشان دادیم که همیشه برای  $dQ_{\text{rev}}$  یک عامل انتگرال‌گیری وجود دارد؛ گرچه تنها چیزی که فعلاً درباره این عامل می‌دانیم این است که تابعی از حالت است.

## ۴-۶ دمای ترمودینامیکی و آنتروپی

اکنون نشان می‌دهیم که  $\lambda d\sigma$  را می‌توان به صورت  $T dS$  نوشت، که در آن  $T$  فقط تابعی عمومی از دماست.

بدین منظور، دو سیستم  $\Sigma'$  و  $\Sigma''$  را در نظر می‌گیریم که در تماس و تعادل گرمایی هستند. محض سهولت کار، در این مورد متغیرهای مستقل هر سیستم را به صورت زیر انتخاب می‌کنیم: دما در یک مقیاس تجربی به صورت  $\Theta$ ، آنتروپی تجربی  $\sigma$  و  $(n-2)$  متغیر دیگر  $x_i$ ؛ که  $n$  تعداد درجات آزادی سیستم است. بنابراین حالت  $\Sigma'$  با  $(\Theta$  و  $\sigma'$  و  $x'_i)$  و حالت  $\Sigma''$  با  $(\Theta$  و  $\sigma''$  و  $x''_i)$  مشخص می‌شود. همچنین می‌توانیم فرض کنیم که این دو سیستم، روی هم، سیستم مرکب  $\Sigma$  را

به وجود می آورند. برای معین کردن حالت  $\Sigma$  باید همه متغیرهای مستقل سیستمهای فرعی  $\Sigma'$  و  $\Sigma''$ ، یعنی  $(\Theta, \sigma', \sigma'', x_i', x_i'')$  را بدانیم. البته روشن است که به دلیل وجود تعادل گرمایی،  $\Theta$  برای  $\Sigma'$ ،  $\Sigma''$  و  $\Sigma$  یکسان است. حال اگر به طریق برگشت پذیر، به سیستم مرکب گرما بدهیم، طبق قانون اول، داریم

$$\dot{d}Q_{rev} = \dot{d}Q'_{rev} + \dot{d}Q''_{rev} \quad (۶-۶)$$

و با استفاده از ۵-۶ خواهیم داشت

$$\lambda d\sigma = \lambda' d\sigma' + \lambda'' d\sigma''$$

و یا

$$d\sigma = \frac{\lambda'}{\lambda} d\sigma' + \frac{\lambda''}{\lambda} d\sigma'' \quad (۷-۶)$$

اما قبلاً نشان دادیم که آنتروپی تجربی تابعی از حالت است، در نتیجه  $d\sigma$  یک دیفرانسیل کامل است. معادله ۷-۶ نشان می دهد که  $\sigma$  را می توان فقط به صورت تابعی از  $\sigma'$  و  $\sigma''$  بیان کرد. بنابراین باید داشته باشیم

$$\frac{\lambda'}{\lambda} \text{ و } \frac{\lambda''}{\lambda} \text{ فقط تابعی از } \sigma' \text{ و } \sigma'' \text{ هستند} \quad (۸-۶)$$

اما از پیش انتظار داشتیم که  $\lambda$  ها شامل تمام متغیرهای حالت ذی ربط باشند، یعنی

$$\lambda' = \lambda'(x_i', \sigma', \Theta)$$

$$\lambda'' = \lambda''(x_i'', \sigma'', \Theta)$$

$$\lambda = \lambda(x_i', x_i'', \sigma', \sigma'', \Theta)$$

اما طبق رابطه ۸-۶، اگر

$$\frac{\lambda'(x_i', \sigma', \Theta)}{\lambda(x_i', x_i'', \sigma', \sigma'', \Theta)}$$

فقط تابعی از  $\sigma'$  و  $\sigma''$  باشد

در این صورت  $\lambda$  مطمئناً نمی تواند به  $x_i''$  بستگی داشته باشد. البته  $\lambda$  می تواند متغیرهای  $x_i'$  را در برداشته باشد، به طوری که این متغیرها از نسبت  $\lambda'/\lambda$  حذف شوند، اما اگر رابطه ۸-۶ را در

مورد  $\lambda''/\lambda$  نیز به کار ببریم، می بینیم که  $\lambda$  نمی تواند حتی به متغیرهای  $x'_i$  نیز بستگی داشته باشد. بنابراین داریم

$$\lambda = \lambda(\sigma', \sigma'', \Theta) \quad (9-6)$$

اگر با در نظر گرفتن ۹-۶ مجدداً به رابطه ۸-۶ دقت کنیم، نتیجه می گیریم که

$$\lambda' = \lambda'(\sigma', \Theta)$$

و

$$\lambda'' = \lambda''(\sigma'', \Theta)$$

اکنون برای اینکه رابطه ۸-۶ صادق باشد، تنها شرط لازم این است که وابستگی صورتها و مخرجهای کسرهای  $\lambda'/\lambda$  و  $\lambda''/\lambda$  باید به یک شکل باشد، به طوری که  $\Theta$  از صورت و مخرج حذف شود. بنابراین، باید هر یک از  $\lambda$ ها را بتوانیم به صورت حاصلضرب دو عامل درآوریم. یعنی

$$\lambda(\sigma, \Theta) = T(\Theta)f(\sigma) \quad (10-6)$$

که در آن  $T(\Theta)$  تابعی عمومی از دمای تجربی است. (مقدار آن برای همه سیستمهایی که دمای یکسان داشته باشند، یکی است.) حال، معادله ۵-۶ به صورت زیر درمی آید

$$\delta Q_{\text{rev}} = T(\Theta)f(\sigma)d\sigma$$

اما می توانیم بنویسیم

$$dS = f(\sigma)d\sigma$$

که در آن  $S$  تابعی از حالت است (به استثنای یک مقدار ثابت). بدین ترتیب  $\delta Q_{\text{rev}}$  به صورتی که می خواستیم، درمی آید

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad (11-6)$$

که در آن  $T$  دمای ترمودینامیکی و  $S$  آنتروپی است. با قرار دادن در ۶-۶، داریم

$$dS = dS' + dS'' = d(S' + S'')$$



که نشان می‌دهد تغییرات آنتروپی خاصیت جمع‌پذیری دارند. با انتگرال‌گیری داریم

$$S = S' + S''$$

در این رابطه، ثابت انتگرال‌گیری را عملاً مساوی صفر قرار داده‌ایم، تا این نکته را تذکر دهیم که در حوزه قانون دوم فقط تغییرات آنتروپی حائز معنی فیزیکی است (فصل ۵). بنابراین آنتروپی یک متغیر افزایشی است و متغیر ناافزایشی همیوغ آن، دمای ترمودینامیکی است.

## ۵-۶ تغییرات برگشت‌ناپذیر

اکنون با وضع قراردادهایی در زمینه انتخاب علامات، می‌توانیم ترتیبی اتخاذ کنیم که مقدار  $S$  برای سیستم‌هایی که از نظر گرمایی منزوی‌اند در تغییرات برگشت‌ناپذیر همواره افزایش یابد. ابتدا با بررسی یک تغییر برگشت‌ناپذیر خاص، نشان می‌دهیم که  $\lambda$  لزوماً مثبت است. فرض کنید که از طریق انجام دادن کار برگشت‌ناپذیر روی سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی است، یک تغییر بینهایت کوچک در آن به وجود آوریم؛ به‌طوری که مختصات پیکربندی در پایان تغییر حالت، به همان مقدار اولیه خود باشند. می‌دانیم که این کار انرژی داخلی را افزایش می‌دهد:  $dU > 0$ ، و چون این تغییر برگشت‌ناپذیر است،  $d\sigma > 0$ . اما اگر قید بی‌دررو بودن را حذف کنیم، می‌توانیم سیستم را به‌صورت برگشت‌پذیر از حالت اولیه به حالت نهایی ببریم. این عمل نیازی به انجام دادن کار ندارد (چون مختصات پیکربندی تغییر نمی‌کنند) و فقط لازم است به اندازه  $dQ_{\text{rev}}$  به سیستم گرما بدهیم. اما  $dQ_{\text{rev}} = dU > 0$ . اگر در معادله ۵-۶ داشته باشیم  $dQ_{\text{rev}} > 0$  و  $d\sigma > 0$  می‌بینیم که  $\lambda$  لزوماً مثبت می‌شود. بنابراین در معادله ۵-۶ هر دو کمیت  $T$  و  $f$  را باید مثبت یا منفی اختیار کنیم، و ما این دو کمیت را مثبت می‌گیریم. حال از معادله  $dS = f(\sigma)d\sigma$  معلوم می‌شود که اگر  $d\sigma > 0$  باشد،  $dS > 0$  خواهد شد. اما معنی یک تغییر برگشت‌ناپذیر این است که حالت اولیه دسترسی‌ناپذیر و  $d\sigma > 0$  می‌شود. بنابراین برای هر تغییری که در یک سیستم با انزوای گرمایی رخ دهد، باید داشته باشیم

$$dS \geq 0 \quad (۱۲-۶)$$

که در اینجا تساوی تنها در مورد تغییرات برگشت‌پذیر برقرار است. می‌توانیم یک سیستم و محیطی را که با آن مبادله گرمایی دارد به‌عنوان یک سیستم مرکب فرض کنیم. در این صورت طبق ۱۲-۶ داریم

$$dS_{\text{کل}} = dS + dS_0 \geq 0 \quad (۱۳-۶)$$

که در آن  $dS$  به سیستم و  $dS_0$  به محیط آن مربوط می‌شود. هرگاه تنها سیستم دستخوش یک تغییر برگشت‌ناپذیر شود، می‌توانیم بنویسیم

$$dQ = -T_0 dS_0$$

که در اینجا  $dQ$  گرمایی است که به سیستم داده شده است و در نتیجه خواهیم داشت

$$dQ \leq T_0 dS \quad (۱۴-۶)$$

که در آن  $T_0$  دمای منبع گرما و  $dS$  تغییر آنتروپی سیستم است. و این همان رابطه بنیادی به دست آمده در بخش ۵-۲ است.

برای تغییر برگشت‌پذیر، که در آن سیستم باید به‌هنگام مبادله گرما با منبع گرما در تعادل گرمایی باشد، در رابطه ۱۴-۶ داریم  $T = T_0$ ، و تساوی برقرار است و قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر درمی‌آید

$$dU = T dS + \sum X_i dx_i \quad (۱۵-۶)$$

با این رابطه، کار به دست آوردن نتایج اساسی قانون دوم تکمیل می‌شود؛ اما پیش از آنکه به بررسی نتایج بعدی بپردازیم، بهتر است اندکی تأمل کنیم و ببینیم که در چه مرحله‌ای از این بحث عامل انتخاب وارد کار می‌شود و چگونه انتخاب ما بر خواص آنتروپی و دما تأثیر می‌گذارد.

بیان کاراتودوری، وجود حالاتی را تأیید می‌کند که برای سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی باشد، دسترس‌ناپذیرند. از این بیان وجود تابع حالتی را استنباط کردیم که در تغییرات برگشت‌پذیر ثابت است ولی در تغییرات برگشت‌ناپذیر تنها در یکی از دو جهت ممکن تغییر می‌کند. ما به‌طور اختیاری این تابع را به صورت تابعی تعریف کردیم که هیچ‌گاه کاهش نمی‌یابد. سپس تابع حالت  $\lambda$  را، که مخالف صفر است، معرفی کردیم و با استفاده از یک فرایند برگشت‌ناپذیر که می‌شناسیم، نشان دادیم که این تابع لزوماً مثبت است. آنگاه  $S$  را طوری اختیار کردیم که در تغییرات برگشت‌ناپذیر افزایش یابد و بنابراین لازم شد که  $f(\sigma)$  و از آنجا  $T$  هر دو مثبت باشند. از اینجا یکی دیگر از خواص دمای ترمودینامیکی نتیجه می‌شود. برای پی بردن به این خاصیت به فرایند ساده‌ای رجوع می‌کنیم که مستلزم برگشت‌ناپذیری است و در مبحث قانون اول هنگام تعریف کردن اصطلاحات گرم و سرد (بخش ۳-۴) درباره آن بحث کردیم.

اگر دو جسم را که دماهای متفاوت دارند با یک مسیر گرمایی به هم وصل کنیم، گرما از جسم گرم به جسم سرد جریان می‌یابد. هنگامی که مقدار گرمای جزئی  $dQ$  (که کمیتی است مثبت) از

یکی از دو جسم به دیگری جریان می‌یابد، تغییر آنتروپی کل همبسته با آن عبارت است از

$$dS = dS_1 + dS_2 = dQ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (۱۶-۶)$$

که در آن  $T_1$  دمای جسم گرم و  $T_2$  دمای جسم سرد است. اما چون  $dS$  را بزرگتر از صفر گرفته‌ایم، نتیجه می‌گیریم که

$$T_2 < T_1 \quad (۱۷-۶)$$

بنابراین یکی از نتایج نحوه انتخاب ما این است که مقدار  $T$  برای جسم گرم بیش از جسم سرد است.

اکنون تناظر یک به یک میزان گرمی و دما را مستقیماً می‌توان از ۱۶-۶ نتیجه گرفت، زیرا اگر از میان اجسامی که همدما هستند بعضی گرم‌تر و برخی سردتر از اجسامی باشند که دمای دیگری دارند، آنگاه می‌توان یک جفت از این اجسام را طوری انتخاب کرد که در مورد آنها گرما از جسمی که دمای کمتر ( $T$  کوچکتر) دارد به جسمی که دمای بیشتر ( $T$  بزرگتر) دارد، جریان یابد یعنی آنتروپی خودبه‌خود کاهش یابد و بدین ترتیب اصل افزایش آنتروپی نقض شود.

## ۶-۶ نتایج بعدی

در قسمتهای قبل، تمام نتایج اساسی دو فصل پیش را بدون توسل به ماشینها و فرایندهای چرخه‌ای به‌دست آوردیم. اکنون اگر به مسائل عملی‌ای چون تبدیل کار به گرما و تبدیل گرما به کار بپردازیم، می‌توانیم به سهولت نتایج مناسب را برای ماشینها و یخچالها به‌دست آوریم.

برای تحلیل فرایند تبدیل گرما به کار، بین منبع گرما و کار با دستگاهی که سازوکار این تبدیل را ارائه می‌دهد تمایز قایل می‌شویم. باید فرض کنیم که دستگاه در کل فرایند تغییری نمی‌کند و بدین دلیل است که مفهوم فرایندهای چرخه‌ای را در فصل ۴ عرضه کردیم. حال تأثیر تغییر بینهایت کوچکی را که در طی آن ماشین گرمایی از مخزنی که در دمای  $T_0$  است به اندازه  $dQ$  گرما جذب می‌کند، در نظر می‌گیریم. در این صورت، طبق قانون اول، کار انجام شده توسط ماشین گرمایی، به قرار زیر خواهد بود

$$dW = dQ - dU$$

یا طبق رابطه ۱۴-۶

$$dW \leq T_0 dS - dU \quad (۱۸-۶)$$

بنابراین مقدار کار در صورتی بیشینه است که تساوی برقرار باشد و این در حالتی است که فرایند برگشت پذیر باشد. شرط این حالت، وجود تعادل گرمایی بین ماشین و منبع است:  $T = T_0$ . در این صورت ۱۸-۶ به صورت زیر درمی آید

$$\delta W = T \, dS - dU \quad (۱۹-۶)$$

پس از یک چرخه کامل، ماشین به حالت اولیه خود برمی گردد. چون  $U$  تابع حالت است، با انتگرال گیری روی چرخه داریم

$$\oint dU = 0 \quad (۲۰-۶)$$

بنابراین، طبق رابطه ۱۹-۶ کار کل انجام شده در هر چرخه عبارت است از

$$W = \oint T \, dS \quad (۲۱-۶)$$

اما چون  $S$  تابع حالت است، در عین حال داریم

$$\oint dS = 0 \quad (۲۲-۶)$$

روشن است که ۲۲-۶ در صورتی صادق است که گرما در قسمتهای مختلف چرخه هم جذب و هم دفع شود، و از اینجا بلافاصله نتیجه می گیریم که ایجاد فرایندی که گرما را تماماً به کار تبدیل کند، ناممکن است (بیان کلون قانون دوم).

ساده ترین حالتی که رابطه ۲۲-۶ در آن برقرار است، حالتی است که ماشین تنها با دو مخزن مبادله گرما می کند. چرخه برگشت پذیر متناظر با این حالت، چرخه کارنوست و در مورد آن از روابط ۲۲-۶ و ۲۱-۶ داریم

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (۲۳-۶)$$

و

$$W = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (۲۴-۶)$$

که در آنها  $T_1$  و  $T_2$  دماهای دو مخزن و این نتایج همان نتایج بخش ۴-۶ هستند.

در مورد یخچال یا تلمبه گرما، می‌خواهیم کاری که برای استخراج گرمای معینی از مخزن سرد لازم است، به حداقل برسد. در این صورت، کار انجام شده روی سیستم در هر تغییر جزئی عبارت است از

$$\begin{aligned} dW &= dU - dQ \\ &\geq dU - T_0 dS \end{aligned} \quad (25-6)$$

این مقدار وقتی کمینه می‌شود که تساوی برقرار و تغییر برگشت‌پذیر باشد. در این حالت نیز رابطه ۶-۲۳ را برای گرمایی که در دو مخزن مبادله می‌شود به دست می‌آوریم، و در نتیجه

$$\frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (26-6)$$

و

$$\frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (27-6)$$

که همان نتایج بخش ۴-۸ هستند.



## پتانسیل‌های ترمودینامیکی

### ۷-۱. توابع پتانسیل

قبلاً، هنگام گفتگو از قانون اول ترمودینامیک، دو تابع حالت، یعنی انرژی داخلی و آنتالپی را که دارای بعد انرژی هستند تعریف کردیم. روشن است که با افزودن هر تابع حالت دیگری که دارای بعد انرژی باشد، بر انرژی داخلی یا آنتالپی، می‌توانیم تابع حالت جدیدی به‌وجود آوریم. بیشتر این توابع از لحاظ فیزیکی معنای خاصی ندارند، اما برخی از آنها دارای معنای فیزیکی هستند و نقش عمده‌ای در ترمودینامیک ایفا می‌کنند. این توابع، به‌دلیل نقشی که در تعیین حالت‌های تعادل سیستم‌های ترمودینامیکی، تحت قیود مختلف، دارند (بخش ۷-۴) به توابع پتانسیل ترمودینامیکی معروف‌اند.

سیستمی که دو درجه آزادی داشته باشد، چهار پتانسیل ترمودینامیکی دارد. این پتانسیل‌ها در مورد سیستمی که تنها تحت فشار هیدروستاتیکی کار انجام می‌دهد، به‌قرار زیرند<sup>۱</sup>

---

۱. اینها نام‌ها و نمادهایی هستند که معمولاً فیزیکدانها به‌کار می‌برند. نام‌ها و نمادهای رایج دیگری نیز وجود دارند، مثلاً انرژی داخلی را گاهی با نماد  $E$  نمایش می‌دهند. آنتالپی را گاهی محتوای گرمایی می‌خوانند (بخش ۷-۳). تابع هلمهولتز را گاهی انرژی آزاد (هلمهولتز) یا تابع کار می‌خوانند و گاهی با نماد  $A$  نمایش می‌دهند. تابع گیبس گاهی انرژی آزاد یا پتانسیل ترمودینامیکی خوانده و با نماد  $F$  نمایش داده می‌شود!

$$(۱-۷) \quad \begin{cases} U & \text{انرژی داخلی} \\ H = U + pV & \text{آنتالپی} \\ F = U - TS & \text{تابع هلمهولتز} \\ G = U - TS + pV & \text{تابع گیبس} \end{cases}$$

در مواردی که کار از سوی فشار هیدروستاتیکی انجام نگیرد، توابع مشابه توابع فوق را می‌توان با جایگزین کردن  $p$  و  $V$  توسط زوج متغیرهای مناسب مربوط  $(\gamma, A; B, m)$ ، و غیره، (جدول ۱-۳) به‌دست آورد.

معنی توابع پتانسیل با توجه به شکل دیفرانسیلی آنها کمی آشکارتر می‌شود. این معادلات، با دیفرانسیل‌گیری از روابط ۱-۷ و با استفاده از نتیجه‌ای که قبلاً در مورد  $dU$  به‌دست آورده‌ایم (بخش ۴-۵)، به‌دست می‌آیند

$$(۲-۷) \quad \begin{cases} dU = TdS - p dV & \text{انرژی داخلی} \\ dH = TdS + Vdp & \text{آنتالپی} \\ dF = -SdT - p dV & \text{تابع هلمهولتز} \\ dG = -SdT + Vdp & \text{تابع گیبس} \end{cases}$$

طرف راست هریک از معادلات، دو جمله وجود دارد که متناظر با دو درجه آزادی سیستم است. این جمله‌ها شامل دو جفت متغیر بنیادی  $(T, S)$  و  $(p, V)$  هستند که در عبارتی که  $dU$  را به‌دست می‌دهد، ظاهر می‌شوند.

چون پتانسیلها توابع حالت‌اند، دیفرانسیل‌های آنها کامل هستند. چنانکه در معادلات ۲-۷ دیده می‌شود، در هر یک از پتانسیلها، یکی از جفت متغیرهای بنیادی، عنوان متغیر طبیعی یا ویژه را دارد:  $U = U(S, V)$ ،  $H = H(S, p)$ ،  $F = F(T, V)$  و  $G = G(T, p)$ .

اگر هر یک از تابع پتانسیلها صریحاً برحسب متغیرهای ویژه‌اش معلوم باشد، اطلاعات کاملی در مورد سیستم خواهیم داشت، زیرا هر یک از پارامترهای حالت را به‌کمک آن یک تابع می‌توانیم محاسبه کنیم. به‌عنوان مثال تابع هلمهولتز  $F$  را در نظر می‌گیریم که در مکانیک آماری اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا رابطه‌ای که  $F$  را برحسب پارامترهای آماری به‌دست می‌دهد بسیار ساده است و میان تحلیل میکروسکوپی و متغیرهای ماکروسکوپی ارتباطی وجود می‌آورد.

متغیرهای ویژه  $F$  عبارت‌اند از  $T$  و  $V$ . اگر  $F$  صریحاً برحسب این دو متغیر داده شده باشد، با توجه به صورت دیفرانسیلی ۲-۷، دو متغیر بنیادی دیگر،  $S$  و  $p$ ، بلافاصله به‌دست می‌آیند:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{و} \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

با استفاده از این روابط، عباراتی را که  $U$ ،  $H$ ، و  $G$  را به دست می دهند، مستقیماً می توان از روی تعریف آنها به دست آورد

$$F = U - TS$$

و بنابراین

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

این رابطه که  $U$  را بر حسب  $F$  بیان می کند، معادلهٔ گیبس-هلمهولتز نام دارد. به طریقی مشابه:

$$H = U + pV = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

و

$$G = F + pV = F - V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -V^2 \left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left( \frac{F}{V} \right)$$

لازم به یادآوری است که در مورد توابع پتانسیل نیز، مانند دیگر تابعهای حالت، اطلاعات مناسبی لازم است تا بتوانیم تغییرات پتانسیل را هنگامی که سیستم از حالتی به حالت دیگر می رود، محاسبه کنیم. مثلاً اگر  $G(T_0, p_0)$  را در دست داشته باشیم و بخواهیم  $G(T_0, p_1)$  را محاسبه کنیم، می توانیم بنویسیم

$$G(T_0, p_1) - G(T_0, p_0) = \int_{p_0}^{p_1} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

با توجه به صورت دیفرانسیلی  $G$ ، رابطهٔ بالا به صورت زیر درمی آید

$$G(T_0, p_1) - G(T_0, p_0) = \int_{p_0}^{p_1} V dp$$

و برای محاسبهٔ این انتگرال کافی است که  $V$  را به صورت تابعی از  $p$  در دست داشته باشیم.



در مورد سیستمی که تنها از طریق فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام شود، برخی از مهمترین خواص توابع پتانسیل را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

انرژی داخلی. برای سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی باشد،  $dU = dW$  و کاهش انرژی داخلی برابر است با کاری که توسط سیستم انجام می‌شود. اگر تغییر حالت به صورت تک‌آنتروپیک (یعنی به صورت برگشت پذیر و در شرایط انزوای گرمایی) انجام گیرد، کار انجام شده توسط سیستم برابر است با  $p dV = -\Delta U$ . در مورد تغییر تک‌حجمی، داریم  $dV = 0$  و  $dW = 0$  و از این رو تغییر انرژی داخلی برابر با گرمای جذب شده است:  $dU = dQ_V$  و بنابراین

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

آنتالپی. در تغییر تک‌آنتروپیک (تغییر برگشت پذیر در سیستمی که از لحاظ گرمایی منزوی باشد)، تغییر آنتالپی به تغییر فشار مربوط است. در فرایند تک فشار برگشت پذیر، تغییر آنتالپی برابر با گرمایی است که به سیستم وارد می‌شود:  $dH = dQ_p$  و بنابراین

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

قبلاً نیز نشان دادیم که آنتالپی، انرژی کلی است که یک سیال جاری در داخل خود جابه‌جا می‌کند، یعنی آنتالپی، صورتهای جنبشی یا پتانسیل انرژی را در بر نمی‌گیرد (بخش ۸-۳).

تابع هلمهولتز. در تغییر تک‌دما، کاهش تابع هلمهولتز برابر با بیشترین مقدار کار مکانیکی است که می‌توان از سیستم به دست آورد (و به همین دلیل نام دیگر آن انرژی آزاد هلمهولتز است). اگر تغییر برگشت ناپذیر باشد، چنانکه در بخش ۴-۵ بحث کردیم، کار انجام شده کمتر از  $p dV$  خواهد بود. در شرایط تک‌دما، کاری که به دست می‌آید بزرگتر یا کوچکتر از  $\Delta U$  یا مساوی با آن است، و این بستگی دارد به اینکه در طول تغییر، گرما جذب یا دفع شده باشد. بنابراین  $F$  در فرایندهای تک‌دما تابع انرژی سودمندی است. در تغییر تک‌حجم، تغییرات  $F$  به تغییرات دما مربوط می‌شود.

تابع گیبس. اهمیت پتانسیل گیبس در این است که مقدار آن در فرایندهای برگشت پذیری که در شرایط تک‌دما و تک فشار رخ می‌دهند، ثابت می‌ماند، و این شرایط در بسیاری از تغییرات فیزیکی و شیمیایی برقرارند. در این حالات، از ثابت بودن تابع گیبس می‌توان برای نشان دادن قیدهای سیستم استفاده کرد. ما، در فصلهای بعد، کاربرد تابع گیبس را در تعیین حالات تعادلی سیستمهایی که دارای چند فاز (فصل ۱۰) یا چند جزء (فصل ۱۱) هستند، گسترش خواهیم داد. پتانسیلهای ترمودینامیکی، چنانکه از تعریف آنها پیداست، همگی کمیت‌های افزایشی هستند.

## ۲-۷ تبدیل دیفرانسیلی لژاندر

در سیستمهایی که بیش از دو درجه آزادی دارند، تعداد پتانسیلهای ترمودینامیکی، به تناسب درجات آزادی، بیشتر است و دیفرانسیلهای آنها نیز دارای جمله‌های بیشتری هستند. در این موارد نیز، مانند سیستمهایی که دو پارامتر دارند، ابتدا عباراتی را که دیفرانسیل انرژی داخلی را به دست می‌دهند بنا می‌کنیم و آنگاه از روی آن، پتانسیلهای دیگر را به دست می‌آوریم.

در سیستمی که  $n$  درجه آزادی داشته باشد، عبارت معادل  $dU$  شامل جمله  $TdS$  و  $(n-1)$  جمله کار-مانند است که همگی به صورت  $X_i dx_i$  هستند. بنابراین سیستم،  $2n$  متغیر اولیه دارد که  $n$  جفت همیوگ را به وجود می‌آورند و حاصلضرب هر جفت دارای بعد انرژی است (جفت‌هایی چون  $S, T$ ;  $V, p$ ;  $E, p$ ). توابع پتانسیل سیستمی که دارای دو درجه آزادی است، و در بخش قبل مورد بحث قرار گرفت، به کلیه ترکیبات ممکن متغیرهای مستقل مربوط می‌شوند، بدین صورت که هر یک از متغیرها را از یکی از دو جفت همیوگ انتخاب می‌کنیم. بنابراین، سیستمی که دارای  $n$  درجه آزادی باشد،  $2^n$  تابع پتانسیل خواهد داشت که به انتخابهای دوگانه‌ای که در مورد هر جفت می‌توان کرد، مربوط می‌شوند. مثلاً سیمی که تحت کشش باشد و تغییرات حجم آن حائز اهمیت باشد، دارای سه جفت متغیر اولیه زیر است:  $S, T$ ;  $V, p$ ;  $f, L$ . هشت تابع پتانسیل این سیستم، نظیر مجموعه‌های زیرند که از متغیرهای مستقل ترتیب یافته‌اند

$$\begin{array}{cccc} T, p, f & T, V, f & S, p, f & S, V, f \\ T, p, L & T, V, L & S, p, L & S, V, L \end{array}$$

روشن است که داشتن روشی برای به وجود آوردن این توابع در موارد لازم و به نحو دلخواه فواید بسیار دارد. ساده‌ترین راه برای این کار، به قرار زیر است:

ابتدا عبارتی که  $dU$  را به دست می‌دهد، می‌نویسیم. این عبارت متشکل است از جمله  $TdS$  و همه جملات مربوط به کار، و متغیرهای مستقل آن همان متغیرهای افزایشی جفت‌های همیوگ هستند. برای به دست آوردن پتانسیلی که متغیرهای مستقل دیگری داشته باشد، جمله‌هایی را که متغیر مستقل آنها متغیری است که می‌خواهیم آن را عوض کنیم، انتخاب می‌کنیم و دیفرانسیل حاصلضرب متغیر همیوگ آن را به  $dU$  اضافه یا از آن کم می‌کنیم به طوری که جمله ناخواسته جای خود را به جمله مطلوب ما بسپارد. با این کار عبارت دیفرانسیلی جدیدی به دست می‌آید که گرچه هنوز  $n$  جمله دارد، اما مجموعه متغیرهای مستقل آن با متغیرهای مستقل اولیه تفاوت دارد. روشن است که این عبارت یک دیفرانسیل کامل است زیرا از افزودن دیفرانسیلهای کامل به یکدیگر، یعنی  $dU$  و جمله‌هایی چون  $d(pV)$  به دست آمده است. همچنین این عبارت بعد انرژی دارد و بنابراین، دیفرانسیل یک تابع جدید است. این روش کار، به تبدیل دیفرانسیلی لژاندر معروف است. و طرز استفاده از آن را با رجوع دوباره به مثال سیمی که از سوی کشش و فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام می‌شود، بررسی می‌کنیم.

برای این سیم، قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر درمی آید

$$dU = T dS + f dL - p dV$$

که متغیرهای مستقل آن عبارت‌اند از  $S$ ،  $L$ ، و  $V$ . فرض کنید بخواهیم تابع پتانسیلی بسازیم که متغیرهای ویژه آن  $T$ ،  $L$ ، و  $p$  باشند. در این صورت باید جمله‌های اول و سوم دست راست را تغییر دهیم. برای این کار عبارت  $d(pV) + d(TS)$  را به طرف راست معادله فوق اضافه می‌کنیم، و با این کار دیفرانسیل تابع پتانسیل جدید به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} dG'(T, L, p) &= dU - d(TS) + d(pV) \\ &= -S dT + f dL + V dp \end{aligned}$$

از این رابطه، پتانسیل جدید به صورت زیر نتیجه می‌شود

$$G' = U - TS + pV$$

گرچه در بخش ۷-۱، برای سیستمی که تنها از سوی فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام می‌گیرد چهار پتانسیل ترمودینامیکی را بیان کردیم، می‌توانستیم این توابع را با به کار بردن تبدیلات دیفرانسیلی لژاندرو به دست آوردن همه ترکیبات ممکن متغیرهای مستقل، از عبارت  $dU$  به دست آوریم.

## ۷-۳ روابط ماکسول

در مورد سیستمی که دو درجه آزادی داشته باشد، چهار معادله بسیار سودمند وجود دارند که دیفرانسیلهای جزئی متغیرهای ترمودینامیکی اصلی را به هم مربوط می‌سازند. این معادلات را می‌توان از صورت دیفرانسیلی پتانسیلهای ترمودینامیکی به دست آورد. سودمندی این معادلات از این لحاظ است که به کمک آنها می‌توان تبدیل متغیرها را انجام داد.

اگر دیفرانسیلهای جزئی  $U$  را برحسب متغیرهای ویژه آن بنویسیم، خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

با دیفرانسیل‌گیری مجدد نسبت به متغیر مخالف، داریم

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

اما داریم

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

و بنابراین

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

همین نتیجه را می‌توان مستقیماً با به‌کار بردن شرط کامل بودن دیفرانسیل  $dU$  (معادله ۱۱-۱) به‌دست آورد. صورت دیفرانسیلی  $U$  از این قرار است

$$dU = T dS - p dV$$

با اعمال شرط کامل بودن دیفرانسیل بر ضرایب سمت راست معادله فوق، خواهیم داشت

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

با به‌کار بردن همین روش در مورد  $H$ ،  $F$ ، و  $G$ ، سه معادله دیگر که از لحاظ صوری شبیه معادله فوق‌اند، به‌دست می‌آوریم. این چهار معادله به روابط ماکسول معروف‌اند. این روابط (که به‌ترتیب از  $U$ ،  $G$ ،  $H$ ، و  $F$  به‌دست می‌آیند) به‌صورت زیرند

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p &= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \\ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= - \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V &= - \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \end{aligned} \right\} \quad (3-7)$$

با توجه به قواعد زیر، این روابط را می‌توان به‌آسانی به‌خاطر سپرد:

۱. با ضرب طرفین و وسطین روابط فوق، همیشه رابطه‌ای به‌صورت  $(TS) = (pV)$  به‌دست می‌آوریم که دارای بعد انرژی است.

۲. متغیرهایی که هنگام دیفرانسیل‌گیری ثابت فرض می‌شوند، به دو جفت مختلف مربوط‌اند.  
 ۳. اگر  $p$  و  $T$  با هم بیابند، علامت مثبت است.  
 اگر بخواهیم ضرایب دیفرانسیلی توابع پتانسیل را معرفی کنیم، می‌توانیم تساویهای بسیار دیگری از نوع

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

بین ضرایب دیفرانسیلی به‌دست آوریم. اما این تساویها، به‌خلاف روابط ماکسول، کمتر به‌کار می‌روند و بهتر است فقط در موارد لزوم آنها را به‌دست آوریم.

گرچه روابط ماکسول را در مورد سیستمی که از سوی فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام می‌شود، به‌دست آوردیم، اما در مورد هر سیستم دو پارامتری، روابط مشابهی برقرار است. در این موارد،  $T$  و  $S$  همچنان موجودند، اما  $p$  باید جای خود را به متغیرهای نظیر خود بسپارند، یعنی (جدول ۱-۳)

$$-p, V \rightarrow f, L; \gamma, A; B, m; \dots$$

در سیستمهایی که بیش از دو درجه آزادی داشته باشند، تعداد روابط ماکسول به‌مراتب بیشتر است. سیستمی که دارای  $n$  درجه آزادی باشد،  $2^n$  تابع پتانسیلی دارد (بخش ۷-۲) و از هر یک از توابع،  $n(n-1)/2$  رابطه ماکسول به‌دست می‌آید. برای به‌دست آوردن این روابط، قواعدی وجود دارد [۱۶]. اما در بیشتر موارد بهتر است هر مسئله را جداگانه در نظر بگیریم، و در صورت لزوم، تابع پتانسیلی را که ضریب دیفرانسیلی مورد نظر را به‌دست می‌دهند، بسازیم. در بخشهای بعد دو مورد ساده را برای  $n=3$  بررسی خواهیم کرد (بخشهای ۸-۶ و ۸-۷ را ببینید).

## ۷-۴ شرایط عمومی برای تعادل ترمودینامیکی

فرض کنید سیستمی با محیط اطرافش برهم‌کنش دارد. در این صورت، چنانچه گرما به سیستم وارد شود تغییر آنتروپی آن از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$dQ \leq T_0 dS \quad (4-7)$$

که در آن  $T_0$  دمای محیط اطراف سیستم است و علامت تساوی برای وقتی است که تغییر برگشت‌پذیر باشد (بخش ۵-۳). اگر محیط فشار  $p_0$  را به سیستم وارد کند و تنها منبع انجام کار

باشد، خواهیم داشت

$$\delta W = -p_0 dV \quad (5-7)$$

که با قرار دادن آن در رابطه قانون اول به دست می‌آید

$$dU \leq T_0 dS - p_0 dV$$

یا

$$dA = dU + p_0 dV - T_0 dS \leq 0 \quad (6-7)$$

که در آن

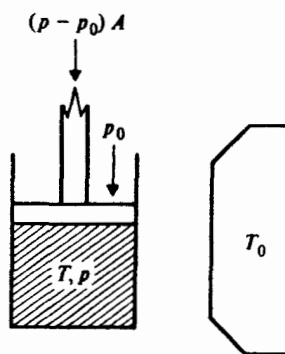
$$A = U + p_0 V - T_0 S \quad (7-7)$$

کمیت  $A$  دسترس‌پذیری سیستم نامیده می‌شود. باید توجه داشت که این کمیت شامل  $T_0$  و  $p_0$  می‌شود که منتسب به محیط اطراف‌اند و ممکن است با دما و فشار سیستم کاملاً فرق داشته باشند. معادله ۶-۷ بیانگر این واقعیت است که در هیچ‌یک از تغییرات طبیعی، دسترس‌پذیری سیستم نمی‌تواند افزایش یابد. پس نتیجه می‌گیریم که شرط عمومی برای اینکه تعادل سیستم در شرایط محیطی معینی برقرار شود این است که دسترس‌پذیری سیستم کمینه باشد. پس به‌ازای تمامی جابه‌جاییهای ممکن نسبت به حالت تعادل باید داشته باشیم

$$dA = dU + p_0 dV - T_0 dS = 0 \quad (8-7)$$

ما این نتیجه را مستقیماً از قانون افزایش آنتروپی، به صورت بیان شده آن در رابطه ۷-۴، و با در نظر گرفتن برهم‌کنش سیستم با محیطش به دست آوردیم.

کمیت  $A$  دسترس‌پذیری نامیده می‌شود، زیرا معیار بیشینه‌کاری را به دست می‌دهد که می‌توان در یک محیط معین از سیستم به دست آورد. ما این نکته را به صورت زیر ثابت می‌کنیم. فرض کنید سیستم در استوانه‌ای قرار دارد که دارای پیستون است و فشار  $p$  متفاوت با  $p_0$ ، بر آن وارد می‌آید. همچنین فرض کنید سیستم از نظر گرمایی نسبت به محیط منزوی باشد، چنانکه دمای  $T$  آن متفاوت با  $T_0$  بشود (شکل ۷-۱). بدین ترتیب در یک تغییر حالت معین، در صورتی که تغییر به‌طور



شکل ۱-۷ نمایش اهمیت دسترس پذیر بودن.

برگشت پذیر انجام شود، بیشترین مقدار کار ممکن را از سیستم به دست می آوریم (بخش ۴-۵). برای هر تغییر برگشت پذیر کوچک داریم

$$dU = T dS - p dV$$

و

$$dA = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV \quad (۹-۷)$$

اکنون فرض کنید که آنتروپی سیستم با به کار انداختن یک ماشین گرمایی برگشت پذیر بین سیستم و محیط تغییر کند. در این صورت چون فرایند برگشت پذیر است آنتروپی کل ثابت می ماند و کاری که ماشین انجام می دهد برابر می شود با

$$dW_e = -(\dot{d}Q + \dot{d}Q_0) = -(T - T_0) dS$$

بنابراین جمله اول طرف راست ۹-۷ بیانگر کار بیشینه ای است که می توان از تغییر آنتروپی سیستم به دست آورد. همین طور،  $(p - p_0) dV$  کار مکانیکی خالصی است که روی پیستون انجام می شود. تا وقتی که  $T \neq T_0$  و  $p \neq p_0$  باشد می توانیم از این طریق از سیستم کار بگیریم و مقدار  $A$  را کاهش دهیم. بنابراین  $(A - A_{\min})$  مقدار کار بیشینه ای است که می توان در محیطی معین به دست آورد.

بدین ترتیب شرط عمومی تعادل، یعنی کمینه بودن دسترس پذیری، در موارد عمده متعددی به صورت ساده تری درمی آید. بار دیگر فرض می کنیم سیستم، همان طور که در شکل ۱-۷ نشان داده شده است، از محیطش منزوی باشد. در نتیجه می توانیم دریابیم که در نزدیکی تعادل، وقتی

سیستم را از حالت تعادل به طور برگشت پذیر جابه جا می کنیم،  $A$  چگونه تغییر می کند، و نیز با استفاده از رابطه ۹-۷ می توانیم پیامدهای جابه جایی سیستم را بررسی کنیم. برای اینکه  $A$  کمینه باشد هر دو جمله ۹-۷ باید در یک جابه جایی بینهایت کوچک صفر باشند زیرا آنها نماینده درجه های آزادی مستقلی هستند. اکنون چهار حالت ویژه را بررسی می کنیم.

(الف) سیستم با حجم ثابت (تک حجم) و انزوای گرمایی  
چون سیستم از لحاظ گرمایی منزوی است،  $T$  عموماً با  $T_0$  فرق دارد، در نتیجه برای آنکه جمله اول صفر باشد باید داشته باشیم  $dS = 0$ . (البته،  $S$  بیشینه خواهد بود.) چون  $dV = 0$  است جمله دوم الزاماً صفر می شود و  $p$  مستقیماً به دست نمی آید.  
بنابراین ۸-۷ به صورت ساده زیر درمی آید

$$dA = dU = 0$$

در نتیجه، مجموعه شرایط زیر برای برقراری تعادل سیستم لازم است

$$dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0$$

(ب) سیستم تک فشار با انزوای گرمایی  
در اینجا نیز برای آنکه جمله اول صفر باشد باید داشته باشیم  $dS = 0$ . چون در این حالت حجم احتمالاً تغییر می کند و برای آنکه جمله دوم صفر شود، لازم است در هر تغییر برگشت پذیر بینهایت کوچک داشته باشیم  $p = p_0$  یا  $dp = 0$ .  
در نتیجه معادله ۸-۷، با توجه به اینکه  $p$  ثابت است به صورت ساده:

$$dA = dU + p dV = dH = 0$$

درمی آید. بنابراین برای برقراری تعادل سیستم باید داشته باشیم

$$dS = 0, \quad dp = 0, \quad dH = 0$$

(ج) سیستم تک حجمی بدون انزوای گرمایی  
در این حالت آنتروپی سیستم می تواند تغییر کند، در نتیجه برای آنکه جمله اول ۹-۷ صفر شود باید در هر تغییر برگشت پذیر بینهایت کوچک داشته باشیم  $T = T_0$  یا  $dT = 0$ . و چون  $dV = 0$  است، جمله دوم الزاماً صفر می شود و  $p$  مستقیماً به دست نمی آید. در نتیجه معادله ۸-۷ به صورت



ساده  $dA = dU - T dS = dF = 0$  درمی آید. زیرا  $T$  ثابت است. بنابراین مجموعه شرایط زیر برای برقراری تعادل سیستم لازم است

$$dT = 0, \quad dV = 0, \quad dF = 0$$

(د) سیستم تک فشار بدون انزوای گرمایی

در اینجا نیز مانند حالت (ج) باید داشته باشیم  $T = T_0$  و  $dT = 0$ . و مثل حالت (ب)، چون حجم می تواند تغییر کند برقراری تعادل مستلزم این است که  $p = p_0$  و  $dp = 0$  باشد. در نتیجه معادله ۸-۷ با توجه به اینکه  $T$  و  $p$  ثابت هستند به صورت ساده زیر درمی آید

$$dA = dU - T dS + p dV = dG = 0$$

بنابراین مجموعه شرایط لازم برای برقراری تعادل سیستم عبارت است از

$$dT = 0, \quad dp = 0, \quad dG = 0$$

بدین ترتیب، چهار مجموعه شرایط لازم برای برقراری تعادل عبارت اند از

$$\left. \begin{aligned} dS = 0, \quad dV = 0, \quad dU = 0 \\ dS = 0, \quad dp = 0, \quad dH = 0 \\ dT = 0, \quad dV = 0, \quad dF = 0 \\ dT = 0, \quad dp = 0, \quad dG = 0 \end{aligned} \right\} \quad (۷-۱)$$

در اینجا باید توجه داشت که هر پتانسیلی با متغیرهای ویژه اش ظاهر می شود. همچنین تأکید می کنیم که این چهار مجموعه شرایط تماماً هم ارزند، به این معنی که به نتایج فیزیکی یکسانی منجر می شوند؛ و اینکه از کدامیک استفاده کنیم کاملاً وابسته به سهولت کار است. اگر سیستم در دما و فشار ثابت نگه داشته شود، انتخاب بدیهی، کمینه سازی تابع گیبس است، زیرا شرایط مربوط به آن خود به خود برآورده می شود. هم ارزی رهیافتهای مختلف را در بخش ۱-۲ ثابت کردیم.

درک معنای نتایجی که به دست آوردیم مهم است. ما برای پیدا کردن شرط برقراری تعادل، یعنی کمینه بودن دسترسی پذیری، هیچ قیدی برای پیچیدگی داخلی سیستم قائل نشدیم. به طور کلی می توانیم انتظار داشته باشیم که  $dU$  علاوه بر  $T$ ،  $S$ ،  $p$ ، و  $V$  شامل متغیرهای دیگری نیز هست که به درجه های آزادی داخلی سیستم مربوط اند. جمله های مربوط به این درجه ها در رابطه ۷-۹ ظاهر نمی شوند زیرا سیستم به عنوان یک کل انرژی داخلی اش را فقط از طریق تبادل گرما و کار

جدول ۷-۱ شرایط تعادل پایدار

شرط تعادل	متغیرهای معین شده		
اغلب به‌کار می‌رود	$T$	$p$	$G$ کمینه
	$T$	$V$	$F$ کمینه
	$U$	$V$	$S$ بیشینه
ندرتاً مفید است	$S$	$V$	$U$ کمینه
	$S$	$p$	$H$ کمینه
	$G$	$T$	$p$ بیشینه
	$G$	$p$	$T$ کمینه
	$F$	$T$	$V$ کمینه
	$F$	$V$	$T$ کمینه
	$U$	$S$	$V$ کمینه
	$H$	$S$	$p$ بیشینه
	$H$	$p$	$S$ بیشینه

با محیط تغییر می‌دهد. بنابراین باید چنین تصور کرد که شرایط تعادل متغیرهایی را مقید می‌کند که فعلاً در تابعهای پتانسیلی مستتر هستند. به همین دلیل هر یک از مجموعه‌ها شامل سه شرط می‌شود: اگر هیچ درجه آزادی داخلی وجود نمی‌داشت دو شرط برای تعریف حالت سیستم کافی بود. شرط سوم قید اضافی‌ای را به دست می‌دهد که تعیین متغیرهای داخلی را ممکن می‌سازد. در داخل هر مجموعه، علی‌الاصول می‌توان هر دو شرط از سه شرط را به عنوان قیده‌های خارجی، از خارج هر سیستم اعمال کرد و شرط سوم را برای تعیین متغیرهای داخلی باقی گذاشت. در عمل فقط تعداد کمی از ترکیبهای ممکن سودمند هستند (جدول ۷-۱).

ماهیت فرینه‌هایی که معادله‌های ۷-۱۰ ایجاب می‌کنند  $L$  رجوع به معادله ۷-۶ و تعریفهای اصلی پتانسیلها به آسانی قابل تشخیص است. برای مثال، شرط سوم را در نظر بگیرید. در اینجا  $F$  با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$F = U - TS$$

و به‌طور کلی تغییر در  $F$  عبارت است از

$$dF = dU - S dT - T dS$$

که از آنجا، با توجه به اینکه  $T = T_0$  است، داریم

$$dA = dF + S dT + p_0 dV$$

که، اگر  $T$  و  $V$  معلوم باشند، برای کمینه بودن  $A$ ،  $F$  باید کمینه شود.

اگر  $F$  و  $T$  معلوم باشند،  $V$  باید کمینه باشد.

اگر  $F$  و  $V$  معلوم باشند،  $T$  باید کمینه باشد. بدین ترتیب می‌توانیم فهرستی که شامل دوازده شرط برای تعادل است، تهیه کنیم. این شرایط در جدول ۱-۷ مرتب شده‌اند. بار دیگر تأکید می‌کنیم که تمام اینها هم‌ارزند. مبنای تمامی این مجموعه شرایط قانون افزایش آنتروپی است ولی هر کدام از آنها نماینده ساده‌ترین راه اعمال این قانون تحت شرایطی معین هستند. هر یک از توابع پتانسیل، همان‌طور که انتظار می‌رود، با متغیرهای ویژه‌اش جفت شده است، و هنگامی که این متغیرها کمیت‌های ثابتی در نظر گرفته می‌شوند پتانسیل همواره کمینه می‌شود. این نکته روشن می‌کند که چرا در اینجا در تشابه با انرژی پتانسیل مکانیکی، از نام پتانسیل استفاده می‌کنیم. همین‌طور متذکر می‌شویم که هرگاه پتانسیل مناسب بیشینه باشد وضعیت تعادل ناپایدار خواهد شد. در بخش ۱۰-۱۰ مثالی در این مورد می‌آوریم. این شرایط مبنایی برای بررسی تغییر فاز ارائه می‌کند و شالوده بخش عمده ترمودینامیک شیمیایی را تشکیل می‌دهد.



## کاربرد ترمودینامیک در سیستمهای ساده

در این فصل، سروکار ما بیشتر با کاربرد ترمودینامیک در سیستمهای ساده‌ای است که دستخوش تغییرات برگشت‌پذیر می‌شوند. مباحث این بخش طوری انتخاب شده‌اند که هم اهمیت ذاتی داشته باشند و هم روشهای عمومی ترمودینامیک را نمایش دهند.

### ۱-۸ برخی از خواص گرماهای ویژه

دیدیم که در تغییرات برگشت‌پذیر  $dQ$  را می‌توانیم برحسب متغیرهای حالت بیان کنیم:  $dQ_{rev} = T/dS$ . بدین ترتیب می‌توانیم در مورد  $dQ_{rev}$  نیز همان روشهایی را که در مورد توابع حالت به کار می‌روند، اعمال کنیم، به‌ویژه آن ضریبهای دیفرانسیلی را که شامل  $dQ_{rev}$  هستند می‌توانیم برحسب دیفرانسیلهای کامل بنویسیم و این عمل، کار تبدیل متغیرها را به مسئله‌ای ساده و سرراست تبدیل می‌کند. این موضوع را با به دست آوردن چند نتیجه کلی در مورد گرماهای ویژه اصلی سیستمی که تنها از سوی فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام می‌شود، می‌توان نشان داد. ظرفیتهای گرمایی اصلی، ظرفیتهایی هستند که در ازای تغییر دما به دست می‌آیند و در آنها قیدهای سیستم، همان ثابت بودن متغیرهای اولیه است. سیستمی که روی آن تنها یک نوع کار انجام بگیرد، دو گرمای ویژه اصلی دارد. و در صورتی که کار از سوی فشار هیدروستاتیک انجام گیرد، این گرماها عبارت‌اند از  $c_p$  و  $c_v$ . این دو کمیت از طریق تعریف ظرفیتهای گرمایی (بخش ۳-۶)

به آنتروپی مربوط می‌شوند

$$\left. \begin{aligned} c_p &= \frac{dQ_p}{dT} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \\ c_v &= \frac{dQ_v}{dT} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \end{aligned} \right\} \quad (۱-۸)$$

برخی از دیفرانسیل‌های گرماهای ویژه اصلی را می‌توان به صورتهای ساده‌ای بیان کرد که شامل توابع حالتی هستند که مستقیماً قابل مشاهده‌اند:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial p} \left( T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right) \\ &= T \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

زیرا  $T$  در دیفرانسیل‌گیری جزئی نسبت به  $p$ ، ثابت می‌ماند. با معکوس کردن ترتیب دیفرانسیل‌گیری داریم

$$= T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T$$

و با استفاده از یکی از روابط ماکسول:

$$\begin{aligned} &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ &= -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned}$$

و بنابراین

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (۲-۸)$$

از طریقی مشابه، نتیجه‌ی مشابهی برای دیفرانسیل  $c_v$  نسبت به  $v$  به دست می‌آید

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = +T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (۳-۸)$$

در مورد گاز کامل (بخش ۸-۲) که داریم  $pV_m = RT$ ، هر دوی این ضرایب صفرند. برای تفاضل دو گرمای ویژه اصلی نیز می‌توان روابط کلی به‌دست آورد. مفیدترین این نوع روابط رابطه‌ای است که این تفاضل را برحسب ضریب انبساط و تراکم‌پذیری نمایش می‌دهد. این رابطه مستقیماً، با بسط  $s$  به صورت تابعی از  $T$  و  $v$  یا  $T$  و  $p$  به‌دست می‌آید

$$s = s(T, v)$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

و از آنجا

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

به‌جای مشتقات آنتروپی نسبت به‌دما، معادله‌هایشان را از روابط ۸-۱ قرار می‌دهیم، در نتیجه خواهیم داشت

$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

و با به‌کار بردن یکی از روابط ماکسول:

$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (۸-۴)$$

ضریب انبساط و تراکم‌پذیری به صورت زیر تعریف می‌شوند

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \text{ضریب انبساط حجمی تک فشار}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \text{تراکم‌پذیری تک‌دما}$$

با قرار دادن در رابطه ۸-۴ و با استفاده از رابطه:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

خواهیم داشت

$$c_p - c_v = vT \frac{\beta^2}{\kappa_T} \quad (5-8)$$

اگر رابطه ۴-۸ را در مورد یک مول گاز کامل به کار ببریم، خواهیم داشت

$$C_{mp} - C_{mV} = R \quad (6-8)$$

### ۱-۱-۸ تبدیل تکدما-بی درروی مدولها

مشتق هر متغیر نافزایشی نسبت به متغیر افزایشی همیوخ آن، ضریب سفتی و عکس آن ضریب تندهی نامیده می شود. این ضرایب، کمیتهای فیزیکی مهمی هستند و مانند همه ضرایب ترمودینامیکی، به صورت دیفرانسیلهای جزئی اند، زیرا مقدار آنها به شرایطی که تحت آن اندازه گیری می شوند، بستگی دارد. دو قید متداول برای این ضرایب این است که سیستم در حالت تکدما نگه داشته شود، یا آنکه از لحاظ گرمایی منزوی باشد. تا به حال تراکم پذیری تکدما را تعریف کرده ایم و به قیاس آن می توانیم تراکم پذیری بی دررو را هم تعریف کنیم

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

در این رابطه فرض کرده ایم که تغییرات از لحاظ ترمودینامیکی برگشت پذیرند و به جای شرط انزوای گرمایی، شرط ثابت بودن آنترپی را قرار داده ایم. بین نسبت ضرایب تکدما و بی دررو و گرماهای ویژه اصلی، رابطه ساده ای وجود دارد و ما این رابطه را در مورد تراکم پذیری بی دررو و تراکم پذیری تکدما، نشان می دهیم

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_T}{\kappa_S} &= \frac{(\partial V / \partial p)_T}{(\partial V / \partial p)_S} \\ &= \frac{(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V}{(\partial V / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_V} && \text{(قضیه وارونگی)} \\ &= \frac{(\partial S / \partial V)_p (\partial V / \partial T)_p}{(\partial S / \partial p)_V (\partial p / \partial T)_V} && \text{(با دوباره مرتب کردن)} \\ &= \frac{(\partial S / \partial T)_p}{(\partial S / \partial T)_V} \end{aligned}$$

و با جایگزین کردن مقادیر ظرفیتهای گرمایی ویژه اصلی، داریم

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad (۷-۸)$$

در مورد ضرایبی نیز که از جفت‌های دیگر متغیرها به دست می‌آیند، روابط مشابهی برقرار است. مثلاً

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon = \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right) : \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_S} &= \frac{c_E}{c_D} \\ E = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial f}{\partial L} \right) : \frac{E_T}{E_S} &= \frac{c_L}{c_f} \\ \chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right) : \frac{\chi_T}{\chi_S} &= \frac{c_H}{c_M} \end{aligned} \right\} \quad (۸-۸)$$

## ۲-۸ گاز کامل

### ۱-۲-۸ تعریف گاز کامل

گاز کامل قاعداً به عنوان گازی که از هر دو قانون بویل و ژول تبعیت کند، تعریف می‌شود. این قوانین به صورت زیرند:

قانون بویل: اگر دما ثابت بماند، حاصلضرب  $pV$  ثابت می‌ماند.

قانون ژول: انرژی داخلی فقط تابعی از دماست.

هیچ گاز واقعی دقیقاً از این دو قانون تبعیت نمی‌کند. در مورد قانون بویل، اندازه‌گیریهای دقیق حاصلضرب  $pV$  را، در شرایط تکدما، می‌توان با یک سری توانی برحسب  $p$  به صورت زیر نشان داد<sup>۱</sup>

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

(این بسط به بسط ویریا و ضرایب آن به ضرایب ویریا موسوم است). ضرایب این بسط، تابع دما هستند و علامت آنها ممکن است مثبت یا منفی باشد. روشن است که در حد، که مقدار  $p$  خیلی کوچک می‌شود، هر گاز واقعی با هر دقتی که بخواهیم از قانون بویل تبعیت می‌کند. گذشته از این حالت حدی، در حالتی که ضریب دوم ویریا صفر باشد، قانون بویل به‌ترین صورت در مورد گاز صادق است. زیرا در این حالت، مقدار واقعی  $pV$  با مقداری که از قانون بویل به دست می‌آید تنها در توانهای دوم به بالاتر  $p$  تفاوت دارد. دمایی که این امر در آن رخ می‌دهد، به دمای بویل موسوم است.

۱. نگاه کنید به [۴۶]. مقادیر ضرایب ویریا را می‌توان در [۲۲] یافت.



در آزمایشهای اصلی که قانون ژول بر آنها مبتنی است، می‌گذاشتند تا گاز "انبساط آزاد" پیدا کند، یعنی طوری منبسط شود که نه کار خارجی روی سیستم انجام گیرد و نه گرمایی به سیستم وارد یا از آن خارج شود (بخش ۹-۱ را ببینید). در حد دقت این آزمایشها، هیچ تغییر دمایی ظاهر نمی‌شد. قید این آزمایش عبارت بود از

$$dU = dQ + dW = 0$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

اما

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

که کمیتی است متناهی و خوشرفتار. بنابراین از آزمایشهای ژول نتیجه می‌گیریم که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

اکنون، سیستم تنها دو درجه آزادی دارد که در اینجا با  $V$  و  $T$  نشان داده می‌شوند. پس نتیجه می‌گیریم که انرژی داخلی سیستم فقط به دما بستگی دارد، و این قانون ژول است. قانون ژول نیز رفتار گازهای واقعی را در فشارهای کم به صورت تقریبی بیان می‌کند. با آزمایشهای دقیقتر [۵۵] معلوم شده است که  $U$  به صورت تابعی خطی از  $p$  رفتار می‌کند:

$$U(p, T) = U(0, T) + \alpha p$$

بنابراین  $(\partial U / \partial p)_T$ ، حتی در حالت حدی فشارهای کم، مقداری است تقریباً ثابت. با این حال دلیل اینکه قانون ژول توصیف معقولی از رفتار حدی گازهای واقعی را به دست می‌دهد این است که با کم کردن فشار می‌توان نسبت مقداری از انرژی داخلی را که با تغییر حجم یا فشار تغییر می‌کند، به دلخواه کم کرد. درباره دلایل انحراف از قانون بویل و قانون ژول در بخش ۸-۳ بحث خواهد شد.

## ۸-۲-۲ معادلهٔ حالت گاز کامل

با استفاده از قوانین بویل و ژول می‌توانیم معادلهٔ حالت گاز کامل را مستقیماً به‌دست آوریم. از قانون اول داریم

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{طبق رابطهٔ ماکسول} \\ &= 0 \quad \text{طبق قانون ژول}\end{aligned}$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T}$$

و با انتگرال‌گیری

$$\ln p = \ln T + f(V)$$

$f(V)$  تابع دلخواهی است از  $V$  که چون هنگام مشتق‌گیری  $V$  را ثابت فرض کرده‌ایم، به‌عنوان ثابت انتگرال ظاهر می‌شود.<sup>۱</sup> با مرتب کردن این نتیجه داریم

$$pF(V) = T \quad (۹-۸)$$

اما از قانون بویل می‌دانیم که وقتی دما ثابت باشد، حاصلضرب  $pV$  نیز ثابت است و در نتیجه داریم  $F(V) \propto V$ . بنابراین معادلهٔ حالت گاز کامل باید به‌صورت زیر باشد

$$pV = nRT \quad (۱۰-۸)$$

که در آن  $n$  تعداد مولها و  $R$  ثابت مولی گازهاست<sup>۲</sup> و مقدار آن برابر است با

$$R = ۸,۳۲ \text{ J K}^{-۱} \text{ mol}^{-۱}$$

۱. همیشه هنگام انتگرال‌گیری از معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی، توابع دلخواهی از متغیرهایی که هنگام مشتق‌گیری ثابت فرض شده‌اند، ظاهر می‌شود. این توابع را، همچنانکه در این مورد می‌بینیم، می‌توان با استفاده از خواص دیگر سیستم که معلوم‌اند، تعیین کرد.

۲. لازم به یادآوری است که معادلهٔ ۹-۸ اصولاً همان قانون شارل است که می‌گوید اگر حجم گازی را ثابت نگاه داریم، فشار آن با دما متناسب خواهد بود. ممکن است کسی فکر کند که هنگام به‌دست دادن تعریفی از گاز کامل

در حالت حدی فشارهای کم، رفتار گازهای واقعی، به دلایلی که در بخش ۳-۸ خواهیم دید، به سمت گاز کامل میل می‌کند. بنابراین، به شرط آنکه اندازهٔ یکا درست انتخاب شده باشد، دماهایی که با روش دماسنجی گازی در حالت حدی فشارهای کم اندازه گرفته شده باشند همان دماهای ترمودینامیکی هستند (بخش ۵-۲). بدین دلیل است که تعیین دمای ترمودینامیکی معمولاً بر دماسنجی گازی مبتنی است.

### ۳-۲-۸ معادلهٔ بی‌درروی گاز کامل

با استفاده از نتیجهٔ کلی‌ای که در زیر بخش ۱-۸-۱ برای تبدیل تکدمای بی‌درروی مدولها به دست آوردیم، معادلهٔ بی‌درروی گاز کامل را می‌توانیم مستقیماً از قانون بویل به دست آوریم. دیدیم که برای تغییرات بی‌درروی برگشت‌پذیر داریم

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad [7-8]$$

طبق قانون بویل در دمای ثابت، مقدار  $pV$  ثابت است. با گرفتن لگاریتم و مشتق خواهیم داشت

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = 0$$

و یا

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

با قرار دادن در رابطهٔ تبدیل داریم

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$

می‌توانستیم همان قانون شارل را به جای قانون ژول بپذیریم، اما این کار چندان رضایت‌بخش نیست: زیرا در این صورت ناگزیر بودیم در چرخهٔ کارنو از گاز کامل استفاده کنیم تا نشان دهیم که مقیاس دمای تعریف شده به صورت فوق همان مقیاسی است که هنگام بحث دربارهٔ قانون دوم بدان رسیدیم. قوانین بویل و ژول فقط مستلزم ثابت بودن دما هستند و بنابراین ما را درگیر مقیاسهای گوناگون دما نمی‌سازند و دمایی که سرانجام در معادلهٔ حالت گاز کامل ظاهر می‌شود از همان قوانین ترمودینامیکی که قانون ژول بر آنها مبتنی است، نتیجه می‌شود و ناگزیر همان دمای ترمودینامیکی است. دمایی که در قانون شارل مستتر است، دمایی است که با مقیاس مطلق گاز کامل تعریف می‌شود (بخش ۴-۲)، و بنابراین هنوز ناچاریم نشان دهیم که دمایی که در معادلهٔ حالت ظاهر می‌شود، باز همان دمای ترمودینامیکی است.

اگر ظرفیتهای گرمایی ثابت باشند، با انتگرال‌گیری از این رابطه خواهیم داشت

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{const.}$$

یا

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (۱۱-۸)$$

معادله‌ی بی‌دررو گاز کامل را می‌توانیم برحسب جفت متغیرهای اولیه‌ی دیگر ترمودینامیک نیز بنویسیم، یعنی

$$TV^{(\gamma-1)} = \text{const.}$$

$$T^\gamma p^{(1-\gamma)} = \text{const.}$$

### ۴-۲-۸ آنتروپی گاز کامل

با استفاده از معادله‌ی حالت گاز کامل، آنتروپی آن را می‌توان برحسب هر جفت دلخواه از متغیرهای اصلی  $p$ ،  $V$ ، و  $T$  بیان کرد. مثلاً با بسط  $S$  برحسب  $p$  و  $T$  داریم

$$S = S(p, T)$$

$$\begin{aligned} dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \\ &= - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \end{aligned}$$

در معادله‌ی بالا، جمله‌ی اول را به‌کمک یکی از روابط ماکسول تبدیل کرده‌ایم. تا اینجا، این معادله در مورد سیستمهایی صادق بود که فقط از سوی فشار هیدروستاتیک روی آنها کار انجام می‌گیرد، حال از معادله‌ی حالت گاز کامل استفاده می‌کنیم. از ۸-۱۰ داریم

$$p \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = R$$

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p$$

بنابراین برای یک مول گاز داریم

$$dS_m = -\frac{R}{p}dp + \frac{C_{mp}}{T}dT$$

با انتگرال‌گیری از این عبارت دیفرانسیلی کامل و به فرض مستقل بودن  $C_{mp}$  از دما برای آنروپی مولی به دست می‌آوریم

$$S_m(p, T) = S_o - R \ln p + C_{mp} \ln T \quad (۱۲-۸)$$

$S$  را می‌توان برحسب  $p$  و  $T$  یا  $p$  و  $V$  نیز بیان کرد. برای این کار می‌توان  $dS$  را مستقیماً برحسب این متغیرها بسط داد و یا با استفاده از معادله حالت و عبارتی که تفاضل گرماهای ویژه اصلی را به دست می‌دهد، این متغیرها را در معادله ۱۲-۸ جایگزین کرد. نتیجه به صورت زیر است

$$S_m(V, T) = S'_o + R \ln V + C_{mV} \ln T \quad (۱۳-۸)$$

$$S_m(p, V) = S''_o + C_{mV} \ln p + C_{mp} \ln V \quad (۱۴-۸)$$

ظاهراً از معادلات ۱۲-۸ و ۱۳-۸ چنین برمی‌آید که وقتی  $T$  به سمت صفر میل می‌کند،  $S$  به سمت  $-\infty$  می‌رود. توجیه این نتیجه به ظاهر بی‌معنی این است که هیچ ماده واقعی نمی‌تواند تا دمای صفر مطلق از قوانین گازهای کامل تبعیت کند. در فصل ۱۲ خواهیم دید که قانون سوم ترمودینامیک ایجاب می‌کند که همه گرماهای ویژه در حد  $T \rightarrow 0$ ، صفر شوند. از لحاظ میکروسکوپی، این امر نتیجه کوانتومی بودن انرژی است، زیرا وقتی مقدار  $kT$  با فاصله بین پایین‌ترین ترازهای انرژی قابل مقایسه می‌شود، همپاری انرژی برهم می‌خورد و سرانجام گرمای ویژه به صورت نمایی به سمت صفر میل می‌کند.<sup>۱</sup> بدین ترتیب، آنروپی متناهی و طبق تعریف، مثبت باقی می‌ماند. در این باره در فصل ۱۲ به تفصیل بحث خواهیم کرد.

## ۳-۸ رفتار مواد خالص واقعی

معادله حالت گاز کامل را می‌توان از اصول موضوع نظریه جنبشی گازها به دست آورد. معادله گاز کامل بر دو فرض اساسی مبتنی است؛ یکی اینکه مولکولهای گاز حجم بسیار کوچکی دارند (یعنی می‌توان آنها را به عنوان جرم نقطه‌ای محسوب کرد)، و دیگر اینکه مولکولها هیچ نیرویی بر

۱. این گفته حتی در مورد یک گاز فرمی نیز صادق است. خطی بودن گرمای ویژه الکترونی فلزات، که حتی تا کمترین دماهای دست‌یافتنی، برقرار است؛ نتیجه فاصله بسیار کم بین ترازهای انرژی است. در مورد یک نمونه کوچک، فاصله ترازهای انرژی در دمایی حدود  $10^{-12}$  K، در حدود  $10^{-16}$  eV است.

یکدیگر وارد نمی‌آورند. تفاوت گازهای واقعی با گاز کامل در این است که هیچ‌یک از دو فرض فوق در مورد آنها صادق نیست، اما در حالت حدی فشار کم که فاصله مولکولها بسیار زیاد می‌شود، نیروی بین مولکولی و حجمی که مولکولها اشغال می‌کنند، قابل چشمپوشی می‌شود و رفتار گاز به رفتار گاز کامل نزدیک می‌شود.

برای اینکه رفتار گازهای واقعی بهتر توصیف شود، تغییرات مختلفی در قوانین گازهای کامل، پیشنهاد شده است که معروفترین آنها از این قرارند (برای بحث بیشتر در این مورد [۳۳] را ببینید):

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{معادله وان دروالس}$$

$$p(V_m - b') = RT \exp \left[ -\frac{a'}{RTV_m} \right] \quad \text{معادله دیتریچی}$$

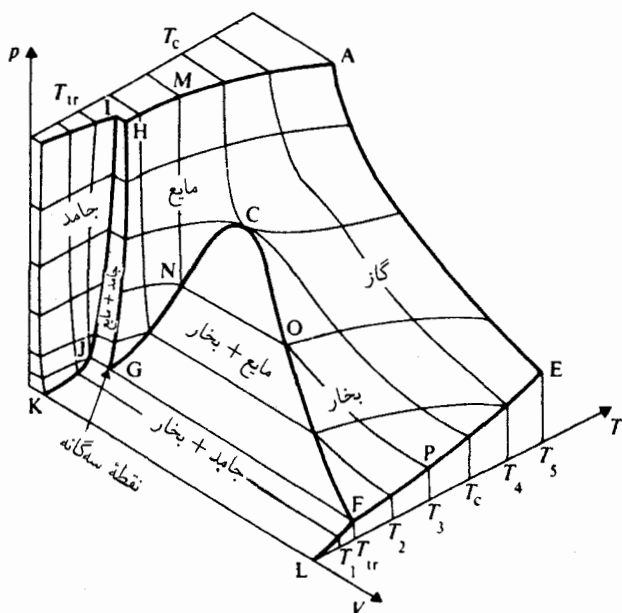
این دو معادله را می‌توان با استدلالهایی بر پایه نظریه جنبشی و با استفاده از تقریبهای مختلف، به دست آورد. ثابتهای  $b$  و  $b'$  با احتساب حجم متناهی مولکولها، حجم مؤثر دسترس‌پذیر برای حرکت مولکولها را کاهش می‌دهند و ثابتهای  $a$  و  $a'$  به نیروی جاذبه بین مولکولی مربوط می‌شوند. می‌توان نیروی جاذبه بین مولکولی را به مثابه یک نوع "فشار داخلی" در نظر گرفت که هنگام انبساط برای خشی کردن آن باید "کار داخلی" انجام شود. این موضوع را می‌توان با در نظر گرفتن رابطه ظرفیت گرمایی و تغییر حجم دریافت که در آن

$$C_T^{(V)} = \frac{dQ_T}{dV}$$

گرمایی است که اگر سیستم در دمای ثابت نگاه داشته شود، به ازای یک واحد افزایش حجم، جذب می‌شود. با استفاده از قانون اول، این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$C_T^{(V)} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

از لحاظ نظریه جنبشی، انرژی جنبشی مولکولها باید در چنین انبساطی ثابت بماند و بنابراین گرمایی که جذب می‌شود باید به مصرف انواع دیگر کار برسد. جمله اول در واقع همان کار خارجی است که روی سیستم انجام می‌گیرد،  $dW_{\text{ext}} = p dV$ ، اما جمله دوم باید جزء ویژگیهای داخلی سیستم باشد، و آن را تنها می‌توان به افزایش فاصله مولکولها مربوط ساخت، یعنی این جمله، مربوط به کاری است که برای کاهش دادن نیروهای بین مولکولی انجام می‌گیرد. این جمله تنها در صورتی که قانون ژول برقرار باشد صفر می‌شود، بنابراین فرض صادق بودن قانون ژول معادل با این فرض میکروسکوپیکی است که نیروهای بین مولکولی، قابل چشمپوشی هستند.


 شکل ۱-۸ رابطه  $p - V - T$  برای یک ماده خالص.

جدا کردن مفاهیم نیروهای بین مولکولی و متناهی بودن اندازه مولکولها، به طور کامل، ممکن نیست. با این حال، اگر هر دوی این عوامل موجود نباشد؛ ماده، حالت چگال نخواهد داشت و قوانین گاز کامل در تمام فشارها و دماها صادق خواهند بود. شکل ۱-۸ رابطه  $p - V - T$  یک ماده خالص را نمایش می دهد. در دماهای زیاد، منحنیهای تکدما به طور تقریبی با هذلولیهای قائم الزاویه قانون بویل یکسان اند (مثلاً AE). با کاهش دما، این هذلولیها اعوجاج می یابند تا اینکه در دمای بحرانی  $T_c$  دارای یک قسمت افقی می شوند که متناظر با پیدایش یک فاز مایع قابل تشخیص، است. نقطه C به نقطه بحرانی موسوم است و شرایط زیر در مورد آن برقرار است

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

و برای هر ماده، این نقطه دارای فشار، دما، حجم یگانه ای است. این مقادیر به ثابتهای بحرانی موسوم اند و تعدادی از آنها در جدول ۱-۸ برای چند گاز داده شده است.

در دماهای کمتر از دمای بحرانی، مایع و بخار می توانند در ناحیه GCF از شکل ۱-۸ در کنار هم موجود باشند. در این ناحیه تکدماها افقی هستند (تراکم پذیری سیستم، بینهایت است) و

۱. معمولاً برای مشخص کردن ناحیه ای از فاز یک گاز که زیر دمای بحرانی قرار دارد، اصطلاح بخار را به کار می برند. بنابراین، بخار همیشه از طریق تراکم (تکدما) تغییر فاز می یابد.

جدول ۱-۸. ثابتهای بحرانی برخی از گازها

گاز	$p_c/\text{atm}$	$V_c/10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	$T_c/\text{K}$
هلیوم	۲٫۲۵	۶۱٫۵۵	۵٫۲
هیدروژن	۱۲٫۸	۶۹٫۶۸	۳۳٫۲
نیتروژن	۳۳٫۴۹	۹۰٫۰۳	۱۲۵٫۹۷
آرگون	۴۸٫۳۴	۷۴٫۵۶	۱۵۰٫۸۷
کربن دیوکسید	۷۲٫۸۳	۹۴٫۲۳	۳۰۴٫۱۶

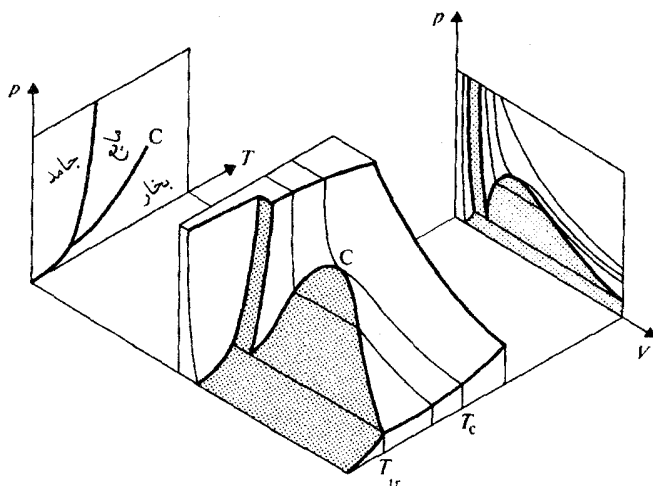
حرکت در امتداد هر تکدما در جهت کاهش  $V$ ، به معنای مایع شدن بخار است. همچنین در امتداد PO فقط بخار وجود دارد. در نقطه O فاز مایع ظاهر می شود و در امتداد ON تراکم بیشتر باعث مایع شدن بخار می شود تا اینکه در  $N$  تمام ماده به مایع تبدیل می شود، و متراکم کردن بیشتر ماده سبب می شود که فشار، در امتداد NM، به سرعت افزایش یابد و این امر به سبب آن است که مدول مایع از بخار بیشتر است. اگر حجم را کمتر کنیم، سرانجام، از طریق ادامه ناحیه GHIJ که در آن جامد و مایع در کنار هم موجودند، ماده به فاز جامد می رود.<sup>۱</sup> در دماهای باز هم کمتر، مثل  $T_1$ ، بخار در اثر تراکم به فاز جامد گذر می کند و در ناحیه KJGFL بخار و جامد در کنار هم موجودند. تنها در یک دمای خاص که دمای نقطه سه گانه،  $T_{tr}$ ، نامیده می شود، هر سه فاز می توانند در کنار هم وجود داشته باشند.

تصاویر سه بعدی،  $p - V - T$ ، معادله حالت، از نوعی که در شکل ۱-۸ نشان داده شده است، معمولاً پیچیده اند و به همه اطلاعات موجود در آنها نیاز نداریم. در بیشتر موارد کافی است که بخشهایی از سطح  $p - V - T$  را روی یکی از صفحات اصلی تصویر کنیم. در شکل ۲-۸ دو تصویر سودمند از سطح  $p - V - T$  نشان داده شده است. چون در یک دمای معین، میعان یا انجماد در فشار ثابت انجام می گیرد، بنابراین تصویر ناحیه ای که در آن فازهای بخار و مایع (یا جامد و مایع) با هم موجودند (ناحیه فاز مخلوط) بر روی صفحه  $p - T$  یک خط است. در صفحه  $p - V$  حالات مربوط به فاز مخلوط، از هم متمایزند، و ناحیه ای را به وجود می آورند که از تکدماهای افقی تشکیل شده است.

روشن است که رابطه بین فشار، حجم، و دمای مواد خالص — از نوعی که در شکل ۱-۸ دیده می شود — را نمی توان با یک رابطه جبری نمایش داد، فقط می توان امید به به دست آوردن معادلات تقریبی، مانند معادله وان دروالس داشت که تا حدودی انحراف از رفتار ساده را در نزدیکی حالات فاز مخلوط، توضیح می دهند. در فصل ۱۰ به بحث مفصلتری درباره تغییر فاز خواهیم پرداخت.

۱. در مورد آب که در اثر جامد شدن منبسط می شود، با افزایش  $p$  منحنی تبدیل جامد به مایع به طرف محور  $p$  شیب پیدا می کند، به طوری که متراکم کردن تکدمای آب، هیچ گاه به انجماد آن منجر نمی شود. در عوض، دماهایی وجود دارند که در آنها ماده در اثر تراکم از بخار به جامد و سپس به مایع تبدیل می شود.





شکل ۲-۸. مفیدترین تصاویر سطح  $p - V - T$ . نواحی فاز مخلوط هاشور زده هستند.

## ۴-۸ میله یا رشته کشسان

معمولاً وقتی سیم یا میله‌ای را بکشیم تنها جمله مهم کار، به‌کاری که از سوی کشش انجام می‌گیرد، مربوط می‌شود؛ به‌ویژه، کاری که از سوی فشار هیدروستاتیکی انجام می‌شود معمولاً قابل چشمپوشی است. سیستم در این شرایط دو درجه آزادی دارد و قانون اول به‌صورت زیر درمی‌آید

$$dU = T dS + f dL \quad (۱۵-۸)$$

## ۴-۸-۱ گرم کردن در طول ثابت

روشن است که یک سیم باریک را که تحت هیچ کششی نباشد، نمی‌توان در طول ثابت گرم کرد، زیرا سیم منبسط می‌شود و تاب برمی‌دارد. اما سیمی را که در آغاز تحت کشش و متصل به تکیه‌گاههای صلب باشد، می‌توان در طول ثابت گرم کرد و در نتیجه این عمل، نیروی کشش آن تغییر می‌کند. همچنین اگر یک میله صلب بین دو تکیه‌گاه صلب، مقید شده باشد، می‌توان آن را گرم کرد و با این عمل نیروی تراکم آن را تغییر داد. معنای ضریب ترمودینامیکی  $(\partial f / \partial T)_L$  همین است. این کمیت را می‌توان برحسب کمیت‌های معروف، بیان داشت

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = - \left( \frac{\partial f}{\partial L} \right)_T \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_f \quad (۱۶-۸)$$

طبق تعریف، مدول تکدمای یانگ،  $E_T$  با رابطه زیر بیان می شود

$$\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T = \frac{AE_T}{L}$$

که در آن  $A$  سطح مقطع سیم یا میله است، همچنین ضریب انبساط خطی در کشش ثابت،  $\alpha_f$ ، با رابطه زیر داده می شود

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f$$

بنابراین رابطه ۸-۱۶ به صورت زیر درمی آید

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -AE_T\alpha_f \quad (۱۷-۸)$$

در صورتی که دما به مقدار کمی تغییر کند، تغییر کشش برابر است با

$$\Delta f = -AE_T\alpha_f\Delta T$$

توجه داشته باشید که این مقدار به طول میله بستگی ندارد.

۸-۴-۲ گرمایی که در افزایش طول تکدما جذب می شود

اگر میله یا سیم به طور برگشت پذیر و تکدما منبسط شود، گرمایی که به ازای افزایش یک واحد طول، جذب می شود عبارت است از

$$C_T^{(L)} = \frac{dQ_T}{dL} = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L$$

در رابطه بالا از یکی از روابط ماکسول که از صورت دیفرانسیلی تابع هلمهولتز،  $F = U - TS$  به دست می آید، استفاده کرده ایم. رابطه بالا با استفاده از رابطه ۸-۱۷ به صورت زیر درمی آید

$$C_T^{(L)} = AE_T T \alpha_f \quad (۱۸-۸)$$

البته  $A$ ،  $E_T$  و  $T$  الزاماً مثبت اند، و چون بیشتر مواد در اثر گرم شدن منبسط می شوند،  $\alpha$  نیز در بیشتر حالات مثبت است. بنابراین، معمولاً هنگام انبساط تکدما، گرما جذب می شود. یکی

از استثناهای این قاعده، لاستیک است و علت این اختلاف را در زیربخش ۵-۶-۴ از لحاظ میکروسکوپیکی توجیه کرده‌ایم.

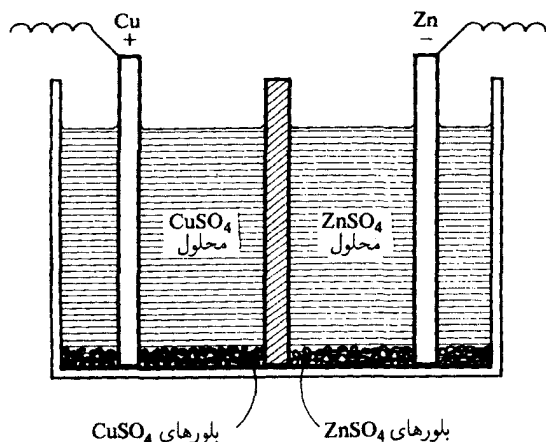
اگر سیستم به صورت بی‌دررو تغییر شکل یابد، تغییر دمایی که در نتیجه آن به وجود می‌آید، به کمیتی که هم اکنون به دست آوردیم مربوط می‌شود. هرگاه تغییر شکل، برگشت‌پذیر باشد، داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\frac{T(\partial S/\partial L)_T}{T(\partial S/\partial T)_L} = -\frac{AE_T T \alpha_f}{C_L} \quad (۱۹-۸)$$

که در آن  $C_L$  ظرفیت گرمایی در طول ثابت است.

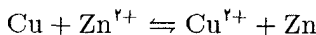
## ۵-۸ پیل الکتریکی برگشت‌پذیر

پیل‌های خشک و انباره‌های اسید-سرب به هیچ وجه برگشت‌پذیر نیستند، اما پیل‌های بسیاری وجود دارند که بر پایهٔ واکنش‌های شیمیایی ساده‌ای کار می‌کنند و تقریباً برگشت‌پذیرند. نمونهٔ خوب این پیل‌ها، پیل دانیل است که در شکل ۳-۸ نمایش داده شده است. الکترودهای این پیل از جنس روی و مس هستند که هر یک در محلول اشباع‌شده‌ای از سولفات خودش غوطه‌ور شده است. برای اینکه از نفوذ دو محلول در یکدیگر جلوگیری شود، پیل توسط دیوارهٔ متخلخلی به دو نیمه تقسیم شده است. الکترود مس نسبت به الکترود روی مثبت است به طوری که هنگام تخلیه، جهت قراردادی جریان از مس به سمت روی است (یعنی الکترون‌ها از الکترود روی به الکترود مس می‌روند). در داخل محلول، مس و روی، هر دو به صورت یونهای دوبار مثبت هستند، در نتیجه



شکل ۳-۸ پیل دانیل. نمکهای بلورین باعث می‌شوند که محلول‌ها به صورت اشباع شده بمانند. دیوارهٔ متخلخل از نفوذ دو محلول در یکدیگر جلوگیری می‌کند.

به هنگام تخلیه، روی در داخل محلول یونهای  $Zn^{2+}$  را به وجود می آورد و  $Cu^{2+}$  در قطب مسی تخلیه می شود و مس خنثایی به وجود می آورد که ته نشین می شود. هنگام پرشدن عکس این فرایند رخ می دهد. واکنش شیمیایی مربوط از این قرار است



برای اینکه چنین پیلهایی برگشت پذیر باشند، فرایند تخلیه یا پر کردن باید به قدر کافی آهسته صورت گیرد تا گرمای زول، قابل چشمپوشی باشد.<sup>۱</sup> همچنین برای اینکه فرایند شیمیایی برگشت پذیر باشد، نباید هیچ نوع گازی به وجود بیاید. در این صورت، می توان از تغییر حجم صرف نظر کرد و کاری که در داخل پیل انجام می گیرد، منحصر به کاری خواهد بود که هنگام پرشدن انجام می شود. در حالت کلی،  $emf$  تابعی از دما و بار است:  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, Z)$ ؛ اما اگر محلول، اشباع شده باشد،  $emf$  به میزان پر شدن بستگی نخواهد داشت و فقط تابعی از دما خواهد بود. برای چنین پیلهایی، قانون اول به صورت زیر درمی آید

$$dU = T dS + \mathcal{E} dZ \quad (20-8)$$

که در آن  $Z$  هنگام پرکردن در جهت مثبت اندازه گیری می شود. اگر  $dS$  را برحسب  $dT$  و  $dZ$  بیان کنیم، رابطه بالا به صورت زیر درمی آید

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_Z dT + \left[ \mathcal{E} + T \left( \frac{\partial S}{\partial Z} \right)_T \right] dZ \quad (21-8)$$

دو جمله مربوط به آنتروپی در رابطه بالا، ظرفیتهای گرمایی هستند. جمله اول،  $T(\partial S / \partial T)_Z$  همان ظرفیت گرمایی در بار ثابت،  $C_Z^{(T)}$ ، است و جمله دوم، گرمای باردارسازی است

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial Z} \right)_T = \frac{dQ_T}{dZ} = C_T^{(Z)}$$

یعنی آهنگ جذب گرما، در طی افزایش بار است که به صورت تکدما و برگشت پذیر انجام می گیرد. این جمله را با استفاده از یکی از روابط ماکسول، می توان به صورت مفیدتری تبدیل کرد. برای این کار دو راه داریم: یکی اینکه متغیرهای مناسب را در رابطه استاندارد (معادلات ۷-۳) قرار دهیم و

۱. آهنگ گرمای زول برابر است با  $R \dot{z}$  که در آن  $\dot{z}$  جریان و  $R$  مقاومت پیل است. بنابراین اگر در زمان  $\tau$  بار  $Z$  در داخل پیل عبور کند، گرمای زول کل برابر خواهد بود با  $Z^T R / \tau$  که اگر عمل پرکردن را آهسته انجام دهیم و  $\tau$  را بزرگ اختیار کنیم، این گرما هر قدر که بخواهیم کوچک خواهد بود. کار الکتریکی ای که روی پیل انجام می گیرد برابر است با  $\int \mathcal{E} dZ$  و سرعت انجام فرایند پرشدن، روی آن تأثیر ندارد.

دیگر اینکه این رابطه را از تابع پتانسیل مربوط بدان، استخراج کنیم. برای به دست آوردن این رابطه، باید صورت دیفرانسیلی تابع پتانسیلی را که  $Z$  و  $T$  متغیرهای ویژه آن هستند، به دست آوریم. (متغیرهای ویژه، متغیرهای مستقل ضریبی هستند که می‌خواهیم آن را تبدیل کنیم.) این رابطه را با استفاده از تبدیل لژاندر (بخش ۷-۲) از  $dU$  به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &= -S dT + \mathcal{E} dZ \end{aligned}$$

اکنون با استفاده از روشهایی که در بخش ۷-۳ برای به دست آوردن روابط اساسی ماکسول به کار بردیم، یا نسبت به هر دو متغیر  $T$  و  $Z$  دوبار مشتق می‌گیریم و نتایج را با هم برابر قرار می‌دهیم و یا شرط دیفرانسیل کامل بودن  $dF$  را می‌نویسیم. در هر دو حالت به آسانی خواهیم داشت

$$\left( \frac{\partial S}{\partial Z} \right)_T = - \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_Z \quad (۲۲-۸)$$

با قرار دادن در رابطه ۸-۲۱ داریم

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_Z dT + \left[ \mathcal{E} - T \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_Z \right] dZ$$

به خاطر داریم که برای پیلی که محلولهای آن به صورت اشباع شده باشند،  $\mathcal{E}$  فقط تابعی از  $T$  است و رابطه فوق به صورت زیر درمی‌آید

$$dU = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_Z dT + \left[ \mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right] dZ \quad (۲۳-۸)$$

اما بیشتر واکنشهای شیمیایی در فشار ثابت رخ می‌دهند و بنابراین در این مورد بهتر است که تغییرات انرژی را برحسب آنتالپی،  $H = U + pV$  که متغیرهای ویژه آن  $S$ ،  $Z$ ، و  $p$  هستند، اندازه بگیریم. هنگامی که واکنش رخ می‌دهد، تغییر آنتالپی کل (آنتالپی محصولات واکنش منهای آنتالپی موادی که در واکنش شرکت داشته‌اند) به گرمای واکنش موسوم است. در فرایندی که مستلزم انجام گرفتن کار الکتریکی نباشد، تغییر آنتالپی تماماً نتیجه مبادله گرما با محیط است (و از همین جاست که نام گمراه‌کننده محتوای گرمایی به  $H$  اطلاق شده است)؛ اما برای پیل الکتریکی، قسمتی از تغییر آنتالپی نتیجه مبادله گرما با محیط و قسمتی نتیجه انجام گرفتن کار الکتریکی است.

برای پیل‌های ساده‌ای که مورد نظر ما هستند و تغییر حجم در آنها رخ نمی‌دهد، برای حالت تک فشار داریم:  $\Delta H = \Delta U$ . کل باری که لازم است تا یک گرم اتم از یکی از فلزات را به مایع تبدیل کند، عبارت است از

$$\Delta Z_m = zN_A e$$

که در آن  $z$  ظرفیت یون فلز،  $N_A$  ثابت آووگادرو و  $e$  بار بنیادی است. بنابراین، گرمای واکنش پشدن به صورت تک‌دما، از رابطه ۲۳-۸، عبارت است از

$$\Delta H_m = zN_A e \left( \mathcal{E} - T \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right) \quad (24-8)$$

اهمیت این معادله در این است که برای اندازه‌گیری گرمای واکنش واکنشهای شیمیایی، راهی فراهم می‌کند که در آن نیازی به توسل به گرماسنجی نیست؛ تنها کافی است که emf پیل و ضریب دمایی آن را اندازه بگیریم. مقادیر مربوط به چند پیل در جدول ۲-۸ آمده است. مثبت بودن  $\Delta H$  نشانه واکنش گرماگیر (گرمای جذب شده) و منفی بودن آن نشانه واکنش گرما ده (گرمای دفع شده) است.

تفاوت اساسی بین این نوع پیل برگشت‌پذیر و پیل‌های سوختی که در حال حاضر بسیار مورد توجه‌اند در این است که پیل‌های نوع اخیر بر فرایندهای پیوسته مبتنی‌اند. مواد شیمیایی اولیه به‌طور پیوسته به خورد پیل داده می‌شوند، این مواد در داخل پیل با هم واکنش می‌کنند و محصولات واکنش دائماً از آن تخلیه می‌شوند. در این مورد نیز مانند پیل‌های ساده، یک شیب غلظت از یون‌هایی که در واکنش شرکت دارند باید بین دو الکترود ایجاد شود. این کار معمولاً با استفاده از الکترودهای متخلخل صورت می‌گیرد و مواد سوختی از طریق این الکترودها به یک الکترولیت واسطه که معمولاً یک نمک مذاب است، می‌رسد. در این نوع پیل‌ها، اغلب می‌توان از واکنشهای شیمیایی قویتری استفاده کرد؛ مثلاً پیل‌هایی که در آن گرافیت، اکسیده می‌شود و به  $\text{CO}_2$  تبدیل می‌گردد، گرمای واکنشی برابر با  $390$  کیلوژول بر مول ایجاد می‌کند (جدول ۲-۸). از لحاظ نظری، پیل سوختی برگشت‌پذیر تمامی انرژی آزاد واکنش شیمیایی را به توان الکتریکی تبدیل می‌کند. امتیاز بزرگ این پیل‌ها بر فرایندهایی که از یک واکنش شیمیایی گرما به دست می‌آورند (مثلاً در نیروگاههای معمولی)، و آنگاه آن را از طریق یک موتور گرمایی به توان الکتریکی تبدیل می‌کنند، در همین است؛ زیرا موتورهای گرمایی ناگزیر کارایی را کاهش می‌دهند.

## ۸-۶ کشش سطحی

به عنوان اولین مثال سیستم‌هایی که بیش از دو متغیر مستقل دارند، به بررسی لایه‌ای می‌پردازیم که اثرات حجمی در مورد آن قابل چشم‌پوشی نباشد. در مورد این لایه، قانون اول به صورت زیر

جدول ۲-۸ چند پیل برگشت پذیر [۶۶]

گرماسنجی	$\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$ الکتریکی	$d\mathcal{E}/dT/\text{mVK}^{-1}$	$\mathcal{E}/V$	$z$	$T/K$	واکنش
-۲۳۲	-۲۳۴	-۰٫۴۵۳	۱٫۰۹۳۴	۲	۲۷۳	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
-۲۰۶	-۲۰۷	-۰٫۲۱۰	۱٫۰۱۷۱	۲	۲۷۳	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$
-۱۶۵	-۱۶۷	-۰٫۶۵۰	۰٫۶۷۵۳	۲	۲۹۸	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$
-۵۱٫۱	-۵۱٫۱	-۰٫۱۷۳	۰٫۲۱۳۵	۲	۲۹۸	$\text{Pb} + 2\text{AgI} = 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$
+۳٫۷۷	+۵٫۴۵	+۰٫۳۳۸	۰٫۴۵۵	۱	۲۹۸	$\text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{AgCl}$
-۹۸٫۰	-۹۵	+۰٫۱۴۵	۰٫۵۳۵۶	۲	۲۹۸	$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$
-۱۰۴	-۱۰۵	-۰٫۱۸۶	۰٫۴۹۰۰	۲	۲۹۸	$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$

درمی آید

$$dU = T dS - p dV + \gamma dA \quad (25-8)$$

که متغیرهای ویژه آن عبارت‌اند از  $S$ ،  $V$ ، و  $A$ . این رابطه برحسب متغیرهای مستقل  $T$ ،  $p$ ، و  $A$  به صورت زیر درمی آید

$$\begin{aligned} dU = & \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,A} - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,A} \right] dT \\ & + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{A,T} - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{A,T} \right] dp \\ & + \left[ \gamma + T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,p} - p \left( \frac{\partial V}{\partial A} \right)_{T,p} \right] dA \end{aligned} \quad (26-8)$$

دو جمله مربوط به  $dT$  را به آسانی می‌توان تعبیر کرد. جمله اول همان ظرفیت گرمایی در صورت ثابت بودن  $p$  و  $A$  است. جمله دوم به ضریب انبساط در  $p$  و  $A$  ثابت مربوط می‌شود و کار مکانیکی را که از سوی فشار هیدروستاتیکی در طی انبساط گرمایی انجام می‌گیرد، نشان می‌دهد. همچنین، جمله دوم مربوط به  $dp$  به تراکم‌پذیری در  $T$  و  $A$  ثابت مربوط می‌شود و متناظر با کار مکانیکی است که از سوی فشار هیدروستاتیکی در نتیجه تغییر حجمی که به علت تغییر فشار پدید می‌آید، انجام می‌گیرد. تعبیر ضریبهای ترمودینامیکی باقی‌مانده به این سادگی نیست و بهتر است آنها را به کمک روابط ماکسول تبدیل کنیم. مناسبترین راه برای این کار این است که با به کار بردن یکی از تبدیلات لژاندر در مورد  $dU$ ، صورت دیفرانسیلی پتانسیل مناسب را به دست آوریم و آنگاه با استفاده از روشهایی که در بخش ۷-۳ در مورد استخراج روابط اساسی ماکسول به کار رفت، کار را ادامه دهیم. باید توجه داشت که همه ضرایب ترمودینامیکی رابطه ۸-۲۶ دارای متغیرهای مستقل  $T$ ،  $p$ ، و  $A$  هستند و در نتیجه پتانسیل مورد نظر ما،  $G'$ ، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\begin{aligned} dG' &= dU - d(TS) + d(pV) \\ &= -S dT + V dp + \gamma dA \end{aligned} \quad (27-8)$$

با دوبار دیفرانسیل‌گیری نسبت به هر دو متغیر و مساوی قرار دادن نتایج یا با به کار بردن شرط دیفرانسیل کامل بودن  $dG'$ ، سه رابطه ماکسول زیر را به دست می‌آوریم



$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{A,T} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,A} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{A,T} \end{aligned} \right\} \quad (28-8)$$

به کمک این روابط، می توانیم دیگر ضرایب دیفرانسیلی رابطه ۸-۲۶ را تغییر کنیم. اولین ضریب دیفرانسیلی جمله  $dp$  به صورت  $(\partial V/\partial T)_{p,A}$  درمی آید که به ضریب حجمی انبساط گرمایی مربوط می شود؛ و جمله وسطی گروه  $dA$  ضریب گرمایی کشش سطحی است. با جانشین کردن ظرفیت گرمایی تک فشار در سطح ثابت:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,A} = C_{p,A}^{(T)}$$

و ضریب انبساط حجمی تک فشار در سطح ثابت:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{A,p} = \beta_{p,A}$$

و تراکم پذیری تکدما در سطح ثابت:

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{A,T} = \kappa_{A,T}$$

در رابطه ۸-۲۶، این رابطه به صورت زیر درمی آید

$$\begin{aligned} dU &= \left(C_{p,A}^{(T)} - pV\beta_{p,A}\right) dT \\ &+ (pV\kappa_{A,T} - TV\beta_{p,A}) dp \\ &+ \left[\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} - p \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,p}\right] dA \end{aligned} \quad (29-8)$$

معنای آخرین جمله، یعنی  $p(\partial V/\partial A)_{T,p} dA$  بسیار قابل توجه است. در نظر اول، انتظار نمی رود که حجم مایع به مساحت لایه بستگی داشته باشد. ضریب  $(\partial V/\partial A)_{T,p}$  فقط در صورتی

می‌تواند مخالف صفر باشد که میانگین حجم مولکولهای نزدیک سطح لایه با میانگین حجم مولکولهای درونی، تفاوت داشته باشد. اگر  $(\partial V / \partial A)_{T,p}$  کوچکتر از صفر باشد، در آن صورت چگالی مولکولها در نزدیکی سطح باید بیشتر باشد؛ زیرا با منبسط شدن لایه، نسبت مولکولهایی که در نزدیکی سطح هستند افزایش می‌یابد و چگالی میانگین بالا می‌رود. افزایش چگالی در نزدیکی سطح به جذب سطحی مثبت موسوم است. در این مورد، از رابطه ماکسول نتیجه می‌گیریم که با افزایش فشار، کشش سطحی کاهش می‌یابد. نوع جذب سطحی که در یک مایع یا محلول خاص رخ می‌دهد، به ماهیت نیروهای سطحی بستگی دارد.

برای لایه‌هایی که در فشار و دمای ثابت باشند، با چشمپوشی از جمله آخر که معمولاً کوچک است، رابطه ۸-۲۹ به صورت زیر درمی‌آید

$$dU_{T,p} = \left[ \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,A} \right] dA \quad (۸-۳۰)$$

در این صورت انرژی داخلی لایه در واحد سطح عبارت است از

$$u_{T,p} = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,A} \quad (۸-۳۱)$$

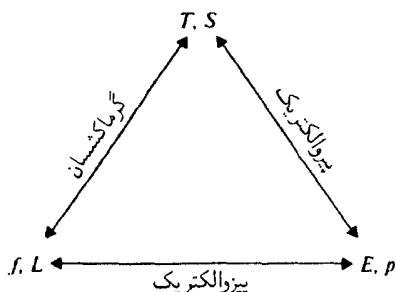
$u_T$ ، انرژی سطحی لایه نامیده می‌شود. معمولاً  $\gamma$  چندان به  $p$  بستگی ندارد و اصلاً تابعی از  $A$  نیست، به طوری که رابطه ۸-۳۱ را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$u_T = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (۸-۳۲)$$

جمله اول طرف راست معادله ۸-۳۱ یا ۸-۳۲ صرفاً کار مکانیکی‌ای است که برای ایجاد واحد سطح انجام می‌شود. جمله دوم مربوط به تبادل گرما با محیط طی تغییر تکدمای سطح است. چون  $\gamma$  معمولاً با دما کاهش می‌یابد (و در دمای بحرانی صفر می‌شود)، هنگام کشش گرما جذب می‌شود و انرژی سطحی لایه همیشه بزرگتر از کار مکانیکی‌ای است که برای ایجاد آن انجام می‌شود. باید توجه داشت که معادله ۸-۳۲ مشابه معادله گیبس-هلمهولتز (بخش ۷-۱) است که در آن  $\gamma$  انرژی آزاد هلمهولتز بر واحد سطح است.

## ۷-۸ پیزوالکتریسیته

مثال دیگری از سیستمهایی را که سه درجه آزادی دارند، در نظر می‌گیریم و آن رفتار کشسان (الاستیک) ماده‌ای است که تحت اثر میدان الکتریکی قرار گیرد.



شکل ۸-۴ رابطه میان پدیده‌های گرمایکسان، پیزوالکتریک، و پیزوالکتریک.

ما در مثالهای قبل دیدیم که تغییرات عضوی از یک جفت همیوخ از متغیرهای ترمودینامیکی معمولاً باعث ایجاد تغییرات در عضوهای جفتهای دیگر می‌شود. چنین برهم‌کنشهایی در بین جنبه‌های مختلف یک سیستم ترمودینامیکی کاملاً عمومیت دارند و برخی نیز اسامی ویژه‌ای دارند. برای مثال، تراکم تدمای یک گاز کامل باعث دفع گرما می‌شود (زیربخش ۸-۲-۴). چنین برهم‌کنشی را می‌شود گرمایکسانی نامید. در حالت مورد نظر یعنی ماده‌ی کشسانی که تحت کشش قرار دارد و برآن میدان الکتریکی اعمال شده است، متغیرهای اصلی مناسب  $T, S, f, L; E, p$  هستند. برهم‌کنشهای بین جفتهای مختلف به‌ترتیب زیر نامگذاری شده‌اند:

نام برهم‌کنش	جفتهای مرتبط
گرمایکسان (ترموالاستیک)	$T, S$ $f, L$
پیزوالکتریک	$S, T$ $p, E$
پیزوالکتریک	$p, E$ $f, L$

این رابطه در شکل ۸-۴ به‌تصویر درآمده است. برای این سیستم قانون اول به‌این صورت درمی‌آید

$$dU = T dS + f dL + E dp \quad (۸-۳۳)$$

چون ما معمولاً به‌تغییراتی که در دمای ثابت، یا شدت میدان ثابت، یا کشش ثابت رخ می‌دهند توجه داریم، بهتر است که تابع پتانسیلی بنا کنیم که این سه کمیت متغیرهای ویژه‌ی آن باشند،  $G(T, E, f)$ . این تابع را گاهی تابع پیزوالکتریک گیس می‌نامند. برای این کار باید متغیرهای ویژه را در هر یک از جمله‌های  $dU$  تغییر دهیم. با استفاده از روش لژاندر داریم

$$\begin{aligned} dG &= dU - d(TS + fL + Ep) \\ &= -S dT - L df - p dE \end{aligned} \quad (۸-۳۴)$$

با اعمال شرط کامل بودن این دیفرانسیل، سه معادلهٔ ماکسول به دست می‌آوریم

$$\left. \begin{aligned} \text{گرماکشسان: } \left( \frac{\partial S}{\partial f} \right)_{E,T} &= \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{f,E} \\ \text{پیروالکتریک: } \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,f} &= \left( \frac{\partial p}{\partial f} \right)_{f,E} \\ \text{پیزوالکتریک: } \left( \frac{\partial L}{\partial E} \right)_{T,f} &= \left( \frac{\partial p}{\partial f} \right)_{T,E} \end{aligned} \right\} \quad (35-8)$$

ضریبهای سمت چپ دو رابطهٔ اول ماکسول به گرمایی که در طی تغییرات تکدمای شدت میدان یا کشش جذب می‌شود، مربوط‌اند و شبیه رابطه‌هایی هستند که از تحلیل سیستمهای ساده دویارامتری که در آنها اثرات الکتریکی یا کششی ناچیزند، به دست می‌آید. این ضرایب را می‌توان به صورت زیر ساده کرد

$$C_{T,E}^{(f)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial f} \right)_{E,T} = T \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{f,E} = LT \alpha_{f,E}$$

که در آن  $\alpha_{f,E}$  ضریب انبساط خطی در کشش و شدت میدان ثابت است و

$$C_{T,f}^{(E)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,f} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{f,E} = VT \varepsilon_e E \left( \frac{\partial \chi_e}{\partial T} \right)_{f,E}$$

که در آن  $\chi_e$  پذیرفتاری است که معمولاً مستقل از شدت میدان است ولی ممکن است به دما بستگی داشته باشد. ضریب پیزوالکتریک در رابطهٔ ۸-۳۵ معیاری برای سنجش تغییر طول ماده در اثر تغییر شدت میدان است. این ضریب به صورت زیر با حساسیت نسبت به قطبش‌پذیری نیروی اعمال شده، مربوط می‌شود:

$$\left( \frac{\partial L}{\partial E} \right)_{T,f} = \left( \frac{\partial p}{\partial f} \right)_{T,E} = V \varepsilon_e E \left( \frac{\partial \chi_e}{\partial p} \right)_{T,E}$$

متأسفانه، تمام موادی که اثر پیزوالکتریک در آنها مخالف صفر است، تقارن بلوری ناچیز دارند و بسیار ناهمسانگرد هستند؛ در نتیجه، تجزیه و تحلیل تفصیلی این مواد، از تحلیلی که در اینجا ارائه شد، بسیار پیچیده‌تر است [۱۱]. با این حال، پدیدهٔ پیزوالکتریک از لحاظ فنی بسیار اهمیت دارد. مثلاً باریم تیتانات، که اثر پیزوالکتریکی آن بزرگ است در بسیاری از مبدل‌های الکترومکانیکی به کار می‌رود؛ و از ارتعاشات مکانیکی ورقه‌های نازک کوارتز برای پایدار کردن بسامد نوسانگرها استفاده می‌شود.

## ۸-۸ اثر گرما مغناطیسی

اگر خاصیت مغناطیسی ماده‌ای را به صورت تکدما تغییر دهیم، معمولاً با محیط مبادله گرما می‌کند و اگر تغییر دادن خاصیت مغناطیسی شدن در شرایط بی‌دررو انجام گیرد، دما تغییر می‌کند. این وابستگی بین خواص گرمایی و مغناطیسی به اثر گرما مغناطیسی موسوم است. در دماهای کم، این تأثیر ممکن است بسیار بزرگ شود و از لحاظ فراهم آوردن پایه‌های روشی برای دست‌یافتن به دماهای کمتر از یک درجه کلوین، که مغناطیس‌زدایی بی‌دررو نام دارد، حائز اهمیت بسیار است. در تحلیل حاضر، از کاری که از سوی فشار هیدروستاتیکی انجام می‌گیرد، و معمولاً اگر ماده جامد باشد ناچیز است، چشمپوشی می‌کنیم. در مورد سیستمهایی که بیش از سه درجه مؤثر آزادی داشته باشند — مانند گازهای پارامغناطیس — روش کار را به آسانی می‌توان با وارد کردن متغیرهای اضافی، تصحیح کرد.

با چشمپوشی از هر نوع کار دیگر جز کار مغناطیسی و به شرط آنکه ماده مورد نظر همسانگرد باشد، قانون اول به صورت زیر درمی‌آید<sup>۱</sup>

$$dU = T dS + B dm \quad * (۸-۳۶)$$

از این رابطه، می‌توان دیگر توابع پتانسیل را به کمک تبدیل لژاندر به دست آورد و همه نتایج به دست آمده برای سیال ساده‌ای را که از سوی فشار هیدروستاتیک، روی آن کار انجام می‌گیرد، می‌توانیم با جانشین کردن  $B$  به جای  $p$  — و  $m$  به جای  $V$  در مورد سیستم مغناطیسی به کار ببریم. با انتخاب  $B$  و  $T$  به عنوان متغیرهای مستقل، گرمایی که در طی تغییر مغناطیدگی به صورت تکدما و برگشت‌پذیر

۱. برای تذکراتی در مورد مسئله انرژی مغناطیسی، که تا حدود زیادی مورد بحث است، پیوست را ببینید.  
\* باید توجه داشت که در اینجا و در تمام مباحث بعدی،  $B$  عبارت است از میدان مغناطیسی در غیاب نمونه. اگر خاصیت مغناطیسی نمونه ضعیف باشد ( $\chi_m \ll ۱$ ) میدان داخلی و میدان اعمال شده تقریباً متساوی‌اند؛ اما اگر خاصیت مغناطیسی ماده قوی باشد میدان داخلی از میدان خارجی بسیار کوچکتر خواهد بود. این اختلاف را می‌توان با وارد کردن مفهوم عامل مغناطیس‌زدایی  $n$ ، که با رابطه

$$H_{int} = H_{ext} - nM$$

تعریف می‌شود و در آن مقدار  $n$  برای موادی که دارای شکلهای مختلف باشند، بین  $۰$  تا  $۱$  است، نشان داد. در این صورت، پذیرفتاری ظاهری به صورت زیر درمی‌آید

$$\chi_{app} = \frac{\chi_m}{1 + n\chi_m}$$

برای بحث بیشتر در این مورد [۷] را ببینید.

جذب می شود، از رابطه زیر به دست می آید

$$C_T^{(B)} = \frac{dQ_T}{dB} = T \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = T \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_B \quad (37-8)$$

که جمله آخر با استفاده از یکی از روابط ماکسول به دست می آید. تغییر دما در طی تغییر بی دررو و برگشت پذیر مغناطیدگی، برابر است با

$$\left( \frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_B \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = - \frac{T}{C_B} \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_B \quad (38-8)$$

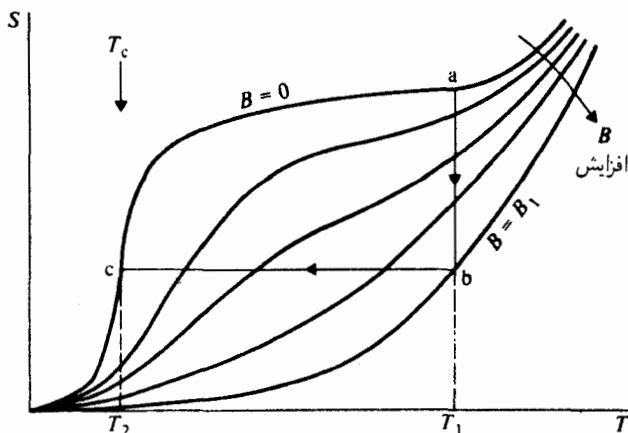
که در آن  $C_B$  ظرفیت گرمایی در شدت میدان ثابت است. اگر  $\chi_m = m/VH_{\text{int}}$  بیش از حد بزرگ نباشد، می توان از اثرات مغناطیس زدایی صرف نظر نمود و فرض کرد  $H_{\text{int}} \approx B/\mu_0$ ، که در آن  $B$  میدان خارجی در غیاب ماده است. در این صورت معادلات ۳۷-۸ و ۳۸-۸ بر حسب  $\chi_m$  به صورت زیر درمی آیند

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \frac{TVB}{\mu_0} \left( \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_B \quad (39-8)$$

و

$$\left( \frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \frac{TVB}{\mu_0 C_B} \left( \frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_B \quad (40-8)$$

باید توجه داشت که در هر دو معادله ۳۹-۸ و ۴۰-۸ مشتق پذیرفتاری نسبت به دما، وجود دارد و بنابراین اثرات دما مغناطیسی در موادی که پذیرفتاری به دما بستگی ندارد — مثلاً در مواد دیامغناطیسی ساده — دیده نمی شود. در این مواد، پاسخ مغناطیسی، نتیجه اختلال ویژه حالت های الکترونی اتمها در اثر اعمال میدان است و دما، بر این حالات اساساً تأثیری ندارد، به عکس، در مواد پارامغناطیسی، خاصیت پارامغناطیسی، نتیجه وجود دوقطبی های مغناطیسی میکروسکوپیکی است که با اعمال میدان، به طور منظم، آرایش می یابند. حرکات گرمایی می خواهند که این آرایش دوقطبیها را برهم بزنند و در نتیجه، با افزایش دما مقدار آرایش کاهش می یابد. بنابراین  $(\partial \chi_m / \partial T)_B$  همیشه منفی است و طبق رابطه ۳۹-۸ در طی فرایند مغناطیدگی تکدما، گرما به وجود می آید. این امر، با آنچه در مورد رابطه آنتروپی و نظم می دانیم، مطابقت دارد؛ زیرا مغناطیدگی یک ماده پارامغناطیسی، نظم مغناطیسی را افزایش می دهد و در نتیجه سهم خاصیت مغناطیسی در آنتروپی، کاهش می یابد و بنابراین در تغییر تکدما، گرما به وجود می آید. وابستگی پذیرفتاری مواد پارامغناطیسی به دما، همراه با کاهش دما به طرف نقطه ای که در آن نظم مغناطیسی خود به خودی



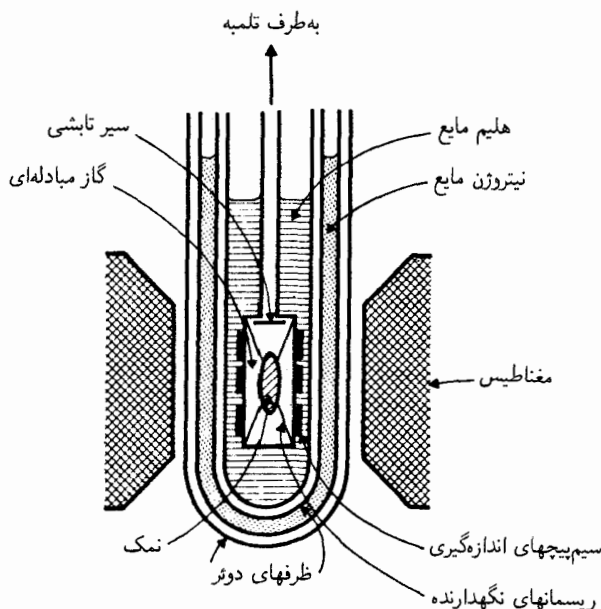
شکل ۵-۸. آنتروپی یک نمک پارامغناطیسی بر حسب تابعی از دما و میدان مغناطیسی.

برقرار می‌شود، به سرعت افزایش می‌یابد و بنابراین باید انتظار داشته باشیم که در این ناحیه، اثرات دما مغناطیسی قوی مشاهده کنیم. اما این اثرات فقط در دماهای کم، یعنی در حالتی که گرماهای ویژه معمولاً کوچک‌اند و تغییرات نسبتاً بزرگ دمایی به وجود می‌آیند، اهمیت دارند. تا این اواخر اثر گرمای مغناطیسی، تنها راه مفید ایجاد دماهای کمتر از  $3^\circ$  درجهٔ کلون بود؛ و به همین لحاظ، این پدیده به عنوان یک ابزار آزمایشی، هنوز اهمیت فراوان دارد.

## ۸-۱-۸ سرد کردن از طریق مغناطیس زدایی بی دررو

شکل ۵-۸ تغییرات آنتروپی یک نمک پارامغناطیسی را بر حسب دما و میدان مغناطیسی، نشان می‌دهد. اگر میدان برابر صفر باشد، کاهش آنتروپی در دمای کوری،  $T_c$ ، به دلیل برقرار شدن نظم خود به خودی است. در دماهای بالاتر، همواره می‌توان با اعمال میدان مغناطیسی، یعنی با افزایش نظم مغناطیسی، آنتروپی را کاهش داد. فرایند سرد کردن نمک در شکل نشان داده شده است. ابتدا با اعمال میدان  $B_1$  در دمای اولیه  $T_1$  که معمولاً از طریق تبخیر هلیوم  $^4\text{He}$  مایع یا هلیوم  $^3\text{He}$  مایع در فشار کم حاصل می‌شود، نمک را مغناطیسی می‌کنیم.<sup>۱</sup> گرمایی که در طی فرایند مغناطیدگی

۱. با تبخیر  $^4\text{He}$  مایع در فشار کم، به آسانی می‌توان به دمایی در حدود  $1\text{ K}$  دست یافت. اما با ایزوتوپ سبکتر  $^3\text{He}$ ، دما را می‌توان تا حدود  $3\text{ K}$  کاهش داد. این اختلاف دو علت دارد. نخست اینکه  $^3\text{He}$  چون سبکتر است انرژی نقطهٔ صفر آن بیشتر است و در نتیجه، فشار بخار آن بالاتر است. بنابراین کاستن دمای آن از طریق پمپ کردن، ساده‌تر است. دوم اینکه در دماهای کمتر از  $1.8\text{ K}$ ،  $^3\text{He}$  به اترسیال تبدیل می‌شود. در این حالت، هلیوم، روی هر سطحی که در دسترس باشد پخش می‌شود، به ویژه از طریق دیواره‌های ظرف و لوله‌های تلمبه از ناحیهٔ مایع به نواحی گرم‌تر می‌رود و در آنجا به سرعت تبخیر می‌شود. با این عمل، کارایی پمپ کردن پایین می‌آید و نیز قسمتی از بخار دوباره چگالیده و به مایع تبدیل می‌شود و در این فرایند، گرمای نهان خود را انتقال می‌دهد. هر دوی این فرایندها مانع کاهش دما می‌شوند. دربارهٔ هلیوم مایع در زیربخش ۱۰-۹-۲ به تفصیل بیشتر بحث خواهد شد.



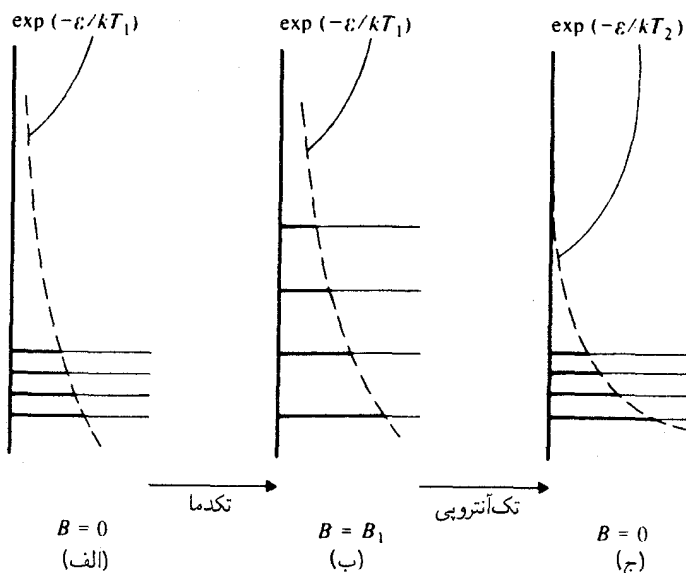
شکل ۶-۸ یک دستگاه نوعی برای آزمایشهای مغناطیس‌زدایی بی‌دررو.

به وجود می‌آید به ظرف هلیوم هدایت می‌شود، آنتروپی کاهش می‌یابد و نمک از حالت  $a$  به حالت  $b$  می‌رود. سپس نمک را از لحاظ گرمایی منزوی می‌کنیم و آن را مغناطیس‌زدایی می‌نماییم. اگر مغناطیس‌زدایی به قدر کافی آهسته انجام پذیرد، این فرایند برگشت‌پذیر خواهد بود در نتیجه، آنتروپی ثابت می‌ماند و دما کاهش خواهد یافت. اگر میدان را به صفر کاهش دهیم حالت نهایی نمک در  $c$  و دمای آن  $T$  خواهد بود. روشن است که پایین‌ترین دمایی که نمک را می‌توان از طریق مغناطیس‌زدایی تا آن سرد کرد، عملاً همان دمای کوری است.

نموداری از دستگاه آزمایشگاهی که برای مغناطیس‌زدایی بی‌دررو به کار می‌رود در شکل ۶-۸ نشان داده شده است. نمک را در داخل محفظه‌ای که درون ظرف هلیوم غوطه‌ور است آویزان می‌کنند، سرمای اولیه به وسیله هلیوم تولید می‌شود. در طی مغناطیده کردن به طور تک‌دما، تماس گرمایی با ظرف هلیوم، از طریق گاز هلیوم "مبادله‌ای" درون محفظه، برقرار می‌شود. بعد از مغناطیده کردن، این گاز را خارج می‌کنند، نمونه را به نحو مؤثری منزوی می‌سازند و آنگاه میدان را به صفر کاهش می‌دهند.

معنای میکروسکوپیکی مغناطیس‌زدایی بی‌دررو در شکل ۷-۸ نمایش داده شده است. در میدان صفر (الف)، ترازهای انرژی دوقطبیهای میکروسکوپیکی به هم نزدیک‌اند و فاصله آنها را میزان برهم‌کنش دوقطبیهای مجاور و نیز برهم‌کنش بین دوقطبیها و شبکه، تعیین می‌کند. این ترازهای





شکل ۸-۷ معنای میکروسکوپی مغناطیس زدایی بی دررو.

مختلف، متناظر با جهت‌گیریهای متفاوت (دوقطبیها) هستند. اگر فاصله بین ترازهای انرژی در دمای اولیه در مقایسه با  $kT$  کوچک باشد، این ترازها تقریباً به‌طور مساوی به‌وسیله دوقطبیها اشغال خواهند شد.<sup>۱</sup> اعمال میدان (ب) باعث می‌شود که ترازهای انرژی از هم جدا شوند، آنگاه بین ترازهای انرژی، گذار رخ می‌دهد و در این گذار، زیردستگاههای مغناطیسی به محیط انرژی می‌دهند (از طریق شبکه بلوری و گاز مبادله‌ای به ظرف هلیوم)، و یک توزیع جدید بین ترازهای انرژی برقرار می‌گردد که مشخصه آن دما است، با این تفاوت که ترازها، به دلیل تغییر انرژی، به نحو متفاوتی اشغال شده‌اند. در تغییر بی دررو، گذار رخ نمی‌دهد (معنای "بی دررو" از لحاظ میکروسکوپی همین است) به طوری که وقتی میدان خارجی را برمی‌داریم (ج) و ترازهای انرژی به همان فاصله قبلی خود برمی‌گردند، تعداد دوقطبیهای موجود در آنها، مشخصه یک دمای بسیار پایین‌تر است. نظم خودبه‌خودی مغناطیسی هنگامی برقرار می‌شود که انرژیهای گرمایی از اختلاف انرژی بین جهت‌گیریهای مختلف دوقطبیها در غیاب میدان خارجی، کمتر شوند. این اختلاف انرژی، از برهم‌کنش بین دوقطبیها و نیز بین دوقطبیها و شبکه بلوری، ناشی می‌شود؛ هر چه این برهم‌کنشها قویتر باشند، دمای کوری و نیز دمایی که از طریق مغناطیس زدایی می‌توان به آن رسید، بیشتر خواهد بود. این، یکی از دلایلی است که نمکهای پارامغناطیسی که در مغناطیس زدایی بی دررو به کار می‌روند، معمولاً از لحاظ شیمیایی پیچیده‌اند. با "رقیق کردن" یونهای فعال مغناطیسی، میانگین

۱. تعداد نسبی دوقطبیهایی که ترازها را اشغال می‌کنند، به صورت  $\exp(-\epsilon/kT)$  تغییر می‌کند که در آن  $\epsilon$  انرژی تراز و  $k$  ثابت بولتزمن است [۳۵، ۴۱].

فاصله بین آنها بیشتر می شود و در نتیجه، انرژی برهم کنش آنها کاهش می یابد. با این عمل، دمای کوری کمتر می شود؛ یعنی آنتروپی مغناطیسی نمک نیز کاهش می یابد و بنابراین اگر قرار باشد که گرما از جای دیگری جذب شود، این نمک به عنوان عامل سردکننده، قدرت کمتری خواهد داشت. این امر در آزمایشهایی که در آنها نمک به عنوان وسیله ای برای سرد کردن یک دستگاه آزمایشی دیگر مورد استفاده قرار می گیرد، اهمیت بسیار دارد. در این موارد، هنگام محاسبه اثر فرایندهای تک آنتروپی، باید آنتروپی دستگاه را هم با آنتروپی نمک جمع کرد.

در مواردی که از نمک به عنوان عامل سردکننده استفاده می شود، دست یافتن به شرط برگشت پذیری در فرایند مغناطیس زدایی، دشوارتر و دقیقتر می شود. برگشت پذیری مستلزم آن است که در تمام مدت، در همه جای نمک و هر چه با آن تماس گرمایی دارد، تعادل گرمایی برقرار باشد. وقتی که نمک به تنهایی سرد می شود، تنها زمان واهلش که در کار ایجاد می شود مدت زمانی است که در طی آن دستگاه اسپین (که میدان مغناطیسی مستقیماً روی آن اثر می کند) با شبکه بلوری ای که در آن قرار دارد به تعادل می رسد. این زمان، سریعاً با دما تغییر می کند؛ اما برای نمکهایی که از لحاظ مغناطیسی رقیق باشند، بزرگی آن در حدود یک ثانیه در دمای  $1.5\text{ K}$  است. هرگاه قرار باشد که دستگاه دیگری سرد شود، عامل بازدارنده معمولاً تماس بین نمک و بقیه دستگاه است. در دماهای بسیار پایین، مرزهای بین مواد اغلب مقاومت گرمایی زیادی دارند و گاه برای رسیدن به تعادل گرمایی به ساعتها وقت نیاز است.<sup>۱</sup>

البته ترمودینامیک نمی تواند رفتار یک ماده خاص را پیش بینی کند مگر اینکه به اندازه کافی در مورد خواص آن اطلاع داشته باشد؛<sup>۲</sup> برای اینکه از معادله  $38-8$  برای محاسبه سردسازی مغناطیسی استفاده کنیم، کافی است که معادله حالت ماده،  $M = M(B, T)$ ، و گرمای ویژه آن را در میدان صفر در گستره دمای مناسب، بدانیم. ما مسئله را از لحاظ ترمودینامیکی با در نظر گرفتن یک مدل بسیار ساده نشان می دهیم.

در دماهایی که به اندازه کافی از دمای کوری دور باشند، پذیرفتاری هر ماده پارامغناطیسی اساساً مستقل از میدان مغناطیسی است و از قانون کوری،  $\chi_m = a/T$ ، تبعیت می کند. برهم کنشهایی که برقراری نظم خودبه خودی در دمای کوری را، که در نزدیکی آن پذیرفتاری یکباره بالا می رود، باعث

۱. گرما توسط فونونها و در هادیها توسط الکترونها منتقل می شود. در مواد خالص در دماهای بسیار پایین، بیشترین سهم مقاومت گرمایی از آن پراکندگی در سطح نمونه و در مرزهای بلورهای کوچک است. گرچه رسانندگی کل ممکن است کم باشد، مسیر آزاد میانگین فونونها و الکترونها که این رسانایی را باعث می شوند، ممکن است بسیار بزرگ باشد. [در آلومین ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) بلوری مرغوب در دماهای کمتر از  $1\text{ K}$  مسیر آزاد میانگین فونونها گاهی به چند سانتیمتر هم می رسد]. بنابراین، پراکندگی اضافی که در مرز بلورهای کوچک یا در تماس بین مواد رخ می دهد، ممکن است نسبتاً عظیم باشد. برای بحثی در مورد سازوکارهایی که در مقاومت گرمایی سهم اند [۵۲] را ببینید.
۲. این اطلاعات را به صورتهای مختلف می توان به دست آورد. مثلاً می توان از شناخت ساختمان میکروسکوپیکی شروع کرد و با استفاده از روشهای مکانیک آماری، پارامترهای ترمودینامیکی را به دست آورد [۴۱].

می‌شوند، در این معادله به حساب آورده نشده‌اند. تقریب بهتر از این؛ قانون کوری-وایس است:<sup>۱</sup>

$$\chi_m = \frac{a}{T - T_c} \quad (41-8)$$

که در آن  $T_c$  دمای کوری است. این معادله نیز در واقع در نزدیکی دمای کوری که  $\chi_m$  بزرگ می‌شود ولی بینهایت نمی‌گردد و دیگر مستقل از  $B$  نیست، تقریب ضعیفی است. اما، فرض می‌کنیم که در مدل ما پذیرفتاری از قانون کوری-وایس تبعیت کند. ابتدا  $C_B(B, T)$  را محاسبه می‌کنیم

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_B}{\partial B} \right)_T &= \left( \frac{\partial}{\partial B} \right)_T \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \right] = T \frac{\partial^2 S}{\partial B \partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial B} = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_B \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \\ &= T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_B \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_B \quad (\text{با استفاده از روابط ماکسول}) \\ &= T \left( \frac{\partial^2 m}{\partial T^2} \right)_B \\ &= \frac{TVB}{\mu_o} \left( \frac{\partial^2 \chi_m}{\partial T^2} \right)_B \end{aligned} \quad (42-8)$$

که در جایگزینی اخیر باز هم فرض کرده‌ایم که آثار مغناطیس‌زدایی قابل چشم‌پوشی‌اند. اما از ۴۱-۸ داریم

$$\left( \frac{\partial^2 \chi_m}{\partial T^2} \right)_B = \frac{2a}{(T - T_c)^2} \quad (43-8)$$

با قراردادن ۴۳-۸ در ۴۲-۸ به‌دست می‌آوریم

$$\left( \frac{\partial C_B}{\partial B} \right)_B = \frac{2aTVB}{\mu_o (T - T_c)^2}$$

۱. برای کسب اطلاع در مورد نحوه به‌دست آوردن این فرمولها، بخشهای ۹-۱۱ و ۵-۱۲ و [۵۳] را ببینید.

و با انتگرال گیری

$$\begin{aligned}
 C_B(B, T) &= C_B(^{\circ}, T) + \int_0^B \frac{\gamma aTVB}{\mu_{\circ}(T - T_c)^2} dB \\
 &= C_B(^{\circ}, T) + \frac{aTVB^2}{\mu_{\circ}(T - T_c)^2} \quad (44-8)
 \end{aligned}$$

جمله دوم به تغییر نظم مغناطیسی که در اثر میدان خارجی به وجود می آید، مربوط می شود. جمله اول، همه اجزای دیگری را که در ظرفیت گرمایی سهم می گیرند، این اجزا از این قرارند: الف) سهم شبکه ای که یونهای مغناطیسی را دربردارد و سهم همه مواد دیگری که توسط نمک سرد شده اند. این سهمها در دماهای پایین عموماً خیلی کوچک اند و ما از آنها چشمپوشی خواهیم کرد.

ب) سهمی که در نتیجه تغییر خودبه خودی نظم مغناطیسی در غیاب میدان و در نزدیکی نقطه کوری پدید می آید.<sup>۱</sup> این سهم کم نیست، اما قله آن در نزدیکی نقطه کوری است و در دماهای بالاتر نسبتاً کم است. بنابراین به شرط آنکه دما به نقطه کوری چندان نزدیک نباشد، می توانیم از  $C_B(^{\circ}, T)$  چشمپوشی کنیم و  $C_B$  را به صورت زیر در نظر بگیریم

$$C_B(B, T) = \frac{aTVB^2}{\mu_{\circ}(T - T_c)^2} \quad (45-8)$$

با قراردادن روابط ۴۲-۸ و ۴۵-۸ در رابطه ۴۰-۸ که مقدار سردسازی مغناطیسی را به دست می دهد، خواهیم داشت

$$\left( \frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = \frac{T - T_c}{B}$$

و با انتگرال گیری داریم

$$\frac{T_1 - T_c}{T_2 - T_c} = \frac{B_1}{B_2} \quad (46-8)$$

در این تقریب، مغناطیس زدایی تا حد صفر شدن میدان، نمک را تا دمای کوری سرد می سازد. در عمل، دما تا این حد کاهش نمی یابد، زیرا تقریبهایی که در نظر گرفتیم در نزدیکی نقطه کوری چندان مناسب نیستند.

۱. بحث آنتروپی و نظم را در ۵-۲۶ بخوانید.

از بحث بالا نتیجه می‌گیریم که دمایی که در فرایند مغناطیس‌زدایی بی‌دررو به آن دست می‌یابیم، نتیجه یک نوع سازش است. از یک سو، برای اینکه برهم‌کنش بین اتمهای مغناطیسی کم و دمای کوری پایین باشد، نمک باید از لحاظ مغناطیسی، رقیق باشد. از سوی دیگر، اگر نمک زیاده از حد رقیق باشد، تغییرات آنتروپی مربوط به مغناطش در مقایسه با آنتروپی بقیه دستگاه، کوچک خواهد بود و دوباره سرمایی را که می‌توان به آن دست یافت، محدود خواهد کرد.

برای رسیدن به کمترین دماها، از روشهای آزمایشی بسیار پیچیده‌ای استفاده شده است [۶۴]. با سریم-منیزیم-نیترات می‌توان به چند هزارم درجه کلوین رسید. برای دماهای کمتر از این، باید از دستگاههای مغناطیسی ضعیفتری استفاده شود. و امگناطش بی‌دررو گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای که قبلاً توسط نمک پارامغناطیسی معمولی سرد شده است، باعث تولید دماهای اسپین چند ده نانوکلوین شده است. پایین‌ترین دماهای شبکه‌ای که تولید شد چند ده میکروکلوین است [۴۰].

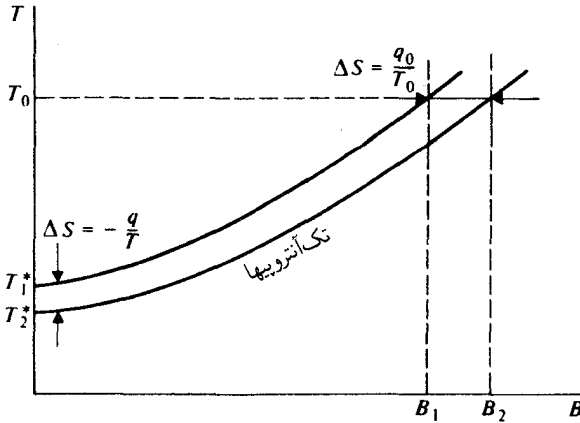
## ۸-۸-۲ اندازه‌گیری دماهای کمتر از ۱ K

حتی وقتی به کمترین دماهای ممکن برسیم که از طریق مغناطیس‌زدایی بی‌دررو به دست می‌آیند، هنوز مشکل اندازه‌گیری این دماها به قوت خود باقی است. تا دمای ۱ K، از دماسنجی گازی مستقیم می‌توان استفاده کرد و تنها مسئله‌ای که وجود دارد، مسئله مدرج کردن دماسنجهاست. در دماهای کمتر از ۱ K باید روشهای دیگری برای تعیین دمای مطلق به کار برد.

ساده‌ترین روش این است که از خود نمک پارامغناطیسی به عنوان دماسنج استفاده شود و پذیرفتاری آن به عنوان خاصیت دماسنجی فرض شود. با این روش، ابتدا یک مقیاس دمای تجربی تعریف می‌شود. اغلب بهتر است این کار را به صورتی انجام دهیم که در دماهای بالا، بیشتر از ۱ K، مقیاسهای تجربی و ترمودینامیکی، یکسان باشند. اگر از نمک برای سرد کردن تا زیر ۱ K استفاده شود، آنگاه نمک در گستره هلیوم، از قانون کوری دقیقاً تبعیت خواهد کرد. بدین ترتیب مطمئن می‌شویم که اگر دمای تجربی را از طریق قانون کوری:

$$\chi_m = a/T^* \quad (۴۷-۸)$$

تعریف کنیم، این دو مقیاس در دماهای بالاتر از ۱ K برهم منطبق خواهند بود: در رابطه بالا،  $T^*$  دمای مغناطیسی خوانده می‌شود و  $a$  ثابتی است که از طریق اندازه‌گیری در گستره هلیوم تعیین می‌شود. بنابراین،  $T^*$  و  $T$  در دماهای کمتر با یکدیگر اختلاف خواهند داشت و رابطه بین آنها را می‌توان با دستورالعمل زیر، که در شکل ۸-۸ نشان داده شده است، برقرار کرد. در این دستورالعمل از این واقعیت استفاده شده است. که تغییرات بی‌دررو برگشت‌پذیر و تک‌آنتروپی هستند. ۱. نمک را به طور تک‌دما در دمای  $T_0$ ، که در گستره هلیوم واقع است، در میدان  $B_1$  مغناطیسی می‌کنیم.



شکل ۸-۸ مدرج کردن دماسنج پذیرفتاری.

۲. نمک را به طور بی دررو تا میدان صفر مغناطیس زدایی می‌کنیم و دمای مغناطیسی  $T_1^* = a/\chi_1$  را اندازه می‌گیریم.

۳. نمک را در دمای  $T_0$  و در میدان  $B_2$ ، که اندکی از  $B_1$  بزرگتر است، به طور تکدما مغناطیسی می‌کنیم.

۴. نمک را به طور بی دررو تا میدان صفر مغناطیس زدایی می‌کنیم و دمای مغناطیسی جدید  $T_2^* = a/\chi_2$  را اندازه می‌گیریم.

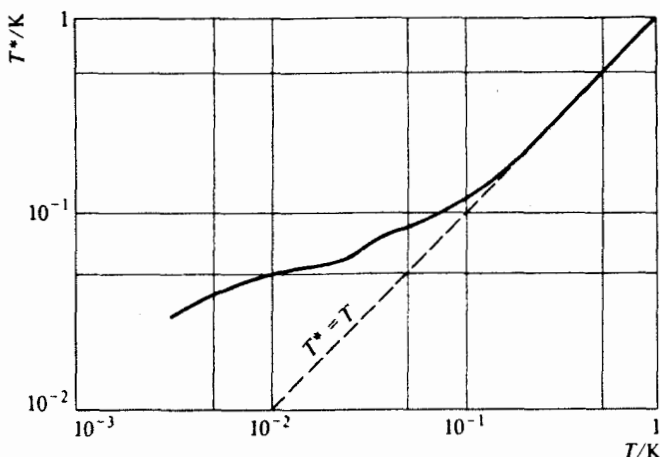
۵. نمک را (در  $B = 0$ ) با افزودن مقدار معینی گرما،  $q$ ، از  $T_1^*$  تا  $T_2^*$  گرم می‌کنیم.

۶. تفاوت آنتروپی دو حالت مغناطیسی، یعنی  $S(B_1, T_0) - S(B_2, T_0)$  را اندازه می‌گیریم. چون فرایندهای مغناطیس زدایی تک آنتروپی هستند، بنابراین تغییر آنتروپی در ۵ باید برابر با اختلاف آنتروپی‌ای باشد که در ۶ اندازه‌گیری می‌شود. با نزدیک کردن  $B_2$  و  $B_1$  به یکدیگر،  $T_1^*$  و  $T_2^*$  به یکدیگر نزدیک می‌شوند و می‌توان دمای ترمودینامیکی میانگین آنها،  $T$ ، را محاسبه کرد. در این صورت، طبق تعریف آنتروپی خواهیم داشت

$$q = T \{ S(B_1, T_0) - S(B_2, T_0) \} \quad (۴۸-۸)$$

که از روی آن  $T$  را می‌توان به دست آورد.

پذیرفتاری را معمولاً با اندازه‌گیری القای سیم‌پیچی که نمک را در برمی‌گیرد، به دست می‌آورند. گرمای لازم برای رساندن دما از  $T_1^*$  به  $T_2^*$  را می‌توان با گرم کردن نمک، توسط یک بخاری الکتریکی، اندازه‌گیری کرد، یا در صورتی که میدان اعمال شده متناوب باشد، می‌توان از پسماند طبیعی نمک برای جذب توان استفاده کرد. (قسمت موهومی پذیرفتاری متناظر با تلفات نمک است



شکل ۹-۸. رابطه بین دمای مغناطیسی و دمای کلین برای زاج کرومیتاسیم.

و آن را می‌توان همزمان با قسمت حقیقی، اندازه گرفت.) روش دوم، این حسن را دارد که گرما به‌طور یکنواخت به‌تمام نمک می‌رسد و در نتیجه احتمال به‌وجود آمدن اختلاف دما، بسیار کمتر است. اختلاف آنتروپی  $S(B_1, T_0) - S(B_2, T_0)$  را می‌توان مستقیماً با تعیین گرمای مغناطش، اندازه گرفت و یا آن را از رابطه ۴۷-۸ با استفاده از رابطه

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = VB \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B$$

محاسبه کرد. رابطه نوعی بین  $T$  و  $T^*$  در شکل ۹-۸ نشان داده شده است.

## ۹-۸ تابش گرمایی

### ۹-۸-۱ خواص اصلی تابش گرمایی

همه اجسام، به‌دلیل داشتن دما، امواج الکترومغناطیسی گسیل می‌کنند. خصوصیات تابش به‌میزان گرمای جسم و ماهیت سطح آن بستگی دارد. در دمای اتاق، قسمت اعظم انرژی تابیده، در ناحیه فروسرخ دور است؛ اما در دماهای بالاتر، ناحیه‌ای که بیشتر امواج از آن گسیل می‌شوند به‌طرف طول‌موجهای کوتاه‌تر منتقل می‌شود. در دمای  $6000\text{ K}$ ، که نظیر دمای نوری خورشید است، این ناحیه در بخش مرئی طیف واقع می‌شود.

تابش گرمایی همان خواص معمولی امواج الکترومغناطیسی را دارد: سرعت آن با سرعت نور یکسان است و بازتابیده و شکسته می‌شود و بسته به‌طول موجش، دستخوش پراش می‌گردد. این

تابش با خود انرژی حمل می‌کند و هنگام جذب شدن یا بازتابیده شدن، فشار وارد می‌آورد. این خواص، نتیجه مستقیم نظریه الکترومغناطیسی هستند [۷]، اما در اینجا ما از به‌کار بردن نظریه الکترومغناطیسی خودداری می‌کنیم. در عوض، تابش را به‌عنوان گازی از فوتونها در نظر می‌گیریم و از چند نتیجه مقدماتی نظریه جنبشی گازها استفاده می‌کنیم.<sup>۱</sup>

اگر تابش همسانگرد در داخل ظرفی با دیواره‌های کاملاً بازتابان محبوس شود، فوتونهای تشکیل‌دهنده تابش به‌طور کتره‌ای در همه جهات در داخل ظرف حرکت می‌کنند و هنگام برخورد با دیواره‌ها، به‌طور کشسان بازتابیده می‌شوند. این وضع، مشابه وضع یک گاز معمولی است که در ظرفی محبوس شده باشد. در این حالت، نظریه جنبشی گازها، تعداد مولکولهایی را که در واحد زمان به‌واحد سطح دیواره ظرف برخورد می‌کنند، به‌دست می‌دهد

$$\mathcal{N} = \frac{1}{4} n \bar{c}$$

که در آن  $n$  تعداد مولکولها در واحد حجم و  $\bar{c}$  سرعت میانگین آنهاست. در مورد گاز فوتون، همه فوتونها با سرعت یکسان یعنی با سرعت نور حرکت می‌کنند و در نتیجه تعداد فوتونهایی که در واحد زمان با واحد سطح دیواره برخورد می‌کنند برابر است با

$$\mathcal{N} = \frac{1}{4} n c$$

اگر انرژی متوسط یک فوتون  $\eta$  باشد، در این صورت انرژی که در واحد زمان بر واحد سطح دیواره ظرف فرود می‌آید، برابر است با

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4} n \eta c = \frac{1}{4} u c \quad (\text{تابش همسانگرد}) \quad (۴۹-۸)$$

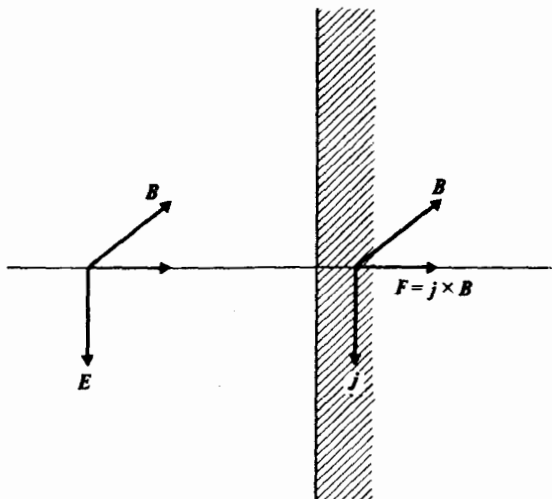
که در آن  $u$ ، چگالی انرژی تابش است. اگر سوراخ کوچکی به مساحت  $\delta A$  در دیواره ظرف ایجاد شود، انرژی که در هر ثانیه از آن می‌گریزد برابر است با<sup>۲</sup>

$$\delta \mathcal{P} = \frac{1}{4} u c \delta A \quad (\text{تابش همسانگرد}) \quad (۵۰-۸)$$

۱. نتایجی که ما به‌کار خواهیم برد، در [۱] به‌دست آمده‌اند.

۲. برای اینکه این نتیجه، یا نتیجه جنبشی معادل آن، صادق باشد باید خروج تابش یا خروج مولکولها به‌اندازه کافی محدود باشد، به‌طوری که شرایط داخل ظرف را همواره بتوان شبه‌ایستا فرض کرد؛ در این صورت، حتماً شار تابش، همسانگرد باقی خواهد ماند. در مورد گاز، کافی است که ابعاد خطی سوراخ، بسیار کوچکتر از مسیر آزاد میانگین مولکولها باشد. در مورد تابش، این شرط معادل است با اینکه زمان لازم برای خروج قسمت اعظم تابش از سوراخ، بسیار بیشتر از زمانی باشد که تابش لازم دارد تا دوباره در سراسر ظرف توزیع شود، و این شرط معادل است با برقرار





شکل ۸-۱۰ سازوکار ماکروسکوپیکی که تابش از طریق آن فشار وارد می‌کند. مؤلفه‌های الکتریکی و مغناطیسی میدان الکترومغناطیسی بر یکدیگر و بر امتداد انتشار عمودند. میدانهای الکتریکی جریانهای  $j$  را در ماده القا می‌کنند و این جریانها در اثر برهم‌کنش با میدان مغناطیسی، نیرویی در جهت انتشار به‌وجود می‌آورند.

فشار ناشی از تابش همسانگرد را می‌توان به‌طریق مشابه به‌دست آورد. فشاری که از سوی یک گاز وارد می‌آید، برابر است با

$$p = \frac{1}{3} \overline{\rho c^2} \rightarrow \frac{1}{3} \rho c^2$$

که در آن  $\rho$  چگالی جرمی گاز است و  $\overline{c^2}$  در مورد گاز فوتون به  $c^2$  تبدیل می‌شود. با استفاده از رابطه بین جرم و انرژی اینشتین [۲۳]، در مورد جرم و انرژی،  $u = \rho c^2$ ، خواهیم داشت

$$p = \frac{1}{3} u \quad (\text{تابش همسانگرد}) \quad (۵۱-۸)$$

سازوکار ماکروسکوپیکی که نیرو از طریق آن به‌سطح منتقل می‌شود، در شکل ۸-۱۰ نمایش داده شده است.

→  
بودن نابرابری زیر

$$(\text{حجم ظرف})^2 \ll (\text{مساحت سوراخ})^2$$

باید توجه داشت که در هر دوی این نتایج،  $u$  چگالی انرژی کل است و تابشی را که به سطح نزدیک می شود یا از آن دور می شود هر دو را دربر می گیرد. اگر تمام تابش یا قسمتی از آن جذب شود، رابطه ۵۱-۸ باز هم صادق خواهد بود به شرط آنکه هر نوع تابش بازتابیده شده نیز همسانگرد باشد. این نتیجه به آسانی از بررسی تکانه حاصل می شود، زیرا مقدار تکانه‌ای که هر فوتون جذب شده با دیواره، در جهت عمود بر آن، مبادله می کند، نصف تکانه‌ای است که هر فوتونی که بازتابیده می شود مبادله می کند؛ اما فوتون جذب شده پس از برخورد در مقدار  $u$  تأثیری ندارد. بنابراین  $u$  به نسبت میزان مبادله تکانه کاهش می یابد. در حالت کلی، همه مواردی را که تابش همسانگرد نیست، باید تک تک بررسی کرد. تنها حالت مهم، موردی است که در آن تابش به طور عمودی فرود می آید. در این حالت، نتایج مربوطه عبارت‌اند از

$$\mathcal{P} = u'c \quad (\text{فرود عمودی}) \quad (52-8)$$

که در آن  $u'$  فقط تابشی را که به سطح نزدیک می شود دربر می گیرد و

$$p = u \quad (\text{فرود عمودی}) \quad (53-8)$$

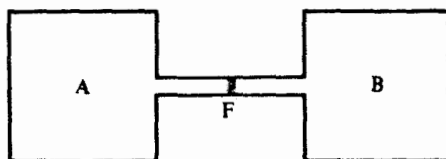
که در آن  $u$  چگالی انرژی کل است؛ به شرط آنکه هر نوع بازتابش نیز مانند بازتابش از آینه باشد. چون تابش گرمایی، انرژی را منتقل می کند، بنابراین همه اجسام دائماً به محیط خود انرژی می دهند و از آن انرژی دریافت می دارند. اگر انرژی‌ای که یک جسم گسیل می کند از انرژی که جذب می کند بیشتر باشد، انرژی کل آن کاهش می یابد؛ و اگر به تعادل برسد، تعادل آن دینامیکی خواهد بود. این نظریه مبادلات است که نخستین بار توسط پره و عرضه شد. وی دریافت که اشیایی که ابتدا با محیط خود در تعادل گرمایی هستند، وقتی جسم سردتری در نزدیکی‌شان قرار گیرد، سردتر می شوند.

پیش از آنکه به بحث تفصیلی درباره خواص تابش بپردازیم، بهتر است سه کمیت را که بعدها از آنها استفاده خواهیم کرد، تعریف کنیم. قبلاً  $u$  را به عنوان چگالی انرژی کل ناشی از تابش تعریف کردیم. لازم است که درباره نحوه توزیع این انرژی بر حسب طول موج بحث کنیم؛ بنابراین تعریف زیر را ارائه می دهیم:

چگالی انرژی طیفی<sup>۱</sup>  $u_\lambda$ ، طوری تعریف می شود که  $u_\lambda d\lambda$  برابر باشد با چگالی انرژی موجود در تابش در فاصله بین طول موجهای  $\lambda$  و  $\lambda + d\lambda$ . همچنین دو کمیت زیر را تعریف می کنیم:

ضریب جذب طیفی یک سطح،  $\alpha_\lambda$ ، قسمتی از تابش فرودی در طول موج  $\lambda$  است که جذب می شود و

۱. بهتر است به این قرارداد توجه شود که حروف یونانی برای نسبتهای بدون بعد و حروف لاتین برای کمیتهایی که دارای بعد هستند به کار رفته است. با مقایسه ضریب جذب، بعداً ضریب گسیل  $\epsilon_\lambda$  را تعریف می کنیم و آن نسبت توان گسیل یک سطح به توان گسیل یک گسیل کننده کامل است.



شکل ۸-۱۱ اثبات اینکه چگالی انرژی طیفی تابش تعادلی فقط تابعی از دما و طول موج است.

توان گسیل طیفی یک سطح،  $e_\lambda$ ، طوری تعریف می‌شود که  $e_\lambda d\lambda$  برابر باشد با انرژی گسیل شده از واحد سطح در واحد زمان در تابش بین طول‌موجهای  $\lambda$  و  $\lambda + d\lambda$ .

### ۸-۹-۲ تابش تعادلی

محفظه با دمای یکسان محفظه‌ای است که همه قسمت‌های دیواره‌های آن دارای یک دما باشند. بعد از مدت کوتاهی که از به‌راه انداختن چنین محفظه‌ای بگذرد، انتظار داریم که بین تابشی که در این محفظه موجود است با دیواره‌هایی که آن را احاطه کرده‌اند، حالت تعادل ایجاد شده باشد؛ یعنی اگر چگالی انرژی طیفی را در زمانهای بعد اندازه بگیریم، همواره نتیجه یکسانی به‌دست آوریم. حال دو محفظه با دمای یکسان A و B را در نظر می‌گیریم که در ابتدا دارای یک دما باشند. سپس این دو محفظه را توسط یک لوله باریک که در آن یک صافی F تعبیه شده است، به هم مرتبط می‌کنیم.<sup>۱</sup> صافی F فقط نوار باریکی از طول‌موجها را که مرکز آن در  $\lambda$  است از خود عبور می‌دهد (شکل ۸-۱۱). حال فرض کنید که در A چگالی انرژی طیفی در طول موج  $\lambda$  بزرگتر از مقدار آن در B باشد

$$u_\lambda^A > u_\lambda^B$$

در این صورت انرژی از A به B جریان خواهد یافت. این سبب می‌شود تا دمای B بالا رود و دمای A کاهش یابد. اما پیدایش اختلاف بین دمای دو جسم که با هم (به‌هر وسیله که باشد) در تماس گرمایی هستند، طبق قانون دوم ممنوع است، زیرا این امر مستلزم یک کاهش جهانی در آنتروپی است.<sup>۲</sup> بنابراین باید داشته باشیم

$$u_\lambda^A = u_\lambda^B \quad (8-54)$$

۱. باید فرض کنیم که لوله به‌قدر کافی باریک است، به‌طوری که جریان انرژی از یک حفره به حفره دیگر را محدود کند تا تغییراتی که در هر حفره رخ می‌دهد شبه‌ایستا باشد. در این صورت، در هر یک از حفره‌ها تابش با حفره در تمام مدت در تعادل خواهد بود.
۲. این کار مثل این است که B را به‌آهستگی گرم کنیم بی‌آنکه جهت جریان انرژی را معکوس کرده باشیم، و بدین ترتیب، وضعیتی ترتیب دهیم که در آن انرژی، خودبه‌خود از جسم سردتر به جسم گرم‌تر جریان یابد و این باز هم قانون دوم را نقض می‌کند.

این رابطه بدین معنی است که ماهیت تابش به ماهیت دیواره‌های محفظه‌های با دماهای یکسان، بستگی ندارد و به همین دلیل باید همسانگرد باشد و تنها می‌تواند به دما بستگی داشته باشد. بدین ترتیب ثابت کردیم که برای تابشی که با دیواره‌های محفظه با دمای یکسان، در تعادل باشد

$$u_{\lambda} = f(\lambda, T) \quad (55-8)$$

این تابش، به دلیل خصلت عامی که دارد، بسیار مهم است و به نامهای گوناگونی چون تابش تعادلی، تابش کامل و به دلیل اینکه بعداً روشن خواهد شد، تابش جسم سیاه نامیده می‌شود. اهمیت آن از این لحاظ است که می‌توانیم این تابش را، که در شرایط تعادلی رخ می‌دهد، به تابش اجسامی که با محیط خود در حال تعادل نیستند، مربوط کنیم.

لازم به تذکر است که اگر در داخل محفظه‌ای با دمای یکسان، اجسامی موجود باشند که بتوانند به تعادل گرمایی برسند، با همین استدلال می‌توان نشان داد که تابش درون محفظه در همه جا باز هم همسانگرد خواهد بود و تنها به دما بستگی خواهد داشت. یکی از نتایج بدیهی این امر این است که در چنین شرایطی نمی‌توان وجود هیچ جسمی را در داخل محفظه از راه اندازه‌گیری تابش تشخیص داد، بلکه در همه جهات شاهد یک روشنایی یکنواخت خواهیم بود. به عکس، نوشته چاپی روی این صفحه تنها بدین دلیل مرئی است که تابشی که بدان می‌رسد به هیچ وجه با آن در تعادل گرمایی نیست. باید منبع تابشی با دمای بالا وجود داشته باشد که نوشته چاپی را روشن کند و آن را، به دلیل خواص بازتابش متفاوتش، از بقیه صفحه متمایز سازد.

### ۳-۹-۸ قانون کیرشهوف

چون تابش تعادلی، مستقل از ماهیت دیواره‌های محفظه با دمای یکسان است، بنابراین باید دیواره‌ها خواص معینی داشته باشند تا ماهیت تابشی که با آنها برخورد می‌کند محفوظ بماند. به ویژه اگر سطح دیواره‌ای طول موج خاصی را به شدت جذب کند، باید آن را نیز به شدت گسیل کند. این گفته به صورت دقیقتر در قانون کیرشهوف بیان شده است.

جسم دلخواهی را در داخل محفظه با دمای یکسان و در تعادل با آن در نظر بگیرید، تابش درون محفظه، همسانگرد است و در نتیجه انرژی ناشی از تابش که در هر ثانیه به واحد سطح می‌رسد، و طول موج آن بین  $\lambda$  و  $\lambda + d\lambda$  است، برابر است با

$$\frac{1}{4} c u_{\lambda} d\lambda$$

از این مقدار، کسر  $\alpha_{\lambda}$  توسط سطح جذب می‌شود و بقیه را باز می‌تاباند. اما کیفیت تابش، تنها در صورتی محفوظ می‌ماند که سطح به اندازه تابشی که جذب می‌کند، گسیل کند. بنابراین باید

$$e_{\lambda} d\lambda = \alpha_{\lambda} \frac{1}{4} c u_{\lambda} d\lambda$$

اما طبق رابطه ۸-۵۵،  $u_{\lambda}$  فقط تابع  $\lambda$  و  $T$  است؛ بنابراین

$$\frac{e_{\lambda}}{\alpha_{\lambda}} = \frac{1}{4} c u_{\lambda} = g(\lambda, T) \quad (۸-۵۶)$$

که در آن  $g$  تابعی است جهانی که فقط به طول موج و دما بستگی دارد. این نتیجه، به قانون کیرشهوف موسوم است:

نسبت توان گسیل طیفی به ضریب جذب طیفی، برای همه اجسام، تابعی است جهانی از دما و طول موج.

حال جسم سیاه را به عنوان جسمی که همه تابشی را که به آن می رسد جذب می کند، تعریف می کنیم. بنابراین برای جسم سیاه  $\alpha_{\lambda} = ۱$ . (اگر ضریب جذب، برای همه طول موجها یکسان باشد اما مقدار آن کمتر از یک باشد، جسم را خاکستری و اگر این ضریب با طول موج تغییر کند، جسم را رنگین می نامیم.) برای جسم سیاه، رابطه ۸-۵۶ به صورت زیر درمی آید

$$e_{\lambda} = \frac{1}{4} c u_{\lambda} \quad (۸-۵۷)$$

چون  $c$  ثابت است، می بینیم تابشی که از سوی جسم سیاه گسیل می شود، از لحاظ وابستگی به طول موج و دما عیناً با تابش تعادلی یکسان است. بدین دلیل است که تابش تعادلی را تابش جسم سیاه نیز می نامند.

جسم سیاه، چون جذب کننده کامل است، طبق قانون کیرشهوف، بهترین گسیل کننده ممکن نیز محسوب می شود. بدین دلیل می توانیم ضریب گسیل طیفی،  $\epsilon_{\lambda}$ ، یک سطح را به صورت نسبت توان گسیل آن به توان گسیل جسم سیاه تعریف کنیم. از قانون کیرشهوف نتیجه می گیریم که  $\epsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda}$ . برای تشریح قانون کیرشهوف، مثالهای متعددی وجود دارد. به کمک این قانون می توانیم توضیح دهیم که چرا امکان یخندان در شبهای صاف بیش از شبهای ابری است. فضای بین ستارگان، رفتاری شبیه جسم سیاه دارد و دمای آن بیش از چند درجه کلوین نیست. در شبهای صاف، سطح زمین به فضا تابش می کند ولی انرژی چندانی از فضا به آن نمی رسد؛ بنابراین انرژی سطح زمین در اثر تابش، بسیار کاهش می یابد و دمای آن کم می شود (به خصوص اگر بادی نوزد تابعت گرددن از سوی هوای نزدیک سطح زمین شود). اما آب، در ناحیه فروسرخ جذب کننده خوبی

است و بنابراین در شبهای ابری، ابرها نه تنها تابشی را که از سطح زمین گسیل می‌شود جذب می‌کنند، بلکه به شدت به طرف سطح زمین تابش می‌کنند؛ بنابراین تلفات انرژی کل ناشی از تابش، کاهش می‌یابد و کاهش دمای سطح زمین بسیار کمتر از شبهای صاف می‌شود.

یک مثال دیگر که کمی متفاوت است، آنتهای رادیویی است. این آنتها اغلب طوری ساخته می‌شوند که در جهات خاصی به شدت تابش کنند. از قانون کیرشهوف نتیجه می‌گیریم که این آنتها باید تابشهایی را که از همان جهتها بدانها می‌رسد، به شدت جذب کنند. بنابراین نمودارهای قطبی<sup>۱</sup> برای دریافت تراگسیل باید یکسان باشند.

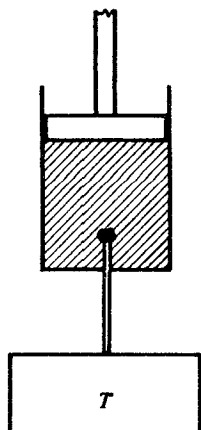
قانون کیرشهوف، اغلب به این صورت ساده بیان می‌شود که "هر جذب‌کننده خوب، گسیل‌کننده خوبی نیز هست"، اما هرگز نباید فراموش کرد که ضریب جذب و ضریب گسیل تنها در دماها و طول موجهای یکسان باهم برابرند، و تغییرات این دو، برحسب طول موج گاهی بسیار اهمیت دارد؛ مثلاً، شیشه برای نور مرئی شفاف است اما برای نور فروسرخ دور، جذب‌کننده قوی است. یکی از دلایل اینکه دمای درون گلخانه‌ها گاهی از دمای بیرون به نحو قابل ملاحظه‌ای بیشتر است، همین است. تابشهای خورشیدی که دارای طول موج کوتاه و دمای زیاد هستند از شیشه عبور می‌کنند و توسط محتویات گلخانه جذب می‌شوند و آنها را گرم می‌کنند. چون این محتویات، بسیار سردتر از خورشیدند قسمت اعظم تابش آنها در ناحیه فروسرخ دور است که شیشه در برابر این تابشها کدر محسوب می‌شود. بنابراین شیشه برای تابشهایی که از درون گسیل می‌شوند، حکم یک حایل تابشی مؤثر دارد و در نتیجه، تلفات گرمایی را کاهش می‌دهد. اثر "یکجانبه" گلخانه‌ها به تغییر طول موج، که در نتیجه جذب و گسیل مجدد انرژی ورودی رخ می‌دهد، بستگی دارد.

## ۸-۹-۴ قوانین استفان-بولتزمن

تا اینجا خواص مواد را در برهم‌کنش آنها با تابش، بررسی کردیم. حال به کاربرد ترمودینامیک در مورد خود تابش می‌پردازیم. چون تابش فشار وارد می‌کند، بنابراین می‌توانیم آن را در داخل استوانه‌ای که دیواره‌هایش کاملاً بازتابان باشند، محبوس کنیم و از طریق تراکم، درست به همان شیوه که در مورد سیالهای عادی ترمودینامیکی عمل می‌کردیم، روی آن کار انجام دهیم.

برای به دست آوردن قوانین استفان-بولتزمن، یک تراکم تکدما انجام می‌دهیم. برای این کار، یک تکه جسم سیاه بسیار کوچک وارد استوانه می‌کنیم و آن را از طریق ایجاد تماس گرمایی با یک مخزن خارجی در دمای ثابت  $T$  نگاه می‌داریم (شکل ۸-۱۲). اگر تراکم به قدر کافی آهسته انجام گیرد، می‌توان فرض کرد که بین تابش و تکه جسم سیاه در تمام مدت تعادل گرمایی وجود دارد. بنابراین، این جسم همواره سیاه و مشخصه دمای  $T$  خواهد بود.

۱. نمودار قطبی (polar diagram) عبارت است از نمودار توان تابیده شده یا دریافت شده برحسب زاویه.



شکل ۸-۱۲ تراکم تکدمای تابش سیاه.

چگالی انرژی کل تابش برابر است با

$$u = \int_0^{\infty} u_{\lambda} d\lambda$$

و فشاری برابر با  $p = \frac{1}{3}u$  وارد می‌آورد. انرژی داخلی کل دستگاه عبارت است از

$$U = uV \quad (8-58)$$

همچنین می‌دانیم که کیفیت تابش فقط تابعی از دماست، به‌طوری که

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (8-59)$$

از قانون اول، به‌صورت زیر استفاده می‌کنیم

$$dU = T dS - p dV \quad (8-60)$$

با دیفرانسیل‌گیری، داریم

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

با جانشین کردن از رابطه ۸-۵۸ و با استفاده از یکی از روابط ماکسول به دست می آوریم

$$u + V \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

که در آن جمله دوم سمت چپ طبق رابطه ۸-۵۹ برابر صفر است. با قراردادن مقدار  $p$ ، خواهیم داشت

$$u = T \frac{1}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V - \frac{u}{3}$$

یا

$$4u = T \frac{du}{dT}$$

که چون  $u$  فقط تابعی است از دما، مشتق جزئی را با مشتق معمولی جانشین کرده ایم. با انتگرال گیری خواهیم داشت

$$u = AT^{\frac{4}{3}} \quad (8-61)$$

که در آن  $A$  مقداری ثابت (فرض می کنیم که در  $T = 0$  داریم  $u = 0$ ). اما قبلاً ثابت کردیم که توان گسیل طیفی جسم سیاه طبق رابطه زیر به چگالی انرژی طیفی تابشی تعادلی، مربوط است

$$e_{\lambda} = \frac{1}{4} c u_{\lambda} \quad [8-57]$$

با انتگرال گیری روی تمام طول موجها، انرژی کلی را که از واحد سطح جسم سیاه در واحد زمان گسیل می شود، به دست می آوریم

$$e_b = \frac{1}{4} c u = \sigma T^{\frac{4}{3}} \quad (8-62)$$

معادلات ۸-۶۱ و ۸-۶۲ به قوانین استفان-بولتزمن یا قوانین استفان معروف اند.  $\sigma$  ثابت استفان-بولتزمن نام دارد و مقدار آن برابر است با

$$5679 \text{ nWm}^{-2} \text{K}^{-\frac{4}{3}}$$



## ۵-۹-۸ قوانین وین

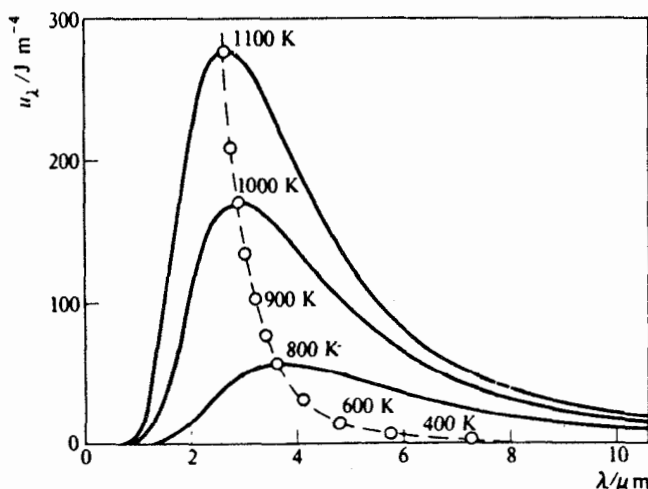
در بخش قبل، عبارتی برای چگالی انرژی کل تابش جسم سیاه به دست آوردیم و اکنون به نحوه توزیع این انرژی بر حسب طول موج می پردازیم. شکل ۸-۱۳ رفتار  $u_\lambda$  را که به طور تجربی به دست آمده است نشان می دهد. این رفتار دو ویژگی دارد: با بالا رفتن دما، (الف) چگالی انرژی در هر طول موج ثابت همواره افزایش می یابد و (ب) ناحیه ای که دارای بیشترین چگالی انرژی است به طرف طول موجهای کوتاهتر منتقل می شود. قانون استفان-بولتزمن می گوید که سطح زیر هر منحنی باید متناسب با  $T^4$  باشد.

برای به دست آوردن قوانین وین، تابش را به طور بی دررو متراکم می کنیم. هنگام تراکم تكدمایی، که برای به دست آوردن قوانین استفان انجام دادیم، وجود تکه جسم سیاه، سیاه بودن تابش را همواره تضمین می کرد. اکنون باید نشان دهیم که اگر تابش را در غیاب جسم سیاه نیز متراکم کنیم، همچنان سیاه می ماند. این مطلب را با در نظر گرفتن سلسله فرایندهای زیر اثبات می کنیم:

تابش سیاهی را که مشخصه دمای  $T_1$  است، در استوانه ای با دیواره های کاملاً بازتابان قرار می دهیم. فرض می کنیم که انرژی داخلی، آنتروپی، و حجم اولیه تابش به ترتیب،  $U_1$ ،  $S_1$ ، و  $V_1$  باشند.

(الف) با انجام دادن کار  $W_a$  تابش را به طور بی دررو و برگشت پذیر از  $V_1$  تا  $V_2$  متراکم می کنیم. تغییرات آنتروپی و انرژی داخلی برابر است با  $\Delta S_a = 0$  و  $\Delta U_a = W_a$ .

(ب) یک تکه جسم سیاه وارد استوانه می کنیم. اگر تابش بعد از تراکم، دیگر سیاه نباشد، تابش



شکل ۸-۱۳ چگالی انرژی طیفی تابش تعادلی به عنوان تابعی از طول موج برای دماهای مختلف. منحنی خط چین مکان هندسی ماکزیمومها را نشان می دهد.

به طور برگشت ناپذیر تغییر می کند و به سیاهی بازمی گردد و آنتروپی آن به اندازه  $\Delta S_b > 0$  افزایش می یابد. چون گرما وارد دستگاه نمی شود و روی آن کار انجام نمی گیرد،  $\Delta U_b = 0$ .

(ج) با نگاه داشتن تکه جسم سیاه در استوانه، تابش را با انجام دادن کار  $W_c$  دوباره به طور بی دررو و برگشت پذیر تا حجم  $V_1$  منبسط می کنیم. در این فرایند داریم  $\Delta S_c = 0$  و  $\Delta U_c = W_c$ . انرژی داخلی و آنتروپی را در این حالت  $U_2$  و  $S_2$  می نامیم.

اما فشار در تمام مدت، تنها به چگالی انرژی کل بستگی دارد و بنابراین رابطه تابعی فشار و حجم در طی انبساط، همان رابطه تابعی فشار و حجم در طی تراکم است. بنابراین داریم  $W_c = -W_a$  و چون گرما وارد دستگاه نمی شود،  $U_2 = U_1$  و  $u_2 = u_1$ . اما تابش در ابتدا و انتهای فرایندهای (الف) تا (ج) سیاه است و طبق قانون استفان، چگالی انرژی تابش سیاه، فقط یک درجه آزادی دارد (یعنی دما). بنابراین با توجه به اینکه در حالات اولیه و نهایی:

(الف) حجم یکی است،

(ب) تابش سیاه است، و

(ج) چگالی انرژی یکسان است،

نتیجه می گیریم که حالات اولیه و نهایی یکسان اند. بنابراین داریم  $S_2 = S_1$  و  $\Delta S_b = 0$ . از این رو هیچ نوع تغییر برگشت ناپذیر در (ب) وجود نداشته است و تابش پس از تراکم، سیاه بوده است.

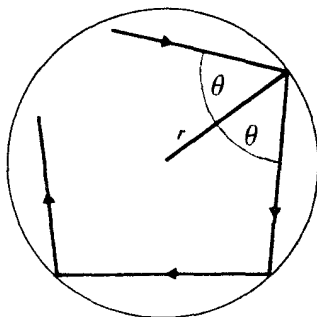
با اثبات این قضیه، می دانیم که تابش در تغییرات بی دررو همواره سیاه است و بنابراین می توانیم تکه جسم سیاه را در نظر نگیریم. اهمیت این نکته در این است که وقتی هیچ جسمی که بتواند تابش را جذب یا گسیل کند در داخل ظرف وجود نداشته باشد، هیچ وسیله ای برای توزیع مجدد انرژی بین پرتوها یا اجزای طیف وجود نخواهد داشت و بنابراین می توانیم رفتار یک یک آنها را جداگانه بررسی کنیم.<sup>۱</sup>

ابتدا نحوه تغییر طول موج جزء خاصی از طیف را در نتیجه تراکم تابش، بررسی می کنیم. تغییر طول موج در سطوح متحرک ظرف و به دلیل اثر دوپلر رخ می دهد. بهترین راه محاسبه این تغییر، محبوس کردن تابش در داخل کره ای است با شعاع متغیر که کاملاً بازتابان باشد. در هر بازتابش از سطح متحرک، طول موج هر پرتو به اندازه

$$d\lambda = 2 \frac{\lambda}{c} \frac{dr}{dt} \cos \theta$$

تغییر می کند که در آن  $dr/dt$  نرخ افزایش شعاع و  $\theta$  زاویه بین پرتو و شعاع کره در نقطه بازتابش است (شکل ۸-۱۴). هر پرتو در هر ثانیه،  $c/(\lambda \cos \theta)$  بار به این صورت بازتابیده می شود و

۱. این، برحسب فیزیک کوانتومی، به این معنی است که اکنون هیچ جفت شدگی بین مدهای مختلف ظرف وجود ندارد به طوری که می توان چگونگی اختلاف هر مد را برحسب تغییر حجم، مستقل از مدهای دیگر، بررسی کرد.



شکل ۸-۱۴ تراکم بی دررو تابش در داخل یک کره کاملاً بازتابنده.

بنابراین

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\lambda}{r} \frac{dr}{dt}$$

و با انتگرال گیری

$$\frac{\lambda}{r} = \text{const.} \quad (۸-۶۳)$$

یعنی اندازه طول موج، متناسب با شعاع می شود.<sup>۱</sup>

باز هم شعاع را به عنوان متغیر مستقل در نظر می گیریم و به بررسی نحوه تغییرات دمای مشخصه تابش (به طور کلی) می پردازیم. چون تراکم، بی دررو برگشت پذیر است قانون اول به صورت زیر درمی آید

$$dU = -p dV$$

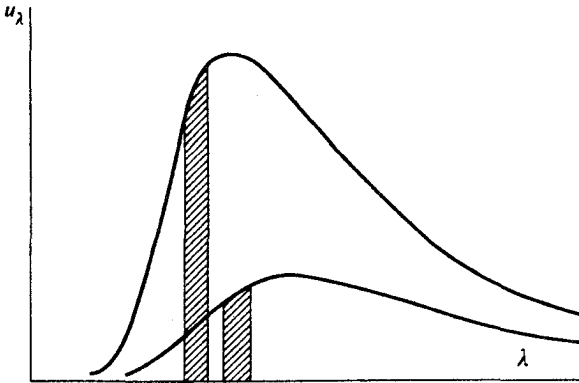
یا

$$d(uV) = -\frac{1}{3}u dV$$

و یا

$$۴ \frac{dV}{V} = -۳ \frac{du}{u}$$

۱. به زبان مکانیک کوانتومی، هر ریزه حالت متحمل یک تغییر بی دررو می شود. هیچ گذاری صورت نمی گیرد، طول موج هر فوتون طوری تنظیم می شود که همواره با شرایط مرزی بخواند.



شکل ۸-۱۵ تأثیر تراکم بی دررو بر نواری از اجزای طیف.

و با انتگرال گیری

$$V^{\dagger} u^{\dagger} = \text{const.}$$

یا

$$r^{\dagger} u = \text{const.} \quad (۸-۶۴)$$

اما طبق قانون استفان، داریم

$$u = AT^{\dagger} \quad (۸-۶۵)$$

با ترکیب کردن روابط ۸-۶۳، ۸-۶۴، و ۸-۶۵ خواهیم داشت

$$\lambda T = \text{const.} \quad (۸-۶۶)$$

داشتن تصویر روشنی از معنای  $\lambda$  و  $T$  در معادله ۸-۶۶ حائز کمال اهمیت است. تابش در طول تراکم، سیاه می ماند، اما دمای مشخصه آن تغییر می کند و در همین زمان طول موج هر پرتو خاص،  $\lambda$ ، طوری تغییر می کند که حاصلضرب  $\lambda T$  ثابت می ماند. بنابراین  $\lambda$ ، به یک جزء طیفی خاص از تابش مربوط می شود و حال آنکه  $T$  برای کل تابش معنی دارد.

حال به بررسی تأثیر تراکم بر اجزای طیف که بین  $\lambda$  و  $\lambda + d\lambda$  واقع اند، می پردازیم: چگالی طیفی، طول موج، و پهنای این نوار در اثر تراکم تغییر می کنند (شکل ۸-۱۵). باز هم قانون اول را

به کار می‌بریم، اما فقط در مورد این اجزای طیف

$$\begin{aligned}d(U_{\lambda} d\lambda) &= -p dV \\d(u_{\lambda} d\lambda V) &= -\frac{1}{3} u_{\lambda} d\lambda dV \\d(u_{\lambda} d\lambda) V + u_{\lambda} d\lambda dV &= -\frac{1}{3} u_{\lambda} d\lambda dV \\ \frac{d(u_{\lambda} d\lambda)}{u_{\lambda} d\lambda} &= -\frac{4}{3} \frac{dV}{V} = -4 \frac{dr}{r}\end{aligned}$$

و در نتیجه

$$u_{\lambda} d\lambda r^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$$

اما از رابطه ۶۳-۸ می‌دانیم که  $\lambda \propto r$  و در نتیجه  $d\lambda \propto r$ . بنابراین داریم

$$u_{\lambda} r^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$$

با استفاده از روابط ۶۴-۸ و ۶۵-۸ این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$u_{\lambda} T^{-\frac{5}{3}} = \text{const.} \quad (۶۷-۸)$$

بدین ترتیب ثابت کردیم که آن گروه از اجزای موج که از بقیه اجزاء جدا شده‌اند، از معادلات زیر تبعیت می‌کنند

$$\left. \begin{aligned}\lambda T &= \text{const.} \\ u_{\lambda} T^{-\frac{5}{3}} &= \text{const.}\end{aligned} \right\} \quad [۶۶-۸] \text{ و } [۶۷-۸]$$

بنابراین کل توزیع باید تابع معادله زیر باشد

$$u_{\lambda} = T^{\frac{5}{3}} f(\lambda T) \quad (۶۸-۸)$$

که در آن  $f(\lambda T)$  تابعی است نامعین از حاصلضرب  $T$  و  $\lambda$ .

با توجه به این معادله، درمی‌یابیم که برای هر دمای معین،  $u_{\lambda}$  هنگامی ماکزیموم می‌شود که  $f$ ، یک ماکزیموم متناظر با یک مقدار ثابت حاصلضرب  $\lambda T$  باشد. این مقدار ثابت را می‌توان از راه

آزمایش یا از نظریه کوانتومی که  $u_\lambda(\lambda, T)$  را برحسب ثابتهای اصلی صریحاً به دست می دهد، به دست آورد.<sup>۱</sup> این مقدار برابر است با

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \text{ mm K} \quad (۶۹-۸)$$

این قانون جابجایی وین است. با قرار دادن دمای نور خورشید که در حدود  $6000 \text{ K}$  است مقدار ماکزیموم تابش خورشید در طول موج  $500 \text{ nm}$  که در ناحیه مرئی است، به دست می آید. برای موادی که در دمای اتاق باشند، شدیدترین قسمت تابش در طول موجی در حدود  $10 \mu\text{m}$  است که در ناحیه فروسرخ دور قرار دارد. معادله ۸-۶۸ را می توان به صورتی دیگر نیز نوشت

$$u_\lambda = \lambda^{-5} (\lambda T)^5 f(\lambda T)$$

یا

$$u_\lambda = \lambda^{-5} g(\lambda T) \quad (۷۰-۸)$$

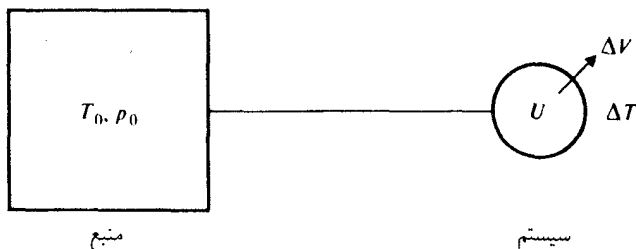
که در آن  $g(\lambda T)$  تابع نامعین دیگری از حاصلضرب  $T$  و  $\lambda$  است. این قانون توزیع وین است و صورت تابعی چگالی انرژی طیف تابش جسم سیاه را به دست می دهد. با کمک ترمودینامیک از این پیشتر نمی توان رفت. عبارت صریح  $u_\lambda$  (قانون پلانک) که از نظریه کوانتومی به دست می آید، به صورت زیر است [۵۴ و ۳۵]

$$u_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$$

که در آن  $c_1$  و  $c_2$  مقادیر ثابتی هستند. این تابع به همان صورتی است که قانون وین اقتضا می کند. تمام نتایجی که به دست آوردیم، با آزمایش توافق کامل دارند. موفقیت بزرگ ترمودینامیک از بررسی تابش گرمایی، وسعت دامنه کاربرد قوانین این علم را نشان می دهد و از لحاظ تاریخی، یکی از نخستین پیروزیهای آن به شمار می آید.

---

۱. لازم به یادآوری است که اگر چگالی انرژی طیف را برحسب فرکانس، به طوری که داشته باشیم  $u_\nu d\nu = u_\lambda d\lambda$  و بخواهیم طول موج  $\lambda_{\max}$  را که در آن  $u_\nu$  ماکزیموم است پیدا کنیم، باز هم حاصلضرب  $\lambda_{\max} T$  ثابت خواهد بود ولی مقدار آن با مقدار قبلی اندکی تفاوت خواهد داشت. دانشجوی باید علت این تفاوت را شخصاً پیدا کند.



شکل ۸-۱۶ افت و خیزهای سیستم در تماس با منبع بزرگ در دمای  $T_0$  و فشار  $P_0$ .

## ۸-۱۰ افت و خیزها

ترمودینامیک کلاسیک عمدتاً رفتار ماده را برحسب متغیرهای ماکروسکوپیکی توصیف می‌کند. ولی علی‌الاصول توضیح خواص کپه‌ای ماده نیز برحسب نظریهٔ اتمی است. بنابراین خواص ماکروسکوپیکی باید فرایندهایی میکروسکوپیکی را منعکس کنند که از ترکیب آنها حاصل می‌شود. می‌دانیم که در تمام سیستمهای با دمای غیر صفر حرکتهای گرمایی در مقیاس اتمی، وجود دارد. در نتیجه افت و خیزهای مربوط به آنها در خواص ماکروسکوپیکی وابسته نیز باید وجود داشته باشند. بنابراین تعادل ترمودینامیکی حالتی استاتیک (ایستا) نیست. اگر قیدها بگذارند، متغیرها حول مقادیر (تعادلی) میانگینشان افت و خیز می‌کنند. افت و خیزها سرشت تعادل ترمودینامیکی به شمار می‌آیند. افت و خیزها در سیستمهای بزرگ چون با افزایش تعداد سهمهای (میکروسکوپیکی) مستقل، نهایتاً خنثی می‌شوند، ولی در سیستمهای کوچک یا در وضعیتهایی با حساسیت بالا به‌طور نسبی زیاد می‌شوند. افت و خیزهای تعادل ترمودینامیکی حد نهایی حساسیت هر سیستم آشکارساز را تعیین می‌کند.

اکنون رفتار ترمودینامیکی افت و خیزها را با در نظر گرفتن سیستمی در تعادل با یک منبع بزرگ در دمای  $T_0$  و فشار  $p_0$ ، روشن می‌کنیم (شکل ۸-۱۶). پس حجم  $V$  و انرژی داخلی  $U$  می‌تواند تغییر کند. افت و خیزها را برحسب  $\Delta T$  و  $\Delta V$  و انحرافهای لحظه‌ای حجم و "دما" را برحسب مقادیر (تعادل) میانگین آنها اندازه می‌گیریم. در بخش ۵-۶ رابطهٔ بولتزمن را به‌دست آوردیم که آنتروپی و احتمال آماری را به هم ربط می‌دهد. این رابطه در سیستمهای منزوی به کار می‌رود. اکنون سیستم و منبع را به‌صورت یک سیستم مرکب منزوی از بقیهٔ جهان در نظر می‌گیریم و با استفاده از رابطهٔ بولتزمن توزیع احتمالاتی افت و خیزها را از طریق تغییرات آنتروپی وابسته به‌دست می‌آوریم. با نشان دادن احتمال به‌صورت  $P$ ، به‌دست می‌آوریم

$$P = P_0 \exp(\Delta S_{\text{کل}}/k) \quad (۸-۷۱)$$

که در آن  $\Delta S_{\text{کل}}$  تغییر آنتروپی کل مربوط به انحرافهای معلوم  $\Delta V$  و  $\Delta T$  از مقادیر میانگین  $V_0$

و  $T_0$  و  $P_0$  ثابت تناسب است. اکنون داریم

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_0 + \Delta S \quad (72-8)$$

که در آن جمله‌های سمت راست به ترتیب به منبع و سیستم مربوط اند. برای یک تغییر (برگشت پذیر) بینهایت کوچک داریم

$$dU = -T_0 dS_0 - p_0 dV$$

چون منبع بزرگ است،  $T_0$  و  $p_0$  اساساً در هر تغییر معین سیستم ثابت اند، به طوری که این معادله دیفرانسیلی با انتگرال گیری به معادله زیر تبدیل می شود

$$-\Delta S_0 = \frac{\Delta U}{T_0} + \frac{p_0}{T_0} \Delta V$$

از معادله‌ای مشابه این معادله که بر حسب  $T$  و  $S$  باشد، نمی توان به این طریق انتگرال گرفت، زیرا ما به تغییرات به حد کافی بزرگ نظر داریم به طوری که پارامترهای سیستم از مقادیر (میانگین) تعادلی شان به مقدار چشمگیری انحراف می یابند. از ترکیب ۷۱-۸ و ۷۲-۸ به دست می آوریم

$$P = P_0 \exp - \left( \frac{\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S}{kT_0} \right)$$

یا

$$P = P_0 \exp - (\Delta G_0 / kT) \quad (73-8)$$

که در آن  $G_0$  تابع گیبس سیستم است که در دمای  $T_0$  و  $P_0$  تعیین شده است. یادآوری می کنیم که پتانسیل ترمودینامیکی ای که در عامل بولتزمن رابطه ۷۳-۸ ظاهر می شود پتانسیلی است که متغیرهای حقیقی آن توسط منبع تعیین می شوند. اگر قیده‌های خارجی مختلفی به سیستم اعمال شود پتانسیل‌های دیگری در رابطه  $P$  ظاهر می شوند، درست همانگونه که در بحث شرایط عمومی تعادل تابعهای پتانسیل مختلفی ظاهر شدند (بخش ۷-۴). ظاهر شدن پتانسیل مناسب در عامل بولتزمن تأکیدی است بر اهمیت تابعهای پتانسیل به عنوان انرژیهای پتانسیل.

در بحث شرایط عمومی تعادل تنها به پیشینه کردن آنتروپی جهانی نیاز داشتیم، زیرا فقط پیکربندی تعادل مورد نیاز بود. اکنون می خواهیم بدانیم که آنتروپی کل در نزدیکی مقدار پیشینه اش



چگونه تغییر می‌کند، زیرا افت و خیزهای پارامترها نسبت به مقادیر (تبادل) میانگین شان مورد نظرمان است. بنابراین  $\Delta G_0$  را بر حسب دو پارامتر مستقل اختیاری  $T$  و  $V$  تا مرتبه دوم بسط می‌دهیم:

$$\begin{aligned}\Delta G_0 = & \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - T_0 \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \Delta T \\ & + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p_0 - T_0 \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] \Delta V \\ & + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T^2} \right)_V - T_0 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V \right] \Delta T^2 \\ & + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T - T_0 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T \right] \Delta V^2 \\ & + \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - T_0 \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \right] \Delta T \Delta V\end{aligned}$$

تمام دیفرانسیلها در  $T_0$  و  $p_0$  تعیین می‌شوند. در تعادل داریم

$$dU = T_0 dS - p_0 dV$$

بنابراین هم جمله‌های مرتبه اول و هم مرتبه دوم همواره صفرند یعنی همان شرطی که باید برای بیشینه بودن آنتروپی برقرار باشد. اکنون جمله‌های مرتبه دوم را بررسی می‌کنیم:

جمله‌های  $\Delta T^2$

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial T^2} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right) = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

در نتیجه جمله  $\Delta T^2$  می‌شود

$$\frac{1}{2} \frac{C_V}{T_0} \Delta T^2$$

جمله‌های  $\Delta V^2$ :

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right) = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

در نتیجه جمله  $\Delta V^2$  می شود

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

که  $\kappa$  ضریب تراکم پذیری همسانگرد است.  
جمله های  $\Delta T$   $\Delta V$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

جمله اول و آخر رابطه طبق یکی از روابط ماکسول حذف می شوند. بنابراین جمله شامل ضرب بسط  $\Delta G_0$  همواره صفر است. در نتیجه افت و خیزهای  $T$  و  $V$  همبسته نیستند. نتیجه زیر، که می توان آن را با بررسی موارد دیگر ثابت کرد، یک نتیجه کلی است با این بیان که

افت و خیزهای متغیرهای مستقل همبسته نیستند

با نشان دادن جمله های غیر صفر در رابطه  $P$ ، به دست می آوریم

$$P = P_0 \exp - [((C_V/T_0)\Delta T^2 + (1/\kappa V)\Delta V^2)/2kT_0] \quad (74-8)$$

هر دو توزیع احتمال گاوسی هستند با پراکندگیهای زیر

$$\left. \begin{aligned} \langle \Delta T^2 \rangle / T_0^2 &= k/C_V \\ \langle \Delta V^2 \rangle / V^2 &= \kappa kT/V \end{aligned} \right\} \quad (75-8)$$

طرف راست این دو رابطه به طور معکوس با یک متغیر گسترده متناسباند، در نتیجه اندازه نسبی افت و خیزها در هر دو حالت با جذر اندازه سیستم، به طوری که از زمینه های آماری می توان انتظار داشت، متناسب است.

نوشتن معادله ۷۵-۸ به صورت زیر آموزنده است

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} (C_V/T_0) \Delta T^2 &= \frac{1}{2} kT_0 \\ \frac{1}{2} (1/\kappa V) \Delta V^2 &= \frac{1}{2} kT_0 \end{aligned} \right\}$$

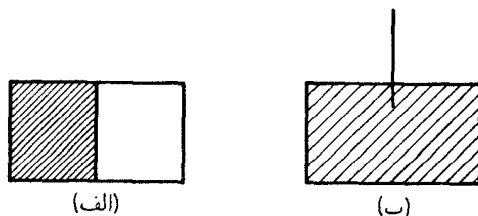
طرف چپ رابطه اول کار لازم برای ایجاد تغییر دمای برگشت پذیر است وقتی که ماشین گرمایی کاملی را بین منبع و سیستم قرار دهیم. طرف چپ رابطه دوم کار لازم برای ایجاد تغییر حجم برگشت پذیر است وقتی که پیستونی را بین منبع و سیستم قرار دهیم. بنابراین می بینیم که افت و خیزها از قانون تقسیم مساوی انرژی پیروی می کنند. این قانون بیان می کند که انرژی میانگین وابسته به هر سهم مربعی مستقل انرژی کل سیستم، در حالت تعادل گرمایی برابر است با  $1/2 kT$ . مثالی که در بالا تحلیل شد طریقه ای را که افت و خیزها در چارچوب ترمودینامیک کلاسیک بررسی می شوند روشن می کند. روشهای مشابه در مورد سیستمهای مختلف یا قیدهای مختلف به کار می رود و می توان آنها را به بحث درباره افت و خیزهای مقدار جسم در جایی که پخش یا واکنش شیمیایی وجود دارد، با قراردادن پتانسیلهای شیمیایی (بخش ۱۱-۳) در تابع پتانسیلی مناسب، تعمیم داد. یادآور می شویم که این تحلیل فقط اطلاعی درباره توزیع احتمالاتی افت و خیزها به ما می دهد. آهنگ (طیف بسامدی) افت و خیزها را فقط می توان با داشتن آگاهی از دینامیک فرایندهای دخیل مورد بحث قرار داد.

## کاربرد ترمودینامیک در برخی تغییرهای برگشت‌ناپذیر

هر چند پارامترهای ترمودینامیکی یک سیستم را فقط وقتی می‌توان تعریف کرد که سیستم در حال تعادل ترمودینامیکی باشد، اغلب می‌توان دربارهٔ سیستمهایی که از حالات غیرتعادلی می‌گذرند نیز نتایج مفیدی به دست آورد؛ به شرط آنکه حالات اولیه و نهایی آنها حالات تعادلی باشند و نیز دربارهٔ قیدهایی که در تغییرات برگشت‌پذیر بر سیستم اعمال می‌شوند، اطلاعات کافی در دست باشد. انبساط ژول و انبساط ژول-کلوین یک گاز از این‌گونه فرایندها هستند. در بعضی فرایندهای دیگر، برگشت‌ناپذیری آنچنان در فرایند مداخلت دارد که نمی‌توان ترمودینامیک برگشت‌پذیر را با دقت در مورد آنها به کار برد. پدیده‌های گرمابرقی به این دسته فرایندها تعلق دارند و در اینجا بحثی در این مورد آورده‌ایم، زیرا بررسی دقیق اشکالاتی که در این زمینه وجود دارد آموزنده است.

### ۹-۱ انبساط ژول

انبساط ژول انبساطی است که در آن سیستم با محیط کار یا گرما مبادله نمی‌کند، یعنی انبساط در شرایط انزوای کامل رخ می‌دهد. انبساط گازی که در داخل یک ظرف که از لحاظ گرمایی منزوی است قرار دارد و در خلا منبسط می‌شود نمونه‌ای از این‌گونه انبساط است، که در شکل ۹-۱ نمایش داده شده است. بدین دلیل، انبساط ژول را اغلب انبساط “آزاد” می‌گویند. برای اینکه قوانین و روابط ترمودینامیکی را در این مورد به کار ببریم، باید قیدهایی را که تغییر را مشخص می‌کنند،



شکل ۹-۱ انبساط ژول. (الف) مقداری گاز در یک قسمت از ظرف محبوس است و توسط حائلی از قسمت دیگر که از هوا تخلیه شده است، جدا می‌شود. (ب) حائل را برمی‌داریم و گاز به‌نحو برگشت‌ناپذیر منبسط می‌شود و تمام ظرف را پر می‌کند.

برحسب توابع حالت بیان کنیم، زیرا این کار ما را قادر می‌سازد که حالات اولیه و نهایی سیستم را به هم مربوط سازیم.<sup>۱</sup> شرط مناسب فوراً از قانون اول به‌دست می‌آید. چون  $dQ = dW = 0$  داریم

$$dU = 0$$

یا

$$U = \text{const.}$$

بنابراین، در انبساط ژول سیستم مقید است که روی سطحی با انرژی داخلی ثابت حرکت کند. حال می‌توانیم با استفاده از این قید، نتایج انبساط ژول را به‌دست آوریم. مثلاً فرض کنید بخواهیم تغییر دمایی را که در اثر انبساط ژول گاز حاصل می‌شود، محاسبه کنیم. می‌توانیم به‌ترتیب زیر پیش برویم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \quad (۹-۱)$$

گرچه تغییرات برگشت‌ناپذیرند، همواره می‌توانیم از قانون اول به‌صورت

$$dU = T dS - p dV$$

۱. معادله حالت برای یک سیال ساده، یک سطح را در فضای  $p - V - T$  تعریف می‌کند. در صورتی که هیچ قیدی در کار نباشد، تمام این سطح برای سیستم قابل دسترسی است و برای مشخص کردن آن دو متغیر لازم است. وقتی که قیدی بر سیستم اعمال شود، فقط یک درجه آزادی باقی می‌ماند و سیستم فقط می‌تواند روی خطی واقع در سطحی که معرف معادله حالت آن است، حرکت کند.

استفاده کنیم. از این رابطه می‌توانیم بین حالت اولیه و حالت نهایی روی هر مسیر برگشت‌پذیر مناسب انتگرال بگیریم. بنابراین

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (۲-۹)$$

و

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \end{aligned} \quad (۳-۹)$$

با قراردادن ۲-۹ و ۳-۹ در ۱-۹ خواهیم داشت

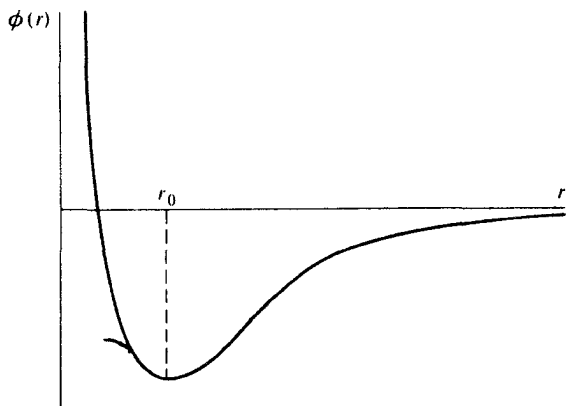
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] = -\frac{T^2}{C_V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V \quad (۴-۹)$$

$(\partial T / \partial V)_U$  به ضریب ژول معروف است. به‌ازای یک تغییر حجم محدود، تغییر کلی دما با انتگرال‌گیری از ۴-۹ به‌دست می‌آید

$$\Delta T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{C_V} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \quad (۵-۹)$$

این نتایج کاملاً عمومیت دارند. برای محاسبه ضریب ژول یا انتگرال در هر مورد خاص، باید ظرفیت گرمایی را بدانیم و با استفاده از معادله حالت (یا اطلاعی معادل با آن) جمله‌های طرف راست را کاهش دهیم. از دیدگاه ریاضی روشن است که به‌چه چیزی نیاز داریم. اگر  $T$  و  $V$  را به‌عنوان کمیت‌های مورد نظر انتخاب کنیم (کمیت‌های طرف چپ ۴-۹)، باید طرف راست را نیز برحسب همین متغیرها بیان کنیم تا بتوانیم (از لحاظ نظری) متغیرها را جدا کنیم و عمل انتگرال‌گیری را انجام دهیم. در وضع فعلی، طرف راست شامل هر سه متغیر  $p$ ،  $T$ ، و  $V$  است، و با استفاده از معادله حالت، می‌توان متغیری را که مورد نظر نیست حذف کرد.

باید توجه داشت که با قراردادن معادله حالت گاز کامل، یعنی معادله ۸-۱، ضریب ژول برابر صفر درمی‌آید، و حتماً هم باید چنین باشد، زیرا گاز کامل، طبق تعریف، گازی است که در مورد آن  $U$  فقط تابع  $T$  است و بنابراین ۱-۹ فوراً صفر می‌شود. اما در مورد گازهای حقیقی، جز در فشارهای فوق‌العاده زیاد، انبساط ژول همواره باعث سرد شدن گاز می‌شود. دلیل فیزیکی این امر به‌قرار زیر است: در ۱-۹ جمله دوم طرف راست، عکس یک ظرفیت گرمایی است و حتماً



شکل ۹-۲ انرژی پتانسیل دو مولکول به صورت تابعی از فاصله بین آنها  $(r)$ .

مثبت است، جمله اول طرف راست، تغییرات انرژی داخلی را برحسب حجم، در صورتی که دما ثابت بماند، نشان می‌دهد. طبق نظریه جنبشی گازها، وقتی دما ثابت بماند، آن قسمت از انرژی که حاصل جملات جنبشی یا درجات آزادی داخلی مولکولهاست کلاً تغییری نمی‌کند. بنابراین وقتی حجم را تغییر می‌دهیم، تغییر انرژی داخلی می‌تواند فقط به سبب تغییر فاصله بین مولکولها صورت بگیرد، یعنی فقط می‌تواند سهم انرژی پتانسیلی مولکولها باشد که این انرژی ناشی از فاصله بین مولکولهاست. این موضوع در شکل ۹-۲ نشان داده شده است. در فواصل دور، نیروهای رباینده ضعیف وجود دارند و انرژی پتانسیل با افزایش فاصله افزایش می‌یابد. با کم کردن فاصله، نیروها سرانجام دافعه می‌شوند و انرژی پتانسیل از نو افزایش می‌یابد. نقطه مربوط به کمترین انرژی پتانسیل،  $r_0$ ، فاصله تعادلی در صفر مطلق است و متناظر است با چگالی جسم در حالت جامد. فاصله متوسط بین مولکولی گازها همواره از این مقدار بیشتر است و انرژی پتانسیل آنها با افزایش حجم افزایش می‌یابد؛ یعنی  $(\partial U / \partial V)_T$  مثبت است، بنابراین گازها در اثر انبساط ژول همیشه سرد می‌شوند.

تغییر آنتروپی در انبساط ژول فوراً از قانون اول و شرط ثابت بودن  $U$  به دست می‌آید

$$dU = T dS - p dV = 0$$

و در نتیجه

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV \quad (9-6)$$

در مورد گاز کامل این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

که با عبارت کلی ۸-۱۳ توافق دارد، زیرا در مورد گاز کامل، تغییر دما وجود ندارد. چون  $dQ = 0$ ، بنابراین افزایش آنتروپی به برگشت‌ناپذیری انبساط مربوط است.

## ۹-۲ انبساط ژول-کلوین

انبساط ژول-کلوین (یا ژول-تامسون) یک فرایند جریان پایاست که در آن مقداری گاز در شرایط انزوای گرمایی از محیط، با فشار از یک توپ متخلخل و یا یک شیر فشارشکن عبور می‌کند. این فرایند به صورت طرح‌وار در شکل ۹-۳ نشان داده شده است. وقتی گاز از داخل توپی عبور می‌کند منبسط می‌شود و فشار آن از  $p_1$  به  $p_2$  کاهش می‌یابد. فشار دوطرف توپی را، مثلاً به کمک پیستونهایی که با سرعتهای مناسب درون سیلندرهایی حرکت می‌کنند، ثابت نگاه می‌داریم. چون این فرایند یک فرایند جریان پایاست که در آن هیچ‌گونه کار خارجی در طول انبساط انجام نمی‌گیرد و هیچ‌گونه گرمایی با محیط مبادله نمی‌شود و انرژی پتانسیل و جنبشی هر دو ناچیزند، بنابراین تنها قید فرایند، پایسته بودن آنتالپی ویژه سیال است (بخش ۳-۸). در این صورت کاهش دما را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد

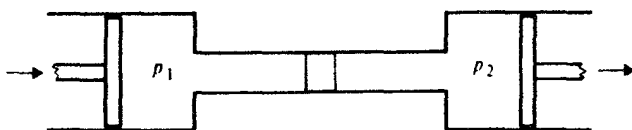
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = - \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \quad (۹-۷)$$

اما

$$dh = T ds + v dp \quad (۹-۸)$$

پس

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = c_p \quad (۹-۹)$$



شکل ۹-۳ انبساط ژول-کلوین.



$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v \\ &= -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v\end{aligned}\quad (۱۰-۹)$$

با قراردادن ۹-۹ و ۱۰-۹ در ۷-۹ و تغییر کمیت‌های ویژه داریم

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] = \frac{T^2}{C_p} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{T} \right)_p \quad (۱۱-۹)$$

$\mu$  به ضریب ژول-کلوین معروف است. به‌ازای تغییر محدود فشار، تغییر دما برابر است با

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - v \right] dp \quad (۱۲-۹)$$

البته کمیت‌های افزایشی طرف راست می‌تواند به هر مقدار گاز مربوط باشد، زیرا در صورتی که دما و فشار متغیرهای نافزایشی باشند این امر در نتیجه اثر نمی‌گذارد. تغییر آنتروپی در اثر انبساط، مستقیماً از ۸-۹ به‌دست می‌آید. با تذکر این نکته که  $dh = 0$ ، داریم

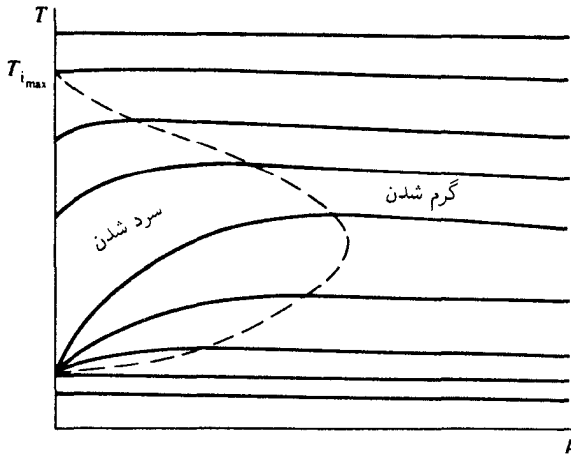
$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h &= -\frac{v}{T} \\ \Delta S &= \int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T} dp\end{aligned}\quad (۱۳-۹)$$

برای گاز کامل، ضریب ژول-کلوین صفر است و تغییر آنتروپی برابر است با

$$\Delta S_m = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

که با ۸-۱۲ موافق است، زیرا دما تغییر نمی‌کند. بار دیگر این مطلب تماماً به‌برگشت‌ناپذیری انبساط وابسته است.

در گازهای حقیقی، انبساط ژول-کلوین می‌تواند باعث گرم شدن یا سرد شدن گاز شود. دلیل فیزیکی این امر را می‌توان با بررسی جمله‌های معادله ۷-۹ دریافت. جمله اول سمت راست،



شکل ۹-۴ منحنیهای تک‌آنتالپی گاز حقیقی. منحنی خط‌چین منحنی وارونگی است.

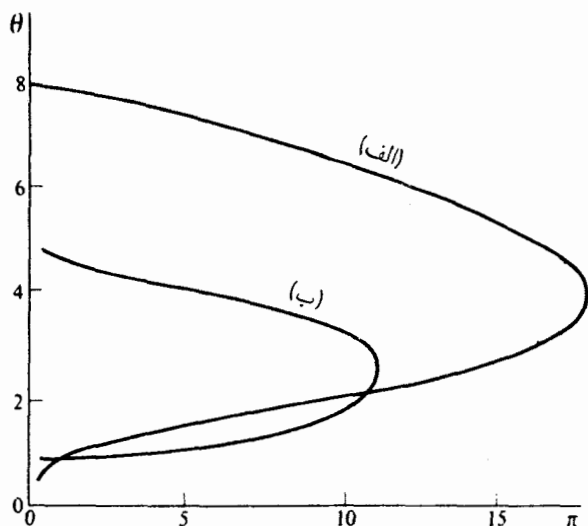
معکوس یک گرمای ویژه است و حتماً مثبت است. جمله دوم را می‌توان با قراردادن تعریف  $h$  از رابطه زیر بسط داد

$$h = u + pv$$

در این صورت خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T (pv) \quad (۹-۱۴)$$

در مورد گاز کامل، هر دو جمله سمت راست ۹-۱۴ صفر است. در مورد گاز حقیقی، رفتار جمله اول شبیه رفتار جمله  $(\partial U/\partial V)_T$  در انبساط ژول است. یعنی در چگالیهای متناظر با حالت گازی، انرژی با کاهش چگالی افزایش می‌یابد، به‌طوری که وقتی فشار در تویی متخلخل کاهش می‌یابد، جمله اول باعث سرد شدن گاز می‌شود. اما علامت جمله دوم گاه مثبت است گاه منفی. اگر دما و فشار خیلی زیاد نباشند، ناحیه‌ای هست که در آن جمله دوم علامتش منفی است و آن هم موجب سرد شدن می‌شود. در بیرون این ناحیه، جمله دوم مثبت است و می‌تواند جمله اول را تحت الشعاع خود قرار بدهد و در نتیجه انبساط ژول-کلوین به جای سرد شدن باعث گرم شدن گاز می‌شود. این دو روند را می‌توان با رسم منحنیهای تک‌آنتالپی گاز حقیقی در صفحه  $p - T$  بهتر نشان داد (شکل ۹-۴). مکان هندسی نقاطی که برای آنها  $\mu = (\partial T/\partial p)_h = 0$ ، یعنی منحنی‌ای که ناحیه گرم شدن را از ناحیه سرد شدن جدا می‌کند، منحنی وارونگی نام دارد. برحسب



شکل ۵-۹ مقایسه منحنی وارونگی یک گاز دیتریچی (الف) با منحنی تجربی نیتروژن (ب)  $[\Delta^\circ]$ .

کمیت‌های معادله ۹-۱۱ این منحنی با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \quad (۹-۱۵)$$

روشن است که برای یک دمای اولیه معین، بیشترین مقدار سرما را در صورتی خواهیم داشت که فشار را طوری انتخاب کنیم که حالت اولیه روی منحنی وارونگی واقع باشد.

البته می‌توان با قراردادن شرط منحنی وارونگی، یعنی رابطه ۹-۱۵، در یکی از معادلات تقریبی حالت گاز حقیقی، منحنی وارونگی آن را به صورت نظری به دست آورد. مثلاً معادله حالت برحسب یکاهای کاهش یافته به صورت زیر است (مسئله ۸-۱۳)

$$\pi(2\phi - 1) = \theta \exp\left(2 - \frac{2}{\theta\phi}\right) \quad (۹-۱۶)$$

برحسب یکاهای کاهش یافته، رابطه ۹-۱۵ به صورت زیر درمی‌آید

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \theta}\right)_\pi = \frac{\phi}{\theta}$$

با اعمال این شرط در رابطه ۹-۱۶ و مرتب کردن عبارت حاصل، معادله زیر برای منحنی وارونگی

به‌دست می‌آید

$$\pi = (\lambda - \theta) \exp\left(\frac{5}{2} - \frac{\varphi}{\theta}\right) \quad (۱۷-۹)$$

در شکل ۵-۹ منحنی نمایش این رابطه با منحنی تجربی برای نیتروژن مقایسه شده است. چنانکه می‌توان انتظار داشت، این دو منحنی چندان با هم نمی‌خوانند.

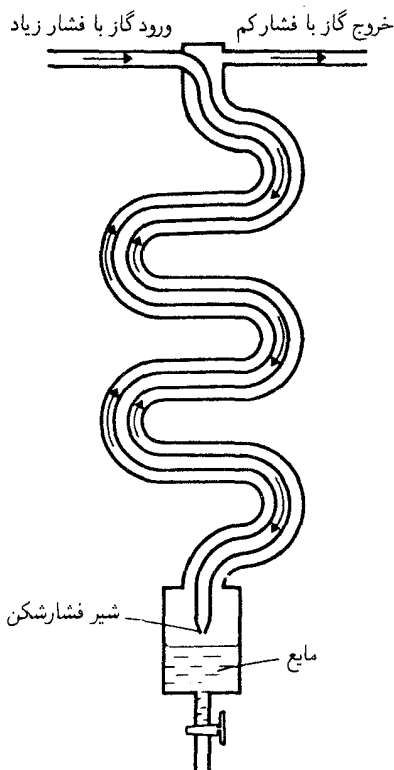
### ۳-۹ مایع کردن گازها

از پدیدهٔ ژول-کلوین، به‌نحو گسترده‌ای در مایع کردن گازها به‌عنوان وسیله‌ای برای سردکردن گاز استفاده می‌شود. برای اینکه گاز را بتوان سرد کرد، دمای اولیه باید از دمای وارونگی بیشینه، که از نقطهٔ برخورد منحنی وارونگی با محور  $T$  (شکل ۴-۹) به‌دست می‌آید، کمتر باشد. مقادیر دمای وارونگی بیشینهٔ چند گاز در جدول ۱-۹ درج شده است. پس اگر دمای اولیه از این مقدار کمتر باشد، گاز در اثر انبساط مقداری سرد می‌شود، اما ممکن است این سرما آنقدر نباشد که گاز مایع شود. بنابراین از گازهای سرد و انبساط یافته برای سرد کردن گاز ورودی، که دارای فشار بالا است، استفاده می‌شود، به‌طوری که انبساط از یک دمای کمتر آغاز شود و دمای پایین‌تری تولید شود. وسیله‌ای که برای این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرد به‌مبادله‌گر گرمای دوجریانه موسوم است و در شکل ۶-۹ نمایش داده شده است. اگر مبادله‌گر گرما کارایی داشته باشد، گرمای گاز خروجی تقریباً برابر با گرمای گاز ورودی خواهد بود، با ادامهٔ این عمل، دما در شیر فشارشکن به‌تدریج پایین می‌آید و گاز کم‌کم چگالیده و به‌مایع تبدیل می‌شود. مایع در ظرفی جمع می‌شود، اما گاز چگالیده نشده از طریق مبادله‌گر گرما برگردانده می‌شود تا دوباره متراکم شود و از نو به‌جریان بیفتد. (لازم به‌تذکر است که در حد ایده‌آل خود مبادله‌گر گرمای دوجریانه یک وسیله از لحاظ ترمودینامیکی برگشت‌پذیر است.)

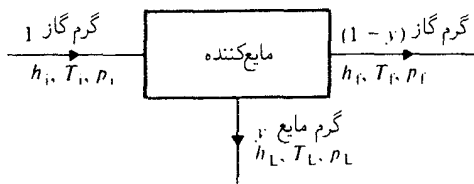
تعریف کارایی  $\eta$  این مایع‌کنندهٔ ساده عبارت است از نسبت (جرمی) مقدار گاز ورودی که مایع می‌شود به‌جرم کل گاز ورودی. در حالت پایا، یک فرایند جریان پایای ساده داریم که در آن هیچ‌گونه گرما یا کاری با محیط مبادله نمی‌شود و انرژیهای جنبشی و پتانسیلی ناچیزند. بنابراین معادلهٔ عمومی حرکت، ۳-۳۱، به‌این شرط ساده تبدیل می‌شود که آنتالپی در درون مایع‌کننده ثابت

جدول ۱-۹ دمای وارونگی بیشینه برای چند گاز [۶۶]

گاز	${}^4\text{He}$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	A	$\text{CO}_2$
$T_{i\max}/\text{K}$	۴۳	۲۰۴	۶۰۷	۷۹۴	۱۲۷۵



شکل ۹-۶ یک مایع‌کننده ساده با استفاده از مبادله گر گرمای دوجریان.



شکل ۹-۷ عبور جریان از سردکننده.

می‌ماند، یعنی آنتالپی گاز پرفشار ورودی باید مساوی مجموع آنتالپیهای گاز خروجی و مایع خروجی باشد (شکل ۹-۷). اگر فرض کنیم

$$\begin{aligned} h_i &= \text{آنتالپی ویژه گازی که با دمای } T_i \text{ و فشار } p_i \text{ وارد می‌شود} \\ h_f &= \text{آنتالپی ویژه گازی که با دمای } T_f \text{ و فشار } p_f \text{ خارج می‌شود} \\ h_L &= \text{آنتالپی ویژه مایعی که با دمای } T_L \text{ و فشار } p_L \text{ خارج می‌شود} \end{aligned}$$

در این صورت

$$h_i = y h_L + (1 - y) h_f$$

یا

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L} \quad (۱۸-۹)$$

حال فرض کنیم که یک مقدار برای  $T_i$  اختیار کرده‌ایم و مبادله‌گر گرما آنقدر کارایی دارد که  $T_f = T_i$ . فشار گاز خروجی معمولاً در حدود فشار اتمسفر است و در این صورت  $p_f$  و در نتیجه  $h_f$  تعیین می‌شود. تفاوت  $p_L$  با  $p_f$  نتیجه افت فشار در مبادله‌گر گرماست (که معمولاً خیلی زیاد نیست). اما مایع درون اتاقک با بخار خود در حال تعادل است و بنابراین دمای آن برحسب فشارش تعیین می‌شود. پس  $T_L$  و در نتیجه  $h_L$  ثابت‌اند. بنابراین در عبارتی که کارایی را به دست می‌دهد فقط  $h_i$  می‌تواند تغییر کند. برای اینکه کارایی بیشینه باشد باید  $h_i$  کمینه باشد. چون  $T_i$  ثابت است، شرط بیشینه بودن کارایی عبارت است از

$$\left( \frac{\partial h_i}{\partial p_i} \right)_{T_i} = 0$$

اما

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = -c_p \mu$$

که در آن  $\mu$  ثابت ژول-کلوین است. بنابراین نقطه  $T_i$  و  $p_i$  باید روی منحنی وارونگی باشد. پس شرط بیشینه بودن کارایی سردکننده، همان شرط بیشینه شدن سرما در انبساط ژول-کلوین معمولی است.

چون مایع کردن گازها با استفاده از پدیده ژول-کلوین فقط در صورتی ممکن است که دمای اولیه کمتر از دمای وارونگی بیشینه باشد، بنابراین بسیاری از گازها را باید قبلاً سرد کرد و معمولاً از گازهای مایع دیگر برای این کار استفاده می‌شود. مثلاً هیدروژن ( $T_{i_{\max}} = 204 \text{ K}$ ) را قبلاً با نیتروژن ( $\text{nbp} = 77.3 \text{ K}$ ) سرد می‌کنند. هلیوم ( $T_{i_{\max}} = 4.2 \text{ K}$ ) را معمولاً اول با نیتروژن و سپس با هیدروژن ( $\text{nbp} = 20.3 \text{ K}$ ) که در فشار کم در دمای  $4 \text{ K}$  می‌جوشد، سرد می‌کنند. پدیده ژول-کلوین، به عنوان وسیله‌ای برای مایع کردن گازها این مزیت بزرگ را دارد که در آن قسمتهایی از سردکننده که در دمای کم قرار دارند، اجزای متحرک وجود ندارد. همچنین، چنانکه

می‌توان از تک‌آنتالپیه‌های شکل ۹-۴ دریافت، وقتی دما کاهش بیابد، سردشدگی بیشتر می‌شود. با این حال، وقتی نیاز به سردکردن قبلی داشته باشیم، این مایع‌کننده پیچیده می‌شود و هزینه کار کردن با آن بالا می‌رود. به این دلیل، در پاره‌ای از مایع‌کننده‌ها سردسازی اولیه بدین طریق صورت می‌گیرد که گاز را به صورت بی‌دررو و برگشت‌پذیرگونه در داخل یک موتور یا توربین منبسط می‌کنند. این فرایند در همه گازها باعث سرد شدن می‌شود. آهنگ کاهش دما از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (۱۹-۹)$$

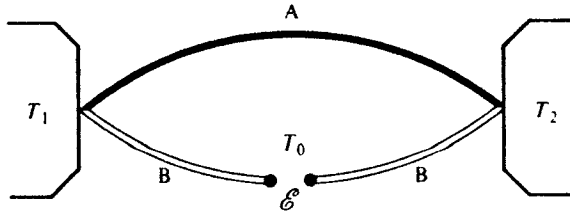
(همه جمله‌های سمت راست مثبت‌اند.) دلیل فیزیکی این کاهش دما این است که در طول انبساط، مولکولها در اثر برخورد با یک سطحی که دائم عقب می‌رود، یعنی سطحی که انبساط در آن رخ می‌دهد، برگردانده می‌شوند و در نتیجه سرعتشان کاهش می‌یابد و دما پایین می‌آید: در صورتی که از مبادله گرما استفاده شود، می‌توان با استفاده از یک موتور انبساط، گاز را مستقیماً مایع کرد، اما چنانکه از معادله ۹-۱۹ می‌توان دریافت، با کاهش دما، مقدار سردسازی نیز کاهش می‌یابد و بنابراین از موتور انبساط فقط برای سردسازی قبلی استفاده می‌شود، و سپس گاز را به مرحله ژول-کلوین می‌برند در آن مرحله بر اثر یک انبساط دیگر گاز به مایع تبدیل می‌شود. از این ترکیب در مایع‌کننده هلیوم کالینزا، که مستقیماً گاز هلیوم پرفشاری را که در دمای اتاق است به هلیوم مایع تبدیل می‌کند، استفاده می‌شود.

## ۹-۴ گرمابرق

درباره گرمابرق نمی‌توان در چارچوب ترمودینامیک برگشت‌پذیر، بحث دقیق کرد، با این حال در اینجا در این مورد کمی بحث می‌کنیم، زیرا با اشکالاتی که در آن است در سیستمهای دیگر نیز برخورد می‌کنیم و بررسی این اشکالات برای نشان دادن محدودیتهای نظریه‌ای که ارائه کرده‌ایم، آموزنده است.

## ۹-۴-۱ آثار گرمابرقی

اگر شیب دمایی در یک رسانای الکتریکی برقرار شود، نه فقط گرما در درون رسانا جاری می‌شود بلکه یک میدان الکتریکی نیز به وجود می‌آید. با مقایسه الکترونها درون رسانا با مولکولهای یک گاز، می‌توان تصویری کمی از منشأ این میدان به دست آورد. اگر در ناحیه‌ای از یک گاز دما افزایش یابد، افزایش انرژی جنبشی مولکولها باعث افزایش موضعی فشار می‌شود. اما چون گاز، سیال است تغییرات موضعی فشار باعث جریان یافتن گاز می‌شود تا اینکه فشار در همه جا یکنواخت شود،



شکل ۸-۹ یک مدار گرمابرقی از دو فلز مختلف که دمای پیوندگاههای آنها متفاوت است.

اما چگالی قسمتهای مختلف گاز متفاوت خواهد بود به طوری که حاصلضرب  $\rho T$ ، که متناسب است با  $p$ ، ثابت می‌ماند. اما در مورد گاز الکترونی، باردار بودن الکترونها مانع این تغییر در توزیع الکترونها می‌شود. در حالت عادی، چگالی بار الکترونها دقیقاً بار یونهای مثبت را خنثی می‌کند و ماده از لحاظ الکتریکی خنثی است. اما اگر چگالی الکترونی برهم بخورد یک بار فضایی به وجود می‌آید و این بار یک میدان الکتریکی به وجود می‌آورد و جهت این میدان طوری است که می‌خواهد چگالی را به حالت یکنواخت برگرداند. می‌توان گاز الکترونی را جسمی جامد مدول تغییر شکل بسیار بزرگ فرض کرد که منشأ سختی آن نیروهای الکتریکی بین الکترونها و هسته یونهاست. در نتیجه وقتی که در هادی شیب دما برقرار می‌شود، تغییر توزیع الکترونها بسیار ضعیف است و فقط به اندازه‌ای است که یک میدان الکتریکی برای موازنه با نیروهای جنبشی به وجود می‌آورد. در صورتی که شیب دما کم باشد، شدت میدان متناسب است با شیب دما

$$E = P \nabla T$$

که در آن  $P$  توان گرمابرقی یا تنها توان گرمایی ماده خوانده می‌شود.<sup>۱</sup> در عمل، اندازه‌گیری توان دمایی به طور مستقیم چندان ساده نیست، زیرا شیب دما معمولاً در دستگاه اندازه‌گیری نیز وجود دارد. با این حال، اختلاف توان دمایی دو فلز را می‌توان با ساختن یک مدار با سیمهایی از فلزات مختلف که پیوندگاههای آنها دماهای مختلف دارند، به آسانی اندازه گرفت (شکل ۸-۹). نیروی محرکه الکتریکی  $\text{emf}$  که در چنین مداری به وجود می‌آید، عبارت است از

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \int E \cdot d\mathbf{r} = \int P \nabla T \cdot d\mathbf{r} = \int_{T_0}^{T_1} P_B dT + \int_{T_1}^{T_2} P_A dT + \int_{T_2}^{T_0} P_B dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (P_A - P_B) dT \end{aligned} \quad (۹-۲۰)$$

۱. معمولاً برای نشان دادن گرمابرقی از نماد  $S$  استفاده می‌کنند، اما ما در اینجا از نماد  $P$  استفاده می‌کنیم تا با آنتروپی اشتباه نشود.



این emf به emf زبک<sup>۱</sup> موسوم است و به وجود آمدن آن را در مداری نظیر مدار فوق اثر زبک می‌گویند. چون در اینجا معمولاً تفاوت توان گرمایی دو ماده، یعنی  $P_A - P_B$ ، اندازه گرفته می‌شود، بنابراین آن را توان گرمایی جفت می‌نامند و معمولاً به صورت خلاصه  $P_{AB}$  نشان می‌دهند. از معادله ۹-۲۰ نتیجه می‌شود که اگر دمای یکی از دو پیوندگاه را ثابت نگاه داریم و دمای پیوندگاه دیگر را تغییر دهیم، خواهیم داشت

$$\frac{d\mathcal{E}}{dT} = P_{AB} \quad (۹-۲۱)$$

که در آن  $P_{AB}$  توان گرمایی جفت (کوپل) در دمای متغیر  $T$  است. اثر زبک مبنای دماسنجی به کمک ترموکوپل (دماجفت) است. emf را معمولاً می‌توان، با تقریب خوب، توسط چند جمله اول یک سری توانی برحسب اختلاف دمای دو پیوندگاه نشان داد (بخش ۲-۷).

اثر پلتیه<sup>۲</sup> همیوغ اثر زبک است. چون حاملهای بار در رسانا انرژی گرمایی دارند (انرژی اضافی حاصل از دمای معین آنها) عموماً جریان بار با جریان گرما همراه خواهد بود: حاملهای بار انرژی گرمایی‌شان را با خود حمل می‌کنند. در اثر پلتیه بزرگی و علامت شار گرمایی به جزئیات ساختمانی الکترونی رسانا بستگی دارد. در صورتی که چگالی جریان کم باشد، این اثر برحسب چگالی جریان خطی است و ضریب تناسب  $\Pi$  ضریب پلتیه نامیده می‌شود.

برای اینکه بتوانیم اثر پلتیه را مشاهده کنیم، باید راهی پیدا کنیم که جریان گرما را بین راه متوقف کنیم بی‌آنکه جریان الکتریسیته برهم بخورد. در این مورد نیز، ساده‌ترین راه این است که پیوندگاهی بین سیمهایی از فلزهای مختلف به وجود آوریم و جریان الکتریسیته را از آن عبور دهیم. در شرایط تکدما، تفاوت جریانهای گرما در پیوندگاه به صورت گرما ظاهر می‌شود. آهنگ آزاد شدن گرما عبارت خواهد بود از

$$\dot{Q} = I(\Pi_A - \Pi_B) = I\Pi_{AB} \quad (۹-۲۲)$$

که در آن  $I$  جریان عبوری و  $\Pi_{AB}$  ضریب پلتیه ترموکوپل است. باید توجه داشت که این اثر برگشت‌پذیر است و بسته به جهت عبور جریان، ممکن است در پیوندگاه گرما به وجود آید یا جذب شود.

چون گرمای پلتیه در پیوندگاه ظاهر می‌شود، بنابراین ضریب پلتیه را اغلب به عنوان یک ولتاژ (در پیوندگاه) تلقی می‌کنند، که وقتی جریان عبور می‌کند در برابر آن کار انجام می‌گیرد. این طرز تلقی در برخی موارد سودمند است ولی البته باید توجه داشت که چنین ولتاژی وجود ندارد.

جدول ۹-۲ ضریب گرمابرقی ترموکوپلها در  $20^{\circ}\text{C}$ 

جفت	نوع	$P_{AB}/\mu\text{VK}^{-1}$	$\Pi_{AB}/\text{mV}$	$\mu_{AB}/\mu\text{VK}^{-1}$
$^{(a)}\text{Cu} - \text{Ni}$	فلز	۲۲	۶	-۱۱
$^{(a)}\text{Bi} - \text{Sb}$	شبه فلز	۱۱۰	۳۲	-۳۳
$p - n$ با پیوندگاه $^{(b)}\text{Bi}_2\text{Te}_3$	نیمرسانای مخصوص	۴۰۰	۱۲۰	-۶

a) *Handbook of Physics and Chemistry*, 38th ed, p. 2409, Chemical Rubber Publishing Company, 1956.

b) H J Goldsmid, A R Sheard, and D A Wright, *Brit J Appl Phys*, J365, 1958.

جنبه سوم اثر گرمابرقی وقتی ظاهر می‌شود که جریان در یک شیب دما برقرار شود: در این حالت، گرما در رسانا متناسب با حاصلضرب چگالی جریان و شیب دما تولید یا جذب می‌شود. بنابراین آهنگ گرما را در واحد طول رسانا می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\dot{Q} = \mu I \frac{dT}{dx} \quad (9-23)$$

این گرما به گرمای تامسون و  $\mu$  به ضریب تامسون موسوم است. این هم یک اثر برگشت‌پذیری است که به انرژی گرمایی منتقل شده در اثر حرکت بارها وابسته است. هنگامی که حاملهای بار در اثر عبور جریان از نواحی با دماهای مختلف می‌گذرند، ناچارند برای ایجاد تعادل گرمایی با محیط اطراف گرما را جذب یا دفع کنند. بنابراین ضریب تامسون عبارت از ظرفیت گرمایی بر واحد بار حاملهای جریان است. اینجا هم مانند ضریبهای گرمابرقی دیگر، علامت و اندازه  $\mu$  به جزئیات ساختار الکترونی رسانا بستگی دارد.

اثرهای گرمابرقی در فلزات اغلب کوچک‌اند و فقط به کار دماسنجی می‌آیند؛ اما در نیمرساناها می‌توان ساختمان الکترونی را طوری کنترل کرد که اثرهای گرمابرقی بزرگ شوند. این امر سردسازی گرمابرقی را ممکن ساخته است [۲۷] و هم اکنون وسایل گوناگونی در بازار هست که براین اساس کار می‌کنند. نیمه فلزات As, Sb, Bi، از لحاظ خاصیت گرمابرقی بین فلزات و نیمرساناهایی که مخصوص این کار تهیه می‌شوند، قرار دارند. در جدول ۹-۲ ضریبهای گرمابرقی چند ترموکوپل از انواع مختلف آمده است. توان دمایی در فیزیک حالت جامد دارای اهمیت است، زیرا به کمک آن می‌توان اطلاعاتی در مورد جزئیات ساختمان الکترونی مواد به دست آورد.<sup>۱</sup>

۱. برای بحث در مورد جنبه‌های میکروسکوپیکی گرمابرقی به [۶۷] رجوع کنید.

## ۲-۴-۹ برگشت‌ناپذیری ذاتی اثر گرمابرقی

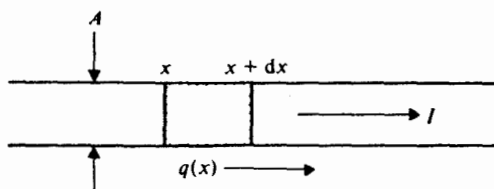
دلیل اینکه نمی‌توان اثرهای گرمابرقی را در چارچوب ترمودینامیک تعادلی دقیقاً بررسی کرد این است که علاوه بر اثرهای برگشت‌ناپذیری که تاکنون بررسی کردیم، دو فرایند برگشت‌ناپذیر نیز همواره باید وجود داشته باشند: یکی گرمای ژول که ناشی از مقاومت الکتریکی رساناست و دیگری رسانندگی گرمایی. تنها در صورتی حق داریم ترمودینامیک برگشت‌پذیر را به کار ببریم که بتوانیم با ترتیب دادن یک مدار گرمابرقی کاری بکنیم که تغییرات آنتروپی ناشی از فرایندهای برگشت‌ناپذیر ناچیز شوند، و بدین وسیله فرایندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر را از هم جدا کنیم. با استدلال زیر ثابت می‌کنیم که این کار شدنی نیست.

جزئی از یک سیم را با سطح مقطع  $A$  و طول  $dx$  در نظر بگیرید که جریان  $I$  از آن عبور می‌کند و در طول آن شیب دمای  $dT/dx$  برقرار است (شکل ۹-۹). فرض کنید که مقاومت ویژه الکتریکی  $\rho$  و رسانندگی ویژه  $\lambda$  باشد. چون جزء سیم در حالت پایاست، تغییرات آنتروپی ناشی از فرایندهای درون آن باید در محیط اطراف آن ظاهر شوند.<sup>۱</sup> این امر را می‌توان برحسب جریان گرما در هر یک از دو سر سیم به صورت زیر نوشت

$$\dot{S} dx = \frac{q(x+dx)}{T(x+dx)} - \frac{q(x)}{T(x)}$$

که در آن  $\dot{S}$  آهنگ تولید آنتروپی در واحد طول سیم و  $q$  آهنگ جریان گرماست. این رابطه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} \dot{S} &= \frac{d}{dx} \left( \frac{q}{T} \right) \\ &= \frac{1}{T} \frac{dq}{dx} - \frac{q}{T^2} \frac{dT}{dx} \end{aligned} \quad (۲۴-۹)$$



شکل ۹-۹ تولید آنتروپی در یک جزء سیم، که در طول آن شیب دما و شیب پتانسیل الکتریکی وجود دارد.

۱. هنگام بحث درباره افزایش آنتروپی وابسته به رسانش گرمایی در بخش ۵-۵، تغییر آنتروپی در اجسام را محاسبه کردیم، اگرچه این تغییر ناشی از فرایند رسانش در مقاومت گرمایی بود. ضمناً فرض کردیم که مقاومت گرمایی در حالت پایاست و افزایش آنتروپی وابسته فرایندهای برگشت‌ناپذیر آن را، از طریق شارش گرما، به محیط اطراف آن نسبت دادیم. در اینجا می‌خواهیم آن استدلال را به حالتی که در آن شارش گرما یکنواخت نیست تعمیم بدهیم.

$$q = -A\lambda \frac{dT}{dx} \quad (۲۵-۹)$$

و با اعمال قانون اول در مورد اثرهای ژول و تامسون در سیم، داریم

$$\frac{dq}{dx} = \frac{I^2 \rho}{A} + I\mu \frac{dT}{dx} \quad (۲۶-۹)$$

با قراردادن روابط ۲۵-۹ و ۲۶-۹ در رابطه ۲۴-۹ خواهیم داشت

$$\dot{S} = \underbrace{\frac{I^2 \rho}{AT}}_{\text{ژول}} + \underbrace{\frac{I\mu}{T} \left( \frac{dT}{dx} \right)}_{\text{تامسون}} + \underbrace{\frac{A\lambda}{T^2} \left( \frac{dT}{dx} \right)^2}_{\text{هدایت}}$$

از شکل این رابطه پیداست که نمی‌توان جمله‌های اول و سوم طرف راست را کوچک کرد بدون اینکه جمله دوم نیز، که از گرمای برگشت‌پذیر تامسون ناشی می‌شود، کوچک شود. بنابراین نمی‌توان در پدیده گرمابرقی قسمتهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر را از هم جدا کرد. گرمابرقی ذاتاً پدیده‌ای است برگشت‌ناپذیر، و به هیچ وجه نمی‌توان آن را با استفاده از ترمودینامیک برگشت‌پذیر به صورت دقیق بررسی کرد.

لرد کلونین، که به خوبی از این دشواریها آگاه بود، معادلات گرمابرقی را با به کار بردن ترمودینامیک برگشت‌پذیر در "قسمتهای برگشت‌پذیر" و توجه نکردن به قسمتهای برگشت‌ناپذیر اثر گرمابرقی به دست آورد [۳۴]. کسان دیگری [۶۳] کوشیده‌اند که در چارچوب ترمودینامیک کلاسیک برگشت‌ناپذیری را نیز در نظر بگیرند. در همه این موارد، اثر گرمابرقی به دو قسمت برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر تقسیم شده است و می‌توان نشان داد که در همه آنها فرضهایی مستتر است که دقیقاً خارج از قلمرو ترمودینامیک کلاسیک قرار دارند [۳۷]. علم ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر که اخیراً تدوین شده است، به مفاهیم میکروسکوپیکی متوسل می‌شود تا اطلاعات بیشتری که برای بررسی دقیق این پدیده لازم است، به دست آورد [۳۷].

پدیده گرمابرق نمونه بارز فرایندهای برگشت‌ناپذیری است که باعث تکامل ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر شده‌اند، و مناسبت آن با کتاب ما در این است که بحثی که در این باره کردیم، به روشن شدن محدودیتهای نظریه کلاسیک کمک می‌کند. اکنون به پیروی از لرد کلونین معادلات گرمابرقی را به دست می‌آوریم، هم از این لحاظ که بحث ما کامل باشد و هم اینکه بیان کلونین، در بیانهایی که بر ترمودینامیک برگشت‌پذیر مبتنی است، از همه درست تر است.

### ۳-۴-۹ اثر گرمای برق به بیان کلین

یک مدار گرمای ترکیبی مرکب از دو فلز A و B را در نظر بگیرید که پیوندگاههای آن در دماهای  $T$  و  $T + dT$  باشند، و در آن  $\text{emf}$  یک با یک باتری برگشت پذیر که  $\text{emf}$  آن  $d\mathcal{E}$  است، موازنه شود (شکل ۹-۱۰). اگر از فرایندهای برگشت ناپذیر چشمپوشی کنیم، یک وضعیت تعادلی داریم که در آن بار الکتریکی را می توان به طور برگشت پذیر حول مدار عبور داد. برای اختصار می نویسیم  $\Pi_{AB} = \Pi$  و  $P_{AB} = P$ .

#### کاربرد قانون ژول<sup>۱</sup>

بار واحد را در حول مدار عبور دهید. پایداری انرژی ایجاب می کند که داشته باشیم

$$d\mathcal{E} = \Pi(T + dT) - \Pi(T) + (\mu_A - \mu_B)dT$$

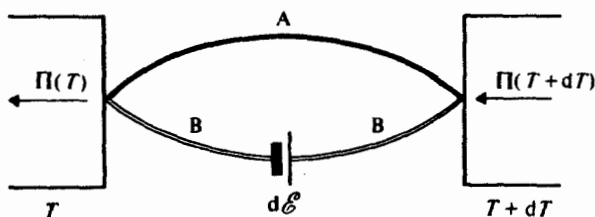
که آن را می توان به صورت زیر مرتب کرد

$$\frac{d\mathcal{E}}{dT} = P = \frac{d\Pi}{dT} + \mu \quad (۲۷-۹)$$

در رابطه بالا، برای اختصار  $\mu_A - \mu_B$  به  $\mu$  نمایش داده شده است.

#### کاربرد قانون دوم

چون فرایندهای برگشت ناپذیر را در نظر نمی گیریم، بنابراین مبادلات گرمایی که هنگام عبور بار حول مدار رخ می دهد باید آنتروپی (جهانی) را ثابت نگاه دارد. آنتروپی باتری تغییر نمی کند، اما به دلیل گرمای تامسون در سیم آنتروپی ایجاد می شود. چون تغییر کل آنتروپی را مساوی صفر قرار دهیم،



شکل ۹-۱۰ به دست آوردن معادلات گرمای برق به روش کلین.

۱. چون در اینجا کاربرد قانون اول به بیانی از پایداری انرژی منجر می شود، فرایندهای برگشت ناپذیر هیچ گونه مشکلی ایجاد نمی کنند. اگر جملات برگشت ناپذیر را نیز بنویسیم، در نهایت حذف می شوند و همین نتیجه به دست می آید.

داریم،

$$\underbrace{\frac{\Pi(T+dT)}{T+dT} - \frac{\Pi(T)}{T}}_{\text{از گرمای پلته در پیوندگاهها}} + \underbrace{\int_T^{T+dT} \frac{\mu}{T} dT}_{\text{از گرمای تامسون در سیپها}} = 0$$

طرفین رابطه را بر  $dT$  تقسیم می‌کنیم

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi}{T} \right) + \frac{\mu}{T} = 0 \quad (28-9)$$

با حذف ضریب تامسون از معادلات ۲۷-۹ و ۲۸-۹ داریم

$$P = \frac{d\Pi}{dT} - T \frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi}{T} \right) = \frac{\Pi}{T} \quad (29-9)$$

و با قراردادن در ۲۸-۹

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\mu}{T} \quad (30-9)$$

معادلات ۲۹-۹ و ۳۰-۹ معادلات گرمابرقی هستند:

$$P = \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{\Pi}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{d^2\mathcal{E}}{dT^2} = -\frac{\mu}{T}$$

با استفاده از ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر نیز همین روابط به دست می‌آیند. صحت این روابط را تجربه به خوبی تأیید می‌کند.

## تغییر فاز

## ۱-۱۰ سیستمهایی که بیش از یک فاز دارند

اگر سیستمی از بیش از یک فاز تشکیل شده باشد، هر فاز را می‌توان درون کل سیستم، یک سیستم جداگانه به حساب آورد، و آنگاه پارامترهای ترمودینامیکی کل سیستم را از روی پارامترهای ترمودینامیکی هر فاز به دست آورد. اگر برهم‌کنش بین فازها منحصر به تبادل انرژی (جریان گرما و انجام گرفتن کار) باشد، کاربرد ترمودینامیک در مورد کل سیستم به هیچ نتیجه‌ای که اساساً تازه باشد نمی‌انجامد، اما اگر درجه‌های آزادی جدیدی برای سیستم در نظر بگیریم، مانند انتقال جرم بین فازها یا واکنش شیمیایی بین اجزاء سیستم، شرایط تعادل ترمودینامیکی به نتایج جدیدی می‌انجامد که به محدودیتهایی که تعادل بر درجه‌های آزادی جدید اعمال می‌کند، مربوط‌اند. در این فصل، منحصراً توجه خود را به سیستمهایی معطوف می‌داریم که ترکیب شیمیایی‌شان یکنواخت است (مثلاً، سیستمهای تک‌جزئی)، اما مشتمل بر بیش از یک فازند. برای سادگی کار، در این مورد نیز، نتایج کلی را برای سیستمی که فقط از سوی فشار هیدروستاتیکی روی آن کار انجام می‌شود، به دست می‌آوریم.

## ۱۰-۲ شرط تعادل بین فازها

ابتدا یک سیستم تک جزئی با دو فاز را در نظر می‌گیریم که در دما و فشار ثابت است (شکل ۱۰-۱). این سیستم می‌تواند مایعی باشد که در تماس با بخار است. اگر از هرگونه پدیدهٔ سطحی در سطح جدایی دو فاز صرف‌نظر کنیم، دما و فشار در سراسر سیستم یکنواخت خواهد بود. فرض کنید که جرمی که در هر یک از فازها وجود دارد به‌ترتیب  $m_1$  و  $m_2$  و تابع گیبس ویژهٔ آنها  $g_1$  و  $g_2$  باشد. در این صورت

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2 \quad (۱-۱۰)$$

که در آن  $G$  تابعی است از  $p$ ,  $T$ ,  $m_1$  و  $m_2$ . از سوی دیگر  $g_1$  و  $g_2$  فقط تابعی هستند از  $p$  و  $T$ . چون  $p$  و  $T$  ثابت‌اند، شرط تعادل به‌صورت زیر ساده می‌شود

$$dG = g_1 dm_1 + g_2 dm_2 = 0 \quad (۲-۱۰)$$

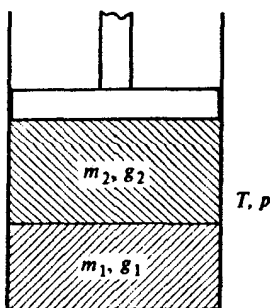
چون سیستم بسته‌ای را در نظر گرفته‌ایم که جرم آن پایسته است، رابطهٔ بالا تابع قید زیر است

$$dm_1 + dm_2 = 0 \quad (۳-۱۰)$$

و در نتیجه

$$g_1 = g_2 \quad (۴-۱۰)$$

این برهان را می‌توان به‌آسانی به‌مواردی که سیستم شامل بیش از دو فاز باشد تعمیم داد، و این نتیجه را به‌دست آورد که در حالت تعادل همهٔ توابع ویژهٔ گیبس برابرند.



شکل ۱۰-۱ سیستمی با یک جزء و دو فاز.



هر چند این شرط برای سیستمی به دست آمد که در آن فشار و دما ثابت است، لکن چنانکه می‌توان انتظار داشت، برای هر گونه قید خارجی دیگر نیز رابطه بالا برقرار است. مثلاً اگر حجم و دما ثابت باشند، شرط تعادل متناسب با آن عبارت است از  $df = 0$ . از قید جدید شرط زیر حاصل می‌شود

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = \text{const.}$$

یا

$$m_1 dv_1 + m_2 dv_2 + v_1 dm_1 + v_2 dm_2 = 0 \quad (5-10)$$

از شرط تعادل داریم

$$f_1 dm_1 + f_2 dm_2 + m_1 df_1 + m_2 df_2 = 0 \quad (6-10)$$

رابطه ۵-۱۰ را در  $p$  ضرب می‌کنیم و نتیجه را با ۶-۱۰ جمع می‌کنیم

$$\begin{aligned} (f_1 + p v_1) dm_1 + (f_2 + p v_2) dm_2 \\ + m_1 (df_1 + p dv_1) + m_2 (df_2 + p dv_2) = 0 \end{aligned} \quad (7-10)$$

اما در تغییر برگشت‌پذیر تک‌دما، داریم  $df + p dv = 0$  و در نتیجه دو جمله آخر داخل پرانتز همواره صفرند. چون جرم کل نیز پایسته است، رابطه ۷-۱۰ هنوز برقرار است و خواهیم داشت

$$(f_1 + p v_1) = (f_2 + p v_2)$$

یا

$$g_1 = g_2 \quad (8-10)$$

با محاسبات مشابه، همین نتیجه را می‌توان برای هر قیدی که بر کل سیستم اعمال شود، به دست آورد.

## ۳-۱۰ معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون

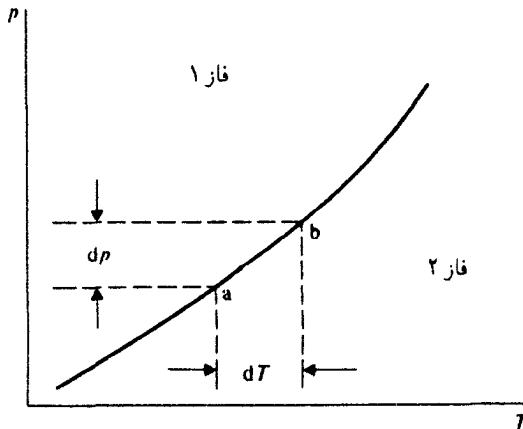
یک ماده ساده معمولاً دو درجه آزادی دارد، اما اگر قید کنیم که دو فاز از این ماده در کنار هم در حال تعادل باشند، فقط یک درجه آزادی باقی می ماند. مثلاً فشار و دمای جرم معینی از آب را می توان به دلخواه انتخاب کرد، اما اگر بخواهیم این مقدار آب با بخار خود در حال تعادل باشد، آنگاه فشار، که اکنون طبق تعریف فشار بخار خوانده می شود، به صورت تابع منحصر به فردی از دما درمی آید. اگر فشار را از فشار بخار بیشتر کنیم، بخار مایع می شود و اگر کمتر کنیم، مایع تبخیر می گردد. معادله ۳-۱۰ مستقیماً ما را به نتیجه مهمی راهنمایی می کند که فشار و دما را، هنگامی که دو فاز با هم در حال تعادل باشند، به هم مربوط می کند.

مرز بین دو فاز یک ماده را در نظر بگیرید (شکل ۳-۱۰). در هر نقطه روی مرز توابع گیبس ویژه دو فاز باید برابر باشند، بخصوص این امر باید در مورد دو نقطه همسایه  $a$  و  $b$  صدق کند

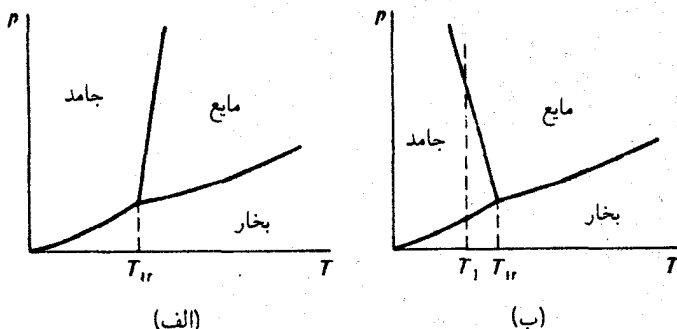
$$g_1^{(b)} = g_1^{(a)} \quad \text{و} \quad g_2^{(a)} = g_2^{(b)} \quad (۳-۱۰)$$

وقتی از  $a$  به  $b$  می رویم می توانیم بنویسیم

$$\left. \begin{aligned} dg_1 &= \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p dT = v_1 dp - s_1 dT \\ dg_2 &= \left( \frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p dT = v_2 dp - s_2 dT \end{aligned} \right\} \quad (۴-۱۰)$$



شکل ۳-۱۰ به دست آوردن معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون.



شکل ۳-۱۰ نمودارهای فازی. (الف) نمودار نوعی اغلب مواد ساده، اما (ب) رفتار آب را که هنگام انجماد منبسط می‌شود، نشان می‌دهد.

از ۹-۱۰ و ۱۰-۱۰ خواهیم داشت

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (۱۱-۱۰)$$

که در آن  $L$ ،  $\Delta S$ ، و  $\Delta V$  به ترتیب عبارت‌اند از گرمای نهان (جذب شده)، تغییر آنتروپی و تغییر حجم، هنگام رفتن از ۱ به ۲. معادله ۱۰-۱۱ به معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون موسوم است، و آهنگ تغییر فشار را برحسب دما، برای اینکه دو فاز با هم در حال تعادل باشند، به دست می‌دهد، یعنی شیب مرز دو فاز را در صفحه  $p-T$  به دست می‌دهد. این معادله در مورد هرگونه تغییر فازی که در آن هنگام گذار [از فازی به فاز دیگر]، آنتروپی و حجم دستخوش ناپیوستگی شوند، صادق است. این گونه تغییر فازها را به دلایلی که در بخش ۷-۱۰ بیان خواهیم کرد، تغییر فاز مرتبه اول می‌نامند، و همه گذارهای جامد به مایع، مایع به بخار، و جامد به بخار را دربر می‌گیرد.

نمودار فاز یک ماده ساده در شکل ۳-۱۰ (الف) نشان داده شده است. منحنیها نمایانگر رابطه یکتایی هستند که در صورت برقرار بودن تعادل میان دو فاز، بین فشار و دما برقرار است. در صورتی که هر سه فاز با هم وجود داشته باشند، سیستم هیچ‌گونه آزادی نخواهد داشت و از شرط  $g_1 = g_2 = g_3$  یک مقدار یکتا برای دما و فشار به دست می‌آید که نقطه سه‌گانه را معین می‌کند. برای بیشتر مواد، شیب منحنی جامد به مایع مثبت است. معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون نشان می‌دهد که این امر مربوط است به اینکه بیشتر مواد هنگام ذوب، انبساط می‌یابند و در نتیجه  $\Delta V$  برای آنها مثبت است. (البته  $\Delta S$  همیشه به دلیل افزایش بی‌نظمی، که با ذوب همراه است، مثبت است.)<sup>۱</sup> آب از این قاعده مستثنی است، چرا که به هنگام انجماد منبسط می‌شود و در نتیجه شیب

۱. گذار در هلیوم مایع  $^4\text{He}$  از این قاعده مستثنی است (بخش ۱۲-۲ را ببینید).

مرز جامد به مایع، منفی است. بدین سبب است که در مورد آب می‌توان با افزایش فشار به‌طور تدریجی از بخار به جامد و سپس به مایع رفت [مثلاً در دمای  $T_1$  در شکل ۱۰-۳ (ب)]، و حال آنکه در اغلب مواد، فشار در فاز جامد بیشتر است.

در آزمایشگاهی که بر روی فشار بخار جامدات و مایعات انجام گرفته است و در اندازه‌گیریهای منحنیهای ذوب، معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون، در گستره وسیعی از شرایط به‌محک تجربه زده شده است، و همه آزمایشها نشان داده است که این رابطه با دقت بسیار خوبی صادق است. اعتبار این رابطه یکی از مستقیمترین راههای آزمون تجربی صحت قانون دوم را به‌دست می‌دهد.

## ۱۰-۴ انتگرال‌گیری از معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون

در پاره‌ای از موارد، داشتن یک رابطه تابعی صریح، که بتوان از آن به‌عنوان تقریبی برای رابطه بین فشار بخار و دما استفاده کرد، سودمند است. معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون، رابطه‌ای است دقیق، اما با وارد کردن تقریبهایی که در شرایط خاص قابل قبول‌اند، می‌توان از آن انتگرال گرفت و رابطه‌ای صریح برای فشار بخار به‌دست آورد.

اگر فشار خیلی زیاد نباشد و به‌نقطه بحرانی چندان نزدیک نباشیم، می‌توان فرض کرد که بخار از قانون گاز کامل تبعیت می‌کند و از حجم ویژه فاز چگالیده در مقایسه با حجم ویژه بخار می‌توان چشمپوشی کرد. با این فرضها، معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2} \quad (10-12)$$

که در آن  $R$  ثابت گازهاست و  $L$  گرمای نهان مولی است.

برای آنکه گامی دیگر به‌جلو برداریم، باید یک شکل تابعی برای گرمای نهان  $L$  فرض کنیم. دو درجه تقریب وجود دارد که در نظر گرفتن آنها مفید است:

الف) ساده‌ترین تقریبها این است که  $L$  را ثابت فرض کنیم، و این امر در صورتی که تغییرات دما زیاد نباشد، چندان غیرمعقول نیست. در این صورت با انتگرال‌گیری از رابطه ۱۰-۱۲ خواهیم داشت

$$R \ln p = -\frac{L}{T} + A \quad (10-13)$$

که در آن  $A$  عددی است ثابت؛ یا

$$p = p_0 \exp(-L/RT) \quad (10-14)$$

توجه داشته باشید که این رابطه شکل ساده عامل بولتزمن،  $e^{-\varepsilon/kT}$  را دارد و احتمال تحریک گرمایی مولکول به بیرون از مایع یعنی به داخل بخار با عبور از سد پتانسیل  $\varepsilon = L/N_A$  را به دست می دهد.

ب) به جای اینکه گرمای نهان را ثابت فرض کنیم، می توانیم از تقریب مناسبتری استفاده کنیم و آن اینکه گرمای ویژه دو فاز را ثابت فرض کنیم. اما

$$L = T(S_v - S_c) \quad (۱۵-۱۰)$$

که در آن شاخصهای  $v$  و  $c$  مربوط اند به فاز بخار و فاز چگالیده. با مشتق گیری روی مرز دو فاز داریم

$$\frac{d}{dT} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p + \frac{dp}{dT} \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T$$

و از آنجا

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left( \frac{L}{T} \right) &= \frac{C_{pv} - C_{pc}}{T} + \left[ \left( \frac{\partial S_v}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial S_c}{\partial p} \right)_T \right] \frac{dp}{dT} \\ &= \frac{C_{pv} - C_{pc}}{T} - \left[ \frac{\partial(V_v - V_c)}{\partial T} \right]_p \frac{dp}{dT} \end{aligned}$$

حال با اعمال شرط  $V_v \gg V_c$  و با استفاده از قانون گاز کامل و جانشین کردن از رابطه ۱۰-۱۲ خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left( \frac{L}{T} \right) &= \frac{C_{pv} - C_{pc}}{T} - \frac{L}{T^2} \\ dL &= (C_{pv} - C_{pc})dT \end{aligned} \quad (۱۶-۱۰)$$

با انتگرال گیری به دست می آوریم

$$L = L_o + L_1 T \quad (۱۷-۱۰)$$

با قرار دادن در رابطه ۱۰-۱۲ و انتگرال گیری مجدد خواهیم داشت

$$R \ln p = -\frac{L_o}{T} + L_1 \ln T + A' \quad (۱۸-۱۰)$$

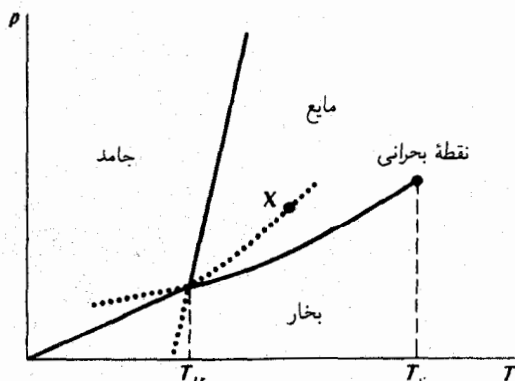
که در آن  $A'$  عددی است ثابت.

لازم به تذکر است که فرض گرماهای ویژه ثابت معادل است با اضافه کردن یک جمله خطی به وابستگی دمایی گرمای نهان، همان طور که در معادله  $17-10$  دیده می شود. در مرز مایع-بخار، هنگامی که  $L$  در دمای بحرانی به سمت صفر میل می کند،  $L$  معمولاً منفی است.

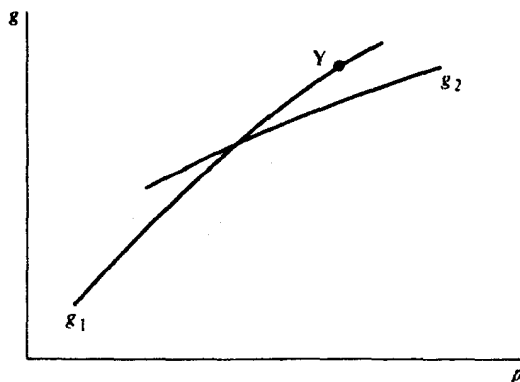
## ۵-۱۰ توابع گیبس در گذارهای مرتبه اول

بررسی نحوه رفتار توابع گیبس دو فاز در نزدیکی یک گذار، آموزنده است. تابع گیبس ویژه یک فاز منفرد باید تابع پیوسته‌ای از دما و فشار باشد و آن را می توان به صورت یک سطح در فضای سه بعدی  $g-p-T$  نمایش داد. سطوح مربوط به دو فاز مختلف، عموماً، یکدیگر را در یک خط قطع می کنند و در امتداد این خط توابع گیبس ویژه دو فاز مساوی اند، در صورتی که دورتر از آن، چنانکه شرط تعادل اقتضا می کند، فازی که  $g$  آن کمتر است فاز پایدار است (جدول ۷-۱).

اگر ماده ساده‌ای را در نظر بگیریم که می تواند به حالت مایع، جامد و بخار موجود باشد، سه سطح  $g$  وجود خواهد داشت که دو به دو یکدیگر را قطع می کنند و سه خط به دست می آید که هر یک معرف تعادل بین دو فاز است. در حالت کلی، یک نقطه وجود دارد که روی هر سه سطح واقع است و در این نقطه هر سه فاز در حال تعادل اند. بنابراین نمودار فازی شکل ۴-۱۰ تصویر خطوط تقاطع سطوح  $g$  مربوط به حالات مایع و جامد و بخار بر روی صفحه  $p-T$  است. خطوط نقطه چین عبارت اند از ادامه مرز بین دو فاز به ناحیه‌ای که فاز سوم در آن از دو فاز اولیه پایدارتر است. مثلاً نقطه  $X$  روی فصل مشترک سطوح  $g$  مربوط به جامد و بخار قرار دارد، اما معرف یک حالت پایدار نیست، زیرا برای این مقدار  $p$  و  $T$ ، سطح  $g$  مربوط به مایع زیر سطوح  $g$  مربوط به جامد و گاز قرار دارد.



شکل ۴-۱۰ نمودار فازی به عنوان تصویر فصل مشترکهای سطوح  $g$  مربوط به سه فاز

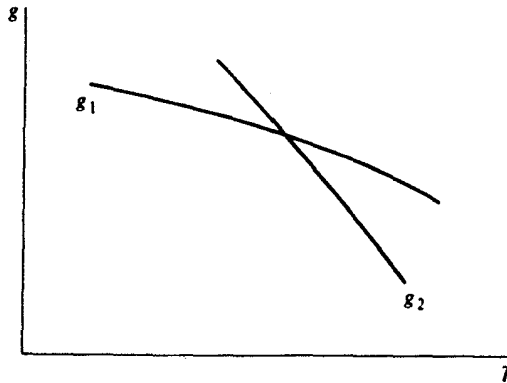


شکل ۵-۱۰. مقطع دو سطح  $g$  با صفحه‌ای که روی آن  $T$  ثابت است.

حال به بررسی مقطعهایی از سطوح  $g$  می‌پردازیم. شکل ۵-۱۰، مقطع یکی از این سطوح را با صفحه‌ای که روی آن  $T$  ثابت است، نشان می‌دهد. چون به ازای هر مقدار معین  $p$  و  $T$ ، حالت پایدار حالتی است که در آن  $g$  کمترین مقدار را دارد، حالتی چون  $Y$  پایدار نیستند، بلکه اغلب این‌گونه حالات به صورت حالات فراپایدار ظهور می‌کنند. مثلاً اگر در داخل مقداری بخار، هیچ هسته‌ای که شروع چگالش را سبب شود موجود نباشد، بخار را می‌توان تا فشاری بسیار بالاتر از فشار بخار مایع، متراکم کرد، بدون آنکه بخار به مایع تبدیل شود. در این حالت بخار را بخار فوق‌اشباع شده می‌گویند. همچنین اگر مایعی بسیار خالص باشد، آن را می‌توان تا دماهایی بسیار بالاتر از دمای نقطه جوش آن گرم کرد، بی‌آنکه بجوشد، چنین مایعی را مایع ابرگرم می‌گویند. پایداری نسبی این حالات، نتیجه پدیده‌های سطحی است و در این باره در بخش ۱۰-۱۱ به تفصیل بیشتر بحث خواهیم کرد. در حال حاضر، نکته مهم این است که چنین حالتی وجود دارند، و در نتیجه حق داریم سطوح  $g$  را به ناحیه‌هایی که متناظر با هیچ هیئت پایداری نیستند، گسترش دهیم.

چون  $(\partial g / \partial p)_T = v$ ، بنابراین شیب فصل مشترک منحنی  $g$  برحسب  $p$  با صفحه‌ای که روی آن  $T$  ثابت است، همواره مثبت است. در مورد گذار جامد به مایع، هر یک از دو فاز می‌تواند فشار بیشتر را داشته باشد، و فاز با فشار بیشتر، فازی است که حجم ویژه آن کمتر است. این نتیجه با یک استدلال ساده به دست می‌آید، و آن اینکه چون شیب منحنیها مثبت است، فازی که مقدار  $g$  آن در فشارهای بیش از فشار نقطه تقاطع کمتر از دیگری است، باید شیب کمتری داشته باشد. به عکس، برای گذار از حالت بخار به حالت جامد یا مایع، فاز بخار باید همواره فشار کمتری داشته باشد، زیرا در دمای معین، چگالی آن همواره باید کمتر از چگالی جامد یا مایع باشد.

مقطع دو سطح  $g$  با صفحه‌ای که روی آن  $p$  ثابت است در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است. چون داریم  $(\partial g / \partial T)_p = -s$ ، بنابراین شیب این مقاطع همواره منفی است، همچنین چون گرماهای ویژه در فشار ثابت همواره مثبت‌اند، بنابراین انحناهای این منحنیها نیز همواره باید



شکل ۶-۱۰ مقطع دو سطح  $g$  با صفحه‌ای که روی آن فشار ثابت است.

منفی باشد. با استدلالی شبیه استدلال قبلی، در این مورد نیز می‌توان نتیجه گرفت که فازی که دمای آن بیشتر است آنتروپی بیشتری دارد.

### ۶-۱۰ نقاط بحرانی

اگر تغییر فاز مایع به بخار را در جهت افزایش دما دنبال کنیم، درمی‌یابیم که گرمای نهان و تغییر حجمی که با این گذار همراه است به تدریج کمتر می‌شود و سرانجام از بین می‌رود، تا جایی که دیگر نمی‌توان گذار از یک فاز به فاز دیگر را تشخیص داد. نقطه‌ای که این امر در آن رخ می‌دهد به نقطه بحرانی موسوم است (شکل ۶-۱۰). در دماهای بیش از دمای بحرانی می‌توان به‌طور پیوسته از فاز مایع به فاز بخار رفت. با به‌یاد آوردن اینکه در تغییر فاز، گرمای نهان برای واحد جرم برابر است با

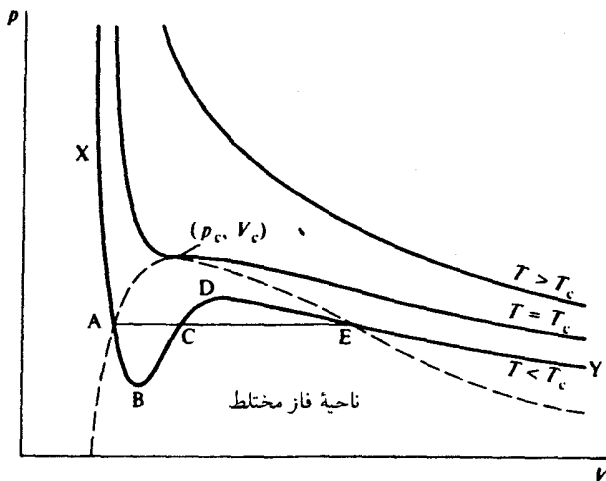
$$T\Delta s = -T\Delta \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

و

$$\Delta v = \Delta \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$$

فقدان گرمای نهان یا تغییر حجم در دماهای بالاتر از دمای بحرانی، نشان می‌دهد که در این ناحیه دیگر سطوح  $g$  متقاطع وجود ندارند، بلکه دستگاه تنها روی یک سطح هموار  $g$  به‌طور پیوسته تغییر حالت می‌یابد. اما چگونه ماده تغییر حالت می‌یابد و از حالت زیر دمای بحرانی که در آن دو سطح  $g$  متمایز برای فازهای مایع و بخار وجود دارد، به حالت بالای دمای بحرانی که در آن فقط





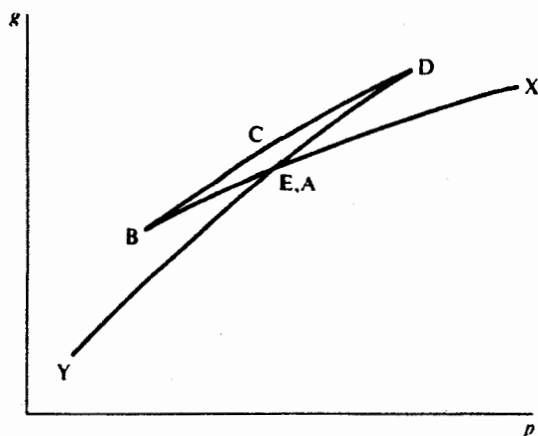
شکل ۱۰-۷ منحنیهای تکدمای وان دروالس، نزدیک دمای بحرانی (مطابق مقیاس نیست).

یک سطح  $g$  وجود دارد، تبدیل می‌شود؟ با تجزیه و تحلیل رفتار یک سیال وان دروالس می‌توان تا حدودی به علل این امر پی برد.

شکل تکدماهای یک سیال وان دروالس، در نزدیکی نقطه بحرانی، در شکل ۱۰-۷ نشان داده شده است. تکدمایی را که برای آن  $T < T_c$ ، در نظر بگیرید. می‌دانیم که هیچ سیال واقعی‌ای تمام منحنی YEDCBAX را طی نمی‌کند، بلکه وقتی حجم را کاهش می‌دهیم و سیستم از نقطه  $Y$  شروع به پیمودن منحنی می‌کند، به نقطه‌ای چون  $E$  می‌رسیم که در آن مایع شروع به چگالیدن می‌کند. وقتی حجم را بیشتر کاهش دهیم، مقدار بیشتری از ماده به مایع تبدیل می‌شود، فشار در حد فشار بخار مایع ثابت می‌ماند، تا نقطه  $A$  که دیگر بخاری باقی نمی‌ماند.  $ECA$  ناحیه فاز مختلط است. از نقطه  $A$  به بعد، سیستم تکدمای وان دروالس را در مسیر  $AX$  طی می‌کند. می‌دانیم که در ناحیه فاز مختلط، توابع گیس و ویژه بخار و مایع مساوی‌اند، و چون دما و فشار در امتداد  $ECA$  تغییر نمی‌کنند، مقدار این توابع نیز ثابت است. بنابراین، بخصوص، تابع گیس سیستم در  $E$ ، یعنی در نقطه‌ای که فقط بخار وجود دارد، و در  $A$  که فقط مایع وجود دارد، باید برابر باشند، یعنی

$$g_A = g_E \quad (۱۰-۱۹)$$

حال فرض کنید که تمام منحنی تکدمای وان دروالس معنی فیزیکی داشته باشد. در این صورت می‌توان نحوه تغییرات  $g$  را روی منحنی تکدما با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد



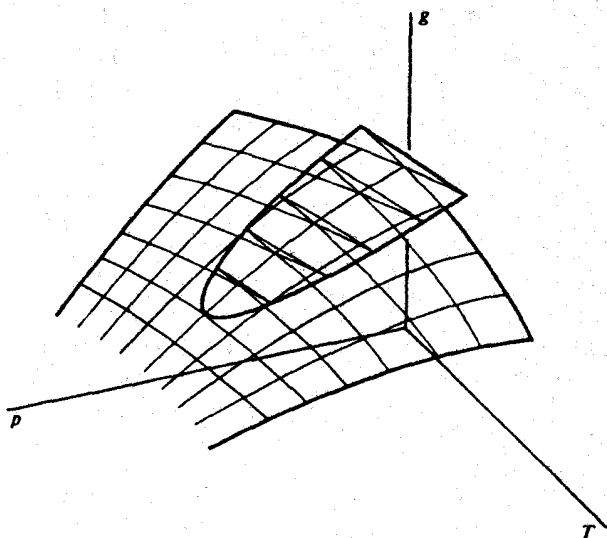
شکل ۸-۱۰ تابع گیبس سیال وان دروالس در دماهای کمتر از دمای بحرانی.

$$\begin{aligned}
 g(p, T) &= g(p_0, T) + \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T dp \\
 &= g(p_0, T) + \int_{p_0}^p v dp \quad (20-10)
 \end{aligned}$$

که مقدار  $v$  را می‌توان از معادله وان دروالس در رابطه بالا جایگزین کرد. رفتار  $g$  که بدین شیوه محاسبه شده است، در شکل ۸-۱۰ نمایش داده شده است. حالتی که در شکل‌های ۷-۱۰ و ۸-۱۰ با خط BCD نمایش داده شده‌اند، از لحاظ مکانیکی ناپایدارند، زیرا این بخش از تکدمای وان دروالس ضریب تراکم منفی دارد؛ اما سیستم، از لحاظ نظری، می‌تواند ناحیه‌های AB و DE را به صورت حالات فراپایدار طی کند. نقاط B و D حدود حالت فراپایدار را برای سیال وان دروالس نمایش می‌دهند.

حال، وقتی دما را زیاد می‌کنیم، ناحیه فاز مختلط سیال وان دروالس به تدریج کوچکتر می‌شود و سرانجام در دمای بحرانی از میان می‌رود. در نتیجه، اندازه حلقه بسته تابع گیبس و تفاوت دو شیب در نقطه تقاطع (E, A) نیز کمتر می‌شود و در دمای بحرانی از میان می‌رود. یعنی در دماهای کمتر از دمای بحرانی سطح گیبس حالت پایدار یک گودی دارد که هر چه به نقطه بحرانی نزدیک می‌شویم عمق آن کمتر می‌شود و سرانجام در این دما به کلی از میان می‌رود و از این نقطه به بعد یک سطح هموار خواهیم داشت. سطح  $g$  برای سیال وان دروالس در شکل ۹-۱۰ نمایش داده شده است.

تذکر این نکته بجاست که فشار بخار سیال وان دروالس را می‌توان از روی معادلات ۱۹-۱۰ و ۲۰-۱۰ و خود معادله وان دروالس به دست آورد. چون  $g_A = g_E$ ، پس  $\int_A^E v dp = 0$ ، یعنی در شکل ۷-۱۰ سطوح ABC و CDE باید مساوی باشند، برای برقرار بودن این رابطه باید فشار



شکل ۹-۱۰ تابع گیس سیال وان دروالس نزدیک نقطه بحرانی آن.

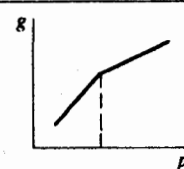
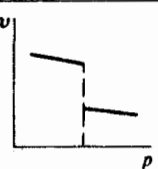
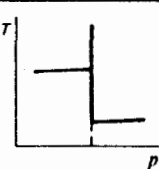
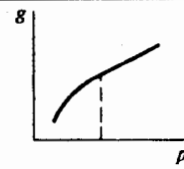
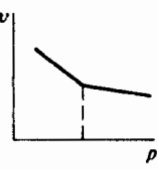
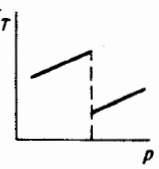
$p'$  را که ناحیه فاز مختلط در آن به وجود می آید تنظیم کرد، اما این فشار طبق تعریف همان فشار بخار است. با پیدا کردن این فشار، تغییر حجم  $v_A - v_E$  که با تغییر فاز همراه است به دست می آید و نیز به کمک معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون می توان گرمای نهان گذار را محاسبه کرد. آزمایش نشان می دهد که رفتار این کمیتها در سیالهای حقیقی با سیال وان دروالس تا حدودی تفاوت دارد و این امر مایه تعجب نیست [۴۷].

تحقیق در این نکته که آیا برای گذار جامد به مایع نیز نقطه بحرانی وجود دارد یا نه، جالب توجه است. استدلالهای نظری ما را به این نتیجه رهنمون می کند که وجود چنین نقطه ای نامحتمل است، زیرا اگر این نقطه وجود داشته باشد، با افزودن دما و فشار می توان به طور پیوسته از حالت جامد به حالت مایع رفت. اما جامدات حقیقی نظم دوربرد دارند، یعنی اتمهای آنها به نقشهای معینی که در سراسر جامد گسترش دارد درآمده اند، و این نقش به جامد تقارن بلوری بخصوصی می دهد. و حال آنکه مایعات نظم دوربرد ندارند، و وضعیت اتمها در مایعات فقط تا چند اتم مجاور به هم مربوط است. بنابراین پی بردن به اینکه چگونه می توان به صورت پیوسته از یکی از این دو حالت به حالت دیگر گذار کرد مشکل است. متأسفانه این استدلال چندان قاطع نیست. زیرا مایعات نظم کوتاهبرد دارند و نمی توان امکان این امر را منتفی دانست که با تغییر شرایط خارجی، برد این نظم به تدریج افزایش یابد. این گونه نظم یابی تدریجی بی تردید در پاره ای از سیستمها رخ می دهد. مثلاً نمکهای پارامغناطیسی بدون هیچ گونه ناپیوستگی، از حالتی که از لحاظ مغناطیسی بی نظم است به حالت نظم دوربرد درمی آیند. اما این نمکها، به دلیل ساختمان بلوری شان، حتی در حالتی که از لحاظ مغناطیسی بی نظم است، از نوعی تقارن برخوردارند و همین امر اعتبار این مقایسه را خدشه دار می کند.

با این حال، آزمایش نشان می‌دهد که نقطه بحرانی جامد-مایع وجود ندارد. طبق قانون حالات متناظر، نمودارهای فازی تمام مواد ساده، اگر در مختصات کاهش یافته ترسیم شوند، باید مشابه باشند. بنابراین بالاترین فشارها و دماهای موثر هنگامی به دست می‌آید که با موادی که دما و فشار بحرانی آنها تا حد امکان کم است کار کنیم. ایزوتوپ معمولی هلیوم با  $p_c = ۲۲۵ \text{ atm}$  و  $T_c = ۵۲ \text{ K}$  به وضوح دارای چنین شرایطی است. در یک رشته آزمایشها [۳۷] منحنی ذوب  $^4\text{He}$  تا فشار  $۷۵۰۰ \text{ atm}$  و دمای  $۵۰ \text{ K}$  پیگیری شد بی‌آنکه نقطه بحرانی‌ای دیده شود. در آزمایش دیگر، تفاوت آنتروپی حالات جامد و مایع تا فشار  $۳۰۰۰ \text{ atm}$  و دمای  $۲۶ \text{ K}$  اندازه‌گیری شد و معلوم شد که این تفاوت در اثر افزایش دما افزایش می‌یابد و حال آنکه هنگام نزدیک شدن به نقطه بحرانی این تفاوت باید از بین برود. از این دو آزمایش چنین برمی‌آید که وجود نقطه بحرانی جامد-مایع بسیار نامحتمل است.

## ۷-۱۰ تغییر فاز از مرتبه بالاتر

آن نوع تغییر فاز که در بخش قبلی همین فصل مورد بررسی قرار گرفت، با تغییر ناپیوسته آنتروپی و حجم هنگام گذار مشخص می‌شود، و این تغییرات به تغییرات ناپیوسته مشتق اول تابع گیس حالت پایدار نسبت به متغیرهای ویژه آن  $T$  و  $p$  مربوط اند. اما همه تغییر فازها از این نوع نیستند. مرسوم این است که از طرح طبقه‌بندی که اول بار توسط اهرنفسست عرضه شد پیروی کنیم. طبق این طرح، تعریف مرتبه گذار عبارت است از مرتبه پایین‌ترین مشتق تابع گیس که هنگام گذار از خود ناپیوستگی نشان می‌دهد. جدول ۱-۱۰ مشتقات اول، دوم، و سوم  $g$  و نزدیکترین کمیات تجربی‌ای به یکدیگر را که ناپیوستگیها در آن ظاهر می‌شود، نشان می‌دهد. شکل ۱۰-۱۰، به صورت

مرتبه گذار	$g$	مشتقات $g$	
		اول	دوم
اول			
دوم			

شکل ۱۰-۱۰ رفتار تابع گیس و مشتقات اول و دوم آن در گذارهای مرتبه اول و دوم.

جدول ۱-۱۰ گذارهای مرتبه اول و دوم و سوم در این جدول، برای هر مرتبه گذار، ضرایب دیفرانسیلی  $g$  و نزدیکترین کمیت‌های تجربی به یکدیگر که ناپیوستگی در آنها رخ می‌دهد، آمده است.

ناپیوستگی ظاهر می‌شود در:					
کمیات تجربی متناظر			مشتق‌های $g$		مرتبه
			$v$	$s$	
$v$	$s$		$v$	$s$	اول
			$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$	دوم
$\kappa$	$\beta$	$c_p$	$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$	
			$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$	$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2}\right)_p$	سوم
$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_p$	$\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T}$	$\frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T}$	
$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p^2}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial p^2}\right)_T$	

طرح‌وار، رفتار تابع گیبس و مشتقات اول و دوم آن را در گذارهای مرتبه اول و دوم نمایش می‌دهد. در بخش ۱-۳، با استفاده از تساوی توابع گیبس ویژه برای دو فاز در حال تعادل، معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون را برای شیب مرز دو فاز به‌دست آوردیم. اگر بخواهیم این معادله را در مورد گذارهایی که مرتبه آنها بیش از یک است به‌کار ببریم یک نتیجه مبهم به‌دست می‌آوریم، زیرا صورت و مخرج هر دو صفر می‌شوند. با این حال می‌توان با استفاده از تساوی آنتروپیها و یا حجمها به‌هنگام گذار، معادلات مشابهی برای گذار مرتبه دوم به‌دست آورد. به‌صورت زیر عمل می‌کنیم.

با بسط  $dv$  بر حسب  $p$  و  $T$  (یعنی دو متغیر مورد توجه ما):

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \quad (۲۱-۱۰)$$

با استفاده از  $dv_1 = dv_2$  برای یک تغییر بینهایت کوچک در امتداد مرز دو فاز، خواهیم داشت

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{(\partial v_2/\partial T)_p - (\partial v_1/\partial T)_p}{(\partial v_2/\partial p)_T - (\partial v_1/\partial p)_T} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_2 - \kappa_1} \quad (۲۲-۱۰)$$

اگر  $ds$  را به جای  $dv$  بسط دهیم، خواهیم داشت

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{vT} \frac{c_{p2} - c_{p1}}{\beta_2 - \beta_1} \quad (۲۳-۱۰)$$

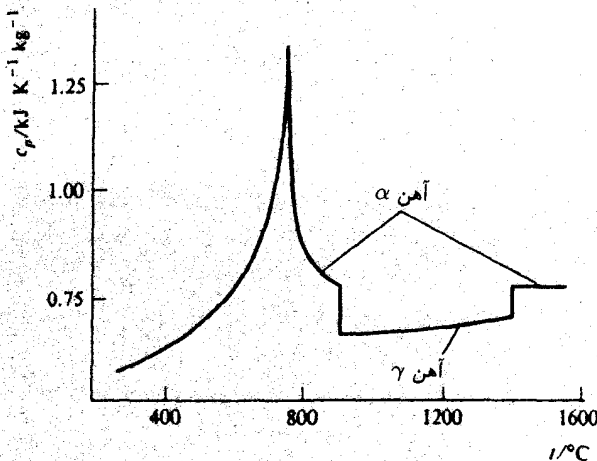
که در آن  $\beta_i$ ،  $\kappa_i$ ،  $c_{pi}$ ، و  $v$  ضرایب انبساط مکعبی تک فشار، ضرایب تراکم پذیری تکدما، ظرفیتهای گرمایی ویژه در فشار ثابت، و حجم ویژه هستند. معادلات

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\kappa} = \frac{1}{vT} \frac{\Delta c_p}{\Delta\beta} \quad (۲۴-۱۰)$$

به معادلات اهرنفتست معروفاند، ذکر این نکته بد نیست که در واقع ما از روش معمولی برای بیان عبارات مبهم که صورت و مخرج آنها صفر است استفاده کرده‌ایم، یعنی به جای صورت و مخرج مشتق اول آنها را، در مورد اول بر حسب  $p$  و در مورد دوم بر حسب  $T$ ، قرار داده‌ایم.

### ۸-۱۰ چند مثال از تغییر فازهای مرتبهٔ بالا

متأسفانه از میان سیستمهایی که گذارهای مرتبهٔ بالا دارند، فقط رفتار محدودی به رفتار آرمانی‌ای که در شکل ۱۱-۱۰ نمایش داده شده است، نزدیک است. معمولاً شیب گرمای ویژه در یکی از دو سوی گذار، یا در هر دو سوی آن، بینهایت می‌شود و در اغلب موارد نمی‌توان به آسانی حکم کرد



شکل ۱۱-۱۰ گرمای ویژه آهن [۲].

که یک سیستم خاص را بهتر است به کدام طبقه آرمانی متعلق دانست. چند مثال برای گذارهایی از مرتبه‌های گوناگون، در سیاهه زیر ذکر شده است.

### مرتبه اول

تغییر فازهای جامد به مایع، جامد به بخار، و مایع به بخار (بخشهای  $10-3$  تا  $10-6$ ).  
گذار ابررسانا در میدان مغناطیسی (بخش  $10-8-3$ ).  
پارهای از گذارهای آلوتروپیکی (چندگون) در جامدات (مثلاً آهن، زیربخش  $10-8-1$ )

### مرتبه دوم

گذار ابررسانا در میدان صفر (زیربخش  $10-8-3$ ).  
گذار ابرسیال در هلیوم مایع (زیربخش  $10-8-2$ ).  
گذار نظم به بی‌نظمی در برنج  $\beta$  (شکل  $5-4$ ).

### مرتبه سوم

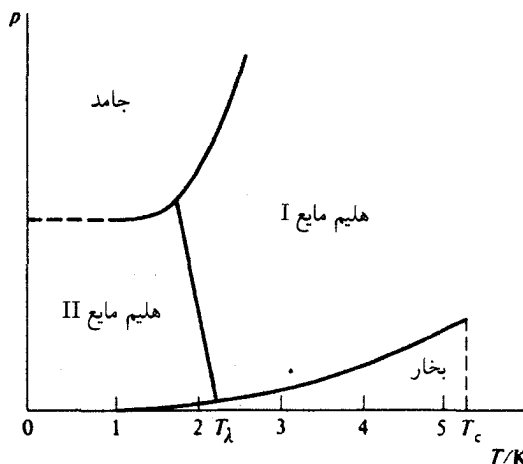
نقطه کوری بسیاری از مواد فرومغناطیسی (مثلاً آهن، زیربخش  $10-8-1$ ).  
حال با تفصیل بیشتر به بحث درباره‌ای از این موارد می‌پردازیم.

## ۱۰-۸-۱ تغییر فاز در آهن جامد

آهن، از این نظر جالب توجه است که در حالت جامد گذار مرتبه اول و سوم را از خود بروز می‌دهد (شکل  $10-11$ ). گذار مرتبه سوم عبارت است از گذار از حالت فرومغناطیسی، که از لحاظ مغناطیسی نظم دارد، به حالت نامنظم پارامغناطیسی؛ و سطح کل زیرمنحنی بی‌هنجاری گرمای ویژه به تغییر آنتروپی که با نظم‌یابی مغناطیسی همراه است، مربوط است (بخش  $5-6$ ). در دماهای بیشتر، دو گذار مرتبه اول با تغییر ساختمان بلوری آهن ارتباط دارند. در دماهای کمتر از  $906^\circ\text{C}$  و بالاتر از  $1400^\circ\text{C}$  فاز  $\alpha$  پایدار است، و بین این دو دما فاز  $\gamma$ . بنابراین سطوح  $g$  مربوط به فازهای  $\alpha$  و  $\gamma$  در این دو دما یکدیگر را قطع می‌کنند، اما گذار مرتبه سوم متناظر است با تغییر ناپیوسته انحنای سطح  $g$  در نقطه کوری.

## ۱۰-۸-۲ گذار ابرسیال در هلیوم مایع

شکل  $10-12$  نمودار فازی ایزوتوپ معمولی هلیوم،  $^4\text{He}$  را نمایش می‌دهد. برخلاف تمام عناصر دیگر،  $^4\text{He}$  و ایزوتوپ سبکتر آن  $^3\text{He}$  تا دمای صفر مطلق به حالت مایع باقی می‌مانند. دلیل این امر ساده است. برای اینکه مایع جامد شود، اتمهای آن باید به جایگاههای معینی در شبکه بلوری محدود باشند. این امر حرکت خطی اتمها را در یک طول معین  $\Delta x$ ، که در حدود فاصله بین اتمهاست، محدود می‌کند، اما فقط در صورتی می‌توان به این کار موفق شد که به اتمها به اندازه  $\Delta p$

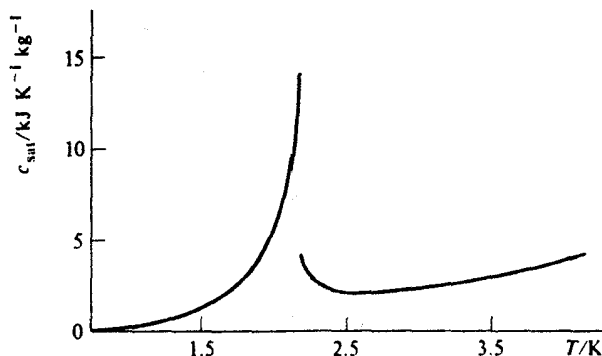


شکل ۱۰-۱۲ نمودار فازی ایزوتوپ معمولی هلیوم  ${}^4\text{He}$  (طبق مقیاس نیست).

که مقدار آن از اصل عدم قطعیت،  $\Delta p \Delta x \approx \hbar$ ، به دست می آید [۵۸]، تکانه بدهیم. این تکانه متناظر است با انرژی نقطه صفری به اندازه  $E = (\Delta p)^2 / 2m$ . مقدار این انرژی برای اتم هلیوم، که اتمی است کوچک و سبک، بیش از اتمهای بالاتر جدول تناوبی است. علاوه بر این اتم هلیوم یک گاز بی اثر است و لایه الکترونی خارجی آن پراست، به طوری که نیروهای بین اتمی آن بسیار ضعیف اند و در نتیجه انرژی که برای محدود کردن آنها در مکانهای خاص خود در حالت جامد وجود دارد نیز کم است. در مورد هلیوم، انرژی نقطه صفر از انرژی که باعث انجماد می شود بیشتر است، و جز در صورتی که اثر نیروهای بین اتمی با اعمال فشار زیاد تشدید شود، هلیوم تا صفر مطلق مایع می ماند. در هیدروژن، نیروهای بین اتمی به مراتب بزرگترند و گازهای بی اثر سنگینتر، چون جرمشان بیشتر است، انرژی نقطه صفر کمتری دارند اصل عدم قطعیت این نکته را نیز که چرا فشار بخار ایزوتوپ سبکتر بیش از فشار بخار ایزوتوپ سنگینتر است، توضیح می دهد. نقطه جوش متعارف این دو ایزوتوپ به ترتیب عبارتند از  ${}^3\text{He}$ ، ۳٫۱۹ K و  ${}^4\text{He}$ ، ۴٫۲۱ K.

اما هلیوم  ${}^4\text{He}$ ، به خلاف ایزوتوپ سبکتر خود، دو فاز مایع دارد که به هلیوم I و هلیوم II معروف اند (شکل ۱۰-۱۲). فاز I، که دمای بالاتری دارد، از هر لحاظ یک مایع معمولی است، اما هلیوم II رسانایی الکتریکی فوق العاده زیادی دارد، و از بعضی جوانب طوری رفتار می کند که انگار روشکسانی آن بسیار کم است و بدین دلیل آن را "ابرسیال" می گویند. گذار به حالت ابرسیال کاملاً مشخص است، اما نه چگالی مایع در این گذار تغییر می کند و نه هیچ گرمای نهانی مشاهده می شود. با این حال، گرمای ویژه مایع، دارای بی هنجاری زیاد است (شکل ۱۰-۱۳)، بدین معنی که گرمای ویژه مایع در پایین نقطه گذار به سرعت افزایش می یابد و در آن نقطه ظاهراً به نحو ناپایسته کاهش می یابد. هلیوم II خواص غیرعادی دیگری دارد [۶۵]. "اثر فوتین" در بخش ۱۰-۱۰ مورد بحث قرار می گیرد.





شکل ۱۰-۱۳ گرمای ویژه هلیوم مایع تحت فشار بخار آن [۳۶].

وقتی که شکل بی‌هنجاری گرمای ویژه، شبیه شکل بی‌هنجاری گذار به ابرسیال در هلیوم یا گذار مرتبه سوم در آهن باشد، تغییر فاز را به‌مناسبت شکل منحنی گرمای ویژه، گذار  $\lambda$  و نقطه‌ای را که گذار در آن رخ می‌دهد نقطه  $\lambda$  می‌نامند.

### ۱۰-۸-۳ تغییر فاز ابررسانا

پدیده تغییر فاز ابررسانا را تا اندازه‌ای به‌تفصیل تجزیه و تحلیل خواهیم کرد، زیرا این پدیده هم فی‌نفسه جالب است و هم تنها نمونه گذار ایده‌آل مرتبه دوم است.

بسیاری از فلزات، اگر تا دمای پایین معینی سرد شوند، ابررسانا می‌شوند<sup>۱</sup>، و در حالت ابررسانایی دارای دو خاصیت ویژه هستند:

الف) مقاومت الکتریکی صفر

ب) خاصیت دیامغناطیسی کامل<sup>۲</sup> (حذف کامل شار مغناطیسی)

با کارهای زیر می‌توان حالت ابررسانایی را از بین برد و فلز را به حالت عادی برگرداند:

الف) بالا بردن دما، یا

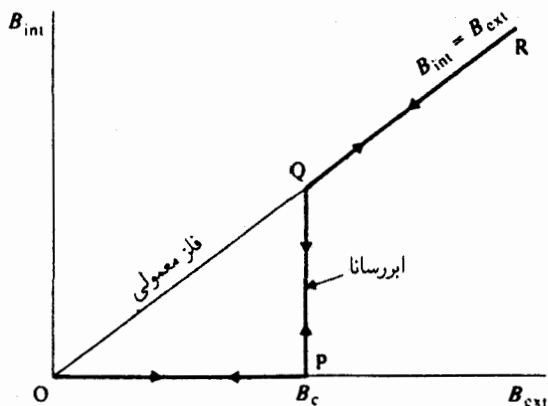
ب) اعمال یک میدان مغناطیسی که مقدار آن از یک مقدار بحرانی معین، بیشتر باشد، یا

با ترکیبی از الف) و ب).

بینهایت بودن رسانایی الکتریکی به‌معنای داشتن خاصیت دیامغناطیسی کامل نیست. درست است که میدان مغناطیسی متغیر، در سطح فلز جریانهای گردابی القا می‌کند و این جریانها میان تغییرات میدان خارجی و درون فلز حائل می‌شوند، اما حتی در رساناهای کامل، این جریانهای

۱. برای بحث مفصل پدیده ابررسانندگی [۵۲] را ببینید.

۲. در اینجا خواص اصلی ابررساناها را توصیف می‌کنیم. در ابررساناهای نوع II این خواص به‌گونه‌ای اصلاح می‌شوند که میدان مغناطیسی می‌تواند نفوذ کند و دوام ابررسانندگی را کامل کند. برای اطلاعات بیشتر [۵۲] را ببینید.



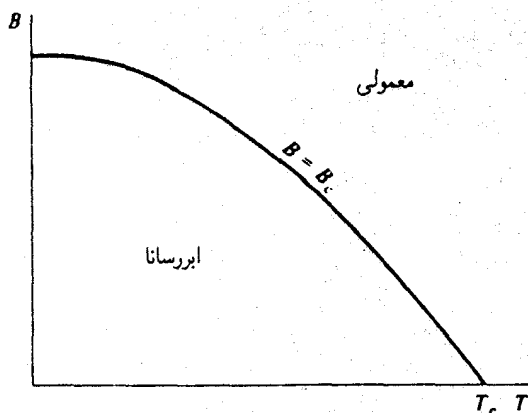
شکل ۱۰-۱۴ خاصیت دیامغناطیسی کامل در یک ابررسانا.

سطحی سرانجام از بین می‌روند و تغییرات میدان خارجی به داخل رسانا رخنه می‌کند [۴۹]. به عکس، در ابررساناها، جریانهای سطحی که توسط میدان مغناطیسی القا می‌شوند، تا وقتی ماده مورد نظر ابررسانا است باقی می‌مانند، و مهمتر از آن، اگر خاصیت ابررسانایی را با بیشتر کردن مقدار میدان از مقدار بحرانی از بین ببریم و سپس با کاهش میدان آن را اعاده کنیم، جریانهای سطحی از نو ظاهر می‌شوند و شار مغناطیسی از درون فلز رانده می‌شود. این اثر، اثر مایسنر نامیده می‌شود.

خاصیت دیامغناطیسی کامل یک ابررسانا در شکل ۱۰-۱۴ نمایش داده شده است. وقتی میدان خارجی را افزایش می‌دهیم، جریانهای سطحی القایی میان تغییرات میدان خارجی و درون فلز حائل می‌شوند و تا نقطه P که به میدان بحرانی می‌رسیم، مقدار القای مغناطیسی در درون فلز دقیقاً صفر است. از این نقطه به بعد ابررسانایی از میان می‌رود و شار مغناطیسی داخل فلز می‌شود تا نقطه Q که در آن  $B_{int} = B_c$ ، برای  $B_{ext} > B_c$  داریم  $B_{int} = B_{ext}$  و سیستم، مانند یک فلز معمولی، در امتداد QR حرکت می‌کند. اگر میدان را کاهش دهیم، جریانهای سطحی با ظهور مجدد ابررسانایی در نقطه  $B_{ext} = B_c$  مجدداً ظاهر می‌شوند. شار مغناطیسی از درون فلز رانده می‌شود و سیستم دوباره در امتداد QP حرکت می‌کند. از دو خاصیت اساسی ابررسانایی، یعنی رسانایی کامل و خاصیت دیامغناطیسی کامل، خاصیت دوم در واقع اساسی‌تر است.

وجود تنشها و ناخالصیها، به شدت بر واضح بودن گذار به حالت ابررسانایی اثر می‌گذارد، اما شک نیست که اگر این پدیده‌های خارجی وجود نداشته باشند، این گذار بسیار واضح و برگشت پذیر است. مثلاً آزمایش مستقیم نشان داده است که گذار در قلع در میدان مغناطیسی صفر ( $T_c = 3.73\text{ K}$ ) در یک محدوده دمایی کوچکتر از  $4\text{ K}$  به صورت برگشت پذیر رخ می‌دهد.

اگر بخواهیم دقیق باشیم، باید ابررسانا را سیستمی فرض کنیم دارای سه درجه آزادی  $V$ ،  $T$ ،  $p$  با  $B$  و  $m$ . در تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی زیر، همه این درجات آزادی را در نظر می‌گیریم، اما باید دانست که فشار هیدروستاتیکی چندان بر ابررسانایی اثر ندارد و اغلب می‌توان از



شکل ۱۵-۱۰ نمودار فازی یک ابررسانا.

دو متغیر اول ( $V, p$ ) صرفنظر کرد. برای سهولت محاسبات از علامت برداری کمیت‌های مغناطیسی چشمپوشی می‌کنیم.

شکل ۱۵-۱۰ نمودار فازی یک ابررسانا را در نقاط واقع بر مرز میان ابررسانایی و صفحه  $B-T$  نمایش می‌دهد. (در اینجا، و از این به بعد، به جای  $B_{ext}$  می‌نویسیم  $B$ ). در تمام فازهای معمولی، گذار از مرتبه اول است، جز در  $B = 0$  و  $T = 0$ . (در فصل ۱۲ خواهیم دید که بنابر قانون سوم گذارهای مرتبه اول در دمای صفر مطلق ناممکن است.) مقدار میدان مغناطیسی‌ای که در یک دمای معین ابررسانایی را از بین می‌برد به میدان بحرانی  $B_c$  موسوم است، و اما دمای گذار در میدان صفر را معمولاً دمای بحرانی  $T_c$  می‌نامند. حال قواعد ترمودینامیکی‌ای را که برای تغییر فاز به دست آوردیم، بر این سیستم اعمال می‌کنیم.

معمولاً  $T, B$ ، و  $p$  به عنوان متغیر مستقل انتخاب می‌شوند. تابع پتانسیل مناسب، عبارت است

از

$$g = u - Ts + pv - Bm \quad (25-10)$$

که در آن  $m$  گشتاور مغناطیسی در واحد جرم است، و  $u$  طوری تعریف می‌شود که داریم  $du = T ds - p dv + B dm$  (زیربخش ۳-۵-۴). در این صورت

$$dg = -s dT + v dp - m dB \quad (26-10)$$

در حالت تعادل  $dG = 0$  (چون  $dT = dp = dB = 0$ )، و در نتیجه این شرط به دست می‌آید که روی مرز دو فاز داریم

$$g_s = g_n \quad (27-10)$$

که در آن  $n$  و  $s$  به ترتیب معرف فازهای معمولی و ابررسانا هستند.

پیش از آنکه به بحث درباره ویژگیهای مرز دو فاز بپردازیم، بد نیست کمی از موضوع خارج شویم و عبارت ساده‌ای برای بیان تفاضل توابع گیبس یک ابررسانا در حالات عادی و ابررسانایی به دست آوریم. از  $10^{-26}$  داریم

$$g(B) = g(0) - \int_0^B m dB$$

برای ابررسانا، تا وقتی که ابررسانا باقی بماند، می‌توانیم قرار دهیم

$$m = -Bv/\mu_0$$

زیرا از این رابطه خواهیم داشت  $B_{int} = 0$ ، و در نتیجه متناظر است با حالت دیامغناطیسی کامل. بنابراین

$$g_s(B) = g_s(0) + vB^2/2\mu_0. \quad (28-10)$$

برای  $B \leq B_c$ ، و در هنگام گذار، با استفاده از  $10^{-27}$ ، داریم

$$g_n(B_c) = g_s(0) + vB_c^2/2\mu_0. \quad (29-10)$$

اما پذیرفتاری فلز معمولی قابل چشمپوشی است و بنابراین با تقریب بسیار خوب داریم

$$g_n(B) = g_n(0)$$

و

$$g_n(0) - g_s(0) = vB_c^2/2\mu_0. \quad (30-10)$$

حال به بررسی مرز دو فاز بازمی‌گردیم، با در نظر گرفتن متغیرهای مستقل به صورت جفت جفت، و اعمال شرط  $10^{-27}$  به همانگونه که در مورد سیستم دو پارامتری (بخش  $10^{-3}$ ) اعمال کردیم، سه معادله مشابه معادله کلاوسیوس-کلاپیرون از رابطه  $10^{-27}$  به دست می‌آوریم. این معادلات

عبارت‌اند از

$$p, T \text{ (ثابت } B) \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_B = \frac{\Delta s}{\Delta v} = s_n - s_s / v_n - v_s \quad (۳۱-۱۰)$$

$$B, T \text{ (ثابت } p) \quad \left( \frac{\partial B_c}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta s}{\Delta m} = -\mu_o (s_n - s_s) / v_s B_c \quad (۳۲-۱۰)$$

$$B, p \text{ (ثابت } T) \quad \left( \frac{\partial B_c}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta v}{\Delta m} = \mu_o (v_n - v_s) / v_s B_c \quad (۳۳-۱۰)$$

از این سه معادله، معادله اول از لحاظ شکل با معادله کلاسیوس-کلاپیرون برای سیستمی با دو درجه آزادی که از سوی فشار هیدروستاتیک روی آن کار انجام می‌شود، یکسان است. مقادیر  $s_n$ ،  $v_n$ ،  $s_s$  و  $v_s$  که در این معادلات وارد می‌شوند، باید به حالت گذار، یعنی  $B = B_c$ ، متعلق باشند. با این حال، این کمیات عملاً مستقل از میدان‌اند، و به این امر می‌توان با آزمودن دو رابطه از روابط ماکسول که از معادله ۱۰-۲۶ به دست می‌آید، پی برد:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial B} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_{B,p} \quad (۳۴-۱۰)$$

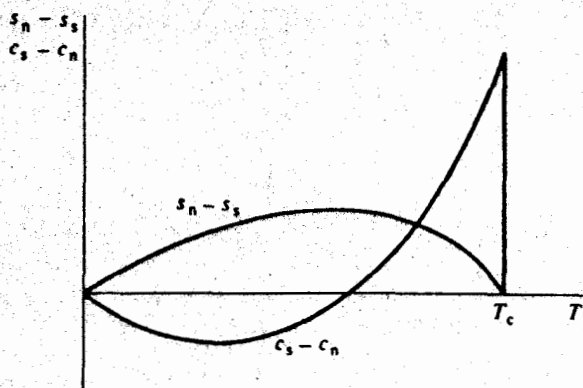
$$\left( \frac{\partial v}{\partial B} \right)_{T,p} = - \left( \frac{\partial m}{\partial p} \right)_{B,T} \quad (۳۵-۱۰)$$

در غیاب پدیده فرومغناطیسی (مواد فرومغناطیسی به صورت ابررسانا در نمی‌آیند)، خاصیت مغناطیسی فلز معمولی بسیار ضعیف است، در نتیجه  $m_n$  اصولاً صفر است و  $s_n$  و  $v_n$  اصولاً مستقل از میدان‌اند. در حالت ابررسانایی داریم  $m_s = -v_s B_{ext} / \mu_o$  که اگر میدان ثابت باشد، تقریباً مستقل از دما و فشار است. در نتیجه  $s_s$  و  $v_s$  اصولاً مستقل از میدان‌اند. بنابراین کافی است به جای این کمیات، مقدار آنها را در میدان صفر در نظر بگیریم.

با مرتب کردن رابطه ۱۰-۳۲ می‌بینیم که تغییر آنتروپی هنگام گذار برابر است با

$$s_n - s_s = - \frac{v_s B_c}{\mu_o} \left( \frac{\partial B_c}{\partial T} \right)_p = - \frac{v_s}{2\mu_o} \left( \frac{\partial (B_c)^2}{\partial T} \right)_p \quad (۳۶-۱۰)$$

این مقدار در  $T_c$ ، که  $B_c$  با یک شیب متناهی به طرف صفر میل می‌کند صفر می‌شود و در  $T = 0$  که داریم  $(\partial B_c / \partial T)_p = 0$  نیز صفر می‌گردد (شکل ۱۰-۱۵)، و این رفتار دوم را قانون سوم ایجاب می‌کند (فصل ۱۲). بنابراین جز در این حالات حدی، انتقال از مرتبه اول است.



شکل ۱۰-۱۶ تفاوت آنتروپیها و گرمای ویژه فازهای عادی و ابررسانا.

با مشتق‌گیری از ۱۰-۳۶، تفاضل ویژه را به دست می‌آوریم:

$$c_{ps} - c_{pn} = \frac{T v_s}{v \mu_0} \frac{\partial^2}{\partial T^2} (B_c^*)_p \quad (۱۰-۳۷)$$

از نحوه وابستگی میدان بحرانی به دما که صورت نوعی آن در شکل ۱۰-۱۵ نشان داده شده است درمی‌یابیم که از معادلات ۱۰-۳۶ و ۱۰-۳۷ تفاضل آنتروپیها و تفاضل گرمای ویژه به صورتی که در شکل ۱۰-۱۶ نموده شده است به دست می‌آید. آزمایش نشان می‌دهد که ابررساناهای واقعی به خوبی از این معادلات پیروی می‌کنند [۱۴ و ۶۰].

در  $T = T_c$  که گرمای نهان صفر می‌شود، گذار از مرتبه دوم خواهد بود. با محاسبه صورتهای حدی ۱۰-۳۱ از راه مشتق‌گیری از صورت و مخرج نسبت به  $T$  و  $p$ ، به ترتیب خواهیم داشت

$$\left( \frac{\partial T_c}{\partial p} \right)_{B=0} = v T_c \frac{\beta_n - \beta_s}{c_n - c_s} = \frac{\kappa_n - \kappa_s}{\beta_n - \beta_s} \quad (۱۰-۳۸)$$

که همچنانکه انتظار داریم، همان معادلات اهرنفتست هستند. چون گذار ابررسانا در میدان صفر از نوع گذار مرتبه دوم ایده‌آل است (ظرفیت گرمایی یک ناپیوستگی ساده دارد)، بسیار جالب است که صحت این معادلات را در این حالت تحقیق کنیم. متأسفانه ظاهراً این آزمایش صورت نگرفته است و یکی از دلایل این امر این است که اخیراً بیشتر به تعبیر میکروسکوپیکی تغییراتی که هنگام گذار رخ می‌دهد توجه شده است و نیز تغییرات ضرایب انبساط و تراکم‌پذیری آنقدر کم است که

انجام دادن آزمایش را با دقت کافی دشوار می‌سازد. مثلاً برای قلع مقادیر زیر به دست آمده است

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{B=0} = -5 \times 10^{-5} \text{ K atm}^{-1}$$

و

$$\Delta c_p = 9 \times 10^{-2} \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

که ایجاب می‌کند تغییر ضریب انبساط در حدود  $5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$  و تغییر نسبی ضریب تراکم در حدود  $10^{-5}$  باشد.

## ۹-۱۰ تعبیرگذارهای مرتبه دوم

در یک گذار مرتبه اول، شیب تابع گیس حالت پایدار، هنگامی که سیستم روی فصل مشترک سطوح  $g$  دو فاز از یک سطح به سطح دیگر می‌رود، به طور ناپیوسته تغییر می‌کند. اما در گذار مرتبه دوم، سیستم نمی‌تواند از یک سطح  $g$  به سطح دیگر برود و این امر را می‌توان با برهانهای زیر ثابت کرد:

فرض کنید که سیستم از یک سطح  $g$  به سطح دیگر برود:

الف) فقدان گرمای نهان یا تغییر حجم ایجاب می‌کند که شیب دو سطح هنگام گذار یکی باشد.

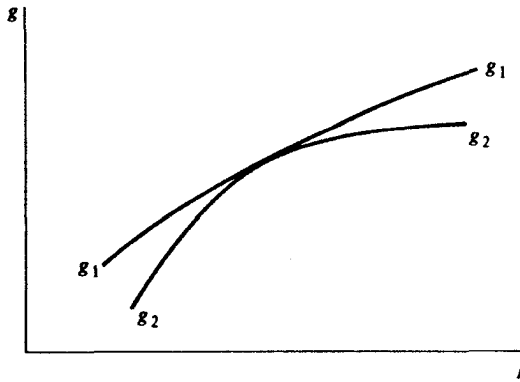
ب) تغییر ناپیوسته ضرایب مرتبه دوم ایجاب می‌کند که انحناهای یکی از دو سطح بیش از دیگری باشد.

اما در این صورت دو سطح هنگام گذار برهم مماس خواهند بود ولی یکدیگر را قطع نخواهند کرد (شکل ۱۰-۱۷)، یعنی یکی از فازها همواره پایدارتر خواهد بود و گذاری رخ نخواهد داد.<sup>۱</sup>

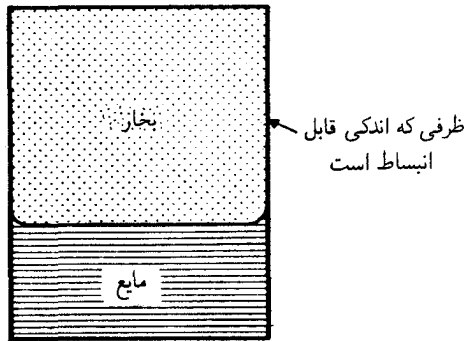
بنابراین ناچاریم چنین نتیجه بگیریم که در گذار مرتبه دوم فقط یک سطح  $g$  وجود دارد و اینکه یکی از ویژگیهای سیستم باعث تغییر ناپیوسته مشتق دوم می‌شود. این نتیجه‌گیری را فقدان حالات فراپایدار در گذارهای مرتبه دوم و مرتبه‌های بالاتر تأیید می‌کند. ابرگرمی و ابرسردی جز در گذارهای مرتبه اول دیده نشده است، و بنابراین فقط در این گونه گذارها است که شواهدی بر پیوسته بودن تابع گیس یک فاز خاص در طول گذار، وجود دارد.

گورتر سیستم ساده‌ای تعبیه کرده است که گذار مرتبه دوم را نشان می‌دهد و آن ظرفی است که حاوی مقداری مایع و بخار آن است (شکل ۱۰-۱۸). دیواره‌های ظرف اندکی قابل گسترش‌اند، به‌طوری که حجم آن به تفاوت بین فشار داخلی آن و فشار محیط بستگی دارد. همچنین مقدار

۱. دو سطح هموار و پیوسته، با انحناهای متفاوت، نمی‌توانند برهم مماس باشند و همدیگر را قطع کنند.



شکل ۱۰-۱۷ یک طرح پیشنهادی ولی غیرقابل قبول برای رفتار تابع گیس در تغییر فاز مرتبه دوم.



شکل ۱۰-۱۸ مدل گورتر برای تغییر فاز مرتبه دوم.

مایع آنقدر کم است که حتی اگر تمامی آن بخار شود، فشار آن بسیار کمتر از فشار بحرانی خواهد بود. اکنون فرض کنید که دما به تدریج افزایش یابد، به طوری که در حالت تعادل، مقدار ماده در فاز بخار دائماً رو به افزایش نهد. وقتی که آخرین قطره مایع تبخیر می شود دو آنتروپی و فشار داخل سیستم هیچ گونه ناپیوستگی دیده نخواهد شد و بنابراین نه تغییر حجمی وجود خواهد داشت و نه گرمای نهانی. با این حال، تا وقتی که مایع وجود داشته باشد. سهمی از ظرفیت گرمایی کل سیستم از گرمای نهانی که برای تبخیر مایع لازم است تأمین می شود؛ هنگام گذار، وقتی آخرین قطره مایع بخار می شود، این سهم یکباره از بین می رود و در نتیجه ظرفیت گرمایی سیستم دستخوش تغییر ناپیوسته می شود. به همین نحو، هنگامی که هنوز گذار رخ نداده است، فشار داخلی سیستم همان فشار بخار مایع است و به حجم وابسته نیست، و بحال آنکه بعد از گذار، فشار بخار از قانون گاز برای



بخار، که هم وابستگی آن به دما از نوع دیگری است و هم به حجم بستگی دارد، تبعیت خواهد کرد. در نتیجه، ضریب انبساط و مدولهای دستگاه نیز به طور ناپیوسته تغییر خواهند کرد. بنابراین در مدل ساده گورتر گذار مرتبه دوم مشاهده می شود و تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان می دهد که این مدل تابع معادلات اهرنست است [۴۸].

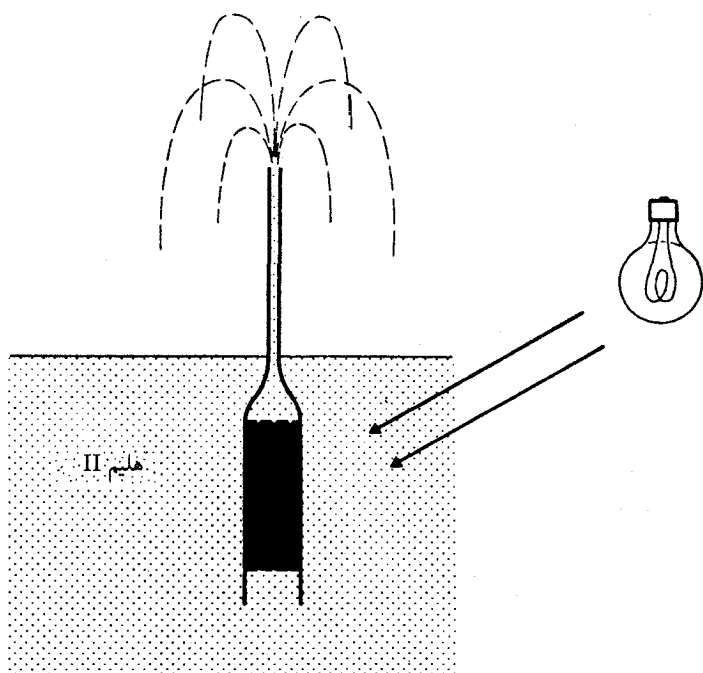
از مدل گورتر برای نشان دادن یکی از خصوصیات اصلی گذارهای مرتبه بالاتر نیز استفاده می شود. در تغییر فاز مرتبه اول، چون نظم سیستم به نحو ناپیوسته تغییر می کند. گرمای نهان وجود دارد، اما در تغییر فاز مرتبه دوم، گذار هنگامی رخ می دهد که فرایند نظم یابی آغاز می شود. در مدل گورتر، در فاز مایع که دارای نظم بیشتری است هنگامی که دما از طریق گذار کاهش می یابد شروع به چگالیدن می کند. در بررسی نظری هلیم مایع و ابرسانایی، از دو مدل برای سیالات به طور موفقیت آمیز کمک گرفته شده است.<sup>۱</sup> سیال معمولی فقط در دماهای بیش از دمای گذار وجود دارد، اما در دماهای کمتر از آن، سیال معمولی به تدریج چگالیده می شود و به صورت ابرسیال درمی آید، و این چگالش در صفر مطلق تکمیل می شود. در دماهای بینابینی، رفتار سیستمها طوری است که گویی مخلوطی از دو سیال هستند. خواص ویژه ابرشاره ها از تشکل ذره ای آنها نشأت می گیرد (ذرات اتم در هلیم یا جفت های الکترون در ابرساناها) که به یک حالت کوانتومی واحد چگالش می یابند. در نتیجه این ذرات کاملاً نظم می یابند و آنتروپی آنها صفر می شود.

دلیل این تفاوت رفتار در گذارهای مرتبه بالا را فقط می توان به کمک نظریه میکروسکوپی دریافت. آنها به نحوه وقوع فرایندهای نظم یابی، و به ویژه برد (گسترش مکانی) نظمی که برای چگالیدن لازم است، مربوط می شوند. در ابرسیالها برد نظم بسیار وسیع است و بدین دلیل است که در این مواد گذار مرتبه دوم ایده آل مشاهده می شود. در موارد دیگر (مثلاً در گذار فرومغناطیسی) شاید بهتر باشد تغییر فاز را یک گذار مرتبه اول بدانیم که به دلیل وجود افت و خیزهای گرمایی در سراسر ماده گسترده شده است. بدین معنی که وقتی دما را کاهش می دهیم، ناحیه های نظم یافته کوچکی به صورت پدیده های گذرای موضعی ظاهر می شوند، این ناحیه ها به تدریج بزرگتر می شوند، تا آنجا که وقتی نظم یابی تقریباً کامل می شود فقط ناحیه های کوچک بی نظم گذرایی باقی می ماند و وقتی دما را باز هم بیشتر کاهش دهیم، این ناحیه ها هم سرانجام از بین می روند.

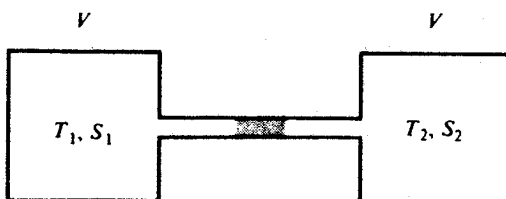
## ۱۰-۱۰ اثر فونتین در مورد هلیم مایع

اثر گرما مکانیکی حیرت انگیزی که در مورد هلیم II مشاهده می شود نمایش بسیار متفاوتی از کاربرد شرایط تعادل ترمودینامیکی را ارائه می کند. مطابق شکل ۱۰-۱۹ انتهای گشاد لوله ای با پودر سنگ سنباده فشرده پر شده و در هلیم تا زیر نقطه لاتدایی فرو برده شده است. هنگامی که پودر مزبور با تاباندن نور لامپ رشته ای گرم می شود، فواره ای از هلیم مایع به سرعت از سربالایی لوله به بیرون

۱. برای هلیم [۶۵]، و برای ابرساندگی [۵۲] را ببینید.



شکل ۱۰-۱۹ اثر فونتین در مورد هلیوم II.



شکل ۱۰-۲۰ محاسبه اثر گرما مکانیکی در هلیوم II.

فوران می‌کند. این رفتار هلیوم به اثر فونتین موسوم است. بدیهی است که اثر فونتین نشان یک وضعیت تعادلی نیست، ولی اختلاف فشاری را که موجب بروز آن می‌شود می‌توان با استفاده از تعادل ترمودینامیکی به دست آورد. دو ظرف با دیواره‌های صلب را که حجم هر کدام ثابت و برابر  $V$  است در نظر بگیرید. این دو ظرف با لوله‌ای حاوی ماده ابرنشت مثلاً پودر کاملاً متراکم، به هم وصل‌اند. به طوری که فقط مؤلفه ابرشاره هلیوم II می‌تواند آزادانه بین دو ظرف حرکت کند در حالی که شارّه چسبیده معمولی نمی‌تواند (شکل ۱۰-۲۰). (ماده ابرنشت مثل یک غشای نیمه تراوش پذیر عمل می‌کند). فرض کنید هر دو ظرف با هلیوم II پر شده باشند. اگر ظرفها از محیط منزوی باشند، قیدها عبارت‌اند از

$dS = 0$  و  $dW = 0$  و شرط برقراری تعادل ترمودینامیکی، کمینه‌سازی انرژی داخلی کل  $U$  است، که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت

$$dU = \sum d(m_i u_i) = 0$$

که در آن  $m_i$  و  $u_i$  جرم و انرژی داخلی ویژه شاره داخل ظرف  $i$  هستند و جمع روی هر دو ظرف صورت می‌گیرد. این معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\sum \left\{ u_i dm_i + m_i \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial s_i} \right)_{v_i} ds_i + \left( \frac{\partial u_i}{\partial v_i} \right)_{s_i} dv_i \right] \right\} = 0 \quad (39-10)$$

که در آن  $u$  برحسب متغیرهای حقیقی‌اش،  $s$  و  $v$ ، بسط داده شده است. اکنون، تنها ابرشاره‌ای که آنتروپی آن صفر است می‌تواند از لوله اتصال دو ظرف عبور کند، در نتیجه آنتروپی در هر یک از دو ظرف طی تغییرات احتمالی حول تعادل ثابت می‌ماند:

$$dS_i = m_i ds_i + s_i dm_i = 0$$

که از آنجا

$$ds_i = -s_i dm_i / m_i \quad (40-10)$$

همین‌طور حجم کل هلیم در هر ظرف باید ثابت باشد، در نتیجه

$$dV_i = m_i dv_i + v_i dm_i = 0$$

و از آنجا

$$dv_i = -v_i dm_i / m_i \quad (41-10)$$

یا قراردادن  $40-10$  و  $41-10$  در  $39-10$  و با استفاده از روابط

$$\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T \quad \text{و} \quad \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$$

به دست می‌آوریم

$$\sum (u_i - T_i s_i + p_i v_i) dm_i = 0 \quad (42-10)$$

عبارت داخل پرانتز درست برابر تابع ویژه گیس  $g_i$  شاره داخل ظرف  $i$  است و چون جرم کل پایسته است،  $dm_1 = -dm_2$  و  $۴۲-۱۰$  به صورت زیر درمی آید

$$g_1(p_1, T_1) = g_2(p_2, T_2)$$

ما بار دیگر، همان طور که انتظار می رفت، تساوی تابعهای ویژه گیس را به عنوان شرایط تعادل به دست آوردیم، ولی  $g$  ها باید در دما و فشار مختص هر یک از دو ظرف ارزیابی شوند. تساوی تابعهای ویژه گیس همیشه شرط برقراری تعادل در قبال انتقال مواد از یک بخش سیستم به بخش دیگر آن است حتی اگر اختلاف دما و فشار وجود داشته باشد. مثالهای دیگری در بخش بعد و فصل بعد خواهیم داشت که در آنها سیستمهای چند مؤلفه ای با تفصیل بیشتر بررسی می شوند. فرض کنید اختلاف دمای  $\Delta T$  بین دو ظرف ایجاد و منجر به اختلاف فشار تعادلی  $\Delta p$  شود. در این صورت نباید هیچ اختلافی بین تابعهای ویژه گیس هلیم داخل دو ظرف وجود داشته باشد

$$dg = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_T \Delta p = 0$$

با قراردادن معادلهای

$$\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad \text{و} \quad \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v = 1/\rho$$

که در اینجا  $\rho$  چگالی است، داریم

$$\Delta p = \rho s \Delta T \quad (۴۳-۱۰)$$

این نتیجه با آزمایش تأیید و معلوم شده که کاملاً صادق است.  $[s(T)]$  از ظرفیت گرمایی  $c$  با انتگرال گیری  $c/T$  به دست می آید.

از معادله  $۴۳-۱۰$  اختلاف فشاری به دست می آید که تعادل را وقتی اختلاف دما وجود دارد با ممانعت از جاری شدن ابرشاره هلیم بین دو ظرف ابقا می کند. این اختلاف فشار شباهتهایی به فشار اسمزی دارد که در زیر بخش ۱۱-۵-۳ بحث شده است. فشار اسمزی باعث می شود که ماده حلال از محلولی با غلظت کم به داخل محلولی با غلظت زیاد جاری شود که در نتیجه آن اختلاف غلظت کاهش می یابد. در اینجا ابرشاره متمایل به جاری شدن از قسمت سرد به قسمت گرم است تا مؤلفه شاره عادی را که در دمای بالاتر غلیظتر است "رقیق" سازد. این اثر بزرگ است. برای مثال در  $۱.۵\text{ K}$ ، یک اختلاف دمای  $۱\text{ mK}$  اختلاف فشاری برابر  $۲۰\text{ mm}$  سرستون

هلیم مایع تولید می‌کند. اثر فونتنین وقتی ظاهر می‌شود که سرظرفها باز است و در نتیجه هیچ اختلاف فشاری برای ممانعت از جاری شدن ابرشاره ایجاد نمی‌شود. باید توجه داشت که جاری شدن ابرشاره از قسمت سرد به قسمت گرم ناقض قانون دوم نیست، زیرا ابرشاره آنتروپی ندارد و در نتیجه هیچ نوع جریان گرمایی با شارش آن همراه نیست.

## ۱۰-۱۱ اثرات سطحی

تا اینجا، در بحثی که دربارهٔ تعادل بین فازها کردیم، اثرات سطحی را در نظر نگرفتیم. اکنون به عنوان مثال حالتی که در آن این اثرها اهمیت می‌یابند، تعادل بین مقداری مایع و بخار آن را، در حالتی که در سطح مشترک بین دو فاز کشش سطحی وجود دارد، بررسی می‌کنیم. یک قطرهٔ کروی به شعاع  $r$  را که در بخار خود در دمای  $T_0$  غوطه‌ور است در نظر بگیرید. فرض کنید که فشار بخار را در  $p_0$  ثابت نگاه داریم. در این صورت شرط تعادل سیستم این است که تابع گیبس کل آن  $G$  کمینه باشد.  $G$  را به ترتیب زیر می‌سازیم

$$U = m_L u_L + m_V u_V + U_S \quad (۴۴-۱۰)$$

که در آن شاخصهای پایین  $L$ ،  $V$ ، و  $S$  به ترتیب مایع، بخار، و سطح را نشان می‌دهند

$$T_0 S = T_0 (m_L s_L + m_V s_V + S_S) \quad (۴۵-۱۰)$$

$$p_0 V = p_0 (m_L v_L + m_V v_V) \quad (۴۶-۱۰)$$

$$G = m_L (u_L + p_0 v_L - T_0 s_L) + m_V (u_V + p_0 v_V - T_0 s_V) + U_S - T_0 S_S \quad (۴۷-۱۰)$$

در نتیجه، با تغییر دادن نسبتها در مایع و بخار داریم

$$dG = dm_L (u_L + p_0 v_L - T_0 s_L) + dm_V (u_V + p_0 v_V - T_0 s_V) + \gamma dA \quad (۴۸-۱۰)$$

فرض کرده‌ایم که مایع تراکم‌ناپذیر است، زیرا اگر چنین نباشد پراتز اول نیز در نتیجهٔ تغییر فشار ناشی از کشش سطحی تغییر می‌کند. اما

$$dA = \frac{2v_L}{r} dm_L$$

و در نتیجه

$$dG = dm_L \left( u_L + v_L \left( p_0 + \frac{2\gamma}{r} \right) - T_0 s_L \right) + dm_V (u_V + p_0 v_V - T_0 s_V) \quad (49-10)$$

اما  $2\gamma/r$  تفاوت فشار در امتداد سطح ناشی از کشش سطحی است. بنابراین

$$p_L = p_0 + \frac{2\gamma}{r}$$

در این صورت جمله اول معادله 49-10 همان تابع گیبس ویژه مایع است که در فشار داخلی قطره برآورد شده است. بنابراین

$$dG = g_L(p_L, T_0) dm_L + g_V(p_0, T_0) dm_V \quad (50-10)$$

پایستگی جرم ایجاب می‌کند که داشته باشیم  $dm_L + dm_V = 0$ ، بنابراین شرط تعادل به‌قرار زیر است

$$g_L(p_L, T) = g_V(p_V, T) \quad (51-10)$$

یعنی، در این مورد نیز برای اینکه تعادل برقرار باشد باید توابع گیبس ویژه برابر باشند. اما  $g_L$  در فشار داخلی قطره، که در اینجا با فشار بخار تفاوت دارد، برآورد شده است.

با استفاده از 51-10 اثر کشش سطحی را بر فشار بخار می‌توان به‌دست آورد. اگر شعاع قطره را تغییر دهیم، باقی ماندن تعادل ایجاب می‌کند که

$$\left( \frac{\partial g_L}{\partial p_L} \right)_T dp_L = \left( \frac{\partial g_V}{\partial p_V} \right)_T dp_V$$

یعنی

$$v_L \left( dp_V - \frac{2\gamma}{r^2} dr \right) = v_V dp_V$$

$$(v_V - v_L) dp_V = -\frac{2\gamma}{r^2} v_L dr \quad (52-10)$$

حال از تقریب  $v_V \gg v_L$ ، که معمولاً صادق است، و تراکم ناپذیری مایع استفاده می‌کنیم. در این صورت  $52-10^\circ$  به صورت

$$v_V dp_V = -\frac{2\gamma}{r^2} v_L dr$$

درمی‌آید. با جانشین کردن  $v_V$  از قانون گاز کامل برای بخار، داریم

$$\frac{RT}{M} \frac{dp_V}{p_V} = -\frac{2\gamma}{r^2} v_L dr$$

که در آن  $M$  جرم مولکولی نسبی بخار است. با انتگرال‌گیری داریم

$$\frac{RT}{M} \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{2\gamma}{r} v_L$$

$$p = p_0 \exp \frac{2\gamma M_r}{r \rho_L RT} \quad (53-10)$$

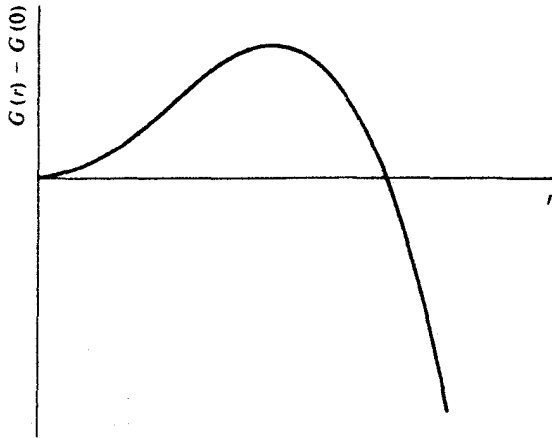
که در آن  $p_0$  فشار بخار روی یک سطح تخت مایع ( $r = \infty$ ) است. اگر تغییرات فشار بخار کم باشد، تابع نمایی را می‌توان بسط داد و رابطه زیر را به دست آورد

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{r \rho_L RT} \quad (54-10)$$

که در آن  $\rho_L$  چگالی مایع است.

عموماً، اثر کشش سطحی بر فشار مایع فقط هنگامی اهمیت می‌یابد که شعاع انحنای سطح مایع کم باشد. مثلاً در مورد آب در دمای اتاق داریم  $1/(r/nm) \approx \Delta p/p_0$ ؛ یعنی فشار بخار قطره‌ای به شعاع  $100 \text{ nm}$  فقط به اندازه یک درصد افزایش می‌یابد. با این حال، در فرایندهایی که مستلزم تشکیل هسته یک فاز درون فاز دیگر باشد، تغییر دادن فشار بخار به یک عامل اصلی تبدیل می‌شود، و این بدان دلیل است که، همان‌طور که از شکل تابع گیبس می‌توان دریافت، تعادل بین یک قطره و بخار آن عموماً ناپایدار است، اگر رابطه  $48-10^\circ$  را برحسب متغیر مستقل  $r$  مرتب کنیم، خواهیم داشت

$$dG = 4\pi\gamma r dr - [g_V(p_0, T_0) - g_L(p_0, T_0)] 4\pi r^2 \rho_L dr \quad (55-10)$$



شکل ۲۱-۱۰ تابع گیبس بخاری که شامل قطره‌ای از مایع خود است، به صورت تابعی از شعاع قطره.

اگر، به ازای شعاع معینی، قطره‌ای با بخار خود در حال تعادل باشد، در این صورت

$$\Delta g = g_V(p_0, T_0) - g_L(p_0, T_0)$$

باید یک ثابت مثبت باشد. در این صورت با انتگرال‌گیری از ۵۵-۱۰ درمی‌یابیم که  $G$  باید به صورت

$$G(r) = G(0) + 4\pi\gamma r^2 - \frac{4}{3}\pi\rho_L\Delta g r^3 \quad (56-10)$$

باشد که در شکل ۲۱-۱۰ نمایش داده شده است. بنابراین شرطی که برای تعادل به دست آوردیم، یعنی ۵۱-۱۰، متناظر است با بیشینه بودن انرژی آزاد؛ که نشانه‌دهنده ناپایدار بودن تعادل است. یعنی قطره‌هایی که شعاع آنها از شعاع تعادل کمتر است تبخیر می‌شوند و قطره‌های با شعاع بزرگتر حجمشان افزایش می‌یابد. افزودن فشار، نقطه بیشینه را به شعاع‌های کمتر منتقل می‌کند، اما ناحیه اولیه‌ای که شیب آن مثبت است برجای می‌ماند. براین پایه، هیچ‌گاه نمی‌توان از چگالش یک بخار فوق‌اشباع شده مایع به دست آورد، اما در این تجزیه و تحلیل، وجود افت و خیز در فشار در نظر گرفته نشده است. می‌توان حرکت مولکول‌های گاز را به طریق آماری تجزیه و تحلیل کرد و احتمال این را که تعداد کافی از مولکول‌ها به طور همزمان با هم برخورد کنند و قطره‌ای بسازند که شعاع آن از مقدار بحرانی بیشتر باشد به دست آورد. چنین قطره‌ای همین‌که ساخته شد رشد می‌کند و بزرگ می‌شود. با این حال، حتی اگر بخاری در حالت فوق‌اشباع بسیار بالایی باشد، احتمال چنین رویدادی فوق‌العاده کم است. مثلاً،  $10^{20}$  سال طول می‌کشد تا حجم کوچکی از بخار آب در دمای



اتاق که فشار آن به ۲۷ برابر فشار بخار اشباع افزایش یافته است، خود به خود چگالیده شود و به مایع تبدیل شود. بدین دلیل است که بخار پاک و خالص و آب سرد نسبتاً پایدار است.

در عمل، تقریباً همیشه وجود هسته‌هایی که چگالش حول آنها صورت می‌گیرد، چگالش بخار آب سرد را کنترل می‌کند. در اتاقک ابرویلسون، یونها به منزله این هسته‌ها عمل می‌کنند و قطره‌هایی که روی یونها ساخته می‌شود، مسیر ذرات یونی‌کننده را مشخص می‌سازند. در جو زمین، تشکیل ابرها در حالت فوق اشباعی که در حدود چند درصد است صورت می‌گیرد. و علت آن نیز وجود هسته‌های چگالش در هواست و این هسته‌ها از ترکیبات کوچک شیمیایی تا ذرات بی‌اثری را که ابعادشان در حدود چند میکرون است شامل می‌شوند.

همین ملاحظات در مورد تشکیل فاز بخار در مایعات ابرگرم صادق است. اگر در درون مایع یک حباب کوچک وجود داشته باشد، فشار درون حباب از فشار مایع اطراف آن بسیار بیشتر است، بنابراین برای اینکه حباب بخار با مایع خود در حال تعادل باشد، لازم است دمای مایع به حدی باشد که فشار بخار آن بسیار بیشتر از فشار بخار لازم برای برقراری تعادل روی یک سطح تخت باشد. در این مورد نیز تعادل ناپایدار است و معمولاً جوشش در اثر وجود هسته‌ها تسریع می‌شود.

صدای "بمب‌بمی" که از رشد انفجاری حبابهای مایع جوشان برمی‌خیزد مخصوصاً وقتی مایع خالص در ظرف صاف جوشانده شود به این علت است که تعداد کافی هسته برای نطفه‌بندی و تشکیل حباب وجود ندارد. این امر باعث فوق گرم شدن مایع می‌شود. در نتیجه حبابها به محض تشکیل شدن به طور انفجاری رشد می‌کنند.

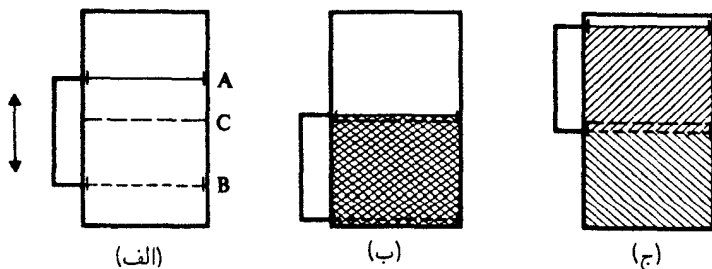
تغییر فشار بخار برحسب شعاع، علت وقوع یکی از فرایندهایی است که در آن پس از بروز چگالش در یک قطعه ابر، قطرات درشت به وجود می‌آیند؛ بدین صورت که قطره‌های درشت فشار جزئی بخار آب را در هوا پایین نگاه می‌دارند و در نتیجه قطره‌های ریزتر، که فشار بخارشان بیشتر است تبخیر می‌شوند و روی هم رفته آب از قطره‌های ریز به قطره‌های درشت منتقل می‌شود.

## سیستم‌های چند جزئی

بحث شایسته در مورد سیستم‌هایی چند جزئی، ما را بیش از آنچه در حوصله این کتاب است به مبحث ترمودینامیک شیمیایی می‌کشاند. با این حال، دانستن اینکه چگونه می‌توانیم اصولی را که تاکنون به دست آورده‌ایم تعمیم دهیم به طوری که بررسی این‌گونه سیستم‌ها را نیز شامل شود، حائز اهمیت است. بنابراین در این فصل بحث مختصری درباره کاربرد ترمودینامیک در سیستم‌هایی که بیش از یک جزء دارند به عمل می‌آوریم و مفاهیم و نظریه بنیادی را با چند کاربرد ساده نشان می‌دهیم. در قسمت اعظم این فصل، توجه خود را به سیستم‌هایی که در آنها واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد معطوف می‌داریم، اما برای تشریح اصولی که در این‌گونه سیستم‌ها به کار می‌رود، بخش کوتاهی درباره واکنش‌هایی که در مخلوط‌های گازی ایده‌آل رخ می‌دهد می‌آوریم. کسانی که بخواهند سیستم‌های چند جزئی را به تفصیل بیشتر بررسی کنند، باید به کتابهای دیگر رجوع کنند [۴].

### ۱-۱۱ مخلوط‌های گازهای ایده‌آل

طبق نظریه جنبشی مقدماتی، رفتار ایده‌آل در گازی مشاهده می‌شود که حجم مولکول‌هایش و همچنین نیرویی که مولکول‌ها برهم وارد می‌آورند، قابل چشم‌پوشی باشد (بخش ۸-۳). بنابراین نتیجه می‌گیریم که در مخلوطی از گازهای ایده‌آل که با یکدیگر واکنش شیمیایی نداشته باشند، حرکت مولکول‌های گازهای مختلف مستقل از یکدیگر است و خواص مخلوط ترکیب ساده خواصی



شکل ۱-۱۱ مخلوط کردن برگشت‌پذیر دوگانه.

است که هر یک از گازها به تنهایی دارند. مثلاً فشار کل مجموع فشارهایی است که هر گاز به تنهایی اعمال می‌کند

$$p = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad (۱-۱۱)$$

که در آن  $V$  حجم کل مخلوط و  $n_i$  تعداد مولهای گاز  $i$ ام در مخلوط است. کمیت

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (۲-۱۱)$$

به فشار جزئی گاز  $i$ ام موسوم است. روشن است که داریم

$$p = \sum p_i \quad (۳-۱۱)$$

که به قانون دالتون معروف است و اول بار به صورت تجربی به دست آمد، در مورد گازهای واقعی، این قانون هر چقدر رفتار گاز مورد نظر به گاز ایده‌آل نزدیک باشد، دقیقتر است.

همچنین از مستقل بودن حرکت مولکولهای گازهای مختلف نتیجه می‌گیریم که آنتروپیها و پتانسیلهای ترمودینامیکی آنها نیز باید جمع‌پذیر باشند. با این حال، این نتایج را می‌توان با استفاده از استدلالی که در آن نیازی به استفاده از مفهومی میکروسکوپیکی نیست، نشان داد.

یک ظرف استوانه‌ای به حجم  $2V$  را که در آن سه دیواره جداکننده  $A$ ،  $B$ ، و  $C$  وجود دارد در نظر بگیرید [شکل ۱-۱۱ (الف)]. دیواره  $C$  در وسط ظرف کار گذاشته شده است. دیواره‌های  $A$  و  $B$  نیز کاملاً با ظرف آب شده‌اند ولی می‌توانند در طول ظرف حرکت کنند و طوری به هم متصل شده‌اند که فضایی به حجم  $V$  را در برمی‌گیرند. فرض کنید که مخلوطی از دو گاز ایده‌آل ۱ و ۲ داریم. در این صورت  $A$  را کاملاً ناتراوا اختیار می‌کنیم،  $B$  را طوری اختیار می‌کنیم که برای ۲ ناتراوا و برای ۱ تراوا باشد و  $C$  را طوری اختیار می‌کنیم که برای ۱ ناتراوا و برای ۲ تراوا باشد.

اکنون می‌توان به کمک این وسیله دو گاز را به صورت برگشت پذیر با هم مخلوط یا از هم جدا کرد. فرض می‌کنیم که در آغاز کار مخلوط دو گاز در نیمه پایینی ظرف باشد، نیمه بالایی خالی باشد و دیواره‌های متصل به هم یعنی A و B در پایین ترین وضع خود باشند [شکل ۱-۱۱ (ب)]. گاز ۲ آزادانه از B می‌گذرد، و اگر قانون دالتون را معتبر فرض کنیم، فشار این گاز در دو طرف B مساوی است و در نتیجه نیرویی بر آن وارد نمی‌کند.<sup>۱</sup> همچنین گاز ۱ آزادانه از C می‌گذرد اما در بین A و B محصور می‌ماند و در نتیجه دو نیروی مساوی و مختلف‌العلامه بر A و B وارد می‌کند و بنابراین نیروی خالصی که بر این دو دیواره متصل به هم وارد می‌شود صفر است. اکنون اگر A و B را بالا ببریم گاز ۲ در نیمه پایینی استوانه باقی می‌ماند اما گاز ۱ از C می‌گذرد و به قسمت بالایی می‌رود [شکل ۱-۱۱ (ج)]. روشن است که این فرایند برگشت پذیر است. چون حجم کل دستگاه ثابت است، تنها کاری که می‌تواند روی آن انجام گیرد از نوع  $X dx$  خواهد بود که در آن  $X$  و  $dx$  به ترتیب نیروی خالص وارد بر دیواره‌های جابه‌جایی پذیر و تغییر مکان آنهاست. از اینجا رابطه  $dU = T dS + X dx$  به دست می‌آید که رابطه ماکسول زیر از آن نتیجه می‌شود

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x$$

اما همواره داریم  $X = 0$  و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = 0$$

و بنابراین اگر دو گاز را به طور تدریجی از هم جدا کنیم، آنتروپی باید ثابت بماند. علاوه بر این، چون داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\frac{T}{C_x} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T$$

بنابراین نتیجه می‌گیریم که حتی اگر فرایند به صورت بی‌دررو صورت بگیرد دما تغییر نمی‌کند. بنابراین در هر دو حال داریم  $\Delta S = \Delta T = 0$ . همچنین چون کاری انجام نمی‌گیرد، انرژی داخلی کل و دیگر پتانسیلها نیز تغییر نمی‌کنند. این استدلال را به بیش از دو گاز نیز می‌توان تعمیم داد. بنابراین نتیجه کلی زیر را می‌گیریم که فشار، آنتروپی، و پتانسیل‌های ترمودینامیکی مخلوطی از گازهای کامل که با یکدیگر واکنش شیمیایی نداشته باشند، هر یک برابر است با مجموع مقادیر مربوط به هر گاز به تنهایی.

۱. این همانجایی است که فرض کامل بودن و واکنشگر نبودن گازها وارد می‌شود. ما قانون دالتون را یک واقعیت تجربی در نظر می‌گیریم. مسئله ۱-۱۱ را ببینید.

بنابراین نتیجه می‌گیریم که متغیرهایی که برای توصیف یک جزء در مخلوطی از گازها می‌توان انتخاب کرد، به‌طور طبیعی عبارت‌اند از  $V, S_i, T$ ، و فشار جزئی آن  $p_i$ ، زیرا در این صورت، سهم آن جز در هر یک از خواص ترمودینامیکی کل سیستم به‌صورتی است که در غیاب اجزای دیگر هم صادق خواهد بود. مثلاً، آنتروپی کل مخلوطی از گازهای کامل عبارت است از

$$S = \sum_i S_i(p_i, T) \quad (۴-۱۱)$$

که در آن  $S_i$ ها با عباراتی که برای گازهای کامل خالص به‌کار می‌رود، یعنی

$$S_{mi} = S_{m^{\circ}i} - R \ln p_i + C_{mp} \ln T \quad (۵-۱۱)$$

یکسان‌اند. با این حال، هنگام بررسی مخلوط گازها، در بسیاری از موارد بهتر است آنتروپی یا تابع گیبس یک جزء خاص را به‌جای فشار جزئی برحسب فشار کل بیان کنیم. این کار را می‌توان با استفاده از غلظت مولی اجزاء،  $c_i$  که با عبارت

$$c_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (۶-۱۱)$$

تعریف می‌شود انجام داد، که در آن  $n_i$  تعداد مولهای هر جزء مخلوط است. در این صورت

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum n_i} = c_i \quad (۷-۱۱)$$

و با استفاده از آن آنتروپی مولی یک جزء را می‌توان برحسب غلظت مولی آن و فشار کل به‌صورت

$$S_{mi}(T, p, c_i) = S_{m^{\circ}i} + C_{mp} \ln T - R \ln p - R \ln c_i \quad (۸-۱۱)$$

یا

$$S_{mi}(T, p, c_i) = S_{m^{\circ}i}(T, p) - R \ln c_i \quad (۹-۱۱)$$

که در آن

$$S_{m^{\circ}i}(T, p) = S_{m^{\circ}i} + C_{mp} \ln T - R \ln p$$

نوشت. مزیتی که نوشتن معادله به این صورت دارد این است که عبارت آنتروپی به دو جمله تقسیم می شود، که یکی برای سیستمهایی که دما و فشار کلی شان ثابت است ناورداست و جمله دیگر فقط به غلظت مولی بستگی دارد و این امر بحث درباره آثار تغییر ترکیب مخلوط را بسیار ساده تر می کند.

عبارت متعلق به پتانسیل گیبس را نیز می توان به صورت مشابهی جدا کرد. برای گاز کامل:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m = \frac{RT}{p}$$

با انتگرال گیری داریم

$$G_m(T, p) = G_{m^0}(T) + RT \ln p \quad (۱۰-۱۱)$$

که در آن  $G^0$  فقط به  $T$  بستگی دارد. بنابراین برای اجزای مخلوطی از گازهای کامل، تابع گیبس مولی را می توان به صورتهای گوناگون و سودمند زیر نوشت

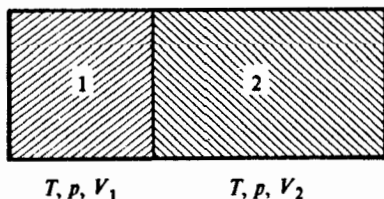
$$G_{mi}(T, p_i) = G_{m^0,i}(T) + RT \ln p_i \quad (۱۱-۱۱)$$

$$G_{mi}(T, p, c_i) = G_{m^0,i}(T) + RT \ln p + RT \ln c_i \quad (۱۲-۱۱)$$

$$G_{mi}(T, p, c_i) = G_{m^0,i}(T, p) + RT \ln c_i \quad (۱۳-۱۱)$$

## ۱۱-۲ افزایش آنتروپی هنگام پخش

ظرفی را در نظر بگیرید که توسط دیواره ای به دو قسمت به حجمهای  $V_1$  و  $V_2$  تقسیم شده باشد و در این دو قسمت دو گاز مختلف ۱ و ۲ در دمای  $T$  و فشار  $p$  موجود باشند (۱۱-۲). اگر دیواره را برداریم، بین دو قسمت تعادل مکانیکی و گرمایی برقرار خواهد بود اما دو گاز درهم پخش خواهند شد و بعد از مدتی ظرف حاوی یک مخلوط یکنواخت خواهد بود. این فرایند برگشت ناپذیر



شکل ۱۱-۲ اختلاط برگشت ناپذیر دو گاز.

است و انتظار داریم که با افزایش آنتروپی همراه باشد.<sup>۱</sup> اما، در مورد گازهای کامل، پخش شدن معادل است با اینکه حجم هریک از دو گاز را با انبساط ژول به  $(V_1 + V_2)$  افزایش دهیم و آنگاه از طریق غشاءهای نیمه‌تراوا و به‌نحو برگشت‌پذیر آن دو را با یکدیگر طوری مخلوط کنیم که حجم قابل دسترسی برای هریک در جریان اختلاط ثابت بماند. در هیچ‌یک از این دو مرحله تغییر دما وجود ندارد و در نتیجه با استفاده از معادله ۸-۱۳ برای آنتروپی گاز کامل، و با استفاده از این امر که آنتروپی کل سیستم برابر مجموع آنتروپیهای اجزاء آن است، تغییر آنتروپی کل برابر است با

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left[ n_1 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \right] \quad (۱۱-۱۴)$$

که در آن  $n_1$  و  $n_2$  شماره مولهای دو گاز در ظرف است. چنانکه انتظار داریم،  $\Delta S$  همواره مثبت است.

معادله ۱۱-۱۴ به یک نتیجه جالب و ظاهراً تناقض‌آمیز، منجر می‌شود. عجیب نیست که اختلاط دو گاز مختلف به افزایش آنتروپی بینجامد، زیرا به‌وضوح این فرایند برگشت‌ناپذیر است. اما فرض کنید که در آغاز هر قسمت دو حجم را با یک گاز پر کنیم. طبق معادله ۱۱-۱۴ باز هم آنتروپی به همان اندازه افزایش می‌یابد. اما می‌دانیم که در این مورد، برداشتن دیواره هیچ فرایند برگشت‌ناپذیری را باعث نمی‌شود، زیرا ترکیب گاز داخل ظرف همواره یکنواخت است؛ و در نتیجه تغییر آنتروپی نمی‌تواند وجود داشته باشد. این تناقض ظاهری به باطل‌نامی (پارادوکس) گیبس معروف است و راه‌حل آن این است که در نظر بیاوریم هنگام به‌دست آوردن معادله ۱۱-۱۴ فرض کردیم که مولکولهای دوگازی که در آغاز توسط دیواره از هم جدا شده‌اند، از یکدیگر قابل تمیزند. زیرا، برای محاسبه آنتروپی نهایی از نتایجی که قبلاً برای مخلوطهای گازهای مختلف به‌دست آورده بودیم استفاده کردیم، و در این‌گونه مخلوطها، می‌توانیم با استفاده از غشاءهای نیمه‌تراوا، اجزاء خالص تشکیل‌دهنده مخلوط را از هم جدا کنیم. اگر مولکولها یکسان باشند، این جداسازی را دیگر نمی‌توان انجام داد و استدلالی که رابطه ۱۱-۱۴ برآن مبتنی است در هم می‌ریزد. از لحاظ اصولی، اگر کاری کنیم که گازها هرچه بیشتر به هم شبیه شوند، باز هم همواره می‌توانیم تشخیص دهیم که مولکول خاصی به کدام یک از دو گاز تعلق دارد (هر چند انجام این کار ممکن است به تدریج دشوارتر شود)، تا وقتی دو گاز با هم تفاوت داشته باشند می‌توان وسیله‌ای برای جداسازی آنها درست کرد. اما ذرات یا با هم یکسان‌اند و یا نیستند، و بین یکسان بودن و یکسان نبودن، پیوستگی وجود ندارد، و بنابراین دلیلی ندارد انتظار داشته باشیم که خواص ترمودینامیکی پیوسته باشند. البته تمایز قاطع میان ذرات یکسان و (هر چقدر هم که به یکدیگر شبیه باشند) در نظریه کوانتومی و مکانیک آماری

۱. تفاوت میان این فرایند مخلوط شدن و فرایندی که در بخش ۱-۱۱ بررسی کردیم این است که در اینجا حجمهای اولیه و نهایی اشغال شده توسط هر گاز متفاوت است. البته، این گازها را می‌توان از طریق غشاءهای نیمه‌تراوا و به‌نحو برگشت‌پذیر دوباره متراکم کرد تا به حجمهای اصلی برسند، که نیاز به کار زیادی دارد.

اهمیت بنیادی دارد، اما باطنمای گیبس، چون اول بار در رابطه با نظریه‌های کلاسیک مطرح شد، مسئله خطیری به‌شمار می‌آید.

### ۱۱-۳ پتانسیل شیمیایی

اکنون یک سیستم کلی با  $P$  فاز و  $C$  جزء را در نظر می‌گیریم. فازها را با شاخصهای پایینی و اجزا را با شاخصهای بالایی نشان می‌دهیم.

حالت یک فاز منحصر به فرد در تعادل ترمودینامیکی با دما و فشار و ترکیب آن تعیین می‌شود. در صورتی که پتانسیل‌های مواد خالص را با سه پارامتر — مثلاً دما، فشار، و جرم کل — تعیین می‌کنیم، برای این‌کار باید جرم هر جزء را جداگانه مشخص سازیم. بنابراین پتانسیل گیبس فاز  $\phi$  ام را می‌توانیم به صورت زیر بنویسیم

$$G^\phi = G^\phi(T, p, m_1, m_2, \dots, m_C) \quad (۱۵-۱۱)$$

که صورت دیفرانسیلی آن به قرار زیر است

$$\begin{aligned} dG^\phi &= \left( \frac{\partial G^\phi}{\partial T} \right)_{p, m_i} dT + \left( \frac{\partial G^\phi}{\partial p} \right)_{T, m_i} dp + \sum_{i=1}^C \left( \frac{\partial G^\phi}{\partial m_i} \right)_{T, p} dm_i \\ &= -S^\phi dT + V^\phi dp + \sum_{i=1}^C g_i^\phi dm_i \end{aligned} \quad (۱۶-۱۱)$$

کمیات  $g_i^\phi$  به پتانسیل‌های شیمیایی یا پتانسیل‌های جزئی اجزاء در فاز  $\phi$  ام موسوم‌اند و از معادله ۱۶-۱۱ پیداست که اینها کمیات ناافزایشی هستند و علاوه بر این باید تابع حالت باشند، زیرا فقط به فشار، دما، و ترکیب فاز بستگی دارند.

حال فرض کنید که جرم کل یک فاز را افزایش دهیم ولی دما و فشار و ترکیب آن را ثابت نگاه داریم. در این صورت می‌توانیم بنویسیم

$$dG^\phi = \sum_i g_i^\phi dm_i^\phi = \sum_i g_i^\phi m_i^\phi d\alpha \quad (۱۷-۱۱)$$

که در آن  $d\alpha = dm_i^\phi / m_i^\phi$  و جرم هر جزء به این نسبت افزایش می‌یابد. چون  $g_i^\phi$  ها فقط به دما، فشار، و ترکیب بستگی دارند، در این تغییر باید ثابت بمانند؛ و از این رو می‌توان از ۱۷-۱۱ انتگرال گرفت و رابطه زیر را به دست آورد

$$G^\phi = \sum_i g_i^\phi m_i^\phi \quad (۱۸-۱۱)$$



معادله ۱۱-۱۸ نشان می‌دهد که پتانسیل‌های شیمیایی مشابه تابع گیبس ویژه مواد خالص هستند. البته در فازی که فقط حاوی یک جزء باشد، این پتانسیل‌ها همان توابع گیبس هستند، اما در مخلوط‌ها همواره به غلظت و عموماً به ماهیت و نسبت کمی اجزای دیگر در مخلوط بستگی دارند. فقط در حالات حدی، مانند مخلوط گازهای کامل، که اجزا فضا را مستقل از یکدیگر اشغال می‌کنند، پتانسیل شیمیایی یک جزء فقط به دما، فشار کل، و غلظت آن جزء بستگی دارد. در این مورد، پتانسیل‌های جزئی را می‌توان به چند صورت مفید نوشت که مستقیماً از روابط ۱۱-۱۱ تا ۱۳-۱۱ به دست می‌آیند:

$$g_i(T, p_i) = g_{o,i}(T) + \frac{RT}{M_i} \ln p_i \quad (۱۹-۱۱)$$

$$g_i(T, p, c_i) = g_{o,i}(T) + \frac{RT}{M_i} \ln p + \frac{RT}{M_i} \ln c_i \quad (۲۰-۱۱)$$

$$g_i(T, p, c_i) = g_{o,i}(T, p) + \frac{RT}{M_i} \ln c_i \quad (۲۱-۱۱)$$

در این فرمول‌ها  $M_i$  جرم مولکولی نسبی است، و از شاخص بالایی مربوط به فاز ( $\phi$ ) صرف‌نظر کرده‌ایم و معمولاً اگر معادله‌ای بدون وجود شاخصهای فاز و جزء روشن باشد، برای راحتی کار آنها را نمی‌نویسیم.

باید متذکر شویم که گرچه پتانسیل شیمیایی را به کمک تابع گیبس تعریف کردیم، میان این پتانسیل و انرژی داخلی، آنتالپی، و تابع هلمهولتز رابطه‌ی مشابهی وجود دارد. مثلاً طبق تعریف داریم

$$F(T, V, m_i) = G(T, p, m_i) - pV$$

و

$$\begin{aligned} dF &= dG - p dV - V dp \\ &= -p dV - S dT + \sum g_i dm_i \end{aligned}$$

پس

$$\left( \frac{\partial F}{\partial m_i} \right)_{T,V} = g_i \quad (۲۲-۱۱)$$

بنابراین مجموعه‌ی نتایج زیر را داریم

$$g_i = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial m_i} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial m_i} \right)_{T,V} \quad (۲۳-۱۱)$$

همچنین می‌توانیم طبق همان روشی که برای سیستم‌های ساده تک‌جزئی به‌کار بردیم (بخش ۷-۳) روابط ماکسول را برای پتانسیل‌های شیمیایی به‌دست آوریم. چون  $G$  تابع حالت است،  $dG$  دیفرانسیل کامل است و بنابراین با استفاده از شرط لازم و کافی برای کامل بودن  $G$  (زیربخش ۱-۹-۳)، خواهیم داشت:<sup>۱</sup>

(الف) روابط بین پتانسیل‌های شیمیایی و متغیرهای سیستم

$$\frac{\partial g_i}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial m_i} = -s_i \quad (24-11)$$

و

$$\frac{\partial g_i}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m_i} = v_i \quad (25-11)$$

که در آن  $s_i$  و  $v_i$  به‌ترتیب آنترپی ویژه جزئی و حجم ویژه جزئی جزء  $i$ ام هستند و مشابه آنترپی ویژه و حجم ویژه برای ماده خالص‌اند.

(ب) روابط تقارن بین پتانسیل‌های شیمیایی

$$\frac{\partial g_i}{\partial m_j} = \frac{\partial g_j}{\partial m_i} \quad (26-11)$$

دلیل اینکه  $m_i$  را به‌عنوان پارامتر افزایشی جزء به‌کار بردیم این است که ارتباط میان پتانسیل‌های شیمیایی و تابع گیس ویژه مواد خالص را آشکار سازیم، اما عموماً بهتر است که با کمیات مولی کار کنیم و به‌جای جرم از تعداد مولهای اجزاء در سیستم،  $n_i$ ، استفاده کنیم. در این حالت، صورت دیفرانسیلی  $G$  به‌قرار زیر است

$$dG(T, p, n_i) = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (27-11)$$

که در آن  $\mu_i$ ها به پتانسیل‌های جزئی مولی معروف‌اند. روشن است که

$$\mu_i = M_i g_i \quad (28-11)$$

۱. متغیرهای مستقل در  $G$  عبارت‌اند از  $T, p, m_1, m_2, \dots, m_C$ . برای سهولت، ثابتها را در دیفرانسیل‌های جزئی نمی‌نویسیم. در نتیجه، تمامی متغیرهای مستقل غیر از آنها که در دیفرانسیل ظاهر می‌شوند، ثابت نگه داشته می‌شوند.

که در آن  $M_i$  جرم نسبی مولکولی جزء نام است. نتایج متناظر با نتایج بالا برای پتانسیل‌های مولی، درست به همان شیوه به دست می‌آید

$$G^\phi = \sum_i \mu_i^\phi n_i^\phi \quad (۲۹-۱۱)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} \quad (۳۰-۱۱)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -S_{mi} \quad \text{آنتروپی مولکولی جزئی} \quad (۳۱-۱۱)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = V_{mi} \quad \text{حجم مولی جزئی} \quad (۳۲-۱۱)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \quad (۳۳-۱۱)$$

و برای مخلوط‌های گازهای کامل

$$\mu_i(T, p, n_i) = \mu_{o_i}(T) + RT \ln p + RT \ln c_i \quad (۳۴-۱۱)$$

$$\mu_i(T, p, n_i) = \mu_{o_i}(T, p) + RT \ln c_i \quad (۳۵-۱۱)$$

## ۴-۱۱ شرایط تعادل

شرط برقراری ترمودینامیکی در هر سیستمی که در فشار و دمای ثابت باشد این است که تابع گیبس آن کمینه باشد. عموماً، نوشتن یک عبارت کلی برای تابع گیبس کل و کمینه ساختن آن برای یافتن هیئت تعادلی، عملی نیست، بلکه به جای آن شرط  $dG = 0$  را برای تمام تغییر مکانهای ممکن بینهایت کوچک سیستم از حالت تعادل، به کار می‌بریم. این عمل، به ازای هر تغییر مکان ممکن، شرطی برای متغیرهای سیستم به وجود می‌آورد که از آن نتایج مفیدی به دست می‌آید. این همان راهی است که در فصل ۱۰ هنگام بحث درباره تغییر فاز در سیستمهای تک جزئی در پیش گرفتیم و تنها تفاوتی که حضور چند جزء به وجود می‌آورد این است که تعداد متغیرهای موجود در تابع گیبس، و در نتیجه تعداد تغییر مکانهای ممکن، بسیار بیشتر می‌شود، اینکه دقیقاً در هر مورد خاص چه تغییر مکانهایی امکانپذیرند، بستگی دارد به جزئیات ماهیت سیستم و به قیدهایی که بر سیستم اثر می‌کنند. مثلاً وجود یک غشاء نیمه تراوا بین دو فاز ممکن است انتقال یکی از اجزاء را به فاز دیگر ممکن سازد ولی از انتقال اجزای دیگر به فاز دیگر جلوگیری کند. همچنین، اگر هیچ واکنش شیمیایی نتواند رخ دهد، جرم کلی هر جزء باید پایسته باشد و حال آنکه اگر واکنش شیمیایی رخ دهد، جرم اجزایی که در واکنش شرکت دارند، برحسب نوع واکنش، تغییر می‌کند.

نخست فرض می‌کنیم سیستمی داریم چندجزئی و چندفازی، که همه فازهای آن با هم تماس مستقیم دارند و در آن هیچ‌گونه واکنش شیمیایی یا اثر سطحی وجود ندارد. در این صورت تنها تغییر مکانهایی که برای سیستم ممکن است تغییر مکانهایی است که مستلزم انتقال جرم از یک فاز به فاز دیگر است. برای مثال فرض کنید که  $dn_i$  مول از جزء  $i$ ام را از فاز ۱ به فاز ۲ منتقل کنیم. چون  $G$  در ازای همه تغییر مکانها کمینه است، در ازای این تغییر مکان خاص نیز باید کمینه باشد. بنابراین

$$dG = -\mu_i^1 dn_i + \mu_i^2 dn_i = 0$$

یا

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

این استدلال را می‌توان در مورد هر دو فاز دلخواه به‌کار برد و مجموعه معادلات زیر را به‌دست آورد

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^P \quad (36-11)$$

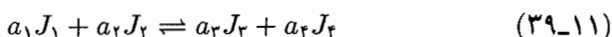
همچنین این استدلال را می‌توان برای هر جزء نیز تکرار کرد و  $C$  مجموعه از معادلات ما نظیر معادله ۱۱-۲۶ به‌دست آورد

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^P \quad \text{به‌ازای تمامی مقادیر } i \quad (37-11)$$

که نتیجه متناظر با آن برحسب پتانسیلهای شیمیایی عبارت است از

$$g_i^1 = g_i^2 = \dots = g_i^P \quad \text{به‌ازای تمامی مقادیر } i \quad (38-11)$$

در فصل ۱۰ شرایط تعادل بین فازهای یک سیستم تک‌جزئی را به‌دست آوردیم. اکنون می‌بینیم که این شرایط به‌عنوان یک حالت خاص هنگامی که تنها یک جزء موجود است در نتایج فوق وجود دارند و پتانسیل شیمیایی مساوی با تابع ویژه گیبس است. اکنون یک واکنش شیمیایی ممکن را در فاز  $\phi$  بررسی می‌کنیم. فرض کنید این واکنش به‌صورت زیر باشد



که در آن  $J$  ها اجزای واکنش و  $a$  ها تعداد مولکولهای هر جزء واکنش‌اند. برای سهولت کار رابطه فوق را بازنویسی می‌کنیم به صورتی که تمامی واکنش‌دهنده‌ها در یک طرف تساوی قرار بگیرند. سپس با تغییر نمادها برای دستیابی به یک نمادگذاری یکنواخت داریم

$$\nu_1 J_1 + \nu_2 J_2 + \nu_3 J_3 + \nu_4 J_4 = 0 \quad (40-11)$$

در این رابطه فرض شده است که مقدار  $\nu$  برای اجزایی که در حین پیشرفت واکنش مصرف می‌شوند، منفی است ( $\nu_1 = -a_1$ ، و غیره).

در حالت تعادل باید رابطه  $dG = 0$  برای هر تغییر مکان بینهایت کوچک در واکنش، برقرار باشد. فرض کنید که واکنش را به پیش ببریم، به طوری که  $d\alpha$  مول از  $J_1$  و  $-\nu_2 d\alpha$  مول از  $J_2$  مصرف شود و  $+\nu_3 d\alpha$  مول از  $J_3$  و  $+\nu_4 d\alpha$  مول از  $J_4$  تولید شود. یعنی، مقدار مولهای همه اجزایی که در واکنش شرکت دارند به اندازه  $\nu_i d\alpha$  افزایش یابد. در این صورت

$$dG = dG^\phi = (\mu_1^\phi \nu_1 + \mu_2^\phi \nu_2 + \mu_3^\phi \nu_3 + \mu_4^\phi \nu_4) d\alpha = 0 \quad (41-11)$$

که با حذف شاخصهای بالایی داریم

$$\mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 + \mu_3 \nu_3 + \mu_4 \nu_4 = 0 \quad (42-11)$$

که به معادله تعادل واکنش موسوم است. روشن است که این معادله را می‌توان به واکنشهایی که دارای چندین جزء هستند نیز، تعمیم دارد

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (43-11)$$

از این نتایج، می‌توان عبارت ساده‌ای برای تعداد درجات آزادی سیستم، برحسب تعداد اجزای آن، تعداد واکنشهای شیمیایی‌ای که می‌تواند رخ دهد و تعداد فازهایی که باید با هم موجود باشند به دست آورد (محدودیت‌های ممکن دیگر را در نظر نمی‌گیریم). در ابتدا، سیستم دارای  $CP + 2$  درجه آزادی به قرار زیر است

$$\begin{array}{c} T, p, m_1^1, m_2^1, \dots, m_C^1 \\ m_1^2, m_2^2, \dots, m_C^2 \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ m_1^P, m_2^P, \dots, m_C^P \end{array}$$

$C$  مجموعه معادلات ۱۱-۳۷ مشتمل بر  $C(P-1)$  شرط است و از هر واکنش شیمیایی شرط دیگری از نوع ۱۱-۴۳ حاصل می‌شود. فرض کنید که  $R$  واکنش شیمیایی وجود دارد. در این صورت تعداد درجات آزادی که برای سیستم باقی می‌ماند برابر است با

$$\mathcal{N}_f = 2 + CP - C(P-1) - R = 2 + C - R \quad (۴۴-۱۱)$$

با این حال، معمولاً با تعداد فازها و ترکیب آنها سروکار داریم نه با مقدار هر فاز و معمولاً با آن درجات آزادی سروکار داریم که نافزایشی هستند. روشن است که مقدار هر فاز متناظر است با یک درجه آزادی، و بنابراین از تعداد کل که محاسبه کردیم، باید  $P$  را هم کم کنیم تا شماره درجات آزادی نافزایشی را به دست آوریم

$$\mathcal{N}_{int} = 2 + C - P - R \quad (۴۵-۱۱)$$

این نتیجه به قاعده فاز<sup>۱</sup> معروف است و می‌بینیم که با بحثی که درباره سیستمهای تک جزئی کردیم سازگار است. اگر یک فاز داشته باشیم، دو درجه آزادی داریم (مثلاً  $p$  و  $T$ )؛ اگر دو فاز با هم موجود باشند، فقط یک درجه آزادی وجود دارد (و معادله کلاسیوس-کلاپیرون از اینجا حاصل می‌شود)؛ اگر سه فاز با هم موجود باشند، سیستم آزادی ندارد (نقطه سه‌گانه)؛ و اگر ماده‌ای در بیش از سه فاز وجود داشته باشد، تحت هیچ شرایطی بیش از سه فاز آن نمی‌تواند با هم در حال تعادل باشند (مثلاً  $^4\text{He}$ ، شکل ۱۰-۱۲).

## ۱۱-۵ محلولهای ایده‌آل

برای بحث درباره رفتار محلولها، لازم است پتانسیلهای اجزاء را به صورتی بیان کنیم که غلظتها در آن به صورت صریح ظاهر شوند. نخست عباراتی به دست می‌آوریم که برای محلولهای رقیق صادق‌اند.

با در نظر گرفتن تبادل مولکولها بین محلول و بخار، این امر که فشار جزئی ماده حل شده در فاز بخار باید با غلظت آن در محلول متناسب باشد یک واقعیت تجربی و از لحاظ فیزیکی بدیهی است. این امر به قانون هانری موسوم است. در این صورت، پتانسیل جزئی ماده حل شده، در فاز بخار، باید از رابطه زیر تبعیت کند

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial c_i}\right)_{T,p} = \frac{RT}{c_i} \quad (۴۶-۱۱)$$

۱. ما در اینجا تعداد اجزاء را به عنوان تعداد کل اجزای شیمیایی قابل تشخیص در نظر گرفته‌ایم. گاهی تعداد اجزاء را به عنوان کمترین تعداد اجزای شیمیایی لازم برای تعیین تمامی فازها در نظر می‌گیرند. این اساساً  $C - R$  است. در این صورت، تعداد واکنشهای مستقل به طور صریح در قاعده فاز، که به صورت  $\mathcal{N}_{int} = 2 + C' - P$  درمی‌آید، ظاهر نمی‌شوند.

در این رابطه از قانون گاز کامل برای بخار ماده حل شده استفاده کرده‌ایم و  $c_i$  غلظت ماده حل شده در داخل محلول است. با انتگرال‌گیری از رابطه ۱۱-۴۶ داریم

$$\mu_i = \mu_{\circ_i}(T, p) + RT \ln c_i \quad (۴۷-۱۱)$$

اما، برای اینکه تعادل برقرار باشد، پتانسلهای جزئی هر جزء در فازهای مایع و بخار باید برابر باشند به‌طوری که پتانسیل جزئی حل شده در درون محلول با رابطه ۱۱-۴۷ تعیین شود. این استدلال برای هر نوع ماده حل شده صادق است و بنابراین برای محلولهای رقیق داریم

$$\mu_i = \mu_{\circ_i}(T, p) + RT \ln c_i \quad \text{برای همه حل شده‌ها} \quad (۴۸-۱۱)$$

می‌توان نشان داد که برای محلولهای رقیق پتانسیل مولی جزئی حلال نیز به همین صورت است. کار خود را با حلال خالص آغاز می‌کنیم و حل شده‌ها را به نوبت به آن می‌افزاییم. فرض کنید که ابتدا حل شده  $j$ ام را بیفزاییم. رابطه ۱۱-۴۸ با استفاده از ۱۱-۶ به صورت زیر درمی‌آید

$$\mu_j = \mu_{\circ_j} + RT \ln n_j - RT \ln(n_j + n_s) \quad (۴۹-۱۱)$$

که در آن شاخص پایینی  $s$  مربوط است به حلال برای به دست آوردن  $\mu_s$  از روابط تقارن ۱۱-۳۳ به صورت

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_s}$$

استفاده می‌کنیم. در این صورت از ۱۱-۴۹ داریم

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial n_s} = -\frac{RT}{n_j + n_s} = \frac{\partial \mu_s}{\partial n_j}$$

با انتگرال‌گیری نسبت به  $n_j$

$$\begin{aligned} \mu_s(n_j) - \mu_s(^{\circ}) &= -RT \ln \left( \frac{n_j + n_s}{n_s} \right) \\ &= RT \ln (1 - c_j) \end{aligned} \quad (۵۰-۱۱)$$

با تکرار انتگرال‌گیری برای حلالهای متوالی، خواهیم داشت

$$\begin{aligned}\mu_s(n_j, n_k, \dots) - \mu_s(\circ, \circ, \dots) &= RT \sum_i \ln(1 - c_i) \\ &= RT \ln \left[ \prod_i (1 - c_i) \right] \\ &\approx RT \ln \left( 1 - \sum_i c_i \right)\end{aligned}$$

که در اینجا تقریب بستگی دارد به اینکه محلول رقیق باشد به‌طوری که همواره داشته باشیم  $c_i \ll 1$ . با تغییر نمادگذاری داریم

$$\mu_s = \mu_{\circ_s} + RT \ln \left( 1 - \sum_i c_i \right) = \mu_{\circ_s} + RT \ln c_s \quad (51-11)$$

که در آن  $\mu_{\circ_s}$  پتانسیل مولی جزئی حلال خالص است. بنابراین برای محلولهای رقیق داریم

$$\mu_i = \mu_{\circ_i}(T, p) + RT \ln c_i \quad \text{برای همه اجزاء} \quad (52-11)$$

هر چند معمولاً  $\mu_{\circ}$  فقط برای حلال، پتانسیل مولی جزئی ماده خالص به‌شمار می‌آید؛ و دیده می‌شود که معادلات ۵۲-۱۱، سوای این یک تفاوت، با معادلات مربوط به پتانسیل مولی جزئی مخلوط گازهای کامل (معادله ۳۵-۱۱) یکسان‌اند. این امر تعجب‌آور نیست، زیرا در هر دو مورد از تقریبهای فیزیکی مشابهی استفاده کرده‌ایم: قانون هانری فقط در حالتی که اتمهای ماده حل‌شده به‌اندازه کافی از هم دور باشند تا بتوان از برهم‌کنش آنها چشمپوشی کرد صادق است، و در این حالت می‌توان انتظار داشت که رفتار این اتمها شبیه رفتار اتمهای گاز کامل باشد، منتهی گاز کاملی که وجود حلال خواص آن را تغییر داده است.

در مورد پاره‌ای از محلولها روابط ۵۲-۱۱، برای هر غلظتی، صادق‌اند. این محلولها به محلولهای ایده‌آل موسوم‌اند. در این مورد، با محاسبه حد  $c_i \rightarrow 0$ ، درمی‌یابیم که  $\mu_{\circ_i}$ ها پتانسیلهای مولی جزئی ماده خالص برای همه اجزایند. عموماً محلولهایی که رفتارشان به رفتار محلول ایده‌آل نزدیک است، شامل اجزایی هستند که از نظر شیمیایی مشابه‌اند. مثلاً اتیلن برومید و پروپیلن برومید به‌هر نسبتی قابل اختلاط‌اند و محلولهایی به‌دست می‌دهند که بسیار به محلول ایده‌آل نزدیک‌اند. ما پیامدهای مهم غیر ایده‌آل بودن محلول را در بخشهای ۷-۱۱ و ۸-۱۱ مورد بحث قرار می‌دهیم.



## ۱۱-۵-۱ فشار بخار محلول ایده‌آل

یک محلول ایده‌آل را که با بخار خود تماس دارد در نظر بگیرید و فرض کنید که رفتار بخار مانند رفتار مخلوطی از گازهای کامل باشد. در این صورت با استفاده از ۱۱-۵۲ و ۱۱-۳۵ می‌توانیم بگوئیم که شرط تعادل بین فازهای مایع و بخار به صورت زیر است

$$\mu_{o,i}^L(T, p) + RT \ln c_i^L = \mu_{o,i}^V(T, p_i^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (۱۱-۵۳)$$

رابطه بالا برای همه اجزاء برقرار است و در آن  $p$ ،  $p_i^\circ$  و  $p_i$  به ترتیب فشار کل، فشار بخار یک جزء خالص، و فشار جزئی آن در حالت بخار هستند و شاخصهای بالایی  $L$  و  $V$  به فازهای مایع و بخار مربوط می‌شوند. (در واقع، از  $p_i^\circ$  به عنوان فشار مرجع برای بخار استفاده می‌کنیم.) اگر فرض کنیم که  $c_i \rightarrow 1$ ، آنگاه  $p \rightarrow p_i^\circ$  و رابطه ۱۱-۵۳ به صورت زیر درمی‌آید

$$\mu_{o,i}^L(T, p_i^\circ) = \mu_{o,i}^V(T, p_i^\circ) \quad (۱۱-۵۴)$$

با حذف  $\mu_{o,i}^V$  بین روابط ۱۱-۵۳ و ۱۱-۵۴ و مرتب کردن جملات خواهیم داشت

$$\mu_{o,i}^L(T, p) - \mu_{o,i}^L(T, p_i^\circ) = RT \ln \frac{p_i}{c_i^L p_i^\circ} \quad (۱۱-۵۵)$$

اما  $\partial \mu / \partial p = V_m$  و چگالی مایع معمولاً بسیار بیشتر از چگالی بخار است و در نتیجه چه تفاوت  $p$  با  $p_i^\circ$  زیاد باشد و چه کم، طرف سمت چپ ۱۱-۵۵ حتماً بسیار کوچکتر از  $RT$  است. بنابراین می‌توانیم لگاریتم طرف راست را مساوی صفر قرار دهیم و نتیجه بگیریم که

$$p_i = c_i^L p_i^\circ \quad \text{برای همه اجزاء} \quad (۱۱-۵۶)$$

این مجموعه معادلات به قانون راول معروف است و تفاوت آن با قانون هانری در این است که قانون راول برای همه اجزاء و با هر غلظتی صادق است. تناسبی که در قانون هانری وجود دارد فقط برای حل شده‌ها و در غلظتهای کم صادق است و روشن است که فقط برای محلولهای ایده‌آل ضریب این تناسب با فشار بخار طبیعی حل شده برابر است.

از رابطه ۱۱-۵۶ نتیجه می‌گیریم که فشار بخار کل محلول کامل "میانگینی" است از فشارهای بخار طبیعی اجزای آن و ضریب هر یک از این فشارها، غلظت جزء مربوطه در محلول است

$$p = \sum c_i p_i^\circ \quad (۱۱-۵۷)$$

## ۱۱-۵-۲ قابلیت انحلال در محلولهای ایده‌آل

برای نمایش دادن اصول فیزیکی، کافی است یک حل‌شده ساده خالص  $i$  را که با محلول خود تماس دارد در نظر بگیریم. در این صورت شرط اینکه محلول اشباع شده باشد این است که

$$\mu_i^S(T, p) = \mu_i^L(T, p) \quad (۵۸-۱۱)$$

که در آن  $S$  و  $L$  به ترتیب معرف حل‌شده خالص و محلول ( $L$  مایع است) هستند. برای محلولهای ایده‌آل،  $\mu_i^L$  به ماهیت اجزای دیگر بستگی ندارد و در نتیجه نحوه وابستگی قابلیت انحلال یک حل‌شده خاص به دما و فشار، برای تمام حلالهایی که با آنها تشکیل محلول ایده‌آل می‌دهد یکسان است. اکنون اگر دماها را تغییر دهیم و محلول را همچنان در حالت اشباع نگاه داریم، خواهیم داشت

$$d\mu_i^S = d\mu_i^L \quad (۵۹-۱۱)$$

اگر فشار در این تغییر ثابت باشد

$$d\mu_i^L = \left( \frac{\partial \mu_i^L}{\partial T} \right)_{p, c_i} dT + \left( \frac{\partial \mu_i^L}{\partial c_i} \right)_{p, T} dc_i \quad (۶۰-۱۱)$$

و با جانشین کردن از ۱۱-۳۱ و ۱۱-۵۲ در رابطه بالا داریم

$$d\mu_i^L = -S_{mi}^L dT + RT \frac{dc_i}{c_i} \quad (۶۱-۱۱)$$

که در آن  $S_{mi}^L$  آنتروپی مولی حل‌شده در مایع است. همچنین در فشار ثابت داریم

$$d\mu_i^S = -S_{mi}^S dT \quad (۶۲-۱۱)$$

که در آن  $S_{mi}^S$  آنتروپی مولی جزئی حل‌شده خالص است. از ۱۱-۶۱ و ۱۱-۶۲، داریم

$$\frac{dc_i}{c_i} = (S_{mi}^L - S_{mi}^S) \frac{dT}{RT} = L \frac{dT}{RT^2} \quad (۶۳-۱۱)$$

که در آن  $L = T(S_{mi}^L - S_{mi}^S)$  گرمای مولی انحلال است (یعنی گرمایی که یک مول جذب می‌کند تا به حالت محلول درآید). اگر حل‌شده جامد باشد، برای فاصله‌های دمایی متوسط، تغییرات

$L$  نسبتاً کم است و می‌توان از ۱۱-۶۳ انتگرال گرفت و یک رابطه صریح تقریبی برای  $c_i$  به دست آورد

$$c_i = c_i^{\circ} \exp(-L/RT) \quad (۱۱-۶۴)$$

### ۱۱-۵-۳ فشار اسمزی

در محلولهای ایده‌آل، اضافه کردن حل شده به حلال پتانسیل شیمیایی، حلال را کاهش می‌دهد. بنابراین اگر حلال خالصی را توسط دیواره‌ای که برای حلال تراوا باشد از محلول جدا کنیم، تعادل وجود نخواهد داشت بلکه حلال از دیواره خواهد گذشت و داخل محلول خواهد شد. این جریان را می‌توان با اعمال یک فشار هیدروستاتیکی اضافی بر محلول متوقف کرد؛ به طوری که پتانسیل شیمیایی حلال درون آن افزایش یابد و برابر با پتانسیل شیمیایی حلال خالص شود. این فشار اضافی که باید اعمال شود به فشار اسمزی و حالت تعادلی که بدین طریق حاصل می‌گردد به تعادل اسمزی موسوم است.

در تعادل اسمزی، فشار اسمزی  $\Pi$  باید در رابطه زیر صدق کند

$$\mu_s(T, p + \Pi, c_i) = \mu_s(T, p, \circ) \quad (۱۱-۶۵)$$

که در آن  $\mu_s$  پتانسیل جزئی مولی حلال و  $c_i$  ها غلظت‌های مواد حل شده‌اند. برای محلولهای ایده‌آل، این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$\begin{aligned} RT \ln c_s &= \mu_{\circ_s}(T, p) - \mu_{\circ_s}(T, p, \Pi) \\ &= - \int_p^{p+\Pi} V_{ms}(T, p') dp' \end{aligned}$$

که در آن  $V_{ms}$  و  $\mu_{\circ_s}$  پتانسیل جزئی مولی و حجم مولی حلال خالص‌اند. اگر مایع تراکم‌ناپذیر باشد، این رابطه به صورت زیر درمی‌آید

$$\Pi V_{ms} = -RT \ln c_s \quad (۱۱-۶۶)$$

که اگر محلول رقیق باشد، از این نیز ساده‌تر می‌شود

$$\Pi V_{ms} = RT \sum c_i \quad (۱۱-۶۷)$$

که در آن عمل جمع روی کلیه مواد حل شده صورت می‌گیرد.

این معادله از لحاظ صوری شبیه معادله‌ای است که فشار کل مخلوطی از گازهای کامل را به دست می‌دهد، با این حال، فشار اسمزی گاهی بسیار زیاد می‌شود، زیرا محلولهایی که غلظت آنها متوسط است نظیر گازهایی هستند که چگالی آنها به چگالی حالت مایع نزدیک است.

## ۱۱-۶ واکنشهای گاز ایده‌آل

یک واکنش ساده گاز ایده‌آل را به صورت زیر در نظر بگیرید

$$\sum \nu_i J_i = 0 \quad (۶۸-۱۱)$$

برای این واکنش، معادله تعادل واکنش، ۴۳-۱۱ به صورت زیر است

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (۶۹-۱۱)$$

برای مخلوطی از گازهای ایده‌آل، مقادیر  $\mu_i$ ، طبق رابطه ۳۴-۱۱، برابرند با

$$\mu_i = \mu_{o,i}(T) + RT \ln p_i \quad (۷۰-۱۱)$$

که در آن  $\mu_{o,i}$ ها پتانسیلهای جزئی مولی در دمای  $T$  و فشار مرجع  $p_i = ۱$  است. با جانشین کردن در معادله تعادل واکنش خواهیم داشت

$$\sum \nu_i \mu_{o,i} + RT \ln \Pi p_i^{\nu_i} = 0$$

یا

$$\Pi p_i^{\nu_i} = K_p(T) \quad (۷۱-۱۱)$$

که در آن

$$\ln K_p(T) = -\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_{o,i} \quad (۷۲-۱۱)$$

معادله ۷۱-۱۱ به قانون کنش جرم و  $K_p$  به ثابت تعادل معروف است. (شاخص پایینی  $p$  بدین دلیل آمده است که نشان دهد ضریب  $K$  برحسب فشارهای جزئی گازهایی که در واکنش شرکت دارند تعریف شده است، نه برحسب غلظت آنها یا حجم جزئی آنها؛ زیرا در حالت اخیر، معادله به صورت دیگری درمی‌آید.)

این نتایج در شیمی فیزیک اهمیت اساسی دارند. خود قانون کنش جرم نحوه وابستگی غلظت تعادلی گازهایی که در واکنش شرکت دارند را به یکدیگر در یک دمای معین، نشان می‌دهد و از نحوه رفتار ثابت تعادل می‌توان در مورد واکنشگرها اطلاعات ترمودینامیکی به دست آورد. مثلاً  $K_p$  به سادگی به گرمای واکنش  $Q^*$  مربوط می‌شود. تعریف  $Q^*$  عبارت است از گرمای جذب شده در حین پیشرفت واکنش تا هنگامی که از هر جزء  $\nu_i$  مول در واکنش مصرف شود. (مثلاً در واکنش ساده  $a_1 J_1 + a_2 J_2 \rightleftharpoons a_3 J_3 + a_4 J_4$  گرمایی است که وقتی  $a_1$  مول از  $J_1$  و  $a_2$  مول از  $J_2$  واکنش می‌کنند تا  $a_3$  مول از  $J_3$  و  $a_4$  مول از  $J_4$  تولید کنند، جذب می‌شود.) رابطه بین  $K_p$  و  $Q^*$  را به طریق زیر به دست می‌آوریم:

با استفاده از ۱۱-۳۱، ۱۱-۱۹ و ۱۱-۵، از ۱۱-۷۲ داریم

$$\begin{aligned} RT^\nu \frac{d}{dT} \ln K_p &= \sum \nu_i (\mu_{o_i} + TS_{m o_i}) \\ &= \sum \nu_i \{ (\mu_{o_i} + RT \ln p_i) + T(S_{m o_i} - R \ln p_i) \} \\ &= \sum \nu_i (\mu_i + TS_{mi}) \\ &= \sum \nu_i H_{mi} \end{aligned}$$

که در آن  $H_{mi}$  ها مقادیر آنتالپی مولی واکنشگرها هستند.<sup>۱</sup> این رابطه را می‌توان به صورت ساده‌تر زیر نوشت

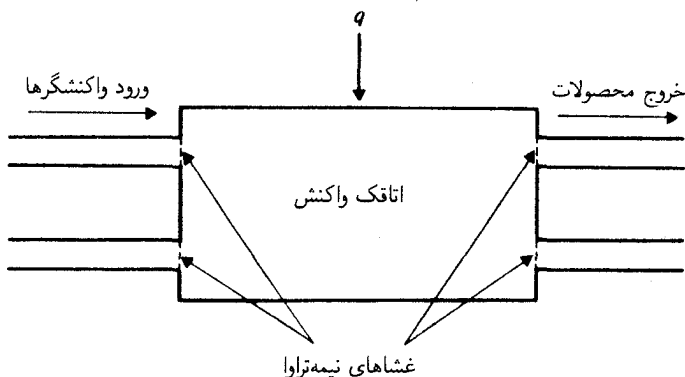
$$RT^\nu \frac{d}{dT} \ln K_p = \Delta H_m \quad (۱۱-۷۳)$$

این معادله، از معادلات معروف ترمودینامیک شیمیایی است و به تک فشار و آن هوف موسوم است. حال اگر تصور کنیم که واکنش در درون جعبه‌ای مجهز به غشاهای نیمه تراوا رخ می‌دهد، که واکنشگرها از این غشاهای نیمه تراوا وارد و محصولات واکنش از طریق آنها خارج می‌شوند و هر یک دارای فشار جزئی مربوط به خود است (شکل ۱۱-۳)، در این صورت واکنش به صورت یک فرایند جریان ساده پیش می‌رود و انرژی که به صورت گرما از محیط وارد جعبه می‌شود برابر با تفاوت آنتالپی گازهایی است که به جعبه وارد و از آن خارج می‌گردند. بدین ترتیب

$$Q^* = \sum \nu_i H_{mi} = \Delta H_m$$

۱. همچنین می‌توان گفت که آنتالپی یک گاز کامل از فشار مستقل است و نوشت

$$\mu_{o_i} + TS_{m o_i} = H_{m o_i} = H_{mi}$$



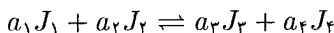
شکل ۳-۱۱ واکنش گازی به عنوان یک فرایند جریان ساده.

و داریم

$$RT^2 \frac{d}{dT} \ln K_p = \Delta H_m = Q^* \quad (۷۴-۱۱)$$

که رابطه بین گرمای واکنش و ثابت تعادل است.

قانون کنش جرم تعبیر میکروسکوپیکی سرراستی دارد. ساده ترین فرض میکروسکوپیکی ممکن این است که واکنش فقط در صورتی روی می دهد که مولکولهای لازم برای آن به یکدیگر نزدیک باشند. مثلاً، در واکنش



برای اینکه  $a_1$  مولکول از  $J_1$  با  $A_2$  مولکول از  $J_2$  ترکیب شوند و محصولات طرف راست را به وجود آورند، می توان فرض کرد که باید ”برخورد“ی رخ دهد که در آن  $a_1$  مولکول از  $J_1$  و  $a_2$  مولکول از  $J_2$  شرکت داشته باشند. اما احتمال اینکه یک مولکول از  $J_1$  در زمان خاصی در ناحیه معینی باشد، متناسب است با چگالی مولکولهای  $J_1$ ، و این نیز به نوبه خود متناسب است با فشار جزئی  $J_1$ . بنابراین احتمال اینکه  $a_1$  مولکول از  $J_1$  همه در زمان خاصی در ناحیه معینی باشند متناسب است با  $p_1^{a_1}$  و احتمال اینکه برخوردی از نوعی که برای انجام گرفتن واکنش از چپ به راست لازم است رخ دهد، متناسب است با  $p_1^{a_1} p_2^{a_2}$ ، بنابراین آهنگ واکنش از چپ به راست برابر است با

$$C(T) p_1^{a_1} p_2^{a_2}$$

که در ثابت تناسب  $C(T)$  خواص میکروسکوپیکی واکنشگرها و خصوصیات جنبشی برخورد

به حساب آورده شده است. همینطور آهنگ واکنش از راست به چپ برابر است با

$$C''(T)p_3^{a_3}p_4^{a_4}$$

در حالت تعادل این دو آهنگ با هم مساوی‌اند، و خواهیم داشت

$$\frac{p_1^{a_1}p_2^{a_2}}{p_3^{a_3}p_4^{a_4}} = K(T)$$

که قانون کنش جرم است.

## ۷-۱۱ گاف انحلال‌پذیری در مخلوطهای دوتایی

تا به حال در این فصل بحث را به محلولها و مخلوطهای گاز ایده‌آل محدود کردیم. در مخلوط هر مؤلفه، رفتاری مستقل از مؤلفه‌های دیگر دارد. اکنون به اختصار نظری بر مخلوطهای غیرایده‌آل می‌اندازیم و جنبه فیزیکی تفکیک مخلوط به دو یا بیش از دو فاز با ترکیب مختلف را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

نمونه سیستم ساده‌ای که تفکیک فاز را نشان می‌دهد مخلوط متیل‌الکل و کربن‌دی‌سولفید است. در دمای اتاق، انحلال‌پذیری بیشینه متانول در کربن‌دی‌سولفید ۲۵ درصد وزنی و از آن کربن‌دی‌سولفید در متانول ۵۰ درصد وزنی است. مخلوطهایی که ۲۵ تا ۵۰ درصد متانول دارند به دو فاز یکی حاوی ۲۵ درصد و دیگری ۵۰ درصد متانول تفکیک می‌شوند. بنابراین نمودار فاز مخلوط متانول و کربن‌دی‌سولفید یک ناحیه تعادل چندگانه دارد که در آن بیش از یک فاز وجود دارد.

مخلوط همگنی که در دما و فشار ثابت قرار دارد، چنانچه پتانسیل گیبس کل پیکربندی دوفازی کمتر از پتانسیل مخلوط همگن باشد، به دو فاز با ترکیب مختلف تفکیک می‌شود. برای بحث در شرایط لازم برای وقوع این تفکیک باید بدانیم که به طور نمونه تابع گیبس مخلوط چگونه به ترکیب بستگی دارد.

یک مخلوط دوتایی را با اجزای A و B که به ترتیب دارای غلظت اتمی (مولکولی)  $(1-x)$  و  $x$  هستند، در نظر می‌گیریم. فرض کنید پتانسیلهای مولی گیبس اجزای خالص برابر  $\mu_A$  و  $\mu_B$  باشد. اگر کمیت‌های متناسبی از این اجزاء را بدون مخلوط کردن آنها کنار هم قرار دهیم، پتانسیل گیبس مولی برابر خواهد شد با

$$\mu_o = (1-x)\mu_A + x\mu_B$$

این پتانسیل با تغییر ترکیب از A خالص به B خالص به طور خطی تغییر می‌کند.

اکنون لازم است بررسی کنیم که وقتی اجزا مخلوط شوند  $\mu$  چگونه تغییر می‌کند. داریم

$$G = U - TS + pV$$

بنابراین

$$\Delta\mu = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V$$

که در آن  $U$ ،  $S$ ، و  $V$  برای یک مول در نظر گرفته شده‌اند. در حالت چگال، تغییرات انرژی ناشی از کار هیدروستاتیکی معمولاً ناچیز است در نتیجه هیچ تغییر حجمی را برای مخلوط در نظر نمی‌گیریم. (این بحث را می‌شد برحسب پتانسیل  $F$  هلمهولتز مطرح ساخت.) ولی همیشه یک آنتروپی مخلوط وجود دارد، زیرا حالت مخلوط ضرورتاً بی‌نظم‌تر از حالت غیرمخلوط است. فرض می‌کنیم آنتروپی مخلوط مانند آنتروپی مخلوط دو گاز ایده‌آل رفتار کند. در این صورت معادلهٔ ۱۱-۱۴ می‌شود

$$-\Delta S/R = x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (۷۵-۱۱)$$

این نتیجه، که می‌توان آن را از مباحث آماری نیز استنباط کرد، به شرط نبودن هیچ نظمی در مخلوط، معتبر است. این تابع مقارنی از ترکیب است که در  $x=0$  و  $x=1$  از صفر شروع و در  $x=0.5$  به بیشینه‌ای برابر  $\ln 2$  می‌رسد. این جمله در  $\mu$  سهمی منفی برابر  $-T\Delta S$  دارد که از ماهیت اجزاء مستقل است. برعکس  $\Delta U$  به اجزاء بستگی دارد.

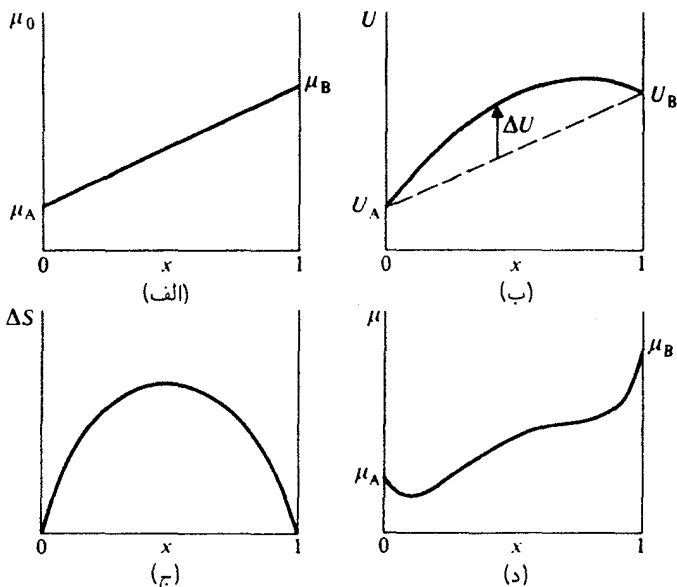
تغییرات انرژی مخلوط در مقایسه با انرژیهای برهم‌کنش بین اتمهای (مولکولهای) مشابه  $V_{AA}$  و  $V_{BB}$ ، به انرژی برهم‌کنش بین اتمهای (مولکولهای) نامشابه  $V_{AB}$  بستگی دارد. اگر هر اتم (مولکول)  $z$  همسایهٔ نزدیک داشته باشد، انرژی مولی اولیه برابر خواهد بود با

$$U_i = \frac{1}{z} z N_A [(1-x)V_{AA} + xV_{BB}]$$

ضریب  $1/2$  مانع شمارش دوبارهٔ "پیوندها" می‌شود، زیرا هر پیوند مربوط به دو ذره است. در مخلوط (کتره‌ای)، هر ذره معین به احتمال  $(1-x)$  دارای همسایهٔ A و به احتمال  $x$  دارای همسایهٔ B خواهد بود. پس انرژی نهایی عبارت است از

$$U_f = \frac{1}{z} z N_A [(1-x)^2 V_{AA} + x^2 V_{BB} + 2x(1-x)V_{AB}]$$





شکل ۴-۱۱ سهمهای تشکیل دهنده پتانسیل مولی مخلوط دوتایی. (الف) پتانسیل مولی اجزای مخلوط نشده. (ب) انرژی مخلوط  $\Delta U$ . (ج) آنتروپی مخلوط  $\Delta S$ . (د) شکل نمونه وار پتانسیل مولی کل.

علت ظاهر شدن ضریب  $1/2$  این است که در مورد ذرات نامشابه ذرات دوباره شمارش نمی شوند. برای انرژی مخلوط به دست می آوریم

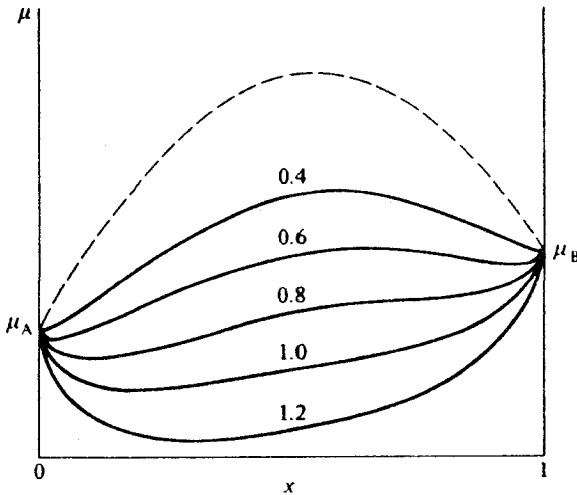
$$\Delta U = \frac{1}{2} z N_A x(1-x)(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}) \quad (۷۶-۱۱)$$

می بینیم که این رابطه، هرگاه  $V_{AB}$  مقدار متوسط  $V_{AA}$  و  $V_{BB}$  باشد، به ازای تمام مقادیر  $x$  برابر صفر، و در غیر این صورت سهمی است. در صورتی که آنتروپی مخلوط مساعد تشکیل مخلوط همگن باشد،  $\Delta U$  می تواند هر یک از دو علامت را داشته باشد. وجود انرژی مخلوط مثبت به معنی نامساعد بودن تشکیل مخلوط از لحاظ انرژی است. صفر بودن  $\Delta U$  هم ارز با ایده آل بودن مخلوط است درست به همان معنی که از یک گاز یا محلول ایده آل گفتگو می کنیم.

سهمهای تشکیل دهنده  $\mu$  در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده اند. یادآور می شویم که

$$\frac{\partial(\Delta S)}{\partial x} \rightarrow \begin{cases} +\infty & x \rightarrow 0 \\ -\infty & x \rightarrow 1 \end{cases}$$

از طرف دیگر، شیب  $\Delta U$  در همه جا متناهی است. بنابراین، هر چند از لحاظ انرژی تشکیل



شکل ۵-۱۱ پتانسیل مولی مخلوط دوتایی با انرژی مخلوط مثبت به عنوان تابع ترکیب برای دماهای مختلف. منحنی خط چین مربوط به  $\mu_0 + \Delta U$ ، یعنی پتانسیل مولی بدون سهم آنتروپی مخلوط است. پارامتر متناسب با دماست به طوری که پایین ترین منحنی مربوط می شود به بالاترین دما.

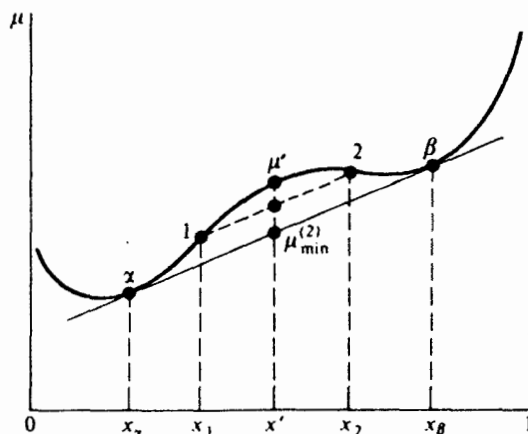
مخلوط نامساعد باشد، محلولی از اجزای متشکله همواره در هر دمای  $T > 0$  به وجود می آید، زیرا جمله مربوط به آنتروپی باید همواره در نزدیکیهای  $x = 0$  و  $x = 1$  تفوق یابد. مخلوطهایی که از رابطه آنتروپی مخلوط ۷۵-۱۱ پیروی می کنند محلولهای منظم نامیده می شوند. بدیهی است که انرژی مثبت در مخلوط رفتار کنترهای خواهد داشت. با وجود این، در داخل یک فاز واحد، مقدار ۷۵-۱۱، اغلب تقریب خوبی است.

شکل وابستگی پتانسیل گیبس به ترکیب، به اندازه نسبی سهمهای داده شده به  $\Delta\mu$  بستگی دارد. انرژی مخلوط اساساً مستقل از دماست ولی سهم آنتروپی با دما متناسب است، و نیز همان طور که انتظار می رود مستقل از علامتی است که با افزایش دما به طور فزاینده به تشکیل حالت مخلوط کمک می کند. تصاویر  $\mu$  در شکل ۵-۱۱ نشان داده شده اند.

اکنون شرایط تفکیک مخلوط را بررسی می کنیم. تابع پتانسیلی به صورت نشان داده شده در شکل ۶-۱۱ را در نظر بگیرید. می خواهیم بینیم که آیا مخلوطی با ترکیب  $x'$  شرایط تفکیک شدن به دو فاز با ترکیب  $x_1$  و  $x_2$  را دارد یا نه. ابتدا نسبت  $x_1$  و  $x_2$  فازها را که برای تشکیل سیستم با ترکیب  $x'$  لازم است پیدا می کنیم. فرض کنید غلظت فازها برابر  $c_1$  و  $c_2$  باشد. پایستگی ذرات مستلزم آن است که

$$A: \quad (1 - x') = c_1(1 - x_1) + c_2(1 - x_2)$$

$$B: \quad x' = c_1x_1 + c_2x_2$$



شکل ۶-۱۱ تفکیک مخلوط دوتایی به دو فاز با ترکیب مختلف.

در نتیجه به دست می‌آید

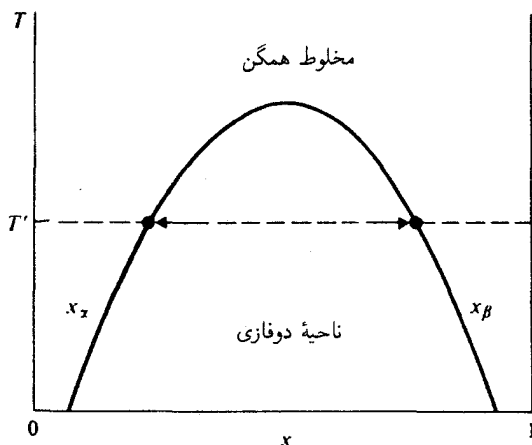
$$c_1(x' - x_1) = c_2(x_2 - x') \quad (۷۷-۱۱)$$

این نتیجه را گاهی قاعدهٔ اهرم می‌نامند. پتانسیل مربوط به پیکربندی دوفازی عبارت است از

$$\mu^{(2)} = \mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)(x' - x_1)/(x_2 - x_1)$$

می‌بینیم که پتانسیل پیکربندی دوفازی، روی خط مستقیم واصل  $\mu_1$  و  $\mu_2$  و در نقطهٔ تلاقی این خط با ترکیب اصلی  $x'$  قرار دارد. اگر  $\mu^{(2)} < \mu'$  باشد پیکربندی دوفازی مرجح است. پیکربندی با کمترین انرژی متناظر است با پایین‌ترین خط راستی که دو نقطه از منحنی  $\mu$  برحسب ترکیب را به هم وصل می‌کند. روشن است که این خط مماس مشترک است و فازهای ترکیب،  $x_\alpha$  و  $x_\beta$  را به دست می‌دهد. تمامی مخلوطهایی که ترکیب آنها بین  $x_\alpha$  و  $x_\beta$  قرار دارد به این دو فاز تفکیک می‌شوند و به علت غیاب محلولهای همگن پایدار در این محدودهٔ ترکیب آن را گاف انحلال‌پذیری می‌نامند. می‌بینیم که شرط وجود گاف انحلال‌پذیری صرفاً این است که در  $\mu(x)$  باید ناحیه‌ای با انحنای منفی موجود باشد.

با توجه دوباره به شکل ۵-۱۱، می‌بینیم که گاف انحلال‌پذیری با افزایش دما بسته می‌شود، زیرا جملهٔ آنتروپی منفی اهمیت بیشتری می‌یابد. هرگاه  $x_\alpha$  و  $x_\beta$  را به صورت تابعهای دما رسم کنیم، منحنی پیوستهٔ شکل ۷-۱۱ به دست می‌آید که نمودار فازی سیستم است. مخلوطهایی که ترکیبشان در یک دمای معین در داخل منحنی قرار می‌گیرد، به طور افقی به فازهایی تفکیک می‌شوند که ترکیب آنها متناظر است با حدهای گاف انحلال‌پذیری در آن دما (مثلاً  $T'$ ).



شکل ۷-۱۱ نمودار فازی مخلوط دوتایی دارای گاف انحلال‌پذیری.

تفکیک فاز در مایع مخلوط، اساس وسیله‌ای معروف به سردسازی رقتی است که دماهای بسیار پایین را به دست می‌دهد.<sup>۱</sup> هر دو ایزوتوپ هلیوم تا دمای صفر مطلق به صورت مایع باقی می‌مانند (زیربخش ۱۰-۸-۲). هر دو مایع در بالاتر از ۸۷ K به هر نسبتی مخلوط می‌شوند، ولی پایتتر از این دما گاف انحلال‌پذیری ایجاد می‌شود. در دماهای پایین، دو فاز حدوداً  $^3\text{He}$  خالص و تقریباً ۶ درصد محلول  $^3\text{He}$  در  $^4\text{He}$  هستند. در فاز رقیق، اتمهای  $^3\text{He}$  در فضایی که  $^4\text{He}$  ایجاد می‌کند مانند اتمهای گاز ایده‌آل حرکت می‌کنند.  $^4\text{He}$  در این دماها ابرشاره است. بنابراین عبور اتمهای  $^3\text{He}$  از فاز غلیظ به فاز رقیق شبیه گذار مایع به بخار است، و "گرمای نهان" آن جذب می‌شود. این نوع جذب گرما موجب امکان سردسازی در یخچال است. با تنظیم یخچال برای کار ممتد در یک چرخه پیوسته می‌توان به دماهای چند میلی‌کلوین دست یافت.

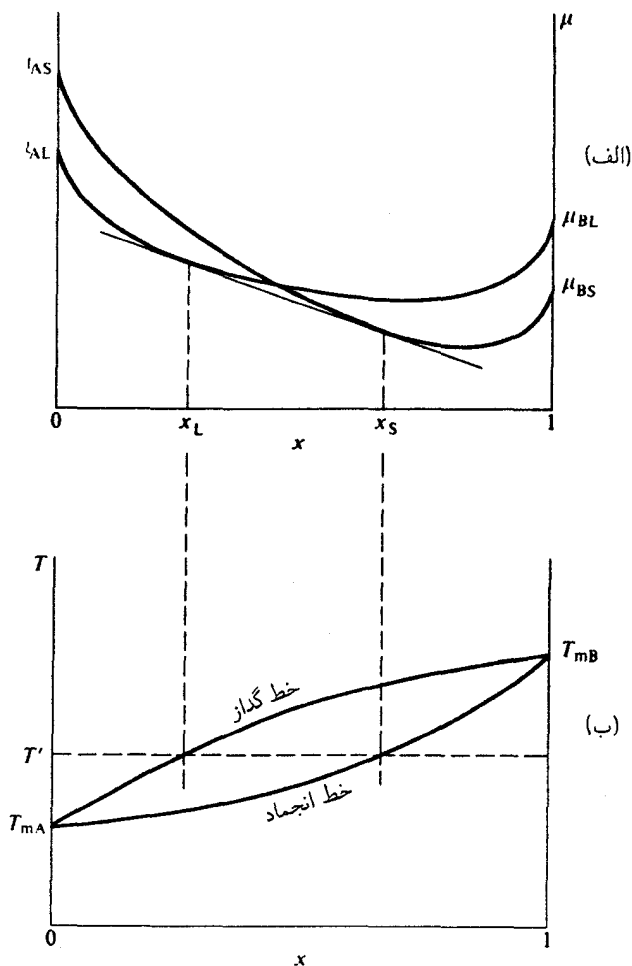
## ۸-۱۱ تعادل بین مخلوطهای مایع و جامد

بحث تعادل فازی در سیستمهای با بیش از یک جزء را با ارائه خلاصه‌ای از تعادل بین فازهای مایع و جامد در سیستمهای دوتایی، بسط بیشتری می‌دهیم. این امر به خواننده بصیرت کافی می‌دهد و او را قادر می‌سازد تا نمودارهای فازی سیستمهای آلیاژی را تعبیر و تفسیر کند.<sup>۲</sup>

یک خصوصیت اساسی منجمدسازی مخلوط مایع این است که جامد حاصل عموماً ترکیبی متفاوت با مایع مخلوط خواهد داشت. در نتیجه درحالی‌که فرایند انجماد ادامه دارد ترکیب هم مایع و هم جامدی که باید از آن تشکیل شود تغییر می‌کند. البته تمام مایع همگن خواهد ماند زیرا اجزای آن متحرک‌اند، ولی جامد تشکیل شده به علت تغییر ترکیب ماده رسوب‌دهنده ناهمگن است. در

۱. برای توضیح بیشتر سردساز رقتی به [۵۱] مراجعه کنید.

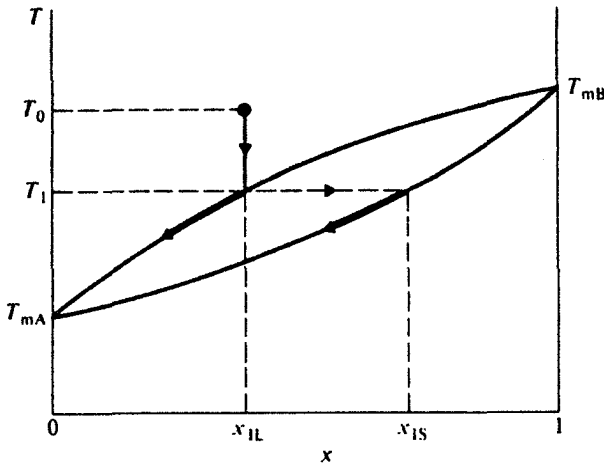
۲. برای توضیح بیشتر نمودارهای فاز و اساس ترمودینامیکی آنها به [۱۵] مراجعه کنید.



شکل ۸-۱۱. تعادل بین فازهای مایع و جامد یک مخلوط دوتایی که در آن هیچ یک از دو فاز دارای گاف انحلال پذیری نیست. (الف) پتانسیلهای گیبس جامد و مایع در دمای  $T'$  بین نقاط ذوب اجزای خالص. (ب) نمودار فازی مربوط.  $T_{mB}$  و  $T_{mA}$  نقاط ذوب اجزای خالص اند.

مورد مخلوط، فرایند انجماد عموماً در محدوده‌ای از دما روی می‌دهد، برخلاف حالت مواد خالص که انجماد در یک دمای یکتا اتفاق می‌افتد.

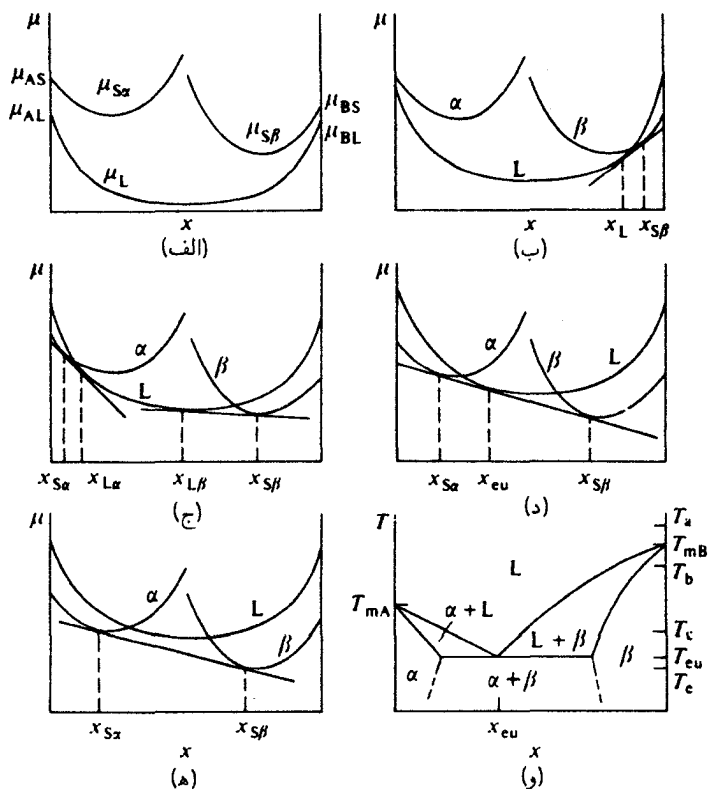
چنین رفتاری در شکل ۸-۱۱ نشان داده شده است. در (الف)، پتانسیلهای گیبس مایع و جامد به عنوان تابعی از ترکیب برای مخلوطی دوتایی رسم شده است که در هیچ یک از دو فاز گاف انحلال‌پذیری وجود ندارد. در هر ترکیب، آنتروپی مایع بزرگتر از آنتروپی جامد است، نتیجه کاهش دما باعث می‌شود که منحنی حالت مایع نسبت به منحنی حالت جامد بالاتر برود.



شکل ۹-۱۱ تغییر ترکیب در حین انجماد یک مخلوط دوتایی.

نمودار مخلوطی را که در آن نقطه ذوب B بزرگتر از نقطه ذوب A است رسم می‌کنیم به‌طوری که  $\mu_{BL} - \mu_{BS} > \mu_{AL} - \mu_{AS}$  و با کاهش دمای منحنیها نخست در انتهای B یکدیگر را قطع می‌کنند. شکل ۸-۱۱ (الف) برای دمایی در وسط محدوده دمایی انجماد رسم شده است و تانژانت مشترک رسم شده شرط تعادل بین فازهای مایع و جامد با ترکیبهای  $x_S$  و  $x_L$  را به دست می‌دهد. اگر  $x_S$  و  $x_L$  به‌عنوان تابع دما رسم شوند، نمودار فازی مانند شکل ۸-۱۱ (ب) به دست می‌آید. این منحنیها به ترتیب مایعی و جامدی نامیده می‌شوند. مایع در تمامی دماها و ترکیبهای بالاتر از منحنی مایعی، و جامد در تمام دماها و ترکیبهای پایتتر از منحنی جامدی پایدار است. اکنون سرد شدن مخلوطی با ترکیب اولیه  $x_{IL}$  را که دمای اولیه آن  $T_0$  بالاتر از منحنی مایعی قرار دارد بررسی می‌کنیم (شکل ۹-۱۱). هنگامی که دما به  $T_1$  می‌رسد، جامد در ترکیب  $x_{IS}$  شروع به تشکیل شدن می‌کند. این جامد از لحاظ B غنی‌تر از مایع است، در نتیجه مایع از B تهی می‌شود و با پیشرفت روند انجماد، هم  $x_L$  و هم  $x_S$  در جهتی که با پیکانها نشان داده شده کاهش می‌یابند. فقط در  $x = 0$  و  $1$  است که مایع، در حالی که فقط یک جزء مخلوط موجود است، با جامدی که با آن در تعادل قرار دارد هم ترکیب است.

نمودارهای فاز واقعی می‌تواند فوق‌العاده پیچیده باشند. ممکن است در فاز هم مایع و هم جامد گافهای انحلال‌پذیری وجود داشته باشد و پتانسیل گیس جامد می‌تواند چندین کمینه داشته باشد که با ساختارهای بلوری مختلف و تشکیل مواد مرکب با ترکیبات خاص مربوط اند. شکل ۱۱-۱۰، رفتار نمونه‌وار مخلوط را برای موردی نشان می‌دهد که اجزای خالص آن ساختار بلوری متفاوتی دارند که با شاخصهای  $\alpha$  و  $\beta$  مشخص شده‌اند. پتانسیل اشکال بلوری جامد در آغاز با افزوده شدن جزء دوم افت می‌کند که نتیجه شیب نامتناهی اولیه آنتروپی مخلوط است. خیزش متعاقب، پتانسیل نتیجه آن است که با افزودن بیشتر جزء دوم امکان تشکیل ساختار بلوری مخلوط از



شکل ۱۱-۱۰ (الف) تا (ه) منحنیهای پتانسیل گیبس اند که به نمودارهای فاز اتکتیک منجر می‌شوند. (و)  $x_{eu}$  ترکیب اتکتیک و  $T_{eu}$  دمای اتکتیک است.

لحاظ انرژی به‌طور فزاینده‌ای نامساعد می‌شود. مایع با منحنی‌ای نمایش داده می‌شود که یک کمینه گسترده دارد که می‌تواند نتیجه غلبه آنتروپی مخلوط باشد. همین‌طور، در هر ترکیبی مایع بی‌نظم‌تر از جامد است، در نتیجه کاهش دما باعث می‌شود که پتانسیل مایع نسبت به پتانسیلهای جامد بالا رود. (البته، شکل پتانسیلهای به‌دما بستگی دارد، بنابراین شکل آنها با تغییر یافتن دما تغییر می‌کند، ولی ما فرض می‌کنیم که تفاوت آنتروپی بین جامد و مایع تنها اثر عمده است). شکل ۱۱-۱۰ مراحل مختلف سرد شدن ماده مذاب را نشان می‌دهد. در دماهای بالا (الف)، پتانسیل مایع در تمام ترکیبها حداقل است. با پایین آمدن دما منحنی مایع ابتدا منحنی جامد را در ترکیب مؤلفه خالصی که نقطه ذوب بالاتری دارد (در اینجا B) قطع می‌کند و یک ناحیه تعادل چندگن ظاهر می‌شود که شامل مایع در تعادل با B تقریباً خالص است (ب). در دمای پایتتر، پتانسیلها در  $x = 0$  متقاطع‌اند و ناحیه دومی از تعادل چندگن در نزدیکی A خالص تشکیل

می شود (ج). با افت باز هم بیشتر دمای پتانسیل مایع بالا می آید و محدوده غلظتهایی که در آن مایع فازی پایدار است باریک می شود تا اینکه با انطباق دو تانزانت برهم از بین می رود، (د). این شرط معرف دمای کمینه یکتایی است که در آن مایع می تواند وجود داشته باشد. این دمای کمینه، دمای اتکتیک و ترکیب مربوط، ترکیب اتکتیک نامیده می شود. پایینتر از دمای اتکتیک (ه) سیستم دارای گاف انحلال پذیری واحدی بین دو فاز جامد است. نمودار فازی برای چنان سیستمی در (و) نشان داده شده است که در آن ناحیه ها بر طبق فازهای مربوط به خود نامگذاری می شوند.

انجماد مخلوط اتکتیک منجر به جامد ناهمگنی می شود و این جامد به طور نمونه وار حاوی لایه های با ضخامت چند میکرومتر از دو فاز جامدی است که مایع مذاب به آنها تفکیک می شود.



## قانون سوم ترمودینامیک

### ۱-۱۲ قانون سوم

قانون سوم ترمودینامیک در مورد رفتار حدی سیستمها، وقتی که دما به صفر مطلق میل می‌کند، است. این قانون، به بیان سایمون چنین است:

وقتی دما به صفر نزدیک می‌شود، سهم هر جنبه از سیستم، که دارای تعادل ترمودینامیکی درونی باشد در آنتروپی سیستم به صفر میل می‌کند.

منظور از جنبه سیستم، بخشی از سیستم یا فرایندی در آن است که برهم‌کنش آن با بقیه سیستم ضعیف است و در نتیجه سهم آن در تعیین خواص کل سیستم اساساً مستقل از اجزا یا فرایندهای دیگر است. بدین دلیل بود که هنگام بحث از نمکهای پارامغناطیسی (زیربخشهای ۵-۶-۲ و ۸-۸-۱) توانستیم از سهمهای جداگانه‌ای که حرکات گرمایی شبکه و بی‌نظمی زیر سیستمهای مغناطیسی در آنتروپی نمک دارند، سخن بگوییم. طبق قانون سوم، وقتی دما به صفر میل می‌کند، این سهمها هر دو به سمت صفر میل می‌کنند، به شرط آنکه هر دو زیر سیستم در تعادل ترمودینامیکی باشند. لازم به یادآوری است که قانون سوم حالتهای تعادل فراپایدار را نیز دربر می‌گیرد و چنانکه بعداً خواهیم دید، از کاربرد این قانون در سیستمهای فراپایدار برخی از بهترین شواهد تجربی که بر صحت آن گواهی می‌دهند، فراهم می‌آید.

از طریق آزمایش فقط می‌توان تغییرات آنتروپی را تعیین کرد و از این رو صورتهای اولیه قانون

سوم فقط بیان می‌کردند که در صفر مطلق آنتروپی ناشی از هر جنبه برای تمام سیستمها مقدار یکسانی دارد. اگر این ثابت جهانی را برابر با صفر قرار دهیم، میان قانون سوم و رابطه بولتزمن (معادله ۵-۱۹) توافق به وجود می‌آورد:

$$S = k \ln g$$

زیرا در مکانیک کوانتومی قضیه اثبات نشده‌ای هست که برطبق آن حالت پایه هیچ سیستمی نیست، به طوری که در حالت پایه نظم کامل برقرار است و داریم  $g = 1$  و  $S = 0$ . منزلت این قانون در مکانیک کوانتومی، شبیه منزلت قانون سوم در ترمودینامیک است. با این حال باید به یاد داشت که هنگام به دست آوردن خود رابطه بولتزمن (بخش ۵-۶) ما ثابت انتگرال را صفر انتخاب کردیم. نکته اصلی قانون سوم این است که این ثابت برای تمام سیستمها یکی است و باید بر این نکته تأکید داشت که صفر گرفتن آن فقط محض سهولت کار است.

کوششهای گوناگونی شده است که قانون سوم را از قانون دوم به دست آورند. اما این کار در واقع شدنی نیست. این قانون در مقام یک اصل موضوع بنیادی و مستقل است [۴۸].

در بخشهای آینده به برخی از پیامدها و کاربردهای قانون سوم می‌پردازیم و عمدتاً به مفاهیم کلاسیک اکتفا می‌کنیم، اما، هر جا که مناسب باشد به مفاهیم میکروسکوپی و کوانتومی ساده نیز متوسل می‌شویم. برای پی بردن کامل به اهمیت و معنی قانون سوم لازم است بحثی نیز براساس مکانیک آماری کوانتومی انجام شود، اما این بحث را خواننده باید در جای دیگری دنبال کند [۶۵].

## ۱۲-۲ پیامدهای فیزیکی ابتدایی قانون سوم

یکی از پیامدهای مهم قانون سوم این است که وقتی دما به سمت صفر میل می‌کند همه ظرفیتهای گرمایی نیز باید به صفر میل کنند. این امر را می‌توان با نوشتن ظرفیت گرمایی به صورت

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_x \quad (1-12)$$

دریافت. وقتی که  $T \rightarrow 0$  داریم،  $\ln T \rightarrow -\infty$  و  $S \rightarrow 0$ ، بنابراین مشتق نیز به سمت صفر میل می‌کند. این نتیجه را می‌توان با در نظر گرفتن تغییر کل آنتروپی هنگام سرد شدن از  $T$  تا صفر مطلق نیز دریافت:

$$\Delta S = \int_T^0 \frac{C}{T} dT$$

مقدار این انتگرال فقط در صورتی متناهی است که وقتی  $T \rightarrow 0$ ، داشته باشیم  $C \rightarrow 0$ . بنابراین، وقتی دما به سمت صفر مطلق میل کند، همه ظرفیتهای گرمایی به سمت صفر میل می‌کنند.

این نتیجه تأکیدی است بر وجود رابطه بین قانون سوم و مکانیک کوانتومی؛ زیرا ظرفیتهای گرمایی کلاسیک با دما تغییر نمی‌کنند (همپاری انرژی). بنابراین امکان ندارد که برای قانون سوم تعبیری کلاسیک بیابیم. در واقع چنانکه قبلاً متذکر شدیم (زیربخش ۸-۲-۴)، نظریه کوانتومی ایجاب می‌کند که سرانجام همه ظرفیتهای گرمایی به صورت نمایی صفر شوند. از طریق روابط ماکسول، مشتقات آنروپی به مشتقات پارامترهای دیگر سیستم مربوط می‌شوند. با در نظر گرفتن قانون سوم، این روابط شرایط حاکم بر رفتار حدی کمیات متعارف ترمودینامیکی را به دست می‌دهند.

مثلاً، برای سیستمی که کار هیدروستاتیکی روی آن انجام می‌گیرد، داریم

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

که در آن  $\beta_p$  ضریب انبساط حجمی تک فشار است. به موجب قانون سوم

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0$$

و در نتیجه

$$\beta_p \rightarrow 0 \quad (2-12)$$

می‌توان نتایج مشابهی برای خواص دیگر به دست آورد. در مواردی که انرژیهای سطحی مهم باشند:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\frac{d\sigma}{dT}$$

بنابراین به موجب قانون سوم، کشش سطحی ثابت می‌ماند:

$$\frac{d\sigma}{dT} \rightarrow 0 \quad (3-12)$$

صحت این نتیجه در مورد  $^3\text{He}$  مایع و  $^4\text{He}$  مایع، که تنها مایعاتی هستند که در صفر مطلق وجود دارند، تحقیق شده است.

همچنین، برای یک ماده پارامغناطیسی

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B = \frac{VB}{\mu_0} \left(\frac{\partial X_m}{\partial T}\right)_B$$

در نتیجه، به موجب قانون سوم

$$\left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_B \rightarrow 0 \quad (4-12)$$

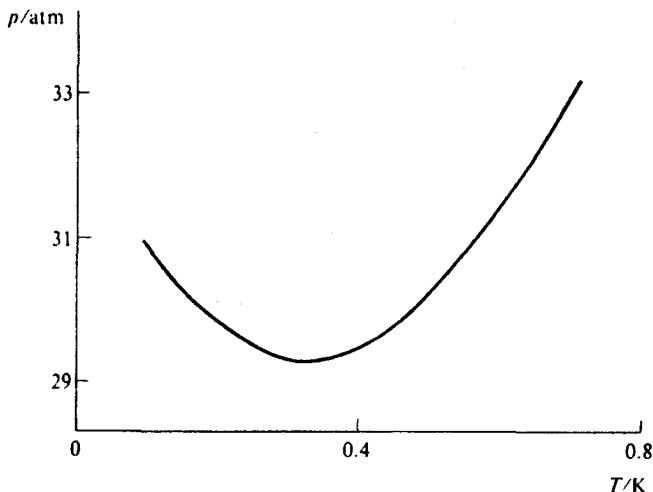
این یک نتیجه جالب است زیرا می بینیم که قانون سوم مستلزم این است که قانون کوری ( $\chi_m = a/T$ ) در یک دمایی نقض شود. اما قانون کوری همواره از همخط بودن دوقطبیها، وقتی که میزان همخطی به نسبت انرژی مغناطیسی به انرژی گرمایی بستگی دارد، نتیجه می شود. ناواکنی حالت پایه تمامی سیستمها به این معنی است که با کاهش دما باید در نهایت همواره انرژی دیگری بر انرژی گرمایی غلبه کند. در این حد پذیرفتاری از دما مستقل خواهد شد.

معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون  $10^{-11}$  شیب مرز میان دو فاز یک ماده خالص را به دست

می دهد:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

بر طبق قانون سوم وقتی  $T \rightarrow 0$ ،  $\Delta S \rightarrow 0$ ، به گونه ای که در این حد مرز فاز باید با محور  $T$  موازی شود. تنها ماده ای که آزمایشهای دقیق بر روی آن انجام شده است  $^4\text{He}$  است، که در صفر مطلق فاز جامد و مایع آن می توانند با هم وجود داشته باشند. این آزمایشها نشان داده اند که شیب منحنی ذوب در پایینترین دما به صفر نزدیک می شود (شکل  $10^{-11}$ ). در نگاه اول، عجیب به نظر می رسد که آنتروپی یک مایع بتواند صفر شود، زیرا معمولاً مایع را نامنظم تر از جامد می دانند. دلیل این گفته این است که آنتروپی سیستم نه تنها به موقعیت اتمها بلکه به تکانهای آنها نیز بستگی دارد، و دقیقاً به همان دلیل که هلیوم تا صفر مطلق مایع باقی می ماند (زیربخش  $10^{-8}$ ،  $2$ )، حالت آنتروپی صفر مایع متناظر است با پیکربندی که در آن به جای موقعیت نظم و ترتیب بر تکان حاکم است. این نیز نتیجه اثرهای کوانتومی است. برای  $^4\text{He}$ ، که در صفر مطلق به حالت مایع باقی می ماند نیز استدلال مشابهی می توان به کار برد. پیکربندی آنتروپی صفر نیز باید پیکربندی باشد که در آن نظم و ترتیب بر تکانهای ذرات حاکم است، و در حدود  $3\text{ mK}$ ،  $^3\text{He}$  ابرشاره می شود، اما با سازوکاری مشابه به سازوکاری که بر الکترونها فلزات هنگام ابررسانندگی حاکم است [۴۲].  $^3\text{He}$  به دلایل دیگر نیز جالب است. پایینتر از حدود  $3\text{ K}$  شیب منحنی ذوب منفی (شکل  $10^{-11}$ )، و جامد، فاز دما بالا می شود. طبق معادله کلاؤسیوس-کلاپیرون، این گفته بدین معنی است که  $\Delta V$  یا  $\Delta S$  منفی می شود. چون این تغییر به هیچ نوع تکنیکی ای وابسته نیست، احتمالاً  $\Delta V$  منفی نمی شود و در واقع، اندازه گیرها نشان می دهند که  $\Delta V$  تقریباً ثابت است. در نتیجه پایینتر از  $3\text{ K}$  آنتروپی جامد بزرگتر از آنتروپی مایع است! دلیلش این است که هسته  $^3\text{He}$ ، متشکل از دو پروتون و یک نوترون، اسپین خالص (وابسته به گشتاور مغناطیسی) دارد. اما البته آنتروپی باید



شکل ۱۲-۱ قسمت منحنی ذوب  $^3\text{He}$  [۳].

شامل سهم مربوط به میزان نظم و ترتیب در سیستم اسپین باشد. اندازه‌گیرهای مغناطیسی نشان می‌دهند که مایع هنگام متراکم شدن به سمت جامد، تا دماهای پایین از قانون کوری تبعیت می‌کند و این حاکی از آن است نظم و ترتیب مغناطیسی در مایع راحت‌تر از جامد برقرار می‌شود. این امر احتمالاً دلایل این است که عدم قطعیت در موقعیت اتم در مایع، امکان برهم‌کنش شدیدتری را میان گشتاورهای هسته‌ای فراهم می‌کند. از این رو، برای گستره‌ی معینی از دماها نظم و ترتیب مایع بیشتر از جامد است و شیب منحنی ذوب منفی می‌شود. البته، طبق قانون سوم، سرانجام شیب باید دوباره صفر شود.

یک رابطه شبیه به رابطه کلاؤسیوس-کلاپیرون تغییرات میدان بحرانی ابررسانا را توصیف می‌کند

$$\frac{dB_c}{dT} = -\frac{\Delta s}{\Delta m} \quad [۳۲-۱۰]$$

بنابراین قانون سوم ایجاب می‌کند که میدان بحرانی، با نزدیک شدن دما به صفر مطلق، ثابت شود. آزمایش تمامی این نتایج مقدماتی قانون سوم را تأیید می‌کند.

## ۱۲-۳ عدم قابلیت حصول صفر مطلق

از قانون سوم نتیجه می‌شود که نمی‌توان سیستمی را تا صفر مطلق سرد کرد. این نتیجه را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

کاهش دمای هر سیستم یا قسمتی از یک سیستم تا صفر مطلق در یک تعداد متناهی عملیات ناممکن است.

این بیان عدم قابلیت حصول قانون سوم نامیده می‌شود و گاهی آن را تالی بیان سایمون می‌گویند، اگرچه همان‌طور که نشان خواهیم داد، دقیقاً معادل آن نیست.

سیستمی را در نظر بگیرید که در آن می‌خواهیم با تغییر پارامتر  $X$  سرما تولید کنیم. (اگر از طریق وامغانطش بی‌دررو سرما تولید کنیم،  $X$  می‌تواند میدان خارجی باشد.) فرض کنید با تغییر  $X$  از  $X_1$  به  $X_2$  باعث شویم که سیستم از  $T_1$  تا  $T_2$  سرد شود. در این صورت، با استفاده از قانون دوم (نه قانون سوم) می‌توانیم آنتروپی حالت‌های انتهایی و ابتدایی را به‌صورت زیر بنویسیم

$$S(T_1, X_1) = S(^{\circ}, X_1) + \int_{^{\circ}}^{T_1} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT$$

و

$$S(T_2, X_2) = S(^{\circ}, X_2) + \int_{^{\circ}}^{T_2} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_2} dT$$

چون گرماهای ویژه همیشه مثبت‌اند<sup>۱</sup>، اگر آنتروپی نهایی را تا حد ممکن کوچک بگیریم، سرمایش بیشتری به‌دست خواهیم آورد. این امر مستلزم این است که فرایند بی‌دررو (اگر بخواهیم سیستم را به‌پایینتر از دمای محیط سرد کنیم، گرما فقط بتواند داخل شود) و برگشت‌پذیر باشد. در این حالت

$$S(^{\circ}, X_1) + \int_{^{\circ}}^{T_1} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT = S(^{\circ}, X_2) + \int_{^{\circ}}^{T_2} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_2} dT \quad (5-12)$$

با فرض اینکه بیان سایمون در مورد قانون سوم درست است:

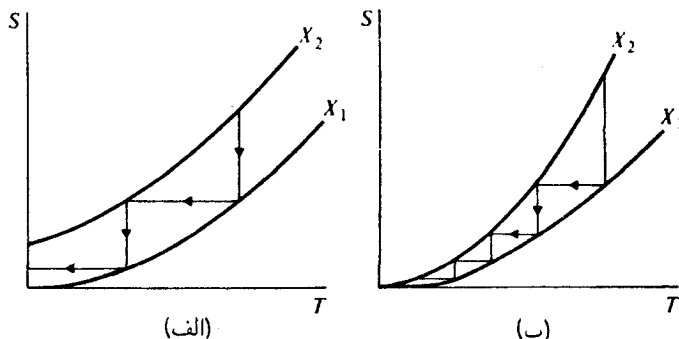
$$S(^{\circ}, X_1) = S(^{\circ}, X_2) (= ^{\circ})$$

و به‌ازای  $T_2$  برابر صفر داریم

$$\int_{^{\circ}}^{T_1} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X=X_1} dT = ^{\circ}$$

---

۱. این گفته از لحاظ کوانتومی واضح است، زیرا هرچه انرژی جدایی میان حالت پایه و پایتترین حالت بعدی سیستم بیشتر باشد، افزایش دما لزوماً انرژی متوسط را، حتی به‌مقدار خیلی کم، افزایش می‌دهد. از لحاظ ترمودینامیکی کافی است توجه کنیم که  $(\partial S / \partial T)_X < ^{\circ}$  به‌دلایل پایداری گرمایی ناممکن است.  $(\partial S / \partial T)_X = ^{\circ}$  نیز مجاز نیست زیرا اگر سیستم هیچ نوع گرمایی مبادله نکند مفهوم دما از بین می‌رود. از این رو، برای هر سیستم واقعی در  $T > ^{\circ}$  داریم  $(\partial S / \partial T)_X > ^{\circ}$ .



شکل ۱۲-۲ نمودارهای فرضی آنتروپی. سیستمی که در (الف) نشان داده شده است قانون سوم ترمودینامیک را نقض می‌کند و ممکن است با اعمال چند فرایند به صفر مطلق برسد. قانون سوم در (ب) صادق است و نمی‌توان طی چند فرایند (به تعداد متناهی) به صفر مطلق رسید.

اما در تمامی موارد  $T > 0$ ، انتگرالده مثبت است، به گونه‌ای که هیچ جواب غیرصفری برای  $T_1$  وجود ندارد. از این رو، عدم قابلیت حصول صفر مطلق از بیان سایمون در مورد قانون سوم نتیجه می‌شود. این ارتباط در شکل ۱۲-۲ آمده است.

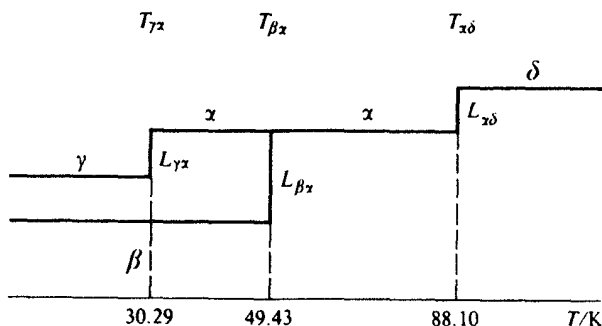
اگر ما بخواهیم برای اثبات بیان سایمون با اعمال عدم قابلیت حصول به رابطه ۱۲-۵، این استدلال را معکوس کنیم، فقط می‌توانیم رابطه زیر را ثابت کنیم

$$S(0, X_1) = S(0, X_2)$$

این رابطه به وضوح با بیان سایمون سازگار است، اما کمتر از آن است زیرا ثابت نمی‌کند که آنتروپی تمامی سیستمها یا اجزای سیستمها در صفر مطلق با هم برابرند. البته، آنتروپی را برابر صفر نیز قرار نمی‌دهد. همچنان که قبلاً گفتیم، این قسمت اخیر فقط موضوع سهولت حاصل از بیان سایمون است، نه جنبه مهم آن؛ جنبه عام بیان سایمون مهم است. کاربرد موفقیت آمیز بیان سایمون در مورد سیستمهای شیمیایی تأییدی بر این گفته است (بخش ۱۲-۶).

## ۱۲-۴ تبدیلات چندگونی

بسیاری از جامدات می‌توانند بیش از یک شکل بلوری پایدار داشته باشند. و این اغلب وقتی روی می‌دهد که انرژی ساختارهای مختلف به هم نزدیک باشند، به طوری که با تغییر شرایط خارجی این و یا آن شکل بلور به صورت پایدارترین شکل آن درمی‌آید. به این تغییرات ساختاری تبدیلات چندگون گفته می‌شود. ما قبلاً در مورد آهن به این تبدیلات به عنوان مثالی از تغییر فاز مرتبه اول اشاره کردیم (زیربخش ۱۰-۸-۱). در بسیاری از موارد، ضمن سرد کردن و گذشتن از دمای گذار،



شکل ۱۲-۳ گذارهای چندگونی در فسفین.

تبدیل به سرعت رخ می‌دهد و فوق سرمایش اندکی در فاز با دمای بالاتر قابل دستیابی است. در چنین حالتی، انرژیهای گرمایی با مرز پتانسیلی جداکننده دو پیکربندی قابل مقایسه‌اند و در نتیجه بازآرایی به سرعت رخ می‌دهد. ولی در برخی موارد تبدیل کند است و با سرمایش سریع از طریق دمای تبدیل، فاز با دمای بالا را می‌توان برای همیشه به عنوان یک حالت شبه پایدار کاملاً معین حفظ کرد. در دمای صفر مطلق قانون سوم به هر دو مورد فاز با دمای پایین و نیز حالت بلوری شبه پایدار اعمال می‌شود. (تنها کافی است پیکربندی حالت انرژی کمینه‌ای داشته باشد، زیرا در دمای صفر مطلق هیچ تحریک دمایی غالب بر مرز پتانسیلی جداکننده این حالت از حالت‌های کمینه پتانسیلی نازلتر وجود ندارد، و این باعث می‌شود که حالت انرژی کمینه فوق به یک حالت کاملاً پایدار تبدیل شود.<sup>۱</sup>) در نتیجه آنتروپی فاز دمای بالا در دمای گذار از دو مسیر محاسبه می‌شود: (۱) با انتگرال‌گیری  $C/T$  برای حالت بلور شبه پایدار (که همان فاز با دمای بالاست) از دمای صفر مطلق تا دمای گذار، و (۲) با انتگرال‌گیری از  $C/T$  برای فاز با دمای پایین از دمای صفر مطلق تا دمای گذار و افزودن تغییر آنتروپی گذار  $L/T$ . اگر قانون سوم درست باشد در هر دو محاسبه باید نتیجه یکسان به دست آید.

قانون سوم بدین طریق، یعنی با اندازه‌گیری روی چند جامد که تبدیلات چندگون مناسب را نشان می‌دهند، آزمایش شد. این اندازه‌گیریها عبارت‌اند از اندازه‌گیری مورد قلع [۳۹]، سیکلوهگزانول [۳۳] و سولفور [۲۱]، البته، شاید جالبترین اندازه‌گیری مورد فسفین باشد [۵۹]، که دارای چهار شکل چندگون است. گذارهای فسفین در شکل ۱۲-۳ نمونه شده‌اند. در دمای  $88.10^\circ \text{K}$  گذاری از شکل  $\delta$  به شکل  $\alpha$  دیده می‌شود. گذار سریع است و فاز  $\delta$  تنها می‌تواند با چند دهم کلوین به فوق سرمایش برسد. در دمای  $49.43^\circ \text{K}$  شکل  $\alpha$  با شکل  $\beta$  در تعادل است. در این حالت گذار کند است و در دمای  $30.29^\circ \text{K}$  چندین ساعت تداوم دارد، به طوری که شکل  $\alpha$  می‌تواند با سردسازی

۱. البته اگر حالت کمینه خیلی کم‌عرض یا مرز پتانسیلی آن کوتاه باشد منجر به یک حالت (مقید) پایدار سیستم نخواهد شد و این به علت محدودیتهای بنیادی مبتنی بر اصل عدم قطعیت و همچنین امکان تونل‌زنی کوانتومی از سد (مرز) پتانسیلی است.



جدول ۱۲-۱ آنترپی فسقین  $\alpha$  در ۴۹,۴۳ K

مسیر ۲			مسیر ۱		
$\Delta S / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	سهم		$\Delta S / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	سهم	
۱,۴۱۵	e	۰ - ۱۵ K	۲,۰۷۰	e	۰ - ۱۵ K
۱۶,۹۲۰	m	۱۵ - ۴۹,۴۳ K	۹,۱۵۰	m	۱۵ - ۳۰,۲۹ K
۱۵,۷۳۰	m	$\beta \rightarrow \alpha$	۲,۷۱۰	m	$\gamma \rightarrow \alpha$
			۲۰,۰۹۵	m	۳۰,۲۹ - ۴۹,۴۳ K
۳۴,۰۷	جمع		۳۴,۰۳	جمع	

سریع ابقا شود. فاز  $\beta$  تا دمای صفر مطلق باقی می‌ماند اما شکل  $\alpha$  ضمن سرمایش در دمای ۳۰,۲۹ K به فاز  $\gamma$  گذر می‌کند. آنترپی فاز  $\alpha$  در دمای  $T_{\beta\alpha}$  از دو مسیر محاسبه می‌شود:

$$\int_0^{T_{\gamma\alpha}} \frac{C_\gamma}{T} dT + \frac{L_{\gamma\alpha}}{T_{\gamma\alpha}} + \int_{T_{\gamma\alpha}}^{T_{\beta\alpha}} \frac{C_\alpha}{T} dT \quad .1$$

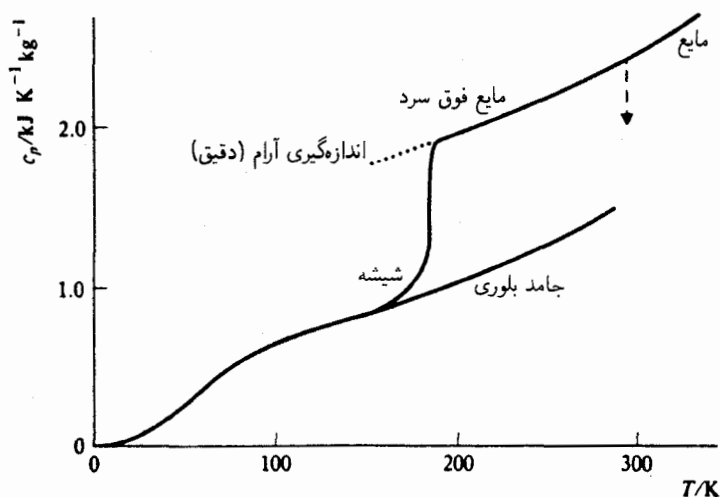
$$\int_0^{T_{\beta\alpha}} \frac{C_\beta}{T} dT + \frac{L_{\beta\alpha}}{T_{\beta\alpha}} \quad .2$$

نتایج اندازه‌گیریهای استفسنون و گایک در جدول ۱۲-۱ خلاصه شده‌اند و توافق خوبی دارند.

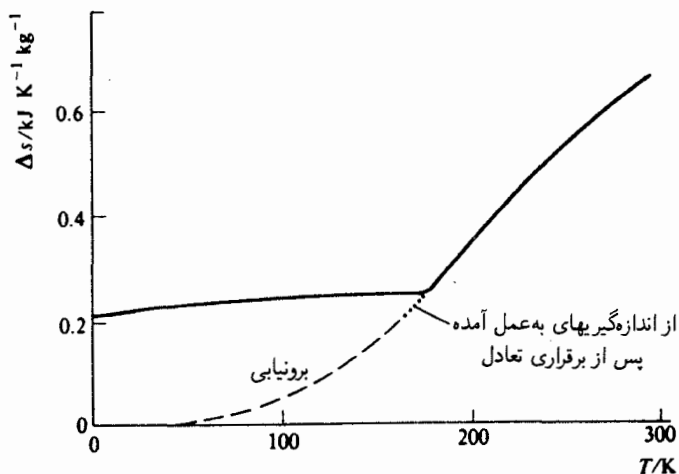
## ۱۲-۵ شیشه‌ها

وقتی دمای مایع فوق سرد کاهش می‌یابد مایع یا آنرا به حالت جامد درمی‌آید یا شیشه‌نما می‌شود. گذار به حالت شیشه به‌طور ناپیوسته رخ نمی‌دهد بلکه در نتیجه افزایش سریع چسبندگی در محدوده‌ای از دما واقع می‌شود. چسبندگی مایع به قدری زیاد می‌شود که آهنگ شارش ناچیز می‌شود و ماده از خیلی جهات مانند جامد رفتار می‌کند. اما تغییر ناپیوسته در نظم وجود ندارد و ساختار شیشه خیلی به مایع نزدیکتر است تا به جامد واقعی. حال با آنکه حالت مایع فوق سرد حالت شبه‌پایدار معینی است، حالت شیشه‌ای همان‌طور که اندازه‌گیری‌ها روی گلیسرین (گلیسرول) نشان می‌دهد هرگز در تعادل نیست.

نقطه انجماد عادی گلیسرین ۲۹۱ K است، ولی چنانچه با دقت سرد شود در حالت مایع باقی می‌ماند. در حدود ۱۸۰ K مایع فوق سرد به حالت شیشه‌ای درمی‌آید. ظرفیتهای گرمایی اندازه‌گیری شده در شکل ۱۲-۴ نشان داده شده است. حال، اختلاف آنترپی جامد و مایع در



شکل ۴-۱۲ ظرفیت گرمایی ویژه گلیسرین [۵۶، ۵۷، ۵۸].



شکل ۵-۱۲ اختلاف آنتروپی بین گلیسرین فوق سرد و بلورین (منحنی پررنگ).

۲۹۱ K از گرمای نهان به دست می‌آید، و با انتگرال‌گیری از تفاضل ظرفیتهای گرمایی حالت‌های جامد و مایع یا شیشه در جهت پایینتر از این دما، اختلاف آنتروپیها در دماهای پایینتر به دست می‌آیند. با انجام این کار (شکل ۵-۱۲) معلوم می‌شود که در دمای صفر مطلق اختلاف آنتروپی بزرگی بین جامد و شیشه وجود دارد که در تضاد آشکار با قانون سوم است.

توضیح مطلب فوق این است که شیشه سرد به دلیل زیر در تعادل ترمودینامیکی قرار ندارد. در حالت مایع نظم بلندبردی در ترتیبات مولکولی وجود ندارد، نظم موجود کوتاه‌برد است که از نظر

وسع و ماهیت تابع تغییرات دماست. با تغییر دمای مایع همترازی با حالت تعادل می‌تواند به سرعت روی دهد، ولی در مورد شیشه به علت چسبندگی زیاد چنین نیست و زمان واهلش ماده به قدری طولانی می‌شود که تعادل به‌ویژه در دماهای پایین هرگز حاصل نمی‌شود. در این حالت، ظرفیت گرمایی اندازه‌گیری شده در دمایی معین مشاظر با حالت تعادلی از سیستم نخواهد بود و نیز در غیاب تعادل قانون سوم به‌کار نمی‌آید.

اندازه‌گیرهای ظرفیت گرمایی شیشه در حوالی گذار که در آن زمانهای واهلش فوق‌العاده طولانی نیستند، [۴۵] صحت توضیح فوق را تأیید می‌کنند. با منتظر ماندن طی زمانهایی حدود یک هفته برای برقراری تعادل منحنی ظرفیت گرمایی حقیقی تا حدود دمای  $165\text{ K}$  پی‌گیری شد (منحنی خط‌چین در شکل ۴-۱۲). و این مشاظر با اختلاف آنتروپی بین جامد و شیشه است که به نزول خود ادامه می‌دهد (منحنی نقطه‌چین شکل ۵-۱۲) و بیانگر آن است که اگر پیکربندی تعادل تا دماهای پایینتر دنبال شود در آن صورت اختلاف آنتروپی در دمای صفر مطلق صفر می‌شود (برونیاپی خط‌چین شکل ۵-۱۲).

شایان ذکر است که گرچه شیشه در حالت تعادل قرار ندارد (پتانسیل کیمین نیست) هنوز برخی نتایج قانون سوم صادق است. مثلاً انبساط گرمایی همراه تحریک گرمایی مولکولها حول مواضع انجمادی آنهاست. این جنبه سیستم تا دمای صفر مطلق حفظ می‌شود و بنابراین قانون سوم نشان می‌دهد که ضریب انبساط به صفر می‌گراید.

## ۶-۱۲ ثابت تعادل

مطابق نتیجه بخش ۶-۱۱، مشتق ثابت تعادل نسبت به‌دما برای واکنش گاز کامل طبق رابطه زیر به‌گرمای واکنش مربوط است

$$RT^2 \frac{d}{dT} \ln K_p = Q^* = \Delta H_m \quad (6-12)$$

حال

$$\frac{d}{dT} Q^* = \frac{d}{dT} \Delta H_m = \sum \nu_i C_{mpi} \quad (7-12)$$

بنابراین، اگر گرمای واکنش در یک دما تعیین شود، با دانستن ظرفیتهای گرمایی واکنش‌ده‌ها (واکنشگرها) می‌توانیم با انتگرال‌گیری از رابطه ۷-۱۲، گرمای واکنش را در دماهای دیگر حساب کنیم و از آنجا با انتگرال‌گیری از ۶-۱۲، ثابت تعادل را در دماهای مختلف به‌شرط دانستن آن در یک دمای معین، به‌دست آوریم. بنابراین، بدون قانون سوم و صرفاً با اندازه‌گیرهای گرمایی، تغییرات دمایی  $K_p$  و نه مقدار مطلق آن را می‌توان پیدا کرد. قانون سوم در اصل توسط نرنست به‌این

منظور مطرح شد که مبنایی برای محاسبه مقدار مطلق ثابت واکنش با استفاده صرف از داده‌های کالریمتری باشد. مطابق بیان نرنست:

اگر بین جامدهای کاملاً بلورین در دمای صفر مطلق تغییر شیمیایی رخ دهد، آنتروپی تغییر نمی‌کند.

واضح است که محتوای این بیان بسیار نازلتر از بیان سایمون است.

با استفاده از قانون سوم، ثابت تعادل را می‌توان به طریق زیر حساب کرد.

مطابق رابطه ۱۱-۷۲، ثابت تعادل در فشار استاندارد با پتانسیل پاره‌ای مولی رابطه زیر را دارد

$$RT \ln K_p = - \sum \nu_i \mu_{\circ i} \quad (۸-۱۲)$$

حال

$$\sum \nu_i \mu_{\circ i} = \sum \nu_i (H_{m \circ i} - T S_{m \circ i}) = \sum \nu_i (H_{m i} - T S_{m \circ i})$$

زیرا آنتالپی یک گاز کامل از فشار آن مستقل است. و یا

$$\sum \nu_i \mu_{\circ i} = Q^* - T \sum \nu_i S_{m \circ i} \quad (۹-۱۲)$$

حال، جمله اول سمت راست ۹-۱۲ گرمای واکنش است و می‌توان آن را مستقیماً با آزمایش

کالریمتری تعیین کرد، و آنتروپی‌هایی که در فشار استاندارد در جمله دوم ظاهر شده‌اند از رابطه زیر به دست می‌آیند

$$S_{\circ} = S(p_{\circ}, T) = S(p_{\circ}, \circ) + \int_{\circ}^T dS$$

که در اینجا انتگرال صرفاً بر مبنای داده‌های گرمایی بررسی می‌شود یعنی از (الف) ظرفیتهای گرمایی گازها و فازهای تراکمی (جامد) آنها تا صفر مطلق، و (ب) از گرمای نهان گذارهای بین فازها. مطابق بیان نرنست داریم

$$\sum \nu_i S_i(p_{\circ}, \circ) = 0$$

در حالی که مطابق نمونه سایمون تمام  $S_i(p_{\circ}, \circ)$  صفرند، در نتیجه در رابطه جمع ۹-۱۲ فقط انتگرالها باقی می‌مانند. البته ظرفیتهای گرمایی را نمی‌توان تا صفر مطلق اندازه گرفت و تنها کافی است دمای اندازه‌گیری آنقدر پایین باشد که امکان برونیابی درست را بدهد. در نتیجه با نشان دادن مقادیر

در ۸-۱۲ مقدار  $K_p$  حاصل می‌شود. علت بقای مفاد اصلی قانون سوم تا حدی در این است که بسط مکانیک آماری علی‌الاصول محاسبه آنتروپی مطلق سیستم را در صورت درک جزئیات ماهیت میکروسکوپیکی آن، امکانپذیر ساخته است. در عمل اغلب سیستمها بسیار پیچیده‌اند و امکان چنین درکی را نمی‌دهند. در هر حال قانون سوم به‌لحاظ اینکه رفتار حدی کمیت‌های مختلفی را در دماهای پایین نشان می‌دهد به‌عنوان قانونی مفید باقی می‌ماند و کنترل ارزشمندی را هم برای امور تجربی و هم نظری ارائه می‌دهد.

## پیوست

### انرژی مغناطیسی

در بررسیهای آثار مغناطیسی به دو شکل از قانون اول برمی‌خوریم، و انتخاب شکل درست، همیشه با سردرگمی همراه بوده است. هدف این پیوست توضیح تفاوت بین این دو شکل است. در زیر بخش ۳-۴-۵ نشان دادیم که کار انجام شده روی یک ماده مغناطیسی در ضمن فرایند تغییر مغناطیدگی آن برابر است با

$$dW = B \cdot dm \quad (\text{پ-۱})$$

که قانون اول را به شکل زیر نتیجه می‌دهد

$$dU = TdS + B \cdot dm \quad (\text{پ-۲})$$

شکل دیگر کار انجام شده برای مغناطش یک جسم عبارت است از

$$dW' = -m \cdot dB \quad (\text{پ-۳})$$

که از آن قانون اول به شکل زیر به دست می‌آید

$$dU' = TdS - m \cdot dB \quad (\text{پ-۴})$$

حال سؤال این است که  $U$  نماینده انرژی واقعی سیستم است یا  $U'$ ؟ ابتدا نحوه به دست آوردن  $dW'$  را نشان می دهیم. بار دیگر فرض می کنیم میدان مغناطیسی که با آن جسم را مغناطیده می کنیم توسط سیملوله ای تولید شده باشد. ولی این بار جریان عبوری از سیملوله را ثابت نگه می داریم و کار مکانیکی انجام شده برای مغناطیده کردن جسم را ضمن حرکت آن به داخل میدان حساب می کنیم. میدان گشتاور دوقطبی  $m$  را در ماده (جسم) القا می کند، و چنانچه میدان نایکناخت باشد، نیروی خالصی که به جسم وارد می شود عبارت است از

$$\mathbf{F} = (m \cdot \nabla) \mathbf{B}$$

کار انجام شده ضمن جابه جایی کوچک  $ds$  برابر است با

$$dW' = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = -m \cdot d\mathbf{B}$$

که همان رابطه پ-۳ است و از آن قانون اول به شکل پ-۴ حاصل می شود. هر دو این مجموعه روابط درست اند. و تفاوت تنها در این است که در حالت دوم بخشی از کار انجام شده در راندن جسم به داخل میدان روی چشمه میدان انجام می شود. مقدار این کار را می توانیم با یافتن  $\text{emf}$  (نیروی محرکه الکتریکی) که جسم متحرک در سیملوله القا می کند حساب کنیم. با به کار بردن همان نمادگذاری زیربخش ۳-۵-۴، القای متقابل سیملوله و یک حلقه جریان ساده در ماده عبارت است از

$$L_{12} = b \cdot a$$

و شار عبوری از سیملوله در اثر جریان  $i_2$  در حلقه برابر است با

$$d\Phi = i_2 a \cdot b = m' \cdot b$$

و شار ناشی از کل جسم می شود

$$\Phi = \sum (m' \cdot b)$$

با حرکت جسم به درون سیملوله  $m'$  و  $b$  هر دو تغییر می کنند و بنابراین  $\text{emf}$  حاصل عبارت است از

$$\mathcal{E} = \dot{\Phi} = \frac{d}{dt} \sum (m' \cdot b)$$

و کاری که باتری ضمن یک تغییر کوچک انجام می‌دهد برابر است با

$$dW = i_{\mathcal{C}} \mathcal{E} dt = d\left(\sum (m' \cdot B)\right)$$

اگر میدان روی جسم یکنواخت باشد رابطه فوق می‌شود

$$dW = d(m \cdot B)$$

که در اینجا  $m$  گشتاور مغناطیسی کل جسم (ماده) است. پس کار خالص انجام شده روی ماده مغناطیسی عبارت است از

$$dW = d(m \cdot B) - m \cdot dB = B \cdot dm$$

که درست همان رابطه پ-۱ است.

بنابراین بین دو مجموعه روابط فوق تبادلی وجود ندارد. این مجموعه روابط به سیستمهای متفاوتی تعلق دارند. روابط پ-۱ و پ-۲ تنها در مورد مواد مغناطیسی کاربرد دارند، حال آنکه روابط پ-۳ و پ-۴ چشمه میدان را به عنوان بخشی از سیستم شامل می‌شوند. هر دو دسته روابط صحیح‌اند و بدیهی است که به نتایج فیزیکی یکسانی منجر می‌شوند.

باید توجه داشت که به علت گنجاندن چشمه میدان،  $B$  متغیری افزایشی و  $m$  متغیری ناافزایشی می‌شود. به همین علت انرژی داخلی با آنتالپی و تابع هلمهولتز با تابع گیبس تعویض می‌شود. مثلاً با تعریف انرژی داخلی با رابطه پ-۲، آنتالپی می‌شود

$$H(S, B) = U - m \cdot B$$

و

$$dH = T dS - m \cdot dB = dU'$$

در حالی که با تعریف انرژی داخلی با رابطه پ-۴ آنتالپی می‌شود

$$H'(S, m) = U' + m \cdot B$$

و

$$dH' = T dS + B \cdot dm = dU$$



به طور کلی در ترمودینامیک کلاسیک بهتر است چشمه میدان را از سیستم مجزا کنیم و از روابط پ-۱ و پ-۲ استفاده کنیم. ولی هنگامی که ماهیت میکروسکوپیکی سیستم مورد بررسی است همان طور که مثلاً در مکانیک آماری مد نظر است، طبعاً گذر روابط پ-۳ و پ-۴ استفاده می‌کنیم. راه طبیعی ساختن انرژی سیستم در این حالت این است که بنویسیم

$$U' = U_0 - \sum (m' \cdot B)$$

که در اینجا  $U_0$  انرژی داخلی سیستم غیر از اشکال مغناطیسی آن است، و اگر میدان روی جسم یکنواخت باشد، خواهیم داشت

$$U' = U_0 - m \cdot B$$

و به ازای تغییر کوچکی در حالت سیستم تغییر  $U'$  می‌شود

$$dU' = dU_0 - B \cdot dm - m \cdot dB \quad (\text{پ-۵})$$

حال، اهمیت جمله  $B \cdot dm$  را در پ-۵ بررسی می‌کنیم. برای تغییر مغناطیدگی سمتگیری دوقطبیهای میکروسکوپی باید تغییر کند. یعنی باید بین ترازهای انرژی خود گذر کنند. تغییرات انرژی ناشی از این گذارها به صورت گسیل یا جذب فونونها از شبکه‌های (بلوری) شامل دوقطبیها ظاهر می‌شوند. بنابراین وقتی گذار رخ می‌دهد مقداری انرژی برابر  $B \cdot dm$  از بخش مغناطیسی سیستم به بخش غیرمغناطیسی آن عبور می‌کند. از این رو می‌توان به طور کلی نوشت

$$dU_0 = T dS + B \cdot dm$$

(با فرض اینکه اشکال دیگر کار ناچیزند) که در نتیجه

$$dU' = T dS - m \cdot dB$$

و اینها درست همان روابط پ-۲ و پ-۴ هستند و درمی‌یابیم که رابطه اخیر همان تابع انرژی طبیعی در این حالت است.

## مسائل

اولین رقم از سمت راست شماره هر مسئله، فصلی را نشان می‌دهد که مسئله بیش از هر فصل دیگر به آن مربوط می‌شود.

۱-۱  $w$  تابعی است از سه متغیر  $x$ ،  $y$  و  $z$ . ثابت کنید که

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

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

که عبارت‌اند از قضیه وارونه و قضیه وارونگی برای توابع سه متغیره.

۲-۱  $A$  و  $B$  هر دو تابع متغیرهای  $x$  و  $y$  هستند و  $A/B = C$ . نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_C = \frac{\left(\frac{\partial(\ln B)}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial(\ln A)}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial(\ln A)}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial(\ln B)}{\partial x}\right)_y}$$

۱-۲ آیا منحنیهای تکدمای مربوط به دماهای مختلف ممکن است، یکدیگر را قطع کنند؟

۲-۲ یک دماسنج گازی با حجم ثابت حاوی گازی است با معادله حرکت

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

و دماسنج دیگری با همان ساختمان، حاوی گاز دیگری است که از قانون گاز ایده آل  $pV_m = RT$  تبعیت می‌کند. این دو دماسنج در نقطه یخ و نقطه بخار مدرج شده‌اند. نشان دهید که این دو دماسنج در هر دمایی مقادیر مساوی به دست می‌دهند.

[فرض کنید دماسنجهای طوری ساخته شده‌اند که تمامی گاز آنها در دمای مورد اندازه‌گیری است.]  
۳-۲ یک دماسنج گازی با حجم ثابت به حجم  $m^3 \times 10^{-2} \times 1$  حاوی  $5^\circ\text{C}$  مول از یک گاز است. فرض کنیم که این گاز تابع قانون گاز کامل، یعنی  $pV_m = RT$  است، اما در واقع رفتار آن بهتر از توصیفی است که رابطه زیر به دست می‌دهد

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

که در آن  $a = 8 \times 10^4 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2$  و  $b = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . دماسنج در نقطه سه‌گانه آب درجه‌بندی شده است. اندازه‌گیریهای دمایی در  $100^\circ\text{C}$  چه مقدار خطا خواهند داشت؟  
۳-۱ سیستمی متشکل است از یک باتری با emf ثابت  $\mathcal{E}$  که به‌طور سری با خازنی به ظرفیت ویژه  $C$  قرار دارد. خازن در آغاز بی‌بار است. کاری را که برای عبور دادن بار  $Q$  لازم است، محاسبه کنید.

۳-۲ فنری از قانون هوک  $f = c(L - L_0)$  تبعیت می‌کند که در آن  $f$  نیروی کششی،  $L$  طول،  $L_0$  طول فنر در کشش صفر و  $c$  یک ثابت است. نشان دهید که کار لازم برای کشیدن فنر از طول  $L_1$  به طول  $L_2$  برابر است با

$$W = \frac{1}{2}c(L_2 - L_1)(L_2 - 2L_0 + L_1)$$

۳-۳ نشان دهید که اختلاف فشار در عرض یک سطح مایع استوانه‌ای به شعاع  $r$  برابر  $\gamma/r$  است.

۳-۴ معادله حرکت یک ماده کشسان ایده‌آل عبارت است از

$$f = bT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0}{L} \right)$$

که در آن  $b$  عددی است ثابت و  $L_0$  طول در کشش صفر است که فقط تابع دما  $T$  است. کار لازم برای متراکم کردن فنر از طول  $L_0$  تا طول  $L = 1/2 L_0$  را در صورتی که فرایند برگشت‌پذیر و تک‌دما انجام گیرد، حساب کنید.

۳-۵ یک گاز غیرکامل (طبیعی) از رابطه زیر پیروی می‌کند

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

که در آن  $a = 8 \times 10^4 \text{ Nm}^2/\text{mol}^2$  و  $b = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . کار لازم برای متراکم سازی تکدمای  $3^\circ\text{R}$  گرم این گاز را از حجم  $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  به  $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  در  $300^\circ\text{K}$ ، حساب کنید.

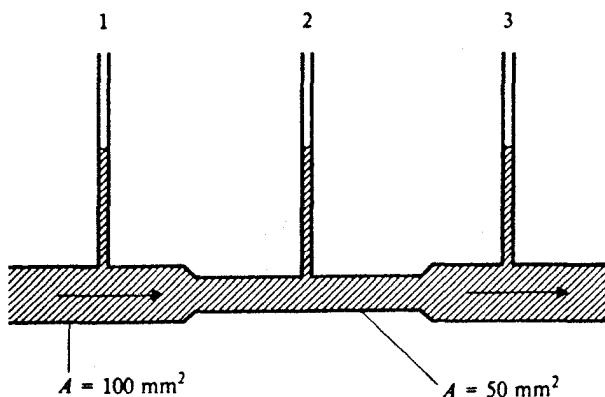
۳-۶ زاج یا آلیاژ آهن و آلومینیم، یک نمک پارامغناطیسی است که از قانون کوری تا دماهای کمتر از  $1^\circ\text{K}$  با تقریب نسبتاً خوب تبعیت می‌کند. به فرض اینکه  $\chi = 19/(T/\text{K})$  باشد، کار لازم برای مغناطیسی کردن  $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  از این نمک را در میدان القایی  $1\text{T}$  در دمای  $42^\circ\text{K}$  حساب کنید.

۳-۷ در یک آزمایش گرماسنجی که برای تعیین گرمای ویژه مس انجام می‌گیرد،  $1\text{kg}$  از این فلز با دمای  $100^\circ\text{C}$  به  $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  آب که دمای آن  $15^\circ\text{C}$  است اضافه می‌شود. فلز و آب در ظرفی که از لحاظ گرمایی عایق است و ظرفیت گرمایی آن ناچیز است قرار دارند. پس از اینکه مخلوط در دمای  $18.8^\circ\text{C}$  به تعادل رسید، اگر ظرفیت گرمایی آب و مس در حدود دماهای این آزمایش ثابت باشند، گرمای ویژه مس چقدر است؟ در این آزمایش  $c_p$  اندازه گرفته می‌شود یا  $c_v$ ؟ آیا در شرایط این آزمایش، بین این دو مقدار تفاوت فاحش وجود دارد؟

۳-۸ ظرفیت گرمایی ویژه الماس در کمتر از  $100^\circ\text{K}$  با توان سوم دمای ترمودینامیکی تغییر می‌کند:  $c_p = aT^3$ . یک قطعه الماس کوچک به جرم  $100\text{mg}$  را با فروبردن در نیتروژن مایع تا  $77^\circ\text{K}$  سرد می‌کنیم. سپس آن را در حمام مایع هلیوم با دمای  $4.2^\circ\text{K}$ ، که دمای جوش هلیوم در فشار جو است، قرار می‌دهیم. طی سرد کردن الماس تا دمای  $4.2^\circ\text{K}$ ، مقداری هلیوم بخار می‌شود. این هلیوم بخار شده را گردآوری می‌کنیم، در نتیجه معلوم می‌شود که حجم آن در دمای  $0^\circ\text{C}$  و  $1\text{atm}$  فشار برابر  $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  است. مقدار  $a$  در فرمول اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه الماس چقدر است؟

[گرمای نهان تبخیر هلیوم در  $4.2^\circ\text{K}$  برابر  $21\text{kJ/kg}$  است.]

۳-۹ آب از درون لوله‌ای به شکل زیر با آهنگ  $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  عبور می‌کند و در این حال، جریان آب یکنواخت است. ارتفاع ستونهای آب در لوله‌های ۱، ۲، و ۳ چقدر است؟



۴-۱ ثابت کنید که اگر بیان کلوین قانون دوم نادرست باشد، بیان کلاؤسیوس نیز نادرست است.

۲-۴ با استفاده از بیان کلین قانون دوم، قضیه کارنو را ثابت کنید.

۳-۴ گفته شده است که به طریق زیر می‌توان ماشین حرکت دائم ساخت: یک لوله طویل قائم حاوی آب را در نظر می‌گیریم، آب از انتهای لوله، از طریق توربینی که یک مولد الکتریکی برق را به حرکت درمی‌آورد، خارج می‌شود، و از توان الکتریکی حاصل، برای تجزیه الکتریکی آب به اکسیژن و هیدروژن گازی استفاده می‌شود. انرژی را که آب به توربین تحویل می‌دهد می‌توان با افزودن ارتفاع ستون آب، به طور نامحدود افزایش داد، به طوری که اگر ستون آب به اندازه کافی بلند باشد، انرژی که به دست می‌آید از انرژی لازم برای تجزیه الکتریکی آبی که از لوله خارج می‌گردد بیشتر می‌شود. از این انرژی اضافی می‌توان برای انجام دادن کار مفید در محیط استفاده کرد. تمامی سیستم در داخل لوله قائم دیگری قرار دارد و مخلوط گازهای حاصل از تجزیه الکتریکی آب از طریق این لوله به بالای ستون آب هدایت می‌شود و در آنجا به کمک یک کاتالیزور گازها دوباره با هم ترکیب می‌شوند و کاهش ذخیره آب را به همان سرعتی که به مصرف می‌رسد جبران می‌کنند. این دستگاه بدین طریق تا ابد کار می‌کند و یک منبع توان دائمی به وجود می‌آورد. نادرستی استدلال فوق در کجاست؟

۴-۴ یک موتور گرمایی بین مخزنی حاوی  $10^2 \text{ m}^3 \times 1$  آب و رودخانه‌ای با دمای ثابت  $10^\circ\text{C}$  کار می‌کند. اگر دمای مخزن در آغاز  $100^\circ\text{C}$  باشد، حداکثر کاری که این موتور گرمایی می‌تواند انجام دهد چقدر است؟

۵-۴ حداکثر کاری که می‌توان با به کار انداختن یک موتور گرمایی بین دو منبع، که به ترتیب در درجه حرارت  $0^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$  قرار دارند و هریک حاوی  $10^{-3} \text{ m}^3 \times 1$  آب است، به دست آورد چقدر است؟

۶-۴ یک واحد تهویه،  $4 \text{ kW}$  برق مصرف می‌کند و  $3 \text{ kW}$  گرما از اتاقی که در آن قرار دارد می‌گیرد. تخمین بزنید که کارایی این واحد در مقایسه با یخچال ایده‌آل چقدر است؟

۷-۴ برای فراهم آوردن آب گرم خانگی  $100^\circ\text{C}$  از برق استفاده می‌شود. دمای آب ورودی  $10^\circ\text{C}$  است و می‌توان آن را با استفاده از یک گرم‌کن غوطه‌ور یا یک تلمبه گرمایی ایده‌آل که از محیط خود در دمای  $10^\circ\text{C}$  گرما می‌گیرد، گرم کرد. توان مصرف‌شده در حالات زیر را با هم مقایسه کنید: (الف) از گرم‌کن غوطه‌ور استفاده شود، (ب) اگر تلمبه گرمایی مخزن آب گرم را حرارت دهد تا دمای آن در  $100^\circ\text{C}$  ثابت بماند، (ج) اگر تلمبه گرمایی هر بار مقدار معینی آب را از دمای  $10^\circ\text{C}$  به دمای  $100^\circ\text{C}$  برساند و هنگام لزوم آنها را به مخزن آب گرم بیافزاید.

۸-۴ ساختمانی که دمای آن  $T$  است توسط یک تلمبه گرمایی ایده‌آل گرم می‌شود. این تلمبه از آب رودخانه‌ای با دمای  $T_0$  به عنوان منبع گرما استفاده می‌کند، توان مصرفی تلمبه گرمایی ایده‌آل مقدار ثابت  $W$  است، و ساختمان به محیط اطراف خود با آهنگ  $\alpha(T - T_0)$  که در آن  $\alpha$  ضریبی است ثابت، گرما پس می‌دهد. نشان دهید که دمای تعادل ساختمان،  $T_e$ ، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$T_e = T_o + \frac{W}{\alpha} \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{\alpha T_o}{W} \right)^{1/2} \right\}$$

۹-۴ ظرفیت گرمایی ویژه مس در دماهای پایین از رابطه زیر به دست می آید

$$C_p / \text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1} = 3.0 \Delta(T/\theta)^2$$

که در آن  $\theta = 348 \text{ K}$  دمای دبی مس است.

چه مقدار انرژی برای گرم کردن  $100 \text{ g}$  مس از  $4 \text{ K}$  تا  $20 \text{ K}$  لازم است؟

حداقل انرژی لازم برای کاهش دادن دمای مس فوق به  $4 \text{ K}$  چقدر است؟ این کار با سردکننده‌ای که در دمای اتاق کار می‌کند انجام می‌شود.

۱-۵ آیا در سیستمی که دارای دو درجه آزادی است، یک منحنی تک‌آنترپپی می‌تواند یک منحنی تکدما را بیش از یک بار قطع کند؟

آیا نتیجه‌ای را که به دست آورده‌اید می‌توانید تعمیم دهید و بگویید که در سیستمی که بیش از دو درجه آزادی دارد، چه رخ می‌دهد؟

۲-۵  $50 \text{ kJ}$  انرژی الکتریکی در  $10^{-3} \text{ m}^3$  آب تلف می‌شود. اگر دمای اولیه آب  $15^\circ \text{C}$  باشد و اگر این دما کمترین دمای قابل دسترس باشد، چه نسبتی از انرژی را مجدداً می‌توان به کار تبدیل کرد؟

۳-۵ نتیجه معادله ۱۵-۵ را ثابت کنید.

۴-۵  $10^{-3} \text{ m}^3$  آب را به‌طریق زیر از دمای  $20^\circ \text{C}$  به دمای  $100^\circ \text{C}$  می‌رسانیم: (الف) آن را در تماس با یک مخزن بزرگ با دمای  $100^\circ \text{C}$  قرار می‌دهیم، (ب) ابتدا آن را در تماس با یک مخزن بزرگ با دمای  $50^\circ \text{C}$  قرار می‌دهیم تا به این دما برسد و سپس آن را در تماس با یک مخزن بزرگ با دمای  $100^\circ \text{C}$  قرار می‌دهیم، (ج) بین این مقدار آب و مخزنی با دمای  $100^\circ \text{C}$  یک موتور گرمایی برگشت‌پذیر به کار می‌گیریم. در هر یک از سه حالت، تغییرات آنترپپی (۱) آب، (۲) مخزن، و (۳) جهان چقدر است؟

۵-۵ تغییر آنترپپی یک کیلوگرم آب را در صورتی که از دمای  $15^\circ \text{C}$  به دمای  $100^\circ \text{C}$  برسد و تماماً بخار شود، به دست آورید.

آیا تغییر آنترپپی مستلزم گونه‌ای برگشت‌ناپذیری در فرایند است؟

[گرمای نهان تبخیر آب در فشار  $1 \text{ atm}$ ، برابر است با  $2.3 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ ]

۶-۵ تغییر آنترپپی جهان را در نتیجه فرایندهای زیر حساب کنید:

(الف) یک قطعه مس با جرم  $400 \text{ g}$  و ظرفیت گرمایی  $150 \text{ J K}^{-1}$  و دمای  $100^\circ \text{C}$  را داخل دریاچه‌ای با دمای  $10^\circ \text{C}$  قرار می‌دهیم.

ب) همان قطعه مس را که دمایش  $10^{\circ}\text{C}$  است از ارتفاع  $100$  متری به داخل دریاچه می افکنیم.

ج) دو قطعه مشابه با دماهای  $10^{\circ}\text{C}$  و  $100^{\circ}\text{C}$  را به هم متصل می کنیم.

د) ابتدا خازنی بدون بار با ظرفیت  $1\mu\text{F}$  را به یک باتری با نیروی محرکه  $100\text{V}$  و دمای  $0^{\circ}\text{C}$  وصل می کنیم.

ه) همان خازن را پس از اینکه تا  $100\text{V}$  بار کردیم از طریق مقاومتی با دمای  $0^{\circ}\text{C}$  تخلیه می کنیم.

و) یک مول از گازی با دمای  $0^{\circ}\text{C}$  به صورت تکدما و برگشت پذیر به دو برابر حجم اولیه خود انبساط می یابد.

ز) یک مول از گازی با دمای  $0^{\circ}\text{C}$  به صورت برگشت پذیر و بی دررو به دو برابر حجم اولیه خود انبساط می یابد.

۵-۷ قطعه یخی به جرم  $m$  و با دمای  $T_1$  را داخل مقداری آب با همان جرم و با دمای  $T_2$  قرار می دهیم. بعد می گذاریم تا مخلوط به حالت تعادل برسد. ثابت کنید مقدار تغییر حاصل در آنتروپی جهانی برابر است با

$$m \left[ c_p^I \ln \frac{T_i}{T_f} + \frac{L}{T_i} + c_p^W \ln \left( \frac{T_f}{T_i T_f} \right) \right]$$

که در آن  $c_p^W$  و  $c_p^I$  به ترتیب گرماهای ویژه یخ و آب اند (که ثابت فرض می شوند)،  $L$  گرمای نهان ذوب یخ در  $273\text{K}$  است و  $T_2$  با رابطه زیر تعریف می شود

$$2c_p^W T_f = T_i (c_p^W - c_p^I) + T_f c_p^W + T_1 c_p^I - L$$

$T_f$  در این نتیجه چه اهمیتی دارد؟

۵-۸ وان حمامی دارای دو شیر است که در یکی آب گرم با دمای  $33^{\circ}\text{K}$  و در دیگری آب سرد با دمای  $29^{\circ}\text{K}$ ، که همان دمای محیط اطراف است، جریان دارد. دو شیر را باز می کنیم تا از هر یک  $1\text{m}^3$  آب وارد وان حمام شود. در نتیجه، پس از اینکه آب تا حد معینی سرد می شود، وان حمام پر است از آب ولرم با دمای  $30.5\text{K}$ . مقدار افزایش آنتروپی جهانی را در این فرایند حساب کنید.

[از ظرفیت گرمایی خود حمام چشمپوشی کنید].

۵-۹ در آزمایش معینی، می خواهیم  $5$  گرم هلیوم مایع با دمای  $4\text{K}$  را با قراردادن آن در مجاورت  $100$  گرم از یک نمک پارامغناطیسی که در ابتدا در دمای کمتر  $T_s$  است، بیشتر سرد کنیم. گرماهای ویژه مایع و نمک را می توان به ترتیب به صورت  $c_L = aT^3$  و  $c_s = bT^{-2}$  نوشت

که در آنها  $a = ۲۰ \text{ Jkg}^{-۱} \text{ K}^{-۲}$  و  $b = ۰.۱ \text{ Jkg}^{-۱} \text{ K}$ . اگر دمای نهایی تعادل  $۰.۴ \text{ K}$  باشد، دمای اولیه نمک و افزایش کل آنتروپی را در این فرایند حساب کنید. [مخلوط را از لحاظ مکانیکی و گرمایی مجزا از محیط فرض کنید].

۵-۱۰ سه جسم یکسان با ظرفیت گرمایی  $C$  در ابتدا دارای دمای  $۳۰۰$ ،  $۳۰۰$ ، و  $۱۰۰ \text{ K}$  هستند. اگر هیچ‌گونه گرما یا کاری از منابع دیگر در دسترس نباشد، حساب کنید که با به‌کار گرفتن موتورهای گرمایی بین این اجسام، (الف) حداکثر کاری که می‌توان از این اجسام به‌دست آورد چقدر است، و (ب) حداکثر دمایی که هر یک از این اجسام می‌تواند بدان برسد چقدر است؟

۵-۱۱ دو جریان شاره تراکم‌ناپذیر دارای دماهای  $T_i$ ، آهنگهای جریان جرم  $m_i$  و ظرفیتهای گرمایی ویژه ثابت  $c_i$  هستند. نشان دهید که توان بیشینه حاصل از کارانداختن یک ماشین گرمایی بین دو جریان فوق عبارت است از

$$\alpha_1 T_1 + \alpha_2 T_2 - (\alpha_1 + \alpha_2) T_1^{\alpha_1/(\alpha_1 + \alpha_2)} T_2^{\alpha_2/(\alpha_1 + \alpha_2)}$$

که در آن

$$\alpha_i = m_i c_i$$

۵-۱۲ یک ماشین گرمایی با استفاده از گاز ایده‌آل در چرخه ژول را می‌توان برای گرفتن انرژی از جریانهای شاره در دماهای اولیه مختلف به‌کار برد. چرخه ژول شامل دو فرایند بی‌دررو و دو فرایند تک‌فشار است و تبادل گرما طی فرایندهای تک‌فشار به‌وسیله تماس با یک سری منبع به‌طور برگشت‌پذیر صورت می‌گیرد. در اینجا، جریانهای شاره که دمای آنها با تبادل گرما تغییر می‌کند جایگزین سری منبعها می‌شوند. نشان دهید که بیشینه انرژی قابل استفاده، همانگونه که در مسئله قبل به‌دست آمد، فقط با استفاده از گاز ایده‌آلی که در چرخه ژول عمل می‌کند به‌دست می‌آید و آن‌هم به‌شرطی که  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  باشد، که در این صورت توان قابل حصول عبارت است از  $\alpha(T_1^{1/2} - T_2^{1/2})^2$ .

۵-۱۳ در مایع‌کننده هلیوم کاپیترا از چرخه زیر برای مرحله اول سردسازی استفاده می‌شود. هلیوم در دمای  $۳۰۰ \text{ K}$  تا  $۳ \text{ atm}$  متراکم می‌شود و از یک مبادله‌کن گرما عبور می‌کند که ضمن آن، تحت فشار ثابت تا  $۱۰ \text{ K}$  سرد می‌شود. سپس تقریباً به‌طور تک‌دما در داخل یک موتور انبساطی انبساط می‌یابد (کار مکانیکی انجام می‌دهد)، و بعد از طریق مبادله‌کن گرما که در آن تا  $۳۰۰ \text{ K}$  گرم می‌شود، تحت فشار  $۱ \text{ atm}$  برگردانده شده وارد متراکم‌کننده (کمپرسور) می‌شود. هلیوم مثل گاز کامل رفتار نمی‌کند، ولی ظرفیت گرمایی آن در فشار ثابت تقریباً مستقل از فشار است. نشان دهید هرگاه متراکم‌کننده، ماشین و مبادله‌کن گرما تماماً تا حد ممکن کارآ باشند، چرخه برگشت‌پذیر است. از این رو نسبت گرمای جذب‌شده در  $۱۰ \text{ K}$  به‌کل کار انجام شده روی هلیوم پیدا کنید.



۱-۷ روی یک قطعه لاستیک از طریق فشار هیدروستاتیکی و نیروی کششی کار انجام می‌گیرد. (الف) عبارتی برای  $dU$  به دست آورید. (ب) پتانسیلهایی را که متغیرهای ویژه‌شان  $(S, V, f)$ ،  $(S, p, f)$ ، و  $(T, p, f)$  است، بسازید. (ج) روابط ماکسول زیر را به دست آورید

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{L,S} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,L} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,L} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{p,L} &= \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{S,p}\end{aligned}$$

۲-۷ گازی که معادله حالت آن  $p(V_m - b) = RT$  است از درون لوله‌ای که از لحاظ گرمایی عایق است و دارای یک گلوگاه باریک است، هنگام عبور از گلوگاه، فشار گاز از  $p_1$  به  $p_2$  کاهش می‌یابد. اگر ظرفیت گرمایی گاز در فشار ثابت تغییر نکند و سرعت جریان هنگام خروج از گلوگاه کم باشد، تغییر دما را به دست آورید.

۳-۷ استوانه‌ای محتوی  $1\text{ kg}$  آب با دمای  $15^\circ\text{C}$  است. پیستونی فشار روی آب را به طور تدریجی از  $1\text{ atm}$  به  $10^\circ\text{ atm}$  افزایش می‌دهد. پیدا کنید (الف) کاری که پیستون بر روی آب انجام می‌دهد، (ب) گرمای گرفته شده از آب، (ج) تغییر انرژی داخلی آب را.

اگر فشار را به طور بی‌دررو افزایش می‌دادیم، تغییر دمای آب چقدر می‌بود؟ [ضریب انبساطی حجمی و تراکم‌پذیری آب در  $15^\circ\text{C}$  به ترتیب  $10^{-4}\text{ K}^{-1}$  و  $10^{-12}\text{ Pa}^{-1}$  است.]

۴-۷ انرژی آزاد یک جامد دبی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$F(T, V) = U_0(V) + T f(\Theta/T)$$

که در آن  $U_0(V)$  انرژی داخلی جامدی با حجم  $V$  در دمای صفر مطلق و  $\Theta$  دمای دبی است که فقط تابع حجم است. عبارتی برای فشار به دست آورید و نشان دهید که ضریب انبساط حجمی  $\beta_p$  توسط فرمول زیر به تراکم‌پذیری تدریجی  $\kappa_T$  مربوط می‌شود

$$\beta_p = -\frac{d(\ln \Theta)}{d(\ln V)} \quad \text{که در آن} \quad \beta_p = \frac{\kappa_T \gamma C_v}{V}$$

۵-۷ سیستمی شامل فیلمی از یک مایع پارامغناطیس است که از لحاظ گرمایی از محیطش منزوی شده است و تحت کشش ثابت در یک میدان مغناطیسی ثابتی قرار داده شده است. تابع پتانسیلی را پیدا کنید که باید در حالت تعادل کمینه باشد.

۸-۱ اگر جوی که از لحاظ گرمایی منزوی است و در یک میدان گرانشی قرار دارد به هم زده شود، یک شیب عمودی دما به وجود می‌آید. نشان دهید که این شیب از رابطه

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{(\gamma - 1)Mg}{\gamma R}$$

به دست می‌آید، که در آن  $g$  شتاب سقوط آزاد،  $M$  جرم مولی ثابت مولی گاز است. مقدار شیب را برای جو نزدیک به سطح زمین تخمین بزنید.

۸-۲ ته یک استوانه عمودی بسته است. گاز توسط یک پیستون بدون اصطکاک، که با استوانه کاملاً آب‌بندی است، درون استوانه محبوس شده است و بالای پیستون یک فضای خالی وجود دارد. پیستون را به آرامی از موضع تعادل دور می‌کنیم و سپس رها می‌سازیم. نشان دهید که زمان تناوب نوسانات حاصل برابر است با  $2\pi(h/\gamma g)^{1/2}$  که در آن  $h$  فاصله انتهای بسته استوانه از موضع تعادل پیستون است.

[از جرم گاز در مقایسه با جرم پیستون می‌توان چشمپوشی کرد.]

۸-۳ یک گاز کامل از لوله‌ای افقی با سطح مقطع متغیر به طور بی‌دررو عبور می‌کند. هرگاه اثرهای چسبندگی ناچیز و جریان به صورت خط جریان باشد. نشان دهید که سرعت جریان،  $\mathcal{V}$ ، و دمای  $T$  گاز در طول لوله طبق رابطه زیر تغییر می‌کنند

$$\mathcal{V}^2 + \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT}{M} = \text{const.}$$

که در آن  $R$  ثابت مولی گازها،  $M$  جرم مولی است، و  $\gamma$  نسبت ظرفیتهای گرمایی اصلی، که بنا به فرض ثابت است.

۸-۴ هوا با فشار  $1 \text{ atm}$  به متراکم‌کننده‌ای وارد و با فشار  $10 \text{ atm}$  از آن خارج می‌شود. توان مصرفی متراکم‌کننده  $250 \text{ W}$  و کارایی مکانیکی آن  $65\%$  درصد است. اگر عمل تراکم به طور کاملاً بی‌دررو صورت گیرد، هوا با چه آهنگی و با چه دمایی از متراکم‌کننده خارج می‌شود.

[ $\gamma$  هوا را برابر  $1.4$  و دمای محیط را  $300 \text{ K}$  فرض کنید.]

۸-۵ در یک متراکم‌کننده، گاز کاملاً در دمای اتاق  $T_0$  و فشار جو  $p_0$  به طور بی‌دررو متراکم می‌شود، سپس از درون لوله‌هایی که با آب خنک می‌شوند می‌گذرد و سرانجام در دمای  $T_1$  و فشار  $p_1$  از متراکم‌کننده خارج می‌شود. برای کاری که در این فرایند لازم است عبارتی به دست آورید و آن را با کار لازم برای انجام یک تراکم تک‌دمای برگشت‌پذیر که به همین نتیجه منجر شود مقایسه کنید و نشان دهید که نسبت این دو کمتر از واحد نیست. تغییرات آنتروپی در دو فرایند را نیز بررسی کنید.

[توجه داشته باشید که اگر  $a > 1$  و  $x > 0$ ، آنگاه  $a^x > 1 + x \ln a$ ]

۸-۶ اگر سردترین مخزن در دسترس، دریاچه‌ای با دمای  $10^{\circ}\text{C}$  باشد، بیشترین مقدار کاری که از  $1 \times 10^2 \text{ m}^3$  گاز کاملاً با دما و فشار اولیه  $100^{\circ}\text{C}$  و  $1 \text{ atm}$  می‌توان به‌دست آورد، چقدر است؟ برای این گاز  $\gamma = 1.5$ .

۸-۷ گرمای ویژه اصلی گاز کاملاً  $c_p = 1.0$  و  $c_v = 0.7 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  است. گاز در یک موتور گرمایی برگشت‌پذیر (الف) در حجم ثابت گرم می‌شود و فشار آن به  $6/5$  فشار اولیه می‌رسد. (ب) در فشار ثابت گرم می‌شود و حجم آن به  $5/4$  حجم اولیه می‌رسد، (ج) در حجم ثابت سرد می‌شود و فشار آن به مقدار اولیه برمی‌گردد، (د) در فشار ثابت سرد می‌شود و حجم آن به مقدار اولیه برمی‌گردد. بیشترین کارایی ممکن موتور گرمایی و نسبت بیشینه و کمینه دمای گاز را به‌دست آورید. کارایی موتور را با کارایی یک موتور کارنو که بین این دو دمای فرین کار می‌کند، مقایسه کنید.

۸-۸ یک گاز کامل، با  $\gamma = 1.5$ ، به‌عنوان ماده کارکن در موتور کارنویی که بین دو مخزن با دماهای  $300^{\circ}\text{C}$  و  $50^{\circ}\text{C}$  کار می‌کند، به‌کار می‌رود. فرایند تک‌دمایی که در مخزن گرم‌تر رخ می‌دهد عبارت است از یک انبساط از فشار  $1 \text{ atm}$  و حجم  $1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$  به فشار  $4 \text{ atm}$  و حجم  $2.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ . (الف) موتور در مخزن سرد بین چه حدودی از فشار و حجم کار می‌کند؟ (ب) گرمایی را که در هر چرخه از چشمه گرفته می‌شود و گرمایی را که در هر چرخه به چاهک داده می‌شود حساب کنید و نشان دهید که کارایی موتور واقعاً برابر است با  $(1 - T_2/T_1)$ . (ج) اگر سطح مقطع پیستونی که تغییرات حجم توسط آن عملی می‌شود،  $4 \text{ cm}^2$  باشد و برای غلبه بر اصطکاک که بین پیستون و استوانه  $100 \text{ N}$  نیرو مورد نیاز باشد، کاهش کارایی را در نتیجه اصطکاک حساب کنید.

۸-۹ در یک موتور درونسوز چهارزمانه، سوخت و مخلوط هوا در دمای  $T_1$  به‌داخل سیلندر رانده می‌شود و به‌طور بی‌دررو تا دمای احتراق  $T_2$  متراکم می‌شود. پس از احتراق مخلوط با چنان آهنگی انبساط می‌یابد که دما طی هر زمانه کاری ثابت می‌ماند. در خاتمه هر زمانه کاری سوپاپ گاز (دود) باز می‌شود و گاز سوخته از آن خارج می‌شود. با فرض اینکه در طول چرخه مخلوط مانند جرم ثابتی از یک گاز کامل رفتار می‌کند، نشان دهید که بازده نمی‌تواند از بازده چرخه برگشت‌پذیر سه‌سویه متناظر با آن بزرگتر باشد و ثابت کنید که این بازده برابر است با

$$\eta = 1 - \frac{1 - T_1/T_2}{\ln(T_2/T_1)}$$

۸-۱۰ گازی از قانون  $p(V_m - b) = RT$  تبعیت می‌کند و  $C_V$  آن مستقل از دماست. (الف) نشان دهید که انرژی داخلی فقط تابعی از دماست، (ب) نسبت  $\gamma = C_p/C_V$  مستقل از دما و فشار است، و (ج) رابطه تغییر بی‌دررو گاز به‌شکل زیر است

$$p(V_m - b)^{\gamma} = \text{const.}$$

۱۱-۸ نشان دهید برای گازی که از معادلهٔ وان دروالس یعنی  $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$  تبعیت می‌کند عبارت  $T(V_m - b)^{R/C_{mV}}$  در انبساط بی‌دررو برگشت‌پذیر گاز مقداری ثابت است به شرطی که  $C_{mV}$  مستقل از دما باشد.

۱۲-۸ نشان دهید که ثابتهای بحرانی گازهای دیتریچی و وان دروالس (بخش ۸-۳) عبارت‌اند

از

دیتریچی:

$$p_c = \frac{a}{4b^2} e^{-2}, \quad V_c = 2b, \quad T_c = \frac{a}{4Rb}$$

وان دروالس:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

۱۳-۸ مطابق قانون حالت‌های متناظر اگر فشار، حجم، و دما برحسب یکاهای کاهیدهٔ  $\pi = p/p_c$ ،  $\phi = V/V_c$ ، و  $\theta = T/T_c$  بیان شوند، رفتار تمامی مواد یکسان است. در اینجا  $p_c$ ،  $V_c$  و  $T_c$  ثابتهای بحرانی‌اند. حال نشان دهید که اشکال کاهیده معادلات دیتریچی و وان دروالس عبارت‌اند

از

دیتریچی:

$$\pi(2\phi - 1) = \theta \exp(2 - 2/\theta\phi)$$

وان دروالس:

$$(\pi + 3/\phi^2)(3\phi - 1) = 8\theta$$

۱۴-۸ ظرفیت گرمایی هیدروژن در حجم ثابت بین دماهای  $100^\circ\text{K}$  و  $150^\circ\text{K}$  تا حد خوبی با رابطهٔ زیر بیان می‌شود

$$C_{mV}/R = 1 + 7 \times 10^{-2}(T/\text{K})$$

که در آن  $R$  ثابت مولی گاز و  $T$  دماست. اگر بخواهیم دمای مقداری هیدروژن را از طریق انبساط بی‌دررو برگشت‌پذیر از  $150^\circ\text{K}$  به  $100^\circ\text{K}$  کاهش دهیم حجم آن را باید چند مرتبه افزایش دهیم؟  $15\text{-}8$  سیمی فلزی با سطح مقطع  $85\text{mm}^2$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  و تحت کشش  $20\text{ N}$  بین دو تکیه‌گاه به فاصلهٔ  $1.2\text{m}$  متصل شده است. اگر  $8\text{ K}$  از دمای سیم کاسته شود. کشش نهایی سیم

چقدر خواهد بود؟ فرض کنید ضریب انبساط طولی و مدول یانگ سیم به ترتیب  $1.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  و  $1.1 \times 10^{11} \text{Pa}$  باشند.

۸-۱۶ افزایش طول یک رشته سیم کشسان وقتی در دمای  $T$  تحت اثر نیروی کشش  $f$  قرار می‌گیرد از رابطه

$$\mu x = \alpha t + f$$

به دست می‌آید که در آن  $\mu = \mu_0 (1 + \beta t)$  و  $t = T - T_0$ ،  $\alpha$ ،  $\beta$ ، و  $\mu_0$  ثابتهای مثبتی هستند. وقتی طول رشته ثابت است و آن را گرم می‌کنیم ظرفیت گرمایی اش به صورت  $C_x = AT$  با دما متناسب است. نشان دهید: (الف)  $A$  مستقل از  $x$  است. (ب) اگر آنتروپی در  $t = 0$  و  $x = 0$  برابر  $S_0$  باشد، آنگاه

$$S = S_0 + \alpha x - \frac{1}{T} \mu_0 \beta x^2 + At$$

(ج) هرگاه رشته بدون هیچ کششی گرم شود ظرفیت گرمایی آن برابر است با

$$C_{f=0} = \left( A + \frac{\mu_0^2 \alpha^2}{\mu^2} \right) T$$

(د) برای انبساطهای کوچک تحت شرایط بی‌دررو، رشته سرد می‌شود و ثابت فنر برابر است با

$$\mu + \frac{\mu_0^2 \alpha^2}{\mu^2 A}$$

(ه) وقتی انبساط بی‌دررو افزایش یابد، به طوری که  $x > \alpha / (\beta \alpha_0)$  باشد، رشته شروع به گرمتر شدن می‌کند.

۸-۱۷ سیمی تحت کشش قرار دارد. نشان دهید اگر سیم به طور بی‌دررو به میزان  $\Delta x$  افزایش طول بیابد، افزایش دمای آن تا مرتبه اول عبارت خواهد بود از

$$\Delta T = -\frac{T}{C_L} \left\{ \alpha_0 E - \sigma \frac{d(\ln E)}{dT} \right\} \Delta x$$

که در آن  $C_L$  ظرفیت گرمایی واحد حجم سیم در طول ثابت،  $\sigma$  تنش (نیروی کشش بر واحد سطح مقطع)،  $E$  مدول یانگ (که مستقل از  $\sigma$  فرض می‌شود) و  $\alpha_0$  ضریب انبساط طولی در کشش صفر است.

۱۸-۸ یک ذره پاش قطرات آب بسیار ریزی به قطر  $10^{-8}$  nm تولید می‌کند. مجموعه‌ای از این قطرات ریز در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  به هم می‌پیوندند و قطره‌ای به جرم  $1\text{ g}$  تشکیل می‌دهد. اگر در طی فرایند هیچ گرمایی تلف نشود دمای قطره به تخمین چقدر خواهد بود. فرض کنید کشش سطحی آب تقریباً به طور خطی با دما کاهش می‌یابد و در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  برابر  $75\text{ mNm}^{-1}$  و در  $35^{\circ}\text{C}$  برابر  $70\text{ mNm}^{-1}$  است.

۱۹-۸ دمای نمونه‌ای از زاج آهن آمونیم را که یک نمک پارامغناطیس است، از طریق وامغناطش بی‌دررو از  $4\text{ K}$  به  $5\text{ K}$  کاهش می‌دهیم. شدت میدان مغناطیسی لازم چقدر است؟ فرض کنید در این محدوده دما:

$$C_m/R = 1.4 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 - 7.0 \times 10^{-2} (T/\text{K})^{-2}$$

و

$$\chi = 0.19 / (T/\text{K})?$$

[حجم مولی زاج آهن آمونیم برابر است با  $2.82 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ .]  
۲۰-۸ در یک سری آزمایش به عمل آمده روی زاج پتاسیم کروم داده‌های زیر حاصل شده‌اند

$T^*$	$C_B^*/R$	$\left[ \frac{\partial(S/R)}{\partial T^*} \right]_B$
$0.064$	$0.38$	$12.0$
$0.054$	$0.159$	$7.3$
$0.044$	$0.023$	$2.7$
$0.034$	$0.024$	$6.1$

که در آن  $T^*$  دمای مغناطیسی،  $C_B^* = dQ_B/dT^*$  ظرفیت گرمایی در مقیاس دمای مغناطیسی است که با افزودن مقادیر معلوم گرما به نمک اندازه‌گیری می‌شود، و  $\partial(S/R)/\partial T^*$  از اندازه‌گیریهایی انجام شده در دماهای معلوم در محدوده هلیوم به دست می‌آید. دماهای ترمودینامیکی متناظر را حساب کنید.

۲۱-۸ یک شهابسنگ کروی بسیار کوچک در فاصله‌ای از خورشید که  $50$  برابر قطر خورشید است قرار دارد. اگر دمای سطح خورشید  $6000\text{ K}$  باشد دمای شهابسنگ را برآورد کنید؟  
۲۲-۸ در یک کوره خورشیدی از یک آینه مقعر بازتابنده کامل با قطر دهانه  $2\text{ m}$  و فاصله کانونی  $2\text{ m}$  استفاده شده است. در محل تصویر خورشید کره‌ای فلزی و کاملاً جذب‌کننده به قطر  $2\text{ mm}$ ، ظرفیت گرمایی ویژه  $400\text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$  و چگالی  $8\text{ mg/mm}^3$  نصب شده است. (الف) آهنگ اولیه افزایش دمای کره، و (ب) دمای نهایی کره را به دست آورید.

[زاویه‌ای که خورشید تحت آن از زمین دیده می‌شود برابر  $rad \times 10^{-2} \times 9$  و دمای سطح خورشید  $6000^\circ K$  است.]

۲۳-۸ دمای یک میله فلزی بلند و به قطر  $2\text{ mm}$  را در  $1000^\circ C$  ثابت نگه می‌داریم. این میله با دو حفاظ تابشی استوانه‌ای شکل هم محور به قطر  $4\text{ mm}$  و  $6\text{ mm}$  و با ضخامت ناچیز محصور شده است. اگر تمامی فضای اطراف از هوا تخلیه بشود و تمامی سطوح تابشی سیاه باشند، دمای حفاظ بیرونی را وقتی تعادل برقرار شد حساب کنید. فرض کنید که انرژی تابشی فرودی از اطراف ناچیز است.

۲۴-۸ به‌روش الکتریکی در یک سیم طویل با آهنگ  $10\text{ W m}^{-1}$  گرما تولید می‌کنیم. سیم که دارای قطر  $2\text{ mm}$  است تنها می‌تواند از طریق تابش به یک لوله نازک هم محور به قطر  $30\text{ mm}$  گرما از دست بدهد. لوله اخیر با لایه‌ای به ضخامت  $70\text{ mm}$  از یک رسانای بد پوشیده شده است به‌طوری که سطح بیرونی این لایه به‌کمک آب سرد در دمای  $20^\circ C$  نگه‌داشته می‌شود. اگر رسانایی گرمایی رسانای بد  $10^{-2}\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1} \times 5$  باشد، دمای سیم وقتی شرایط پایا باشد چقدر است؟ [سطوح سیم و لوله را می‌توان سیاه فرض کرد.]

۲۵-۸ یک ظرف بزرگ ذخیره‌سازی اکسیژن مایع را می‌توان یک ظرف دیوتر کروی با شعاع داخلی  $1\text{ m}$  و خارجی  $1.2\text{ m}$  دانست که کاملاً (از هوا) تخلیه شده است. با فرض اینکه دیواره‌های ظرف کاملاً سیاه باشند، آهنگ کاهش اکسیژن ناشی از تابش را حساب کنید.

• چنانچه یک لایه کروی مسی برای حفاظ تابشی در وسط فاصله بین جدار داخلی و خارجی کره اولی تعبیه بشود آهنگ کاهش اکسیژن چه تغییری خواهد کرد؟ [ضریب بازتابندگی مس  $98\%$  است و می‌توان آن را مستقل از طول موج و دما انگاشت. دمای محیط  $300^\circ K$  و دمای نقطه جوش اکسیژن  $90^\circ K$  است. گرمای نهان اکسیژن  $10^5\text{ J kg}^{-1} \times 2.4$  است.]

۲۶-۸ دو صفحه دایره شکل با شعاع یکسان به‌طور موازی و نزدیک به هم قرار گرفته‌اند. این دو صفحه دمای ثابت  $T_1$  و  $T_2$  دارند و سطوح آنها دارای گسیلمندی  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  است. نشان دهید که جریان خالص انرژی بین این دو صفحه از طریق تابش معادل است با وجود سطوح سیاهی که دارای ثابت تابش مؤثر زیر است

$$\sigma_{\text{eff}}/\sigma = \alpha_1\alpha_2/(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1\alpha_2)$$

که در آن  $\sigma$  ثابت استفان-بولتزمن است.

۲۷-۸ یک گاز کامل پارامغناطیس از قانون کوری یعنی  $\chi_m = a/T$  تبعیت می‌کند که در آن  $\chi_m$  پذیرفتاری مغناطیسی و  $a$  یک ثابت است. حجم  $V$  از این گاز را در یک میدان مغناطیسی با چگالی شار  $B$  قرار می‌دهیم و سپس  $B$  را به‌طور بی‌دررو به‌صفر می‌رسانیم. اگر بخواهیم دمای گاز ثابت بماند، حجم گاز باید چگونه به‌عنوان تابعی از میدان تغییر کند؟

۲۸-۸ نشان دهید که چگالی آنتروپی تابش تعادلی برابر  $4/3 AT^3$  است که در آن  $A$  ثابتی است که در رابطه ۸-۶۱ ظاهر می‌شود.  $n$  ظرف مساوی با حجم  $V$  و ظرفیتهای گرمایی ناچیز ابتدا از تابشهایی که به ترتیب متناظر با دماهایی  $T_1, T_2, \dots, T_n$  هستند، پر شده‌اند. نشان دهید که هرگاه هیچ‌کار یا گرمایی از منابع دیگر دریافت نشود، با به‌کار انداختن موتورهای گرمایی برگشت‌پذیر بین ظروف فوق: (الف) مقدار کار بیشینه‌ای که می‌توان استخراج کرد برابر است با

$$W = AV \left\{ \sum_{i=1}^n T_i^{\frac{4}{3}} - n^{-1/3} \left( \sum_{i=1}^n T_i^{\frac{4}{3}} \right)^{3/2} \right\}$$

(ب) بالاترین دمای  $T$  که تابش موجود در هر یک از ظروف می‌تواند به آن برسد از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\left[ \sum_{i=1}^n T_i^{\frac{4}{3}} - T^{\frac{4}{3}} \right]^3 = (n-1) \left[ \sum_{i=1}^n T_i^{\frac{4}{3}} - T^{\frac{4}{3}} \right]^3$$

۲۹-۸ اندازه‌گیری تابش که از فضای میان ستاره‌ای به ما می‌رسد اشاره بر این دارد که جهان از تابشی پر است که شبیه جسم سیاه با دمای  $2.9 K$  است. اعتقاد بر این است که این زمینه جسم سیاه کیهانی بازمانده یکی از مراحل اولیه تکامل جهان است. زمانی که جهان اولیه کوچک و داغ بود ماده و تابش با دمای مشترکی ظاهر شدند. این وضعیت ضمن انبساط جهان ادامه یافت تا جهان سرد شد و دمای آن به  $3000 K$  رسید. در این دما ماده و تابش اساساً از یکدیگر جدا شدند و از این پس نظر این است که تابش یک انبساط بی‌دررو برگشت‌پذیر داشته است. آیا از زمان جدا شدن تابش و ماده حجم جهان چند مرتبه افزایش یافته است؟ و تابش، ضمن انبساط چگونه کار انجام داده است؟

۹-۱ یک گاز کامل ظرفیتهای گرمایی اصلی ثابتی دارد و در آغاز دارای فشار  $p_1$  و دمای  $T_1$  است. دمای پایانی آن را وقتی تا فشار  $p_2$  منبسط می‌شود پیدا کنید درحالی‌که: (الف) آنتروپی تغییر نمی‌کند، (ب) انرژی داخلی ثابت می‌ماند و (ج) آنتالپی ثابت است. چگونه به چنین انبساطهایی می‌توان دست یافت؟

۹-۲ یک مول از گازی به معادله حالت  $p(V_m - b) = RT$  از حجم  $2b$  تا حجم  $4b$  انبساط آزاد می‌یابد. تغییر آنتروپی و تغییر دمای گاز را حساب کنید.

۹-۳ یک مول از گاز هیدروژن دارای  $1 m^3$  و  $300 K$  دماست. یک مول از گاز آرگون نیز دارای حجم  $1 m^3$  ولی دمای  $400 K$  است. این دو گاز درحالی‌که از محیط خود منزوی‌اند انبساط آزاد می‌یابند و حجم هیدروژن به پنج و حجم آرگون به هشت برابر حجم اولیه



افزایش می‌یابد. سپس دو گاز را در تماس گرمایی با هم قرار می‌دهند که در نتیجه به تعادل گرمایی می‌رسند. تغییر آنتروپی کل چقدر است؟  
[برای هیدروژن  $c_V = 10 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . آرگون دارای جرم اتمی نسبی ۴۰ و

$$c_V = 0.38 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

است.]

۴-۹ دو ظرف A و B دارای حجمهای یکسان و ظرفیت گرمایی ناچیزند. A و B از لحاظ گرمایی از یکدیگر و از محیط منزوی‌اند، ولی از طریق یک لولهٔ موئین به‌شیری متصل شده‌اند. در آغاز A حاوی گاز کاملی با فشار  $p_0$  و دمای  $T_0$  و B خالی است. شیر را باز می‌کنیم و گاز از A به B جاری می‌شود تا وقتی که فشار در هر دو برابر شود. فشار نهایی A و B و دماهای نهایی آنها چقدر است؟

۵-۹ معادلهٔ حرکت گاز هلیم را می‌توان به‌صورت  $pV_m = RT(1 + B/V_m)$  نوشت که در آن B فقط تابع دماست و دارای مقادیر زیر است

$T/K$	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
$B/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	-۲۳٫۳	-۴٫۰	+۲٫۴	+۵٫۶	+۷٫۶	+۸٫۹	+۹٫۸

تعیین کنید: (الف) دمای بویل، (ب) دمای وارونی، (ج) کاهش دما، وقتی هلیم با دمای اولیهٔ  $20^\circ \text{ K}$  و فشار  $10 \text{ atm}$  تحت شرایط انزوای گرمایی در یک ظرف بسیار بزرگ خالی انبساط می‌یابد. [برای هلیم  $C_{mv} = 3/2R$ .]

۶-۹ دمای وارونی بیشینهٔ گازی با معادلهٔ حالت زیر را پیدا کنید

$$\left(p + \frac{x}{TV_m^2}\right)(V_m - y) = RT$$

که در اینجا  $x$  و  $y$  مقادیر ثابت‌اند.

۷-۹ نسبت دمای وارونی بیشینه به دمای بحرانی را برای هر (الف) گاز دیتریچی، و (ب) گاز وان‌دروالس حساب کنید.  
[بخش ۳-۸ و مسئلهٔ ۱۲-۸]

۸-۹ برای گازی  $C_{mp} = 5/2R$  و معادلهٔ حالت به‌صورت زیر است

$$p(V_m - b) = RT$$

که در آن  $b$  ثابتی است برابر با  $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . ضمن انبساط ژول-کلوینی گاز از فشار  $100 \text{ atm}$  به  $1 \text{ atm}$  تغییر دمای گاز چقدر خواهد بود؟

۹-۹ نشان دهید وقتی یک گاز دیتریجی (بخش ۸-۳) دستخوش یک انبساط ژول-کلوین می‌شود که در آن افت فشار کوچک است، در صورتی دما تغییر نخواهد کرد که داشته باشیم

$$\frac{b}{V_m} = 1 - \frac{RTb}{2a}$$

۱۰-۹ گاز هلیوم متراکم در دمای ۱۴ K وارد آخرین مرحله سیستم مایع‌ساز هلیوم می‌شود. کسری برابر  $\alpha$  از گاز مایع می‌شود و بقیه گاز در دمای ۱۴ K و در فشار جو رد می‌شود. با استفاده از داده‌های زیر فشار ورودی را که به‌ازای آن  $\alpha$  بیشینه مقدار را خواهد داشت حساب کنید و مقدار بیشینه  $\alpha$  را تعیین کنید.

۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	۰	فشار/atm
۷۲٫۳	۷۱٫۶	۷۲٫۸	۷۸٫۲	۸۷٫۰	آنتالپی گاز در $14 \text{ K/kJ kg}^{-1}$

آنتالپی هلیوم مایع در فشار جو برابر است با  $1 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

۱۱-۹ در روش انبساط سایمون برای مایع کردن هلیوم، ظرفی با عایق گرمایی را در دمای ۱۰ K با گاز تحت فشار پر می‌کنند و سپس می‌گذارند گاز به آرامی به بیرون نشت کند. به علت چگالی پایین هلیوم مایع، می‌توان شرایط اولیه را به گونه‌ای اختیار کرد که در پایان پر از مایع جوشان در دمای ۴٫۲ K و فشار ۱ atm باشد. با فرض اینکه هلیوم تا قبل از مایع شدن رفتار گاز کامل را دارد و برای آن  $C_{mp} = 5/2R$  است و گرمای نهان آن  $84 \text{ J mol}^{-1}$  است، فشار اولیه لازم را پیدا کنید. [راهنمایی: فقط کسری از هلیوم را که در پایان باقی می‌ماند در نظر بگیرید و نشان دهید که آنتروپی آن در حالت‌های اولیه و نهایی باید برابر باشد].

۱۲-۹ در یک مایع‌کننده هلیوم درست قبل از درجه انبساط نهایی، فشار و دمای گاز به ترتیب ۲۵ atm و ۶٫۵ K است. بعد از انبساط فشار ۱ atm و دما ۴٫۲ K است. با کسب اطلاع مناسب از داده‌های زیر کسر مایع شده گاز را به دست آورید.

$$\begin{aligned} s_{\text{گاز}}(25 \text{ atm}, 6.5 \text{ K}) - s_{\text{مایع}}(1 \text{ atm}, 4.2 \text{ K}) &= 2.9 \text{ kJ kg}^{-1} \\ u_{\text{گاز}}(25 \text{ atm}, 6.5 \text{ K}) - u_{\text{مایع}}(1 \text{ atm}, 4.2 \text{ K}) &= 18 \text{ kJ kg}^{-1} \\ h_{\text{گاز}}(25 \text{ atm}, 6.5 \text{ K}) - h_{\text{مایع}}(1 \text{ atm}, 4.2 \text{ K}) &= 19 \text{ kJ kg}^{-1} \end{aligned}$$

در فشار ۱ atm، گرمای نهان  $21 \text{ kJ kg}^{-1}$  و ظرفیت گرمایی ویژه گاز در فشار ثابت در سراسر محدوده دمایی مربوط برابر  $6.7 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  است.

۱۳-۹ با اعمال قانون اول به پدیده‌های گرمابرقی معادله ۹-۲۷ را به دست آورید. در اینجا جملات گرمای "برگشت پذیر" را به حساب آورید.

۱۴-۹ ترموکوپل از دو فلز تشکیل می‌شود به طوری که ضریب تامسون هر دو فلز با دمای ترمودینامیکی متناسب است. نشان دهید هرگاه یک اتصال در دمای  $^{\circ}\text{C}$  و دیگری در  $t^{\circ}\text{C}$  باشد، ولتاژ گرمابرقی با رابطه  $\mathcal{E} = at + bt^2$  داده می‌شود که در آن  $a$  و  $b$  دو ثابت‌اند. مقادیر ثابتهای دو ترموکوپل به شرح زیرند

جنس جفت	$a/\mu\text{VK}^{-1}$	$b/\mu\text{VK}^{-2}$
مس-سرب	۲٫۸	۰٫۰۰۶
کنستانتان (مس-نیکل)-سرب	-۳۸٫۱	۰٫۰۴۵

ضریب پلتیه را برای اتصال مس-کنستانتان و نیز اختلاف بین ضرایب تامسون مس و کنستانتان در  $100^{\circ}\text{C}$  را حساب کنید. در چه دمایی مقدار  $\mathcal{E}$  برای زوجی از مس-کنستانتان بیشینه است؟  
 ۱-۱۰ وقتی سرب در فشار جو ذوب می‌شود، نقطه ذوب  $327^{\circ}\text{C}$  است، چگالی سرب از  $1011$  به  $10^4 \text{ kg m}^{-3} \times 0.65$  کاهش می‌یابد و گرمای نهان  $245 \text{ kJ kg}^{-1}$  است. نقطه ذوب سرب در فشار  $100 \text{ atm}$  چقدر است؟  
 ۱-۲ بین دماهای  $700 \text{ K}$  و  $739 \text{ K}$ ، فشار بخار منیزیم (جامد) در دمای  $T$  با رابطه تقریبی زیر داده شده است

$$\ln(p/\text{mmHg}) = -\frac{17 \times 10^4}{(T/\text{K})} + 19.6$$

گرمای تصعید متوسط منیزیم را برای این محدوده دمایی به دست آورید.  
 ۱-۳ در گذار نیکل از فرومغناطیس به پارامغناطیس در نقطه کوری یعنی  $631 \text{ K}$ ، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به مقدار  $67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  و ضریب انبساط حجمی به میزان  $5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  تغییر می‌کند. حجم مولی نیکل برابر  $10^{-6} \text{ m}^3$  است. با فرض اینکه گذار از مرتبه دوم باشد، اثر فشار را بر نقطه کوری حساب کنید.

۱-۴ داده‌های تجربی زیر را در مورد آب با توجه به روابط  $12-10$  و  $16-10$  بررسی کنید

$^{\circ}\text{C}/\text{دما}$	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۰
فشار بخار / mmHg	۴۵۸۱	۶۵۳۶	۹۱۹۸	۱۲۷۷	۱۷۵۱
$^{\circ}\text{C}/\text{دما}$	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	
فشار بخار / mmHg	۲۳۷۳	۳۱۷۹	۴۲۱۴	۵۵۲۹	

برای بخار آب  $c_p = 1.9 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ .

۱-۵ اگر  $c_1$  و  $c_2$  به ترتیب ظرفیتهای گرمایی ویژه یک مایع و بخار اشباع شده آن باشند و  $l$  گرمای نهان ویژه تبخیر باشد، نشان دهید که

$$c_2 - c_1 = \frac{dl}{dT} - \frac{l}{T}$$

واقعیت منفی بودن  $C_p$  برای بخار اشباع شده چه اهمیت فیزیکی دارد؟  
 ۱۰-۶ نشان دهید که وقتی بخار اشباع شده یک مایع تراکم ناپذیر به طور بی دررو انبساط یابد، مقداری مایع تشکیل می شود، اگر

$$C_p + T \frac{d}{dT} \left( \frac{L}{T} \right) < 0.$$

باشد. که در اینجا  $C_p$  ظرفیت گرمایی مایع است (که ثابت فرض می شود) و  $L$  گرمای نهان تبخیر است.

۱۰-۷ نشان دهید که برای سیستمی که شامل دو فاز در حال تعادل است، داریم

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{C_V} \left( \frac{dp}{dT} \right)^2$$

که در اینجا  $dp/dT$  شیب منحنی تعادل فازی است.

۱۰-۸ می دانیم که هر مادهء معین در زیر منحنی نمودار  $p - V$  شامل مخلوطی از مایع و بخار است و در جاهای دیگر فقط دارای یک فاز است. در نزدیکی نقطهء بحرانی  $(p_c, V_c, T_c)$ ، منحنی با تقریب خوبی توسط رابطهء زیر توصیف می شود

$$p_c - p = a(V_c - V)^2$$

نظریه ای دربارهء ماده پیش بینی می کند که فشار بخار مایع در نزدیکی نقطهء بحرانی با رابطهء زیر داده می شود

$$p = A \exp[-\beta(T_c - T)^{2/3}]$$

گرمای نهان نزدیک نقطهء بحرانی را مطابق نظریهء فوق حساب کنید. آیا نتیجهء حاصل منطقی است؟  
 ۱۰-۹ منحنی گذار بین حالت عادی و ابررسانایی قلع با رابطهء تقریبی زیر داده می شود

$$B_c/mT = 3.4 \times 10^{-4} \left[ 1 - \left( \frac{T}{3.73 \text{ K}} \right)^2 \right]$$

چگالی قلع برابر  $10^3 \text{ kg m}^{-3}$  و  $7.29 \times 10^3$  است. تفاوت بین ظرفیتهای گرمایی ویژه قلع عادی و قلع ابررسانا در دمای  $2 \text{ K}$  چقدر است؟

۱۰-۱۰ رفتار آهن در دمای بالا را می‌توان به شرح زیر ایده‌آل‌سازی کرد

در زیر  $900^{\circ}\text{C}$  و بالای  $1400^{\circ}\text{C}$ ، آهن  $\alpha$  تغییر شکل پایدار است و بین این دو دما آهن  $\gamma$  پایدار است. ظرفیتهای گرمایی ویژه فازها را می‌توان ثابت فرض کرد: برای آهن  $\alpha$ ،  $775\text{ kJ K}^{-1}\text{kg}^{-1}$  و برای آهن  $\gamma$ ،  $690\text{ kJ K}^{-1}\text{kg}^{-1}$ . مقدار گرمای نهان در هر گذار چقدر است؟

۱۰-۱۱ لوله‌ای بلند از یک سر بسته و از سر دیگر به مخزن اکسیژنی در فشار  $100\text{ atm}$  متصل است. قسمت کوتاهی از لوله در معرض میدان مغناطیسی با شدت  $1\text{ T}$  قرار می‌گیرد. فشار گاز در مرکز این قسمت لوله چقدر است؟

[اکسیژن گازی پارامغناطیس است و برای آن در شرایط متعارفی  $\chi_m = 2 \times 10^{-6}$ ]

۱۰-۱۱ دو گاز غیرکامل را می‌توان با غشاهای نیمه‌تراوا به‌طور برگشت‌پذیر مخلوط کرد (شکل ۱۰-۱۱). وقتی غشاهای جفت‌شده را به آرامی به فاصله کوتاه  $\delta x$  حرکت دهیم، با ثابت نگه داشتن دمای کل سیستم، مقدار گرمای  $\delta Q$  از سیستم به محیط پس داده می‌شود. نشان دهید که عموماً نیروی خالصی بر غشاهای جفت شده وارد می‌آید و حساب کنید که چگونه این نیرو با دما تغییر می‌کند.

۱۰-۱۲ مخلوط دو گاز ایده‌آل را به‌طور بی‌دررو و به آرامی متراکم می‌کنیم. توضیح دهید که آیا می‌توان تغییرات فشار و دما را توسط مقدار مؤثر مناسبی از  $\gamma$  به‌نحو رضایت‌بخشی توصیف کرد؟ مخلوطی از  $1\text{ mol}$  هلیوم ( $\gamma = 5/3$ ) و  $2\text{ mol}$  نیتروژن ( $\gamma = 7/5$ ) در دمای اولیه  $300\text{ K}$  حجمی برابر  $4 \times 10^{-2}\text{ m}^3$  دارد. هرگاه مخلوط به‌طور بی‌دررو و به آرامی به میزان ۱ درصد متراکم شود، فشار و دمای نهایی آنها را حساب کنید.

۱۰-۱۳ مایعی با یک فاز گازی شامل مخلوطی از بخار مایع و یک گاز نامحلول با فشار جزئی  $p'$ ، در حال تعادل است. فرض کنید که اجزای فاز گازی رفتار گاز ایده‌آل را دارند. با این فرض نشان دهید که فشار بخار مایع،  $p$ ، در حضور گاز نامحلول تغییر می‌کند و این تغییر چنانچه زیاد نباشد از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{V_{mL}}{RT} p'$$

که در آن  $p_0$  فشار بخار در غیاب گاز نامحلول، و  $V_{mL}$  حجم مولی مایع است.

۱۰-۱۴ یک لوله U شکل با سطح مقطع  $100\text{ mm}^2$  به‌طور وارونه قرار دارد. در ته یک شاخه  $100\text{ mg}$  نمک طعام (سدیم کلرید) و  $5 \times 10^{-6}\text{ m}^3$  آب در شاخه دیگر قرار دارد و بقیه فضای لوله با بخار آب پر شده است. لوله در دمای ثابت  $20^{\circ}\text{C}$  نگه‌داشته شده است و بخار آب در شاخه حاوی نمک مایع شده محلولی از نمک را تشکیل می‌دهد. هنگامی که سیستم به تعادل می‌رسد اختلاف سطح مایعات در دو بازو (شاخه) چقدر است؟

[جرم مولکولی نسبی سدیم کلرید  $58.4$  است و فشار بخار آب در  $20^{\circ}\text{C}$  برابر  $17.5\text{ mmHg}$  است.]

۵-۱۱ آب دریا حاوی حدود  $30\text{ kg m}^{-3}$  نمک طعام است. حداقل کار لازم برای تهیه  $1\text{ m}^3$  آب خالص از دریا را تخمین بزنید.

[جرم مولکولی نسبی نمک طعام  $58.4$  است.]

۶-۱۱ نشان دهید برای آنکه واکنش گاز کامل در حجم و دمای ثابت رخ دهد، تعداد مولهای اجزا که در تعادل وجود دارند با رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند

$$n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \dots n_c^{\nu_c} = K_n(T, V)$$

که در آن  $K_n(T, V)$  فقط تابعی از دما و حجم است و از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\ln K_n(T, V) = -\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_{oi}$$

در اینجا  $\mu_{oi}$  پتانسیل‌های گیس برای یک مول از اجزای گاز در هر حجم  $V$  و دمای  $T$  است. همچنین نشان دهید که

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_n)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

که در آن  $\Delta U$  گرمای واکنش در حجم ثابت است، و نیز نشان دهید

$$\frac{\partial}{\partial V} (\ln K_n)_T = \frac{\Delta p}{RT}$$

که در آن  $\Delta p$  تغییر در فشار است هنگامی که  $\nu_i$  مول در حجم ثابت واکنش دارند.

۱۲-۱ نشان دهید که نیروی محرکه الکتریکی یک باتری الکتریکی برگشت‌پذیر وقتی  $T \rightarrow 0$  مقدار ثابتی پیدا می‌کند.

۲-۱۲ براساس معلومات زیر که بخشی مبتنی بر فرضیه و بخشی دیگر تا حدودی داده‌های

تجربی ساده شده است، فشار نقطه ذوب  $^3\text{He}$  در  $0^{\circ}\text{K}$  را حساب کنید. (الف) بین  $0^{\circ}$  و  $10\mu\text{K}$  ظرفیت گرمایی جامد بسیار زیاد است، اما بین  $10\mu\text{K}$  و  $1\text{ K}$  خیلی کمتر از مورد مایع است.

(ب) در پایینتر از  $1\text{ K}$  ظرفیت گرمایی مایع با  $T$  متناسب است. (ج) ضریب انبساط حجمی هر دو

فاز را می‌توان صفر فرض کرد. (د) در  $4^{\circ}\text{K}$ ، فشار ذوب  $p_m$  برابر  $30\text{ atm}$  و  $dp_m/dT = 0$  و در  $7^{\circ}\text{K}$ ،  $p_m$  برابر  $33\text{ atm}$  است.

۳-۱۲ برای یک ابررسانا، ظرفیت گرمایی ویژه را در حالت‌های ابررسانایی و عادی می‌توان به ترتیب چنین نوشت

$$c_s = c_{el} + aT^3$$

و

$$c_n = \gamma T + aT^3$$

که در اینجا  $a$  و  $\gamma$  مقادیر ثابت‌اند. نشان دهید که

$$\int_0^1 \frac{c_{el}}{\gamma T} dt = 1$$

که در آن  $t = T/T_c$  دمای کاهیده است.

۴-۱۲ مطابق نظریهٔ دی، ظرفیت گرمایی یک جامد بلورین را می‌توان به شکل زیر بیان کرد

$$C_V = f(T/\Theta)$$

که در اینجا  $\Theta$  مستقل از دماست ولی مطابق قانون  $\Theta \propto V^{-\gamma}$  که در آن  $\gamma$  یک ثابت است، به حجم  $V$  بستگی دارد. حال نشان دهید که ضریب انبساط حجمی  $\beta$  و ضریب تراکم‌پذیری تک‌دما  $\kappa$  در رابطهٔ زیر صدق می‌کنند

$$\beta = \gamma C_V \kappa / V$$

## اطلاعات مفید

### ثابت‌های بنیادی

$c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	سرعت نور
$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$	بار بنیادی
$G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}^{-2}$	ثابت گرانش
$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$	ثابت پلانک
$h/2\pi = \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$	
$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	ثابت بولتزمن
$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$	جرم الکترون
$m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$	جرم پروتون
$m_u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$	یکای ثابت جرم اتمی
$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	ثابت آووگادرو
$R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ثابت مولی گاز
$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$	تراوایی خلأ
$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$	گذردهی خلأ
$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$	ثابت استفان-بولتزمن

### داده‌های دیگر

$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$	الکترون‌ولت
$g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$	شتاب سقوط آزاد
$= 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^2$	حجم مولی گاز کامل در شرایط متعارفی
$= 13.7 \times 10^2 \text{ kgm}^{-2}$	چگالی جیوه در $15^\circ \text{C}$
$1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$	جو استاندارد
$1 \text{ mmHg} = 133 \text{ Pa}$	میلی متر جیوه
$= 4.19 \times 10^2 \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	ظرفیت گرمایی ویژه آب در $15^\circ \text{C}$
$= 1.29 \text{ kgm}^{-3}$	چگالی هوا در شرایط متعارفی



1. Adkins C J 1976 *Thermal physics* (London: Hodder and Stoughton)
2. Austin J B 1932 *Indust. Eng. Chem.* **24** 1225
3. Baum J L, Brewer D F, Daunt J G and Edwards D O 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 127
4. Berry R S, Rice S A and Ross J 1980 *Physical chemistry* (New York: Wiley)
5. Billing B F and Quinn T J (eds) 1975 *Temperature measurement 1975*. Conference series No. 26 (London: Institute of Physics)
6. Bleaney B 1950 *Proc. Roy. Soc. A* **204** 216
7. Bleaney B I and Bleaney B 1976 *Electricity and magnetism*, rev. edn (Oxford University Press)
8. Buchdahl H A 1949 *Amer. J. Phys.* **17** 41 44 212
9. – 1958 (in English) *Z. Phys.* **152** 425
10. – 1966 *The concepts of classical thermodynamics* (Cambridge University Press)
11. Cady W G 1946 *Piezoelectricity* (London: McGraw-Hill)
12. Carathéodory C 1909 *Math. Ann.* **67** 355
13. – 1925 *Sitz. Preu. Akad. Wiss.* p. 39
14. Corak W S and Satterthwaite C B 1956 *Phys. Rev.* **102** 662
15. Cottrell A 1975 *An introduction to metallurgy* (London: Edward Arnold)
16. Crawford F H 1963 *Heat, thermodynamics and statistical physics* pp 370–2 (New York: Harcourt, Brace and World)
17. de Klerk D 1956 Adiabatic demagnetisation. In *Encyclopaedia of physics* vol 15 (Berlin: Springer-Verlag)
18. – Steenland M J and Gorter C J 1949 *Physica* **15** 649
19. Dugdale J S and Simon F E 1953 *Proc. Roy. Soc. A* **218** 291
20. Durieux M and Rusby R L 1983 *Metrologia* **19** No 2
21. Eastman E D and McGavock W C 1937 *J. Amer. Chem. Soc.* **59** 145
22. Flügge S (ed) 1963 *Handbuch der Experimentalphysik* vol 8 pt 2 (Berlin: Springer-Verlag)
23. French A P 1968 *Special relativity* (London: Nelson)
24. Frenkel J 1946 *Kinetic theory of liquids* p 397 (Oxford University Press)
25. Friedberg S A 1955 Semiconductors as thermometers. In *Temperature, its measurement and control in science and industry* vol 2 (New York: Reinhold)
26. Gibson G E and Giauque W F 1923 *J. Amer. Chem. Soc.* **45** 93
27. Goldsmid H J 1960 *Brit. J. Appl. Phys.* **11** 209–17
28. – Sheard A R and Wright D A 1958 *Brit. J. Appl. Phys.* **9** 365
29. *Handbook of physics and chemistry* 1956 38th edn p 2409 (Chemical Rubber Publishing Company)

30. Hill R W and Lounasmaa O V 1957 *Phil. Mag.* **2** 143
31. Holland F A, Huggill J A W and Jones G O 1951 *Proc. Roy. Soc. A* **207** 268
32. Jeans J 1940 *An introduction to the kinetic theory of gases* chapter 3 (Cambridge University Press)
33. Kelley K K 1929 *J. Amer. Chem. Soc.* **51** 1400
34. Kelvin 1882 *Math. Phys. Papers* **1** 232
35. Kittel C and Kroemer H 1980 *Thermal physics* (San Francisco: W H Freeman)
36. Kramers H C, Wasscher J D and Gorter C J 1952 *Physica* **18** 329
37. Kreuzer H J 1981 *Nonequilibrium thermodynamics and its statistical foundations* (Oxford University Press)
38. Kunzler J E, Geballe T H and Hull G W 1962 Germanium resistance thermometers. In *Temperature, its measurement and control in science and industry* vol 3 pt 1 (New York: Reinhold)
39. Lange F 1924 *Z. Phys. Chem.* **110** 343
40. Lounasmaa O V 1979 *Physics Today* **32** 32
41. Mandl F 1971 *Statistical physics* section 5.6 (New York: Wiley)
42. Mermin N D and Lee D M 1976 *Scientific American* **235** No 6 56
43. Moelwyn-Hughes E A 1961 *Physical chemistry* p 586 (Oxford: Pergamon Press)
44. Moser H 1936 *Phys. Zeit.* **37** 737
45. Oblad A G and Newton R F 1937 *J. Amer. Chem. Soc.* **59** 2495
46. Onnes 1901 *Communs. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden* No. 71
47. Partington J R 1949 *An advanced treatise on physical chemistry* vol 1 section VII C (London: Longman)
48. Pippard A B 1957 *Elements of classical thermodynamics* (Cambridge University Press)
49. - 1962 The dynamics of conduction electrons. In *Low temperature physics* pp 64-6 ed C De Witt, B Dreyfus and P G de Gennes (London: Gordon and Breach)
50. Roebuck J R and Osterberg H 1935 *Phys. Rev.* **48** 450
51. Rose-Innes A C 1973 *Low temperature laboratory techniques* (London: English Universities Press)
52. - and Rhoderick E H 1978 *Introduction to superconductivity* (Oxford: Pergamon Press)
53. Rosenberg H M 1975 *The solid state*, chapter 12 (Oxford University Press)
54. Rosser W G V 1982 *Statistical physics* (Chichester: Ellis Horwood)
55. Rossini F D and Fransden M 1932 *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **9** 733
56. Simon F 1931 *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **203** 219
57. - Lange F 1926 *Zeit für Phys.* **38** 227
58. Sproull R L and Phillips W A 1980 *Modern physics* (New York: Wiley)
59. Stephenson C C and Giaque W F 1937 *J. Chem. Phys.* **5** 149
60. Swenson C A 1960 *Solid State Phys.* **11** 41
61. *The International Practical Temperature Scale of 1968* rev. edn 1975 (London: Her Majesty's Stationery Office)
62. Thomson W 1854 *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **144** 350
63. Tolman R C and Fine P C 1948 *Rev. Mod. Phys.* **20** 51
64. Vilches O E and Wheatley J C 1966 *Rev. Sci. Instrum.* **37** 819
65. Wilks J 1961 *The third law of thermodynamics* (Oxford University Press)
66. - 1967 *The properties of liquid and solid helium* (Oxford University Press)
67. Zemansky M W and Dittman R H 1981 *Heat and thermodynamics* (London: McGraw-Hill)
68. Ziman J M 1960 *Electrons and phonons* (Oxford University Press)

## فهرست راهنما

- |  |  |
|--|--|
| <p>~ یک تابع حالت ۸۲-۸۳، ۱۰۹</p> <p>~ یک سیستم منزوی ۸۵</p> <p style="text-align: right;">آهن ۲۱۹</p> <p style="text-align: right;">ابر</p> <p>~ رسانا ۱۹۷-۲۲۷، ۲۲۹</p> <p>~ سرد ۲۱۱، ۲۲۷، ۲۷۵-۲۸۱</p> <p>~ سیال ۲۲۰-۲۲۱، ۲۲۹، ۲۳۱-۲۳۳</p> <p>~ گرم ۲۱۱، ۲۲۷، ۲۳۶-۲۳۷</p> <p>~ نشست ۲۳۰</p> <p>ابعاد هسته‌ها ۲۳۷</p> <p style="text-align: right;">اتکتیک</p> <p>ترکیب ~ ۲۶۷</p> <p>دمای ~ ۲۶۷</p> <p style="text-align: right;">اثر</p> <p>~ پلتیه ۱۹۷</p> <p>~ پیروالکتریک ۱۵۱-۱۵۲</p> <p>~ پیروالکتریک ۱۵۱-۱۵۳</p> <p>~ ترمودینامیکی ۱۵۱</p> <p>~ زیبک ۱۹۷</p> <p>~ سطحی ۲۳۳-۲۳۷</p> <p>~ فوتتین ۲۲۱، ۲۳۰-۲۳۴</p> <p>~ گرم‌مغناطیسی ۱۵۳-۱۵۵</p> <p>~ مایسنر ۲۲۲</p> <p style="text-align: right;">اجزاء ۶</p> | <p>آذرسنج (های) ۳۱</p> <p>~ اپتیکی ۳۱</p> <p>~ تابش کل ۳۱</p> <p>~ تابشی ۳۱</p> <p>آنتالپی ۵۳، ۵۴-۱۱۴</p> <p>آنتروپی ۵، ۷۸-۸۱</p> <p>احتمال آماری و ~ ۸۹-۹۰</p> <p>افزایش ~ هنگام پخش ۲۴۲</p> <p>بیان قانون اول برحسب ~ ۸۵-۸۷</p> <p>~ تجربی ۱۰۰-۱۰۵</p> <p>~ وگرم ۱۰۵</p> <p>تعریف ~ ۸۱، ۱۰۹</p> <p>~ در تغییرات برگشت‌پذیر ۸۳-۸۵،</p> <p style="text-align: right;">۱۰۹-۱۱۱</p> <p>~ در محلولهای منظم ۲۶۱</p> <p>~ در مخلوط گاز ایده‌آل ۲۴۰-۲۴۱</p> <p>قانون افزایش ~ ۸۵</p> <p>~ گاز ایده‌آل ۱۳۶-۱۳۷</p> <p>~ متغیر افزایشی ۱۰۹</p> <p>~ متغیرناافزایشی ۱۰۹</p> <p>~ مخلوط ۲۵۹</p> <p>~ و پست‌شدن انرژی ۸۷-۸۸</p> <p>~ و ظرفیتهای گرمایی ۹۳-۹۶</p> <p>~ وگرم ۱۰۵</p> <p>~ و نظم ۸۹-۹۳</p> |
|--|--|

- اجزای واکنش شیمیایی ۲۴۸-۲۴۹  
احتمال آماری ۸۹، ۹۰  
~ و آنتروپی ۸۹-۹۰  
اصل  
~ پایداری انرژی ۳۴  
~ کاراتودوری ۱۰۰  
افت و خیزها ۹، ۱۷۹-۱۸۳  
~ و تقسیم مساوی انرژی ۱۸۳  
اقسام متعارف کار ۴۹  
انبساط  
~ آزاد ۱۳۳، ۱۸۴-۱۸۸  
~ حجمی ۴۳، ۱۳۰، ۱۴۹  
~ خطی ۱۴۲  
~ ژول ۱۸۴-۱۸۸  
~ ژول-تامسون ۱۸۸  
~ ژول-کلوین ۱۸۸-۱۹۲  
~ در مایع کردن گازها ۱۹۲-۱۹۵  
انرژی  
~ آزاد ۱۱۵، ۱۱۷  
~ داخلی ۳۶، ۳۷  
~ سطحی ۱۵۰  
~ مخلوط ۲۶۰  
~ مغناطیسی ۲۹۲-۲۹۵  
~ نقطه صفر ۲۲۰  
بازده  
~ تلمبه گرمایی ۷۳  
~ ایده آل ۷۳  
~ گرمایی  
~ در یخچال ۷۲  
~ یک موتور گرمایی ۶۰  
~ یخچال ۷۲  
~ ایده آل ۷۲  
باطلنمای (پارادوکس) گیبس ۲۴۳-۲۴۴  
برگشت پذیر (ی) ۱۱-۱۳
- تغییرات ~ ۸۶  
~ ذاتی ۵۹  
بسط ویرال ۱۳۲  
بی‌هنجاری ظرفیت گرمایی ۹۳-۹۶  
پایداری انرژی ۳۴  
پتانسیل (های)  
~ ترمودینامیکی ۱۱۴-۱۱۵  
~ جزئی ۲۴۴، ۲۴۶  
~ مولی ۲۴۶  
~ شیمیایی ۲۴۴  
~ در مخلوط گاز ایده آل ۲۴۰، ۲۴۴، ۲۴۶  
پخش گاز ایده آل ۲۴۲-۲۴۴  
پذیرفتاری مغناطیسی ۴۷  
پست شدن انرژی ۸۷-۸۸  
پسماند ۱۲-۱۳  
پیکان زمان ۸۵  
پیکربندی فازی ۲۵۹  
پیل (های)  
~ الکتریکی ۱۴۳-۱۴۶  
~ برگشت پذیر ۱۴۳-۱۴۶  
~ برگشت پذیر ۱۴۶  
~ دانیل ۱۴۳  
~ سوختی ۱۴۶  
پیوندگاه ترموکوپل ۲۹  
تابش  
~ تعادلی ۱۶۷-۱۶۸  
~ جسم سیاه ۱۶۸-۱۷۰  
چگالی انرژی طیفی ~ ۱۶۷، ۱۷۸  
فشار ناشی از ~ ۱۶۵  
~ کامل ۱۶۸  
~ گرمایی ۱۶۳-۱۷۸  
~ همسانگرد ۱۶۴

شرایط عمومی برای ~ ۱۲۷-۱۲۲	تابع
۲۴۷-۲۴۶	~ حالت ۹
~ گرمایی ۹	~ کار ۱۱۵
~ ناپایدار ۹	~ گیس ۲۰۵-۲۰۴
تغییرات	~ نزدیک دمای بحرانی ۲۱۶-۲۱۳
~ برگشت پذیر ۸۳-۸۶، ۱۰۹-۱۱۱	~ هلمهولتز ۱۱۵
۲۰۲-۱۸۴	تامسون
~ بی دررو ۷، ۴۲	~ ضریب ۱۹۸
~ برگشت پذیر ۷۰-۷۱، ۸۲-۸۳، ۱۰۴	~ گرمای ۱۹۸
۱۰۵	تبدیلات چندگونی ۲۷۷-۲۷۵
~ بینهایت کوچک برگشت پذیر ۸۱	تراکم پذیری
~ تکدمای گاز کامل ۴۱	~ بی دررو ۴۲-۴۳، ۱۳۱
~ شبه ایستا ۱۱-۱۲	~ گاز ۱۴
~ فاز ۲۰۳-۲۳۸	تراوایی
~ از مرتبه بالاتر ۲۱۶-۲۱۷	~ مغناطیسی ۴۷
۲۲۹-۲۲۷	~ نسی ۴۷
~ در طبقه بندی اهرنفت ۲۱۶	ترکیب سیستمهای چندجزئی ۲۳۸-۲۶۸
~ مرتبه اول ۲۰۷، ۲۱۶	ترموکشسان (ترموالاستیک) ۱۵۱
~ مرتبه اول تابع گیس ۲۰۷، ۲۱۰	ترموکوپلهای دماسنجی ۲۹
~ گرمایی بی دررو ۷	تبادل (ی) ۹-۱۰
تکدما ۲۱	~ اسمزی ۲۵۵
تک فشار وان هوف ۲۵۷	انواع ۹-۱۰
تلف شدن انرژی ۸۷	~ بی تفاوت ۹-۱۰
تلمیه گرمایی ۷۲، ۱۱۱، ۱۱۳	~ پایدار ۹-۱۰
تماس گرمایی ۷	تابش ۱۶۷-۱۶۸
توابع پتانسیل ۱۱۴-۱۱۵	~ ترمودینامیکی ۹-۱۰
توان	~ بین فازها ۲۰۴-۲۰۵
~ گرمایی ۱۹۶	~ در مخلوطهای دوتایی ۲۵۹-۲۶۸
~ جفت ۱۹۷	~ در واکنش گاز ۲۵۶-۲۵۹
~ گسیل طیفی ۱۶۷	شرایط عمومی برای ~ ۱۲۲-۱۲۷
تویی متخلخل ۵۶، ۱۸۸	ثابت ~ ۲۵۶-۲۷۹، ۲۸۰
توربین ۵۷	~ چنگن ۲۵۹
ثابت	~ دریافت و خیزها ۱۷۹-۱۸۳
~ استفان-بولتزمن ۱۷۲	~ در مخلوط ۲۵۹-۲۶۸
	~ شبه پایدار ۹، ۲۱۰، ۲۱۱

حساسیت نهایی دماسنج ۳۰  
حل شده‌ها در محلول گازها ۲۵۴-۲۵۳

خواص  
اصلی تابش گرمایی ۱۶۷-۱۶۳  
گرماسنجی ۲۴

درجه (های)

آزادی ۱۳-۱۵، ۱۱۸، ۲۴۹-۲۵۰  
ناافزایشی ۲۵۰  
دسترس پذیری ۱۲۳  
دست یافتن به سیستم گرمایی منزوی ۱۰۵-۱۰۰  
دما (ی) ۲۱-۲۳  
اسپینی ۱۶۱  
انبساط مایع ۲۸  
اندازه‌گیری ~ کمتر از ۱K ۱۶۱-۱۶۲  
بحرانی ۱۳۹  
ابرسانایی ۲۲۳  
جدول ~ ۱۴۰  
بویل ۱۳۲  
تجربی ۲۱، ۲۳-۲۶  
ترمودینامیکی ۲۵-۲۸، ۶۸-۷۰  
نقطهٔ سه‌گانهٔ آب ۲۶  
سانتیگراد ۲۷  
سلسیوس ۲۶-۳۷  
شبکه‌ای ۱۶۱  
کوری ۱۵۵-۱۶۱  
مطلق ۲۵  
مغناطیسی ۱۶۱  
مقیاس ~ گاز کامل ۲۴-۲۵  
نقطهٔ سه‌گانه ۱۴۰  
دماسنج (ی) ۲۷-۳۲  
آذرسنج ۳۱  
انبساط مایعات ۲۷  
پذیرفتاری ۳۱، ۱۶۱-۱۶۲

~ بحرانی ۱۳۹

جدول ~ ۱۴۰

~ گاز دیتریجی ۲۹۶

~ گاز وان دروالس ۲۹۶

~ گاز ۱۳۴

~ مولی گاز ۱۳۵

جدول

~ ترموکوپل‌های رایج ۲۹

~ دمای وارونگی بیشینه ۱۹۲

~ نقاط اولیه ۲۸

جذب

~ سطحی ۱۵۰

~ گرمای نهان ۲۶۴

جرم کل سیستم ۱۴

جریان به صورت خط جریان ۵۸-۵۷

جسم سیاه ۱۶۹

تابش ~ ۱۶۹-۱۷۰

چگالی انرژی طیفی ~ ۱۶۷، ۱۷۸

چرخه

~ استاندارد هوا ۷۴

~ اوتو ۷۵

~ زول ۲۹۲

~ کارنو ۶۰-۶۲

چگالی انرژی

~ تابش ۱۶۴

~ جسم سیاه ۱۷۰-۱۷۳

~ طیفی ۱۶۶

~ تابش جسم سیاه ۱۶۷، ۱۷۸

حجم

~ ثابت ۲۴

~ ویژه ۸

حرکت دائمی ۶۴-۶۵

- شرایط
- ~ تعادل بین فازها ۲۰۵-۲۰۴
- ~ تعادل پایدار ۱۲۶
- شیپوره ایده آل ۵۷
- شیر فشارشکن ۱۹۲، ۱۸۸، ۵۶
- شیشه‌ها ۲۷۷-۲۷۹
- صفر مطلق ۲۶
- عدم قابلیت ~ ۲۷۵-۲۷۳
- ضربه تخلیه ۷۵
- ضریب
- ~ انبساط حجمی تک فشار ۴۳
- ~ پلته ۱۹۷
- ~ ترمودینامیکی ۱۵
- ~ تندهی ۱۳۱
- ~ جذب طیفی ۱۶۶
- ~ ژول ۱۸۶
- ~ زول-کلوین ۱۸۹
- ~ سفتی ۱۳۱
- ~ گرمابرقی ۱۹۶-۱۹۷
- ~ جدول ~ ۱۹۸
- ~ ویربال ۱۳۲
- ظرفیت(های)
- ~ گرمایی ۱۳۱-۱۲۸، ۹۳، ۵۲-۴۹
- ~ اصلی ۱۲۸
- ~ ثابت ۱۳۶
- ~ کلی ۵۰
- ~ ویژه ۵۰
- عامل مغناطیس زدایی ۱۵۳
- عدد شایستگی
- ~ تلمبه گرمایی ۷۳
- ~ یخچال ۷۲
- ~ فشار بخار ۳۱
- ~ گاز ۲۴-۲۶، ۱۳۵
- ~ گازی ۲۴
- ~ مقاومتهای کربنی ۳۰
- ~ مقاومتی ۲۹-۳۰
- دو مدل برای سیالات ۲۲۹
- دیفرانسیل(های)
- ~ درست ۱۹
- ~ کامل ۱۸-۱۹
- ~ لزاندر ۱۱۸
- تبدیل ~ ۱۱۸-۱۱۹
- ~ منحنی ۵۰
- ~ ناکامل ۱۹
- دیواره(های) ۶-۷
- ~ بی دررو ۶
- ~ گرمابر ۷
- ~ متصل مخلوط برگشت پذیر ۲۳۹-۲۴۰
- ~ نیم تراوا ۷، ۲۳۰، ۲۵۵
- رابطه
- ~ بولتزمن ۹۲-۹۳
- ~  $p-v-t$  ۱۳۹-۱۴۳
- رسانندگی الکتریکی ۳۰
- رشته کشسان ۱۴۱-۱۴۲
- روابط ماکسول ۱۱۹-۱۲۲
- زمینه جسم سیاه کیهانی ۳۰۰
- ساختمان بلور برنج  $\beta$  ۹۴-۹۵
- سردسازی رقتی ۲۶۳
- سیال وان دروالس ۲۱۳-۲۱۵
- فشار بخار ~ ۲۱۴
- سیستم ۴
- ~ گرمایی منزوی ۷

عدم قابلیت حصول صفر مطلق ۲۷۵-۲۷۳

فاز ۶

فرایند(های)

~ برانگیزی ۳۰

~ جریان ۵۴-۵۸

~ چرخه‌ای ۶۰-۶۲

~ غیرشبه‌ایستا ۱۱

~ نظم‌یابی ۲۲۹

فرومغناطیسی ۹۵

فشار

~ اسمزی ۲۵۵

~ بخار ۲۳۳

~ بالای انحناى سطح ۲۳۳-۲۳۵

~ دماسنجی ۳۱

~ سیال وان‌دروالس ۲۱۴

~ محلول ایده‌آل ۲۵۳

~ هلیوم ۳۱

~ ثابت ۲۴

~ جزئی ۲۳۹

~ داخلی ۱۳۸

~ در مخلوط گاز کامل

~ سنج‌گازی ۲۴

~ گاز هلیوم ۳۱

~ هیدروستاتیکی ۴۱

فوق‌اشباع ۲۱۱، ۲۳۶

قاعده

~ اهرم ۲۶۳

~ تروتون ۹۷

~ فاز ۲۵۰

قانون

~ استفان ۱۷۲

~ استفان-بولترمن ۱۷۲

~ اول ۳۴، ۳۵

~ برحسب آنتروپی ۸۵-۸۷، ۱۱۱

~ ترمودینامیک ۳۴، ۳۵

صورت دیفرانسیلی ~ ۳۸-۳۹

~ بویل ۱۳۲

~ پابستگی انرژی ۳۶

~ تابش پلانک ۱۷۸

~ ترمودینامیک ۴-۵

~ تقسیم مساوی انرژی افت‌وخیزها

~ توزیع وین ۱۷۸

~ جابه‌جایی ۱۷۸

~ حالت متناظر ۲۱۶-۲۱۷، ۲۹۶

~ دالتون ۲۳۹

~ دوم ۵۹-۷۰، ۹۹-۱۱۳

بیان کاراتودوری از ~ ۱۰۰

~ ترمودینامیک ۵۹، ۶۲، ۱۰۰

~ در بیان کلاؤسیوس ۶۲

~ در بیان کلوین ۶۲

~ راؤول ۲۵۳

~ ژول ۱۳۲، ۱۳۸

~ سوم ۲۶۹-۲۸۱

~ به‌بیان سایمون ۲۶۹

پیامدهای ابتدایی ~ ۲۷۰-۲۷۳

~ ترمودینامیکی ۲۶۹، ۲۷۳، ۲۷۹

~ در بیان عدم قابلیت ۲۷۳

~ در بیان نرنست ۲۷۹، ۲۸۰

~ شارل ۱۳۴

~ صفرم ۲۰

~ ترمودینامیک ۲۰

~ کنش جرم ۲۵۶-۲۵۹

~ کوری ۳۱، ۱۵۸

~ نقض ~ ۲۷۲

~ -وایس ۱۵۹

~ کیرشهوف ۱۶۸-۱۷۱

~ وین ۱۷۲-۱۷۸

~ هانری ۲۵۰



قضیه

- ~ برنولی ۵۸  
 ~ کارنو ۶۸-۶۵  
 ~ کلاوسیوس ۸۱-۷۸  
 ~ وارون ۱۶  
 ~ وارونگی ۱۶  
 کار ۳۶، ۶  
 ~ توسط میدان الکتریکی ۴۶-۴۵  
 ~ توسط میدان مغناطیسی ۴۹-۴۷،  
 ۲۹۶-۲۹۲  
 ~ جریان ۵۵  
 ~ داخلی ۱۳۸  
 ~ در اثر فشار هیدروستاتیک ۴۱-۴۰  
 ~ در سیستمهای مختلف ۴۹-۴۰  
 ~ لازم برای کشش سطحی ۴۵-۴۴  
 ~ مغناطیسی ۲۸۶-۲۹۲، ۴۹-۴۷  
 کاستن دمای هلیوم ۱۵۵  
 کشش سطحی ۲۳۷-۲۳۳، ۱۵۰-۱۴۶  
 کار لازم برای خشی کردن ۴۵-۴۳  
 کمیت‌های مستقیماً مشاهده‌پذیر ۷۵  
 کوبش ۷۷  
 ~ موتور ۷۷  
 گاز(های)  
 ~ ایده‌آل ۱۳۷-۱۳۲  
 ~ انرژی داخلی ۱۳۳-۱۳۲  
 ~ تعریف ۱۳۲  
 ~ معادله بی‌درروی ۱۳۶-۱۳۵  
 ~ معادله حالت ۱۳۵-۱۳۴  
 ~ مقیاس دما ۱۳۵، ۱۳۴، ۲۴-۲۳  
 ~ پارامغناطیس  
 ~ مغناطیس‌زدایی بی‌دررو با ~  
 ۱۵۵-۱۵۳  
 ~ کامل ۱۳۷-۱۳۲
- آنتروپی ~ ۱۳۷-۱۳۶  
 انرژی داخلی ~ ۱۳۳-۱۳۲  
 تراکم‌پذیری ~ ۴۳-۴۱  
 تعریف ~ ۱۳۲  
 معادله بی‌درروی ~ ۱۳۶-۱۳۵  
 معادله حالت ~ ۱۳۵-۱۳۴  
 مقیاس دمای ~ ۱۳۵، ۱۳۴، ۲۵-۲۴  
 ~ وان‌دروالس ۱۳۸  
 ثابت بحرانی ~ ۲۹۶  
 گاف انحلال‌پذیری ۲۶۸-۲۵۹  
 گذار(های)  
 ~ از خود ناپیوستگی ۲۱۶  
 ~ نظم به بی‌نظمی ۹۶-۹۴  
 ~ مرتبه اول در تابع گیس ۲۱۱-۲۱۰  
 ~ ۲۲۱  
 گرما(ی) ۳۸-۳۷  
 ~ برق ۲۰۲-۱۹۵  
 ~ برقی ۱۹۶  
 برگشت‌ناپذیر ذاتی ~ ۲۰۱-۱۹۹  
 ~ در بیان کلین ۲۰۳-۲۰۰  
 ~ پلتیه ۱۹۷  
 ~ سنج جریان ثابت ۵۷-۵۶  
 ~ در انحلال ۲۵۴  
 ~ در نظریه حرکت مولکولی ۳۴  
 ~ در نظریه کالریک ۳۴  
 ~ مولی انحلال ۲۵۴  
 ~ نهان و نظم ۹۶  
 ~ واکنش ۲۸۰-۲۷۹، ۲۵۶، ۱۴۵، ۵۴  
 ~ ویژه ۵۰  
 گرمایی ۳۹-۳۸  
 گرمی و دما ۱۱۱، ۶۵-۶۴، ۲۴-۲۳  
 گسیل طیفی ۱۶۹  
 گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای ۱۶۱  
 گلخانه ۱۷۰

- لاستیک ۹۸ ~ گازهای ایده آل ۲۳۸-۲۴۹
- آتروپی ~ ۲۴۰-۲۴۳
- ماده کار ۵۴، ۶۰ ~ در پتانسیل شیمیایی ۲۴۴
- واحد جرم ~ ۵۴ ماشین(های)
- بخار ۷۴، ۷۵ ~ در تابع گیس ۲۴۱
- بنزینی ۷۵-۷۷ ~ در مخلوط برگشت پذیر ۲۳۹-۲۴۰
- درونسوز ۷۴-۷۷ ~ فشار در ~ ۲۳۸-۲۳۹
- گرمایی دلخواه ۶۳ ~ واکنش در ~ ۲۵۶-۲۵۹
- مایع کردن گازها ۱۹۲-۱۹۵ ~ گازهای کامل
- مایعی ۲۶۶ ~ در پتانسیلهای جزئی ۲۴۴
- مبادله گر گرمایی ۱۹۲-۱۹۳ ~ در تابع گیس ۲۴۱
- ~ دوجریان ۱۹۲-۱۹۳ ~ در مخلوط برگشت پذیر ۲۳۹-۲۴۰
- متغیر(های) ~ فشار ~ ۲۳۸-۲۳۹
- افزایشی ۷-۸ ~ واکنش در ~ ۲۵۶-۲۵۹
- اولیه ۱۱۸ ~ مدوله‌ای یانگ ۱۳۲
- ترمودینامیکی ۷-۹ ~ مرز ۶
- مستقل ۱۱۸ ~ مسیرهای برگشت پذیری ۸۲
- ناافزایشی ۷-۸ ~ مشتقهای جزئی ۱۵-۱۷
- ویژه ۸، ۱۱۶ ~ معادله
- محتوای گرمایی ۵۴، ۱۱۵، ۱۴۵ ~ اهرنفتست ۲۱۸
- محفظه با دمای یکسان ۱۶۷ ~ تعادل واکنش ۲۴۹
- محلول ایده آل ۲۵۰-۲۵۵ ~ حالت ۲۳
- ~ برای حل شده‌ها ۲۵۳-۲۵۴ ~ در گاز دیتریجی ۱۳۸
- غلظت در ~ ۲۵۰-۲۵۵ ~ در گاز وان دروالس ۱۳۸
- فشار بخار ~ ۲۵۳ ~ در یک گاز ایده آل ۱۳۴-۱۳۵
- محلولهای منظم ۲۶۱ ~ دیتریجی ۱۳۸
- محیط ۶ ~ اشکال کاهیده ~ ۲۹۶
- مختصات پیکربندی ۱۰۱ ~ ثابت بحرانی ~ ۲۹۶
- مخلوط(های) ~ کلاؤسیوس-کلاپیرون ۲۰۶-۲۰۸
- ~ در گاف انحلال پذیری ۲۵۹-۲۶۸ ~ انتگرال گیری از ~ ۲۰۸-۲۱۰
- ~ دوتایی ۲۵۹-۲۶۸ ~ گیس-هلمهولتز ۱۱۶
- تبادل بین ~ مایع و جامد ۲۶۴-۲۶۸ ~ وان دروالس ۱۳۸
- ~ در پیکربندی فازی ۲۵۹-۲۶۸ ~ در اشکال کاهیده ~ ۲۹۶
- روش ~ ۳۹ ~ مغناطیس زدایی بی دررو ۱۵۳-۱۵۵
- ~ سرد کردن از طریق ~ ۱۵۵-۱۶۳
- معنای میکروسکوپیکی ~ ۱۵۶

نقطه

~ بحرانی ۲۱۶-۲۱۲، ۱۳۹

~ سدگانه ۲۱۰، ۲۰۷، ۱۴۰

~ سدگانه آب ۲۶

~ λ ۲۲۱

نمک(های)

~ پارامغناطیسی ۱۵۵-۱۵۳، ۹۵

آنتروپی یک ~ ۱۵۵

نمودار معرف ۱۲

نوار تابش گسترده ۳۱

نوفه جاسون ۳۰

نیمرسانای دماسنجی ۳۰

واحد جرم ۸

واکنش شیمیایی ۲۴۹-۲۴۸

پتانسیل ~ ۲۴۷-۲۴۴

~ مخلوط گاز ایده آل ۲۵۹-۲۵۶

هسته ها ۲۳۷

هلیوم ۲۱۵-۲۱۶، ۲۱۹-۲۲۱، ۲۷۳-۲۷۵

~ در اثر فوتین ۲۳۴-۲۳۰

~ کالینز ۱۹۵

همپاری انرژی ۱۳۷

هیدروژن تعادلی ۲۸

یخبندان ۱۶۹-۱۷۰

یخچال ۱۱۱-۱۱۳، ۷۲

یکا(های)

~ الکتریکی ۴۵

~ کاهش یافته ۱۹۱-۱۹۲

~ کلون ۲۶

~ مغناطیسی ۴۶

یکتایی بی دررو برگشت پذیر ۷۰-۷۱، ۸۲-۸۳،

۱۰۴، ۱۰۵

مغناطیس زدایی هسته ای ۱۶۱

مقاومت کرنی دماسنجی ۳۰

مقیاس(های)

~ دما ۲۴، ۲۳

~ ی عملی بین المللی ۳۲-۳۳

علت وجودی ~ ۳۲

~ سانتیگراد تجربی (آروینی) ۲۷

~ سلسیوس ۲۶-۲۷

~ مطلق گاز کامل ۲۵

منحنی(های)

~ تک آنتالپی ۱۹۰

~ وارونگی ۱۹۰

منزوی ۷

موتور(های)

~ انبساط ۱۹۵

~ پس سوز ۵۷

~ جت ۵۷

~ گرمایی ۶۰، ۶۶-۶۸، ۷۴-۷۵،

۱۱۱-۱۱۲

میدان مغناطیسی بحرانی ۱۲۳

نسبت

~ انبساط ۷۷

~ تراکم ۷۷

نشانه واکنش

~ گرماده ۱۴۶

~ گرماگیر ۱۴۶

نظریه

~ کالریک ۳۴

~ مبدلات ۱۶۶

~ پره و ۱۶۶

نظم

آنتروپی و ~ ۸۹-۹۳

تغییر ~ از طریق تغییر شکل ۹۷-۹۸