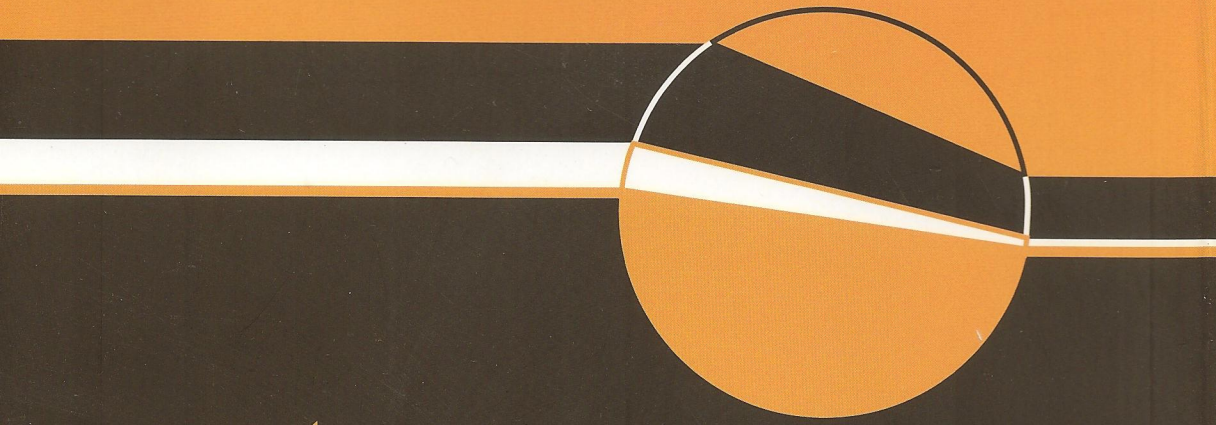
وزارت علوم تحقیقات و فناوری
مرکز نشر دانشگاهی



حرارت و ترمودینامیک

مارک والدو زیمانسکی
ریچارد دیتمن

ترجمهٔ حسین توتونچی
حسن شریفیان عطار
محمدهادی هادیزاده

حرارت و ترمودینامیک

مارک والدو زیمانسکی

ریچارد دیتمن

ترجمهٔ

حسین توتونچی، حسن شریفیان عطار، محمدهادی هادیزاده

مرکز نشر دانشگاهی

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
مرکز نشر دانشگاهی

Heat and Thermodynamics
Mark Waldo Zemansky & Richard H. Dittman
Sixth Edition
McGraw-Hill, 1981

حرارت و ترمودینامیک

تألیف مارک والدو زیمانسکی، ریچارد دیتمن

ترجمهٔ حسین توتونچی، حسن شریفیان عطار، محمدهادی هادیزاده

ویراستهٔ جعفر گودرزی، یوسف امیرارجمند، هاله المعی
مرکز نشر دانشگاهی
چاپ اول ۱۳۶۴
چاپ دوازدهم ۱۳۹۱
تعداد ۵۰۰۰
لیتوگرافی، چاپ و صحافی: توس
۱۳۵۰۰ تومان

نشانی فروشگاه مرکزی: خیابان انقلاب، روبه‌روی سینما سپیده، پاساژ خبیری، تلفن: ۶۶۴۰۸۸۹۱ ، ۶۶۴۱۰۶۸۶

فروش اینترنتی: www.bookiup.ir

حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است

فهرست‌نویسی پیش از انتشار کتابخانهٔ ملی جمهوری اسلامی ایران

زیمانسکی، مارک والدو، ۱۹۰۰ـ
حرارت و ترمودینامیک / مارک والدو زیمانسکی، ریچارد دیتمن؛ ترجمهٔ حسین توتونچی، حسن شریفیان عطار، محمدهادی هادیزاده. ــ تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۴.
یازده، ۷۲۶ ص.: مصور، جدول، نمودار. ــ (مرکز نشر دانشگاهی؛ ۲۰۰. فیزیک؛ ۲۲)
فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیپا.
عنوان اصلی:
Heat and thermodynamics: an intermediate textbook.
واژه‌نامه.
کتابنامه: ص. ۶۹۳ـ ۶۹۴.
چاپ دوازدهم: ۱۳۹۱.
ISBN 978-964-01-0200-8
۱. گرما. ۲. ترمودینامیک. الف. دیتمن، ریچارد، Dittman, Richard نویسنده همکار. ب. توتونچی، صراف، غلامحسین، مترجم، ۱۳۳۶ ـ ، مترجم. ج. شریفیان عطار، حسن، مترجم. د. هادیزاده ، محمدهادی، ۱۳۲۶ ـ ، مترجم. هـ. مرکز نشر دانشگاهی. و. عنوان.
QC ۲۵۴/۲/ز۹ف۴ ۵۳۶
۱۳۶۴
کتابخانهٔ ملی ایران
۲۰۹۳ـ ۶۵م

بسم الله الرحمن الرحیم

فهرست

عنوان	صفحه
پیشگفتار	۱

بخش اول
مفاهیم اساسی

۱	دما	۵
۱.۱	دیدگاه ماکروسکوپیکی	۵
۲.۱	دیدگاه میکروسکوپیکی	۶
۳.۱	مقایسهٔ دیدگاههای ماکروسکوپیکی و میکروسکوپیکی	۷
۴.۱	چشم‌انداز ترمودینامیك	۸
۵.۱	تعادل گرمایی	۸
۶.۱	مفهوم دما	۱۱
۷.۱	اندازه‌گیری دما	۱۴
۸.۱	مقایسهٔ دماسنجها	۱۷
۹.۱	دماسنج گازی	۱۹
۱۰.۱	دمای گاز کامل	۲۲
۱۱.۱	مقیاس دمای سلسیوس	۲۴
۱۲.۱	دماسنجی با مقاومت الکتریکی	۲۵
۱۳.۱	ترموکوپل	۲۶

عنوان	صفحه
۱.۱ مقیاس عملی بین‌المللی ۱۳۴۷/۱۹۶۸ دما (IPTS-۶۸)	۲۷
۲ سیستمهای ترمودینامیکی ساده	۳۵
۱.۲ تعادل ترمودینامیکی	۳۵
۲.۲ نمودار PV برای یك مادهٔ خالص	۳۸
۳.۲ نمودار $P\theta$ برای یك مادهٔ خالص	۴۰
۴.۲ سطح $PV\theta$	۴۳
۵.۲ معادله‌های حالت	۴۵
۶.۲ تغییرات جزئی حالت	۴۶
۷.۲ قضایای ریاضی	۴۹
۸.۲ سیم کشیده	۵۲
۹.۲ فیلم سطحی	۵۳
۱۰.۲ باتری برگشت‌پذیر	۵۴
۱۱.۲ پُرهٔ دی‌الکتریك	۵۶
۱۲.۲ میلهٔ پارامغناطیسی	۵۷
۱۳.۲ کمیتهای نافزونور و فزونور	۵۹
۳ کار	۶۵
۱.۳ کار	۶۵
۲.۳ فرایند ایستاوار	۶۶
۳.۳ کار یك سیستم هیدروستاتیکی	۶۸
۴.۳ نمودار PV	۷۰
۵.۳ کار بستگی به‌مسیر دارد	۷۱
۶.۳ کار درفرایندهای ایستاوار	۷۲
۷.۳ کار لازم برای تغییرطول یك سیم	۷۴
۸.۳ کار لازم برای تغییر مساحت یك فیلم سطحی	۷۵
۹.۳ کار لازم برای تغییربار یك باتری برگشت‌پذیر	۷۶
۱۰.۳ کار لازم برای تغییرقطبش یك جامد دی‌الکتریك	۷۷
۱۱.۳ کار لازم برای تغییرآهنربایش یك جامد مغناطیسی	۷۹

عنوان	صفحه
۱۲.۳ خلاصه	۸۲
۱۳.۳ سیستمهای مرکب	۸۳
۴ گرما و قانون اول ترمودینامیک	۹۱
۱.۴ کار و گرما	۹۱
۲.۴ کار بی‌دررو	۹۴
۳.۴ تابع انرژی داخلی	۹۷
۴.۴ فرمولبندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک	۹۸
۵.۴ مفهوم گرما	۱۰۱
۶.۴ صورت دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک	۱۰۲
۷.۴ ظرفیت گرمایی و اندازه‌گیری آن	۱۰۴
۸.۴ ظرفیت گرمایی آب؛ کالری	۱۰۹
۹.۴ معادلات یک سیستم هیدروستاتیکی	۱۱۰
۱۰.۴ جریان ایستاوار گرما؛ منبع گرما	۱۱۲
۱۱.۴ رسانش گرما	۱۱۳
۱۲.۴ ضریب رسانش گرمایی	۱۱۴
۱۳.۴ همرفت گرمایی	۱۱۶
۱۴.۴ تابش گرمایی؛ جسم سیاه	۱۱۸
۱۵.۴ قانون کیرشهف؛ گرمای تابشی	۱۲۰
۱۶.۴ قانون استفان ـ بولتزمن	۱۲۳
۵ گازهای کامل	۱۳۳
۱.۵ معادلهٔ حالت یک گاز	۱۳۳
۲.۵ انرژی داخلی یک گاز	۱۳۸
۳.۵ گاز کامل	۱۴۱
۴.۵ تعیین تجربی ظرفیتهای گرمایی	۱۴۴
۵.۵ فرایند ایستاوار بی‌دررو	۱۴۷
۶.۵ روش روخهارت برای اندازه‌گیری γ	۱۴۹
۷.۵ سرعت موج طولی	۱۵۴

عنوان		صفحه
۸.۵	دماسنجی صوتی	۱۵۸
۹.۵	دیدگاه میکروسکوپیکی	۱۶۰
۱۰.۵	معادلهٔ حالت یك گاز کامل	۱۶۲
۶	**ماشین، یخچال، و قانون دوم ترمودینامیك**	۱۷۷
۱.۶	تبدیل کار به گرما، و بالعکس	۱۷۷
۲.۶	ماشین استرلینگ	۱۸۰
۳.۶	ماشین بخار	۱۸۳
۴.۶	ماشینهای درون‌سوز	۱۸۵
۵.۶	قانون دوم ترمودینامیك به‌بیان کلوین ـ پلانك	۱۹۰
۶.۶	یخچال	۱۹۲
۷.۶	هم‌ارزی بیان کلوین ـ پلانك با بیان کلاوْسیوس	۱۹۸
۷	**برگشت‌پذیری و مقیاس دمای کلوین**	۲۰۵
۱.۷	برگشت‌پذیری و برگشت‌ناپذیری	۲۰۵
۲.۷	برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی	۲۰۶
۳.۷	برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی	۲۰۸
۴.۷	برگشت‌ناپذیری گرمایی خارجی و داخلی	۲۰۹
۵.۷	برگشت‌ناپذیری شیمیایی	۲۱۰
۶.۷	شرایط برگشت‌پذیری	۲۱۰
۷.۷	وجود سطوح بی‌دررو ی برگشت‌پذیر	۲۱۲
۸.۷	انتگرال‌پذیری dQ	۲۱۷
۹.۷	مفهوم فیزیکی λ	۲۲۰
۱۰.۷	مقیاس دمای کلوین	۲۲۳
۱۱.۷	تساوی دمای گاز کامل و دمای کلوین	۲۲۶
۸	**انتروپی**	۲۳۳
۱.۸	مفهوم انتروپی	۲۳۳
۲.۸	انتروپی یك گاز کامل	۲۳۶

عنوان	صفحه
۳.۸ نمودار TS	۲۳۸
۴.۸ چرخهٔ کارنو	۲۴۱
۵.۸ انتروپی و برگشت‌پذیری	۲۴۳
۶.۸ انتروپی و برگشت‌ناپذیری	۲۴۵
۷.۸ انتروپی و حالتهای عدم تعادل	۲۴۸
۸.۸ اصل افزایش انتروپی	۲۵۲
۹.۸ موارد استعمال اصل انتروپی درمهندسی	۲۵۵
۱۰.۸ انتروپی و انرژی دسترسی‌ناپذیر	۲۵۷
۱۱.۸ انتروپی و بی‌نظمی	۲۶۰
۱۲.۸ انتروپی و جهت؛ انتروپی مطلق	۲۶۱
۱۳.۸ جریان انتروپی و تولید انتروپی	۲۶۳
۹ مواد خالص	۲۷۵
۱.۹ انتالپی	۲۷۵
۲.۹ توابع هلمهولتز و گیبس	۲۷۹
۳.۹ دوقضیهٔ ریاضی	۲۸۲
۴.۹ روابط ماکسول	۲۸۴
۵.۹ معادلات TdS	۲۸۶
۶.۹ معادلات انرژی	۲۹۱
۷.۹ معادلات ظرفیت‌گرمایی	۲۹۳
۸.۹ ظرفیت‌گرمایی درفشار ثابت	۲۹۶
۹.۹ انبساط‌گرمایی	۲۹۹
۱۰.۹ ضریب تراکم	۳۰۴
۱۱.۹ ظرفیت‌گرمایی درحجم ثابت	۳۰۸
۱۰ گذارهای فاز: ذوب، تبخیر و تصعید	۳۱۷
۱.۱۰ گذار مرتبهٔ اول؛ معادلهٔ کلاپیرون	۳۱۷
۲.۱۰ ذوب	۳۲۱
۳.۱۰ تبخیر	۳۲۶

عنوان		صفحه
۴.۱۰	تصعید؛ معادلهٔ کیرشهوف	۳۳۵
۵.۱۰	ثابت فشار بخار	۳۳۹
۶.۱۰	اندازه‌گیری فشار بخار	۳۴۳

بخش دوم
کاربرد مفاهیم اساسی

۱۱	**مکانیک آماری**	۳۵۷
۱.۱۱	اصول اساسی	۳۵۷
۲.۱۱	توزیع تعادلی	۳۶۱
۳.۱۱	اهمیت A و β	۳۶۵
۴.۱۱	تابع افراز	۳۶۹
۵.۱۱	تابع افراز یک گاز کامل تک‌اتمی	۳۷۲
۶.۱۱	تقسیم مساوی انرژی	۳۷۵
۷.۱۱	توزیع تندیهای مولکولی	۳۷۸
۸.۱۱	تعبیر آماری کار و گرما	۳۸۳
۹.۱۱	بی‌نظمی، انتروپی و اطلاعات	۳۸۴
۱۲	**ویژگیهای گرمایی جامدات**	۳۹۳
۱.۱۲	مکانیک آماری یک بلور غیرفلزی	۳۹۳
۲.۱۲	طیف بسامد بلورها	۳۹۹
۳.۱۲	خواص گرمایی غیرفلزات	۴۰۴
۴.۱۲	خواص گرمایی فلزات	۴۰۶
۱۳	**گذارهای فاز مرتبهٔ بالاتر؛ پدیده‌های بحرانی**	۴۲۱
۱.۱۳	اثر ژول ـ کلوین	۴۲۱
۲.۱۳	میعان گازها توسط اثر ژول ـ کلوین	۴۲۵
۳.۱۳	حالت بحرانی	۴۳۲
۴.۱۳	نماهای نقطهٔ بحرانی	۴۳۷

عنوان		صفحه
۵.۱۳	نماهای نقطهٔ بحرانی یك سیستم مغناطیسی	۴۴۱
۶.۱۳	گذارهای مرتبهٔ بالاتر	۴۴۶
۷.۱۳	هلیوم مایع و جامد	۴۵۳
۱۴	**تعادل شیمیایی**	۴۶۱
۱.۱۴	قانون دالتون	۴۶۱
۲.۱۴	غشاء نیمه‌تراوا	۴۶۳
۳.۱۴	قضیهٔ گیبس	۴۶۴
۴.۱۴	انتروپی مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر	۴۶۶
۵.۱۴	تابع گیبس مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر	۴۶۸
۶.۱۴	تعادل شیمیایی	۴۷۰
۷.۱۴	توصیف ترمودینامیکی حالتهای عدم تعادل	۴۷۲
۸.۱۴	شرایط تعادل شیمیایی	۴۷۴
۹.۱۴	شرط پایداری مکانیکی	۴۷۶
۱۰.۱۴	معادلات ترمودینامیکی برای یك فاز	۴۷۸
۱۱.۱۴	پتانسیلهای شیمیایی	۴۸۱
۱۲.۱۴	درجهٔ واکنش	۴۸۳
۱۳.۱۴	معادلهٔ تعادل واکنش	۴۸۶
۱۵	**واکنشهای گاز کامل**	۴۹۳
۱.۱۵	قانون کنش جرم	۴۹۳
۲.۱۵	تعیین تجربی ثابتهای تعادل	۴۹۴
۳.۱۵	گرمای واکنش	۴۹۸
۴.۱۵	معادلهٔ نرنست	۵۰۲
۵.۱۵	میل ترکیبی	۵۰۶
۶.۱۵	جابجایی تعادل	۵۱۰
۷.۱۵	ظرفیت گرمایی گازهای واکنشگر به‌هنگام تعادل	۵۱۲
۱۶	**سیستمهای ناهمگن**	۵۱۹

عنوان		صفحه
۱.۱۶	معادلات ترمودینامیکی برای یك سیستم ناهمگن	۵۱۹
۲.۱۶	قاعدهٔ فاز بدون واکنش شیمیایی	۵۲۱
۳.۱۶	چندکاربرد سادهٔ قاعدهٔ فاز	۵۲۶
۴.۱۶	قاعدهٔ فاز همراه با واکنش شیمیایی	۵۳۱
۵.۱۶	تعیین تعداد مؤلفه‌ها	۵۳۶
۶.۱۶	جابجایی تعادل	۵۴۱
۱۷	**مباحث ویژه**	۵۵۱
۱.۱۷	سیم تحت کشش	۵۵۱
۲.۱۷	فیلم سطحی	۵۵۱
۳.۱۷	پیل برگشت‌پذیر	۵۵۳
۴.۱۷	پیل سوختی	۵۵۷
۵.۱۷	دی‌الکتریك	۵۵۸
۶.۱۷	پدیده‌های ترموالکتریك	۵۶۱
۷.۱۷	جریانهای گرمایی و الکتریکی همزمان در یك رسانا	۵۶۴
۸.۱۷	اثرهای زبك و پلتیه	۵۶۷
۹.۱۷	اثرتامسون و معادلات کلوین	۵۶۹
۱۰.۱۷	سردکردن به‌روش ترموالکتریکی	۵۷۳
۱۱.۱۷	خواص سیستم فوتونی	۵۷۵
۱۲.۱۷	کاربردآمار بوز-اینشتین درمورد فوتونها	۵۷۷
۱۳.۱۷	تف‌سنج نوری	۵۸۰
۱۴.۱۷	قوانین وین و استفان ـ بولتزمن	۵۸۱
۱۵.۱۷	فشار تابش؛ تابش جسم سیاه به‌عنوان یك سیستم ترمودینامیکی	۵۸۵
۱۸	**پارامغناطیس یونی و سرمازاها**	۵۹۹
۱.۱۸	مغناطیس اتمی	۵۹۹
۲.۱۸	مکانیك آماری یك زیرسیستم یون مغناطیسی	۶۰۴
۳.۱۸	گشتاور مغناطیسی یك زیرسیستم یون مغناطیسی	۶۱۱
۴.۱۸	خواص گرمایی یك زیرسیستم یون مغناطیسی	۶۱۶

عنوان		صفحه
۵.۱۸	ایجاد دماهای هزارم درجه‌ای ازطریق کاهش بی‌دروی میدان مغناطیسی	۶۲۲
۶.۱۸	دماسنجی دماهای پایین	۶۳۳
۷.۱۸	یخچال ترقیقی $^3He/^4He$	۶۴۰
۱۹	**مغناطیس هسته‌ای، دماهای منفی، و قانون سوم ترمودینامیک**	**۶۴۹**
۱.۱۹	قطبش هسته‌های مغناطیسی	۶۴۹
۲.۱۹	ایجاد دماهای میلیاردم درجه‌ای با استفاده از کاهش میدان مغناطیسی هسته‌ای	۶۵۵
۳.۱۹	دماهای منفی کلوین	۶۶۰
۴.۱۹	آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی	۶۶۴
۵.۱۹	ترمودینامیک در دماهای منفی	۶۶۷
۶.۱۹	قانون سوم ترمودینامیک	۶۷۰
پیوستها		
پیوست الف	ثابتهای فیزیکی	۶۸۱
پیوست ب	روش ضرایب لاگرانژ	۶۸۲
پیوست ج	محاسبهٔ انتگرال $\int_0^\infty e^{-\alpha x^2}\,dx$	۶۸۵
پیوست د	توابع زتای ریمن	۶۸۷
	نمادگذاری	۶۸۹
	کتابشناسی	۶۹۳
	جواب مسائل انتخابی	۶۹۵
	واژه‌نامهٔ انگلیسی به فارسی	۷۰۳
	واژه‌نامهٔ فارسی به انگلیسی	۷۰۷
	فهرست راهنما	۷۱۱
	نامنامه	۷۲۳

پیشگفتار

کتابهای درسی «گرما» در گذشته فصلهای زیادی را به مباحث دماسنجی، گرماسنجی، و ماشینهای گرمایی، اختصاص می‌دادند که در بر گیرندهٔ جزئیات تجربی زیادی بودند، و سرانجام در یکی دو فصل آخر به‌تدوین یك نظریهٔ قیاسی، به‌نام «ترمودینامیك»، می‌پرداختند. در این دو زمینه، فقط مشخصات بزرگ ـ مقیاس ماده مد نظر بود، از این‌رو هردو منحصراً «ماکروسکوپیکی» بودند. درسالهای بعد، وقتی نظریهٔ مولکولی جا افتاد، مباحث مکانیك آماری و نظریهٔ جنبشی نیز به‌این شاخه ازفیزیك افزوده شد. چون دیدگاه این دو مبحث میکروسکوپیکی‌است، عنوان جامعتری مورد نیازبود تاهرچهارقسمت گرما، ترمودینامیك، مکانیك آماری، و نظریهٔ جنبشی را دربربگیرد. عنوانی که امروزه بیش از همه برای این منظور به‌کار می‌رود، «فیزیك گرما» است. البته، قاعده‌ای کلی و منسجم برای تعیین سهم هریك ازقسمتهای فیزیك گرما وجود ندارد. بعضی‌ازمؤلفان، مکانیك‌آماری ونظریهٔ جنبشی را دردرجهٔ اول اهمیت قرار می‌دهند، وگرما و ترمودینامیك را دردسری اجتناب‌ناپذیر می‌دانند. دیگران، با احساس گناه از ستایش‌مکانیك‌آماری، خیال خود را با انتخاب عنوان غلط «ترمودینامیك آماری» راحت می‌کنند، این عنوان ظاهراً به مبحثی اختصاص می‌یابد که هم میکروسکوپیکی است و هم ماکروسکوپیکی.

درکتاب حاضر، ترمودینامیك تقریباً ۵۰درصد، گرما درحدود ۳۷درصد، مکانیك آماری حدود ۱۰درصد و نظریهٔ جنبشی تقریباً ۳درصد را می‌پوشاند. دلیل اصلی برای انتخاب این توزیع، اعتقاد راسخ مؤلفان براین نکته است که شالودهٔ اساسی این مبحث ترمودینامیك است که‌کاملا درتوان دانشجویان دورهٔ لیسانس‌است. درسطح سالهای دوم یا سوم دانشکده، دانشجویان آنقدر پختگی درفیزیك و ریاضی دارند که بتوان آنها را برای استدلالها و اثباتهای ترمودینامیکی آماده‌کرد، درحالی‌که برای ریزه‌کاریهای نظریهٔ ارگودیك یاهنگردهای گیبس کاملا آماده نیستند. از این‌رومبحث ذرات با برهم‌کنش ضعیف

را به‌ساده‌ترین صورت بررسی می‌کنیم، و آن را درمورد گاز کامل، گاز الکترونی، تابش جسم‌سیاه، شبکهٔ مرتعش، و زیر سیستم یونی پارامغناطیسی دریك بلور به‌کارمی‌بریم. این ویرایش، که ویرایش‌ششم‌است، تقریباً به‌همان اندازهٔ ویرایش قبلی‌مباحث مهندسی، شیمی، و جزئیات تجربی را دربرمی‌گیرد، اما درآن مباحث آبَر شارگی و آبَر رسانایی حذف شده است، زیرا آنها دیگر منحصراً به‌ترمودینامیك مربوط نیستند.

دو ویژگی عمدهٔ ویرایش‌ششم عبارت است از: (۱) کاربرد تقریباً کامل یکاهای SI درتمام قسمتهای کتاب به‌جز درچند مبحث مربوط به ترمودینامیك شیمیایی، و (۲) تقسیم کتاب به‌دو قسمت تقریباً مساوی. اولین قسمت به‌مفاهیم اساسی می‌پردازد به این منظور که اساس یك درس مقدماتی باشد. دومین بخش با یك فصل درباب مکانیك‌آماری مقدماتی شروع می‌شود تا مدرس بتواند کاربردهایی را انتخاب کند کـه هم بـه ترمودینامیك و هم به‌مکانیك‌آماری نیازدارند، نظیر گرمای ویژهٔ جامدات، زمزاییکها، پارامغناطیس هسته‌ای، و دماهای منفی. بخش ۲ همچنین شامل موضوعهایی مثل تعادل شیمیایی، واکنشهای گاز کامل، نظریهٔ فاز، قانون سوم، پیلهای سوختی، ترموکوپلها، تابش جسم سیاه، و دماهای منفی کلوین است.

مؤلفان، سپاس خود را از مهارت، تفاهم، و لطفی‌که از سوی کارکنان مك‌گراهیل، مخصوصاً مارین پرونزانـو[1] و اسکات امرمن[2]، درتهیهٔ ایـن کتاب مبذول شده است تقدیم می‌دارند.

مارك و. زیمانسکی
ریچارد هـ. دیتمن

---

1. Marian Provenzano 2. Scott Amerman

بخش اول

مفاهیم اساسی

۱

دما

۱.۱ دیدگاه ماکروسکوپیکی

مطالعهٔ هر شاخهٔ خاصی ازفیزیك با جداکردن ناحیهٔ محدودی ازفضا یا قسمت محدودی ازماده ازمحیط آن آغازمی‌شود. قسمت برگزیده (البته درعالم خیال) که مورد توجه‌قرار می‌گیرد، سیستم، وهرچه‌که درخارج آن قرار دارد و درنحوهٔ رفتارآن نقش مستقیم دارد، محیط خوانده می‌شود. وقتی یك سیستم انتخاب شد، قدم بعدی توصیف آن برحسب کمیتهایی است که به رفتار سیستم یا برهم‌کنشهای آن با محیط، یا هر دو مربوط‌اند. به‌طور کلی دو دیدگاه وجود دارد که پذیرفتنی است، دیدگاه ماکروسکوپیکی و دیدگاه میکروسکوپیکی.

محتویات سیلندر موتور یك اتومبیل را به‌عنوان سیستم انتخاب می‌کنیم. تجزیهٔ شیمیایی‌نشان می‌دهدکه قبل‌از احتراق مخلوطی ازهیدروکربورها وهوا درآن‌وجود دارد، وپس ازآنکه مخلوط محترق‌شد، محصولات احتراق‌را می‌توان برحسب بعضی‌ازترکیبهای شیمیایی توصیف‌کرد. بیان مقادیر نسبی این مواد، توصیفی از ترکیب سیستم خواهد بود. سیستمی‌که شرح ترکیب‌آن داده شد، درهرلحظه، بسته به‌مکان پیستون، حجم معینی‌دارد، این حجم را می‌توان بآسانی اندازه‌گرفت، و در آزمایشگاه به‌کمك ابزاری‌که به‌پیستون متصل است به‌طور خودکار ثبت کرد. کمیت دیگری‌که برای مشخص‌کردن سیستم حتماً

لازم است، فشار گازهای داخل سیلندر است. پس از احتراق مخلوط، فشارزیاد است وپس از تخلیهٔ محصولات‌فشارکم می‌شود. درآزمایشگاه می‌توان‌از فشارسنج برای اندازه‌گیری تغییرات فشار وثبت خودکار نتایج درحین‌کار موتور استفاده‌کرد. بالاخره، کمیت دیگری وجود داردکه بدون آن نمی‌توان از عملکرد موتور به‌اندازهٔ‌کافی مطلع شد. این‌کمیت دما نام دارد و همان‌طورکه خواهیم دید، دربسیاری ازموارد می‌توان آن‌را مانند سایر کمیتها براحتی اندازه‌گیری‌کرد.

مواد داخل سیلندر موتور یك اتومبیل را توسط چهارکمیت‌که عبارتند از ترکیب، حجم، فشار و دما، توصیف کردیم. این‌کمیتها به‌مشخصات‌کلی، یا خواص بزرگ‌مقیاس سیستم مربوط می‌شوند ومبنای توصیف ماکروسکوپیکی سیستم را تشکیل می‌دهند. لذااین کمیتها، مختصات ماکروسکوپیکی خوانده‌می‌شوند. کمیتهایی‌که‌برای توصیف‌ماکروسکوپیکی سایرسیستمها باید مشخص شوند، البته، متفاوت‌اند، ولی مختصات‌ماکروسکوپیکی عموماً دارای ویژگیهای مشترك زیراند:

۱. هیچگونه فرض خاصی دربارهٔ ساختار ماده در بر ندارند.
۲. تعداد آنها کم است.
۳. آنها راکم وبیش مستقیماً با حواس خود درمی‌یابیم.
۴. عموماً می‌توان آنها را مستقیماً اندازه‌گرفت.

به‌طور خلاصه ، توصیف ماکروسکوپیکی یك سیستم عبارت است از مشخص‌کردن چند ویژگی اساسی و قابل اندازه‌گیری آن سیستم.

۲.۱ دیدگاه میکروسکوپیکی

از نظر مکانیك آماری، یك سیستم متشکل است از تعداد بسیار زیادی مولکول، N ، که هرکدام از این مولکولها می‌تواند درمجموعه‌ای از حالتهایی‌که انرژی آنها مساوی ε_1 ، ε_2 و ... است، قرارگیرد. فرض براین است‌که مولکولها دراثر برخورد یا توسط نیروهایی‌که به‌وسیلهٔ میدان ایجاد شده‌اند، با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. سیستم مولکولها را می‌توان به‌صورت منزوی در نظرگرفت و یا، در بعضی موارد، می‌توان فرض‌کرد که مجموعه‌ای از سیستمهای مشابه، یا مجتمعی از سیستمها، آن را دربرگرفته‌اند. مفاهیم احتمالاتی به‌کار گرفته می‌شوند و فرض می‌شودکه حالت تعادل سیستم حالتی است‌که احتمال آن بیشینه است. مسئلهٔ اساسی این است‌که تعداد مولکولها در هریك از حالتهای انرژی مولکولی(که به‌جمعیت این حالتها موسوم‌اند) را، به‌هنگام حصول تعادل بدانیم.

چون مکانیك آماری بتفصیل در فصل ۱۱ بررسی خواهد شد، دراینجا، بحث بیشتر دراین موضوع، ضروری نیست. با وجود این،آشکار است که توصیف میکروسکوپیکی یك سیستم شامل مشخصات زیر است:

۱. فرضهایی دربارهٔ ساختار ماده، مثلا وجود مولکولها، می‌شود.
۲. کمیتهای زیادی باید مشخص شوند.
۳. کمیتهای مشخص‌شده توسط حواس ما دریافت نمی‌شوند.
۴. این کمیتها را نمی‌توان اندازه‌گرفت.

۳.۱ مقایسهٔ دیدگاههای ماکروسکوپیکی و میکروسکوپیکی

اگرچه ممکن است این‌طور به‌نظر برسد که این دو دیدگاه بسیار متفاوت و با یکدیگر ناسازگارند، لکن رابطه‌ای بین آنها موجود است، ووقتی‌که هر دو دیدگاه در مورد یك سیستم به‌کار روند، باید نتیجهٔ یکسانی به‌دست دهند. رابطهٔ بین این دو دیدگاه در این واقعیت نهفته است‌که ویژگیهای معدودی‌که مستقیماً قابل اندازه‌گیری هستند ومشخص‌کردن آنها همان توصیف ماکروسکوپیکی سیستم است، در واقع میانگینهای زمانی تعداد زیادی ازمشخصه‌های‌میکروسکوپیکی‌دریك مدت‌زمان هستند.مثلا، کمیت ماکروسکوپیکی فشار،عبارت‌است ازمیانگین‌آهنگ تغییرات‌اندازه‌حرکت ناشی‌ازتمام برخوردهای‌مولکولی در واحد مساحت. باوجود این، فشار خاصیتی است‌که به‌وسیلهٔ حواس ماقابل درك است. ما آثار فشار را احساس می‌کنیم. فشار خیلی پیش از اینکه فیزیکدانها دلیلی بر وجود برخوردهای مولکولی داشته باشند مورد تجربه و اندازه‌گیری و استفاده قرارگرفته بود. اگر نظریهٔ مولکولی تغییرکند، مفهوم فشارکماکان باقی می‌ماند و همان معنی معمولی خود را نزد تمام انسانها خواهد داشت. در اینجا یك وجه تمایز مهم بین دیدگاههای ماکروسکوپیکی ومیکروسکوپیکی وجود دارد. ویژگیهای ماکروسکوپیکی معدودی‌که قابل اندازه‌گیری هستند به اندازهٔ حواس آدمی قابل اطمینان‌اند. این ویژگیها تا وقتی‌که حواس ماهمین‌گونه باقی‌بمانند، بدون تغییرباقی خواهند ماند. اما،دیدگاه میکروسکوپیکی خیلی از حواس ما فراتر می‌رود. این دیدگاه، وجود مولکولها، حرکت، حالتهای انرژی، برهم‌کنشهای آنها وغیره را اصل قرار می‌دهد. دیدگاه میکروسکوپیکی دائماً در حال تغییر است، و ما هرگز نمی‌توانیم از موجه بودن این اصول مطمئن باشیم مگر اینکه‌قبلا برخی از نتایجی راکه مبتنی برآنها هستند بانتایج مشابه مبتنی بردیدگاه ماکروسکوپیکی، مقایسه‌کرده باشیم.

۴.۱ چشم‌انداز ترمودینامیک

در بالا تأکید کردیم که توصیف مشخصات کلی یك سیستم به‌کمك تعدادی از ویژگیهای قابل اندازه‌گیری آن، که کم و بیش مستقیماً توسط حواس ما قابل درك‌اند، یك توصیف ماکروسکوپیکی است. این توصیفها، نقطهٔ شروع تمام بررسیها در تمام شاخه‌های فیزیك هستند. مثلا، در بررسی مکانیك یك جسم صلب، دیدگاه ماکروسکوپیکی را اتخاذ می‌کنیم، زیرا فقط جنبه‌های خارجی جسم صلب را در نظر می‌گیریم. مکان مرکز جرم نسبت به‌محورهای مختصات در یك زمان خاص مشخص می‌شود. مکان و زمان و ترکیبی از آن‌دو، مانند سرعت، بعضی از کمیتهای ماکروسکوپیکی متداول در مکانیك را تشکیل می‌دهند و به‌مختصات مکانیکی مشهورند. مختصات مکانیکی برای تعیین انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی جسم صلب نسبت به‌محورهای مختصات، یعنی انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل جسم به‌صورت یك کل، به‌کار می‌آیند. این دو نوع انرژی، انرژی خارجی یا مکانیکی جسم صلب را تشکیل می‌دهند. هدف مکانیك، تعیین روابطی بین مختصات مکان و زمان است، که با قوانین نیوتون سازگار باشند.

اما، در ترمودینامیك توجهمان به‌داخل سیستم معطوف می‌شود، دیدگاه ماکروسکوپیکی را اختیار می‌کنیم و بر آن دسته از کمیتهای ماکروسکوپیکی تأکید می‌کنیم که رابطه‌ای با حالت داخلی سیستم داشته باشند. تعیین کمیتهایی که برای توصیف این حالت داخلی لازم و کافی هستند، به‌عهدهٔ آزمایش است. آن کمیتهای ماکروسکوپیکی که به‌حالت داخلی سیستم مربوط‌اند، مختصات ترمودینامیکی خوانده می‌شوند. این مختصات، برای تعیین انرژی داخلی سیستم به‌کار می‌آیند. هدف ترمودینامیك، پیدا کردن روابطی کلی بین این مختصات ترمودینامیکی است که با قوانین بنیادی ترمودینامیك سازگار باشند.

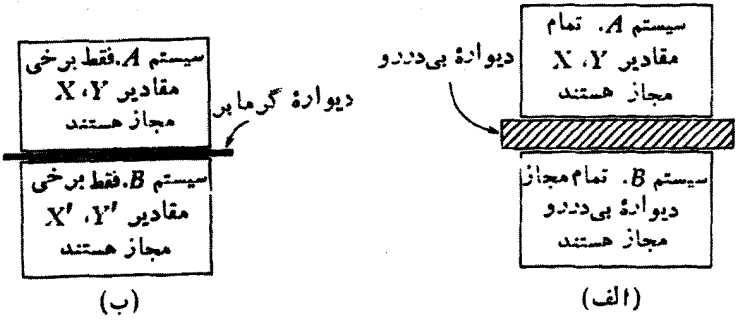
سیستمی را که بتوان برحسب مختصات ترمودینامیکی توصیف کرد، سیستم ترمودینامیکی می‌خوانند. در مهندسی، سیستمهای مهم ترمودینامیکی عبارتند از یك گاز، مانند هوا؛ یك بخار، مانند بخار آب؛ یك مخلوط، مانند بخار بنزین و هوا؛ و یك بخار در تماس با مایع خود، مانند آمونیاك مایع و آمونیاك تبخیرشده. ترمودینامیك شیمیایی علاوه بر این سیستمها، با جامدات، فیلمهای سطحی، و پیلهای الکتریکی سروکار دارد. ترمودینامیك فیزیکی علاوه بر سیستمهای بالا، شامل سیستمهایی نظیر سیم تحت کشش، خازن الکتریکی، ترموکوپل، و مواد مغناطیسی نیز می‌شود.

۵.۱ تعادل گرمایی

دیدیم که توصیف میکروسکوپیکی یك مخلوط گازی با مشخص کردن کمیتهایی نظیر ترکیب،

جرم، فشار، وحجم ممکن می‌شود. تجربه نشان می‌دهد که برای یك ترکیب معین ویك جرم ثابت، فشار وحجم می‌توانند مقادیر متفاوت بسیاری را اختیار کنند. اگر فشار ثابت نگهداشته شود، حجم می‌تواند دریك گسترهٔ پهناور تغییر کند، وبالعکس. به‌عبارت دیگر، فشار وحجم مختصات مستقلی هستند. همین‌طور، آزمایش نشان می‌دهد که برای یك سیم باجرم ثابت، کشش وطول مختصات مستقلی هستند، در حالیکه، درمورد یك فیلم سطحی، کشش سطحی و مساحت را می‌توان مستقلا تغییر داد. بعضی از سیستمها که در نگاه اول کاملا پیچیده به‌نظر می‌رسند، مانند یك پیل الکتریکی با دو الکترود مختلف و یك الکترولیت، را هم می‌توان تنها به‌کمك دومختصهٔ مستقل توصیف کرد. ازسوی دیگر، دربعضی ازسیستمها که ازچند جزء همگن ساخته شده‌اند، مشخص کردن دو مختصهٔ مستقل برای هر قسمت همگن ضروری است. جزئیات سیستمهای ترمودینامیکی گوناگون ومختصات ترمودینامیکی آنها، در فصل دوم خواهد آمد. فعلا، برای ساده کردن بحث، فقط سیستمهای با جرم و ترکیب ثابت را، که برای توصیف هریك فقط به‌یك جفت مختصهٔ مستقل احتیاج است موردبررسی قرار می‌دهیم. این مطلب از شمول بحث نمی‌کاهد و از طولانی شدن آن تا اندازهٔ زیادی جلوگیری می‌کند. درمورد سیستمهای نامشخص، نمادهای Y و X را برای دو مختصهٔ مستقل به‌کار خواهیم برد.

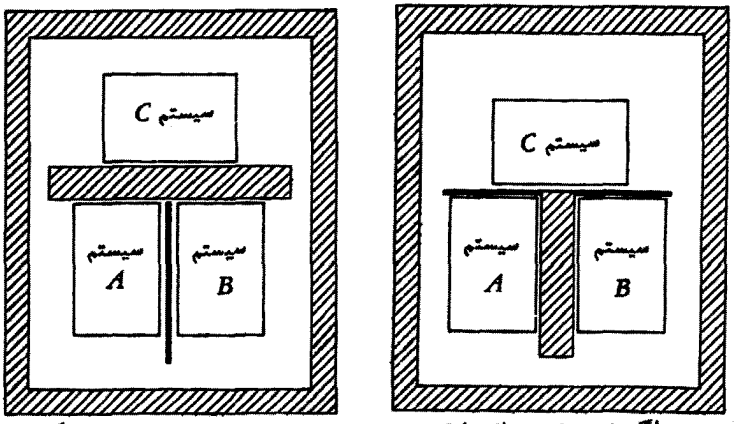
حالتی ازسیستم راکه درآن مقادیر Y و X، مادامی که شرایط خارجی تغییر داده نشده‌اند، ثابت باقی می‌مانند، حالت تعادل می‌گویند. تجربه نشان می‌دهد که وجود حالت تعادل در یك سیستم بستگی به‌نزدیکی سیستمهای دیگر و به‌جنس دیواره‌هایی که آنها را ازهم جدا می‌کند دارد. دیواره‌ها یا از نوع بی‌دررو هستند یا گرمابر. اگر دیواره بی‌دررو باشد(شکل ۱.۱ الف)، حالت Y و X برای سیستم A و Y' و X' برای سیستم B می‌توانند



شکل ۱.۱ خواص دیواره‌های بی‌دررو و گرمابر.

به‌ازای هر مقدارقابل حصول چهارکمیت فوق، توأماً به‌صورت دوحالت‌تعادل وجودداشته باشند، فقط به‌این شرط که دیواره‌ها بتوانند فشار ناشی از اختلاف بین این دو مجموعه مختصات را تحمل‌کنند. لایه‌های ضخیم چوب، بتون، پنبهٔ‌نسوز، نمد، پوشال مصنوعی، و غیره، تقریبهای تجربی خوبی برای دیواره‌های بی‌دررو هستند. اگر دو سیستم توسط دیواره‌های گرمابر (رك شکل ۱.۱ب) ازیکدیگر جدا شده باشند، مقادیر Y، X و Y'، X' خودبخود تغییر خواهندکرد تا اینکه یك حالت تعادل برای‌مجموعهٔ‌دوسیستم برقرار شود. دراین حالت اصطلاحاً گفته می‌شودکه دوسیستم با یکدیگر درحال تعادل گرمایی هستند. متداولترین نوع گرمابر، عبارت از یك ورقهٔ نازك فلزی است. تعادل گرمایی حالتی است‌که دو سیستم (یا بیشتر)که با مقادیر محدود مختصاتشان مشخص شده‌اند، پس از اینکه توسط دیواره‌های گرمابر با یکدیگر در تماس قرار گرفتند، به‌آن می‌رسند.

دو سیستم A و B را درنظربگیریدکه توسط یك‌دیوارهٔ بی‌دررو ازهم جدا شده باشند ولی هریك از آنها از طریق دیواره‌های‌گرمابر با سیستم ثالث C در تماس باشد، و هرسه توسط دیواره‌های بی‌دررو مطابق شکل ۲.۱ الف احاطه شده باشد. آزمایش نشان می‌دهد که این دو سیستم با سیستم سوم به‌تعادل گرمایی خواهند رسید و اگر بعد از آن، به‌جای



اگر A و B هریك با C در تعادل گرمایی باشند، (الف)

خود A و B نیز با یکدیگر درتعادل گرمایی خواهند بود. (ب)

شکل ۲.۱ قانون صفرم ترمودینامیك (دیواره‌های بی‌دررو با هاشور ودیواره‌های‌گرمابر با خط پررنگ مشخص شده‌اند).

دیواره‌های بی‌درروییکه A و B را جدا می‌کنند یك دیوارهٔ گرمابر قرار دهیم، تغییر بیشتری رخ نخواهد داد (شکل ۲.۱ ب). اگر، به‌جای اینکه بگذاریم دو سیستم A و B به‌طور همزمان با سیستم C به‌تعادل گرمایی برسند، ابتدا بین A و C و سپس بین B و C (حالت سیستم C درهر دومورد یکسان‌است) تعادل گرمایی برقرارکنیم، دراین‌صورت اگر A و B از طریق یك دیوارهٔ گرمابر درتماس با یکدیگر درآیند، این دو در تعادل گرمایی با یکدیگر خواهند بود. این اصطلاح را که «دوسیستم درتعادل گرمایی هستند» برای بیان این مفهوم به‌کار می‌بریم که دوسیستم درحالتهایی هستندکه اگرازطریق یك دیوارهٔ گرمابر به‌یکدیگر متصل می‌بودند، سیستم مرکب نیز درتعادل گرمایی می‌بود.

این واقعیتهای تجربی را می‌توان به‌طور خلاصه به‌صورت زیربیان‌کرد: دوسیستم‌که با سیستم ثالثی در تعادل‌گرمایی باشند، با یکدیگر نیز درتعادل‌گرمایی خواهندبود. این‌اصل را به‌تبعیت از فاولر[1] قانون صفرم ترمودینامیك می‌نامیم.

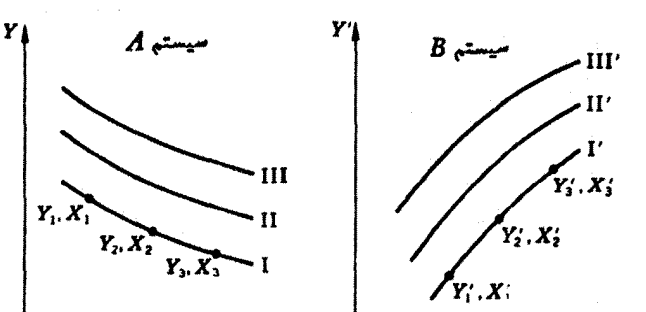
۶.۱ مفهوم دما

سیستم A راکه در حالت Y_1، X_1 باسیستم B درحالت Y_1'، X_1' درتعادل گرمایی‌است، در نظر می‌گیریم. اگر سیستم A برداشته شود وحالت‌آن تغییرکند، حالت دیگری مانند Y_2، X_2 پیدا خواهد شدکه درآن، سیستم A با حالت اولیهٔ Y_1'، X_1' سیستم B درتعادل گرمایی است. آزمایش نشان می‌دهدکه تعداد زیادی حالتهای تعادل نظیر Y_1، X_1؛ Y_2، X_2؛ Y_3، X_3؛ وغیره، وجود دارندکه هریك ازآنها با همان حالت Y_1'، X_1' سیستم B در تعادل گرمایی است، ولذا، بر طبق قانون صفرم، خود این حالتها با یکدیگر در تعادل گرمایی هستند. فرض خواهیم‌کردکه وقتی این حالتها برروی یك نمودار YX رسم‌شوند، نظیر شکل ۳.۱ همگی برروی یك منحنی I، که آن‌را یك منحنی همدما می‌نامیم، قرار خواهندگرفت. یك منحنی همدما مکان هندسی تمام نقاطی است‌که حالتهایی راکه درآن یك سیستم با حالتی از سیستم دیگر در تعادل گرمایی است نمایش می‌دهند. ما هیچ فرضی راجع به‌پیوستگی منحنی همدما نمی‌کنیم، هرچندکه آزمایشهای انجام شده بر روی سیستمهای ساده معمولاً نشان می‌دهندکه حداقل قسمتی ازمنحنی همدما، یك منحنی‌پیوسته است.

همین‌طور، در مورد سیستم B، مجموعه حالتهای Y_1'، X_1'؛ Y_2'، X_2'؛ و غیره را می‌یابیم که همهٔ آنها با یك حالت $(Y_1، X_1)$ ازسیستم A، و در نتیجه با یکدیگر، در

---

1. R. H. Fowler



شکل ۳.۱ همدماهای دو سیستم مختلف.

تعادل گرمایی هستند. این حالتها برنمودار $Y'X'$ شکل ۳.۱ رسم شده‌اند و برروی منحنی همدمای I' قراردارند. ازقانون صفرم نتیجه می‌شود که تمام حالتهای واقع برمنحنی همدمای I از سیستم A، با تمام حالتهای واقع برمنحنی I' از سیستم B در تعادل گرمایی هستند. منحنیهای I و I' را منحنیهای همدمای متناظر دوسیستم می‌نامیم.

اگرآزمایشهای سابق‌الذکر با شرایط اولیهٔ متفاوتی تکرارشوند، مجموعه حالتهای دیگری ازسیستم A، که برروی منحنی II قرار دارند، به‌دست می‌آیندکه هریك از آنها با حالتهای سیستم B، که برروی منحنی II' واقعند، در تعادل گرمایی هستند. به‌این ترتیب، می‌توان یك خانواده منحنی همدمای I، II، III، وغیره، از سیستم A و یك خانواده منحنی همدمای متناظر I'، II'، III'، وغیره، از سیستم B یافت. علاوه براین، می‌توان با اعمال مکرر قانون صفرم، منحنیهای همدمای متناظر سیستمهای دیگری مانند C، D، و غیره، را نیز به‌دست‌آورد.

وجه مشترك تمام حالتهای همدماهای متناظر همهٔ سیستمها این است که جملگی با یکدیگر در تعادل گرمایی هستند. در این حالتها، می‌توان گفت که خود سیستمها دارای ویژگی‌ای هستند که تعادل گرمایی آنها را با یکدیگر تضمین می‌کند. ما این ویژگی را دما می‌نامیم. دمای یك‌سیستم ویژگی‌ای است که تعیین می‌کندآیا یك سیستم باسیستمهای دیگر در تعادل‌گرمایی قرار دارد یا خیر.

به روش عملی‌تری نیز می‌توان پی‌به‌مفهوم دما برد. وقتی‌که سیستم A بامختصات X، Y ازسیستم C با مختصات X''، Y'' جدا می‌شود، نزدیك‌شدن به‌تعادل گرمایی را تغییراتی‌که در این چهارمختصه ایجاد می‌شود نشان می‌دهد. حالت نهایی تعادل گرمایی،

با رابطه‌ای بین این مختصات نشان داده می‌شود که می‌توان آن را به‌صورت تابع کلی زیر نوشت

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0 \qquad (۱-۱)$$

به‌عنوان مثال ، اگر A گازی با مختصات P (فشار) و V (حجم) باشد و از قانون بویل پیروی کند، و اگر C گاز مشابهی با مختصات P'' و V'' باشد، معادلهٔ (۱-۱) به‌صورت زیر درمی‌آید

$$PV - P''V'' = 0$$

همین‌طور، تعادل گرمایی بین سیستم B با مختصات Y' و X' وسیستم C به‌صورت زیرنشان داده می‌شود

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0 \qquad (۱-۲)$$

که درآن f_{BC} ممکن است کاملا با f_{AC} متفاوت باشد ولی فرض براین است که این تابع نیز تابعی خوشرفتار است.

اگر Y'' را ازمعادلات (۱-۱) و (۱-۲) به‌دست‌آوریم، داریم

$$Y'' = g_{AC}(Y, X, X'')$$

و

$$Y'' = g_{BC}(Y', X', X'')$$

یا

$$g_{AC}(Y, X, X'') = g_{BC}(Y', X', X'') \qquad (۱-۳)$$

اکنون طبق قانون صفرم، تعادل گرمایی بین A و C وهمچنین بین B و C به‌معنای تعادل گرمایی بین A و B است، که می‌توان آن‌را با رابطه‌ای بین مختصات سیستمهای A و B نشان داد؛ بنابراین

$$f_{AB}(Y, X; Y', X') = 0 \qquad (۱-۴)$$

چون معادلهٔ (۱-۳) نیز همین دو وضعیت تعادل را بیان می‌کند، لذا این معادله باید با معادلهٔ (۱-۴) سازگار باشد، یعنی باید به‌رابطه‌ای بین Y، X؛ Y'، X' ساده شود. بنابراین، مختصهٔ اضافی X'' در معادلهٔ (۱-۳) باید حذف شود، ومعادله باید به‌رابطهٔ‌زیر تبدیل شود

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X')$$

با اعمال دوبارهٔ استدلال فوق در مورد سیستمهای A و C، که با B در حال تعادل می‌باشند، نهایتاً وقتی که سه‌سیستم درتعادل گرمایی هستند، داریم

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X'') \qquad (۵-۱)$$

به‌عبارت دیگر، برای هرمجموعه مختصات تابعی وجود دارد و این توابع، وقتی‌که‌سیستمها با یکدیگر در تعادل گرمایی هستند، همگی برابرند. مقدار مشترک tی این توابع همان دمای تجربی است که بین تمام سیستمها مشترک است.

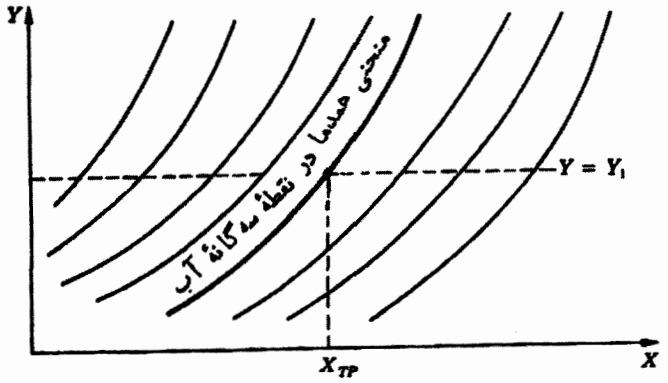
$$\boxed{t = h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X'')} \qquad (۶-۱)$$

رابطهٔ $t = h_A(Y, X)$، صرفاً معادلهٔ یك منحنی همدما ازسیستم A، نظیر منحنی I درشکل ۳.۱ است. چنانچه برای t مقدار دیگری درنظربگیریم، منحنی دیگری به‌دست خواهد آمد (نظیرمنحنی II درشکل ۳.۱).

دمای تمام سیستمهایی راکه در تعادل گرمایی هستند می‌توان با یك عدد نشان داد. تعیین مقیاس دما صرفاً پذیرش مجموعه قواعدی است که طبق‌آن به‌یکدسته منحنی همدمای متناظر، یك عدد و به‌دستهٔ دیگرازمنحنیهای همدمای متناظر، عددی دیگر نسبت می‌دهیم.

۷.۱ اندازه‌گیری دما

برای تعیین یك مقیاس تجربی دما، سیستمی با مختصات Y و X را به‌عنوان استاندارد، که ما آن را دماسنج می‌نامیم، انتخاب می‌کنیم و مجموعه قواعدی را برای نسبت دادن یك مقدارعددی به‌دمای وابسته به‌هرکدام ازمنحنیهای همدمای‌آن، اختیار می‌کنیم. به‌هر سیستم دیگری‌که با دماسنج درتعادل گرمایی باشد،همین عدد را برای دما نسبت می‌دهیم. ساده‌ترین روش این است‌که یك مسیر مناسب در صفحهٔ YX، نظیرآنچه‌که در شکل ۴.۱ با خطچین $Y = Y_1$ نشان داده شده است، انتخاب‌کنیم. این خط، منحنیهای همدما را در نقاطی قطع می‌کندکه مختصهٔ Y آنها مشترك ولی مختصهٔ X آنها متفاوت است. سپس دمای وابسته به‌هرمنحنی همدما، را به‌عنوان تابع مناسبی از X دراین نقطهٔ تقاطع‌اختیار می‌کنیم. مختصهٔ X، ویژگی دماسنجی خوانده می‌شود و شکل تابع دماسنجی $\theta(X)$، مقیاس دما را تعیین می‌کند. شش نوع مهم دماسنج وجود دارد، که هریك، همان‌گونه‌که



شکل ۴۰۱ برقراری یك مقیاس دما، مستلزم نسبت دادن مقادیر عددی به‌منحنیهای همدمای یك‌سیستم استاندارد اختیاری، یعنی‌دماسنج، است.

جدول ۱۰۱ دماسنجها و ویژگیهای دماسنجی

نماد	خواص دماسنجی	دماسنج
P	فشار	گاز (حجم ثابت)
R'	مقاومت الکتریکی	مقاومت الکتریکی (کشش ثابت)
$\mathcal{E}$	نیروی محرکهٔ الکتریکی گرمایی	ترموکوپل (کشش ثابت)
P	فشار	بخار هلیوم (اشباع شده)
χ	خودگیری مغناطیسی	نمك پارامغناطیسی
$\mathcal{R}_{B.\lambda}$	گسیل تابنده	تابش جسم سیاه

درجدول ۱۰۱ نشان داده شده است، ویژگی دماسنجی خاص خود را داراست.

فرض‌کنید X نمایشگریکی‌ازویژگیهای دماسنجی مندرج درجدول ۱۰۱ باشد،به‌طور اختیاری می‌خواهیم مقیاس دما را طوری تعریف‌کنیم کـه دمای θ مستقیماً با X متناسب باشد. بنابراین، دمای مشترك بین دماسنج وهمهٔ سیستمهایی‌که باآن درتعادل‌گرمایی‌هستند عبارت است از

$$\theta(X)=aX \quad (Y \text{ ثابت است}) \qquad (۱-۷)$$

باید توجه داشت که وقتی این رابطهٔ اختیاری در مورد انواع مختلف دماسنجها، یا حتی در مورد سیستمهای مختلفی از یك نوع، به‌کار برده می‌شود، معمولاً مقیاسهای دمای متفاوتی به‌دست می‌دهد. لذا، سرانجام باید به‌روشی اختیاری یا منطقی، یك نوع دماسنج ویك سیستم خاص (یا نوعی‌سیستم) را انتخاب کنیم تا به‌عنوان وسیلهٔ دماسنجی‌استاندارد به‌کار گرفته شود. ولی بدون توجه به‌اینکه چه استانداردی انتخاب شده است، مقدار aدر معادلهٔ (۱-۷) باید مشخص شود؛ فقط دراین صورت است که یك رابطهٔ عددی بین دمای $\theta(X)$ و ویژگی دماسنجی X داریم.

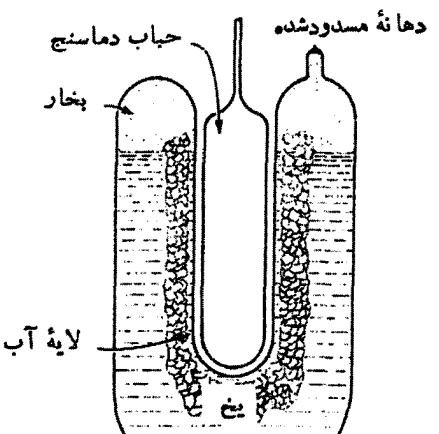
به‌طور کلی، معادلهٔ (۱-۷) درمورد دماسنجی که در تماس با سیستمی است که دمای $\theta(X)$ آن باید اندازه‌گیری شود، به‌کار می‌رود. بنابراین ، معادلهٔ مذکور هنگامی به‌کار می‌رود که دماسنج با سیستم استانداردی که به‌دلخواه انتخاب شده و تولید آن ساده است، در تماس قرار گیرد؛ این حالت از سیستم استانداردی که به‌دلخواه انتخاب شده است، یك نقطهٔ ثابت خوانده می‌شود. ازسال ۱۹۵۴/۱۳۳۳، فقط یك نقطهٔ ثابت استاندارد به‌کار رفته است که همان نقطهٔ سه‌گانهٔ آب، یعنی حالتی است که درآن مخلوطی از یخ، مایع و بخار آب خالص، در تعادل قرار دارد. به‌دمایی که این حالت در آن وجود دارد، به‌طور اختیاری مقدار ۲۷۳٫۱۶ کلوین، که اختصاراً به‌صورت ۲۷۳٫۱۶K نوشته می‌شود، نسبت داده شده است. اکنون با محاسبهٔ a ازمعادلهٔ (۱-۷) داریم

$$a=\frac{۲۷۳٫۱۶\,\mathrm{K}}{X_{TP}} \qquad (۱-۸)$$

که درآن شاخص پایینی TP، مقدار ویژگی X_{TP} را صریحاً به‌دمای‌نقطهٔ سه‌گانه‌منسوب می‌کند. با توجه به‌معادلهٔ (۱-۸)، معادلهٔ کلی (۱-۷) را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$\theta(X)=۲۷۳٫۱۶\,\mathrm{K}\,\frac{X}{X_{TP}} \quad (Y \text{ ثابت}) \qquad (۱-۹)$$

دمای نقطهٔ سه‌گانهٔ آب، نقطهٔ ثابت استاندارد دماسنجی است. برای رسیدن‌به‌نقطهٔ سه‌گانه، آب بسیار خالصی راکه ترکیب ایزوتوپی آن عمدتاً شبیه آب اقیانوس است در ظرفی که در شکل ۵.۱ طرح آن نشان داده شده است، تقطیر می‌کنند. پس از این‌که تمام هوا ازظرف‌خارج‌شد، دهانهٔ ظرف را مسدود می‌کنند. باکمك یك مخلوط سردکننده‌درحفرهٔ داخلی، یك لایهٔ یخ در اطراف این حفره تشکیل می‌شود. وقتی‌که مخلوط سردکننده با یك حباب دماسنج جایگزین شود، یك لایهٔ نازك یخ در اطراف این دماسنج ذوب می‌شود.



شکل ۵.۱ ظرف مربوط به‌نقطهٔ سه‌گانه.

مادامی‌که فازهای جامد، مایع و بخار با یکدیگر درتعادل به‌سر می‌برند، سیستم در نقطهٔ سه‌گانه است.

۸.۱ مقایسهٔ دماسنجها

با اعمال اصول ذکرشده درسطور پیش در مورد سه‌دماسنج اول مندرج درجدول ۱.۱، سه راه مختلف برای اندازه‌گیری دما داریم. بدین‌ترتیب، برای یک گاز درحجم ثابت داریم

$$\theta(P) = ۲۷۳٫۱۶\,\mathrm{K}\,\frac{P}{P_{TP}} \qquad \text{(حجم ثابت)}$$

برای یک مقاومت الکتریکی داریم

$$\theta(R') = ۲۷۳٫۱۶\,\mathrm{K}\,\frac{R'}{R'_{TP}}$$

و برای یک ترموکوپل داریم

$$\theta(\mathcal{E}) = ۲۷۳٫۱۶\,\mathrm{K}\,\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{TP}}$$

اکنون یک رشته آزمایش درنظربگیریدکه درآنها دمای یک سیستم مفروض به‌طور همزمان با هریک ازاین سه‌دماسنج اندازه‌گیری می‌شود. این مقایسه درجدول ۲.۱ نشان

جدول ۲۰۱ مقایسهٔ دماسنجها

نقطهٔ ثابت	ترموکوپل مس-کنستانتان		دماسنج مقاومتی پلاتین		دماسنج H_2 با حجم ثابت		دماسنج H_2 با حجم ثابت	
	$\mathcal{E}$, mV	$\theta(\mathcal{E})$	R', ohms	$\theta(R')$	P^*, kPa	$\theta(P)$	P^*, kPa	$\theta(P)$
N_2(NBP)	۰٫۷۳	۳۲٫۰	۱٫۹۶	۵۴٫۵	۱۸۴	۷۳	۲۹	۷۹
O_2(NBP)	۰٫۹۵	۴۱٫۵	۲٫۵۰	۶۹٫۵	۲۱۶	۸۶	۳۳	۹۰
CO_2(NSP)	۳٫۵۲	۱۵۴	۶٫۶۵	۱۸۵	۴۸۶	۱۹۳	۷۳	۱۹۶
H_2O(TP)	$\mathcal{E}_{TP}=۶٫۲۶$	۲۷۳	$R'_{TP}=۹٫۸۳$	۲۷۳	$P_{TP}=۶۸۹$	۲۷۳	$P_{TP}=۱۰۱$	۲۷۳
H_2O(NBP)	۱۰٫۰۵	۴۴۰	۱۳٫۶۵	۳۸۰	۹۴۲	۳۷۴	۱۳۹	۳۷۴
Sn(NMP)	۱۷٫۵۰	۷۶۲	۱۸٫۵۶	۵۱۶	۱۲۸۷	۵۱۰	۱۸۷	۵۰۵

* $1\,Pa = 1\,N/m^2$, $1\,atm = 101.3\,kPa$

داده شده است. علامت اختصاری NBP معرف **نقطهٔ جوش متعارف** است که عبارت از دمایی است که در آن یك مایع درفشار یك اتمسفر به‌جوش می‌آید؛ حروف NMP معرف **نقطهٔ ذوب متعارف**؛ NSP معرف **نقطهٔ تصعید متعارف** وTP معرف **نقطهٔ سه‌گانه** هستند. مقادیرعددی مندرج دقیق نیستند، وبرای سهولت، ۲۷۳٫۱۶ به‌صورت ۲۷۳ نوشته شده است. اگر ستونهای θ را با یکدیگرمقایسه کنیم، می‌بینیم که درهیچیك ازنقاط ثابت، به‌جز نقطهٔ سه‌گانهٔ‌آب، دماسنجها توافق ندارند. حتی دو دماسنج هیدروژنی نیزکمی بایکدیگر اختلاف دارند، ولی اختلاف بین دماسنجهای گازی را می‌توان با به‌کاربردن فشارهای کم تاحد زیادی کاهش داد، به‌طوری که دماسنج گازی به‌عنوان دماسنج استاندارد، که مقیاس دمای تجربی براساس‌آن تعریف می‌شود، به‌کاربرده می‌شود.

۹۰۱ دماسنج گازی

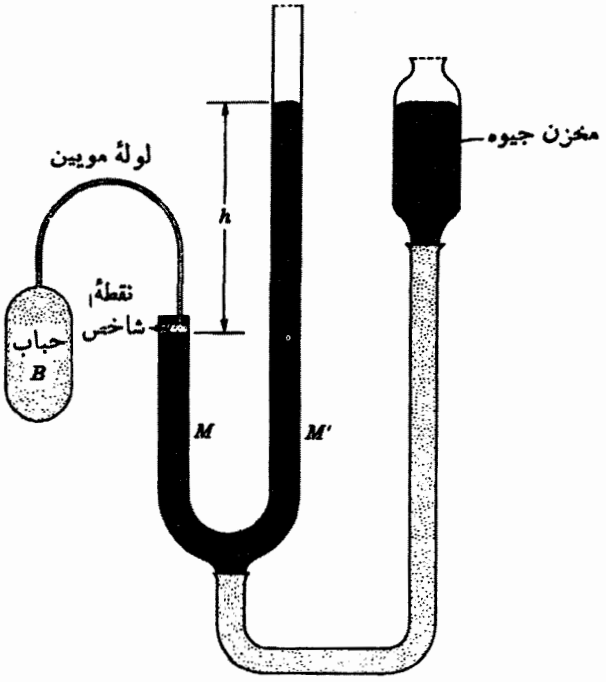
درشکل ۱.۶نمودار یك دماسنج گازی با حجم ثابت نشان داده شده است. جنس،ساختمان، و ابعاد دماسنج در ادارات ومؤسسات مختلف سراسر دنیا که این دستگاه را به‌کار می‌برند تفاوت دارد و به‌طبیعت گاز و گسترهٔ دمایی که دماسنج برای آن درنظرگرفته شده است، بستگی دارد. گاز درحباب B (که معمولا ازجنس پلاتین یا یکی ازآلیاژهای آن است) که توسط یك لولهٔ مویین با ستون جیوهٔ M ارتباط پیدا می‌کند، قراردارد. حجم گاز را با تنظیم‌ارتفاع ستون جیوهٔ M تا آنجاکه سطح فوقانی جیوه نوك یك شاخص کوچك (به‌نام نقطهٔ شاخص)را درفضای بالای M لمس کند، ثابت‌نگه می‌داریم؛ این‌فضا معروف به‌فضای مرده یا حجم مزاحم است. ستون جیوهٔ M با بالا یا پایین‌بردن مخزن جیوه تنظیم می‌شود. اختلاف ارتفاع h بین دوستون جیوهٔ M و M' را یك‌بار هنگامی که حباب توسط سیستمی که می‌خواهیم دمای آن را اندازه بگیریم احاطه شده است، اندازه می‌گیریم، و بار دیگر وقتی که سیستم را آب درنقطهٔ سه‌گانه احاطه کرده است.

مقادیر مختلف فشار باید با توجه به‌منابع خطای زیرتصحیح شوند:

۱. گازموجود درفضای مرده (و درهرحجم مزاحم دیگر) در دمایی متفاوت با دمای گاز داخل حباب است.

۲. گاز داخل لولهٔ مویین که‌حباب را به‌فشارسنج‌وصل می‌کند دارای شیب دماست، یعنی دمای آن یکنواخت نیست.

۳. حباب، لولهٔ مویین، و حجمهای مزاحم با تغییر دما و فشار دستخوش تغییراتی می‌شوند.



شکل ۶.۱ دماسنج گازی ساده شده با حجم ثابت. مخزن جیوه طوری بالا و پایین برده می‌شود که سطح هلالی جیوه در سمت چپ همیشه بـا نقطهٔ شاخص در تماس باشد. فشار حباب برابر با مجموع ارتفاع h و فشار اتمسفر است.

۴. اگر قطر لولهٔ مویین با مسیر آزاد میانگین مولکولهای گاز قابل مقایسه باشد، یك شیب فشار درلولهٔ مویین وجود دارد (اثر نودسن)[1].

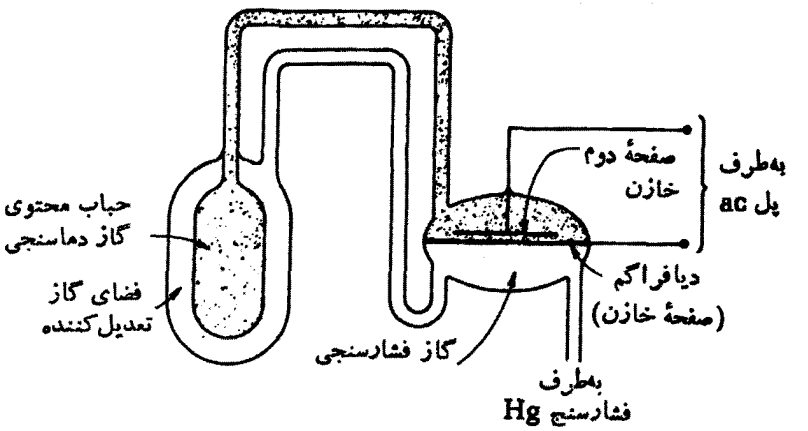
۵. مقداری گازتوسط دیواره‌ها، حباب‌ولولهٔ مویین برآشامیده می‌شود؛ هرقدردما پایینتر باشد، برآشامی بیشتر است.

۶. اثراتی وجود دارندکه ناشی از دما وتراکم‌پذیری جیوه درفشارسنج هستند.

در سالهای اخیر، اصلاحات بزرگ زیادی درطرح دماسنجهای گازی صورت گرفته‌اند. دوتای این اصلاحات به‌طورطرح‌وار درشکل ۷.۱ نشان‌داده‌شده‌اند. به‌جای گاز «دماسنجی» درون‌حباب، که مستقیماً با جیوهٔ درون فشارسنج تماس دارد، دو حجم جداگانهٔ گاز وجود دارند: گاز دماسنجی، که تا یك دیافراگم ادامه دارد وبه‌یك طرف آن فشار وارد می‌آورد،

---

1. Knudsen effect



شکل ۷.۱ نمودار طرح‌وار دو نوع از اصلاحات اعمال‌شده بر روی دماسنج گازی که در ادارهٔ ملی استاندارد آمریکا مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ویک گاز فشارسنجی که درطرف دیگر دیافراگم قراردارد وبه‌فشارسنج مرتبط است. دیافراگم، خود یکی از صفحات خازنی است که صفحهٔ دیگر آن در همان نزدیکی تثبیت شده است. اختلاف فشار دردو طرف دیافراگم باعث حرکت جزیی دیافراگم می‌شود. این حرکت باعث تغییر ظرفیت خازن می‌شود که توسط یك پل ac اندازه گرفته می‌شود. درفشارمتعارفی جو، اختلاف فشاری برابر یك قسمت دریك میلیون قابل آشکارسازی است. وقتی دیافراگم هیچ انحرافی را نشان ندهد، فشار گاز فشارسنجی برابر با فشار گاز دماسنجی است، و قرائت فشارسنج، فشار گاز داخل حباب را به‌دست می‌دهد.

یکی دیگر از اصلاحاتی که درشکل ۷.۱ نشان داده شده است، عبارت است از فضای گاز تعدیل‌کننده که حباب را احاطه می‌کند. گاز فشارسنجی تمام این فضا را پرمی‌کند. در لحظه‌ای که فشارسنج قرائت می‌شود، هیچ نیروی خالصی که تمایل به‌تغییر ابعاد حباب داشته باشد وجود ندارد، وبنابراین نیاز به‌هیچ گونه تصحیحی برای به‌حساب آوردن تغییر حجم حباب با فشار نیست.

بزرگترین اصلاحات درفشارسنج جیوه‌ای انجام گرفته‌اند. با انتخاب لوله‌های گشاد، سطح هلالی جیوه در هرلوله خیلی تخت می‌شود، زیرا برخلاف دستگاه قدیمی‌تری که در شکل ۶.۱ نشان داده شده است، فضای مرده بستگی به‌قطرلوله ندارد. محل هلال جیوه را با به‌کار گرفتن آن به‌عنوان یکی از صفحات خازن وتثبیت صفحهٔ دیگر در نزدیك آن و اندازه‌گیری ظرفیت خازن توسط یك پل ac، تعیین می‌کنیم. قالبهای پیمانه‌ای برای

اندازه‌گیری اختلاف‌ارتفاع دوستون جیوه‌مورد استفاده قرار می‌گیرند، فشارها رامی‌توان با دقت چند ده‌هزارم میلیمتر جیوه یا چندصدم پاسکال* اندازه‌گیری کرد.

۱۰.۱ دمای گاز کامل

فرض کنید مقداری گاز به‌داخل حباب یك دماسنج گازی با حجم ثابت وارد شود به‌طوری که فشار آن، P_{TP}، وقتی‌که اطراف حباب را آبی که در نقطهٔ سه‌گانهٔ خود قرار دارد فرا گرفته است، برابر با ۱۲۰kPa باشد. با ثابت‌نگهداشتن حجم V، فرض کنید که اقدامات زیر انجام گیرند:

۱. حباب به‌وسیلهٔ بخار آبی‌که در فشار استاندارد اتمسفر چگالیده می‌شود احاطه شده است، فشار گاز P_t را به‌دست آورید وآن را محاسبه کنید

$$\theta(P_t) = ۲۷۳٫۱۶\ \mathrm{K}\frac{P_t}{۱۲۰}$$

۲. قدری از گاز را خارج می‌کنیم به‌طوری‌که P_{TP} مقدار کمتری، مثلا ۶۰kPa، داشته باشد. مقدار جدید P_t را به‌دست آورید ومقدار جدید را محاسبه کنید

$$\theta(P_t) = ۲۷۳٫۱۶\ \mathrm{K}\frac{P_t}{۶۰}$$

۳. به‌کاهش‌دادن مقدار گاز داخل حباب ادامه می‌دهیم تا P_{TP} و P_t مقادیرشان کمتر و کمترشود، مثلا مقدار P_{TP} برابر با ۴۰kPa، ۲۰kPa وغیره بشود. به‌ازای‌هریك ازمقادیر P_{TP}، مقدار متناظر $\theta(P_t)$ را حساب کنید.

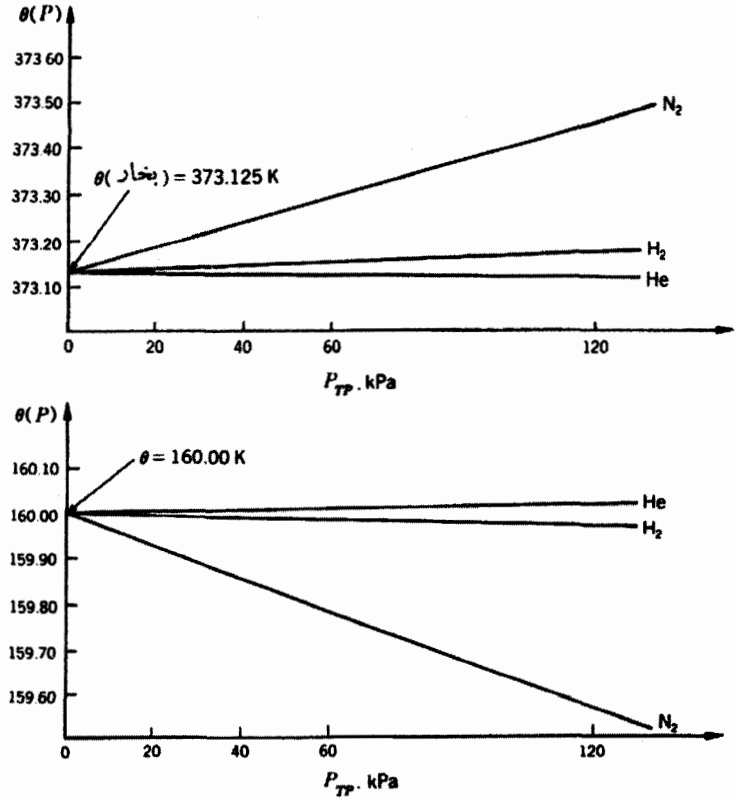
۴. $\theta(P_t)$ را بر حسب P_{TP} رسم کنید و منحنی حاصله را تا محور $P_{TP}=۰$ برون‌یابی کنید ومقدارآن‌را ازروی منحنی بخوانید

$$\lim_{P_{TP}\to ۰}\theta(P_t)$$

نتایج یك رشته ازاین گونه‌آزمایشها درشکل ۸.۱ برای سه‌نوع گازمختلف‌به‌منظور اندازه‌گیری $\theta(P)$ی متعلق‌به‌بخارآب درحال چگالیدن وهمچنین دماهای دیگر، رسم‌شده است. منحنی، این‌را می‌رساندکه، گرچه مقادیری را که یك دماسنج گازی با حجم ثابت، درمقادیرمعمولی P_{TP} نشان می‌دهد، بستگی به‌جنس گازدارد، ولی وقتی مقدار P_{TP} کاهش

---

* ۱ Pa = ۱ N/m^۲ = ۱۰ dynes/cm^۲



شکل ۸۰۱ قرائتهای یك دماسنج گازی با حجم ثابت برای دمای بخار آب درحال جگالش و برای یك شیء آزمون، هنگامی که گازهای متفاوتی با مقادیر گوناگون P_{TP} به‌کار می‌روند.

داده شود تا به‌سمت صفر میل‌کند، تمام گازها یك دما را نشان می‌دهند.
بنابراین دمای گاز کامل، θ، را توسط معادلهٔ زیر تعریف می‌کنیم

$$\theta = ۲۷۳٫۱۶\ \text{K} \lim_{P_{TP} \to ۰} \left(\frac{P}{P_{TP}}\right) \quad (V \text{ ثابت}) \qquad (۱-۱۰)$$

اگرچه مقیاس دمای گاز کامل، مستقل از ویژگیهای هر گاز خاصی است، ولی باز به‌طور کلی بستگی به‌ویژگیهای گازها دارد. هلیوم به دو دلیل مفیدترین گاز برای مقاصد دماسنجی است. در دماهای بالا هلیوم، برخلاف هیدروژن، به‌داخل پلاتین نفوذ نمی‌کند. بعلاوه، هلیوم نسبت به‌هر گاز دیگر در دمای پایینتری تبدیل به مایع می‌شود، و بنابراین

یك‌دماسنج هلیوم‌را می‌توان برای اندازه‌گیری دماهایی‌که پایینتر ازدمای قابل‌اندازه‌گیری توسط هر دماسنج گازی دیگری هستند، به‌کاربرد.

پایینترین دمای گاز کاملی‌که می‌تواند با یك دماسنج گازی اندازه گرفته شود حدود ۰٫۵ K است، مشروط بر این که ^{3}He‌ای با فشار کم به‌کار برده شود. دمای $\theta = 0$ هنوز تعریف نشده باقی می‌ماند. درفصل۷ مقیاس دمای کلوین، که مستقل از ویژگیهای هرمادهٔ خاصی است، معرفی خواهد شد. در آنجا نشان داده خواهد شدکه در محدوده‌ای از دماکه بتوان از دماسنج گازی استفاده کرد، مقیاس‌گاز کامل و مقیاس کلوین یکسان هستند. با درنظرگرفتن‌نتیجهٔ مذکور، حرف K را پس‌ازدمای گاز کامل می‌نویسیم. همچنین درفصل۷ نشان داده خواهد شدکه چگونه دمای صفر مطلق در مقیاس‌کلوین تعریف می‌شود. تا آن وقت عبارت «صفرمطلق» معنایی نخواهد داشت. باید توجه داشت بیانی‌که در بسیاری از کتابهای فیزیك ابتدایی پیدا می‌شود مبنی براینکه در $T = 0$ تمام فعالیتهای مولکولی متوقف می‌شوند، کاملا غلط است. اولا چنین بیانی دربرگیرندهٔ فرضی‌است‌که مفهوم کاملا ماکروسکوپیکی دما را به مفهوم میکروسکوپیکی حرکت مولکولی ارتباط می‌دهد و اگر بخواهیم نظریهٔمان جامع باشد باید از چنین فرضهایی حذرکنیم. ثانیاً، وقتی‌که در مکانیك آماری لازم‌می‌آید ارتباطی بین دما وفعالیتهای مولکولی برقرارشود، پی می‌بریم که‌مکانیك آماری کلاسیك‌باید به کمك‌مکانیك کوانتومی تغییرداده شود و، پس‌از این تغییر، مولکولهای یك ماده درصفرمطلق دارای مقدار محدودی انرژی جنبشی خواهند بودکه به‌عنوان انرژی نقطهٔ صفر شناخته می‌شود.

۱۱۰۱ مقیاس دمای سلسیوس[1]

مقیاس دمای سلسیوس درجه‌ای را به‌کارمی‌گیردکه بزرگی‌آن با بزرگی درجهٔ مقیاس‌گاز کامل یکی است، لیکن نقطهٔ صفرآن جابجا شده است، به‌طوری که دمای سلسیوس نقطهٔ سه‌گانهٔ آب برابر با ۰٫۰۱ درجهٔ سلسیوس است، که اختصاراً آن‌را ۰٫۰۱ °C می‌نویسند. در این‌صورت اگر t نشان‌دهندهٔ دمای سلسیوس باشد، داریم

$$t(^\circ\mathrm{C}) = \theta(\mathrm{K}) - ۲۷۳٫۱۵ \qquad (۱۱-۱)$$

بنابراین، دمای سلسیوسی که درآن بخار درفشارمتعارف چگالیده می‌شود برابر است با

$$t_s = \theta_s - ۲۷۳٫۱۵$$

1. Celsius

و با خواندن θ_2 ازشکل ۸.۱ داریم

$$t_2 = ۳۷۳٫۱۲۵ - ۲۷۳٫۱۵$$

$$= ۹۹٫۹۷۵°C$$

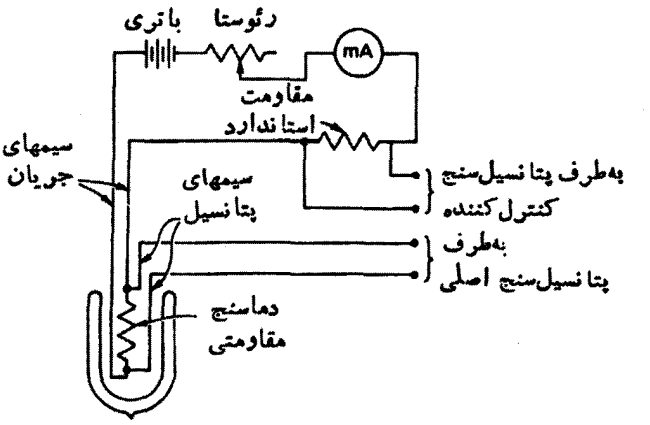
اندازه‌گیریهای مشابه برای نقطهٔ یخ (دمایی که درآن، یخ وآب مایع اشباع شده ازهوا، درفشار متعارفی،درحال تعادل به‌سر می‌برند) نشان می‌دهدکه درمقیاس سلسیوس، این دما برابر با ۰٫۰۰°C است. لکن باید توجه داشت‌که این‌دو دما به‌خاطر عدم قطعیت تجربی ناشی ازتعیین‌نقاط تقاطع به‌وسیلهٔ برون‌یابی، همان‌طورکه درشکل ۸.۱ نشان‌داده شده است، دارای مقداری خطا هستند. تنها دمای سلسیوسی‌که با تعریف معین شده‌است، دمای نقطهٔ سه‌گانه است.

۱۲.۱ دماسنجی با مقاومت الکتریکی

وقتی دماسنج مقاومتی به‌صورت یك سیم بلند وظریف است، معمولا آن‌را به‌دور یك قاب نازك می‌پیچند تا ازفشارناشی‌ازتغییر طول سیم‌که دراثر انقباض آن درموقع سردشدن‌پیش می‌آید، جلوگیری‌کند. درشرایط ویژه‌می‌توان سیم را به‌دورجسمی‌که منظور اندازه‌گیری دمای آن است پیچید ویا درداخل‌آن قرارداد. درگسترهٔ دماهای خیلی پایین، دماسنجهای مقاومتی معمولا از مقاومتهای کوچك رادیویی با ترکیب کربن یا بلور ژرمانیوم که ناخالصی آن آرسنیك است و جسم حاصل در درون یك‌کپسول مسدود شدهٔ پر از هلیوم قرار دارد، تشکیل می‌شوند. این دماسنج را می‌توان بر روی سطح جسمی که منظور اندازه‌گیری دمای آن است سوارکرد یا در حفره‌ای‌که برای این منظور ایجاد شده است، قرار داد.

معمولا مقاومت‌را به‌این‌ترتیب اندازه می‌گیرندکه یك‌جریان ثابت دردماسنج ایجاد می‌کنندواختلاف پتانسیل‌دوسرآن‌را به‌کمك یك پتانسیل‌سنج خیلی‌حساس اندازه‌می‌گیرند. در شکل ۹.۱ یك مدار نمونه نشان داده شده است. جریان با تنظیم یك رئوستا، ثابت نگهداشته می‌شود به‌طوری که اختلاف پتانسیل دو سر یك مقاومت استاندارد که با دماسنج به‌طور سری قرار گرفته است و توسط یك پتانسیل‌سنج دیگر کنترل می‌شود، ثابت می‌ماند.

دماسنج مقاومتی پلاتین را می‌توان برای کارهای خیلی دقیق درگسترهٔ ۲۵۳ — تا ۱۲۰۰°C به‌کاربرد. مدرج‌کردن دستگاه مستلزم اندازه‌گیری R'_{pt} در دماهای معین‌مختلف ونمایش دادن‌نتایج به‌دست‌آمده به‌کمك یك فرمول‌تجربی است. دریك‌گسترهٔ محدود،غالباً



شکل ۹۰۱ مدار مربوط به‌اندازه‌گیری مقاومت یك‌دماسنج مقاومتی‌که درآن یك جریان ثابت برقرار است.

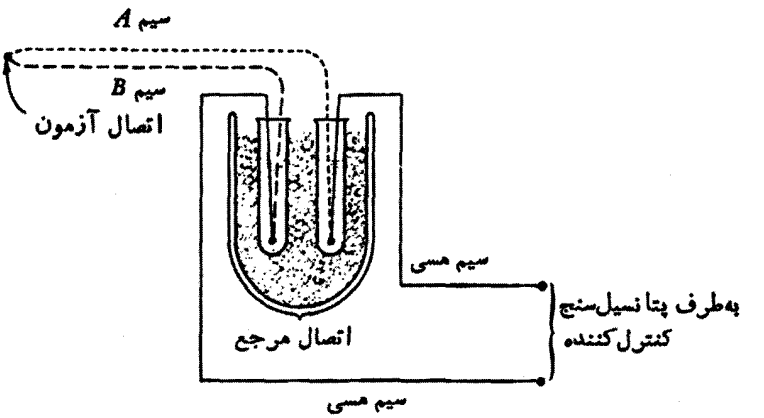
معادلهٔ درجهٔ دوم زیر به‌کار برده می‌شود

$$R'_{Pt}=R_0'(1+At+Bt^2)$$

که در آن R_0' مقاومت سیم پلاتین وقتی‌که توسط آب واقع در نقطهٔ سه‌گانه احاطه شده است، A و B مقادیری ثابت، و t دمای تجربی سلسیوس است.

۱۳۰۱ ترموکوپل

روش صحیح بـه‌کار بـردن یك ترموکوپل در شکل ۱۰۰۱ نشان داده شده است. نیروی الکتروموتوری (emf) گرمایی توسط یك پتانسیل‌سنج، که قاعدتاً باید از سیستم که‌منظور اندازه‌گیری دمـای آن است فاصله داشته بـاشد، اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین، اتصال مرجع درنزدیکی اتصال آزمون قرار داده می‌شود وشامل دواتصال با سیمهای مسی است که در دمای ذوب یخ نگهداشته می‌شوند. با این ترتیب می‌توان از سیمهای مسی برای اتصال به‌پتانسیل‌سنج استفاده‌کرد. پایه‌های محل اتصال پتانسیل‌سنج معمولا ازبرنج‌ساخته می‌شوند، ولذا در پتانسیل‌سنج، دو ترموکوپل مس-برنج وجود دارند. اگر دمای دو پایهٔ اتصال با یکدیگر برابر باشند، این دو ترموکوپل مس-برنج باعث بروز هیچ‌گونه خطایی نخواهند شد.



شکل ۱۰۰۱ ترموکوپل سیمهای A و B با یك اتصال مرجع شامل‌دو اتصال با مس، که به‌یك پتانسیل‌سنج بسته شده است.

مدرج‌کردن یك ترموکوپل بـه‌وسیلهٔ اندازه‌گیری emf گرمایی در دماهای معین مختلف، در حالی صورت می‌گیردکـه اتصال مرجع در ۰°C نگهداشته شده است. نتایج چنین‌اندازه‌گیریهایی دربیشتر ترموکوپل‌ها را معمولا می‌توان به وسیلهٔ یك معادلهٔ درجهٔ سوم به‌صورت زیر نشان داد

$$\mathcal{E}=a+bt+ct^{2}+dt^{3}$$

در این معادله $\mathcal{E}$ نمایندهٔ emf گرمایی است وثابتهای a، b، c و d برای هرترموکوپل متفاوتند. دریك گسترهٔ محدود دما،معمولا معادله‌ای از درجهٔ دوم نیز کافی است. گسترهٔ یك ترموکوپل بستگی به‌موادی داردکـه ترموکوپل از آن ساخته شده‌است. گسترهٔ یك ترموکوپل‌پلاتینیوم-رودیوم‌که ۱۰ درصد پلاتینیوم دارد از صفر تا ۱۶۰۰°C‌است. مزیت ترموکوپل‌دراین است‌که‌به‌خاطر جرم‌کوچك، خیلی سریع با سیستمی‌که اندازه‌گیری دمای آن مورد نظر است، به حال تعادل گرمایی در می‌آید. لذا تغییرات دما بآسانی بـرآن اثر می‌کند، ولی دقت دماسنج مقاومتی پلاتین را ندارد.

۱۴۰۱ مقیاس عملی بین‌المللی ۱۹۶۸/۱۳۴۷ دما (IPTS-68)

استفاده از دماسنج گاز کامل برای درجه‌بندیهـای روزمره یا برای اندازه‌گیری معمولی دمای‌ترمودینامیکی عملی‌نیست. درهفتمین‌کنفرانس‌عمومی اوزان ومقادیر۱۳۰۶/۱۹۲۷،

یك مقیاس عملی بین‌المللی دما، جهت فراهم آوردن وسیله‌ای آسان وسریع برای مدرج‌کردن وسایل علمی وصنعتی، مورد توافق قرار گرفت. مقیاس دما درسال ۱۹۴۸/۱۳۲۷ مورد تجدیدنظر قرار گرفت ودرسال ۱۹۶۰/۱۳۳۹ اصلاحاتی درآن به‌عمل آمد.

مقیاس عملی بین‌المللی ۱۹۶۸/۱۳۴۷ دما (IPTS-68)، به‌نحوی که در سال ۱۹۷۵/۱۳۵۴ اصلاح شد، عبارت است از مجموعه‌ای از نقاط ثابت که توسط دماسنج گازی با حجم ثابت اندازه‌گیری شده‌اند بعلاوهٔ مجموعه روشهایی برای درون‌یابی بین این نقاط ثابت. اگرچه IPTS-68 به‌این منظور نیست که جانشین مقیاس گاز کامل یا مقیاس سلسیوس شود، ولی‌طوری ساخته شده است که‌تقریب خوبی ازآنهاست، تفاوتهای بین این مقیاسها در داخل محدودهٔ دقت اندازه‌گیریی که در ۱۹۷۵/۱۳۵۴ بدان دست یافتند، قرار دارند.

اندازه‌گیری دقیق دما با یك دماسنج گازی مستلزم ماهها کارخسته کنندهٔ آزمایشگاهی ومحاسبات‌ریاضی است، ولی‌پس ازاتمام به‌یك‌رویداد بین‌المللی تبدیل می‌شود. چنین کاری دریك مجلهٔ فیزیك چاپ وسرانجام درجداول ثابتهای فیزیکی درج می‌شود. دماهای نقاط جوش متعارف (NBP)، نقاط ذوب‌متعارف (NMP)، وحالتهای تعادل تعدادی‌ازاجسام اندازه‌گیری شده‌اند ونتایج در جدول ۳.۱ آورده شده‌اند.

حدپایین دمای IPTS-68 برابر با ۱۳٫۸۱ K است، که نقطهٔ سه‌گانهٔ هیدروژن در حال تعادل می‌باشد. پایینتر از این دما، مقیاس مزبور نامشخص است. بالاتر ازنقطهٔ انجماد طلا (۱۳۳۷٫۵۸ K) ، یك روش نوری در رابطه با فرمول تابش پلانك به‌کار برده‌می‌شود. فاصلهٔ بین ۱۳٫۸۱ و ۱۳۳۷٫۵۸ K، به‌طریق زیر به‌سه قسمت اصلی تقسیم می‌شود:

۱. از ۱۳٫۸۱ K تا ۲۷۳٫۱۵ K. یك دماسنج با مقاومت پلاتین‌نرم و غیرشکننده به‌کار برده می‌شود. گسترهٔ دما به‌چهار قسمت فرعی تقسیم می‌شود، ودر هرقسمت مقاومت در نقاط مشخص ثابتی که از جدول ۳.۱ انتخاب می‌شوند، اندازه‌گیری می‌شود. تفاوتهای بین مقاومتهای اندازه‌گیری شده و مقادیریك تابع مرجع جدول‌بندی شده، با معادلات چندجمله‌ای برحسب T و t وفق داده می‌شوند؛ این معادلات به‌عنوان فرمولهای درون‌یابی برای تبدیل مقادیر اندازه‌گیری شدهٔ R به‌دما به‌کار برده می‌شوند.

۲. از ۲۷۳٫۱۵ K تا ۹۰۳٫۸۹ K. همان دماسنج مقاومت پلاتینی که در قسمت ۱ ازآن استفاده شد، به‌کارمی‌رود. یك معادلهٔ چندجمله‌ای برای t به‌صورت تابعی ازRبه‌کار گرفته می‌شود و ثابتهای معادله با اندازه‌گیری مقاومت درنقطهٔ سه‌گانهٔ آب، نقطهٔ

جدول ۳.۱ دمای نقاط ثابت IPTS-68*

استاندارد	نقاط ثابت**	T, K	t, °C
	نقطهٔ سه‌گانهٔ آب	۲۷۳٫۱۶	۰٫۰۱
نقاط ثابت اصلی	TP هیدروژن درحال تعادل	۱۳٫۸۱	−۲۵۹٫۳۴
	BP هیدروژن درحال تعادل در ۳۳۳۳۰٫۶ Pa	۱۷٫۰۴۲	−۲۵۶٫۱۰۸
	NBP هیدروژن درحال تعادل	۲۰٫۲۸	−۲۵۲٫۸۷
	NBP نئون	۲۷٫۱۰۲	−۲۴۶٫۰۴۸
	TP اکسیژن	۵۴٫۳۶۱	−۲۱۸٫۷۸۹
	TP آرگون	۸۳٫۷۹۸	−۱۸۹٫۳۵۲
	NBP اکسیژن	۹۰٫۱۸۸	−۱۸۲٫۹۶۲
	NBP آب***	۳۷۳٫۱۲۵	۹۹٫۹۷۵
	NMP قلع***	۵۰۵٫۰۷۴	۲۳۱٫۹۲۴
	NMP روی***	۶۹۲٫۶۶۴	۴۱۹٫۵۱۴
	NMP نقره	۱۲۳۵٫۰۸	۹۶۱٫۹۳
	NMP طلا	۱۳۳۷٫۵۸	۱۰۶۴٫۴۳
نقاط مرجع ثانوی	TP هیدروژن معمولی	۱۳٫۹۶۵	−۲۵۹٫۱۹۴
	NBP هیدروژن معمولی	۲۰٫۳۹۷	−۲۵۲٫۷۵۳
	TP نئون	۲۴٫۵۶۱	−۲۴۸٫۵۸۹
	TP ازت	۶۳٫۱۴۶	−۲۱۰٫۰۰۴
	NBP ازت	۷۷٫۳۴۴	−۱۹۵٫۸۰۶
	NBP آرگون	۸۷٫۲۹۴	−۱۸۵٫۸۵۶
	NSP دی‌اکسیدکربن	۱۹۴٫۶۷۴	−۷۸٫۴۷۶
	NMP جیوه	۲۳۴٫۳۱۴	−۳۸٫۸۳۶
	تعادل یخ وآب اشباع شده ازهوا	۲۷۳٫۱۵	۰

ادامهٔ جدول ۳۰۱

	TP فن‌اکسیدبنزن	۳۰۰٫۰۲	۲۶٫۸۷
	TP اسیدبنزوئیک	۳۹۵٫۵۲	۱۲۲٫۳۷
	NMP ایندیوم	۴۲۹٫۷۸۴	۱۵۶٫۶۳۴
	NMP بیسموت	۵۴۴٫۵۹۲	۲۷۱٫۴۴۲
	NMP کادمیوم	۵۹۴٫۲۵۸	۳۲۱٫۱۰۸
	NMP سرب	۶۰۰٫۶۵۲	۳۲۷٫۵۰۲
	NBP جیوه	۶۲۹٫۸۱	۳۵۶٫۶۶
	NBP گوگرد	۷۱۷٫۸۲۴	۴۴۴٫۶۷۴
	NMP آنتیموان	۹۰۳٫۹۰۵	۶۳۰٫۷۵۵
	NMP آلومینیوم	۹۴۳٫۶۱	۶۶۰٫۴۶
	NMP مس	۱۳۵۸٫۰۳	۱۰۸۴٫۸۸
	NMP نیکل	۱۷۲۸	۱۴۵۵
	NMP کبالت	۱۷۶۸	۱۴۹۵
	NMP پالادیوم	۱۸۲۷	۱۵۵۴
	NMP پلاتین	۲۰۴۲	۱۷۶۹
	NMP رودیوم	۲۲۳۶	۱۹۶۳
	NMP ایندیوم	۲۷۲۰	۲۴۴۷
	NMP نیوبیوم	۲۷۵۰	۲۴۷۷
	NMP مولیبدنیم	۲۸۹۶	۲۶۲۳
	NMP تنگستن	۳۶۹۵	۳۴۲۲

* *Metrologia*, 12 : 7 (1976).

** *Metrologia*, 13: 177 (1977).

*** نقاط جوش متعارف (NBP) و ذوب متعارف (NMP) در فشار ۱۰۱۳۲۵ Pa (فشار متعارف جو) اتفاق می‌افتد.

جوش متعارف آب، و نقطهٔ انجماد متعارف روی به‌دست می‌آید.

۳. از K ۹۰۳٫۸۹ تا K ۱۳۳۷٫۵۸. ترموکوپلی که یک‌سیم‌آن ازپلاتین با درجهٔ‌خلوص معین ودیگری از آلیاژی با ۹۰ درصد پلاتین و ۱۰ درصد رودیوم ساخته شده است ویک پیوندگاه آن درصفردرجهٔ سانتیگراد نگهداشته شده است، به‌کار گرفته می‌شود. نیروی محرکهٔ الکتریکی e توسط فرمول

$$e=a+bt+ct^{2}$$

معین‌می‌شود، که‌درآن محاسبهٔ a ، b و c با اندازه‌گیری e در K ۲٫۰ ± ۹۰۳٫۸۹، به‌وسیلهٔ یک دماسنج مقاومت پلاتینی، در نقطهٔ انجماد متعارف نقره و طلا، صورت می‌گیرد.

مسائل

۱-۱ سیستمهای A و B و C گازهایی به‌مختصات P، V؛ P'، V'؛ P''، V'' می‌باشند. وقتی‌که A و C درتعادل گرمایی هستند، رابطهٔ

$$PV-nbP-P''V''=0$$

برقرار است. وقتی B و C درتعادل‌گرمایی هستند، رابطهٔ

$$P'V'-P''V''+\frac{nB'P''V''}{V'}=0$$

برقرار است. نمادهای n، b و B' مقادیری ثابت هستند.

(الف) سه‌تابعی که‌درتعادل گرمایی با یکدیگرمساوی وهریک برابربا tاست، کدامند؟ t دمای تجربی است.

(ب) رابطه‌ای‌که تعادل‌گرمایی بین A و B را بیان می‌کند چیست؟

۱-۲ سیستمهای A و B، نمکهای پارامغناطیسی‌ای هستند که مختصات آنها به‌ترتیب $\mathscr{H}$، M و $\mathscr{H}'$، M' می‌باشند، سیستم C گازی با مختصات P، V است. وقتی‌که A و C در تعادل گرمایی قرار دارند، معادلهٔ

$$4\pi nRC_c\mathscr{H}-MPV=0$$

برقرار است. وقتی‌که B و C درتعادل گرمایی هستند، خواهیم داشت

$$nR\Theta M' + 4\pi nRC_c'\mathcal{H}' - M'PV = 0$$

که درآن n، R، C_c، C_c' و Θ مقادیری ثابت هستند.

(الف) سه تابعی را که درتعادل گرمایی با یکدیگر مساوی هستند به‌دست آورید.

(ب) هرکدام از این سه تابع را با دمای گازکامل θ مساوی قرار دهید و ببینیدکه آیا هیچکدام ازاین معادلات همان معادلات حالتی هستند که در فصل ۲ دربارهٔ آنها بحث خواهیم کرد؟

۱-۳ در جدول زیر، اعداد ردیف اول نمایشگر فشار گاز در حباب یك دماسنج گازی با حجم ثابت وقتی‌که حباب در داخل یك اتاقك حاوی آب واقع در نقطهٔ سه‌گانه فرو برده شود، می‌باشند (تصحیحات مربوط به‌فضای مرده ، انبساط گرمایی حباب و غیره به‌عمل آمده است). ردیف پایین، فشارهای متناظر را وقتی‌که حباب توسط جسمی با دمای ثابت مجهول احاطه می‌شود نشان می‌دهد. دمای گازکامل این جسم، θ، را به‌دست آورید (تا پنج رقم معنادار).

P_{TP}, mm Hg	۱۰۰۰ر۰	۷۵۰ر۰۰	۵۰۰ر۰۰	۲۵۰ر۰۰
P, mm Hg	۱۵۳۵ر۳	۱۱۵۱ر۶	۷۶۷ر۸۲	۳۸۳ر۹۵

۱-۴ مقاومت R' یك مقاومت‌کربنی خاص از معادلهٔ

$$\sqrt{\frac{\log R'}{\theta}} = a + b \log R'$$

پیروی می‌کند، که در آن $a = -$ ۱ر۱۶ و $b =$ ۰ر۶۷۵.

(الف) در یك زمپا از نوع هلیوم مایع، مقاومت دقیقاً برابر با ۱۰۰۰Ω است. دما چقدر است؟

(ب) منحنی تغییرات R' را برحسب θ درگسترهٔ ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰Ω بر روی یك کاغذ log-log رسم کنید.

۱-۵ مقاومت یك بلور ژرمانیوم که ناخالصی به‌آن وارد شده است ازمعادلهٔ زیرپیروی می‌کند

$$\log R' = ۴٫۶۹۷ - ۳٫۹۱۷ \log \theta$$

(الف) اگر درزمپای هلیوم مایع، مقاومت اندازه‌گیری‌شده برابر ۲۱۸Ω باشد، دما چقدر است؟

(ب) منحنی تغییرات R' را بر حسب θ درگسترهٔ ۲۰۰ تا ۳۰۰۰۰Ω رسم کنید.

۲

سیستمهای ترمودینامیکی ساده

۱.۲ تعادل ترمودینامیکی

فرض کنیدکه آزمایشهایی بـر روی یك سیستم ترمودینامیکی انجام شده است و مختصاتی که برای توصیف ماکروسکوپیکی سیستم لازم و کافی هستند معین شده‌اند. وقتی کـه این مختصات به‌هرطریقی، چه خودبخود وچه‌به‌سبب عوامل خارجی، تغییر کنند، گفته‌می‌شود که سیستم تغییر حالت* داده است. اگریك سیستم به‌هیچ‌وجه تحت تأثیرمحیط قرارنگیرد، منزوی نامیده می‌شود. درکاربردهای عملی‌ترمودینامیك، سیستمهای منزوی ازاهمیت‌کمی برخوردارند. ما معمولا مجبوریم با سیستمهایی کـه به‌نحوی تحت تأثیر محیط قرار دارند سروکار داشته باشیم. بـه‌طورکلی، محیطها ممکن است نیروهایی به‌سیستم واردکنند و یا بین سیستم وجسمی‌که در دمای معینی قرار دارد تماس برقرارکنند. هنگامی که حالت یك جسم تغییر می‌کند، معمولا برهم‌کنشهایی بین سیستم ومحیط‌آن رخ می‌دهد.

وقتی‌که هیچ‌گونه‌نیروی خنثی‌نشده‌ای در داخل سیستم وهمچنین بین سیستم‌ومحیط

---

* این‌کلمه نباید با اصطلاحی‌که درفیزیك مقدماتـی به‌کار می‌رود اشتباه شود زیرا در آنجا مراد ازکلمهٔ «تغییرحالت»، انتقال ازحالت جامد به‌مایع و یا ازمایع به‌گاز ویا غیرمی‌باشد. چنین تغییراتی را در زبان ترمودینامیك تغییر فاز می‌نامند.

آن وجود نداشته باشد، می‌گویندکه سیستم در تعادل مکانیکی قرار دارد. اگر این‌شرایط برقرار نباشند، یا سیستم به‌تنهایی و یا سیستم ومحیط‌آن هردو تغییر حالت خواهند داد و این تغییرحالت وقتی متوقف می‌شودکه تعادل مکانیکی دوباره برقرار گردد.

چنانچه سیستمی که درتعادل مکانیکی قراردارد تمایلی به‌تغییر خود بخودی ساختار داخلی، ازقبیل واکنشهای شیمیایی، و یا انتقال ماده از یك قسمت سیستم به‌قسمت دیگر، مانند پخش یـا حل شدن، ولو بآهستگی، نداشته باشد، آنگاه اصطلاحاً گفته می‌شودکـه سیستم دریك حالت تعادل شیمیایی است. سیستمی که در تعادل شیمیایی نباشد دچار تغییر حالت می‌شودکه در بعضی از موارد با کندی فوق‌العاده صورت می‌گیرد. این تغییر وقتی متوقف می‌شودکه تعادل شیمیایی برقرار شود.

هنگامی که درمختصات سیستمی که درحال تعادل شیمیایی ومکانیکی است و ازمحیط خود توسط یك‌دیوارهٔ گرمابر جدا شده است هیچ‌گونه تغییر خودبخودی رخ ندهد، تعادل گرمایی وجود دارد. درتعادل‌گرمایی تمام قسمتهای یك سیستم دریك دما به‌سر می‌برند و این‌دما با دمای‌محیط یکسان است. اگراین شرایط برقرارنباشند، تغییرحالت ایجادمی‌شود که تا برقراری تعادل گرمایی ادامه دارد.

هنگامی که شرایط برای هرسه نوع تعادل برقرار باشند، اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم درحالت تعادل ترمودینامیکی است؛ تحت این شرایط واضح است که‌هیچ‌گونه‌تمایلی برای تغییرحالت، نه در سیستم و نه درمحیط آن وجود نخواهد داشت. حالتهای تعادل ترمودینامیکی را می‌توان برحسب مختصات ماکروسکوپیکی کـه تابع زمان نیستند، یعنی برحسب مختصات‌ترمودینامیکی، توصیف‌کرد. ترمودینامیك‌کلاسیك سعی‌دربررسی این‌مسئله که با چه سرعتی یك فرایند بـه‌وقوع می‌پیوندد ندارد. رسیدگی به‌چنین مسائلی در سایر شاخه‌های علوم،مانندنظریهٔ جنبشی گازها، هیدرودینامیك وسینتیك شیمیایی‌انجام می‌گیرد.

اگر هیچیك از شرایط مربوط به‌سه نوع تعادلی‌که تعادل ترمودینامیکی را به‌وجود می‌آورند برقرار نباشد،گفته می‌شودکه سیستم ناپایدار است. بنابراین، وقتی‌که‌یك‌نیروی خنثی‌نشده در داخل سیستم ویا بین سیستم ومحیط آن وجود داشته باشد، پدیده‌هایی نظیر شتاب، تلاطم،گرداب، امواج وغیره ممکن است رخ دهند. هنگامی‌که چنین‌پدیده‌هایی در حال پیشروی هستند،سیستم ازحالتهای‌عدم تعادل عبور می‌کند. اگر سعی شودکه توصیف ماکروسکوپیکی یکـی از این حالتهای عدم تعادل ارائه شود، معلوم می‌شودکه فشار یك قسمت سیستم با فشار قسمت دیگرآن فرق می‌کند وهیچ‌فشار منحصر به‌فردی وجود ندارد که بتوان آن‌را مربوط به‌تمامی سیستم دانست. همین‌طور، درمورد سیستمی‌که دمای آن با دمای محیط متفاوت است، تـوزیع دما یکنواخت نیست وهیچ دمـای منحصر به‌فردی

وجود نداردکه بتوان آن را مربوط به‌تمامی سیستم دانست. بنابراین نتیجه می‌گیریم که، اگر شرایط تعادل مکانیکی و حرارتی برقرار نباشند، حالتهای پیموده شده توسط یك سیستم را نمی‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی که به‌تمامی سیستم مربوط می‌شوند توصیف کرد.

لیکن نباید نتیجه گرفت که در بررسی چنین حالتهای عدم تعادلی، کاملا درمانده‌هستیم. اگرسیستم رابه‌تعداد زیادی عناصر کوچك جرم تقسیم کنیم، می‌توان مختصات ترمودینامیکی به‌دست آوردکه توصیف ماکروسکوپیکی هریك ازعناصر جرم برحسب آنها به‌طور تقریبی امکان‌پذیر گردد. همچنین بـرای بررسی سیستمهایی که در حـال تعادل مکانیکی وحرارتی هستند اما در تعادل شیمیایی نیستند، روشهای ویژه‌ای وجـود دارند. تمام این روشهای ویژه درآینده‌بررسی خواهند شد. درحال حاضرفقط به‌سیستمهایی که درتعادل ترمودینامیکی هستند، می‌پردازیم.

برای سهولت، فرض کنید جرم ثابتی‌ازگاز درظرف مجهزی قرارداشته باشد به‌طوری که بتوان فشار، حجم ودمای‌آن‌را براحتی اندازه‌گرفت. اگر حجم را دریك مقدار دلخواه ثابت نگهداریم‌ودمارا به‌مقداردلخواهی که‌انتخاب کرده‌ایم‌برسانیم، دیگرفشاررابه‌هیچ‌وجه نمی‌توانیم تغییردهیم. اگر V و θ را ما انتخاب‌کنیم، مقدار P درحالت تعادل را طبیعت معین می‌کند. همین‌طور، اگـر P و θ به‌طـور دلخواه انتخاب شوند، مقدار V در حالت تعادل معین می‌شود، یعنی ازسه مختصهٔ ترمودینامیکی P، V و θ، فقط دو تـای از آنها متغیرهای مستقل هستند. این موضوع دلالت برآن داردکه یك معادلهٔ تعادل وجود دارد که مختصات ترمودینامیکی را به‌یکدیگر مربوط مـی‌کند و لذا باعث ازبین رفتن استقلال یکی ازمختصات می‌شود، چنین معادله‌ای‌را معادلهٔ حالت‌می‌نامند. هرسیستم‌ترمودینامیکی دارای معادلهٔ حالت‌مخصوص به‌خود است، اگرچه دربعضی موارد این رابطه ممکن‌است بقدری پیچیده باشدکه نتوان آن‌را برحسب توابع ریاضی ساده بیان‌کرد.

یك معادلهٔ حالت ویژگیهای فردی یك سیستم را درمقایسه با سیستمهای دیگربیان می‌کند ولذا باید یا توسط آزمایش یا توسط نظریهٔ مولکولی به‌دست آید. نظریه‌های کلی نظیرترمودینامیك، که‌برپایهٔ قوانین کلی‌طبیعت استوارند، ازبیان رفتار یك‌ماده درمقایسه با مادهٔ دیگر عاجزند. لذا معادلهٔ حالت به‌طور نظری از ترمودینامیك استنتاج نمی‌شودبلکه معمولا یك نتیجهٔ تجربی است که بر ترمودینامیك اضافه می‌شود. چنین معادله‌ای بیانگر نتایج تجربیاتی است که‌درآنها مختصات ترمودینامیکی یك سیستم با حداکثردقت ممکن‌در یك گسترهٔ محدود ازمقادیر، اندازه‌گیری شده‌اند. بنابراین دقت یك معادلهٔ حالت به‌اندازهٔ دقت آزمایشی است که منجربه‌تنظیم آن شده است و فقط درگسترهٔ مقادیر اندازه‌گیری‌شده صادق است. خارج ازاین گستره، ممکن است شکل دیگری ازمعادلهٔ حالت معتبر باشد.

هیچ‌گونه معادلهٔ حالتی برای حالتهای پیموده شده توسط سیستمی که در تعادل مکانیکی و حرارتی نباشد وجود ندارد، زیرا چنین حالتهایی را نمی‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی که به‌تمامی سیستم مربوط می‌شوند، بیان کرد. مثلا اگر قرار باشد که گاز داخل یك سیلندر منبسط شود و به‌پیستون حرکت شتابداری بدهد، گاز ممکن است در هر لحظه حجم و دمای معینی داشته باشد، ولی فشار مربوطه را نمی‌توان توسط یك معادلهٔ حالت محاسبه کرد. فشار در اینجا یك مختصهٔ ترمودینامیکی نیست زیرا نه‌تنها به‌سرعت وشتاب پیستون بستگی دارد بلکه ممکن است ازیك نقطه به‌نقطهٔ دیگر نیز تغییر کند.

هرسیستمی با جرم ثابت که درغیاب اثرات سطحی، گرانشی، الکتریکی، ومغناطیسی به‌محیط یك فشاریکنواخت هیدروستاتیکی وارد سازد، سیستم هیدروستاتیکی نامیده‌می‌شود. سیستمهای هیدروستاتیکی به‌رده‌های زیرتقسیم می‌شوند:

۱. مادهٔ خالص، که به‌شکل جامد، مایع، گاز، مخلوطی از دوتای اینها، یا مخلوطی از هر سهٔ اینهاست.
۲. مخلوط همگن ازمواد مختلف، مانند مخلوطی ازگازهای بی‌اثر، مخلوطی ازگازهایی که ازنظر شیمیایی فعال‌اند، مخلوطی ازمایعات، یا یك محلول.
۳. مخلوط ناهمگن، مانند مخلوطی ازگازهای مختلف که درتماس با مخلوطی ازمایعات مختلف قرار دارند.

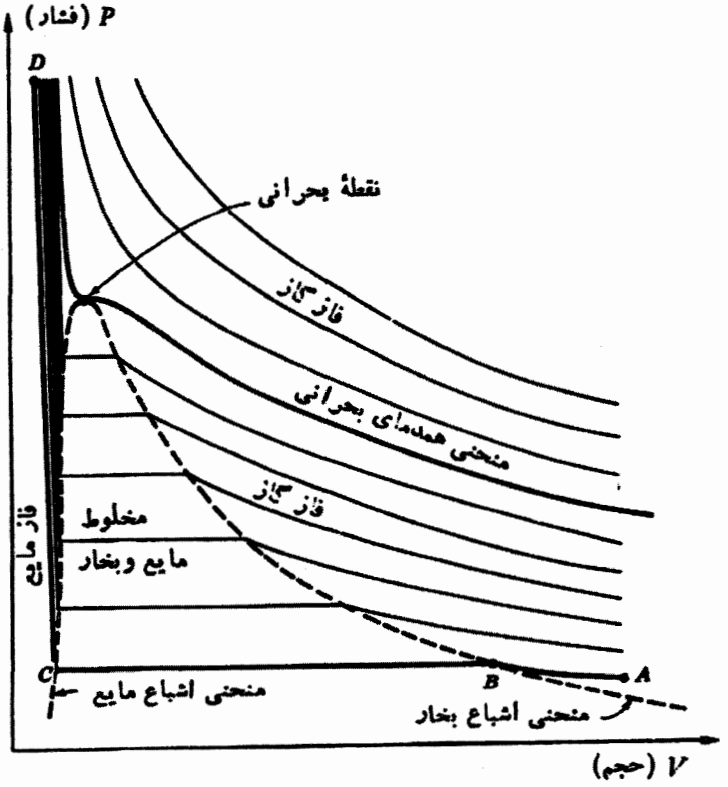
آزمایش نشان می‌دهد که حالتهای تعادل* یك سیستم هیدروستاتیکی را می‌توان به‌کمك سه‌مختصهٔ سیستم، یعنی فشار P که توسط سیستم به‌محیط وارد می‌شود، حجم V، و دمای مطلق θ توصیف کرد. فشار برحسب نیوتون برمترمربع (پاسکال) وحجم برحسب مترمکعب اندازه‌گیری می‌شود؛ مناسب‌ترین مقیاس دما مقیاس گاز کامل است. از سایر واحدهای فشار، نظیر پاوند بر اینچ مربع، اتمسفر و میلیمتر جیوه در کاربردهای مختلف ترمودینامیکی استفاده می‌شود وگاهی در این کتاب نیز به‌کار خواهند رفت. با وجود این اگر توضیح بخصوصی راجع به‌واحدها ندهیم، مراد این است که یکاهای SI باید به‌کار برده شوند.

۲.۲ نمودار PV برای یك مادهٔ خالص

اگر یك کیلوگرم آب با دمای حدود $94°C$ در ظرفی به‌گنجایش تقریبی ۲ مترمکعب که

---

* در بقیهٔ کتاب واژهٔ «تعادل» اگر با هیچ صفت دیگری همراه نباشد، دلالت بر تعادل ترمودینامیکی می‌کند.



شکل ۱۰۲ همدمای یك مادهٔ خالص.

هوای داخل آن کاملا تخلیه شده است ریخته شود، آب کاملا تبخیرخواهد شد وسیستم‌در وضعیتی قرار خواهد گرفت موسوم به‌بخار اشباع نشده؛ دراین حالت فشار بخار از فشار استاندارد کمتر است. در نمودار PV که در شکل ۱.۲ نشان داده شده است، نقطهٔ A نمایانگر این حالت است. سپس اگر بخار بآهستگی و به‌طور همدما متراکم شود، فشار بالا می‌رود تا اینکه درنقطهٔ B بخار اشباع‌شده وجود خواهد داشت. اگرتراکم ادامه‌یابد، چگالش صورت می‌گیرد و تا وقتی‌که دما ثابت باشد، فشار ثابت باقی خواهد ماند (فرایند همفشار). خط مستقیم BC معرف چگالش همفشار وهمدمای بخارآب است، فشار ثابت‌را فشار بخار می‌نامند. درهرنقطهٔ بین B و C، آب وبخار درتعادل‌به‌سر می‌برند؛ درنقطهٔ C فقط آب مایع، یا مایع اشباع‌شده وجود دارد. چون برای متراکم کردن آب مایع ازدیاد فشار معتنابهی لازم است، لذا خط CD تقریباً عمودی است. درهر نقطهٔ واقع برروی خط CD، اصطلاحاً گفته می‌شودکه آب در فاز مایع است؛ در هر نقطهٔ واقع بر AB، در فاز

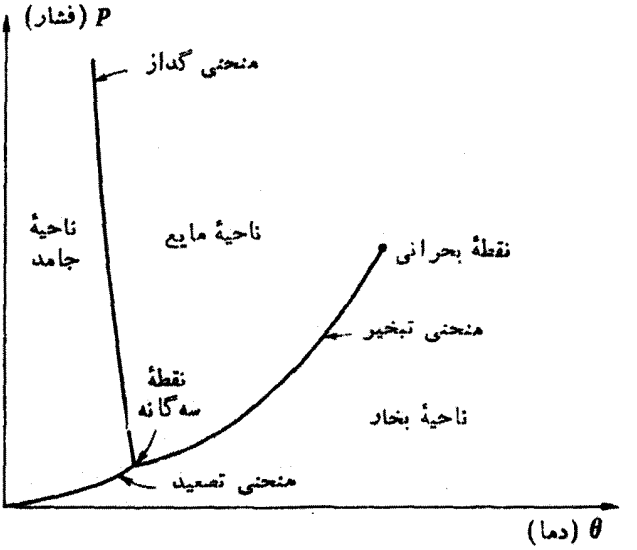
بخار است و درهرنقطه واقع بر BC، بین فازهای بخار ومایع تعادل برقرار است. $ABCD$ نمونهٔ یك منحنی همدما برای یك مادهٔ خالص در نمودار PV است.

در دماهای دیگر، همان‌طور که درشکل ۱.۲ نشان داده شده است، منحنیهای همدما دارای مشخصات مشابهی هستند. می‌بینیم که خطوط معرف تعادل بین فازهای مایع وبخار، یا خطوط تبخیر، با افزایش دما کوتاهتر می‌شوند تا اینکه دما به‌اندازهٔ معینی که به‌آن دمای بحرانی می‌گویند برسد؛ پس ازآن تمایزی بین مایع وبخار وجودندارد. دربالای نقطهٔ بحرانی، فقط فاز گاز وجود دارد. منحنی همدمای مربوط به‌دمای بحرانی، منحنی همدمای بحرانی نامیده می‌شود ونقطه‌ای که معرف حد خطوط تبخیر است، نقطهٔ بحرانی نامیده می‌شود. ملاحظه می‌شودکه نقطهٔ بحرانی، نقطهٔ عطف برروی منحنی همدمای بحرانی است. فشار وحجم درنقطهٔ بحرانی را بترتیب فشار بحرانی و حجم بحرانی می‌نامند. تمام نقاطی که در آنها مایع اشباع است، برروی منحنی اشباع مایع، وهمهٔ نقاط معرف بخار اشباع‌شده، بر روی منحنی اشباع بخار قراردارند. دو منحنی اشباع که با خطچین نشان داده شده‌اند در نقطهٔ بحرانی به‌هم می‌رسند. دربالای نقطهٔ بحرانی، منحنیهای همدما به‌صورت منحنیهای پیوسته‌ای هستندکه درحجمهای زیاد و فشارهای پایین به‌سوی منحنیهای همدمای یك گاز کامل میل می‌کنند.

در نمودار PV، که در شکل ۱.۲ نمایش داده شده است، ناحیهٔ مربوط به‌دماهای پایین که معرف فاز جامد می‌باشد، نشان داده نشده است. ناحیهٔ جامد و ناحیهٔ تعادل بین جامد و بخار، توسط منحنیهای همدمایی که دارای همان مشخصات کلی منحنیهای شکل ۱.۲ هستند، نشان داده شده‌اند. قسمت افقی یکی از این منحنیهای همدما معرف انتقال ازجامد اشباع شده به‌بخار اشباع‌شده، یا تصعید می‌باشد. مسلماً یکی از این خطوط مرز بین ناحیهٔ مایع-بخار وناحیهٔ جامد-بخار است. این خط وابسته به‌نقطهٔ سه‌گانه است. در مورد ۱ کیلوگرم آب معمولی، نقطهٔ سه‌گانه درفشار ۶۱۱٫۲Pa و دمای ۰٫۰۱°C قرار دارد واین خط ازحجم $10^{-3}\ m^3$ (مایع اشباع شده) تا حجم $206\ m^3$ (بخار اشباع شده) ادامه می‌یابد.

۳.۲ نمودار $P\theta$ برای یك مادهٔ خالص

اگر فشار بخار یك جسم جامد در دماهای مختلف تا رسیدن به‌نقطهٔ سه‌گانه اندازه‌گیری شود وسپس همین عمل درمورد مایع آن تا رسیدن به‌نقطهٔ بحرانی انجام شود، نتایج به‌دست‌آمده پس‌ازرسم دریك نمودار $P\theta$ به‌صورت شکل ۲.۲ درمی‌آیند. اگرماده درنقطهٔ سه‌گانه آنقدر متراکم شودکه هیچگونه بخاری باقی نماند، فشار برروی مخلوط مایع و جامد حاصله



شکل ۲.۲ نمودار $P\theta$ برای ماده‌ای نظیر آب

افزایش داده شود، دراین‌صورت برای اینکه بین جامد ومایع تعادل وجود داشته باشدباید دما تغییرداده شود. اندازه‌گیریهای این فشارها ودماها منجر به‌منحنی سومی درنمودار $P\theta$ می‌شودکه از نقطهٔ سه‌گانه شروع می‌شود وبه‌طور نامحدودی ادامه می‌یابد. (۱) نقاطی که مربوط به‌همزیستی جامد وبخار می‌شوند برروی منحنی تصعید قراردارند، (۲) نقاطی که مربوط به‌همزیستی‌آب وبخار می‌شوند برروی منحنی تبخیر قراردارند، (۳) نقاطی‌که مربوط به‌همزیستی مایع و جامدمی‌شوند بر روی منحنی گداز قرار دارند. در مورد خاص آب، منحنی تصعید را خط سرما(یزه، منحنی تبخیر را خط بخار آب و منحنی‌گداز را خط یخ می‌نامند.

شیب منحنیهای تصعید و تبخیر بـرای تمام مـواد مثبت است لیکن، شیب منحنی گداز، ممکن است مثبت یا منفی باشد. منحنی‌گداز بیشتر اجسام دارای شیب مثبت‌است. آب یکی از استثناهای مهم است. وقتی‌که معادله‌ای به‌نام معادلهٔ کلاپیرون[1] را در فصل ۱۰ به‌دست‌آوریم، خواهیم دیدکه برای هرماده‌ای نظیرآب، که بر اثر ذوب شدن منقبض می‌شود، شیب منحنی‌گداز منفی است، درصورتی‌که درمورد موادی‌که بر اثر ذوب شدن منبسط می‌شوند، عکس این موضوع صحیح است.

1. Clapeyron's equation

نقطهٔ سه‌گانه، محل تقاطع منحنیهای تصعید و تبخیر است. باید در نظر داشت که فقط در نمودار $P\theta$ نقطهٔ سه‌گانه با یك نقطه معرفی می‌شود. به‌عنوان مثال در نمودار PV نقطهٔ بحرانی به‌صورت یك خط نمایش داده می‌شود. داده‌های مربوط به نقطهٔ سه‌گانه برای چند مادهٔ جالب توجه در جدول ۱.۲ درج شده‌اند.

جدول ۱.۲ داده‌های مربوط به نقطهٔ سه‌گانه

ماده	T,K	P,mm Hg	P,Pa
هلیوم-۴ (نقطهٔ λ)	۲٫۱۷۷	۳۷٫۷۷	۵۰۳۵
هیدروژن (متعارف)	۱۳٫۹۷	۵۲٫۸	۷۰۴۰
دوتریوم (متعارف)	۱۸٫۶۳	۱۲۸	۱۷۱۰۰
نئون	۲۴٫۵۶	۳۲۴	۴۳۲۰۰
اکسیژن	۵۴٫۳۶	۱٫۱۴	۱۵۲
ازت	۶۳٫۱۵	۹۴	۱۲۵۰۰
آمونیاك	۱۹۵٫۴۰	۴۵٫۵۷	۶۰۷۵
بی‌اکسید گوگرد	۱۹۷٫۶۸	۱٫۲۵۶	۱۶۷٫۵
بی‌اکسیدکربن	۲۱۶٫۵۵	۳۸۸۰	۵۱۷۰۰۰
آب	۲۷۳٫۱۶	۴٫۵۸	۶۱۱

در بررسی خط یخ مربوط به‌آب درفشارهای خیلی بالا، بریجمن و تمان[1]، پنج‌شکل جدید دیگر ازیخ راکه به‌صورت یخ II، III، V، VI، و VII نشان داده می‌شوند ـ یخ معمولی با یخ I نشان داده می‌شود ـ کشف کردند. معلوم شده است که دوشکل دیگر یخ، یعنی یخ IV و VIII ناپایدارند. شرایط تعادل بین این اشکال یخ ومایع منجر به‌شش نقطهٔ سه‌گانهٔ دیگر می‌شوند که همراه با نقطهٔ سه‌گانهٔ با فشار کم در جدول ۲.۲ درج شده‌اند.

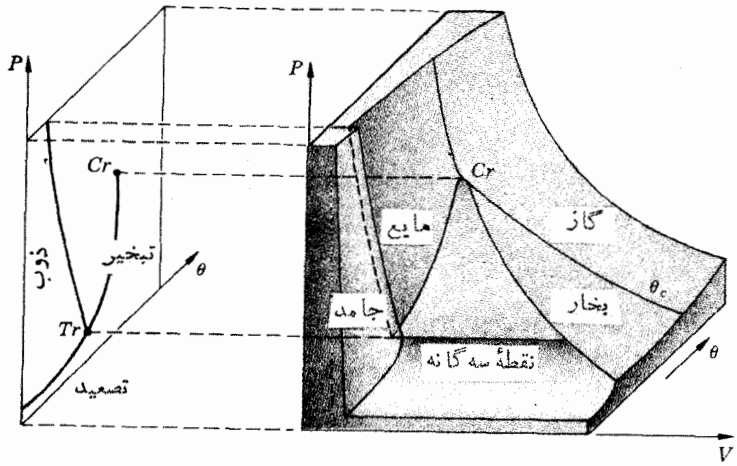
1. Tammann

جدول ۲.۲ نقاط سه‌گانهٔ آب

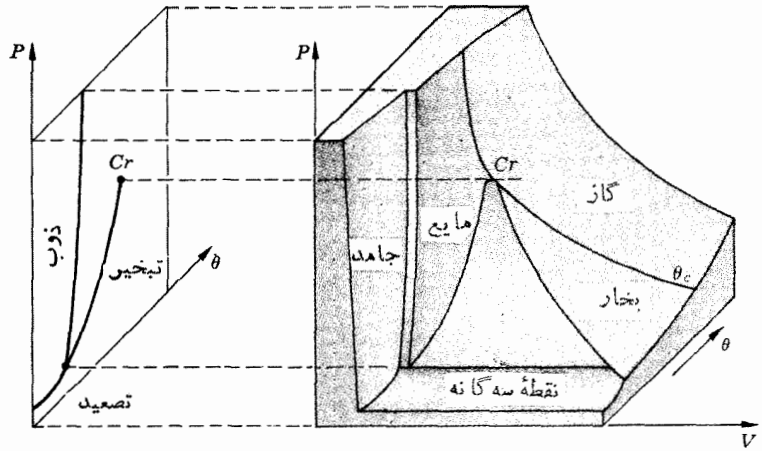
فازهای درحال تعادل	T, K	P, mm Hg	P, Pa
یخ I، مایع، بخار	۲۷۳٫۱۶	۴٫۵۸۴	۶۱۱٫۲
یخ I، مایع، یخ III	۲۵۱٫۱۵	$۱٫۵۵۶ \times ۱۰^{۶}$	$۲٫۰۷۵ \times ۱۰^{۸}$
یخ I، یخ II، یخ III	۲۳۸٫۴۵	$۱٫۵۹۷ \times ۱۰^{۶}$	$۲٫۱۲۹ \times ۱۰^{۸}$
یخ II، یخ III، یخ V	۲۴۸٫۸۵	$۲٫۵۸۳ \times ۱۰^{۶}$	$۳٫۴۴۳ \times ۱۰^{۸}$
یخ III، مایع، یخ V	۲۵۶٫۱۵	$۲٫۵۹۸ \times ۱۰^{۶}$	$۳٫۴۶۳ \times ۱۰^{۸}$
یخ V، مایع، یخ VI	۲۷۳٫۳۱	$۴٫۶۹۴ \times ۱۰^{۶}$	$۶٫۲۵۸ \times ۱۰^{۸}$
یخ VI، مایع، یخ VII	۳۵۴٫۷۵	$۱٫۶۴۸ \times ۱۰^{۷}$	$۲٫۱۹۷ \times ۱۰^{۹}$

۴.۲ سطح $PV\theta$

تمام اطلاعاتی را که در دونمودار PV و $P\theta$ وجود دارند می‌توان دریك نمودار نمایش داد به‌شرطی‌کـه سه مختصهٔ P ، V و θ در امتداد محورهـای متعامد رسم شوند. شکل به‌دست آمده یـك سطح $PV\theta$ نـامیده می‌شود. دوتا از ایـن سطوح درشکلهای ۳.۲ و ۴.۲ نشان داده شده‌اند: نخستین سطح مربوط به‌ماده‌ای مانند آب است که در اثـر ذوب منقبض می‌شود، و دومین سطح مربوط به ماده‌ای مانند CO_2 است که دراثر ذوب انبساط پیدا می‌کند. این نمودارها با مقیاس یکنواخت رسم نشده‌اند، محورحجم طوری رسم شده است که به‌مقدارقابل‌ملاحظه‌ای کوتاه به‌نظرآید. اگردانشجو تصویرسطح $PV\theta$ را برروی صفحهٔ PV مجسم کند، نمودار معمولی PV را مشاهده خواهدکرد. بـا تصویر ایـن سطح برروی صفحهٔ $P\theta$ ، تصویر تمام ناحیهٔ جامد ـ بخار به‌صورت منحنی تصعید، تصویر تمام ناحیهٔ مایع ـ بخار به‌صورت منحنی تبخیر، تصویر تمام ناحیهٔ جامد ـ مایع به‌صورت منحنی ذوب، وبالاخره تصویر خط نقطهٔ سه‌گانه به‌صورت نقطهٔ سه‌گانه درمی‌آید. نقطهٔ بحرانی با حروف Cr ونقطهٔ سه‌گانه با Tr نشان داده می‌شود. منحنی‌همدمای بحرانی با θ_c نشان داده می‌شود. جسمی را که فاقد سطح آزاد باشد و حجمش تـوسط ظرفی‌که درآن ریخته شده‌است مشخص‌شود، درصورتی‌که دمایش بالاتر ازدمای بحرانی‌باشدگاز ودرغیراین‌صورت بخار می‌نامند.



شکل ۳.۲ سطح مربوط به‌جسمی که دراثرذوب منقبض می‌شود.

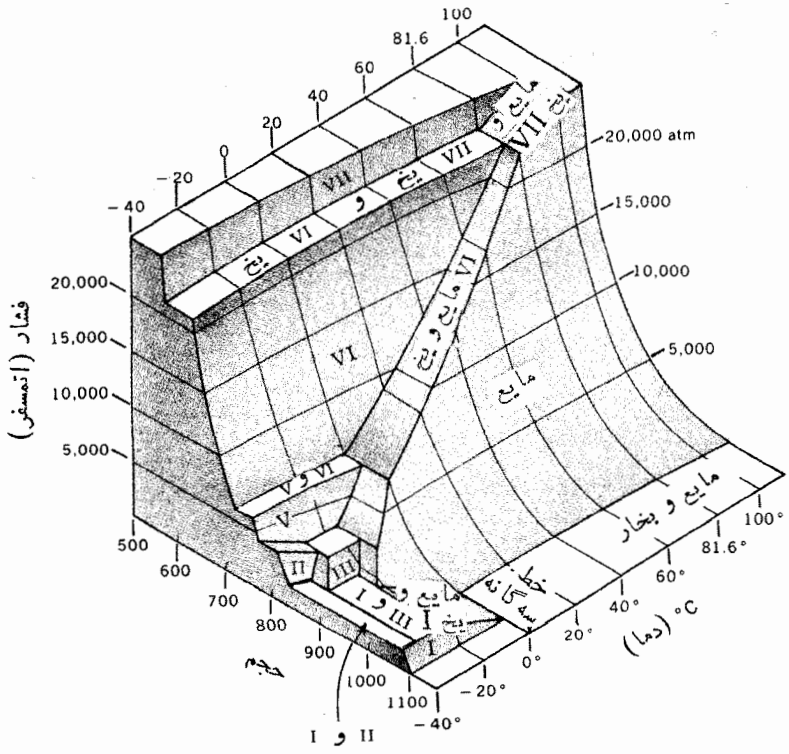


شکل ۴.۲ سطح مربوط به‌جسمی که دراثرذوب منبسط می‌شود.

تمام‌نقاط سه‌گانهٔ آب برروی سطح *PVt* درشکل۵.۲ نشان داده شده‌اند، این سطح توسط ورویب[1] براساس اندازه‌گیریهای بریجمن رسم شده است.

---

1. Verwiebe



شکل ۵.۲ سطح مربوط به‌آب که نشاندهندهٔ نقاط سه‌گانه است (این سطح توسط ودویب براساس اندازه‌گیریهای بریجمن رسم شده است).

۵.۲ معادله‌های حالت

غیرممکن است بتوان رفتار کامل یك ماده را درتمام گسترهٔ مقادیر اندازه‌گیری شدهٔ P ، V و θ توسط یك معادلهٔ ساده بیان کرد. بیش ازشصت معادلهٔ حالت فقط برای نشان‌دادن نواحی مایع، بخار و مایع ـ بخار ارائه شده‌اند که از معادلهٔ گاز کامل، یعنی

$$Pv = R\theta \qquad (۱-۲)$$

که فقط درفشارهای پایین و درنواحی بخار و گاز معتبراست، شروع می‌شود و به‌معادلهٔ بتی ـ بریجمن[1]، یعنی

---

1. Beattie - Bridgman

$$P=\frac{R\theta(1-\varepsilon)}{v^2}(v+B)-\frac{A}{v^2} \qquad (۲-۲)$$

که درآن

$$A=A_0\left(1-\frac{a}{v}\right), \quad B=B_0\left(1-\frac{b}{v}\right), \quad \varepsilon=\frac{c}{v\theta^3}$$

ختم می‌شود. معادلهٔ اخیر به‌علت حضور پنج مقدارثابت قابل تنظیم‌درآن، با قدری دقت معرف تمام‌گسترهٔ بالای نقطهٔ سه‌گانه است.

بعضی ازاین معادلات کاملاً تجربی هستند و طوری طرح شده‌اندکه تا سرحد امکان معرف مقادیراندازه‌گیری شدهٔ P ، V و θ باشند، درحالی‌که بقیه نظری هستند و براساس نظریهٔ جنبشی گازها محاسبه شده‌اند. یکی ازمعروفترین معادله‌های نظری حالت، که مبتنی است برفرضیه‌هایی درخصوص رفتار مولکولی که امروزه هم مورد استفاده هستند، معادلهٔ حالت وان‌دروالس است:

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R\theta \qquad (۲-۳)$$

این معادله به‌طور نسبتاً خوبی درناحیه‌های مـایع، بخار و نزدیك و بالای نقطهٔ بحرانی صادق است. درتمام این معادلات، v عبارت از حجم کلی (V/n)، و n تعداد مول‌های گاز و R ثابتی است که به‌آن ثابت جهانی گازها می‌گویند.

۶.۲ تغییرات جزئی حالت

اگرحالت یك سیستم کمی تغییرکند و از یك حالت اولیهٔ تعادل به‌حالت دیگری کـه خیلی نزدیك به‌اولی است برسد، عموماً هرسه مختصهٔ آن تغییراتی جزئی خواهند کرد. اگـر، به‌عنوان‌مثال، تغییرات V درمقایسه باخود V خیلی کوچك باشد و درمقایسه باحجم تعداد معدودی مولکول بزرگ باشد، دراین‌صورت این‌تغییر V را می‌توان به‌صورت دیفرانسیلی dV نمایش داد. اگر V یك کمیت هندسی مربوط به‌حجم فضا باشد، آنگاه dV را می‌توان برای نشان دادن قسمتی از آن فضاکه به‌مقدار دلخواه کوچك است به‌کاربرد. ازآنجا که به‌هرحال V یك مختصهٔ ماکروسکوپیکی است و حجمی از ماده را مشخص می‌کند، لـذا برای اینکه V دارای معنی باشد، باید به‌اندازهٔ کافی بزرگ باشد تـا به‌کار بردن دیدگاه ماکروسکوپیکی درمورد آن مجازباشد.

به‌گونه‌ای مشابه، اگر تغییرات P نسبت به‌خود P خیلی کـوچك و درمقایسه بـا

نوسانات مولکولی خیلی بزرگ باشد، می‌توان آن را به‌صورت دیفرانسیل dP نشان داد. هربینهایت‌کوچکی درترمودینامیک باید معرف تغییری در یک کمیت باشدکه این تغییر نسبت به خود کمیت کوچک، و در مقایسه با اثر حاصل از رفتار تعدادی مولکول، بزرگ باشد. و این بدان علت است که اگرمختصات ترمودینامیکی، مانند حجم، فشار و دما، درمورد تعدادی مولکول به‌کارروند دارای هیچگونه معنایی نخواهند بود. واین بیان دیگری است از اینکه مختصات ترمودینامیکی، مختصات ماکروسکوپیکی هستند.

می‌توان معادلهٔ حالت را برای هرمختصه به‌صورت تابعی که‌آن مختصه را برحسب دومختصهٔ دیگر به‌دست می‌دهد، درنظرگرفت. بنابراین

$$V=f(\theta, P)$$

یك تغییر بینهایت‌کوچك از یك حالت تعادل به‌حالت تعادل دیگر شامل یك dV ، یك $d\theta$ و یك dP است که فرض می‌کنیم تمام آنها درشرایطی‌که دربند قبل بیان شد، صدق کنند. بنابر یك قضیهٔ اصلی درحساب دیفرانسیلهای جزئی داریم

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP$$

که درآن هرمشتق جزئی، خود تابعی از θ و P است. هردومشتق‌جزئی بالا دارای اهمیت فیزیکی‌هستند. دانشجو به‌خاطردارد که درفیزیك مقدماتی کمیتی‌داشتیم به‌نام ضریب‌میانگین انبساط حجم، یا ضریب انبساط حجمی، که به‌صورت زیرتعریف می‌شد:

$$\text{ضریب میانگین انبساط حجمی}=\frac{\text{تغییر حجم درواحد حجم}}{\text{تغییردما}}$$

ومربوط به‌شرایطی بودکه تحت آنها فشار ثابت بود. اگر تغییردما بینهایت کوچك شود، تغییر حجم نیز بینهایت‌کوچك می‌شود و نسبت آنها همان ضریب انبساط حجمی لحظه‌ای یا فقط ضریب انبساط حجمی است که با β نشان داده می‌شود. لذا

$$\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P \qquad (۴-۲)$$

به‌بیان دقیقتر، β تابعی از θ و P است، ولی آزمایشهایی‌که درآینده به‌توصیف آنها خواهیم پرداخت نشان می‌دهندکه مواد بسیاری وجود دارند که برای آنها β به‌هیچ‌وجه ازتغییرات P متأثر نمی‌شود و فقط کمی با تغییرات θ ، تغییرمی‌کند. نتیجتاً، دریك‌گسترهٔ

کوچك دما، β را معمولاً می‌توان ثابت فرض‌کرد. β برحسب عکس درجه بیان می‌شود.

اثرتغییر فشار برحجم یك سیستم هیدروستاتیکی وقتی دما ثابت نگهداشته می‌شود، برحسب کمیتی بیان می‌گردد که آن را ضریب تراکم پذیری همدما می‌نامند و با حرف κ (کاپای یونانی) نشان می‌دهند. لذا

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\theta} \qquad (۵-۲)$$

بُعد ضریب تراکم‌پذیری عکس فشار است، که می‌توان آن را برحسب واحدهای Pa^{-1} یا bar^{-1} ($1bar = 10^5 Pa$) اندازه‌گرفت. مقدار κ برای جامدات ومایعات خیلی‌کم با دما و فشار تغییر می‌کند، به‌طوری‌که اغلب اوقات می‌توان آن را ثابت فرض‌کرد.

اگرمعادلهٔ حالت را برای P حل‌کنیم داریم

$$P = f(\theta, V)$$

و

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\theta} dV$$

و بالاخره اگر θ تابعی از P و V فرض شود داریم

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_P dV$$

درتمام معادلات بالافرض براین است‌که سیستم طی یك فرایند بینهایت‌کوچك ازیك حالت‌تعادل‌به‌حالت دیگربرود، بدین‌جهت‌بودکه توانستیم‌معادلهٔ تعادل(معادلهٔ حالت) را به‌کاربریم و آن را برای هرمختصه برحسب دومختصهٔ دیگرحل‌کنیم. لذا دیفرانسیلهای dP ، dV و $d\theta$ دیفرانسیلهایی از توابع واقعی[1] هستند و دیفرانسیلهای کامل نامیده می‌شوند. به‌عنوان مثال اگر dz دیفرانسیل‌کاملی از تابعی مانند x و y باشد، می‌توان آن را به‌صورت زیرنوشت

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

یك بینهایت‌کوچك‌که دیفرانسیل یك تابع واقعی نباشد، دیفرانسیل غیرکامل نامیده می‌شود

1. actual functions

و نمی‌توان آن را به‌کمك معادله‌ای از نوع معادلهٔ فوق نشان داد. تفاوتهای دیگر بین دیفرانسیلهای کامل و غیرکامل را درآینده روشن خواهیم کرد.

۷.۲ قضایای ریاضی

دوقضیهٔ ساده درحساب مشتقات جزئی وجود دارندکه غالباً دراین مبحث به‌کارمی‌روند. اثبات‌آنها به‌قرارزیراست. فرض‌می‌کنیم رابطه‌ای بین‌سه مختصهٔ x ، y و z وجود داشته باشد به‌طوری‌که

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

دراین‌صورت، می‌توان فرض‌کردکه x تابعی از y و z است درنتیجه

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

همچنین، y را می‌توان تابعی از x و z دانست، لذا خواهیم داشت

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

باقراردادن معادلهٔ دوم درمعادلهٔ اول، داریم

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

یا

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

حال، ازسه مختصهٔ مورد نظر، فقط دوتای‌آنها مستقل‌اند. اگر x و z را به‌عنوان مختصات مستقل‌انتخاب‌کنیم، معادلهٔ فوق باید برای تمام مقادیر dx و dz صحیح باشد. لذا اگر $dz=0$ و $dx\neq 0$ باشد داریم

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=1$$

یا

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}} \qquad (۶-۲)$$

اگر $dx=0$ و $dz\neq 0$ باشد نتیجه می‌شود

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

$$\boxed{\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x&=-\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\\ \text{و}\\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y&=-1\end{aligned}}\qquad(۲-۷)$$

درمورد یك سیستم هیدروستاتیکی، ازقضیهٔ دوم نتیجهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P=-\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V$$

ضریب انبساط حجمی β و ضریب انقباض همدمای κ به‌صورت زیر تعریف شده‌اند

$$\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P$$

و

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta$$

لذا

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V=\frac{\beta}{\kappa}$$

اکنون یك تغییر فشار بینهایت‌کوچك را می‌توان بـه صورت ایـن کمیتهای فیزیکی نشان داد، و بدین ترتیب

$$dP=\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V d\theta+\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta dV$$

یا

$$dP=\frac{\beta}{\kappa}d\theta-\frac{1}{\kappa V}dV\qquad(۲-۸)$$

در حجم ثابت داریم

$$dP=\frac{\beta}{\kappa}d\theta$$

اگر دما را درحجم ثابت به‌مقدار محدودی، از θ_i به θ_f، تغییر دهیم، فشار از P_i به P_f تغییر می‌کند، که درآن نمادهای i و f بترتیب مشخص‌کنندهٔ حالتهای اولیه و نهایی هستند. با انتگرال‌گیری بین این دو حالت، خواهیم داشت

$$P_f-P_i=\int_{\theta_i}^{\theta_f}\frac{\beta}{\kappa}d\theta$$

با دانستن نحوهٔ تغییرات β و κ برحسب θ در حجم ثابت، می‌توان از قسمت سمت راست انتگرال‌گیری کرد. اگر گسترهٔ $\theta_f-\theta_i$ کوچك باشد، خطای حاصل از ثابت انگاشتن این دو خیلی ناچیز خواهد بود. با این فرضیات خواهیم داشت

$$P_f-P_i=\frac{\beta}{\kappa}(\theta_f-\theta_i)$$

که به‌کمك‌آن می‌توان فشار نهایی را محاسبه‌کرد. به‌عنوان مثال، مسئلهٔ زیر را در نظر بگیرید. جرم معینی از جیوه در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۰°C، در حجم ثابت نگهداشته می‌شود. اگردما را به ۱۰°C افزایش دهیم، فشار نهایی چقدر است؟ ازجدولهای ثابتهای فیزیکی دیده می‌شودکه β و κی جیوه عملا درگسترهٔ دمای از ۰ تا ۱۰°C ثابت می‌ماند و دارای مقادیر زیر است

$$\beta=۱۸۱\times۱۰^{-۶}K^{-۱}$$

و

$$\kappa=۳٫۸۲\times۱۰^{-۱۱}Pa^{-۱}$$

ازآنجا داریم

$$P_f-P_i=\frac{۱۸۱\times۱۰^{-۶}K^{-۱}\times۱۰K}{۳٫۸۲\times۱۰^{-۱۱}Pa^{-۱}}$$

$$=۴۷۳\times۱۰^{۵}Pa$$

و

$$P_f=۴۷۳\times۱۰^{۵}Pa+۱\times۱۰^{۵}Pa$$

$$=۴۷۴\times۱۰^{۵}Pa$$

۸.۲ سیم کشیده

آزمایشهایی که برروی سیمهای کشیده انجام می‌گیرند معمولاً تحت شرایطی هستند که در آنها فشار ثابت می‌ماند و برابر با فشار اتمسفر استاندارد است و تغییرات حجم قابل اغماض‌اند. غالباً درعمل، ضرورتی ندارد که فشار و حجم را جزو مختصات ترمودینامیکی درنظر بیاوریم. توصیف ترمودینامیکی نسبتاً کامل یک سیم برحسب فقط سه مختصه امکانپذیر است:

۱. کشش سیم $\mathcal{J}$، که برحسب نیوتن (N) اندازه‌گیری می‌شود.
۲. طول سیم L، که برحسب متر (m) اندازه‌گیری می‌شود.
۳. دمای گاز کامل θ.

حالتهای تعادل ترمودینامیکی توسط یک معادلهٔ حالت که معمولاً ساده نیست به‌یکدیگر مربوط می‌شوند. برای سیمی که در دمای ثابت و درمحدودهٔ کشسانی قراردارد، قانون هوک، یعنی

$$\mathcal{J}=\text{const.}(L-L_0)$$

برقرار است که درآن L_0 طول سیم درکشش صفر می‌باشد.

اگر سیمی با یك تغییربینهایت‌کوچك از یك حالت تعادل به‌حالت تعادل دیگربرسد، دراین‌صورت این‌تغییر بینهایت‌کوچك یك دیفرانسیل‌کامل است ومی‌توان آن را به‌صورت

$$dL=\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathcal{J}} d\theta+\left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{J}}\right)_{\theta} d\mathcal{J}$$

نوشت که درآن هردومشتق جزئی تابعی از θ و $\mathcal{J}$ هستند. این‌مشتقات به‌کمیتهای فیزیکی مهمی مربوط‌اند. ضریب انبساط طولی به‌طریق زیر تعریف می‌شود

$$\alpha=\frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathcal{J}} \qquad (۹-۲)$$

نحوهٔ اندازه‌گیری تجربی α بعداً مورد بررسی قرار می‌گیرد. اندازه‌گیریهای α نشان می‌دهند که این‌کمیت فقط به‌میزان اندکی وابسته به $\mathcal{J}$ است، و بیشتر با θ تغییرمی‌کند. با وجود این، دریك گسترهٔ کوچك دما، می‌توان عملاً آن را ثابت فرض‌کرد. α برحسب عکس درجه بیان می‌شود.

بنابه‌تعریف مدول همدمای یانگ که با Y نمایش داده می‌شود عبارت است از:

$$Y=\frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_{\theta} \qquad (۱۰-۲)$$

که درآن A سطح مقطع سیم است. تجربه نشان می‌دهد که مدول همدمای یانگ بستگی کمی به $\mathcal{F}$ دارد و بیشتر تابع θ است. دریک گسترهٔ کوچك دما، می‌توان آن را عملاً ثابت فرض کرد. واحد Y عبارت است از $1\mathrm{kN/m^2}$.

۹.۲ فیلم سطحی

مطالعهٔ فیلمهای سطحی، شاخهٔ جالبی ازشیمی ـ فیزیك است. سه‌نمونهٔ مهم ازاین فیلمهای سطحی وجود دارند:

۱. سطح فوقانی مایعی که با بخار خود درتعادل است.
۲. یك حباب صابون، یا فیلم‌صابون، که روی یك قاب سیمی تشکیل شده است، و شامل دوفیلم سطحی‌و مقدار کمی مایع دربین‌آنهاست.
۳. یك فیلم نازك (گاهی اوقات تك‌مولکولی) روغن برروی سطح آب.

فیلم سطحی تا حدودی شبیه یك غشای کشیده است. سطح واقع دریك طرف هرخط فرضی، این‌خط را با نیرویی‌عمود برآن به‌سوی خود می‌کشد، این نیرو مساوی ودرخلاف جهت نیرویی است که سطح واقع در طرف دیگر خط بر آن خط وارد می‌سازد. نیروی عمودی وارد برخطی به‌طول واحد، کشش سطحی نامیده می‌شود. توصیف ترمودینامیکی نسبتاً کامل یك فیلم سطحی با مشخص‌کردن سه مختصهٔ زیر میسرمی‌شود

۱. کشش سطحی γ برحسب $\mathrm{N/m}$.
۲. مساحت فیلم A ، برحسب $\mathrm{m^2}$.
۳. دمای گازکامل θ.

دربررسی یك فیلم سطحی، مایع همراه آن همواره باید جزئی از سیستم به‌حساب آید. با این همه، این‌کار را می‌توان بدون مشخص‌کردن فشار وحجم سیستم مرکب انجام داد زیرا، معمولاً، فشار ثابت باقی‌می‌ماند و تغییرات حجم قابل‌چشم پوشی است. معادلهٔ حالت سطح یك مایع‌خالص که با بخارخود درحال تعادل‌است بخصوص‌ساده است. آزمایش

نشان می‌دهد کـه کشش سطحی چنین فیلمی بستگی به‌مساحت آن نـدارد و فقط تابعی از دماست. برای بیشتر مایعات خالص، معادلهٔ حالت را می‌توان به‌صورت

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{\theta}{\theta'}\right)^n$$

نوشت، که در آن γ_0 کشش سطحی در ۰°C ، θ' دمایی درحدود دمای بحرانی، و n ثابتی است بین ۱ و ۲. از این معادله پیداست کـه با افزایش θ ، کشش سطحی کاهش می‌یابد و به‌ازای $\theta = \theta'$ صفرمی‌شود.

معادلهٔ حالت یك فیلم نازك تك‌مولکولی روغن‌که برسطح آب قرار دارد بخصوص جالب تـوجه است. اگر γ_w نشان دهندهٔ کشش سطحی آب پاك و γ نمایشگر کشش سطحی آب پوشیده شده از یك لایهٔ روغن باشد، دراین صورت در یك گسترهٔ محدود از مقادیر A داریم

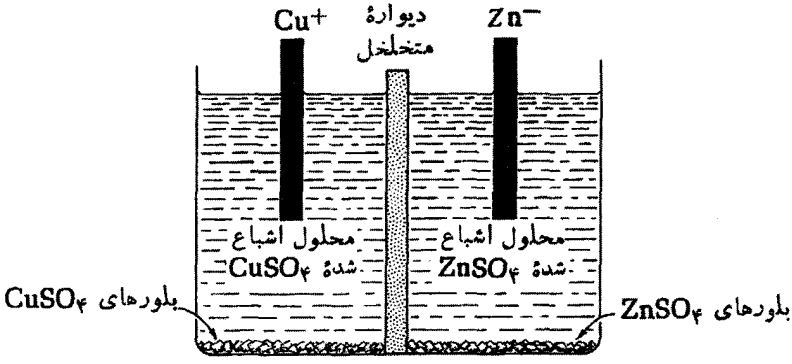
$$(\gamma_w - \gamma) A = \text{const.}\ \theta$$

تفاضل $(\gamma_w - \gamma)$ را گاهی اوقات فشار سطحی می‌نامند. ایـن فیلمها می‌توانند منبسط و منقبض‌شوند، وهنگامی‌که برروی شیشه قرارداده شوند، دارای‌خواص‌نوری جالبی‌هستند.

۱۰.۲ باتری برگشت‌پذیر

یك باتری برگشت پذیر از دوالکترودکه درالکترولیتهای متفاوتی قـرارگرفته‌اند، تشکیل شده است. نیروی الکتروموتوری emf بستگی بـه‌نوع مواد، غلظت الکترولیت و دمـا دارد. درشکل ۶.۲ طرح یك باتری برگشت‌پذیرکه آن را پیل دانیل می‌نامند، نشان داده شده است. در این پیل یك الکترود مسی درمحلول اشباع شدهٔ $CuSO_4$ قرارگرفته است وآن را یك دیوارهٔ متخلخل ازالکترودی ازجنس روی‌که درمحلول اشباع شدهٔ $ZnSO_4$ قرارگرفته است، جدا می‌سازد. آزمـایش نشان می‌دهد کـه الکترود مسی نسبت بـه‌روی مثبت است.

فرض‌کنیدکه باتری به یك پتانسیل‌سنج که اختلاف پتانسیل آن کمی‌کمتر از emf باتری است متصل باشد. تحت این شرایط، جریان الکتریکی موجود را می‌تـوان به‌طور قراردادی به‌صورت انتقال الکتریسیتهٔ مثبت ازالکترود مس به‌الکترود روی ازطریق مدار خارجی‌توصیف‌کرد. وقتی‌که چنین‌موردی وجود داشته‌باشد، روی به‌داخل‌محلول می‌رود، سولفات روی تشکیل می‌شود، مس رسوب می‌کند، و سولفات مس مصرف می‌شود. ایـن تغییرات را می‌توان توسط واکنش شیمیایی زیر بیان‌کرد



شکل ۶.۲ پیل دانیل

$$Zn+CuSO_4 \longrightarrow Cu+ZnSO_4$$

وقتی که الکتریسیتهٔ مثبت درمدار خارجی در جهت مخالف، یعنی از روی به‌مس انتقال می‌یابد، واکنش درجهت عکس انجام می‌شود (که به‌همین دلیل آن را باتری برگشت‌پذیر می‌نامند)، لذا

$$Cu+ZnSO_4 \longrightarrow Zn+CuSO_4$$

یك ویژگی مهم باتریهای برگشت‌پذیر این است که تغییرات شیمیایی که در اثر انتقال الکتریسیته دریك جهت ایجاد می‌شود مساوی است با مقدار تغییراتی که درجهت عکس ایجاد می‌شود، درصورتی‌که همان مقدار الکتریسیته دراین جهت عبور کند. علاوه براین، طبق یکی ازقوانین فاراده دربارهٔ الکترولیز، ناپدید شدن یك مول روی و همزمان با آن رسوب یك‌مول مس دقیقاً با انتقال jN_F کولن الکتریسیته همراه است، که درآن j ظرفیت و N_F ثابت فاراده، یا ۹۶۵۰۰ کولن می‌باشد. بنابراین می‌توان کمیت Z را به‌عنوان بار باتری تعریف کرد که قدرمطلق آن اهمیتی نداشته باشد ولی تغییرات آن از نظرعددی برابر با مقدار الکتریسیته‌ای باشدکه درطول واکنش شیمیایی منتقل می‌شود. این تغییرات وقتی‌که الکتریسیتهٔ مثبت درمدار خارجی ازقطب مثبت به‌قطب منفی منتقل می‌شود، منفی به‌حساب می‌آید. بنابراین چنانچه Δn مول روی ناپدید شود و Δn مول مس رسوب‌کند، بار باتری تغییر می‌کند و از Z_i به Z_f می‌رسد، به‌گونه‌ای‌که

$$Z_f - Z_i = -\Delta n j N_F \qquad (۱۱-۲)$$

اکنون، اگربحث را فقط به‌باتریهای برگشت‌پذیری که هیچگونه‌گازی درآنها آزاد

نمی‌شود و درفشار ثابت جـوی عمل می‌کنند، محدود سازیم، می‌تـوان از فشار و حجم صرف‌نظرکرد و باتری را فقط با سه مختصهٔ زیر توصیف‌کرد

۱. نیروی الکتروموتوری $\mathcal{E}$ که برحسب V (ولت) اندازه‌گیری می‌شود.
۲. بار Z ، که برحسب C (کولن) اندازه‌گیری می‌شود.
۳. دمای گاز کامل θ.

وقتی‌که مدار باتری باز است، درداخل باتری تمایلی وجود داردکـه پخش بکندی صورت‌گیرد و لذا باتری درحال تعادل نیست. ولی اگر باتری به یك پتانسیل‌سنج متصل شود و مدار طوری تنظیم شودکه هیچ جریانی وجود نداشته باشد، نیروی محرکهٔ باتری به‌حالت موازنه درمی‌آید وباتری درتعادل مکانیکی وشیمیایی خواهد بود.هنگامی که‌تعادل حرارتی نیز وجود داشته باشد، باتری درحال تعادل ترمودینامیکی خـواهد بود. حالتهای تعادل ترمودینامیکی یك باتری بـرگشت‌پذیر توسط معادلهٔ حالتی‌کـه بین مختصات $\mathcal{E}$ ، Z و θ برقرار است بـه‌یکدیگر مربوط می‌شوند. اگـر الکترولیتها محلولهای اشباع‌شده باشند، انتقال الکتریسیته‌کـه همراه بـا انجام واکنش شیمیایی در دما و فشارثابت صورت می‌گیرد، تغییری درغلظتهای الکترولیتها نخواهد داد. بنابـراین، نیروی الکتروموتوری ثابت باقی می‌ماند. آزمایش نشان می‌دهدکه نیروی الکتروموتوری یك باتری اشباع شدهٔ برگشت‌پذیر درفشار ثابت، فقط تابعی از دماست ، معادلهٔ حالت معمولاً به‌صورت زیـر نوشته می‌شود

$$\mathcal{E}=\mathcal{E}_{۲۰}+\alpha(t-۲۰^\circ)+\beta(t-۲۰^\circ)^۲+\gamma(t-۲۰^\circ)^۳$$

که درآن t دمای سلسیوس، $\mathcal{E}_{۲۰}$ نیروی‌محرکه در ۲۰°C سلسیوس و α ، β و γ مقادیر ثابتی‌هستندکه به‌جنس‌مواد بستگی‌دارند. بعداً خواهیم دیدکه اگرمعادلهٔ حالت یك باتری برگشت‌پذیر مغلوم باشد، تمام‌کمیتهای مورد توجه یك شیمیدان‌که به‌واکنشهای شیمیایی درون باتری مربوط می‌شوند را می‌توان تعیین‌کرد.

۱۱.۲ بُرهٔ دی‌الکتریك

خازنی را که شامل دوصفحهٔ هادی موازی به‌مساحت A که ابعاد آنها نسبت به‌فاصله‌شان ازیکدیگر، l ، زیاد است وفضای بین‌صفحات ازیك جسم‌جامد همسانگرد یایك دی‌الکتریك مایع همسانگرد پرشده است، درنظربگیرید. اگراختلاف پتانسیلی بین‌صفحات برقرارشود، در دی‌الکتریك بین صفحات یك میدان الکتریکی E ایجاد می‌شود. اگـرگرانیگاه بارهای مثبت و منفی درهرمولکول، درابتدا منطبق بریکدیگر بوده باشد ، یعنی، اگرمولکولهای

دی‌الکتریك درابتدا غیر قطبی باشند، اثرمیدان الکتریکی عبارت از جدا کردن بارهای الکتریکی هرمولکول و تبدیل آن به‌یك مولکول قطبی در راستای میدان الکتریکی‌است. اگرمولکولها به‌طور طبیعی قطبی باشند و توزیع محورهای قطبی آنها کاتوره‌ای باشد، اثرمیدان الکتریکی این‌است‌که جهت‌گیری جزئی محورهای قطبی مولکولی را درراستای میدان الکتریکی سبب می‌شود. اثرحاصله درهردومورد‌یکسان است، ومقدار جهت‌گیری مولکولهای قطبی‌طبیعی یا القایی درراستای‌میدان، عبارت‌است ازحاصل‌ضرب بارالکتریکی القا شده دریك وجه دی‌الکتریك در ضخامت دی‌الکتریك، این‌کمیت اصطلاحاً گشتاور الکتریکی‌کل، یا قطبش الکتریکی کل نامیده می‌شود، و ما آن را با نماد Π (پی بزرگ) نشان‌می‌دهیم. اگر حجم دی‌الکتریك V باشد، جابجایی الکتریکی دی‌الکتریك، D، چنین خواهد بود

$$D=\varepsilon_{\circ}E=\frac{\Pi}{V}$$

قطبش Π ، که توسط میدان E ایجاد می‌شود، بستگی به‌طبیعت دی‌الکتریك و دما دارد. نوعاً، یك جسم دی‌الکتریك درآزمایشی‌که درفشار ثابت جو انجام می‌گیرد، دستخوش تغییرات حجمی خیلی‌کوچك و قابل صرف‌نظر می‌شود. بنابراین، فشار وحجم را می‌توانیم نادیده بگیریم و یك دی‌الکتریك را به‌کمك سه مختصهٔ ترمودینامیکی، توصیف‌کنیم:

۱. شدت میدان الکتریکی E ، که برحسب $\mathrm{V/m}$ اندازه‌گرفته می‌شود.
۲. قطبش Π، که برحسب $\mathrm{C\,.\,m}$ اندازه‌گرفته می‌شود.
۳. دمای گازکامل θ.

تعداد بسیاری دی‌الکتریك وجود دارند که معادلهٔ حالت آنها در دماهای بیش از حدود $10\mathrm{K}$، به‌صورت

$$\frac{\Pi}{V}=\left(a+\frac{b}{\theta}\right)E \qquad (۱۲-۲)$$

نوشته می‌شودکه درآن a و b مقادیر ثابتی هستند.

۱۲.۲ میلهٔ پارامغناطیسی

یك مادهٔ پارامغناطیسی درغیاب میدان مغناطیسی خارجی، آهنربا نیست. با واردشدن در یك میدان مغناطیسی، ماده خاصیت مغناطیسی‌کمی در جهت میدان پیدا می‌کند. با وجود این، برخلاف‌یك مادهٔ فرومغناطیسی‌مانندآهن، که تراوایی آن ممکن است خیلی زیادباشد،

تراوایی یك مادهٔ فرومغناطیسی‌خیلی نزدیك به‌واحداست. با این وصف، بعضی‌ازبلورهای پارامغناطیسی نقش مهم و جالب توجهی در فیزیك نوین، بویژه در دماهای خیلی پایین، ایفا می‌کنند.

آزمایشهای نوین بر روی مواد پارامغناطیسی، معمولا بر روی نمونه‌هایی به‌شکل استوانه، بیضوی‌وار، یاکره انجام‌می‌گیرد. دراین‌موارد، میدان $\mathcal{H}$ در داخل ماده، به‌علت میدان معکوس(میدان آهنربا زدایی) حاصل‌ازقطبهای مغناطیسی‌ای‌که برروی سطوح‌نمونهٔ مورد آزمایش‌تشکیل می‌شوند، کمی کوچکتر‌ازمیدان $\mathcal{H}$ ایجاد شده توسط جریان‌الکتریکی درسیم‌پیچهای مجاور است. درمیدانهای مغناطیسی طولی، اثر مغناطیس‌زدایی را می‌توان یا با به‌کاربردن استوانه‌هایی‌که طول آنها خیلی بـزرگتر از قطـرشان است ناچیز و قابل صرفنظرکرد ویا به‌روش ساده‌ای‌جبران‌کرد. ما بحث خود را به‌استوانه‌های طویل وباریك واقع درمیدانهای طولی‌که $\mathcal{H}$ داخلی وخارجی آنها یکسان است، محدود می‌سازیم.

وقتی که‌یك‌میلهٔ پارامغناطیسی درسیم‌لوله‌ای قرار می‌گیرد‌که شدت‌مغناطیسی درآن $\mathcal{H}$ است، عقربه‌تولید یك‌گشتاور مغناطیسی‌کل M می‌کند، که آهنربایش خوانده‌می‌شود، وبزرگی‌آن بستگی به‌ترکیب شیمیایی و دما دارد. القای مغناطیسی $\mathcal{B}$ در داخل عقربـه عبارت است از

$$\mathcal{B}=\mu_{\circ}\left(\mathcal{H}+\frac{M}{V}\right)$$

بیشترآزمایشها برروی‌میله‌های مغناطیسی، درفشارثابت جو انجام می‌شوند وفقط تغییرات حجمی خیلی جزئی را شامل می‌شوند. درنتیجه، می‌توان فشاروحجم را نادیده‌گرفت ویك جسم جامد پارامغناطیسی را به‌کمك سه‌مختصهٔ ترمودینامیکی زیر توصیف‌کرد:

۱. شدت مغناطیسی $\mathcal{H}$، که برحسب $\mathrm{A/m}$ اندازه‌گیری می‌شود.
۲. آهنربایش M، که برحسب $\mathrm{A.m^{۲}}$ اندازه‌گیری می‌شود.
۳. دمای گازکامل θ.

حالتهای تعادل ترمودینامیکی یك جسم جامد پارامغناطیسی را می‌توان توسط یك معادلهٔ حالت برحسب این مختصات بیان‌کرد. آزمایش نشان می‌دهدکه آهنربایش‌بسیاری ازجامدات پارامغناطیسی تابعی ازنسبت شدت مغناطیسی به‌دماست. اگر مقدار این نسبت کوچك باشد، تابع مزبوربه‌شکل سادهٔ

$$M=C_c\frac{\mathcal{H}}{\theta} \qquad (۱۳-۲)$$

در می‌آید، که به‌معادلهٔ کوری معروف است. C'_c ثابت کوری خوانده می‌شود. بنابراین، واحدی که ثابت کوری برحسب آن بیان می‌شود عبارت است از

$$C'_c \text{ واحد} = \frac{A \cdot m^2}{A/m} K = m^3 \cdot K$$

ازآنجایی که ثابت کوری بستگی به‌مقدارماده دارد، هر یك ازچهار واحد مندرج در جدول زیررا می‌توان به‌عنوان واحدآن اختیار کرد.

واحدهای ثابت کوری

در m^3	بر kg	در مول	کل
K	$\frac{m^3 \cdot K}{kg}$	$\frac{m^3 \cdot K}{mol}$	$m^3 \cdot K$

در ترمودینامیك، جامدات پارامغناطیسی مورد توجه خاص قرار دارند. درآینده خواهیم‌دید که چگونه برای به‌دست‌آوردن‌دماهای خیلی‌پایین ازاین‌جامدات‌استفاده‌می‌شود.

۳.۲ کمیتهای نافزونور و فزونور

فرض کنید سیستم در حال تعادلی به‌دوقسمت مساوی با جرمهای برابر، تقسیم شود.

جدول ۳.۲ کمیتهای نافزونور و فزونور

سیستمهای ساده	مختصهٔ نافزونور		مختصهٔ فزونور	
سیستم هیدروستاتیکی	فشار	P	حجم	V
سیم کشیده	کشش	$\mathcal{T}$	طول	L
فیلم سطحی	کشش سطحی	γ	مساحت	A
باتری الکتریکی	نیروی الکتروموتوری	$\mathcal{E}$	بار	Z
برهٔ دی‌الکتریك	شدت الکتریکی	E	قطبش	Π
میلهٔ پارامغناطیسی	شدت مغناطیسی	$\mathcal{H}$	آهنربایش	M

ویژگیهایی ازهرنیمهٔسیستم که‌بدون تغییرباقی می‌مانند، ویژگیهای نافزونو[1]؛وویژگیهایی که مقدارشان نصف می‌شود، ویژگیهای فزونو[2] خوانده می‌شوند. مختصات نافزونور یك سیستم، مانندما وفشار، مستقل ازجرم‌اند؛ مختصات فزونورمتناسب با جرم‌اند.مختصات ترمودینامیکی‌ای‌که دراین فصل معرفی شده‌اند درجدول ۳.۲ درج گردیده‌اند.

مسائل

۲-۱ معادلهٔ حالت‌یك گاز کامل عبارت‌است از $Pv = R\theta$. نشان‌دهیدکه (الف) $\beta = 1/\theta$ و (ب) $\kappa = 1/P$.

۲-۲ معادلهٔ حالت تقریبی یك گاز حقیقی درفشارهای متوسط، که به‌منظور احتساب اندازهٔ باپایان خود مولکولها نوشته می‌شود، عبارت از $P(v-b) = R\theta$ است، که درآن R و b مقادیر ثابتی هستند. نشان دهید

(الف) $$\beta = \frac{1/\theta}{1 + bP/R\theta}$$

(ب) $$\kappa = \frac{1/P}{1 + bP/R\theta}$$

۲-۳ معادلهٔ حالت‌تقریبی‌یك گازحقیقی‌درفشارهای‌متوسط به‌صورت $Pv = R\theta(1 + B/v)$ داده شده است، که درآن R یك مقدار ثابت و B فقط تابعی از θ است. نشان‌دهید

(الف) $$\beta = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{v + B + \theta(dB/d\theta)}{v + 2B}$$

(ب) $$\kappa = \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{1 + BR\theta/Pv^2}$$

۲-۴ فلزی‌که ضریب انبساط حجمی آن مساوی $5 \times 10^{-5}\,K^{-1}$ وضریب تراکم‌همدمای آن $1{,}2 \times 10^{-11}\,Pa$ است، در فشار $1 \times 10^5\,Pa$ ودمای $20^\circ C$ قرار دارد. یك لایهٔ ضخیم از انوار[3]، با ضریب انبساط وتراکم ناچیز، کاملا فلزرا می‌پوشاند.

(الف) اگر دما به $32^\circ C$ برسد فشارنهایی چقدر می‌شود؟

(ب) اگربیشینهٔ فشاری‌که پوشش‌خارجی می‌تواند تحمل‌کند $1{,}2 \times 10^8\,Pa$ باشد،

---

1. Intensive 2. extensive

۳. Invar (نوعی فولاد با پوششی از نیکل). ـم.

بیشترین دمایی که سیستم می‌تواند داشته باشد، چقدر است؟

۲-۵ قطعه‌ای از فلز مسئلهٔ ۲-۴ با فشار $1\times10^5\,Pa$، حجم ۵ لیتر، و دمای $20^\circ C$ دستخوش تغییر می‌شود ودمای آن ۱۲ درجه وحجم آن ۵ر۰ سانتیمترمکعب افزایش می‌یابد. فشار نهایی را محاسبه کنید.

۲-۶ (الف) ضریب انبساط حجمی وضریب تراکم همدما را برحسب چگالی ρ و مشتقات جزئی آن، بیان کنید.

(ب) معادلهٔ زیررا بدست آورید

$$\frac{dV}{V}=\beta\,d\theta-\kappa\,dP$$

۲-۷ ضریب انبساط گرمایی وضریب تراکم اکسیژن مایع در جدول زیرآمده است. نموداری رسم کنید که نحوهٔ بستگی $(\partial P/\partial\theta)_V$ بدما را نشان دهد

θ, K	۶۰	۶۵	۷۰	۷۵	۸۰	۸۵	۹۰
β, $10^{-3}\,K^{-1}$	۳ر۴۸	۳ر۶۰	۳ر۷۵	۳ر۹۰	۴ر۰۷	۴ر۳۳	۴ر۶۰
κ, $10^{-9}\,Pa^{-1}$	۰ر۹۵	۱ر۰۶	۱ر۲۰	۱ر۳۵	۱ر۵۴	۱ر۷۸	۲ر۰۶

۲-۸ ضریب انبساط گرمایی و ضریب تراکم آب در جدول زیرآمده است. نموداری رسم کنید که نحوهٔ بستگی $(\partial P/\partial\theta)_V$ بدما را نشان دهد. اگر حجم آب ثابت نگهداشته شود ودما مرتباً افزایش داده شود، آیا فشار به‌طور نامحدود افزایش می‌یابد؟

t, °C	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰
β, $10^{-3}\,K^{-1}$	−۰ر۰۷	۰ر۴۶	۰ر۷۵	۱ر۰۲	۱ر۳۵	۱ر۸۰	۲ر۹۰
κ, $10^{-9}\,Pa^{-1}$	۰ر۵۱	۰ر۴۴	۰ر۴۹	۰ر۶۲	۰ر۸۵	۱ر۵۰	۳ر۰۵

۲-۹ در نقطهٔ بحرانی داریم $(\partial P/\partial V)_T=0$. نشان دهیدکه در نقطهٔ بحرانی، ضریب انبساط حجمی وضریب تراکم همدما هر دوبینهایت هستند.

۲-۱۰ اگر یك سیم درعبور از یك حالت تعادل اولیه به‌یك حالت تعادل نهایی،دستخوش یك تغییر بینهایت‌کوچك شود، نشان دهیدکه تغییر کشش‌آن برابر است با

$$d\mathcal{T} = -\alpha A Y\, d\theta + \frac{AY}{L} dL$$

۲-۱۱ یك سیم فلزی به‌سطح مقطع $0.0085\,cm^2$ که تحت‌کشش $20\,N$ است ودمای آن $20^\circ C$ است، بین دوتکیه‌گاه صلب به‌فاصلهٔ ۱٫۲ متر ازیکدیگرکشیده شده است.اگر دما تا $8^\circ C$ کاهش داده شود،کشش نهایی چقدر است؟ (فرض کنیدکه مقادیر α و Y بترتیب برابر باشند با $1.5 \times 10^{-5}\,K^{-1}$ و $2.0 \times 10^{11}\,N/m^2$* و ثابت باقی بمانند.)

۲-۱۲ بسامد اساسی ارتعاش یك سیم به‌طول L، جرم m، وکشش $\mathcal{T}$ با رابطهٔ

$$f_1 = \frac{1}{2L}\sqrt{\frac{\mathcal{T}L}{m}}$$

تعیین می‌شود.سیم موردبحث درمسئلهٔ ۲-۱۱ باچه‌بسامدی در دمای $20^\circ C$ ارتعاش‌خواهد کرد؟ در دمای $8^\circ C$ باچه بسامدی‌ارتعاش خواهدکرد؟ (چگالی سیم $9.0 \times 10^3\,kg/m^3$ است.)

۲-۱۳ اگر علاوه برشرایط مذکور در مسئلهٔ ۲-۱۱، تکیه‌گاهها را به‌اندازهٔ $0.012\,cm$ به‌یکدیگر نزدیك کنیم،کشش نهایی چقدر خواهد بود؟

۲-۱۴ معادلهٔ حالت یك جسم‌کشسان ایده‌آل به‌صورت

$$\mathcal{T} = K\theta\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)$$

است،که درآن K یك ثابت است و L_0 (مقدار L درکشش صفر) فقط تابعی است از دما.
(الف) نشان دهیدکه مدول همدمای یانگ ازرابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$Y = \frac{K\theta}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)$$

(ب) نشان‌دهیدکه مدول همدمای یانگ درکشش صفر ازرابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$Y_0 = \frac{3K\theta}{A}$$

---

* درکتاب اصلی 10^9 است.ـو.

(ج) نشان دهیدکه ضریب انبساط طولی توسط رابطهٔ

$$\alpha=\alpha_{\circ}-\frac{\mathcal{J}}{AY\theta}=\alpha_{\circ}-\frac{1}{\theta}\cdot\frac{L^{2}/L_{\circ}^{2}-1}{L^{2}/L_{\circ}^{2}-2}$$

معین می‌شود، که درآن $\alpha_{\circ}$ ضریب انبساط طولی درکشش صفر، یا

$$\alpha_{\circ}=\frac{1}{L_{\circ}}\frac{dL_{\circ}}{d\theta}$$

است.

(د) مقادیر زیر را برای نمونهٔ معینی از لاستیک درنظر بگیرید: $\theta=300\,\mathrm{K}$ ، $K=1{,}33\times10^{-2}\ \mathrm{N/K}$ ، $A=1\times10^{-6}\,\mathrm{m}^{2}$ ، $\alpha_{\circ}=5\times10^{-4}\mathrm{K}^{-1}$. مقادیر $\mathcal{J}$، Y و α را به‌ازای $L/L_{\circ}$ مساوی با ۰٫۵ ، ۱٫۰ ، ۱٫۵ و ۲٫۰ حساب کنید. نحوهٔ بستگی $\mathcal{J}$، Y و α با $L/L_{\circ}$ را به‌کمك نمودار نشان دهید.

۱۵-۲ معادلهٔ حالت‌یك مادهٔ پارامغناطیسی ایده‌آل‌که برای تمام مقادیر $\mathcal{H}/\theta$ معتبراست عبارت است ازمعادلهٔ بریلوئن[1]

$$M=Ng\mu_{B}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left(J+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_{B}\mathcal{H}}{k\theta}-\frac{1}{2}\coth\frac{1}{2}\frac{g\mu_{B}\mathcal{H}}{k\theta}\right]$$

که درآن N، g، μ_{B}، J و k ثابتهای اتمی هستند.

(الف) رفتار کتانژانت هیپربولیك x را وقتی x به‌سمت صفر میل می‌کند تعیین کنید.

(ب) نشان دهید وقتی‌که $\mathcal{H}/\theta$ به‌سمت صفرمیل می‌کند، معادلهٔ بریلوئن به‌معادلهٔ کوری تبدیل می‌شود.

(ج) نشان دهیدکه ثابت‌کوری با رابطهٔ زیر تعیین می‌شود

$$C_{C}'=\frac{Ng^{2}J(J+1)\mu_{B}^{2}\mu_{\circ}}{3k}$$

---

1. Brillouin

۳

کار

۱.۳ کار

اگر سیستمی دراثر نیروی وارد برآن تغییر مکان دهد، اصطلاحاً گفته می‌شودکه کارانجام شده است، مقدارکار برابر است با حاصلضرب نیرو و مؤلفهٔ تغییر مکان بـه‌موازات نیرو. اگر کل سیستمی، نیرویی به‌محیط مجاور خود واردکند و تغییر مکانی رخ دهد، کاری که توسط سیستم‌انجام می‌شود یا بر روی سیستم انجام می‌گیرد، کار خارجی نامیده می‌شود. بنابراین گازی کـه درداخل یك سیلندر تحت‌فشاریکنواختی قراردارد، وقتی منبسط می‌شود و پیستون را به‌حرکت در می‌آورد، بر روی محیط مجاور خودکار خارجی انجام می‌دهد. لیکن کاری‌که توسط قسمتی از یك سیستم برروی قسمت دیگرآن انجام می‌گیرد،کار داخلی نامیده می‌شود.

کارداخلی درترمودینامیك جایی ندارد. فقط کاری‌که شامل برهم‌کنش بین‌یك‌سیستم و محیط مجـاورآن می‌شود دارای اهمیت است. هنگامی‌کـه یك سیستم‌کار خارجی انجام می‌دهد، تغییرات حاصله را می‌توان بـه‌کمك‌کمیتهای ماکروسکوپیکی‌کـه به‌کـل سیستم مربوط‌هستند توصیف‌کرد، در این صورت می‌توان متصور شدکه تغییرات‌گفته شده همراه باباالا یا پایین بردن یك جسم‌آویزان، باز وبسته شدن یك فنر، یا به‌طورکلی تغییردرمکان یا در پیکربندی بعضی از وسایل مکانیکی خارجی باشند. ایـن موضوع می‌تواند به‌عنوان

معیار اصلی در تشخیص اینکه کار خارجی انجام گرفته است یا نه، تلقی شود. در بقیهٔ قسمتهای این کتاب مشاهده خواهیم کرد که در اغلب موارد بهتر است انجام کار خارجی را برحسب یا در ارتباط با یك وسیلهٔ مکانیکی نظیر یك سیستم از وزنه‌های آویزان، توصیف کنیم. منظور از کلمهٔ کار تا وقتی که بدون صفت به کار می‌رود، کار خارجی است، مگر اینکه خلاف آن قید شده باشد.

ذکر چند مثال دراین مورد مفید خواهد بود. اگر مداریك باتری الکتریکی باز باشد، تغییرات (نظیر پخش) حاصله در باتری با انجام کار همراه نیستند. ولی، چنانچه باتری به یك مدار خارجی که الکتریسیته از آن انتقال می‌یابد متصل شود، می‌توان تصور کرد که جریان الکتریسیته باعث دوران آرمیچر یك موتور بشود و درنتیجه سبب بلند کردن یك وزنه یا پیچش یك فنر شود. بنابراین، برای اینکه یك باتری الکتریکی کار انجام دهد باید به یك مدار خارجی متصل شود. به‌عنوان یك مثال دیگر، آهنربایی را درنظر بگیرید که از رسانای الکتریکی خارجی به‌دور است. تغییرات آهنربایش در داخل آهنربا همراه با انجام کار نیست ولی، چنانچه آهنربایی را که دستخوش تغییرات آهنربایش می‌شود یك رسانای الکتریکی احاطه کرده باشد، جریانهای گردابی در رسانا ایجاد می‌شوند و انتقال خارجی الکتریسیته را باعث می‌شوند. لذا برای اینکه یك سیستم مغناطیسی کار انجام دهد باید با یك رسانای الکتریکی یا با آهنرباهای دیگر برهم‌کنش داشته باشد.

درمکانیك، ما با رفتار سیستمهایی سروکار داریم که تحت تأثیر نیروهای خارجی هستند. هنگامی که برایند نیروهای وارد بریك سیستم مکانیکی همجهت با تغییر مکان سیستم است، کار نیرو مثبت است و گفته می‌شود که بر روی سیستم کار انجام شده است، و انرژی سیستم افزایش می‌یابد.

برای اینکه ترمودینامیك با مکانیك مطابقت داشته باشد، ما همان قراردادی را برای علامت کار می‌پذیریم که درمکانیك به کار می‌رود. بنابراین، هنگامی که نیروی خارجی وارد بر یك سیستم ترمودینامیکی همجهت با تغییر مکان سیستم باشد، بر روی سیستم کار انجام می‌شود و کار مثبت تلقی می‌گردد. بالعکس، هنگامی که نیروی خارجی در خلاف جهت تغییر مکان است، کار توسط سیستم انجام می‌شود و کار منفی تلقی می‌گردد.

۲.۳ فرایند ایستاوار

در سیستمی که در تعادل ترمودینامیکی است، شرایط اکید زیر برقرارند:

۱. تعادل مکانیکی: هیچ نیروی خنثی‌نشده‌ای بر روی بخشی از سیستم یا بر روی کل سیستم وارد نمی‌شود.

۲. تعادل گرمایی: هیچ اختلاف دمایی بین اجزای سیستم یا بین سیستم ومحیط مجاورآن وجود ندارد.
۳. تعادل شیمیایی: هیچ واکنش شیمیایی در داخل سیستم و هیچ گونه حرکتی از جانب اجزای شیمیایی آن برای رفتن از یك بخش سیستم به‌بخش دیگر وجود ندارد.

هنگامی که یك سیستم در تعادل ترمودینامیکی است و محیط مجاورآن بدون تغییر نگهداشته می‌شود، هیچ حرکتی رخ نمی‌دهد وکاری انجام نخواهد شد. ولی، اگر حاصل جمع نیروهای خارجی تغییر داده شود به‌گونه‌ای که یك نیروی محدود خنثی‌نشده بر سیستم وارد شود، دیگر شرط تعادل مکانیکی برقرار نخواهد بود و حالتهای زیر ممکن است اتفاق بیفتد:

۱. ممکن است نیروهای خنثی‌نشده‌ای در داخل سیستم ایجاد شوند، درنتیجه احتمالاً نوعی تلاطم، موج، و غیره بروزخواهدکرد. همچنین، ممکن است کل سیستم، نوعی حرکت شتابدار انجام دهد.
۲. درنتیجهٔ این تلاطم، شتاب، و غیره ممکن است یك توزیع غیریکنواخت دما، ویك اختلاف دمای محدود بین سیستم و محیط مجاورآن به‌وجودآید.
۳. تغییر ناگهانی در نیروها ودما ممکن است باعث بروز یك واکنش شیمیایی و یاحرکت یك جزء شیمیایی شود.

نتیجه‌این که‌یك‌نیروی‌محدودخنثی نشده‌می‌تواند سیستم‌را وادارد‌تا ازحالتهای‌ناپایدار عبورکند. اگر بخواهیم درطی یك فرایند، تمام حالتهای یك سیستم را توسط مختصات ترمودینامیکی مربوط به‌کل سیستم توصیف‌کنیم، فرایند نبایستی توسط یك نیروی خنثی‌نشدهٔ محدود ایجاد شده باشد. بنابراین، ما باید وضعیت ایده‌آلی را تصورکنیم که درآن نیروهای خارجی وارد بر یك سیستم فقط به مقدار اندکی تغییر می‌کنند، به‌گونه‌ای که نیروی خنثی‌نشده بینهایت‌کوچك است. فرایندی‌که با این روش ایده‌آل انجام می‌گیرد اصطلاحاً ایستاوار نامیده می‌شود. در طی یك فرایند ایستاوار، سیستم در تمام لحظات خیلی نزدیك به‌حالت تعادل ترمودینامیکی است، و تمام حالتهایی‌که سیستم ازآنها عبور می‌کند را می‌توان توسط مختصات ترمودینامیکی مربوط به کل سیستم توصیف کرد. بنابراین یك‌معادلهٔ حالت برای همهٔ این‌حالتها معتبر است. فرایند ایستاوار، کمال مطلوبی است‌که قابل اعمال بر همهٔ سیستمهای ترمودینامیکی، از جمله سیستمهای الکتریکی و مغناطیسی می‌باشد. شرایط لازم برای چنین فرایندی را هرگز نمی‌توانیم در آزمایشگاه به‌طورتمام‌وکمال برقرارکنیم ولی‌تقریباً می‌توانیم هرچقدر بخواهیم به‌آنها نزدیك شویم.

در بخشهای بعد مشاهده خواهیم کرد که چگونه فرایندهای ایستاوار می‌توانند توسط تمام سیستمهایی که در فصل ۲ مورد بررسی قرار گرفتند، انجام گیرند.

۳.۳ کار یك سیستم هیدروستاتیکی

یك سیستم هیدروستاتیکی را در داخل سیلندر مجهز به‌پیستون متحرکی که سیستم و محیط مجاور می‌توانند برآن تأثیر کنند، درنظر بگیرید. فرض کنید مساحت سطح مقطع استوانه برابر A، فشاری که توسط سیستم بر سطح پیستون وارد می‌شود برابر با P و در نتیجه نیروی وارد برآن مساوی PA باشد. محیط مجاور نیز یك نیروی مخالف برپیستون وارد می کند. منشأ این نیروی مخالف چندان مهم نیست، این نیرو ممکن است ناشی از اصطکاك یا ترکیبی از اصطکاك و فشار یك فنر باشد. لازم نیست که سیستم داخل سیلندر چیزی از منشأ نیروی مخالف بداند. شرط مهمی که باید برقرار باشد این است که نیروی مخالف باید فقط به‌مقداراندکی با نیروی PA تفاوت کند. اگر، تحت این شرایط، پیستون مسافت dx را درخلاف جهت نیروی PA طی کند (شکل ۱.۳)، سیستم مقدار کار بینهایت کوچك $đW$ (نماد دیفرانسیل خط دار در بخش ۵.۳ توضیح داده خواهد شد)، را انجام می‌دهد که درآن

$$đW = -PA\,dx$$

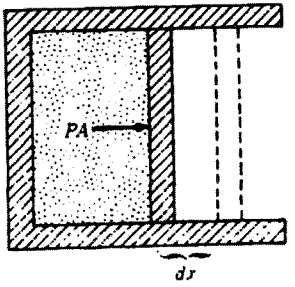
ولی

$$A\,dx = dV$$

ولذا

$$\boxed{đW = -P\,dV} \qquad (۱-۳)$$

وجودعلامت منها قبل از $P\,dV$ متضمن این است که یك sdV مثبت (یك انبساط) منجر به کارمنفی می‌شود و بالعکس، یك sdV منفی (یك تراکم) با کارمثبت همراه است.



شکل ۱.۳ تراکم ایستاوار یك سیستم هیدروستاتیکی.

درطی این فرایند، ممکن است یك واکنش شیمیایی رخ دهد یا یکی ازاجزای‌سیستم ازنقطه‌ای به‌نقطهٔ دیگر انتقال یابد و هر دوی اینها آنقدر بکندی صورت‌گیرندکه سیستم را همواره نزدیك تعادل مکانیکی نگهدارند؛ ممکن هم هست‌که یك فرایند اتلافی نظیر اصطکاك بروزکند ـ یا همهٔ اینها با هم صورت‌گیرند. فقدان تعادل شیمیایی (و درنتیجه‌عدم وجود تعادل ترمودینامیکی‌کامل) و حضور عامل اتلافی، مانع از نوشتن $dW = -P\,dV$، که درآن P عبارت ازفشارسیستم است، نمی‌شود. لیکن، فقدان تعادل مکانیکی، که مثلاً هنگام بروز موج و تلاطم در داخل سیستم وجود دارد، مسلماً مانع از بیان رابطهٔ $dW = -P\,dV$ می‌شود، زیرا دیگر فشار سیستم را نمی‌توان تعریف‌کرد. باید توجه داشت‌که اعتبار رابطهٔ (۳ـ۱) بستگی به‌پیستون و سیلندر ندارد؛ این رابطه‌را می‌توان در مورد هر سیستم هیدروستاتیکی در حال انبساط یا تراکم با هر شکل دلخواه، اعمال‌کرد.

در یك فرایند محدود ایستاوارکه درآن حجم از V_i به V_f تغییر می‌کند، کار عبارت است از

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV \qquad (۳-۲)$$

چون تغییر حجم به‌طور ایستاوار انجام می‌شود، فشار سیستم، P، نه تنها همیشه برابربا فشار خارجی است بلکه یك مختصهٔ ترمودینامیکی نیزمی‌باشد. بنابراین، فشار رامی‌توان توسط یك معادلهٔ حالت به‌صورت تابعی از θ و V بیان‌کرد. پس ازاینکه نحوهٔ تغییرات θ مشخص شد، انتگرال محاسبه می‌شود، زیرا در این صورت P را می‌توان برحسب تابعی فقط از V بیان‌کرد. اگر P به‌صورت تابعی از V مشخص شود، مسیر انتگرال‌گیری معین می‌شود. در طول یك مسیر ایستاوار خاص، کار انجام شده بر روی یك سیستم در انتقال از حجم V_i به‌حجم کوچکتر V_f به‌صورت

$$W_{if} = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV$$

بیان می‌شود، در حالی‌که‌کار انجام شده توسط سیستم در انبساط از f به i در طول همان مسیر ولی در جهت مخالف عبارت است از:

$$W_{fi} = -\int_{V_f}^{V_i} P\,dV$$

اگر مسیر ایستاوار باشد، داریم

$$W_{if} = -W_{fi}$$

درعمل، اگراختلاف فشارخارجی و فشاری‌که سیستم واردمی‌کند خیلی‌کم باشد، می‌توان با تقریب خوبی به‌یك فرایند ایستاوار دست یافت.

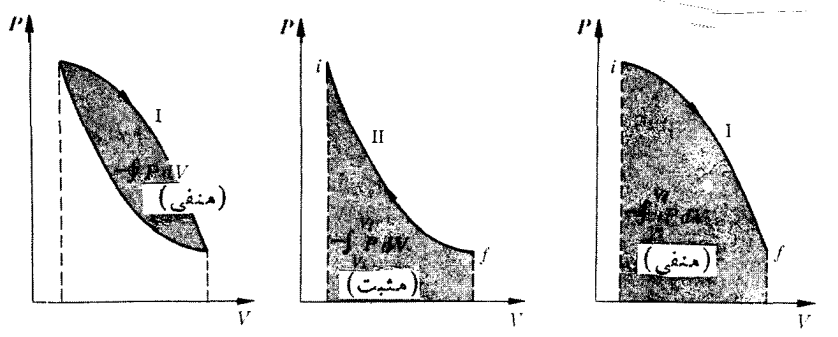
در سیستم SI، یکای P عبارت از Pa (۱ Pa = ۱ N/m^۲) و یکای V عبارت از m^۳ است. بنابراین، یکای کار J است. غالب اوقات بهتر است فشار متعارفی جو (۱۰۱٫۳۲۵ kPa) را به‌عنوان یکای فشار، و لیتر را به‌عنوان یکای V اختیارکنیم. در این صورت یکای‌کار عبارت است از ۱ liter. atm، که مساوی ۱۰۱ J است.

۴.۳ نمودار PV

درحالی‌که حجم یك سیستم هیدروستاتیکی در اثر حرکت پیستون در داخل سیلندر تغییر می‌کند، مکان پیستون در هرلحظه متناسب با حجم سیستم خواهد بود. قلمی‌که حرکت‌آن در امتداد محور Xها دقیقاً از حرکت پیستون پیروی می‌کند خطی را رسم می‌نمایدکه هرنقطهٔ‌آن نمایشگر مقدار لحظه‌ای حجم است. اگر در همان حال، به‌این قلم حرکتی در امتداد محور Yها داده شود، به‌گونه‌ای‌که مختصهٔ Y متناسب با فشار باشد، تغییرات فشار و حجم سیستم در طی انبساط یا تراکم به‌طور همزمان بر روی یك نمودار واحد نشان داده خواهند شد. این وسیله، نشانگر[1] خوانده می‌شود. نموداری‌که درآن فشار در امتداد محور Yها و حجم در امتداد محور Xها رسم می‌شود، نمودار PV (که سابقاً، نمودار نشانگر خوانده می‌شد) نام دارد.

در شکل ۲.۳الف، تغییرات فشار و حجم یك‌گاز در حین انبساط، توسط منحنی I نشان داده شده‌اند. انتگرال $-\int P\,dV$ — برای این فرایند مسلماً برابر است با مساحت هاشورخوردهٔ زیرمنحنی I. به‌همین ترتیب، دریك تراکم،کار جذب شده توسط‌گاز عبارت است از مساحت هاشورخوردهٔ زیر منحنی II در شکل ۲.۳ب. مساحت زیر I را مطابق‌با قرارداد علامت کار مثبت و مساحت زیر II را منفی تلقی می‌کنیم. در شکل ۲.۳ ج، منحنیهای I و II با هم رسم شده‌اند به‌گونه‌ای‌که رشته فرایندهایی را تشکیل می‌دهند که از طریق‌آنها‌گاز به‌حالت اولیه‌اش بازگردانده می‌شود. چنین رشته‌ای از فرایندها، که به‌وسیلهٔ یك منحنی بسته نمایش داده می‌شود، یك چرخه نام دارد. مساحت داخلی منحنی بسته مسلماً برابر است با تفاضل بین مساحتهای زیر I و II، و بنابراین، نمایشگر کار خالصی انجام شده در چرخه می‌باشد. باید توجه داشت‌که چرخه در جهتی پیموده شده

1. indicator

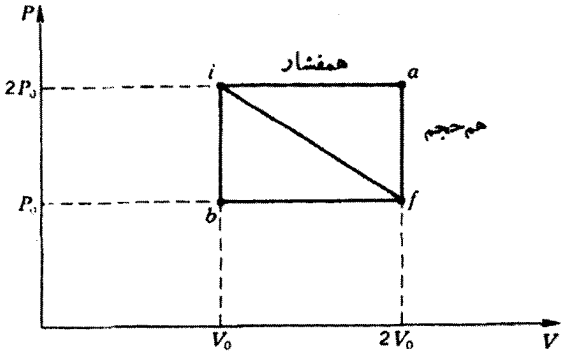


شکل ۲.۳ نمودار PV. (الف) منحنی I، انبساط؛ (ب) منحنی II، تراکم؛ (ج) منحنیهای I و II با یکدیگر تشکیل یك چرخه می‌دهند.

است که کار خالص منفی است و کار خالص توسط دستگاه انجام می‌شود. اگر جهت پیمایش چرخه معکوس می‌شد، کار خالص مثبت می‌بود و کار خالص بر روی سیستم انجام می‌شد.

۵.۳ کار بستگی به‌مسیر دارد

در نمودار PV که در شکل ۳.۳ رسم شده است، حالتهای اولیه و نهایی یك سیستم شیمیایی بترتیب توسط نقاط i و f نشان داده شده‌اند. راههای زیادی وجود دارند که از آنها می‌توان سیستم را از i به f برد. به‌عنوان مثال، می‌توان از i تا a فشار را ثابت نگهداشت (فرایند همفشار) و سپس از a به f حجم را ثابت نگهداشت (فرایند هم‌حجم)، که در این مورد کار انجام شده برابر با مساحت زیر خط ia است، که مساوی با $2P_0V_0$ —



شکل ۳.۳ کار بستگی به‌مسیر دارد.

می‌باشد. امکان دیگر عبارت است از مسیر ibf، که در آن کار انجام شده برابر با مساحت زیر خط bf، یا $-P_0V_0$ است. خط مستقیم از i به f نمایشگر مسیر دیگری است که در طی آن کار برابر است با $-(3/2)P_0V_0$. بنابراین مشاهده می‌کنیم که کار انجام شده توسط یك سیستم نه‌تنها به‌حالتهای اولیه و نهایی، بلکه به‌حالتهای بین این دو، یعنی مسیر، نیز بستگی دارد. این صرفاً راه دیگر بیان این مطلب است که برای یك فرایند ایستاوار، عبارت

$$W = -\int_{Vi}^{Vf} P\,dV$$

را تا وقتی که P برحسب V مشخص نشده باشد نمی‌توان انتگرال گیری کرد.

عبارت $-P\,dV$، یك مقدار بینهایت کوچك کار است و با نماد $đW$ نشان داده‌شده است. اما تفاوت عمده‌ای بین یك مقدار بینهایت کوچك کار و سایر بینهایت کوچکهایی که تاکنون درنظر گرفته‌ایم، وجود دارد. یك مقدار بینهایت کوچك کار عبارت از یك دیفرانسیل غیرکامل است؛ یعنی، دیفرانسیل یك تابع واقعی از مختصات ترمودینامیکی نیست. هیچ تابعی از مختصات ترمودینامیکی وجود ندارد که معرف کار انجام شده در یك جسم باشد. (عبارت «کار انجام شده در یك جسم» بی‌معنی است. کار عبارت از یك فعالیت یا فرایند خارجی است که منجر به‌تغییری در جسم، یعنی تغییری در انرژی آن، می‌شود.) برای اینکه نشان دهیم یك مقدار بینهایت کوچك کار، دیفرانسیل ریاضی یك تابع W نیست و برای تأکید مداوم بر اینکه این مقدار یك دیفرانسیل غیرکامل است، یك خط بر روی علامت دیفرانسیل می‌گذاریم و آن را به‌صورت $đW$ می‌نویسیم.

۶.۳ کار در فرایندهای ایستاوار

مطالب عنوان شده با ذکر مثالهای زیر روشن خواهند شد:

انبساط یا تراکم ایستاوار همدمای یك گاز کامل که برابر است با

$$W = -\int_{Vi}^{Vf} P\,dV$$

اما گاز کامل گازی است که معادلهٔ حالت آن عبارت است از

$$PV = nR\theta$$

که در آن n و R مقادیر ثابتی هستند. اگر به‌جای P مقدار آن را بگذاریم، خواهیم داشت

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nR\theta}{V} dV$$

و چون θ نیز ثابت است، داریم

$$W = -nR\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$= -nR\theta \ln \frac{V_f}{V_i}$$

که نماد ln نشان دهندهٔ لگاریتم طبیعی، یا نپری است. برحسب لگاریتم اعشاری، که با log نشان داده می‌شود، داریم

$$W = -۲٫۳۰\, nR\theta \log \frac{V_f}{V_i}$$

اگر ۲ کیلومول از گاز در دمای ثابت ۰°C نگهداشته شود و اگر این گاز متراکم شود و حجم آن از ۴ m^3 به ۱ m^3 برسد، خواهیم داشت $n = ۲\ kmol$، $R = ۸٫۳۱\ kJ/kmol.K$، $\theta = ۲۷۳\ K$ (تا ۳ رقم بامعنی)، $V_i = ۴\ m^3$، $V_f = ۱\ m^3$ و

$$W = -۲٫۳۰ \times ۲\ kmol \times ۸٫۳۱ \frac{kJ}{kmol\,.\,K} \times ۲۷۳\ K \times \log \frac{۱}{۴}$$

$$= ۶۳۰۰\ kJ$$

مقدار مثبت W مبین آن است که کار بر روی گاز انجام شده است.

افزایش ایستاوار و همدمای فشار وارد بر یک جسم جامد. فرض کنید که فشار وارد بر $۱۰^۲ kg$ مس جامد به‌طور ایستاوار و همدما در ۰°C از ۰ تا ۱۰۰۰ اتمسفر افزایش یابد. کار به‌طریق زیر محاسبه می‌شود

$$W = -\int P\, dV$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta$$

چون ضریب تراکم همدما برابر است با

$$\kappa = -\frac{۱}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta$$

در دمای ثابت داریم

$$dV = -\kappa V\, dP$$

با جایگزینی مقدار dV داریم

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa V P\, dP$$

اما تغییرات V و κ در دمای ثابت آنقدر کوچک‌اند که می‌توان از آنها صرف‌نظر کرد. بنابراین

$$W \approx \frac{\kappa V}{۲}(P_f^۲ - P_i^۲)$$

چون حجم برابر است با جرم m تقسیم بر چگالی ρ، لذا

$$W \approx \frac{m\kappa}{۲\rho}(P_f^۲ - P_i^۲)$$

برای مس در $0°C$، $\rho = ۸۹۳۰\ \mathrm{kg/m^۳}$، $\kappa = ۷٫۱۶ \times ۱۰^{-۱۲}\ \mathrm{Pa^{-۱}}$، $m = ۱۰۰\ \mathrm{kg}$، $P_i = ۰$ و $P_f = ۱۰۰۰\ \mathrm{atm} = ۱٫۰۱۳ \times ۱۰^۸\ \mathrm{Pa}$. درنتیجه

$$W = \frac{۱۰۰\ \mathrm{kg} \times ۷٫۱۶ \times ۱۰^{-۱۲}\mathrm{Pa^{-۱}} \times (۱٫۰۱۳ \times ۱۰^۸\ \mathrm{Pa})^۲}{۲ \times ۸۹۳۰\ \mathrm{kg/m^۳}}$$
$$= ۰٫۴۱۱ \times ۱۰^۳\ \mathrm{Pa \cdot m^۳} = ۰٫۴۱۱ \times ۱۰^۳\ \mathrm{N \cdot m}$$
$$= ۰٫۴۱۱\ \mathrm{kJ}$$

مقدار مثبت W مبین آن است که کار بر روی مس انجام شده است. این نتیجه، همراه با مثال اول، نشان‌می‌دهد که وقتی یک گاز متراکم می‌شود، ما معمولاً می‌توانیم از کار انجام‌شده بر روی مادهٔ ظرف آن صرف‌نظر کنیم.

۷.۳ کار لازم برای تغییر طول یک سیم

اگر طول یک سیم که به‌آن نیروی $\mathcal{F}$ وارد می‌شود از L به $(L+dL)$ تغییر کند، مقدار بینهایت کوچک کاری که بر روی سیم انجام می‌گیرد عبارت است از

$$\boxed{đW = \mathcal{F}\, dL} \qquad (۳-۳)$$

مقدار مثبت dL به‌معنای افزایش طول سیم است که برای آن باید کار بر روی سیم انجام شود، یعنی کار مثبت است. برای تغییر محدود طول از L_i به L_f داریم

$$W = \int_{L_i}^{L_f} \mathcal{F}\, dL$$

که $\mathcal{F}$ معرف مقدار لحظه‌ای نیرو در طی فرایند است. اگر سیم حرکتی انجام دهدکه‌ناشی ازنیروهای بزرگ خنثی‌نشده باشد، انتگرال را نمی‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی مربوط بـه‌کل سیم محاسبه‌کرد. بـا این همه، اگرنیروی خارجی درتمام مدت فقط اندکی با کشش متفاوت باشد، فرایندآنقدر ایستاوار هست‌که بتوان از یك معادلهٔ حالت استفاده کرد. دراین‌صورت بامعلوم بودن $\mathcal{F}$ به‌عنوان‌تابعی از L انتگرال فوق‌را می‌توان محاسبه کرد. اگـر $\mathcal{F}$ برحسب نیوتـون و L برحسب متر اندازه‌گـرفته شود، W برحسب ژول خواهد بود.

۸.۳ کار لازم برای تغییر مساحت یك فیلم سطحی

یك فیلم دوسطحی را با مایع بین‌آن بر روی یك قاب سیمی، که یك طرف‌آن متحرك است (شکل ۴.۳)، درنظر بگیرید. اگـر طول سیم متحرك L و کشش سطحی γ باشد، نیروی وارد برهر دوسطح فیلم عبارت است از $۲\gamma L$. برای تغییر مکان بینهایت‌کوچـك dx، کار برابر است با

$$dW = ۲\gamma L\, dx$$

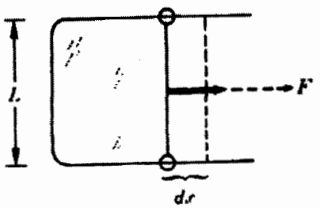
ولی برای دو فیلم داریم

$$۲L\, dx = dA$$

لذا

$$\boxed{dW = \gamma\, dA} \qquad (۴-۳)$$

برای تغییر محدود از A_i به A_f داریم



شکل ۴.۳ فیلم سطحی‌کشیده شده بر روی یك قاب سیمی.

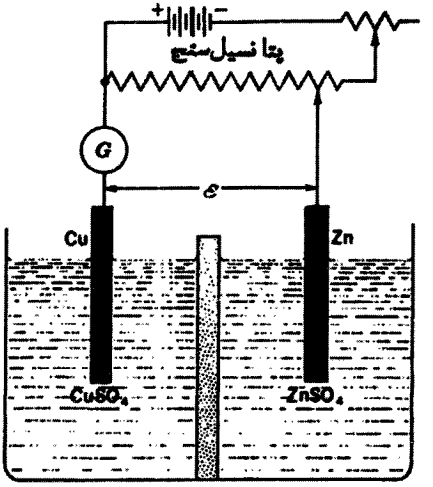
$$W = \int_{A_1}^{A_f} f \, dA$$

اگر نیروی خارجی را به‌گونه‌ای نگهداریم که در تمام مدت فقط اندکی با نیروی وارد از طرف فیلم تفاوت داشته باشد، می‌توانیم فرایند را تقریباً ایستاوار بدانیم. وقتی که f برحسب نیوتون برمتر و A برحسب مترمربع است، W برحسب ژول خواهد بود.

۹.۳ کار لازم برای تغییر بار یك باتری برگشت‌پذیر

توصیف قراردادی جریان الکتریسیته عبارت است از حرکت الکتریسیته از یك ناحیه با پتانسیل بالاتر به‌ناحیه‌ای با پتانسیل پایینتر. اگرچه این جهت مخالف با جهت سوق الکترونی است، ولی این قرارداد کماکان به‌کارمی‌رود وبهتراست که‌آن را درترمودینامیك نیز بپذیریم. فرض کنیدکه یك باتری برگشت‌پذیر با نیروی محرکهٔ $\mathcal{E}$، به‌یك پتانسیل‌سنج متصل باشد به‌طوری‌که بتوان به‌کمك یك رسانای لغزنده، همواره یك تغییر تقریباً بیوسته از اختلاف پتانسیل را به‌دست‌آورد. مدار مربوطه در شکل ۵.۳ نشان داده شده است. با تغییرمحل این لغزنده می‌توان اختلاف پتانسیل خارجی را مساوی با $\mathcal{E}$، اندکی کمتر یا اندکی بیشتر ازآن اختیارکرد.

اگر اختلاف پتانسیل خارجی به‌اندازهٔ بینهایت‌کوچکی از $\mathcal{E}$ کمتر شود، در مدت زمان‌کوتاهی که این اختلاف وجود دارد، مقدار الکتریسیتهٔ dZ در مدار خارجی از



شکل ۵.۳ انتقال تقریباً ایستاوار بار در یك باتری برگشت‌پذیر.

الکترود مثبت به‌الکترود منفی منتقل خواهد شد. در این مورد، باتری بر روی محیط خارج کار انجام می‌دهد. اگر اختلاف پتانسیل خارجی کمی بیشتر از $\mathcal{E}$ شود، الکتریسیته در جهت مخالف منتقل می‌شود و کار بر روی باتری انجام خواهد شد. در هر دو مورد، مقدار کار عبارت است از

$$\boxed{dW = \mathcal{E}\, dZ} \qquad (۵-۳)$$

هنگامی که باتری ازطریق مدار خارجی تخلیه می‌شود، dZ منفی است، یعنی کمیتی مانند Z وجود دارد که با حالت بار باتری مربوط است و به‌مقدار dZ کاهش می‌یابد. dZ مقدار واقعی الکتریسیتهٔ انتقال یافته است. باردار کردن باتری شامل افزایشی در Z می‌شود؛ به عبارت دیگر dZ مثبت است.

اگر Z به‌اندازهٔ محدودی تغییر کند، داریم

$$W = \int_{Z_i}^{Z_f} \mathcal{E}\, dZ$$

اگر شدت جریان i باشد، در مدت $d\tau$ کمیت dZ عبارت خواهد بود از $dZ = i\, d\tau$ و

$$W = \int_{i}^{f} \mathcal{E} i\, d\tau$$

اگر $\mathcal{E}$ برحسب ولت و بار برحسب کولن باشد، کار برحسب ژول خواهد بود.

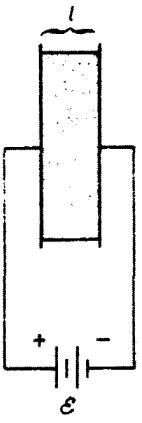
۱۰.۳ کار لازم برای تغییر قطبش یك جامد دی‌الکتریك

برشی از یك مادهٔ دی‌الکتریك همسانگرد را که مطابق شکل ۶.۳ بین دو صفحهٔ رسانای یك خازن تخت قرار گرفته است، درنظر بگیرید. مساحت Aی سطح صفحات خازن دارای ابعادی است که نسبت به‌فاصلهٔ بین‌آنها l بزرگ است. اختلاف پتانسیل $\mathcal{E}$ توسط یك باتری بین این دو صفحه برقرار می‌شود.

اثر اختلاف پتانسیل بین صفحات این است که یك میدان الکتریکی با شدت E بین آنها ایجاد کند. شدت میدان الکتریکی بین صفحات تقریباً یکنواخت است و عبارت است از

$$E = \frac{\mathcal{E}}{l}$$

علاوه برآن، به‌یك صفحه بار $+Z$ و به‌دیگری بار $-Z$ داده می‌شود. وقتی که بارخازن



شکل ۶.۳ تغییر قطبش یك دی‌الکتریك جامد.

به‌مقدار بینهایت کوچك dZ تغییر داده شود، کار انجام شده برابر است با

$$\begin{aligned} \mathrm{d}W &= \mathcal{E}\, dZ \\ &= El\, dZ \end{aligned}$$

بار Z بر روی صفحات برابر است با

$$Z = DA$$

که درآن D جابجایی الکتریکی است. بنابراین

$$\begin{aligned} \mathrm{d}W &= Al E\, dE \\ &= VE\, dD \end{aligned} \qquad (۶-۳)$$

که درآن V حجم مادهٔ دی‌الکتریك است.

اگر Π گشتاور الکتریکی کل ماده (که همسانگرد فرض می‌شود) یا قطبش باشد، رابطهٔ

$$D = \epsilon_0 E + \frac{\Pi}{V} \qquad (۷-۳)$$

برقرار خواهد بود که درآن ϵ_0 گذردهی الکتریکی خلأ و Π قطبش کل (یا گشتاور دوقطبی کل آن) است. بنابراین

$$\mathrm{d}W = V\epsilon_0 E dE + E\, d\Pi$$

اولین جمله عبارت ازکار لازم برای افزایش قدرت میدان الکتریکی به‌اندازهٔ dE

است و حتی در صورت وجود خلأ بین صفحات خازن نیز وجود خواهد داشت. جملهٔ دوم عبارت از کار لازم برای افزایش قطبش دی‌الکتریک به‌اندازهٔ $d\Pi$ است؛ این جمله هنگامی که هیچ ماده‌ای بین صفحات خازن حضور نداشته باشد صفر است. ما فقط به‌بررسی تغییراتی از ماده می‌پردازیم که براثر کار انجام شده بر روی مادهٔ دی‌الکتریک (که سیستم به‌حساب می‌آید) یا کار انجام شده توسط آن، به‌بار می‌آیند؛ کاری که برای تغییر میدان الکتریکی انجام می‌شود مورد نظر ما نیست. درنتیجه، کار خالص انجام شده بردی دی‌الکتریک عبارت است از

$$\boxed{đW = E\,d\Pi} \qquad (۸-۳)$$

اگرچه ما فرمول فوق را برای دی‌الکتریک واقع در یک خازن تخت به‌دست آورده‌ایم، لیکن این یک نتیجهٔ کلی است برای دی‌الکتریک‌هایی که دریک میدان الکتریکی یکنواخت قرار گرفته باشند.

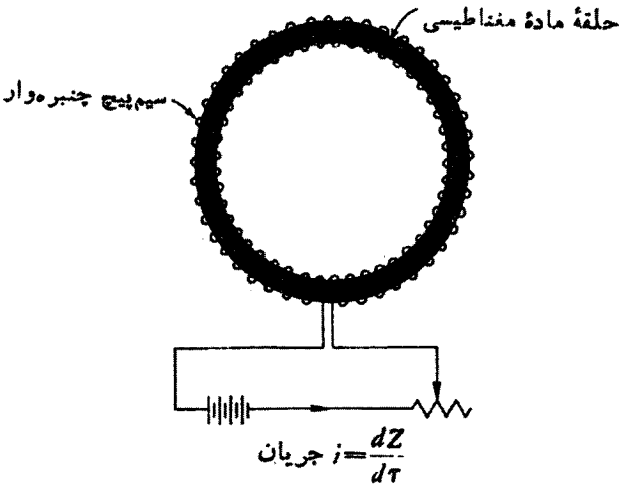
اگر E برحسب‌ولت برمتر و Π برحسب‌کولن‌درمتر اندازه‌گرفته شود، کاربرحسب ژول بیان می‌شود. اگر قطبش به‌اندازهٔ یک مقدار محدود از Π_i به Π_f تغییر داده شود، کار برابر است با

$$W = \int_{\Pi_i}^{\Pi_f} E d\,\Pi$$

درآزمایشهایی که برروی مواد دی‌الکتریک صورت می‌گیرند، باید شکل طوری باشدکه درآنها میدان E یکنواخت باشد. برای دی‌الکتریک‌های جامد، صفحات خازن مسطح و موازی و به‌شکل دایره یا مربع هستند. برای دی‌الکتریک‌های مایع یا گازی، صفحات‌خازن به‌شکل استوانه‌های قائم هم‌محوراند. صرف‌نظر از شکل الکترودها، باید الکترودهایی به‌صورت الکترودهای حفاظتی وجود داشته باشندکه از الکترودهای اندازه‌گیرنده فراتر می‌روند. این الکترودهای حفاظتی عدم یکنواختی میدان الکتریکی در لبهٔ الکترودهای اندازه‌گیرنده را به‌حداقل می‌رسانند.

۱۱.۳ کار لازم برای تغییرآهنربایش یک جامد مغناطیسی

نمونه‌ای از یک جسم مغناطیسی را به‌شکل حلقه‌ای به‌سطح مقطع A و محیط متوسط L درنظر بگیرید. فرض کنیدکه یک سیم عایق‌پوش دور تا دور نمونهٔ مزبور پیچیده شده و چنبره‌واری را با N دورسیم نزدیک به‌هم، مطابق شکل ۷.۳، تشکیل داده باشد. به‌کمک



شکل ۷.۳ تغییر آهنربایش یك جسم جامد.

یك باتری می‌توان جریانی را درسیم‌پیچ برقرارکرد و با جابجایی اتصال دهندهٔ لغزان‌یك رئوستا، جریان را در سیم‌پیچ تغییر داد.

اثر جریان دور سیم‌پیچ این است‌که درآن یك میدان مغناطیسی با القای‌مغناطیسی $\mathcal{B}$ ایجاد می‌کند. اگرابعاد سیم‌پیچ نظیرآنچه‌که در شکل ۷.۳ نشان داده شده است باشد، $\mathcal{B}$ تقریباً بـرروی سطح مقطع چنبره‌وار یکنواخت خواهد بود. فرض‌کنیدکه شدت جریان تغییر داده شود ودرمدت زمان $d\tau$ القای مغناطیسی بـه‌انـدازهٔ $d\mathcal{B}$ تغییرکند. در نتیجه، طبق اصل فاراده در مورد القای الکترومغناطیسی، یك نیروی ضد محرکهٔ $\mathcal{E}$ در سیم‌پیچها القا می‌شودکه از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\mathcal{E}=-NA\frac{d\mathcal{B}}{d\tau}$$

درفاصلهٔ زمانی $d\tau$، مقدار بار dZ در مدار انتقال می‌یابد، وکار انجام شده توسط سیستم برای برقراری جریان به‌طریق زیر محاسبه می‌شود

$$\begin{aligned}\mathrm{d}W &= -\mathcal{E}\,dZ\\ &= NA\frac{d\mathcal{B}}{d\tau}dZ\\ &= NA\frac{dZ}{d\tau}d\mathcal{B}\\ &= N\,Ai\,d\mathcal{B}\end{aligned}$$

که درآن i، که برابر با $dZ/d\tau$ است، مقدار لحظه‌ای جریان می‌باشد.

شدت مغناطیسی $\mathcal{H}$ که در اثر جریان i درسیم‌پیچ چنبره‌وار ایجاد می‌شود، عبارت است از

$$\mathcal{H}=\frac{Ni}{L}=\frac{NAi}{AL}=\frac{NAi}{V}$$

که درآن V حجم جسم مغناطیسی است. بنابراین

$$NAi=V\mathcal{H}$$

و

$$\mathrm{d}W=V\mathcal{H}\,d\mathcal{B} \qquad (۹-۳)$$

اگر M گشتاور مغناطیسی کل جسم (که همسانگردفرض می‌شود) یا آهنربایش کل باشد، داریم

$$\mathcal{B}=\mu_{\circ}\mathcal{H}+\mu_{\circ}\frac{M}{V} \qquad (۱۰-۳)$$

بنابراین

$$\mathrm{d}W=V\mu_{\circ}\mathcal{H}\,d\mathcal{H}+\mu_{\circ}\mathcal{H}\,dM$$

اگر هیچ ماده‌ای میان سیم‌پیچ چنبره‌وار موجود نمی‌بود، M مساوی صفر، و $\mathcal{B}$ مساوی $\mathcal{H}$، و

$$\mathrm{d}W=V\mu_{\circ}\mathcal{H}\,d\mathcal{H} \qquad \text{(فقط در خلأ)}$$

می‌بود. رابطهٔ اخیر عبارت ازکار لازم برای افزایش میدان مغناطیسی به‌مقدار $d\mathcal{H}$ در حجم V از فضای تهی است. جملهٔ دوم، $\mu_{\circ}\mathcal{H}\,dM$ عبارت ازکار لازم برای افزایش آهنربایش ماده به‌مقدار dM است. ما در این کتاب صرفاً به‌تغییرات دما، انرژی و غیرهٔ ماده، که براثرکارانجام شده بر روی‌آن یا کار انجام شده توسط آن ایجاد می‌شوند، توجه خواهیم داشت. درنتیجه، در این کتاب داریم

$$\boxed{\mathrm{d}W=\mu_{\circ}\mathcal{H}\,dM} \qquad (۱۱-۳)$$

اگر $\mathcal{H}$ برحسب‌آمپر برمتر و M برحسب‌آمپر ـ مترمربع باشد، کار برحسب ژول خواهد بود. اگر آهنربایش به‌مقدار محدودی از M_i به M_f تغییر داده شود، کار عبارت خواهد بود از

$$W = \mu_0 \int_{M_i}^{M_f} \mathcal{H} dM$$

درآزمایشهایی که بر روی مواد پارامغناطیسی انجام می‌شود، شکل ماده معمولاً استوانه‌ای یا بیضوی دواراست، نه‌چنبره‌وار. دراین موارد، میدان $\mathcal{H}$ درداخل ماده کمی کوچکتر ازمیدان $\mathcal{H}$ تولید شده به‌وسیلهٔ جریان الکتریکی سیم‌پیچهای اطراف است واین به‌علت میدان معکوسی است (میدان‌آهنربا زدایی) که قطبهای مغناطیسی‌ای که بر روی سطوح نمونه‌ها تشکیل می‌شوند، ایجاد می‌کنند. در میدانهای مغناطیسی طولی می‌توان با انتخاب استوانه‌هایی که طولشان خیلی بیشتر از قطرشان باشد، اثرآهنربا زدایی را قابل صرفنظر کردن نمود یا روش ساده‌ای را برای تصحیح‌آن به‌کاربرد. در میدانهای‌مغناطیسی عرضی باید یك ضریب تصحیح به‌کار رود. ما بررسی خود را به‌چنبره‌وارها یا استوانه‌های طویل و باریك واقع در میدانهای طولی که درآنها میدانهای داخلی و خارجی $\mathcal{H}$ با یکدیگر برابرند، محدود می‌کنیم.

در موارد واقعی، تغییرآهنربایش تقریباً به‌طور ایستاوار انجام می‌شود، و لذا در انتگرال‌گیری عبارت مربوط به‌کار می‌توان از یك معادلهٔ حالت استفاده کرد.

۱۲.۳ خلاصه

ارزش‌کار سیستمهای سادهٔ گوناگون در جدول ۱.۳ خلاصه شده‌اند. باید توجه داشت که عبارت مربوط به کار حاصلضرب یك کمیت نافزونور در یك کمیت فزونور است و لذا، کار یك کمیت فزونود است.

قبلاً دیدیم که اگر یکی ازمختصات نافزونور برحسب مختصهٔ فزونور متناظر خود رسم شود، یك نمودارکار به‌دست می‌آید. بنابراین، تعداد نمودارهای‌کار برابر با تعداد سیستمهای موجوداست. بعضی اوقات برای اینکه بتوانیم دربارهٔ این نمودارها بحث‌کنیم بهتر است نمودارکاری ابداع‌کنیم که مربوط به سیستم خاصی نباشد و نمایانگر طرز عمل تمام سیستمها باشد. اگرکمیتهای نافزونور P، $\mathcal{F}$، J، $\mathcal{E}$، E، و $\mathcal{H}$ را به‌عنوان‌نیروهای تعمیم یافته، وکمیتهای فزونور متناظر با آنها، یعنی V، L، A، Z، Π و M را به‌عنوان تغییر مکانهای تعمیم یافته بنامیم، کار انجام شده توسط هرسیستم ساده رامی‌توان برروی یك نمودار تعمیم یافتهٔ کار به‌وسیلهٔ رسم نیروهای‌تعمیم یافتهٔ Y برحسب تغییرمکان تعمیم یافتهٔ X نشان داد. نتایجی که براساس چنین نمودارهایی استوار باشند، درمورد هر سیستم ساده صدق می‌کنند.

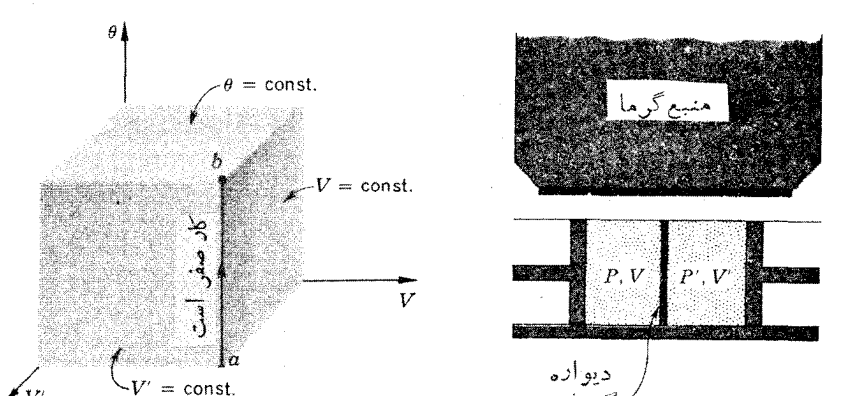
جدول ۱۰۳ کار سیستمهای ساده

سیستم ساده	کمیت نافزونور (نیروی تعمیم یافته)	کمیت فزونور (جابجایی تعمیم یافته)	کار، J
سیستم هیدروستاتیکی	P برحسب Pa	V برحسب m^3	$-P\,dV$
سیم	$\mathcal{J}$ برحسب N	L برحسب m	$\mathcal{J}\,dL$
فیلم سطحی	γ برحسب N/m	A برحسب m^2	$\gamma\,dA$
باتری برگشت‌پذیر	$\mathcal{E}$ برحسب V	Z برحسب C	$\mathcal{E}\,dZ$
دی‌الکتریک جامد	E برحسب V/m	Π برحسب C. m	$E\,d\Pi$
جسم جامد مغناطیسی	$\mathcal{H}$ برحسب A/m	M برحسب $A.m^2$	$\mu_0\mathcal{H}\,dM$

۱۳.۳ سیستمهای مرکب

تاکنون ما منحصراً با سیستمهای ساده‌ای سروکار داشته‌ایم که حالتهای تعادل آنها به کمك سه مختصهٔ ترمودینامیکی، که دماهمواره یکی از آنهاست، توصیف می‌شوند. معلوم شدکه در هر مورد یك معادلهٔ حالت وجود دارد، به‌طوری‌که فقط دو تا از مختصات مستقل هستند. لکن، قوانین ترمودینامیکی که در چند فصل آینده موردمطالعه قرارخواهند گرفت، باید در مورد هر سیستم، صرفنظر از میزان پیچیدگی آن قابل اعمال باشند. به‌عنوان مثال می‌توان از سیستمهایی که دارای بیش‌از سه مختصه و بیش از یك معادلهٔ حالت هستند نام برد.

سیستم مرکبی را که طرح‌وار در شکل ۸.۳ الف نشان داده شده است درنظر می‌گیریم. این سیستم، ازدوسیستم هیدروستاتیکی سادهٔ مختلف که به‌وسیلهٔ یك‌دیوارهٔ گرمابر از هم جدا شده‌اند تشکیل شده است. این دیواره، همدما بودن هر دو قسمت سیستم را تضمین می‌کند. پنج مختصهٔ ترمودینامیکی (P، V، P'، V' و θ) و دو معادلهٔ حالت که هرکدام مربوط به‌یکی از سیستمهای ساده است، وجود دارند. درنتیجه فقط سه تا از این پنج مختصه مستقل هستند. در هر تغییر مکان کوچك هریك از بیستونها، کار انجام شده



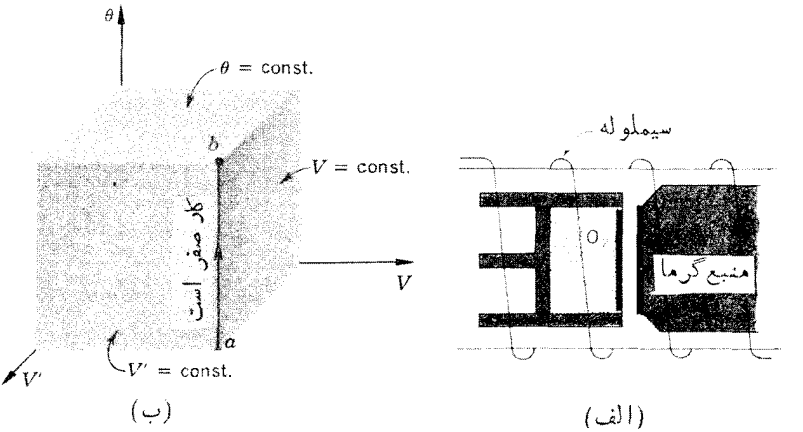
شکل ۸.۳ (الف) یك سیستم مرکب که مختصاتش P، V، P'، V' و θ است. (ب) نموداری از مختصات مستقل θ، V، و V'.

عبارت است از

$$dW = -P\,dV - P'dV'$$

مناسبترین نمودار برای نمایش مشخصات این سیستم، یك نمودار سه‌بعدی است که در آن θ، V و V' در امتداد محورهای متعامد مانند آنچه در شکل ۸.۳ ب نشان داده شده است، رسم شده باشند. یك فرایند همدمای نمونه، عبارت از یك منحنی واقع بر صفحه، مثلاً $\theta = \text{const.}$ است. یك منحنی واقع بر صفحه، مثلاً $V = \text{const.}$، نمایشگر فرایندی است که طی آن هیچگونه کاری توسط قسمت طرف چپ انجام نمی‌شود. نقاط a و b بر روی خط قائمی قراردارند که هرنقطه ازآن دلالت بر V و V' ثابتی دارد. بنابراین، خط مستقیم ab نمایشگر فرایندی است که طی آن هیچگونه کاری توسط سیستم مرکب انجام نمی‌گیرد.

برای اینکه دوسیستم ساده دارای دومعادلهٔ حالت ویك دمای مشترك باشند، لزومی ندارد که در فضا توسط یك دیوارهٔ گرمابر از یکدیگر جدا شده باشند. یك گاز کامل پارامغناطیسی نظیر گاز اکسیژن در فشارهای پایین را، مانند آنچه که طرح‌وار در شکل ۹.۳الف نشان‌داده شده است، درنظر می‌گیریم. فشار P وحجم Vی اکسیژن را می‌توان به‌کمك ابزاری مرکب از یك پیستون و سیلندر تغییر داد. این مجموعه در یك میدان مغناطیسی که‌شدت $\mathcal{H}$ آن‌را می‌توان باتغییر جریان درسیملولهٔ اطراف تغییر داد، قرار داده می‌شود وگاز مورد نظر در دمای یکنواخت θ نگهداشته می‌شود. مختصات عبارتند از P،



شکل ۹.۳ (الف) یك سیستم مرکب که مختصات آن P، V، $\mathcal{H}$، M و θ است. (ب) نمودار مختصات مستقل θ، V، و M.

V، $\mathcal{H}$، M و θ که به‌علت وجود دومعادلهٔ حالت: معادلهٔ گاز کامل، یعنی $PV = nR\theta$ و معادلهٔ کوری، یعنی $M/\mathcal{H} = C'_c/\theta$، فقط سه‌تای‌آنها مستقل از یکدیگرند. از آنجا که کار انجام شده در هر فرایند بینهایت‌کوچك برابر است با

$$đW = -PdV + \mu_0 \mathcal{H}\, dM$$

لذا مناسبترین مختصات مستقل عبارتند از θ، V و M، که در امتداد محورهای متعامد شکل ۹.۳ ب رسم شده‌اند. هر خط عمود، نمایشگر فرایندی است که طی آن هیچگونه کاری انجام نمی‌گیرد.

درآینده فرصت خواهیم داشت که به‌یك سیستم عمومی پنج مختصه‌ای که مختصات آن عبارتند از Y، X، Y'، X'، و θ وکارآن برابر است با

$$đW = YdX + Y'dX'$$

بپردازیم. مناسبترین مختصات مستقل این سیستم عبارتند از θ، X و X'.

مسائل

۳-۱ یك محفظه به‌حجم V_B و با دیواره‌های نازك فلزی حاوی گازی با فشار زیاد است. به‌این محفظه یك لولهٔ مویین ویك شیر متصل است. اگر شیر کمی باز شود، گاز بآهستگی وارد سیلندری می‌شود که مجهز به‌یك پیستون بدون نشت و بدون اصطکاك است و فشار

داخل آن ثابت و برابر با فشار جو P_0 باقی می‌ماند.

(الف) نشان‌دهید که پس‌ازنشت بیشترین مقدار ممکن گاز به‌خارج، مقدار کارانجام‌شده برابر است با

$$W = -P_0(V_0 - V_B)$$

که در آن V_0 حجم گاز در فشار و دمای جو است.

(ب) اگر گاز مستقیماً به‌داخل جو نشت کند، کار انجام شده چقدر است؟

۳-۲ کار انجام شده توسط یك مول گاز را در یك انبساط ایستاوار همدما، که طی آن حجم گاز از مقدار اولیهٔ v_i به‌مقدار نهایی v_f می‌رسد حساب کنید. معادلهٔ حالت عبارت است از

$$P(v-b) = R\theta \quad (R, b = \text{const.}) \qquad \text{(الف)}$$

$$Pv = R\theta\left(1 - \frac{B}{v}\right) \quad [R = \text{const}; B = f(\theta)] \qquad \text{(ب)}$$

۳-۳ در طی یك انبساط بی‌دررو ی ایستاوار یك گاز کامل، معادلهٔ فشار درهرلحظه‌عبارت است از

$$PV^{\gamma} = K$$

که درآن γ و K مقادیر ثابتی هستند. نشان دهید که کار انجام شده در انبساط از حالت (P_i, V_i) به‌حالت (P_f, V_f)، عبارت است از

$$W = -\frac{P_iV_i - P_fV_f}{\gamma - 1}$$

اگر فشار و حجم اولیه بترتیب $10^6\,\text{Pa}$ و $10^{-3}\,\text{m}^3$، و مقادیر نهایی آنها بترتیب $2 \times 10^5\,\text{Pa}$ و $3{,}16 \times 10^{-3}\,\text{m}^3$ باشند، چند ژول کار توسط گازی که برای آن $\gamma = 1{,}4$ است، انجام می‌گیرد؟

۳-۴ یك استوانهٔ قائم که انتهای پایین آن بسته است، بر روی یك ترازوی فنری قرار گرفته است. استوانه حاوی گازی است که حجم آن را می‌توان به‌کمك یك پیستون بدون اصطکاك و بدون نشت تغییر داد. پیستون به‌پایین رانده می‌شود.

(الف) کار انجام شده توسط یك عامل خارجی در متراکم‌کردن گاز به‌اندازهٔ dV وقتی که ترازوی فنری به‌اندازهٔ dy پایین می‌رود چقدر است؟

(ب) اگر این سیستم فقط برای ایجاد اثراتی درگاز به‌کار رود ـ به‌عبارت دیگر،

اگر گاز همان سیستم مورد نظر باشد ـ عبارت مناسب برای کار چیست؟

۳ـ۵ یك استوانهٔ قائم ساکن که سر آن بسته است حاوی گازی است که حجم آن را می‌توان به کمك یك پیستون سنگین بدون اصطکاك و غیرقابل نشت به‌وزن w تغییر داد.

(الف) کار انجام شده توسط یك عامل خارجی در متراکم کردن گاز به‌اندازهٔ dV که با بالا بردن پیستون به‌اندازهٔ dy انجام می‌گیرد، چقدر است؟

(ب) اگر این وسیله فقط برای ایجاد تغییرات دمای گاز مورد استفاده قرار گیرد، عبارت مناسب برای کار چیست؟

(ج) این وضعیت را با وضعیت مسئلهٔ ۳ـ۴ و همچنین با وضعیت مربوط به‌افزایش القای مغناطیسی یك حلقه از مادهٔ مغناطیسی، مقایسه کنید.

۳ـ۶ فشار وارد بر ۱٫۰ کیلوگرم فلز، به‌طور ایستاوار و همدما از صفر به $10^8 Pa$ افزایش داده می‌شود. با فرض اینکه چگالی و ضریب تراکم همدما بترتیب $10^4 kg/m^3$ و $10^{-12} Pa^{-1}$ باشند و این مقادیر ثابت بمانند، کار انجام شده را برحسب ژول حساب کنید.

۳ـ۷ (الف) کشش یك سیم به‌طور ایستاوار و همدما از $\mathcal{F}_i$ به $\mathcal{F}_f$ افزایش داده می‌شود. اگر طول، مساحت سطح مقطع، و مدول همدمای یانگ سیم عملاً ثابت بمانند، نشان دهید که کار انجام شده برابر است با

$$W = \frac{L}{2AY}(\mathcal{F}_f^2 - \mathcal{F}_i^2)$$

(ب) کشش یك سیم مسی به‌طول ۱ متر و مساحت سطح مقطع $1.0 \times 10^{-7} m^2$ به‌طور ایستاوار و همدما در $0°C$ از ۱۰ به ۱۰۰ N افزایش داده می‌شود. چند ژول کار انجام شده است؟ (مدول همدمای یانگ در $0°C$ برابر است با $2.5 \times 10^{11} N/m^2$)

۳ـ۸ معادلهٔ حالت یك مادهٔ کشسان ایده‌آل عبارت است از

$$\mathcal{F} = K\theta\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)$$

که در آن K ثابت است و L_0 (مقدار L در کشش صفر) فقط تابعی از دماست. کار لازم برای متراکم کردن ایستاوار و همدمای ماده از $L = L_0$ به $L = L_0/2$ را حساب کنید.

۳ـ۹ نشان دهید که کار لازم برای ایجاد یك حباب کروی صابون به شعاع R در یك فرایند ایستاوار در فشار جو برابر است با $8\pi\gamma R^2$.

۳-۱۰ یك دی‌الکتریك دارای معادلهٔ حالت $\Pi/V=\chi E$ است، که درآن χ فقط تابعی از θ است. نشان دهیدکه کار انجام شده در یك تغییر همدمای ایستاوار حالت عبارت است از

$$W=\frac{1}{2V\chi}(\Pi_f^2-\Pi_i^2)=\frac{V\chi}{2}(E_f^2-E_i^2)$$

۳-۱۱ ثابت کنیدکه کار انجام شده در طی یك تغییر ایستاوار و همدمای حالت یك مادهٔ پارامغناطیسی که از معادلهٔ کوری پیروی می‌کند، توسط رابطهٔ

$$W=\frac{\mu_0\theta}{8\pi C_c'}(M_f^2-M_i^2)$$
$$=\frac{2\pi\mu_0 C_c'}{\theta}(\mathcal{H}_f^2-\mathcal{H}_i^2)$$

تعیین می‌شود.

۳-۱۲ یك مادهٔ پارامغناطیسی به‌حجم $2\times10^{-4}\,m^3$ در دمای ثابت نگهداشته می‌شود. یك‌میدان مغناطیسی به‌طور ایستاوار وهمدما ازصفر به $10^6\,A/m$ افزایش داده می‌شود. با فرض اینکه معادلهٔ کوری دراین مورد صادق باشد و ثابت‌کوری درواحد حجم مساوی $0.15\,deg$ باشد به‌سؤالات زیر پاسخ دهید:

(الف) اگر هیچ ماده‌ای حضور نداشته باشد، کاری‌که باید انجام شود چقدر است؟

(ب) کار انجام شده برای تغییر آهنربایش ماده هنگامی‌که دما $300\,K$ و همچنین هنگامی‌که دما $1\,K$ است، چقدر است؟

(ج) کار انجام شده در این دو دما توسط عاملی‌که میدان مغناطیسی را ایجاد می‌کند چقدر است؟

۳-۱۳ اتاقکی با دیواره‌های صلب دارای دو قسمت است، یك قسمت حاوی گاز است و قسمت دیگر از هوا تخلیه شده است. جدار بین دو قسمت ناگهان تخریب می‌شود. آیاکار انجام شده در طی هر قسمت بینهایت‌کوچك این فرایند (که انبساط آزاد خوانده می‌شود) برابر با PdV است؟ توضیح دهید.

۳-۱۴ باتری برگشت‌پذیری از یك الکترولیت، یك الکترود جامد و یك الکترود شامل گاز هیدروژن تشکیل شده است.

(الف) چه مختصاتی برای توصیف حالتهای تعادل این سیستم لازم‌اند؟

(ب) چند معادلهٔ حالت وجود دارد؟ چه مثالهای نمونه‌ای برای این معادلات

وجود دارند؟

(ج) عبارت مربوط به $\mathrm{d}W$ چیست؟

(د) مختصات مستقل مناسب را انتخاب کنید.

۱۵-۳ سیستمی نظیر آنچه که در شکل ۴.۳ نشان داده شده است در ظرفی که در آن فشار هوا را می‌توان به‌دلخواه تغییر داد، قرار گرفته است. دو فیلم سطحی و مایع بین آنها را به‌عنوان سیستم درنظر بگیرید.

(الف) مختصات مورد نیاز کدامند؟

(ب) چند معادلهٔ حالت وجود دارد؟

(ج) عبارت مربوط به $\mathrm{d}W$ چیست؟

(د) مختصات مستقل مناسب را انتخاب کنید.

۱۶-۳ سیستمی راطراحی کنید که شامل یك گاز کامل غیرمغناطیسی، یك جامد پارامغناطیسی، و یك باتری برگشت‌پذیر باشد و همهٔ آنها توسط دیواره‌های گرمابر از یکدیگر جدا شده باشند. یك نمودار رسم کنید.

(الف) مختصات سیستم کدامند؟

(ب) چند معادلهٔ حالت وجود دارد؟

(ج) عبارت مربوط به $\mathrm{d}W$ چیست؟

(د) مختصات مستقل مناسب را انتخاب کنید.

۴

گرما و قانون اول ترمودینامیک

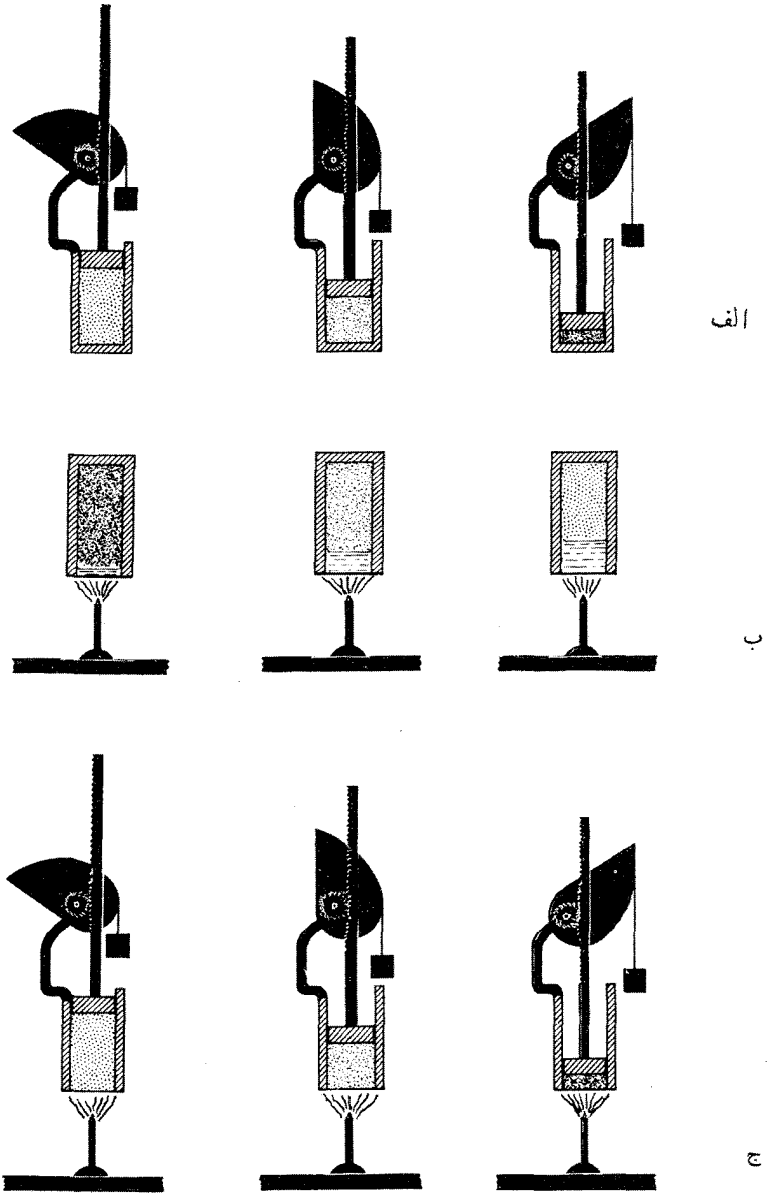
۱.۴ کار و گرما

درفصل ۳ نشان دادیم که چگونه یك سیستم را می‌توان توسط یك فرایند ایستاوار از یك حالت اولیه به‌یك حالت نهایی انتقال داد وکار انجام شده را محاسبه کرد. لیکن راههای دیگری نیز برای تغییر حالت یك‌سیستم وجود دارند که لزوماً با انجام کار همراه نیستند. به‌عنوان مثال سه فرایندی راکه طرح‌وار درشکل ۱.۴ نشان داده شده‌اند درنظر بگیرید. درقسمت (الف)، سیالی در داخل‌یك مجموعهٔ متشکل ازیك سیلندر ویك‌پیستون‌که توسط جسم معلقی به‌محیط اطراف مرتبط است، دستخوش انبساط بی‌دررو می‌شود، به‌طوری که در حین انبساط جسم بالا می‌رود، درحالی‌که سیال همیشه نزدیك به‌تعادل باقی می‌ماند.* درقسمت (ب)، مایعی با بخار خود درتعادل است وتوسط یك دیوارهٔ گرمابر با محصولات احتراقی داغ حاصل ازیك چراغ بنزن درتماس است وتبخیر می‌شود. این تبخیر باباالارفتن دما وفشار همراه است و بدون انجام کارصورت می‌گیرد. درقسمت (ج)، یك سیال در اثر تماس با شعلهٔ چراغ بنزن منبسط می‌شود.

---

* طرح ماهرانهٔ دستگاه شکل ۱.۴ ازآن اشمیت است که در کتاب زیر آمده است

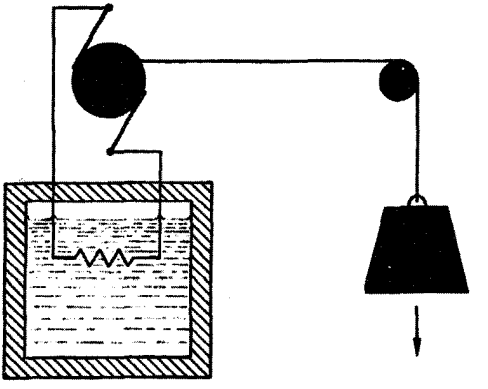
E. Schmidt, *Thermodynamics: Principles and Applications to Engineering*, Dover, New York, 1966.



شکل ۱۰۴ تمایز بین کار و گرما. (الف) کار بی‌دررو؛ (ب) جریان گرما بدون کار؛ (ج) کار و گرما.

آنچه که در اثر قرار دادن دو سیستم با دماهای مختلف در نزدیکی یکدیگر اتفاق می‌افتد، یکی ازآشناترین تجربیات بشر می‌باشد. خوب می‌دانیم که دمای نهایی دوسیستم بین‌دودمای اولیه‌است. تاآغازقرن نوزدهم، این پدیده‌ها، که موضوع گرماسنجی راتشکیل می‌دهند، با فرض وجود یك جوهریا شکلی ازماده به‌نام کالریك یا گرما درهرجسم توضیح داده می‌شد. عقیده برآن بودکه جسم با دمای بالا، دارای مقدار زیادی کالریك، وجسم با دمای پایین، فقط دارای مقدار کمی کالریك است. وقتی‌کـه این دو جسم نزدیك یکدیگر قرار می‌گرفتند، جسمی‌که از نظرکالریك غنی بود مقداری ازآن‌را به‌جسم دیگر می‌داد و به‌این ترتیب دمای نهایی بین دو دمای اولیه قرار می‌گرفت. گـرچه ما اکنون می‌دانیم گرما جوهری‌نیست که مقدارکل‌آن ثابت‌باقی بماند، با وجود این، تغییراتی راکه درشکل ۱.۴ ب و ج رخ می‌دهند، به‌انتقال «چیزی» ازجسم واقع در دمای بالاتر به‌جسم واقع‌در دمای پایینتر نسبت می‌دهیم وآن «چیز» را گرما می‌نامیم. بنابراین، ما به‌عنوان یك تعریف گرماسنجی از گرما، می‌پذیریم که آنچه بین سیستم و محیط صرفاً به‌علت اختلاف دما منتقل می‌شود، گرماست. واضح است که یك دیوارهٔ بی‌دررو نسبت به‌گرما غیرقابل نفوذ، یاعایق گرماست، و یك دیوارهٔ گرمابر (سانای گرما می‌باشد.

باید تـوجه داشته باشیم کـه تصمیم در مورد اینکه یك تغییر حالت خاص، شامل انجام کار است یا انتقال گرما، ابتدا مستلزم ارائهٔ جوابهایی بدون ابهام بـه‌سؤالات زیر است: سیستم چیست ومحیط‌آن کدام است؟ مثلا درشکل۲.۴، مقاومتی که درآب‌غوطه‌ور است، جریانی را از خود عبور می‌دهد که توسط یك مولد الکتریکی که به‌کمك یك جسم



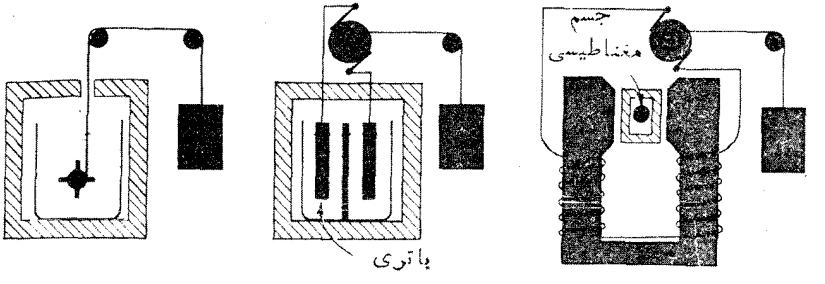
شکل ۲.۴ این‌که یك فرایند را یك برهم‌کنش‌کاری و یا یك برهم‌کنش‌گرمایی بدانیم، بستگی به‌نحوهٔ انتخاب سیستم دارد.

پایین‌رونده چرخانده مـی‌شود، ایجاد شده است. اگـر فرض‌کنیم محورهای قرقره‌ها بدون اصطکاك باشند ومولد الکتریکـی وسیمهای رابط فـاقد مقاومت باشند، دستگاهی خواهیم داشت‌که توسط‌آن حالت ترمودینامیکی یك سیستم متشکل ازآب و مقاومت، فقط ازطریق مکانیکی، یعنی انجام‌کار،تغییر می‌کند.ولی چنانچه‌مقاومت‌به‌عنوان سیستم، وآب‌به‌عنوان محیط درنظرگرفته شود، بـه‌علت اختلاف دمایی‌کـه بین مقاومت و آب وجود دارد، از مقاومت‌مقداری گرما انتقال می‌یابد. همچنین‌اگر بخش‌کوچکی‌ازآب به‌عنوان سیستم‌وبقیهٔ آب‌به‌عنوان محیط درنظرگرفته‌شود، بار دیگر انتقال‌گرما وجودخواهد داشت. لیکن اگر سیستم آب ومقاومت رایك سیستم مرکب فرض‌کنیم، محیط شامل جسمی‌که دمای آن با دمای سیستم متفاوت باشد نخواهد بود، و بنابـراین هیچ گرمایی بین این سیستم مرکب و محیط‌آن، انتقال نخواهد یافت.

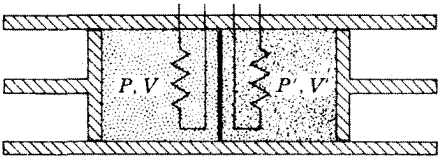
۲.۴ کار بی‌دررو

شکلهای ۱.۴ الف و ۲.۴ نشان می‌دهند سیستمی‌که کاملا توسط یك پوش بی‌دررو احاطه شده است، بـازهم می‌تـواند بـا محیط مرتبط شده و کار انجام دهد. سه مثال سادهٔ دیگر برای کاربی‌دررو درشکل ۳.۴ نشان داده شده است. این یك واقعیت مهم تجربی است‌که حالت یك سیستم را می‌توان با انجام‌کاربی‌دررو فقط، ازیك حالت اولیهٔ معین به‌یك‌حالت نهایی تغییر داد.

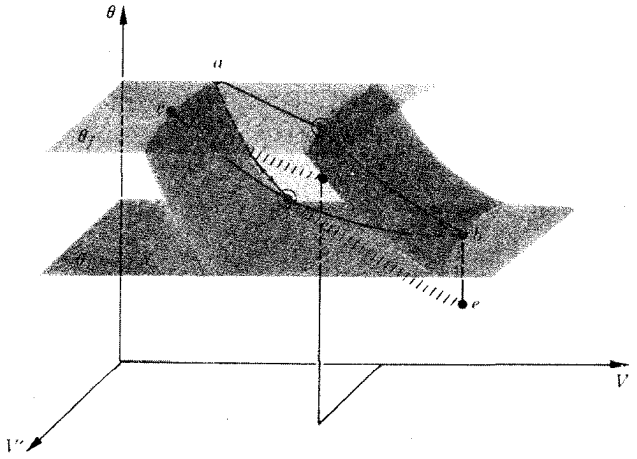
سیستم مرکبی راکه در شکل ۴.۴الف نشان داده شده است و عبارت است از یك سیال هیدروستاتیکی و دومقاومت غوطه‌ورکه‌هرکدام دریك سوی‌دیوارهٔ گرمابر قرارگرفته است، درنظربگیرید. این سیستم می‌تواند به‌دو طریق با محیط خود برهم‌کنش‌کار بی‌دررو کند.این‌کار رامی‌توان با به‌داخل‌وخارج راندن بطئی (فرایند ایستاوار) یکی ازپیستونها و



شکل ۳.۴ کار بی‌دررو.



(الف)



(ب)

شکل ۴.۴ (الف) یك سیستم مرکب که بردوی آن کار بی‌دررو به‌دوطریق ممکن است انجام شود. (ب) اتصال دو حالت i و f ازطریق چند مسیر بی‌دررو مختلف.

یا هر دو به‌طوری که رابطهٔ $W = -\int P\,dV$ برقرار باشد انجام داد. در این رابطه P مقدار تعادلی‌است. همچنین می‌توانیم این کاررا با به‌خارج وداخل‌راندن خیلی سریع(فرایند غیرایستاوار) یکی از پیستونها ویاهردو، به‌طوری‌که فشار وارد بر پیستون‌کمتر از مقدار تعادلی باشد، انجام دهیم. اگر پیستون با سرعتی بیش از سرعت مولکولهای سیال بیرون کشیده شود، سیال هیچگونه کاری بـر روی پیستون انجام نخواهد داد. چنین فرایندی را انبساط آزاد مـی‌نامند، و در فصل آینده به‌طور مشروح‌تر مورد بحث قرار خواهد گرفت. تکرار می‌کنیم‌که یك راه انجام کار، عبارت از راندن آهسته یا سریع یك یا هر دو پیستون به‌طرف داخل یا به‌طرف خارج است. راه دیگر انجام‌کار بر روی سیستم عبارت از اتلاف انرژی الکتریکی درمقاومتهایی است‌که‌جریان موجود درآنها به‌وسیلهٔ مولدهایی که‌توسط

اجسام پایین‌رونده کار می‌کنند، تأمین می‌شود. (دقیقاً همین اثرات را می‌توان براثر اتلاف انرژی مکانیکی در سیالها با به‌هم‌زدن نامرتب آنها توسط پره‌هایی که به‌وسیلهٔ اجسام پایین‌رونده کار می‌کنند، ایجاد کرد.)

همان‌طورکه در فصل ۳ دیدیم، مناسبترین مختصات مستقل این سیستم عبارتند از θ یا دمای مشترك، و دوحجم V و V'. حالتهای i و f سیستم، که در نمودار $\theta VV'$ در شکل ۴.۴ب نشان داده شده‌اند، به‌طور دلخواه انتخاب شده‌اند واین امرکه دما درحالت f بیش ازحالت i می‌باشد صرفاً تصادفی است. درمسیر iaf، منحنی خطچین ia نمایشگر یك تراکم ایستاوار بی‌دررو است که توسط یکی از پیستونها انجام می‌شود. این منحنی بر روی سطحی رسم شده است که دو صفحهٔ همدما را قطع می‌کند. وجود چنین سطح بی‌دررو برگشت‌پذیری دربخش ۷.۸ ثابت خواهد شد. ولی دراینجا باید متذکرشدکه چون ia فقط از طریق یك حرکت آهسته و بدون اصطکاك پیستون انجام می‌شود، می‌توان آن را یا در جهت ia ویا درجهت ai انجام‌داد. منحنی af نمایشگر اتلاف‌بی‌دررو‌ی انرژی الکتریکی در ارتباط با حرکاتی از پیستون است که سیستم را در دمای ثابت نگه می‌دارد. به‌عبارت دیگر، خط af نمایشگر فرایندی است که هم بی‌دررو است و هم همدما! لیکن یك تفاوت عمده بین این فرایند و فرایند قبلی وجود دارد: فرایند af فقط در یك جهت امکان‌پذیر است. شما می‌توانید با عبور دادن جریان از یك مقاومت به‌آن انرژی اضافه کنید، ولی نمی‌توانید ازآن انرژی بگیرید.

مسیر ibf نمایشگرراه بی‌دررو‌ی دیگری برای بردن سیستم از i به f است. منحنی ib نمایشگر فرایند اتلافی است که با مقاومتها به‌انجام‌می‌رسد، ومنحنی bf مربوط‌به‌فرایند ایستاوار است که‌تنها با پیستونهای‌بدون اصطکاك انجام می‌گیرد. مانند سابق، bf می‌تواند درهر دوجهت انجام‌گیرد درصورتی‌که ib فقط دریك جهت انجام‌پذیر است.

البته، مسیرهای بی‌دررو‌ی‌بسیاری‌وجود داردکه i و f را به‌یکدیگرمتصل‌می‌کنند، مانند $icdf$، که درآن فرایند cd یك انبساط غیرایستاوار است که توسط حرکت سریع و رو به بیرون یکی ازدوپیستون یا هردوی‌آنها ایجاد می‌شود، وفرایند df با بی‌حرکت‌نگه‌داشتن هر دو پیستون واتلاف انرژی الکتریکی دریك یا هر دو مقاومت، انجام می‌گیرد. یك مسیر بی‌دررو‌ی‌ممکن دیگرعبارت‌است ازحرکت سریع و رو به‌بیرون پیستونها که‌ایجاد یك انبساط غیرایستاوار، ie، می‌کند وبه‌دنبال آن اتلاف انرژی الکتریکی، eb، به‌طریقهٔ هم‌حجم می‌آید، وسپس‌یك تراکم ایستاوار، bf، انجام‌می‌گیرد. اگرچه درامتدادمسیرهای مختلفی‌که بین دوحالت مشترك وجود دارند، اندازه‌گیریهای دقیقی ازکار بی‌دررو به‌عمل نیامده است، ولی آزمایشهای غیرمستقیم حکایت از این دارند که کار بی‌دررو در امتداد

تمام این مسیرها یکسان است. تعمیم این نتیجه معروف به قانون اول ترمودینامیک است.

اگر سیستمی فقط به‌طریقهٔ بی‌دررو ازیک حالت اولیه به‌یک حالت نهایی برده‌شود، کار انجام‌شده برای تمام مسیرهای بی‌دررو که این دوحالت را به‌یکدیگر مربوط کنند یکسان است.

هرگاه یک کمیت فقط به‌حالت اولیه ونهایی بستگی داشته باشد وبه‌مسیرهایی که آنها را به‌یکدیگر مربوط می‌سازند بستگی نداشته باشد، می‌توان به‌نتیجهٔ مهمی در مورد آن دست یافت. دانشجو به‌خاطر می‌آورد که در مکانیک، وقتی که جسمی دریک میدان گرانشی از نقطه‌ای به‌نقطهٔ دیگر جابجا می‌شود، کار انجام‌شده در غیاب اصطکاک فقط بستگی به‌مکانهای دونقطه داردنه به‌مسیری که جسم می‌پیماید. ازاین موضوع چنین نتیجه گرفتیم که تابعی از مختصات فضایی جسم وجود دارد که تفاضل مقادیر نهایی و اولیهٔ آن برابر با کار انجام‌شده است. این تابع، تابع انرژی پتانسیل نامیده می‌شد. به‌همین‌ترتیب، کار انجام‌شده درحرکت دادن یک بار الکتریکی ازنقطه‌ای به‌نقطهٔ دیگر یک میدان الکتریکی نیز مستقل از مسیر است و به‌صورت تفاضل مقدار یک تابع (تابع پتانسیل الکتریکی) در حالت‌نهایی ومقدارآن‌درحالت‌اولیه‌قابل بیان‌می‌باشد. بنابراین، ازقانون اول‌ترمودینامیک نتیجه می‌شودکه تابعی ازمختصات یک سیستم ترمودینامیکی وجود داردکه تفاضل مقادیر آن در حالت نهایی و حالت اولیه، برابر با کار بی‌درروی لازم برای رفتن از یک حالت به‌حالت دیگر می‌باشد. این تابع موسوم به‌تابع انرژی داخلی است.

اگر تابع انرژی داخلی را با U نشان دهیم، داریم

$$W_{i\to f}(\text{بی‌دررو}) = U_f - U_i \qquad (۱-۴)$$

که درآن، علامتها طوری هستند که اگرکار مثبت بر روی سیستم انجام گیرد، انرژی آن افزایش می‌یابد.

۳.۴ تابع انرژی داخلی

تعبیر فیزیکی تفاضل $U_f - U_i$ عبارت است ازتغییر انرژی سیستم. بنابراین، تساوی‌تغییر انرژی و کار بی‌دررو بیانگر اصل بقای انرژی است. لیکن باید تأکیدکرد که این معادله بیانگر چیزی بیش از اصل بقای انرژی است. این رابطه بیان می‌کندکه یک تابع انرژی وجود دارد که تفاضل بین دومقدارآن برابر است با تغییر انرژی سیستم.

انرژی داخلی عبارت از تابعی از آن تعداد مختصات ترمودینامیکی است که برای

مشخص کردن حالت سیستم لازم‌اند. به‌عنوان مثال، حالتهای تعادل یك سیستم هیدروستاتیکی، که توسط سه مختصهٔ ترمودینامیکی P، V و θ قابل توصیف هستند را می‌توان به کمك فقط دوتای این مختصات کاملا تعیین کرد، زیرا مختصهٔ سوم را معادلهٔ حالت تثبیت می‌کند. بنابراین، می‌توان انرژی داخلی را فقط تابعی ازدو مختصهٔ ترمودینامیکی (یعنی هر گروه دوتایی ازآنها) دانست. این مطلب برای هریك ازسیستمهای ساده‌ای که درفصل ۲ تشریح شده‌اند، صادق است. همیشه ممکن نیست که این تابع را بـه‌شکل سادهٔ ریاضی بنویسیم. غالباً، شکل دقیق تابع را نمی‌دانیم. اما باید درنظرداشته باشیم مادامی که بتوان ازوجود چنین تابعی مطمئن شد، دانستن صورت واقعی آن ضرورتی ندارد.

اگر مختصات مشخص کنندهٔ دو حـالت اختلاف بینهایت کوچکـی با یکدیگر داشته باشند، تغییرات انرژی داخلی dU است، که یك دیفرانسیل کامل می‌باشد، زیرادیفرانسیل یك تابع واقعی است. در مورد یك سیستم هیدروستاتیکی، اگر U تابعی از θ و V باشد داریم

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV$$

یا، اگر U را تابعی از θ و P فرض کنیم داریم

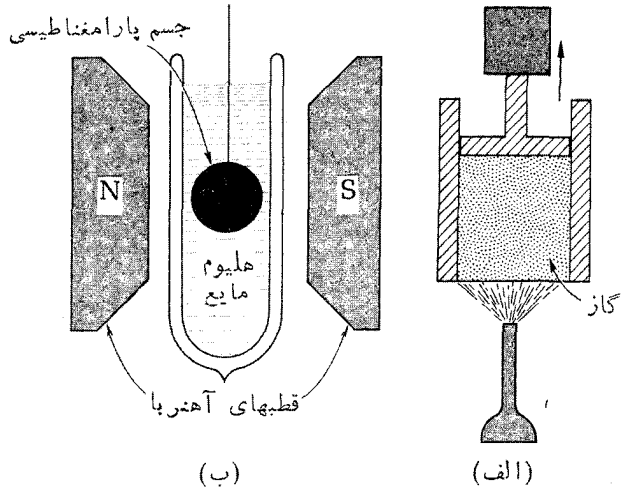
$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P d\theta+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP$$

دانشجو باید توجه کندکه دو مشتق جزئی $(\partial U/\partial\theta)_V$ و $(\partial U/\partial\theta)_P$ با یکدیگر مساوی نیستند. اولی‌تابعی از θ و V، ودومی تابعی از θ و P است. این دو ازنظر ریاضی متفاوت‌اند و ازنظر فیزیکی نیز دارای معانی مختلفی هستند.

۴.۴ فرمولبندی ریاضی قانون اول ترمودینامیك

ما تاکنون فرایندهایی را بررسی کرده‌ایم که درآنها سیستم فقط از طریق انجام کار بی‌دررو دستخوش تغییر می‌شود. این گونه آزمایشها بـاید برای اندازه‌گیری تغییر حاصل در تابع انرژی یك‌سیستم انجام شوند، ولی‌این‌فرایندهاازجملهٔ‌فرایندهایی که معمولادرآزمایشگاهها انجام می‌شوند نیستند. درشکل ۵.۴ دونمونه ازفرایندهایی که درآنها تغییر حالت به‌طور بادرو[1] صورت‌می‌گیرد، نشان‌داده شده‌اند. درنمونهٔ (الف) یك گاز با شعلهٔ چراغ بنزن که دمای آن ازدمای گاز بیشتر است درتماس است وهمزمان با آن می‌تواند منبسط شود. در

1. nonadiabatic



شکل ۵.۴ فرایندهای بادررو.

نمونهٔ (ب) آهنربایش یك جسم پارامغناطیسی در اثر تماس با هلیوم مایعی که دمای آن پایینتر از دمای جسم است، افزایش داده می‌شود. در واقع، مقداری از هلیوم در حین آهنربایش تبخیر می‌گردد.

اکنون دوآزمایش متفاوت‌را که برروی یك سیستم انجام می‌شوند درنظرمی‌گیریم. دریك آزمایش، کاربی‌دررویلازم جهت تغییرحالت سیستم از i به f را اندازه می‌گیریم. این مقدار برابر است با $U_f - U_i$. درآزمایش دیگر ترتیبی می‌دهیم که سیستم همان تغییر حالت رابه‌طور بادررو طی کند،وکار انجام‌شده را اندازه می‌گیریم. نتیجهٔ این‌قبیل‌آزمایشها این است‌که‌کار بادررو برابربا $U_f - U_i$ نیست. برای‌این‌که‌نتیجهٔ حاصل‌با اصل بقای‌انرژی سازگار باشد، اجباراً باید نتیجه بگیریم که انرژی ازطریقی غیر از انجام کار انتقال یافته است. این انرژی، که انتقالش بین سیستم ومحیط آن برطبق اصل بقای‌انرژی لازم است‌و فقط به‌علت اختلاف دمای بین سیستم ومحیط آن صورت گرفته است، همان چیزی است که ما قبلا آن را گرما نامیده‌ایم. بنابراین، تعریف ترمودینامیکی گرما به‌صورت زیراست: وقتی یك سیستم، که محیط‌آن در دمای متفاوتی است و بر روی‌آن می‌توان کار انجام‌داد، دستخوش فرایندی می‌شود، انرژیی‌که از طریق غیرمکانیکی منتقل می‌شود وبرابر تفاضل‌تغییر انرژی داخلی و کار انجام شده است، گرما نامیده می‌شود. اگر این تفاضل را با Q نشان دهیم، داریم

$$Q=U_f-U_i-(W)$$

و یا

$$\boxed{U_f-U_i=Q+W} \qquad (۲-۴)$$

که در آن، بر طبق قرارداد، هرگاه Q وارد سیستمی می‌شود مثبت است و وقتی‌که از آن خارج می‌شود منفی است. معادلهٔ فوق به عنوان فرمولبندی ریاضی قانون اول مشهور است.

باید تأکید شودکه فرمولبندی ریاضی قانون اول شامل سه‌نظریهٔ مرتبط با یکدیگر است‌که عبارتند از: ۱) وجود یك تابع انرژی داخلی؛ ۲) اصل بقای انرژی؛ ۳) تعریف گرما به‌عنوان انرژی گذرا به‌سبب اختلاف دما.

سالها طول‌کشید تا معلوم شد که گرما نوعی انرژی است. اولین دلیل قاطع مبنی براینکه گرما نمی‌تواند یك ماده باشد، توسط بنیامین تامپسون، یك آمریکایی اهل وبرن، ماساچوست، که بعدها به‌کنت‌رومفورد باواریا[1] ملقب گردید، عرضه شد. درسال ۱۱۷۷/ ۱۷۹۸، رومفورد در هنگام سوراخ کردن لولهٔ توپ، افزایش دما را در براده‌های برنج مشاهده‌کرد و چنین نتیجه گرفت که کار انجام‌شده برای سوراخ کردن لوله باعث جریان گرما شده است. یك‌سال‌بعد، سرهمفری‌دیوی[2] کوشید تا نشان دهدکه‌دوقطعه یخ رامی‌توان با مالش به‌یکدیگر ذوب‌کرد. فکر اواین بودکه نشان دهدگرما یکی ازمظاهر انرژی‌است، ولی آزمایش او بدون نتیجه بود.

این نظرکه‌گرما شکلی از انرژی است در سال ۱۲۱۸/۱۸۳۹ توسط سگوئن[3]، مهندس فرانسوی، و در سال ۱۲۲۱/۱۸۴۲ توسط مایر، یك پزشك‌آلمانی، ارائه شد، ولی هیچگونه‌آزمایش تعیین‌کننده‌ای توسط هیچیك ازآنها انجام نگرفت. این‌کار به‌عهدهٔ ژول که یك محقق مستقل با آزمایشگاهی خصوصی بود افتاد؛ او از سال ۱۸۴۰ تا ۱۸۴۹ (۱۲۱۹ تا ۱۲۲۸ ه ش) با انجام یك رشته‌آزمایشهای تحسین‌برانگیز در مورد رابطهٔ بین‌گرما وکار، دنیا را متقاعد ساخت‌که چنین رابطه‌ای وجود دارد و یك بار و برای همیشه معادل بودن‌گرما وکار را اثبات‌کرد. فن‌هلمولتز[4]، اهمیت دوران‌سازتحقیقات ژول را درك‌کرد و درسال ۱۲۲۶/۱۸۴۷ مقالهٔ درخشانی نوشت‌که درآن نظرات ژول را در علوم شیمی-فیزیك و فیزیولوژی، به‌کار برده بود.

---

1. Count Rumford of Bavaria
2. Sir Humphry Davy
3. Séguin
4. Von Helmholtz

۵.۴ مفهوم گرما

گرما انرژی داخلی «گذرا»ست، این انرژی از بخشی از یك سیستم به‌بخش دیگر و یا از یك سیستم به‌سیستم دیگر، صرفاً به‌علت اختلاف دما جریان پیدا می‌کند. درخلال جریان ما از تمامی فرایند، یعنی از حالت نهایی، مطلع نیستیم. در طی فرایند گرما نامعلوم است. کمیت معلوم در خلال فرایند، سرعت جریان گرما، $\dot{Q}$، است که تابعی از زمان می‌باشد. بنابراین، گرما عبارت است از

$$Q=\int_{\tau_1}^{\tau_2}\dot{Q}d\tau$$

وتنها هنگامی می‌توان آن را تعیین کرد که زمان $\tau_2-\tau_1$ سپری شده باشد. فقط پس از پایان یافتن جریان است که می‌توان گرما را به‌عنوان «انرژی داخلی منتقل شده از یك سیستم با دمای بالاتر به‌یك سیستم با دمای پایینتر» تلقی کرد.

ادای عبارت «گرما در یك جسم» غلط است، همان‌گونه که سخن گفتن از «کار در یك جسم» نیز غلط است. انجام کار و جریان گرما روشهایی هستند که توسط آنها انرژی داخلی یك سیستم تغییر داده می‌شود. جدا کردن یا تقسیم کردن انرژی داخلی به‌یك بخش مکانیکی و یك بخش گرمایی غیرممکن است.

دیدیم که عموماً کار انجام شده بر روی یك سیستم یا توسط آن، تابعی از مختصات سیستم نیست بلکه بستگی به‌مسیری دارد که طی آن سیستم ازحالت اولیه به‌حالت نهایی آورده شده است. دقیقاً همین مطلب درمورد گرمای منتقل‌شده به‌سیستم یا گرمای انتقال‌یافته از آن صادق می‌باشد. Q تابعی از مختصات ترمودینامیکی نیست بلکه به‌مسیر بستگی دارد. بنابراین، یك مقدار بینهایت کوچك گرما، یك دیفرانسیل غیرکامل است و با نماد δQ نشان داده می‌شود.

فرض کنید سیستم A با سیستم B درتماس گرمایی باشد و دوسیستم توسط‌دیواره‌های بی‌دررو احاطه شده باشند. در مورد سیستم A به‌تنهایی، داریم

$$U_f-U_i=Q+W$$

در مورد سیستم B به‌تنهایی، داریم

$$U'_f-U'_i=Q'+W'$$

از جمع این دو معادله به‌دست می‌آوریم

$$(U_f+U'_f)-(U_i+U'_i)=Q+Q'+W+W'$$

ازآنجا که $(U_f+U'_f)-(U_i+U'_i)$ عبارت از تغییر انرژی سیستم مرکب و $W+W'$

عبارت ازکار انجام شده توسط سیستم مرکب است، نتیجه می‌شودکه $Q+Q'$ گرمای منتقل شده توسط سیستم مرکب است. چون سیستم مرکب توسط دیواره‌های بی‌دررو احاطه شده است داریم

$$Q+Q'=0$$

و

$$Q=-Q' \qquad (۴-۳)$$

به‌عبارت دیگر، تحت شرایط بی‌دررو، گرمای تلف شده (یا کسب شده) توسط سیستم A برابر است با گرمای کسب شده (یا تلف شده) توسط سیستم B.

۶.۴ صورت دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک

فرایندی‌که فقط با تغییرات بینهایت‌کوچک در مختصات ترمودینامیکی یك سیستم همراه است یك فرایند بینهایت کوچك نامیده می‌شود. برای چنین فرایندی قانون اول به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{dU=đQ+đW} \qquad (۴-۴)$$

اگر فرایند بینهایت‌کوچك ایستاوار باشد، dU و $đW$ را فقط می‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی بیان‌کرد. فرایند ایستاوار، فرایندی است‌که درآن، سیستم ازیك‌حالت‌تعادل اولیه گذشته وبه‌یك حالت تعادل مجاور می‌رسد.

برای یك فرایند بینهایت‌کوچك ایستاوار در یك سیستم هیدروستاتیکی، قانون اول به‌صورت زیر در می‌آید

$$dU=đQ-P\,dV \qquad (۴-۵)$$

که درآن U تابع‌دومختصه ازسه مختصهٔ ترمودینامیکی و P، همان‌طورکه می‌دانیم، تابعی از V و θ است. برای هریك از سیستمهای سادهٔ دیگر می‌توان به‌طوری‌که درجدول ۱.۴ آمده است، معادلهٔ مشابهی نوشت.

برای بررسی‌سیستمهای پیچیده‌ترفقط باید $đW$ درقانون اول را با دوجمله یابیشتر، جایگزین‌کنیم. به‌عنوان مثال، درمورد یك‌سیستم مرکب شامل دوبخش هیدروستاتیکی‌که توسط یك دیوارهٔ گرمابر ازیکدیگر جدا شده‌اند، $đQ$ را می‌توان به‌شکل

$$đQ=dU+P\,dV+P'\,dV' \qquad (۴-۶)$$

جدول ۱۰۴ قانون اول ترمودینامیک برای سیستمهای ساده

سیستم	قانون اول	U تابعی از دو تا از مختصات زیر است
سیستم هیدروستاتیکی	$dU = đQ - P\,dV$	P, V, θ
سیم	$dU = đQ + \mathcal{T}\,dL$	$\mathcal{T}, L, \theta$
فیلم سطحی	$dU = đQ + \gamma\,dA$	γ, A, θ
باتری الکتریکی	$dU = đQ + \mathcal{E}\,dZ$	$\mathcal{E}, Z, \theta$
برهٔ دی‌الکتریک	$dU = đQ + E\,d\Pi$	E, Π, θ
میلهٔ پارامغناطیسی	$dU = đQ + \mu_0 \mathcal{H}\,dM$	$\mathcal{H}, M, \theta$

نوشت، درصورتی‌که برای یک گاز پارامغناطیسی داریم

$$đQ = dU + P\,dV - \mu_0 \mathcal{H}\,dM \qquad (۷-۴)$$

جملات طرف‌راست معادلات (۴-۵)، (۴-۶)، و (۴-۷) معروف به‌صورتهای دیفرانسیلی فافی[1] هستند ومسئلهٔ قابلیت انتگرال‌گیری آنها مسئلهٔ جالب‌توجه و مهمی است که بعداً مطالعه خواهد شد. با این‌همه، در اینجا، خوب است فرق اساسی بین معادلات (۴-۵) و (۴-۶) را بیان کنیم تا تأکید ظاهراً بی‌موردی‌راکه برروی سیستمهای با بیش ازدومختصهٔ مستقل گذاشته می‌شود توجیه کرده باشیم. از آنجاکه عبارت طرف چپ درمعادلات(۴-۵) و (۴-۶) معرف مقدار بینهایت کوچك گرمای $đQ$ است، و از آنجا که گرمای منتقل‌شده بستگی به‌مسیر دارد، $đQ$ یك دیفرانسیل غیرکامل است و صورتهای دیفرانسیلی فافی، دیفرانسیل‌های غیرکامل‌اند. لیکن یك دیفرانسیل غیرکامل را اغلب می‌توان با ضرب‌آن در تابعی کـه به‌عامل انتگرال‌گیری معروف است تبدیل به‌دیفرانسیل کامل کـرد. صورت دیفرانسیلی‌فافی‌که $đQ$ی مربوط به‌یك سیستم ساده با دومختصهٔ مستقل را نشان می‌دهد، دارای این خاصیت ریاضی است که همیشه می‌توان یك عامل انتگرال‌گیری برای آن پیدا کرد. این یك قانون طبیعت نیست، بلکـه یك نتیجهٔ کاملا ریاضی این امر است که فقط دو مختصهٔ مستقل وجود دارد.

---

1. Pfaffian

لیکن وقتی سه مختصهٔ مستقل یا بیشتر وجود داشته باشند، وضعیت کاملاً فرق می‌کند. به‌طور کلی، یك صورت دیفرانسیلی فافی که شامل سه دیفرانسیل است، عامل انتگرال‌گیری قبول نمی‌کند! ولی، به‌علت وجود یك قانون جدید طبیعت (قانون دوم ترمودینامیك)، صورت دیفرانسیلی‌فافیی که معرف $đQ$ است، یك عامل انتگرال‌گیری دارد. این مطلب بسیار جالب‌توجه است که عامل انتگرال‌گیری $đQ$ که برای سیستمهایی با هرتعداد متغیر مستقل پیدامی‌شود، یك تابع اختیاری از فقط دمای تجربی است، که این تابع برای تمام سیستمها یکی است. این نتیجه ما را قادر می‌سازد که یك دمای مطلق ترمودینامیکی (یا کلوین)، همان‌طورکه درفصل ۷ خواهیم دید، تعریف کنیم.

۷.۴ ظرفیت گرمایی و اندازه‌گیری آن

وقتی که گرما توسط یك سیستم جذب می‌شود، بسته به‌نوع فرایند جذب، ممکن است یك تغییر دما اتفاق بیفتد یا نیفتد. اگر دمای سیستمی در حین انتقال Q واحد گرما از θ_i به θ_f برسد، ظرفیت گرمایی متوسط سیستم با نسبت زیر تعریف می‌شود

$$\text{ظرفیت گرمایی متوسط} = \frac{Q}{\theta_f - \theta_i}$$

به‌تدریج که Q و $(\theta_f - \theta_i)$ هر دو کوچکترمی‌شوند، این نسبت به سمت مقدار لحظه‌ای ظرفیت گرمایی، C، میل می‌کند، بنابراین

$$C = \lim_{\theta_f \to \theta_i} \frac{Q}{\theta_f - \theta_i}$$

$$\boxed{C = \frac{đQ}{d\theta}} \qquad (۸-۴)$$

دربررسی کمیتهای فزونور (بخش ۱۳.۲)، مانند حجم یا انرژی داخلی، معمولاً بهتر است که این کمیتها را برجرم نمونهٔ موردنظر تقسیم کنیم وحجم واحد جرم یا انرژی داخلی واحد جرم را مشخص کنیم. این کمیتها، کمیتهای ویژه خوانده می‌شوند. صفت «ویژه» به‌معنای «بر واحد جرم» است. ظرفیت گرمایی، یك کمیت فزونور است، و«ظرفیت گرمایی ویژه»، یا به‌طورخلاصه«گرمای ویژه»، برحسب $J/kg \cdot K$ یا $kJ/kg \cdot K$ اندازه‌گرفته می‌شود. وقتی که گرماهای ویژهٔ اجسام مختلف با یکدیگرمقایسه می‌شوند، هیچ‌قانونمندی جالب‌توجهی مشاهده نمی‌شود. لیکن، وقتی که یك واحد از ماده (یك جرم بخصوص برای

هرماده) به‌نام مول به‌کار می‌رود، قانونمندیهای چشمگیری (که درفصل ۹ تشریح خواهد شد) پدید می‌آیند.

یك مول‌عبارت‌است ازمقداری ازماده که‌تعداد اجزای بنیادی‌آن (مولکولها،اتمها، یونها، وغیره) برابر با تعداد اتمهای ۰٫۰۱۲ کیلوگرم‌کربن ۱۲ باشد. این تعداد اتمهای کربن۱۲، عددآووگادرو، N_A، خوانده می‌شودوبرابر است‌با $۶٫۰۲۳ \times ۱۰^{۲۳}$ $\frac{\text{ذره}}{\text{مول}}$. اگر جرم یك اتم m باشد، جرم یك مول از اتمها عبارت از mN_A است. این کمیت، یعنی جرم مولی، درگذشته «وزن مولکولی» خوانده‌می‌شده است. چنانچه جرم مولی را باحرف $\mathcal{m}$ نشان دهیم، داریم

$$\mathcal{m} = mN_A$$

وتعداد مولها، n، عبارت است از

$$n = \frac{\text{جرم کل}}{\mathcal{m}}$$

اگر C ظرفیت‌گرمایی n مول باشد، ظرفیت‌گرمایی مولی، c، توسط رابطهٔ

$$c = \frac{C}{n} = \frac{۱}{n}\frac{dQ}{d\theta}$$

تعیین می‌شود و برحسب $\mathrm{J/mol \cdot K}$ یا $\mathrm{kJ/k\,mol \cdot K}$ اندازه‌گیری می‌شود.

ظرفیت‌گرمایی، بسته به‌فرایندی که سیستم در حین انتقال‌گرما طی می‌کند، ممکن است منفی، صفر، مثبت،یا بینهایت باشد. ظرفیت‌گرمایی فقط برای یك فرایند معین‌دارای مقدار معین است. درمورد یك سیستم هیدروستاتیکی، نسبت $dQ/d\theta$ وقتی‌که فشار ثابت نگه داشته شود، دارای مقدارمنحصر به‌فردی است. تحت این شرایط، C ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نامیده می‌شود وآن را با نماد C_P نمایش می‌دهند،که داریم

$$C_P = \left(\frac{dQ}{d\theta}\right)_P \qquad (۹-۲)$$

عموماً، C_P تابعی از P و θ است. همین‌طور، ظرفیت‌گرمایی در حجم ثابت برابر است با

$$C_V = \left(\frac{dQ}{d\theta}\right)_V \qquad (۱۰-۲)$$

و بستگی به V و θ هر دو دارد. عموماً، C_P و C_V متفاوت‌اند. هر دو به‌طورکامل در این کتاب مورد بحث قرارخواهند گرفت. هرسیستم ساده، همان‌طورکه درجدول ۲.۴ نشان

جدول ۲.۴ ظرفیتهای گرمایی سیستمهای ساده

سیستم	ظرفیتهای گرمایی	نماد
هیدروستاتیکی	در فشار ثابت	C_P
	در حجم ثابت	C_V
خطی	درکشش ثابت	$C_\mathcal{J}$
	در طول ثابت	C_L
سطح	در کشش سطحی ثابت	$C_\mathcal{J}$
	در مساحت ثابت	C_A
الکتریکی	در emf ثابت	$C_\mathcal{E}$
	در «بار» ثابت	C_Z
دی‌الکتریك	در میدان الکتریکی ثابت	G_E
	در قطبش ثابت	G_Π
مغناطیسی	در میدان مغناطیسی ثابت	$C_\mathcal{H}$
	در آهنربایش ثابت	C_M

داده شده است، دارای ظرفیتهای گرمایی متعلق به‌خود می‌باشد.

هرظرفیت گرمایی تابع دو متغیر است. لیکن می‌توان درمحدودهٔ کوچکی از تغییرات این مختصات، ظرفیت گرمایی را عملاً ثابت تلقی کرد. غالباً، بدون اینکه مرتکب خطای بزرگی شویم، می‌توانیم یك ظرفیت گرمایی را مساوی با ظرفیت گرمایی دیگر قراردهیم. بدین‌ترتیب، $C_\mathcal{H}$ یك جامد پارامغناطیسی گاهی با تقریب خیلی خوبی مساوی C_P است.

اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی جامدات یکی ازمهمترین اهداف تجربی فیزیك نوین است،

زیرا مقادیرعددی ظرفیت حرارتی یکی ازمستقیم‌ترین وسایلی است که به‌کمك آن می‌توان صحت و سقم محاسبات فیزیکدانهای نظری را تعیین کرد و دربارهٔ اعتبار فرضهایی که بعضی از نظریه‌های فیزیك نوین را تشکیل می‌دهند، تصمیم گرفت. تقریباً همیشه نوعی روش اندازه‌گیری الکتریکی به‌کار برده می‌شود. اگر یك سیم مقاومت دور نمونه‌ای از ماده که به‌شکل استوانه است پیچیده شود، و سیم و نمونه هر دو به‌عنوان سیستم تلقی شوند، انرژی الکتریکی تلف شده در سیم را به‌عنوان کار تعبیر می‌کنیم. لیکن، اگر سیم را بخشی از سیستم محسوب نکنیم، انرژی تلف شده در سیم را که به‌علت اختلاف دمای (هرچندکم) سیم ونمونه حاصل‌می‌شود ودرنمونهٔ موردنظرجریان‌می‌یابد، به‌عنوان حرارت تلقی می‌کنیم. این سیم اغلب اوقات پیچك‌گرمایی‌خوانده می‌شود. اگرجریان داخل سیم I و اختلاف پتانسیل دوسرآن $\mathcal{E}$ باشد، حرارت dQ که ازپیچك گرمایی در مدت‌زمان $d\tau$ خارج می‌شود ازرابطهٔ

$$dQ = \mathcal{E} I \, d\tau$$

محاسبه می‌شود. اگر $\mathcal{E}$ برحسب ولت، I برحسب آمپر، و τ برحسب ثانیه اندازه‌گیری شود، گرما برحسب ژول بیان خواهد شد. شکل، اندازه و ساختمان گرماسنج، پیچکهای گرمایی، دماسنجها، و غیره، به‌ماهیت ماده‌ای‌که باید تحت مطالعه قرار گیرد و به‌گسترهٔ دمای موردنظر بستگی دارند. غیرممکن است بتوان‌گرماسنجی درنظرگرفت‌که برای تمام اهداف مناسب باشد. به‌طور کلی، اندازه‌گیری هر ظرفیت‌گرمایی یك مسئلهٔ تحقیقی است که مستلزم توانایی یك فیزیکدان یا فیزیك‌شیمیدان مجرب، برخورداری از تسهیلات یك کارگاه خوب، ومهارت یك شیشه‌گر ماهر است.

درگرماسنجی نوین، به‌ویژه درمورد جامداتی‌که در دماهای پایین قراردارند، نمونهٔ موردنظر در فضایی‌که تا درجهٔ زیادی تخلیه شده است توسط نخهای نایلونی نازك یا یك رسانای ضعیف دیگر، آویخته می‌شود. یك پیچك‌گرمایی دور نمونه پیچیده می‌شود و یك ترموکوپل‌یا یك دماسنج مقاومتی (که‌بسته‌به‌گسترهٔ‌گرما ازجنس پلاتین، کربن‌یاژرمانیم‌است) درسوراخ‌کوچکی‌که برای‌این منظور ایجاد شده است، قرارداده می‌شود. سیمهای رابط در گرم‌کننده وسیمهای حامل جریان داخل دماسنج واختلاف پتانسیل دوسر دماسنج رابرای جلوگیری از انتقال‌گرمای زیاد بین نمونه ومحیط آن خیلی نازك می‌سازند. دمای نمونه برحسب تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود؛ و وقتی‌که مانند شکل ۶.۴ رسم شود، خط AB را که با عبارت «پیش لحظه[1]» مشخص شده است به‌دست می‌دهد. درلحظهٔ متناظر با

---

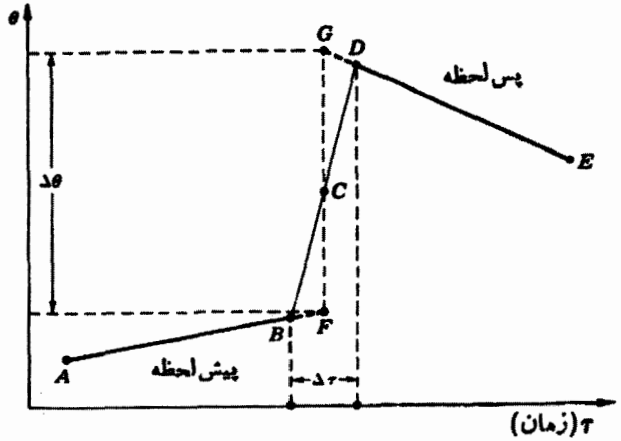
1. foreperiod

نقطهٔ B، کلیدی بسته می‌شود و جریانی در گرم‌کننده برقرار می‌شود و درهمان لحظه یك کرونومتر الکتریکی شروع به‌کار می‌کند. پس از گذشت فاصلهٔ زمانی کوتاه $\Delta\tau$، کلید باز می‌شود و کرونومترمتوقف می‌گردد. سپس دما دوباره برحسب تابعی اززمان اندازه‌گرفته می‌شود وبه‌صورت خط DE، که در شکل ۶.۴ با «پس لحظه[1]» مشخص شده است، رسم می‌شود.

معمولا هنگامی‌که کرونومتر کار می‌کند، یعنی از B تا D، قرائت دما یا زمان‌صورت نمی‌گیرد. یك خط قائم ازنقطهٔ C در وسط خط BD رسم می‌شود وهردو خط پیش‌لحظه و پس لحظه تا رسیدن به این خط قائم برون‌یابی می‌شوند و، همان‌طورکه نشان داده شده است، نقاط F و G به‌دست می‌آیند. ظرفیت گرمایی مولی c در دمای متناظر با نقطهٔ C توسط رابطهٔ

$$c = \frac{\mathcal{E} I \, \Delta\tau}{n \, \Delta\theta}$$

تعیین می‌شود. گاهی اوقات، $\Delta\theta$ را به‌کوچکی ۰٫۱ درجه می‌گیرند. در واقع منحنی نشان داده شده درشکل ۶.۴، منحنی θ برحسب τ نیست بلکه‌منحنی‌مقاومت R' برحسب τ است،واین امکان‌وجود داردکه تمام منحنی R'_τ به‌طور خودکار با کمك یك پتانسیل‌سنج



شکل ۶.۴ منحنی دما برحسب زمان در اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی.

---

1. **afterperiod**

ثبات، رسم‌شود. وقتی تعداد زیادی ازمقادیر R' و $\Delta R'$ ازمنحنیهای ثبات خوانده شوند، θها، $\Delta\theta$ها، و cهای مربوطه باکمك یك‌کامپیوتر به‌دست می‌آیند.

۸.۴ ظرفیت‌گرمایی آب؛ کالری

وقتی برای اولین بار موضوع گرماسنجی در اواسط قرن هجدهم مطرح شد، اندازه‌گیریها محدود به‌گسترهٔ دمایی بین نقطهٔ انجماد و نقطهٔ جوش آب بودند. مناسب‌ترین یکای گرما کالری نامیده شد وبه‌صورت مقدارگرمای‌لازم برای بالا بردن دمای ۱ گرم آب به‌اندازهٔ۱ درجه سلسیوس، تعریف شد. برای اندازه‌گیری مقدارگرمای انتقال‌یافته بین یك سیستم و مقداری آب، فقط دواندازه‌گیری لازم بود: اندازه‌گیری جرم آب وتغییردمای‌آن. پس از آن به‌مرور که اندازه‌گیریها دقیقتر شدند و تصحیحات ماهرانه‌تری انجام گرفتند، کشف شدکه‌گرمای‌لازم برای‌تغییردمای آب ازصفر به°C۱، باگرمای لازم برای تغییر دمای‌آب از، مثلاً ۳۰ به ۳۱°C، متفاوت است. لذا کالری به‌صورت گرمای لازم برای رفتن از ۱۴٫۵°C به ۱۵٫۵°C تعریف شد (کالری در ۱۵ درجه[1]).

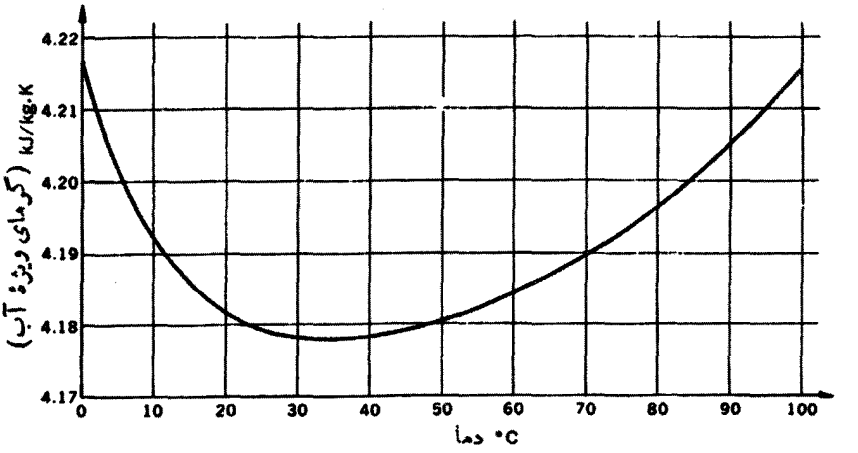
مقدارکاری‌که باید در واحد جرم آب با برقراری جریان الکتریکی در یك مقاومت غوطه‌ور درآب ویا با بهم‌زدن نامنظم آب تلف شود تا آن را از ۱۴٫۵°C به ۱۵٫۵°C برساند، معادل مکانیکی‌گرما خوانده شد، که مقدارآن ۴٫۱۸۶۰J/cal تعیین شده است. در دههٔ ۱۹۲۰ (۱۳۰۰ تا ۱۳۱۰ ه ش) متوجه شدند که اندازه‌گیری این معادل مکانیکی گرما، در حقیقت اندازه‌گیری‌گرمای ویژهٔ آب است وقتی‌که واحد حرارت ژول باشد. از آنجاکه‌گرما شکلی از انرژی، و ژول یك واحد جهانی برای انرژی است، کالری، زاید به‌نظرمی‌رسید. بنابراین، درمجموعهٔ بزرگی ازجداول‌ثابتهای فیزیکی که‌درآن زمان‌منتشر وبه‌نام جدولهای مهم‌بین‌المللی[2] خوانده‌شد، همهٔ کمیتهای‌گرمایی، نظیر ظرفیتهای‌گرمایی ویژه ومولی، برحسب ژول بیان شدند. معلوم شد که این اقدام قدری زود بوده است. فیزیکدانهاوشیمیدانها ترجیح‌می‌دادند برحسب کالری کار کنند، وحتی‌وقتی که‌روش‌الکتریکی درگرماسنجی به‌کارگرفته شد وکمیتهای‌گرمایی درواقع برحسب ژول اندازه‌گیری شدند، آنان اندازه‌ها را بازتبدیل به‌کالری می‌کردند.

امروزه، کالری دربین فیزیکدانها و شیمیدانها درحال مطرود شدن است، و تمام کمیتهای‌گرمایی ـ لااقل در دماهای خیلی پایین وخیلی بالا، که‌آب به‌کارنمی‌رود ومنحصراً روشهای الکتریکی به‌کار گرفته می‌شوند ـ برحسب ژول بیان می‌گردند. معادل مکانیکی

---

1. 15-deg. calorie 2. International Critical Tables

گرما وجود ندارد، بلکه درعوض گرمای ویژهٔ آب برحسب $kJ/kg\,.\,K$ وجود دارد، که تغییرات آن نسبت بـه‌دمـا درگسترهٔ صفـر تـا ۱۰۰°C درشکل ۷.۴ نشان داده شده است.



شکل ۷.۴ گرمای ویژهٔ آب

۹.۴ معادلات یك سیستم هیدروستاتیکی

فرمولبندی ریاضی قانون اول برای یك سیستم هیدروستاتیکی عبارت است از

$$đQ = dU + P\,dV$$

که درآن U تابعی است از دوتا ازکمیتهای P، V، و θ. با انتخاب θ و V، داریم

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV$$

بنابراین، قانون اول به‌صورت زیر در می‌آید

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] dV \qquad (۱۱\text{-}۴)$$

از تقسیم طرفین بر $d\theta$ خواهیم داشت

$$\frac{đQ}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right]_\theta \frac{dV}{d\theta} \qquad (۱۲\text{-}۴)$$

این معادله برای هر فرایندی‌که مشتمل بر هرتغییر دمای $d\theta$ و هر تغییر حجم dV باشد، صادق است.

(الف) اگر V ثابت باشد، $dV=0$ و

$$\left(\frac{đQ}{d\theta}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V$$

ولی نسبت موجود در طرف چپ، طبق تعریف، عبارت است از ظرفیت‌گرمایی در حجم ثابت، C_V، بنابراین داریم

$$\boxed{C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V} \qquad (۱۳-۴)$$

اگر U به‌روش ریاضی با اتخاذ فرضهای خاصی دربارهٔ اتمهای یك مادهٔ معین محاسبه شود، یکی ازنخستین روشهای‌آزمودن این‌فرضها این است‌که از Uنسبت به θ درVی ثابت مشتق بگیریم وکمیت به‌دست‌آمده را بامقدارتجربی C_Vمقایسه کنیم.

(ب) اگر P ثابت باشد، معادلهٔ (۴-۱۲) به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\left(\frac{đQ}{d\theta}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta+P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial\theta}\right)_P$$

ولی، طبق تعریف، $(đQ/d\theta)_P=C_P$ و همچنین $(\partial V/\partial\theta)_P=V\beta$. بنابراین

$$C_P=C_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta+P\right]V\beta$$

یا

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta=\frac{C_P-C_V}{V\beta}-P \qquad (۱۴-۴)$$

اگرچه ایـن معادلـه در شکل کنونیش معادلـهٔ مهمی نیست ولی مثال خوبی از معادلاتی است‌که کمیتی مانند $(\partial U/\partial V)_\theta$ را، که معمولاً اندازه‌گیری نمی‌شود، با کمیتهایی نظیر C_P، C_V و β، که قابل اندازه‌گیری هستند، مربوط می‌کند.

۱۰.۴ جریان ایستاوار گرما؛ منبع گرما

در فصل سوم نشان داده شدکه فرایندی‌که بـه‌سبب یك نیروی محدود خنثی نشده واقع می‌شود، بـا پدیده‌هایـی نظیر تلاطم و شتاب همـراه است‌کـه نمی‌تـوان آنها را توسط مختصات ترمودینامیکی کل سیستم مورد بررسی قرار داد. وقتی بین دمای سیستم ومحیط آن اختلاف قابل ملاحظه‌ای وجود داشته باشد، وضعیت مشابهی بروز می‌کند. یك‌توزیع غیر یکنواخت دما در سیستم ایجاد می‌شود، و محاسبهٔ این توزیع و تغییرات‌آن با زمان، در اکثر موارد یك مسئلهٔ ریاضی پرزحمت است. لیکن، در خلال یك فـرایند ایستاوار، اختلاف بین دمای یك سیستم و محیط‌آن بینهایت کـوچك است. نتیجتاً، دمای سیستم در هرلحظه درهمه جای‌آن یکنواخت وتغییرات‌آن بینهایت‌کند است. جریان‌گرما نیزبینهایت کند است و می‌توان آن را بـه‌طریق ساده‌ای برحسب مختصات ترمودینامیکی کل سیستم محاسبه‌کرد.

فرض کنیدکه یك سیستم در تماس‌گرمایـی خوبی با یك جسم خیلی بزرگ باشد و یك فرایند ایستاوار انجـام‌گیرد. اگـر جرم جسم بـه‌انـدازهٔ‌کافی زیاد باشد، یك جریان گرمـای محدود در خلال این فـرایند، تغییر محسوسی در دمای جسم بـه‌بـار نخواهد آورد. برای مثال، اگر یـك قطعه یخ با انـدازهٔ معمولی داخـل اقیانوس انداخته شود، افتی در دمای اقیانوس ایجاد نخواهد شد. هیچ جریان معمولی‌گرما به‌هوای خارج،باعث ازدیاد دمای هوا نمی‌شود. اقیانوس و هوای خارج، مثالهای تقریبی از یك جسم ایده‌آل به‌نام منبع گرما هستند. یك منبع گرما، جسمی است که جرم آن بـه‌قدری زیاد است که می‌تواند مقدار نامحدودی گرما جذب و یا دفع کند بدون اینکه تغییر چندانی در دما یا در هرمختصهٔ ترمودینامیکی دیگر آن داده شود. نباید چنین استنباط‌کردکه وقتی مقدارمحدودی گرما به‌یك منبع گرماوارد یا ازآن خارج می‌شود، هیچ تغییری درمختصات ترمودینامیکی آن رخ نمی‌دهد. تغییر وجود دارد، ولی فوق‌العاده‌کوچك است، یعنی‌کوچکتر ازآن است که‌بتوان اندازه‌گرفت. به‌عبارت دیگر: تغییر در ویژگی فیزیکی هر واحدکوچك از جرم، بینهایت‌کوچك است، ولی تعداد بینهایتی از این‌آحاد جرم در منبع گرما وجود دارند.

هر فرایند ایستاوار از سیستمی‌که درتماس با منبع گرمایی باشد، اجباراً همدماست. برای توصیف یك جریان ایستاوارگرما که شامل تغییر دماست، می‌تـوان سیستمی تصور کردکه به‌نوبت با یك رشته منابع در تماس قرار می‌گیرد. بنابراین، اگر یك رشته منابع را مجسم‌کنیم‌که دمای آنها بین θ_i و θ_f باشد و به‌نوبت با سیستمی‌کـه فشارآن ثابت و ظرفیت‌گرمایی‌اش C_p است بـه‌نحوی در تماس قرارگیرندکـه اختلاف دما بین سیستم و منبعی‌که با آن تماس دارد، بینهایت‌کوچك باشد، جـریان گـرما ایستاوار خواهد بود و

به‌طریق زیرمی‌توان آن‌را محاسبه کرد: طبق تعریف

$$C_P=\left(\frac{dQ}{d\theta}\right)_P$$

و بنابراین

$$Q_P=\int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta$$

برای مثال، گرمایی که آب طی یك فرایند ایستاوار همفشار از یك رشته منابع که دمای آنها بین θ_i و θ_f است جذب می‌کند، عبارت است از

$$Q_P=\int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P\, d\theta$$

اگر فرض کنیم که گرمای ویژه C_P عملاً ثابت می‌ماند، داریم

$$Q_P=C_P(\theta_f-\theta_i)$$

برای یك فرایند ایستاوار هم‌حجم داریم

$$Q_V=\int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V\, d\theta$$

ملاحظات مشابهی در مورد سایر سیستمها و فرایندهای ایستاوار صادق است.

۱۱.۴ رسانش گرما

وقتی دوقسمت ازیك ماده در دماهای مختلفی قرارداشته باشند و دمای عناصر کوچك‌حجم متعلق به‌مادهٔ بین این‌دو قسمت اندازه‌گیری شود، آزمایش نشان می‌دهدکه توزیع دما در آنها پیوسته است. انتقال انرژی بین عنصرهای حجم مجاور، که به‌جهت اختلاف دما بین آنها صورت می‌گیرد، رسانش گرما خوانده می‌شود. قانون بنیادی رسانش گرما، تعمیمی‌از نتایج آزمایشهای انجام شده بر روی جریان خطی گرما در یك برهٔ عمود بر وجوه است. قطعه‌ای ازیك ماده به‌شکل بره‌ای به‌ضخامت Δx ومساحت A درآورده می‌شود. یك وجه آن در دمای θ و وجه دیگر در دمای $\theta+\Delta\theta$ نگهداشته می‌شود. گرمای Q که درمدت زمان τ عمود بر وجوه جریان می‌یابد، اندازه‌گرفته می‌شود. آزمایش با بره‌های دیگری از همان ماده اما با Δxها و Aهای متفاوت، تکرارمی‌شود. نتایج این آزمایشها نشان می‌دهندکه به‌ازای مقدارمعینی از $\Delta\theta$، Q متناسب با زمان ومساحت است. همچنین به‌ازای

مقدار مفروضی از زمان و مساحت، Q متناسب با $\Delta\theta/\Delta x$ است، به‌شرطی که $\Delta\theta$ و Δx هر دو کوچك باشند. این نتایج را می‌توان به‌شکل زیرنوشت

$$\frac{Q}{\tau} \propto A\frac{\Delta\theta}{\Delta x}$$

اگر $\Delta\theta$ و Δx متناهی باشند، این رابطه فقط به‌طور تقریبی صادق است، اما وقتی $\Delta\theta$ و Δx در حد، به‌سمت صفر میل می‌کنند، دقیقاً صادق می‌شود. اگر این نتیجه را به‌یك برهٔ بینهایت کوچك به‌ضخامت dx، که در دوطرف‌آن اختلاف دمای $d\theta$ موجود است، تعمیم دهیم و ضریب تناسب را با K نشان دهیم، قانون بنیادی رسانش گرما به شکل زیر درمی‌آید

$$\dot{Q}=\frac{đQ}{d\tau}=-KA\frac{d\theta}{dx} \qquad (۱۵-۴)$$

$d\theta/dx$ را گرادیان دما می‌خوانند. علامت منفی به‌این علت آورده شده است که جهت مثبت عبور جریان گرما باید با جهت مثبت x تطبیق کند. برای اینکه گرما در جهت مثبت x جریان یابد، این جهت باید طوری باشدکه در آن θ کاهش پیدا کند. K موسوم به‌ضریب رسانش گرمایی است. یك‌ماده با ضریب رسانش گرمایی بزرگ، رسانای گرمایی ویك ماده با ضریب رسانش گرمایی کوچك، عایق‌گرمایی‌خوانده می‌شود. دربخش بعدنشان خواهیم دادکه مقدار عددی K به‌عوامل متعددی بستگی دارد، که یکی ازآنها دماست. بنابراین عنصرهای حجم یك جسم رسانا ممکن است ازنظر ضریب رسانش گرمایی متفاوت باشند؛ولی، اگراختلاف دمای بین قسمتهای یك جسم، کوچك باشد، K را می‌توان‌عملاً برای تمام جسم، ثابت فرض‌کرد. معمولاً این ساده‌سازی درمسائل عملی اعمال می‌شود.

۱۲۰۴ ضریب رسانش گرمایی

وقتی مادهٔ مورد بررسی فلز باشد، آن‌را به‌شکل یك میله درمی‌آوریم. سپس یك سر آن‌را به‌طریق الکتریکی گرم وسر دیگر را با جریان آب خنك می‌کنیم. سطح میله را از نظر گرمایی عایق‌بندی می‌کنیم و برای محاسبهٔ گرمای تلف‌شده ازطریق عایق‌بندی، میزان ورودگرما به‌آب‌را از میزان تولید انرژی الکتریکی کم می‌کنیم. در مورد بیشتر فلزات، اتلاف گرما از سطح، درمقایسه باگرمایی‌که درطول میله جریان می‌یابد خیلی کوچك‌است. دما را توسط ترموکوپل‌های مناسبی در دونقطه به‌فاصلهٔ L ازیکدیگر اندازه می‌گیریم، و

معادلهٔ

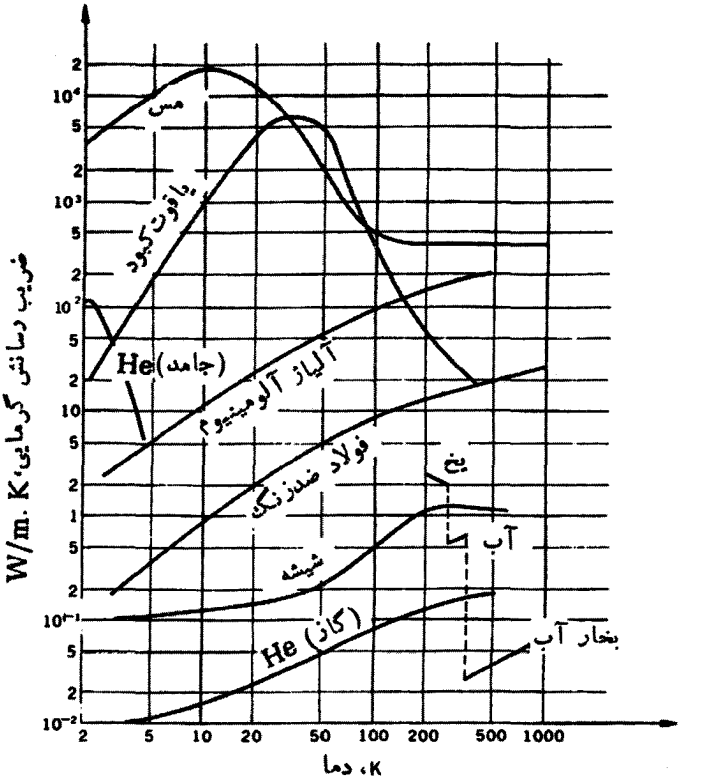
$$K=\frac{L}{A(\theta_1-\theta_2)}Q$$

را برای تعیین ضریب‌رسانش گرمایی متوسط در گسترهٔ دمای مفروض، به‌کار می‌بریم. اگر $\theta_1-\theta_2$ کوچك باشد، K عملا برابر با ضریب‌رسانش گرمایی در دمای متوسط است. واحد K عبارت است از $W/m.K$.

وقتی مادهٔ موردآزمایش غیرفلز باشد، آن‌را به‌شکل قرص یا بشقاب نازکی درآورده وهمان روش کلی را به‌کار مـی‌بریم. ماده را بین دو قطعه مس، که یکی از آنها به‌طریق الکتریکی گرم، و دیگری توسط آب‌جاری خنك می‌شود، نگه می‌داریم. تماس گرمایی‌بین قطعات مس وماده را باآغشتن آنها باگلیسیرین بهتر می‌کنیم. دربیشتر مواردآهنگ تولید گرما تقریباً مساوی باآهنگ ورودگرما به‌آب است، واین نشان می‌دهدکه اتلاف گرما در لبه‌ها کم است.

آزمایش نشان می‌دهدکه ضریب‌رسانش گرمایی یك‌فلزشدیداً تأثیرپذیر ازناخالصیهای آن است. کوچکترین نشانه‌ای ازآرسنیك درمس، ضریب رسانش گرمایی آن را سه‌بارکاهش می‌دهد. تغییر ساختمان داخلی دراثرگرمای مداوم یا افزایش شدید فشارنیز برروی مقدار K تأثیر می‌گذارد. ولی اگـر تغییرات فشار معتدل باشد، تغییر قابل ملاحظه‌ای در Kی فلزات ومایعات رخ نمی‌دهد. میعان همیشه باعث کاهش ضریب رسانش گرمایی می‌شود، و ضریب رسانش گرمایی‌یك مایع معمولابا افزایش‌دما افزایش می‌یابد. جامدات غیرفلزرفتاری شبیه به‌رفتار مایعات دارند. این جامدات در دماهـای معمولی رساناهای گـرمایی ضعیفی هستند؛ عموماً با افزایش دما ضریب رسانش گرمایی‌افزایش می‌یابد. اما، درگسترهٔ‌دماهای پایین، همان‌طورکه درشکل ۸.۴ نشان داده شده است، رفتار آنها کاملا متفاوت است، و می‌توان مشاهده‌کردکه ضریب رسانش گرمایی یاقوت کبود در $30K$ به‌مقدار بیشینه‌اش‌که بیش از $5000W/m.K$ است افزایش‌می‌یابد (که چهاربرابرضریب رسانش گرمایی نقره در دمای اتاق است). ضریب رسانش گرمایی بعضی از فلزات دریك گسترهٔ وسیع از دماکاملا ثابت می‌ماند. بدین‌ترتیب، ضرایب رسانش گرمایی نقره، مس و طلا در گسترهٔ دمای بین ۱۰۰ تا $1000K$، عملا ثابت می‌مانند. این یك قاعدهٔ کلی است‌که معمولا ضریب‌رسانش گرمایی فلزات با کاهش دما افزایش می‌یابد تا به‌مقدار بیشینه‌ای برسد. کاهش بیشتر دما، همان‌طورکه برای‌مس درشکل۸.۴ نشان داده شده است، باعث‌کاهش ضریب رسانش گرمایی و رفتن آن به‌سمت صفر می‌شود.

گازها، ضعیف‌ترین رساناهای گرما هستند. درفشارهایی بالاترازیك مقدارمعین، بسته



شکل ۸.۴ منحنیهای نمونه که بستگی ضریب رسانش گرمایی را به‌دما نشان می‌دهند.

به‌ماهیت گاز و ابعاد ظرف حاوی آن، ضریب رسانش گرمایی مستقل ازفشار است. تحت شرایط عادی‌آزمایشگاهی، این فشار حدی، به‌مقدار قابل‌ملاحظه‌ای پایینتر از یك اتمسفر است. ضریب رسانش گرمایی یك گاز، همان‌طورکه از شکل ۸.۴ پیداست، با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد.

۱۳.۴ همرفت گرمایی

جریان مایع و یا گازی‌که دریك محل گرما جذب می‌کند وسپس به‌محل دیگری می‌رود و درآنجا با بخش سردتری ازسیال مخلوط می‌شود و گرما پس می‌دهد، جریان همرفت‌خوانده می‌شود. چنانچه حرکت سیال به‌علت اختلاف چگالی حاصل ازاختلاف دما باشد، پدیده‌را

همرفت طبیعی می‌خوانند. اگر سیال با عمل یك تلمبه یا پروانه به‌حرکت درآورده شود، آن را همرفت واداشته می‌گویند.

سیالی را درنظر بگیرید که در تماس با یك دیوارهٔ تخت یا خمیده‌ای است که دمای آن بیشتر از دمای سیال است. هرچند ممکن است سیال در حال حرکت باشد، ولی فیلم نسبتاً نازك راکدی از سیال در جنب دیواره وجود دارد، که ضخامت آن بستگی به‌نوع حرکت سیال دارد. هرچه حرکت سیال پرتلاطم‌تر باشد، فیلم نازکتر است. گرما به‌وسیلهٔ ترکیبی از رسانش از طریق فیلم و همرفت در سیال، از دیواره به‌سیال منتقل می‌شود. با صرف‌نظرکردن از انتقال گرما توسط تابش (که باید جداگانه به‌حساب آید)، می‌توانیم یك ضریب همرفت h را تعریف کنیم که شامل اثر رسانش از طریق فیلم و همرفت در سیال هردو باشد. بنابراین

$$\dot{Q} = hA\,\Delta\theta \qquad (۱۶-۲)$$

که درآن $\dot{Q}$ آهنگ انتقال گرما توسط همرفت، A مساحت دیواره، و $\Delta\theta$ یا Δt عبارت از اختلاف‌دمای بین سطح دیواره وقسمت اصلی سیال است. مسئلهٔ اساسی همرفت گرما، پیدا کردن مقدار h است که برای یك دستگاه خاص مناسب باشد.

آزمایش نشان می‌دهدکه ضریب همرفت بستگی به‌عوامل زیر دارد:

۱. دیواره تخت است یا خمیده.
۲. دیواره افقی است یا عمودی.
۳. سیالی‌که در تماس با دیواره است، گاز است یا مایع.
۴. چگالی، چسبندگی، گرمای ویژه، و ضریب رسانش گرمایی سیال.
۵. سرعت سیال آنقدرکم است که ایجاد یك جریان‌آرام‌کند یا آنقدر زیاد است که ایجاد جریان متلاطم نماید.
۶. عمل تبخیر، تقطیر و یا تشکیل پوسته انجام می‌گیرد یا خیر.

چون ویژگیهای فیزیکی سیال بستگی به‌دما و فشار دارند، واضح است که‌محاسبهٔ دقیق ضریب همرفت مناسب برای یك دیواره و سیال مفروض، مسئلهٔ بسیار پیچیده‌ای است. در سالهای اخیر توانسته‌اند به‌کمك تحلیل ابعادی جوابهای نسبتاً خوبی برای مسئله بیابندکه اهداف عملی را برآورده می‌سازد. این تحلیل، عبارتی برای h به‌دست می‌دهدکه شامل ویژگیهای فیزیکی و سرعت سیال و توانها و ضرایب نامعلومی است. پس ازآن، توانها و ضرایب توسط‌آزمایش ارزشیابی می‌شوند.

۱۴.۴ تابش گرمایی؛ جسم سیاه

یك ماده را می‌توان برانگیخت تا به‌راههای مختلفی تابش الکترومغناطیسی گسیل بدارد:

۱. یك رسانای الکتریکی که ازآن یك جریان متناوب با بسامد زیاد می‌گذرد، امواج رادیویی گسیل می‌کند.
۲. یك جسم جامد یا مایع داغ، تابش گرمایی گسیل می‌کند.
۳. یك گاز حامل تخلیهٔ الکتریکی ممکن است تابش مرئی یا فرابنفش گسیل کند.
۴. یك صفحهٔ فلزی که باالکترونهای خیلی‌سریع بمباران می‌شود، تابش X گسیل می‌کند.
۵. جسمی که اتمهای آن پرتوزا هستند، ممکن است تابش γ گسیل کند.
۶. جسمی که در معرض تابش یك چشمهٔ خارجی قرار گرفته است، ممکن است تابش فلوئورسنت گسیل کند.

تمام این تابشها امواج الکترومغناطیسی هستند، که فقط از نظر طول موج متفاوت‌اند. دراین بخش ما فقط به‌بررسی تابش گرمایی، یعنی تابشی که از یك جسم‌جامد، مایع، یا گاز به‌سبب دمای‌آن گسیل می‌شود، می‌پردازیم. وقتی تابش گرمایی به‌وسیلهٔ‌یك منشورمناسب پاشیده می‌شود، طیف پیوسته‌ای به‌دست می‌آید. توزیع انرژی در بین‌طول موجهای مختلف طوری است‌که در دماهای زیر حدود ۵۰۰°C، قسمت اعظم انرژی وابسته به‌امواج فروسرخ است؛ در دماهای بالاتر مقداری تابش مرئی ساطع می‌شود. به‌طور کلی، هرچه دمای جسم بالاتر باشد، انرژی کل گسیل‌شده بیشتر است.

اتلاف انرژی ناشی از گسیل تابش گرمایی ممکن است به‌طرق مختلف جبران شود. ممکن است جسم گسیل‌دارنده خود یك چشمهٔ انرژی باشد، مثل خورشید؛ یا ممکن است انرژی الکتریکی به طور مداوم از خارج تأمین شود، مثل رشتهٔ یك لامپ الکتریکی. انرژی ممکن است توسط رسانش گرما یا توسط انجام‌کار بر روی جسم گسیل‌دارنده نیز فراهم‌آید. درغیاب این چشمه‌های تأمین انرژی، تنها راه دیگری که ممکن است یك‌جسم انرژی دریافت کند، عبارت است ازجذب تابش از اجسام مجاور. در مورد جسمی که‌توسط اجسام دیگر احاطه شده باشد، وقتی‌آهنگ گسیل انرژی تابشی برابر با آهنگ جذب آن باشد، انرژی داخلی جسم ثابت خواهد ماند.

آزمایش نشان می‌دهد که‌آهنگ گسیل تابش گرمایی یك‌جسم، بستگی به‌دما وماهیت سطح آن دارد. توان تابشی کل گسیل‌شده از واحد سطح، تابش خروجی جسم خوانده می‌شود. برای مثال، تابش خروجی تنگستن در ۲۱۷۷°C برابربا ۵۰۰kW/m^2 است. وقتی تابش گرمایی به‌طور مساوی از تمام جهات بر روی جسمی فرودآید، اصطلاحاً گفته

می‌شود تابش همسانگرد است. مقداری از تابش ممکن است جذب شود، بخشی بازتابیده شود، و مقداری عبور کند. به‌طور کلی، کسری از تابش همسانگرد فرودی هر طول موجی که جذب می‌شود، بستگی به‌دماوماهیت سطح جسم درآشام دارد. این کسر، درآشامندگی نامیده می‌شود. در دمای ۲۴۷۷°C، درآشامندگی تنگستن تقریباً ۰٫۲۵ است. به‌طور خلاصه:

تابش خروجی = توان تابشی کل گسیل‌شده از واحد سطح = $\mathcal{R}$

درآشامندگی = کسری از کل انرژی تابش همسانگردکه جذب می‌شود = α

درآشامندگی بعضی‌مواد، مانند دودهٔ چراغ، تقریباً برابر واحد است. ازلحاظ نظری مفید است که مادهٔ ایده‌آلی تصور کنیم که قادرباشد تمام تابش گرمایی را جذب کند. چنین ماده‌ای‌را جسم سیاه می‌نامند. چنانچه یك جسم سیاه را با شاخص پایینی B مشخص کنیم، داریم

$$\alpha_B = ۱$$

یك تقریب خیلی خوب برای جسم سیاه در عمل، کاواکی است که دیواره‌های داخلی آن‌در دمای یکنواختی نگه داشته شوند و با خارج به‌واسطهٔ سوراخی که قطرآن نسبت به‌ابعاد کاواك کوچك است ارتباط داشته باشد. بخشی از تابشی که از سوراخ واردکاواك شود جذب می‌شود و بخش دیگر به‌طور پراکنده و به‌دفعات زیاد در دیواره‌های داخلی بازتاب پیدا می‌کند، و فقط کسر ناچیزی ازآن نهایتاً راه خروجی را پیدا می‌کند و ازکاواك‌خارج می‌شود. این امر همواره صادق است و مستقل از ماده‌ای است که دیواره‌های داخلی را می‌سازد.

تابش گسیل‌شده از دیواره‌های داخلی نیز به‌طریق مشابهی جذب می‌شوند و به‌طور پراکنده و به‌دفعات زیاد بازتاب می‌یابد. به‌طوری که کاواك پر از تابش همسانگرد می‌شود. انرژی تابشی درون کاواك را که در واحد زمان به‌واحد مساحت هر سطحی در داخل جعبه می‌تابد، به‌عنوان تابیدگی داخل کاواك تعریف می‌کنیم. فرض کنیدجسم‌سیاهی را که دمای‌آن برابر با دمای دیواره‌هاست، داخل کاواك کنیم. چنانچه تابیدگی* را با H نشان دهیم

---

* در کتابهای مربوط به‌تابش الکترومغناطیسی، شار تابشی که از یك سطح خارج می‌شود عبارت از تابش خروجی (با نماد M)، و شار تابشی فرودی بر سطح عبارت از تابیدگی (با نماد E) است. ما نمادهای $\mathcal{R}$ و H را می‌پذیریم تا باآهنربایش وشدت‌میدان الکتریکی‌اشتباه نشوند.

توان تابشی جذب شده در واحد سطح $= \alpha_B H = H$

و توان تابشی گسیل‌یافته از واحد سطح $= \mathcal{R}_B$

چون دمای جسم سیاه ثابت می‌ماند، میزان جذب و گسیل انرژی باید مساوی باشند؛ بنابراین

$$\boxed{H = \mathcal{R}_B} \qquad (۱۷-۴)$$

یعنی تابیدگی در داخل کاواکی‌که دیواره‌های آن در دمای θ قراردارند برابراست با تابش خروجی یك جسم سیاه در همان دما. به‌این دلیل، تابش داخل کاواك را تابش جسم سیاه می‌نامند. این تابش را با خارج کردن مقدار کمی ازآن ازسوراخ کوچکی که به‌کاواك منتهی می‌شود، مورد مطالعه قرارمی‌دهند. چون H مستقل از جنس دیواره‌هاست، نتیجه‌می‌شود که تابش خروجی یك جسم سیاه فقط تابعی از دماست.

۱۵۰۴ قانون کیرشهف؛ گرمای تابشی

تابش خروجی یك جسم غیرسیاه، بنا بـه‌قانون ساده‌ای‌کـه ذیلاً به‌دست می‌آید، به همان اندازه‌که تابع دماست به‌جنس سطح نیزبستگی دارد. فرض‌کنیدکه یك جسم غیرسیاه واقع در دمای θ، با تابش خروجی $\mathcal{R}$ و درآشامندگی α واردکاواکی شودکه دیواره‌های‌داخلی آن در دمای مشابهی قرار دارند و تابیدگی‌آن H است. پس

توان تابشی جذب شده در واحد سطح $= \alpha H = H$

و توان تابشی‌گسیل یافته از واحد سطح $= \mathcal{R}$

چون این جسم غیرسیاه در حال تعادل است، داریم

$$\mathcal{R} = \alpha H$$

اما، از معادلهٔ (۴-۱۷) داریم $H = \mathcal{R}_B$؛ پس

$$\boxed{\mathcal{R} = \alpha \mathcal{R}_B} \qquad (۱۸-۴)$$

یعنی، تابش خروجی جسم درهر دمایی برابر است با کسری از تابش خروجی یك جسم سیاه در همان دماکه این کسر درآشامندگی در آن دماست.

این معادله، که به‌نام قانون کیرشهف معروف است، نشان می‌دهدکـه درآشامندگی یك‌جسم را می‌توان به‌طور تجربی با اندازه‌گیری تابش خروجی جسم وتقسیم‌آن برتابش خروجی جسم سیاه در همان دما، به‌دست‌آورد. مقادیر درآشامندگی سطوح مختلف، که‌به

این طریق اندازه‌گیری شده‌اند، در جدول ۳.۴ وارد شده‌اند. باید تأکید کرد که مقادیر مندرج در آشامندگی مربوط به‌تابش گرمایی، متناسب با دمای مذکور در ستون ۱ هستند.

جدول ۳.۴ درآشامندگیهای تقریبی سطوح مختلف، گردآوری‌شده توسط هاتل[1] (مقادیر مربوط به‌دماهای واقع در بین دماهای مندرج در جدول را می‌توان به‌وسیلهٔ درون‌یابی خطی تعیین کرد).

ماده	گسترهٔ دما، °C	ضریب درآشامندگی
فلزات صیقلی شده:		
آلومینیم	۲۵۰–۶۰۰	۰٫۰۳۹–۰٫۰۵۷
برنج	۲۵۰–۴۰۰	۰٫۰۳۳–۰٫۰۳۷
کروم	۵۰–۵۵۰	۰٫۰۸ –۰٫۲۶
مس	۱۰۰	۰٫۰۱۸
آهن	۱۵۰–۱۰۰۰	۰٫۰۵–۰٫۳۷
نیکل	۲۰–۳۵۰	۰٫۰۴۵–۰٫۰۸۷
روی	۲۵۰–۳۵۰	۰٫۰۴۵–۰٫۰۵۳
رشته‌ها:		
مولیبدن	۷۵۰–۲۶۰۰	۰٫۰۹۶–۰٫۲۹
پلاتین	۳۰–۱۲۰۰	۰٫۰۳۶–۰٫۱۹
تانتالم	۳۰۰–۳۰۰۰	۰٫۱۹–۰٫۳۱
تنگستن	۳۰–۳۳۰۰	۰٫۰۳۲–۰٫۳۵
مواد دیگر:		
پنبهٔ نسوز	۴۰–۳۵۰	۰٫۹۳ –۰٫۹۵
یخ (تر)	۰	۰٫۹۷
دودهٔ چراغ	۲۰–۳۵۰	۰٫۹۵
لاستیک (خاکستری)	۲۵	۰٫۸۶

1. Hottel

بدین ترتیب، درآشامندگی یخ برابربا ۰٫۹۷ است، البته نه برای تابش مرئی بلکه برای امواج بلند فروسرخ که به‌ماده در ۰°C وابسته‌اند.

باید توجه‌کردکه کلمهٔ «گرما» هنوز ظاهر نشده است. اگر اختلاف دمایی بین یك جسم و محیط آن وجود داشته باشد، این جسم در یك فاصلهٔ زمانی معین مقداری انرژی داخلی ازدست می‌دهدکه برابر است با انرژی تابشی منهای انرژی جذب شده، درصورتی که محیط مقداری انرژی داخلی، مساوی با انرژی جذب شده منهای انرژی تابیده‌کسب می‌کند. به‌دست آوردن انرژی توسط یکی معادل با از دست دادن انرژی توسط دیگری است. به‌دست آوردن یا از دست دادن انرژی داخلی، که برابر با تفاضل بین انرژی تابش گرمایی درآشامیده شده و تابشی است، گرما نامیده می‌شود. این بیان با تعریف اولیهٔ گرما موافق است، زیرا به‌دست‌آوردن یا از دست دادن انرژی از طریق تابش و جذب، تنها وقتی اتفاق می‌افتد که اختلاف دمایی بین جسم و محیط وجود داشته باشد. اگردو دما یکسان باشند، هیچگونه افزایش یا کاهش خالص انرژی داخلی در جسم یا در محیط آن پدید نخواهدآمد، و لذا، هیچگونه انتقال گرمایی رخ نخواهد داد.

کاواکی را مجسم کنیدکه دیواره‌های داخلی‌آن در دمای ثابت θ_w قراردارند.فرض کنیدکه یك جسم غیرسیاه واقع در دمای θ که با θ_w متفاوت است، در داخل کاواك‌قرار داده شود. چنانچه جسم در مقایسه با اندازهٔ کاواك کوچك باشد، ویژگی تابش در داخل کاواك با ورودآن جسم تغییر قابل ملاحظه‌ای نخواهدکرد. اگر مثل قبل H تابیدگی در داخل کاواك، $\mathcal{R}$ و α به‌ترتیب تابش خروجی ودرآشامندگی‌جسم باشند، مانند قبل داریم

$$\alpha H = \text{توان تابشی جذب شده در واحد سطح}$$

و

$$\mathcal{R} = \text{توان تابشی گسیل یافته از واحد سطح}$$

اما این دو مقدار با هم برابر نیستند. تفاضل بین‌آنها عبارت است ازگرمای انتقال یافته به وسیلهٔ تابش در ثانیه در واحد سطح. اگر dQ گرمای انتقال یافته در زمان $d\tau$ به‌کل جسم، که مساحت‌آن A است، باشد، داریم

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = A(\alpha H - \mathcal{R}) \qquad (۱۹-۴)$$

که‌باید به‌خاطر داشت، α و $\mathcal{R}$ مربوط به‌دمای θ و H مربوط‌به‌دمای θ_w است. اکنون‌داریم

$$H = \mathcal{R}_B(\theta_w)$$

و

$$\mathcal{R} = \alpha \mathcal{R}_B(\theta)$$

بنابراین

$$\dot{Q} = A\alpha[\mathcal{R}_B(\theta_w) - \mathcal{R}_B(\theta)] \qquad (۲۰-۴)$$

یعنی آهنگ انتقال گرما به‌وسیلهٔ تابش، متناسب است با تفاضل بین تابشهای خروجی یك جسم سیاه در دو دمای مورد مطالعه.

۱۶.۴ قانون استفان-بولتزمن

نخستین اندازه‌گیریهای گرمای انتقال یافته به‌وسیلهٔ تابش بین یك جسم ومحیط‌آن، توسط تیندال انجام گرفت. بر اساس این آزمایشها، استفان در سال ۱۸۷۹/۱۲۵۸ نتیجه گرفت که گرمای تابیده متناسب است با تفاضل تـوان چهارم دماهای مطلق. ایـن نتیجهٔ کاملاً تجربی، بعدها توسط بولتزمن بـه‌طریق ترمودینامیکی به‌دست آمد. او نشان داد که تابش خروجی یك جسم سیاه در دمای θ برابر است با

$$\boxed{\mathcal{R}_B(\theta) = \sigma\theta^4} \qquad (۲۱-۴)$$

این قانون اکنون بـه قانون استفان-بولتزمن مشهور است و σ را ثابت استفان-بولتزمن می‌نامند.

با مراجعه به‌معادلهٔ (۲۰-۴)، برای گرمای انتقال یافته توسط تابش بین یك جسم به‌دمای θ و دیواره‌هایی با دمای θ_w داریم

$$\boxed{\dot{Q} = A\alpha\sigma(\theta_w^4 - \theta^4)} \qquad (۲۲-۴)$$

که α مربوط به‌دمای θ است.

دو روش ساده را می‌توان برای تعیین ثابت استفان-بولتزمن به‌کار برد:

۱. روش ناقرارمندی. یك قرص‌نقره‌ای سیاه شده را درمرکز یك نیمکرهٔ مسی بزرگ‌سیاه‌شده قرارمی‌دهیم. قرص نقره‌ای را مادامی‌که دمای نیمکرهٔ مسی هنوز به‌دمای بخار آب‌اشباع‌شده نرسیده است می‌پوشانیم و از تابش بـه‌دور نگه می‌داریم؛ این دما با ترموکوپل اندازه‌گـرفته می‌شود. سپس پوشش قـرص را بـرداشته و دمای‌آن را به صورت تابعی از زمان اندازه می‌گیریم. از منحنی گرمایی حاصل، شیب $d\theta/d\tau$ به دست می‌آیـد. با فرض اینکـه قـرص نقـره‌ای یـك جسم سیاه باشد، و با قراردادن $\delta Q = C_p d\theta$، که درآن C_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت است، داریم

$$\frac{C_p d\theta}{d\tau} = A\sigma(\theta_w^4 - \theta^4)$$

بنابراین

$$\sigma = \frac{C_p}{A(\theta_w^4 - \theta^4)} \frac{d\theta}{d\tau}$$

۲. «روش ترازمندی. یك کرهٔ توخالی مسی سیاه شده، مجهز به‌یك گرمکن الکتریکی و یك ترموکوپل است، و در داخل ظرفی‌که دیواره‌های آن در دمای ثابت θ_w نگه داشته می‌شوند،آویزان است. انرژی الکتریکی با آهنگ ثابت $\mathcal{E}i$ تأمین می‌شود تا کره به دمای تعادل برسد. درآن دما آهنگ تأمین انرژی، برابرباآهنگ گسیل تابش‌می‌باشد. با فرض اینکه کرهٔ مزبور یك جسم سیاه باشد، در حالت تعادل داریم

$$\mathcal{E}i = A\sigma(\theta^4 - \theta_w^4)$$

بنابراین

$$\sigma = \frac{\mathcal{E}i}{4\pi r^2(\theta^4 - \theta_w^4)}$$

که r شعاع کره است. بهترین اندازه‌گیریهایی که تاکنون انجام شده‌اند، مقدار σ را برابر مقدار زیر تعیین کرده‌اند

$$\sigma = ۵۶٫۷۰۳ \frac{nW}{m^2 \cdot K^4} \qquad (۲۳-۴)$$

مسائل

۴-۱ گاز موجود درداخل استوانه‌ای راکه با لایهٔ ضخیمی ازنمد احاطه شده است،بسرعت متراکم می‌کنیم و دما چندصد درجه بالا می‌رود.آیا انتقال گرمایی وجود داشته است؟ آیا «گرمای گاز» افزایش یافته است؟

۴-۲ یك‌آزمایش احتراقی با سوزاندن مخلوطی از سوخت واکسیژن دریك محفظهٔ‌توخالی با حجم ثابت‌که با آب احاطه شده است، انجام می‌گیرد. درخلال آزمایش مشاهده‌می‌شود که‌دمای‌آب بالا می‌رود. اگرمخلوط سوخت و اکسیژن را به‌عنوان سیستم درنظربگیریم:

(الف) آیا گرما منتقل شده است؟

(ب) آیا کار انجام شده است؟

(ج) علامت ΔU چیست؟

۴-۳ مایعی در یك ظرف کاملاً عایق‌بندی‌شده، به‌طور نامنظم به‌هم زده می‌شود و به‌این

ترتیب دمای آن افزایش می‌یابد. اگر مایع را به‌عنوان سیستم تلقی کنیم:

(الف) آیا گرما منتقل شده است؟

(ب) آیا کار انجام شده است؟

(ج) علامت ΔU چیست؟

۴-۴ مقدار آب یك دریاچه ممکن است از طریق چشمه‌های زیرزمینی، جریان ورودی از رودخانه‌ها وباران افزایش یابد، یا ممکن است ازراه جریانهای خروجی مختلف و تبخیر، کاهش پیدا کند.

(الف) آیا صحیح است که بپرسیم: چقدر باران در داخل دریاچه وجود دارد؟

(ب) آیا بهتراست یا حتی معقول است که بپرسیم: چه مقدار ازآب داخل‌دریاچه در اثر باران است؟

(ج) چه مفهومی مترادف با «باران در دریاچه» است؟

۴-۵ ظرفی با دیواره‌های صلب و پوشیده از پنبهٔ نسوز توسط یك تیغه به‌دو بخش تقسیم می‌شود. یکی از قسمتها حاوی گاز است، و قسمت دیگر از هوا تخلیه شده است. اگر تیغه ناگهان شکسته شود، نشان دهیدکه انرژی داخلی اولیه و نهایی گاز با هم برابرند.

۴-۶ گازی در داخل مجموعه‌ای متشکل از یك سیلندر و یك پیستون محبوس است. در داخل گاز، پیوندگاهی از دو فلز غیرمشابه (یك پیوندگاه گرمایی) موجود است که سیمهای اتصال‌آن از دیواره‌های سیلندر عبور می‌کنند وبه‌یك کلید دوطرفه و یك مولد الکتریکی که توسط یك وزنهٔ پایین‌رونده به‌چرخش درمی‌آید، منتهی می‌شوند. با پایین رفتن وزنه، می‌توان جریان تولید شده را در یکی از دو جهت ممکن، در داخل پیوندگاه گرمایی هدایت کرد. به‌واسطهٔ اثر پلتیه[1]، دمای پیوندگاه گرمایی وقتی جریان دریك‌جهت است، افزایش می‌یابد ووقتی جریان درجهت مخالف است، کاهش پیدا می‌کند. تمام‌سیستم به‌طور بی‌دررو پوشیده شده است به‌طوری که همهٔ برهم‌کنش‌های کار بی‌در‌رو می‌باشند. فرض می‌کنیم که θ و U به‌تمامی سیستم، که متشکل از گاز وپیوندگاه گرمایی است، مربوطاند.

(الف) نموداری طرح‌وار از سیستم رسم کنید.

(ب) اگر پیستون از استوانه خارج شود و جریان در پیوندگاه گرمایی نباشدچه می‌شود؟ علامت ΔU چیست؟

(ج) با ثابت نگه داشتن پیستون، چگونه می‌توان دما را افزایش داد؟ علامت

---

1. Peltier effect

ΔU چیست؟

(د) اگر پیستون ساکن نگه داشته شود، آیا ممکن است دما را کاهش داد؟ اگر چنین است، علامت ΔU چیست؟

(ه) چگونه می‌توان یك فرایند بی‌دررو و همدما ایجاد کرد؟

۴-۷ وقتی که یك جریان الکتریکی در یك باتری الکترولیتی آب اسیدی برقرار می‌شود ویك مول آب الکترولیز شده و به‌هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌گردد، ۲ فاراده‌الکتریسیته از محل نیروی الکتروموتوری $\mathcal{E}$ منتقل می‌شود ($96{,}500C$ = ۱فاراده). تغییر انرژی سیستم برابر با $+286{,}500$ J است و $50{,}000$ J گرما درآشامیده می‌شود. $\mathcal{E}$ چقدر است؟

۴-۸ یك لولهٔ استوانه‌ای با دیواره‌های صلب و پوشیده شده از پنبهٔ نسوز، توسط یك تیغهٔ صلب عایق که سوراخ کوچکی درآن تعبیه شده‌است به‌دو بخش تقسیم می‌شود. یك پیستون عایق بدون اصطکاك جلوی تیغهٔ سوراخ‌دار قرار گرفته است، و به این‌ترتیب از نشت گاز واقع در طرف دیگر، از طریق سوراخ، جلوگیری می‌کند. گاز توسط یك پیستون عایق بدون اصطکاك دیگر، درفشار P_i نگه داشته می‌شود. فرض کنید که هر دو پیستون به‌طور همزمان به‌گونه‌ای حرکت کنند که وقتی گاز از سوراخ عبور می‌کند، فشارگاز در یك طرف دیوارهٔ تقسیم کننده به‌مقدار ثابت P_i ودرطرف دیگر به‌مقدار ثابت وکمتر P_f باقی بماند، تا اینکه تمام گاز از سوراخ خارج شود. ثابت کنید که

$$U_i+P_iV_i=U_f+P_fV_f$$

۴-۹ یك اتاقك تخلیه شده ازهوا با دیواره‌های نارسانا، توسط یك دریچه باهوای بیرون، که فشارآن P_0 است، مربوط است. شیر را باز می‌کنیم، و هوا به داخل اتاقك جریان پیدا می‌کند تا فشار داخل اتاقك برابر P_0 شود. ثابت کنید که $u_0+P_0v_0=u_f$، که در آن u_0 و v_0 انرژی مولی و حجم مولی هوا در دما و فشار اتمسفر و u_f انرژی‌مولی هوادر اتاقك است. (راهنمایی: استوانه‌ای راکه مجهز به‌یك پیستون‌بدون اصطکاك وبدون نشت است، به‌اتاقك متصل کنید. فرض کنید که استوانه دقیقاً حاوی همان مقدار هوای اتمسفری است که به‌هنگام باز کردن دریچه، داخل اتاقك می‌شود. به محض این‌که اولین جزء هوا داخل اتاقك می‌شود، فشار داخل استوانه اندکی کمتر از فشار اتمسفر می‌شود، و هوای خارج، پیستون را به‌داخل می‌راند.)

۴-۱۰ یك محفظهٔ توخالی به‌حجم V_B حاوی n مول گاز با فشار زیاد است. یك لولهٔ مویین، که گاز می‌تواند ازآن بآهستگی به‌اتمسفر با فشار P_0 نشت کند، به‌محفظه متصل

است. اطراف محفظه ولولهٔ مویین‌آب است ویك مقاومت الکتریکی به‌داخل آب فرو برده شده است. گاز بآرامی ازداخل لـولـهٔ مویین بـه‌اتمسفر نشت می‌کند، درحالی‌که انرژی الکتریکی به‌میزانی درمقاومت مصرف می‌گرددکه دمای گاز، محفظه، لولـهٔ مویین وآب مساوی با دمای هوای بیرون باقی بماند. نشان دهیدکه پس‌از خروج حـداکثر ممکن گاز در مدت زمان τ، تغییر در انرژی داخلی عبارت است از

$$\Delta U = \mathcal{E} i\tau + P_0(nv_0 - V_B)$$

که درآن v_0 حجم مولی گـاز درفشار اتمسفر، $\mathcal{E}$ اختلاف پتانسیل دردو سرمقاومت، و i جریان موجود در مقاومت است.

۴-۱۱ یك اتاقك فلزی با دیواره‌های ضخیم عایق‌بندی شده شامـل n_i مول هلیوم با فشار زیاد P_i می‌باشد. این اتاقك از طریق یك دریچه به‌یك مخزن بزرگ و تقریباً خالی گازکه فشارآن P' ثابت و خیلی نزدیك به‌فشار اتمسفر نگه داشته می‌شود، متصل است. دریچه را اندکی باز می‌کنیم، و هلیوم بآهستگی و بـه‌طور بی‌دررو داخل مخزن گاز می‌شود تا این‌که فشار در دو طرف دریچه برابر شود. ثابت کنیدکه

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{h' - u_i}{h' - u_f}$$

که درآن

$n_f =$ تعداد مولهای هلیوم باقیمانده در اتاقك

$u_i =$ انرژی مولی اولیهٔ هلیوم در اتاقك

$u_f =$ انرژی مولی نهایی هلیوم در اتاقك

$h' = u' + P'v'$ (u' = انرژی‌مولی‌هلیوم‌درمخزن گاز، v' = حجم‌مولی‌هلیوم‌درمخزن گاز)

۴-۱۲ ظرفیت گرمایی مولی یك گاز در فشار ثابت، طبق معادلهٔ زیر با دما تغییر می‌کند

$$c_P = a + b\theta - \frac{c}{\theta^2}$$

که درآن a، b و c ثابت‌اند. در طی یك فرایند همفشار، دمای n مول گاز افزایش‌می‌یابد و از θ_i به θ_f می‌رسد، چه‌مقدار گرما منتقل شده است؟

۴-۱۳ ظرفیت گرمایی یك فلز در دمای پایین طبق معادلهٔ زیر با دما تغییر می‌کند

$$c = \frac{a}{\theta^2}\theta^3 + b\theta$$

که درآن a ، Θ و b ثابت‌اند. در طی یك فرایندکه درآن دما از Θ۰٫۱ره به Θ۰٫۲ره می‌رسد، چه‌مقدارگرما به‌ازای هر مول منتقل می‌شود؟

۱۴-۴ با فرض اینکه انرژی داخلی یك سیستم هیدروستاتیکی تابعی از θ و P باشد، معادلات زیر را به‌دست‌آورید

(الف) $$đQ=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P\right]d\theta+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta\right]dP$$

(ب) $$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P=C_P-PV\beta$$

(ج) $$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta=PV\kappa-(C_P-C_1)\frac{\kappa}{\beta}$$

۱۵-۴ با فرض این‌که U تابعی از P و V باشد، معادلات زیر را به‌دست‌آورید

(الف) $$đQ=\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P+P\right]dV$$

(ب) $$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V=\frac{C_1\kappa}{\beta}$$

(ج) $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P=\frac{C_P}{V\beta}-P$$

۱۶-۴ معادلات مندرج در جدول زیر را به‌دست‌آورید.

سیستم	ظرفیت گرمایی در متغیر فزونور ثابت	ظرفیت گرمایی در متغیر نافزونور ثابت
سیم کشیده شده	$C_L=\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_L$	$C_\mathcal{T}=\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_\mathcal{T}-\mathcal{T}L\alpha$
جسم جامد پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می‌کند	$C_M=\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_M$	$C_\mathcal{H}=\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_\mathcal{H}+\frac{M^2}{C_C}$

۱۷-۴ یك مول از یك گاز، از معادلهٔ حالت

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R\theta$$

پیروی می‌کند، که v حجم مولی گاز است و انرژی داخلی مولی آن را رابطهٔ

$$u=c\theta-\frac{a}{v}$$

تعیین می‌کند. در این روابط a، b، c و R ثابت‌اند. ظرفیتهای گرمایی c_v و c_P را حساب کنید.

۱۸-۴ معادلهٔ حالت یك جسم جامد تك اتمی عبارت است از

$$Pv+f(V)=\Gamma(u-u_0)$$

که در آن v حجم مولی است و Γ و u_0 ثابت‌اند. ثابت کنید که

$$\Gamma=\frac{\beta v}{c_v\kappa}$$

که در آن κ ضریب تراکم‌پذیری همدماست. این رابطه، که اولین بار توسط گرونیسن[1] به‌دست آمد، در نظریهٔ حالت جامد حائز اهمیت است.

۱۹-۴ (الف) معادلهٔ زیر را در مورد یك گاز پارامغناطیسی به‌دست آورید

$$đQ=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_{V,M}d\theta+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{M,\theta}+P\right]dV+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{\theta,V}-\mu_0\mathcal{H}\right]dM$$

(ب) درهمین مورد عباراتی برای $C_{V,M}$، $C_{V,\mathcal{H}}$، $C_{P,M}$ و $C_{P,\mathcal{H}}$ به‌دست آورید.

۲۰-۴ فرض کنید رسانش گرمایی با سرعت ثابت $\dot{Q}$ از طریق دیوارهٔ یك استوانهٔ توخالی با شعاع داخلی r_1 در دمای θ_1، و شعاع خارجی r_2 در دمای θ_2، صورت گیرد. نشان دهید که برای استوانه‌ای به ارتفاع L و ضریب رسانش گرمایی K، اختلاف دما بین دو سطح دیواره عبارت است از

$$\theta_1-\theta_2=\frac{\dot{Q}}{2\pi LK}\ln\frac{r_2}{r_1}$$

---

1. Grüneisen

۴-۲۱ گرما به‌صورت شعاعی ازمیان یك عایق استوانه‌ای به‌شعاع خارجی r_2 که‌یك لولهٔ بخارآب به‌شعاع خارجی r_1 را دربر می‌گیرد، به‌خارج جریان می‌یابد. دمای‌سطح داخلی عایق θ_1، ودمای سطح خارجی‌آن θ_2 است. درچه فاصلهٔ شعاعی از مرکزلوله، دما دقیقاً وسط θ_1 و θ_2 قرار دارد؟

۴-۲۲ فرض‌کنیدکه در یك‌کرهٔ توخالی با شعاع داخلی r_1 در دمای θ_1، و شعاع خارجی r_2 در دمای θ_2، رسانش‌گرمایی با آهنگ ثابت $\dot{Q}$ صورت‌گیرد. نشان دهیدکه اگر ضریب رسانش‌گرمایی K باشد، اختلاف دما بین دو سطح عبارت است از

$$\theta_1-\theta_2=\frac{\dot{Q}}{4\pi K}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)$$

۴-۲۳ کاوالك میانی دو پوستهٔ کروی نازك هم‌مرکزکه شعاع‌آنها بترتیب ۰٫۵ و ۰٫۱۵ متر است، با زغال چوب پر شده است. وقتی‌کـه به یك‌گرم‌کننده واقع درمرکز، با آهنگ ثابت ۸٫۱۰ W انرژی‌داده می‌شود، یك اختلاف‌دمای ۵۰٫۰°C بین کره‌ها ایجاد می‌گردد. ضریب رسانش‌گرمایی زغال چوب را به‌دست‌آورید.

۴-۲۴ دیواره‌ای کـه در دمای ثابت t_w نگهداشته می‌شود، با لایه‌ای از یك مادهٔ عایق به‌ضخامت x و ضریب رسانش‌گرمایی K پوشیده شده است. قسمت خارجی عایق‌با هوای واقع در دمای t_A در تماس می‌باشد. گرما از طریق عایق به‌وسیلهٔ رسانش واز طریق هوا به‌وسیلهٔ همرفت طبیعی، انتقال می‌یابد.

(الف) نشان دهیدکه در حالت پایدار داریم

$$\frac{\dot{Q}}{A}=U(t_w-t_A)$$

که درآن U، ضریب انتقال گرمایی کلی، از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{1}{U}=\frac{x}{K}+\frac{1}{h}$$

(ب) چگونه t، دمای سطح خارجی عایق را به‌دست می‌آورید؟

۴-۲۵ دمای هوای بالای سطح‌آب یك دریـاچـهٔ شیرین θ_A است، وآب در نقطهٔ انجماد خود θ_i قرار دارد(که $\theta_A<\theta_i$). پس از گذشت زمان τ، یخ به‌ضخامت y تشکیل‌می‌شود. با فرض اینکه گرمای‌آزاد شده درموقع انجمادآب، توسط رسانش ازطریق‌یخ، به‌بالاجریان پیدا کندوسپس توسط همرفت طبیعی وارد هوا شود، ثابت‌کنیدکه

$$\frac{y}{h}+\frac{y^{۲}}{۲K}=\frac{\theta_i-\theta_A}{\rho l}\tau$$

که درآن h ضریب همرفت درواحد سطح است که درهنگام تشکیل یخ ثابت فرض‌می‌شود؛ K ضریب‌رسانش گرمایی یخ، l گرمای ذوب‌یخ، و ρ چگالی یخ‌می‌باشد.(راهنمایی: دمای θی سطح فوقانی یخ متغیر است. فرض‌کنید ضخامت یخ y باشدو ضخامت بینهایت‌کوچك dy در زمان $d\tau$ تشکیل شود.)

۴-۲۶ انتهای یك میلهٔ استوانه‌ای‌مسی توپر به‌طول ۰٫۱۰ m دردمای ۲۰٫۰۰ K است. انتهای دیگر میله سیاه شده ودرمعرض تابش گرمایی جسمی دردمای ۳۰۰ K قرارمی‌گیرد و در هیچ جای دیگر نـه انرژی تلف می‌شود و نه به‌دست می‌آید. وقتی‌که تعادل برقرار می‌شود، اختلاف دمای‌دوانتها چقدراست؟ (ر ك شکل۸.۴)

۴-۲۷ یك قوطی فلزی استوانه‌ای بـه‌ارتفاع ۰٫۱۰ m و قطر ۰٫۰۵ m، کـه بیرون‌آن سیاه شده است، حاوی هلیوم مایع واقع در نقطهٔ جـوش متعارفش، یعنی ۴٫۲ K است. در این نقطه‌گرمای تبخیر ۲۱kJ/kg است. دیواره‌هایی‌که در دمای ازت مایع (۷۸ K) قرار دارند، بـه‌طورکامل قوطی هلیوم را احاطه می‌کنند، و فضای بین‌آنها از هوا تخلیه شده است. چه مقدار هلیوم در ساعت تلف می‌شود؟

۴-۲۸ دمای یك رشتهٔ تنگستن در یـك لامپ روشن ۲۴۶۰ K و درآشامندگی‌آن ۰٫۳۵ است. مساحت سطح رشتهٔ یك لامپ ۱۰۰ W را پیدا کنید.

۴-۲۹ یك سیم مسی به طول ۱٫۳۰۲ m و قطر $۳٫۲۶\times۱۰^{-۴}$m را سیاه می‌کنیم و در امتداد محور یك لولهٔ شیشه‌ای تخلیه شده ازهوا قـرار می‌دهیم. سیم بـه‌یك باتری، یك رئوستا، یك‌آمپرسنج، و یك ولت‌سنج وصل شده است وجریان‌آنقدر افزایش داده می‌شود تا سیم به‌نزدیك نقطهٔ ذوبش برسد. دراین حالت آمپرسنج ۱۲٫۸ A و ولت‌سنج ۲۰٫۲ V را نشان می‌دهند. بـا فرض اینکه تمام انرژی داده شده، تابیده شده باشد و تابش لولـهٔ شیشه‌ای ناچیز باشد، دمای ذوب مس را حساب‌کنید.

۴-۳۰ ثابت خورشیدی انرژیی است که در واحد زمان بر واحد مساحت یك سطح عمود بر پرتـو خورشید، که درست درخارج از اتمسفر قرارگـرفته است، می‌تابد. اندازه‌گیریهای آبت[1]، مقدار ۱٫۳۵kW/m^{۲} را برای‌این ثابت به‌دست داده‌اند. مساحت یك‌کره به‌شعاع ۹۳۰ ۰۰۰ ۰۰۰mi برابربا $۲٫۸۰۶\times۱۰^{۲۳}$m^{۲}، ومساحت سطح‌خورشید $۶٫۰۷\times۱۰^{۱۸}$m^{۲}

1. Abbot

است. با فرض این‌که خورشید یك جسم سیاه باشد، دمای سطح‌آن را حساب‌کنید.

۴-۳۱ (الف) جسم کوچکی به‌دمای θ ودرآشامندگی α در یك‌کاواك بزرگ‌که هوای‌آن تخلیه شده و دیواره‌های داخلی‌آن در دمای θ_w قرار دارند، جای‌گرفته است. اگر $\theta_w - \theta$ کوچك باشد، نشان دهید سرعت‌گرمای منتقل شده توسط تابش عبارت است از

$$Q = ۴\theta_w^۳ A\alpha\sigma(\theta_w - \theta)$$

(ب) اگر جسم درفشار ثابت باقی بماند، نشان دهید زمان لازم برای اینکه دمای جسم از $\theta_۱$ به $\theta_۲$ برسد از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\tau = \frac{C_P}{۴\theta_w^۳ A\alpha\sigma} \ln \frac{\theta_w - \theta_۱}{\theta_w - \theta_۲}$$

(ج) دوکرهٔ کوچك با اندازه‌های مساوی را که یکی ازمس ودیگری از آلومینیم است سیاه می‌کنیم‌وتوسط نخهای ابریشمی درداخل یك حفرهٔ بزرگ دریك‌قطعه یخ‌درحال ذوب آویزان می‌کنیم. ۱۰ دقیقه طول می‌کشد تا دمای آلومینیم از ۳°C به ۱°C کاسته شود، و ۱۴٫۲ دقیقه طول می‌کشد تا دمای مس همین مقدارتغییر کند. نسبت‌گرمای ویژهٔ آلومینیم به گرمای ویژهٔ مس چیست؟ (چگالیهای Al و Cu بترتیب $۲٫۷ \times ۱۰^۳$ و $۸٫۹ \times ۱۰^۳ kg/m^۳$ می‌باشند.)

۴-۳۲ یك‌کرهٔ توپرمسی به‌شعاع ۰٫۰۵ m دریك محفظهٔ تخلیه شده از هوا که‌دیواره‌های آن در ۱۰۰°C قرار دارند جای داده شده است. درچه مدت زمانی دمای آن از ۱۰۳ به ۱۰۲°C می‌رسد؟ ($\rho = ۸٫۹۳ \times ۱۰^۳ kg/m^۳$؛ $c_P = ۳٫۸۱ kJ/kg.K$)

۵

گازهای کامل

۱۰۵ معادلهٔ حالت یك گاز

در فصل ۱ تأکیدکردیم که گاز خوش‌رفتارترین ماده برای دماسنجی است زیرا نسبت فشار Pی یك گازدرهردما به‌فشار P_{TP}ی همان گازدرنقطهٔ سه‌گانه، هنگامی‌که P و P_{TP} هردو به‌سمت صفر میل می‌کنند، به‌مقداری نزدیك می‌شودکه مستقل از ماهیت گاز است. مقدار حدی این نسبت ضربدر ۲۷۳٫۱۶K، به‌عنوان دمای گازکامل‌سیستم، θ، که درآن‌فشار گاز برابر P است، تعریف شد. دلیل این رفتار منظم را می‌توان با بررسی چگونگی‌وابستگی حاصلضرب PVی یك گاز به‌چگالی یا، اگر جرم ثابت باشد، به‌عکس حجم، پیدا کرد.

فرض کنیدکه فشار P و حجم Vی n مول گاز واقع در هردمای ثابت دلخواه، در گسترهٔ وسیعی از مقادیر فشار اندازه‌گیری شود و حاصلضرب Pv، که در آن $v=V/n$ است، به‌صورت تابعی از $1/v$ رسم شود. امروزه، این‌گونه اندازه‌گیریها در بسیاری از مؤسسات استاندارد ودانشگاهها انجام می‌گیرند. رابطهٔ بین Pv و $1/v$ رامی‌توان به‌کمك یك رشتهٔ توانی (یا بسط ویریال) به‌صورت

$$Pv=A\left(1+\frac{B}{v}+\frac{C}{v^2}+\frac{D}{v^3}+\cdots\right) \qquad (۱-۵)$$

بیان کردکه درآن A، B، C و غیره ضرایب ویریال خوانده می‌شوند (A اولین ضریب

است ، B دومین ضریب،... وغیره) و به‌دما و ماهیت گاز بستگی دارند. در گسترهٔ فشار از ۰ تا ۴۰ اتمسفر، رابطهٔ بین Pv و $1/v$ عملاً خطی است، به‌طوری که فقط دوجملهٔ اول بسط دارای اهمیت‌اند. عموماً هرچه گسترهٔ فشار وسیعتر باشد، تعداد جملات دربسط ویریال بیشترخواهد بود.

ضرایب ویریال نه‌تنها درترمودینامیك عملی بلکه درفیزیك نظری، که این ضرایب به‌ویژگیهای مولکولی مربوط می‌شوند، نیز نقش مهمی ایفا می‌کنند. جزدر دماهای خیلی پایین، ضرایب ویریال کاملاً کوچك‌اند، و این موضوع در جدول ۱.۵، که درآن ضرایب ویریال درگسترهٔ دمای ۸۰ تا ۲۷۳K وگسترهٔ فشار ۰ تا ۲۰۰ اتمسفر برای ازت درج شده‌اند، نشان داده شده است. این داده‌ها که توسط فریدمان[1]، وایت[2] و جانستون[3] در آزمایشگاه ایالتی دماهای پایین اوهایو[4] به‌دست آمده‌اند، در کتاب راهنمای استیتوفیزیك امریکا[5]

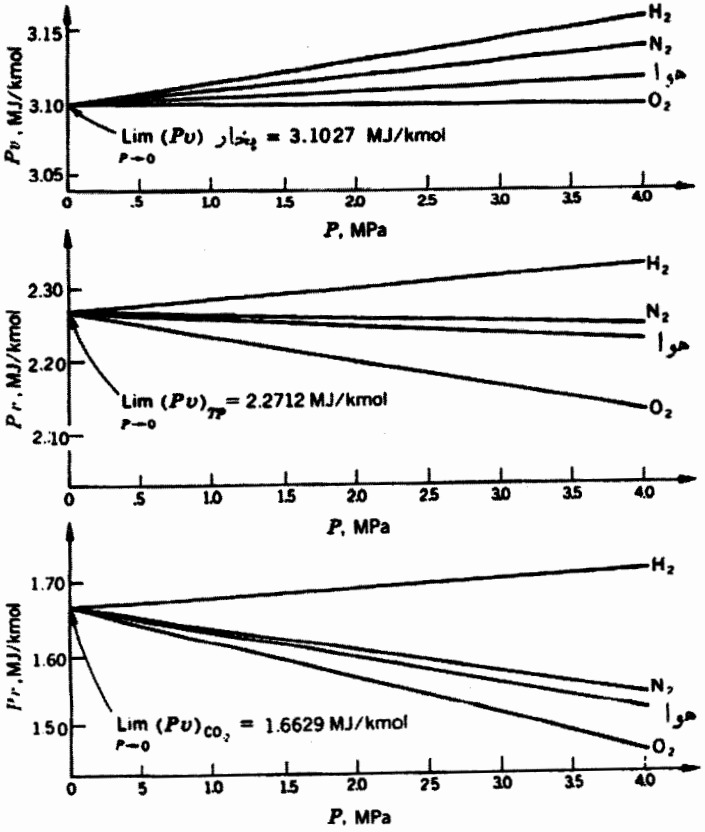
جدول ۱.۵ ضرایب ویریال برای ازت

T K	B $\frac{10^{-3}m^3}{kmol}$	C $\frac{10^{-4}m^6}{kmol^2}$	D $\frac{10^{-5}m^9}{kmol^3}$	E $\frac{10^{-6}m^{12}}{kmol^4}$	F $\frac{10^{-7}m^{15}}{kmol^5}$
۸۰	−۲۵۰٫۸۰	۲۱۰	−۲۰۰۰		
۹۰	−۲۰۰٫۵۰	۱۳۵	−۱۰۰۰		
۱۰۰	−۱۶۲٫۱۰	۸۵	−۶۰۰		
۱۱۰	−۱۳۱٫۸۰	۶۵	−۲۰۰		
۱۲۰	−۱۱۴٫۶۲	۴۸	−۲۷		
۱۵۰	−۷۱٫۱۶	۲۲	۱۳	−۱۲٫۳	۴٫۱
۲۰۰	−۳۴٫۳۳	۱۲	۱۴	−۱۱٫۸	۳٫۶
۲۷۳	−۹٫۵۰	۸٫۲	۱۶	−۷٫۵	−۱٫۶

1. Friedman 2. White 3. Johnston
4. Ohio State Cryogenic Laboratory
5. *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1972.

آورده شده‌اند. ما از این پس این کتاب را اختصاراً کتاب راهنمای *AIP* خواهیم نامید.

ویژگی برجستهٔ گازها که آنهارا تا این‌حد دردماسنجی ارزشمند می‌کند درشکل ۱.۵ نمایش داده شده است. دراین‌شکل حاصلضرب Pv برحسب P برای چهار گازمختلف رسم شده‌است؛ درنمودار فوقانی، همهٔ گازها در دمای جوش آب، درنمودار وسط همهٔ گازهادرنقطهٔ سه‌گانهٔ آب، ودرنمودارتحتانی همهٔ گازها دردمای CO_2ی جامد قرار دارند. درهرمورد، مشاهده می‌شود که با نزدیك شدن فشار بـه‌صفر، حاصلضرب Pv برای تمام‌گازهای واقع دردمای یکسان، به‌سوی یك مقدار مشترك میل می‌کند. وقتی‌کـه فشار جرم ثابتی از گاز بـه سوی صفر میل می‌کند، حجم آن بـه سمت بینهایت میل می‌کند، و طبق بسط ویریال معادلهٔ (۵-۱)، حاصلضرب Pv به‌سمت اولین ضریب ویریال A میل می‌کند. لذا



شکل ۱.۵ ویژگی اساسی گازها این است که $\lim_{P\to 0}(Pv)_\theta$ مستقل ازماهیت‌گاز است و فقط به θ بستگی دارد.

$$\lim_{P\to 0}(Pv)=A\left\{\begin{array}{l}\text{فقط تابع دما است و}\\ \text{مستقل از نوع گاز است}\end{array}\right\} \qquad (۵-۲)$$

دمای گاز کامل θ به‌طریق زیر تعریف می‌شود

$$\theta=۲۷۳٫۱۶\text{K}\ \lim\frac{P}{P_{TP}} \qquad (V \text{ و } n \text{ ثابت})$$

به‌طوری که

$$\theta=۲۷۳٫۱۶\text{K}\ \lim\frac{PV/n}{P_{TP}V/n}=۲۷۳٫۱۶\text{K}\frac{\lim(Pv)}{\lim(Pv)_{TP}}$$

و

$$\lim(Pv)=\left[\frac{\lim(Pv)_{TP}}{۲۷۳٫۱۶\text{K}}\right]\theta$$

جملهٔ داخل کروشه ثابت جهانی گاز خوانده می‌شود و آن را با R نشان می‌دهند. بنابراین

$$R=\frac{\lim(Pv)_{TP}}{۲۷۳٫۱۶\text{K}} \qquad (۵-۳)$$

باتوکاس[1] درسال ۱۹۷۲/۱۳د۱، مقدار $\lim(Pv)_{0^\circ\text{C}}$ را برابر

$$۲۲٫۴۱۳۲\text{liter}\cdot\text{atm/mol} \quad (\text{یا } ۲٫۲۷۱۰۲\text{kJ/mol})$$

تعیین کرد. بنابراین، ثابت گازها با روش چگالی حدی، عبارت است از $R=۸٫۳۱۴۴۱\text{J/mol}\cdot\text{K}$. یک روش مستقل دیگر برای تعیین ثابت گازها دربخش ۸.۵ توضیح داده خواهد شد.

بالاخره چنانچه به‌جای v مقدار آن V/n را قراردهیم، می‌توانیم معادلهٔ حالت یك گاز درحد فشارهای پایین را به‌صورت

$$\boxed{\lim(PV)=nR\theta} \qquad (۵-۴)$$

بنویسیم. ازآنجاکه $\lim(Pv)=A=R\theta$، بسط ویریال به‌صورت زیرنوشته می‌شود

$$\frac{Pv}{R\theta}=۱+\frac{B}{v}+\frac{C}{v^۲}+\cdots$$

---

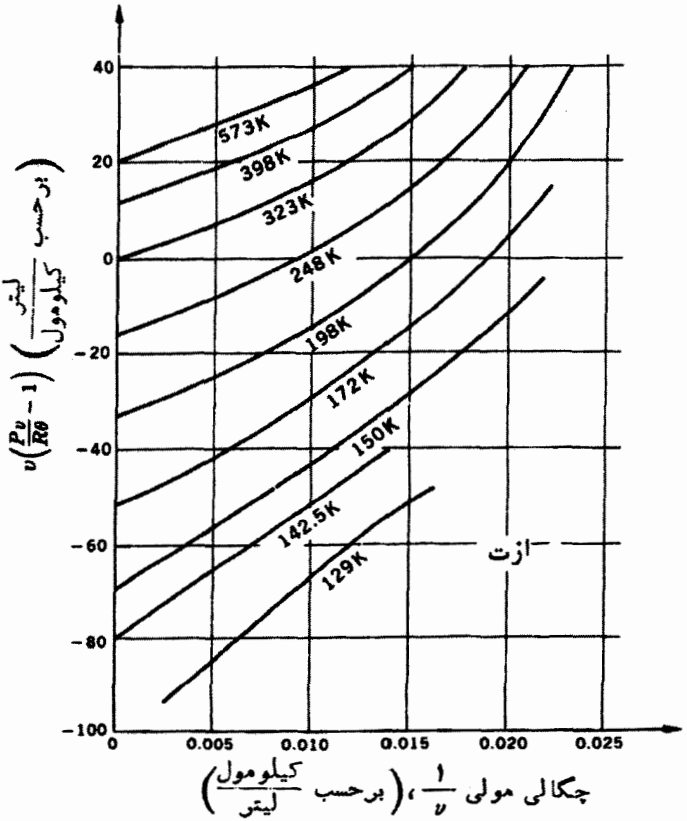
1. Batuecas

نسبت $Pv/R\theta$ را ضریب تراکم می‌خوانند و با Z نمایش می‌دهند. این نسبت، برای بسیاری ازمقادیر دما و فشار درچندگزارش و بخشنامهٔ منتشرشده ازسوی ادارهٔ ملی استانداردهای امریکا، به‌صورت جدول درآمده است. مجموعه‌ای فشرده از جدولهای مقادیر Z برای گازهای مهم درکتاب راهنمای AIP درج شده است.

رفتار کلی ضریب‌تراکم‌را می‌توان به‌طورنموداری با رسم $v(Pv/R\theta - ۱)$ برحسب $۱/v$ نمایش داد، زیرا

$$v\left(\frac{Pv}{R\theta} - ۱\right) = B + \frac{C}{v} + \cdots$$

درناحیهٔ مقادیر کوچك $۱/v$، عبارت‌سمت چپ‌باید نسبت به $۱/v$ خطی‌باشد، دراین‌صورت B مساوی باعرض نقطهٔ تقاطع با محور y، و C مساوی با شیب‌است. چند منحنی نمونه برای ازت درشکل ۲.۵ نشان داده شده‌اند؛ می‌بینیم که نمودارها در ناحیهٔ چگالیهای



شکل ۲.۵ نمایش نموداری معادلهٔ ویریال برای ازت

پایین خطی هستند و محور y را درنقاطی‌که با مقادیر B درجدول ۱.۵ توافق دارند، قطع می‌کنند.

۲.۵ انرژی داخلی یک‌گاز

ظرفی را که ازنظر حرارتی عایق است و دیواره‌های آن صلب هستند درنظر بگیرید. این ظرف توسط یك تیغه به‌دوبخش تقسیم‌شده است. فرض‌کنیدکه یك قسمت پرازگاز وقسمت دیگر خالی باشد. اگر تیغه برداشته شود، گاز دستخوش فرایندی موسوم بـه انبساط آزاد خواهد شد، که درحین آن، هیچ‌کاری انجام نمی‌گیرد و هیچ حرارتی منتقل نمی‌شود. چون Q و W هردوصفرند، از قانون اول نتیجه می‌شود کـه انرژی داخلی دطی یك انبساط آزاد بدون تغییر باقی می‌ماند. این سؤال‌که آیا دمای گاز درطی یـك انبساط آزاد تغییر می‌کند یا خیر، و اگرتغییرمی‌کند، مقدار این تغییرچقدراست، توجه فیزیکدانها را به‌مدت بیش ازصد سال به‌خود معطوف داشته است. کوششهای فراوانی، کـه شروع آنها تـوسط ژول درسال۱۸۴۳/۱۲۲۲ بوده است، به‌عمل‌آمده‌اند تا $(\partial\theta/\partial V)_U$ راکه می‌توان ضریب ژول خواند و یا کمیتهای وابسته به‌آن را اندازه‌گیری‌کنند، هرکدام ازاین‌کمیتها به‌نحوی ناشی از اثرانبساط آزاد یا، همان‌طورکه غالباً به‌این‌نام‌خوانده می‌شود، اثرژول می‌باشد.

عموماً، انرژی یك‌گاز تابعی است از دو تا ازمختصات P ، V و θ. با فرض اینکه U تابعی از θ و V باشد، داریم

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V d\theta+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV$$

اگرهیچ تغییردمایی ($d\theta=0$) دریك انبساط آزاد ($dU=0$) رخ ندهد، نتیجه می‌شودکه

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta=0$$

یا، به‌عبارت دیگر، U به V بستگی ندارد. با فرض‌اینکه U تابعی از θ و P باشد، داریم

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_P d\theta+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP$$

اگرهیچ تغییردمایی ($d\theta=0$) دریك انبساط آزاد ($dU=0$) رخ ندهد، نتیجه می‌شودکه

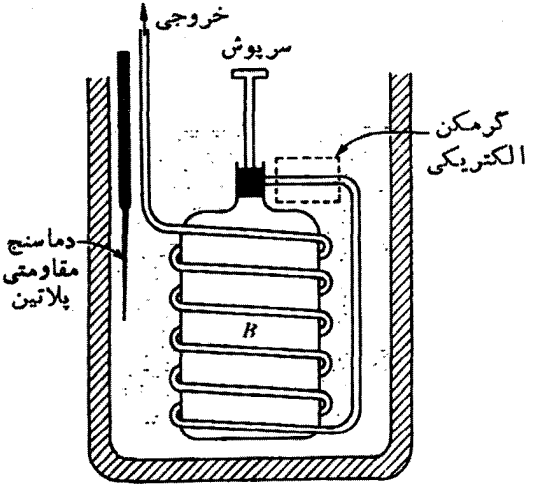
$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta=0$$

یا به‌عبارت دیگر، U به P بستگی ندارد. بنابراین، آشکار است‌که اگـر هیچ تغییر دمایی

دریك انبساط آزاد رخ ندهد، U مستقل از V و P است، ولذا U فقط تابعی از θ می‌باشد.

جهت مطالعهٔ انبساط آزاد یك گاز، ژول دو ظرف را توسط یك لولهٔ کوتاه و یك شیر به‌یکدیگرمتصل کرد ودرآب فروبرد. یکی‌ازظروف حاوی‌هوادرفشار زیاد بودودیگری ازهوا تخلیه شده بود. دمای‌آب قبل وبعداز انبساط اندازه‌گرفته شد، با این‌خیال که‌کاهش دمای‌گاز ازکاهش دمای آب معلوم شود. ازآنجا که ظرفیت‌گرمایی ظروف و آب تقریباً هزار برابر ظرفیت‌گرمایی هوا بود، ژول نتوانست هیچ تغییردمایی را درآب آشکار سازد، اگرچه، طبق معلومات‌کنونی‌ما، هوا باید دستخوش تغییردمایی‌حدود چندین درجه می‌شد.

اندازه‌گیری مستقیم تغییر دمای مربوط به یك انبساط آزاد آنقدر مشکل است که به‌نظرمی‌آید می‌بایست فکر اندازه‌گیری دقیق ضریب ژول را ازخود دورساخت. روشهای جدید برخورد به‌مسئلهٔ انرژی داخلی‌یك‌گاز، شامل اندازه‌گیری کمیت $(\partial u/\partial P)_\theta$ از راه واداشتن‌گاز به یك انبساط همدماست‌که درآن، گرما منتقل می‌شود وکارانجام می‌گیرد. جامع‌ترین مجموعهٔ اندازه‌گیریهای از این نوع، توسط روسینی[1] و فراندسن[2] درسال ۱۹۳۲/۱۳۱۱درمؤسسهٔ ملی‌استانداردهای امریکا انجام‌شد. دستگاه مربوطه درشکل ۳،۵



شکل ۳،۵ دستگاه روسینی و فراندسن برای اندازه‌گیری $(\partial u/\partial P)_\theta$ی یك‌گاز.

---

1. Rossini 2. Frandsen

نشان‌داده شده است. محفظهٔ توخالی B شامل n مول گاز درفشار P است وتوسط یك لولهٔ مارپیچ طویل که به‌آن پیچیده شده است، با محیط خارج درارتباط می‌باشد. تمام دستگاه داخل یك ظرف‌آب، که دمای‌آن را می‌توان دقیقاً در دمای هوای اطراف ثابت نگه‌داشت، فروبرده شده است.

آزمایش به‌طریق زیر انجام می‌گیرد: وقتی که شیر کمی باز می‌شود، گاز بآهستگی ازمیان لولهٔ مارپیچ طویل جریان می‌یابد و به‌هوای بیرون می‌رود. درهمین‌حال، دمای گاز، محفظه، لوله‌های مارپیچ، وآب توسط یك پیچك گرمکن‌الکتریکی که درآب فروبرده شده است ثابت نگه داشته می‌شود. بنابراین انرژی الکتریکی‌ای که به‌آب داده می‌شود برابراست باگرمای Q که‌گاز درحین انبساط جذب می‌کند. بدیهی است که کار انجام شده توسط‌گاز برابر است با

$$W = -P_0(nv_0 - V_B)$$

که درآن P_0 فشاراتمسفر، v_0 حجم مولی در دما وفشاراتمسفر، و V_B حجم محفظه است و nv_0 بزرگتر از V_B است.

اگر $u(P,\theta)$ انرژی مولی‌درفشارP و دمای θ باشد واگر $u(P_0,\theta)$ انرژی‌مولی درفشار اتمسفر و همان دما باشد، از قانون اول نتیجه می‌شود

$$u(P_0,\theta) - u(P,\theta) = \frac{Q+W}{n}$$

مشروط براینکه تصحیحات لازم برای‌احتساب تغییرات انرژی ناشی ازانقباض دیواره‌های محفظه‌به‌عمل‌آمده باشد. به این طریق، تغییر انرژی‌در ازای‌مقادیر مختلفی از فشار اولیه اندازه‌گیری شد و برحسب فشار، همان‌طورکه درشکل ۴.۵ نشان داده شده است، رسم گردید. ازآنجاکه $u(P_0,\theta)$ ثابت است،شیب خط راست حاصله به‌ازای‌هرمقدار P برابر با $(\partial u/\partial P)_\theta$ می‌باشد. درگسترهٔ فشار ۱ تا ۴۰ اتمسفر، مشاهده می‌شودکه $(\partial u/\partial P)_\theta$ مستقل از فشار است و فقط بستگی به‌دما دارد. بنابراین

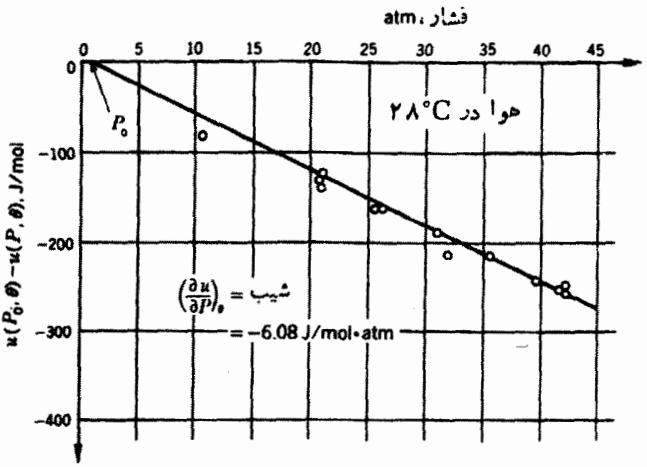
$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\theta = f(\theta)$$

و

$$u = f(\theta)P + F(\theta)$$

که درآن $F(\theta)$ تابع دیگری فقط از دما است.

آزمایشهای روسینی و فراندسن با هوا، اکسیژن، ومخلوطی ازاکسیژن و دی‌اکسید



شکل ۴.۵ بستگی انرژی داخلی یک گاز به‌فشار. یک اتمسفر مساوی ۱۰۱٫۳kPa است.

کربن به‌این نتیجه منتهی شد که انرژی داخلی یک گاز تابعی از دما و فشار است. آنها هیچ گستره‌ای ازفشار یا دما را پیدا نکردند که درآن کمیت $(\partial u/\partial P)_\theta$ مساوی صفر باشد.

آزمایشهای آنها تاحدودی‌دارای همان کاستیهای‌روش اولیهٔ ژول، که درآن ظرفیت گرمایی گاز خیلی کوچکتر ازظرفیت گرمایی دماسنج وظرف آب‌است، می‌باشد. برای اینکه درحدود قابل قبول، دمای گاز ثابت نگهداشته شود، باید دمای آب را با دقتی بیش از یکهزارم درجه ثابت نگهداریم. در اندازه‌گیریهای روسینی و فراندسن، دقت نهایی $2\frac{1}{2}$ درصد تخمین زده شد.

۴.۵ گاز کامل

دیدیم که، درمورد یک گاز حقیقی، تنها هنگامی که فشار به‌سمت صفر میل می‌کند، معادلهٔ حالت به‌صورت سادهٔ $PV = nR\theta$ درمی‌آید. علاوه براین، انرژی داخلی یک گاز حقیقی تابعی ازفشار و دماست. بهتر است دراین‌مرحله یک گاز کامل را تعریف کنیم که ویژگیهای آن، درعین حال که نظیر ویژگیهای هیچیک ازگازهای موجود نیست، تقریباً همان ویژگیهای یک گازحقیقی‌درفشارهای پایین‌است. طبق‌تعریف، درمورد یک گاز کامل معادلات زیرصادق‌اند

$$\boxed{\begin{aligned} PV &= nR\theta \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta &= 0 \end{aligned}} \qquad \text{(گاز کامل)} \qquad (۵-۵)$$

شرط $(\partial U/\partial P)_\theta = 0$ را می‌توان به‌راههای دیگری نیز نوشت. بنابراین

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta$$

وچون $(\partial P/\partial V)_\theta = -nR\theta/V^2 = -P/V$، ولذا صفر نیست، درحالی که $(\partial U/\partial P)_\theta$ صفراست، نتیجه می‌شود که برای یک گاز کامل

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0} \qquad \text{(گاز کامل)} \qquad (۶-۵)$$

بالاخره، چون $(\partial U/\partial P)_\theta$ و $(\partial U/\partial V)_\theta$ هردوصفر هستند، داریم

$$\boxed{U = f(\theta) \quad \text{فقط}} \qquad \text{(گاز کامل)} \qquad (۷-۵)$$

اینکه آیا می‌توان یک گاز حقیقی را مانند یک گاز کامل مورد بررسی قرارداد یا نه، بستگی به‌قابل‌قبول‌بودن خطای ناشی از این کار دریک محاسبهٔ معین دارد. یک گاز حقیقی درفشارهای کمتر از حدود۲ اتمسفر را می‌توان با خطایی کمتر از چنددرصد همچون یک گاز کامل تلقی کرد. حتی درمورد بخار اشباع شده‌ای که با مایع خود درحال تعادل است، اگر فشار بخار کم باشد می‌توان معادلهٔ حالت یک گاز کامل را با خطای اندکی به‌کاربرد.

برای یک فرایند بینهایت کوچک ایستاوار یک سیستم هیدروستاتیکی، قانون اول عبارت است از

$$đQ = dU + P\,dV$$

وظرفیت گرمایی درحجم ثابت را رابطهٔ

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v$$

تعیین می‌کند. درمورد خاص یک گاز کامل، U فقط تابعی از θ است؛ بنابراین، مشتق‌جزئی آن نسبت به θ، برابر با مشتق کلی است. درنتیجه

$$C_V = \frac{dU}{d\theta}$$

و

$$\boxed{đQ = C_V d\theta + P\,dV} \qquad (۵-۸)$$

اکنون، تمام حالتهای تعادل توسط معادلهٔ گاز کامل

$$PV = nR\theta$$

نشان داده می‌شوند، و برای یك فرایند بینهایت‌کوچك ایستاوار

$$P\,dV + V\,dP = nR\,d\theta$$

با جایگزین‌کردن معادلهٔ فوق درمعادلهٔ (۵-۸)، خواهیم داشت

$$đQ = (C_V + nR)d\theta - V\,dP$$

و با تقسیم‌کردن بر $d\theta$ داریم

$$\frac{đQ}{d\theta} = C_V + nR - V\frac{dP}{d\theta}$$

درفشارثابت، عبارت سمت چپ تبدیل به C_P می‌شود؛ لذا

$$\boxed{C_P = C_V + nR} \quad (\text{گاز کامل}) \qquad (۵-۹)$$

بنابراین نتیجه می‌گیریم که، ظرفیت گرمایی درفشار ثابت یـك گاز کامل همیشه بزرگتر از ظرفیت گرمایی درحجم ثابت است، تفاضل آنها ثابت و برابر با nR است.

چون U فقط تابعی از θ است، نتیجه می‌شود که

$$C_V = \frac{dU}{d\theta} \qquad \text{فقط تابعی از } \theta$$

و

$$C_P = C_V + nR \qquad \text{فقط تابعی از } \theta$$

یك معادلهٔ مفید دیگر می‌توان به‌دست‌آورد: چون

$$đQ = (C_V + nR)d\theta - V\,dP$$

داریم

$$\boxed{đQ = C_p d\theta - V dP} \qquad (۱۰-۵)$$

۴۰۵ تعیین تجربی ظرفیتهای گرمایی

ظرفیتهای گرمایی گازها با روش الکتریکی اندازه‌گیری می‌شوند. برای اندازه‌گیری $C_{v'}$، گاز درداخل یك فلاسك با دیواره‌های نازك فولادی که دورآن یك سیم گرمکن پیچیده شده است، قرار می‌گیرد. با برقرار کردن یك جریان الکتریکی درسیم، مقداری گرما به گازداده می‌شود و گرمای ویژه درحجم ثابت با اندازه‌گیری افزایش‌دمای گاز به‌دست می‌آید. روش مشابهی برای اندازه‌گیری C_p به‌کارمی‌رود با این‌تفاوت‌که به‌جای محدودکردن گازدریك حجم ثابت، به‌گاز اجازه داده می‌شودکه درفشار ثابت از میان یك گرماسنج، کـه درآنجا گاز به‌طریق الکتریکی مقدار معلومی گرما در واحد زمان دریافت می‌دارد، جریـان یابد. بـا استفاده از دماهای اولیه (ورودی) و نهایی (خروجی)، سرعت تولیدگرمـا و سرعت جریان گاز،مقدار C_p محاسبه می‌شود. نتایج ایـن‌گونه اندازه‌گیریها بـرروی گازهـا در فشارهای پایین (گازهای تقریباً کامل) را می‌توان به‌صورت ساده‌ای بـرحسب ظرفیتهای گرمایی مولی بیان کرد.

۱. تمام گازها:

(الف) $c_{v'}$ تابعی فقط از θ است.

(ب) c_p تابعی فقط از θ است و بزرگتر از $c_{v'}$ است.

(ج) $c_p - c_{v'} = \text{const.} = R$.

(د) $\gamma = c_p/c_{v'} = (\text{تابعی فقط از } \theta) > ۱$.

۲. گازهای تك‌اتمی، مانند He ، Ne ، و A ، وبیشتربخارهای‌فلزات، مانند بخارهای Na ، Cd ، و Hg:

(الف) $c_{v'}$ درگسترهٔ وسیعی از دما ثابت، و تقریباً مساوی با $۳/۲\ R$ است.

(ب) c_p درگسترهٔ وسیعی از دما ثابت، و تقریباً مساوی با $۵/۲\ R$ است.

(ج) γ درگسترهٔ وسیعی از دما ثابت، و تقریباً مساوی با $۵/۳$ است.

۳. گازهای به‌اصطلاح دواتمی دائمی، مانند $H_۲$ ، $D_۲$ ، $O_۲$ ، $N_۲$ ، NO ، و CO:

(الف) $c_{v'}$ در دماهـای معمولی ثابت و تقریباً برابر $۵/۲\ R$ است و با ازدیاد دمـا افزایش می‌یابد.

(ب) c_p در دماهای معمولی ثابت و تقریباً برابر $\frac{7}{2}R$ است، و با ازدیاد دما افزایش می‌یابد.

(ج) γ در دماهای معمولی ثابت، و تقریباً مساوی ۷/۵ است، و با ازدیاد دما کاهش می‌یابد.

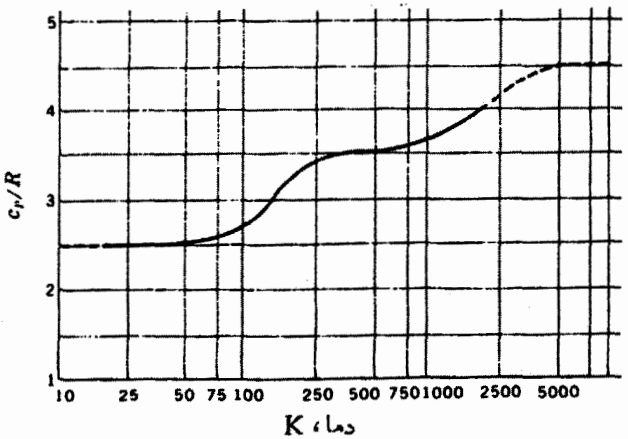
۴. گازهای چند اتمی و گازهایی که از نظر شیمیایی فعال هستند، مانند NH_3 ، CO_2 ، CH_4 ، Cl_2 ، و Br_2:

c_p ، c_v ، و c_p/c_v با دما تغییرمی‌کنند، این تغییر برای هر گاز متفاوت است.

نتایج تجربی فوق دلالت براین دارند که ثابت جهانی گاز R (۸٫۳۱kJ/kmol · K) یك یکای طبیعی برای بیان ظرفیت گرمایی مولی گاز است. یك نتیجهٔ خیلی جالب توجه این نظریه این است که ثابت جهانی گاز، برای جامدات نیز یك یکای طبیعی است. در قسمتهای باقیماندهٔ این کتاب، ظرفیتهای گرمایی ویژه را بیان نمی‌کنیم بلکه نسبتهای c_v/R و c_p/R را مشخص می‌سازیم.

رفتار هیدروژن، همان‌طور که درشکل ۵.۵ دیده می‌شود، کاملاً استثنائی است. در دماهای خیلی پایین، c_p/R کاهش می‌یابد و به‌مقدار ۵/۲، که مختص یك گاز تك اتمی است، می‌رسد. برای تمام گازهای دواتمی دیگر، c_p/R را می‌توان همواره به‌صورت زیر نوشت

$$\frac{c_p}{R}=\frac{7}{2}+f(\theta)$$



شکل ۵.۵ مقادیر تجربی c_p R برای هیدروژن به‌صورت تابعی از دما، که درمقیاس لگاریتمی رسم شده است.

که درآن $f(\theta)$ غالباً یك یا چند تابع ازنوع زیراست

$$\left(\frac{b}{\theta}\right)^{۲}\frac{e^{b/\theta}}{(e^{b/\theta}-۱)^{۲}}$$

کارکردن با معادلات دقیق از نـوع بالا مشکل است و آنها بـرای محاسبات عملی آزمایشگرها مناسب‌نیستند؛ درنتیجه، معادلات تجربی‌تقریبی به‌کاربرده می‌شوند. معادلات تجربی برای c_P/R بعضی از مهمترین گازها، کـه توسط اسپنسر[1] گردآوری شده‌اند، در جدول ۲.۵، درگسترهٔ دمایی ۳۰۰ تا ۱۵۰۰K، درج شده‌اند.

جدول ۲.۵ c_P/R مربوط به‌گازهای مهم

$c_P/R=a+b\theta+c\theta^{۲}$ (از ۳۰۰ تا ۱۵۰۰K)

گاز	a	b, $(\text{kK})^{-۱}$	c, $(\text{kK})^{-۲}$
$H_۲$	۳٫۴۹۵	−۰٫۱۰۱	۰٫۲۴۳
$O_۲$	۳٫۰۶۸	۱٫۶۳۸	−۰٫۵۱۲
$Cl_۲$	۳٫۸۱۳	۱٫۲۲۰	−۰٫۴۸۶
$Br_۲$	۴٫۲۴۰	۰٫۴۹۰	−۰٫۱۷۹
$N_۲$	۳٫۲۴۷	۰٫۷۱۲	−۰٫۰۴۱
CO	۳٫۱۹۲	۰٫۹۲۴	−۰٫۱۴۱
HCl	۳٫۳۸۹	۰٫۲۱۸	۰٫۱۸۶
HBr	۳٫۳۱۱	۰٫۴۸۱	۰٫۰۷۹
$CO_۲$	۳٫۲۰۶	۵٫۰۸۲	−۱٫۷۱۴
$H_۲O$	۳٫۶۳۴	۱٫۱۹۵	۰٫۱۳۵
$NH_۳$	۳٫۱۱۶	۳٫۹۷۰	−۰٫۳۶۶
$H_۲S$	۳٫۲۱۴	۲٫۸۷۱	−۰٫۶۰۸
$CH_۴$	۱٫۷۰۲	۹٫۰۸۳	−۲٫۱۶۴

1. H. M. Spencer

۵.۵ فرایند ایستاوار بی‌دررو

وقتی یک گاز کامل دستخوش یک فرایند ایستاوار بی‌دررو می‌شود، فشار، حجم، و دما به‌گونه‌ای که توسط روابط بین P و V ، θ و V ، یا P و θ توصیف می‌شود تغییرمی‌کنند. برای به‌دست‌آوردن رابطهٔ بین P و V ، ازمعادلات (۵-۸) و (۵-۱۰) بخش ۴.۵ شروع می‌کنیم. بدین‌ترتیب

$$đQ = C_V\, d\theta + P\, dV$$

و

$$đQ = C_P\, d\theta - V\, dP$$

چون دریک فرایند بی‌دررو، $đQ = 0$ ،

$$V\, dP = C_P\, d\theta$$

و

$$P\, dV = -C_V\, d\theta$$

از تقسیم رابطهٔ اول برابطهٔ دوم داریم

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V}\frac{dV}{V}$$

و با نشان دادن نسبت ظرفیتهای گرمایی با γ داریم

$$\frac{dP}{P} = -\gamma\frac{dV}{V}$$

ازاین‌معادله تا وقتی‌که اطلاعی ازرفتار γ نداشته باشیم‌نمی‌توانیم انتگرال‌بگیریم. دیدیم‌که γ برای‌گازهای تک‌اتمی ثابت است، درصورتی‌که برای گازهای دواتمی و چنداتمی ممکن است با دما تغییر کند. لیکن، تغییر دمای بزرگی لازم است تا تغییرقابل ملاحظه‌ای در γ ایجاد شود. مثلاً درمورد مونواکسیدکربن، افزایش دمای از ۰ تا ۲۰۰۰°C ، باعث‌کاهش γ از ۱٫۴ به ۱٫۳ می‌شود. بیشتر فرایندهای بی‌دررو که ما با آنها سروکار داریم، شامل چنین تغییرات بزرگی در دما نیستند. بنابراین دریک فرایند بی‌دررو که با تغییردمای متوسطی همراه است، می‌توانیم از تغییرات کوچک حاصله در γ چشم‌پوشی کنیم. درنتیجه، با ثابت فرض‌کردن γ و گرفتن انتگرال، داریم

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{const.}$$

یا

$$PV^{\gamma} = \text{const.} \qquad (۱۱-۵)$$

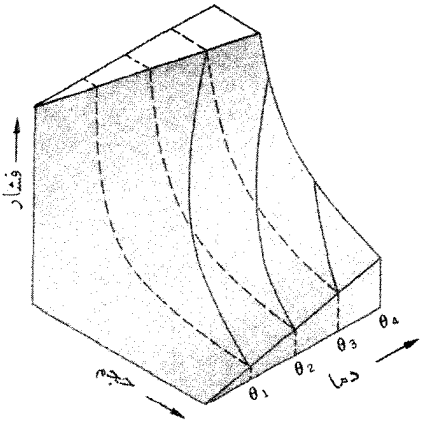
این معادله درتمام حالتهای تعادلی که یک گاز کامل طی یک فرایند ایستاواربی‌دررو ازآنها عبور می‌کند، معتبر است. باید پی‌بردکه انبساط آزاد، یک فرایند بی‌دررو است ولی ایستاوار نیست. بنابراین کاملاً اشتباه است که کوشش کنیم معادلهٔ (۱۱-۵) را درمورد حالتهایی که یک گاز کامل درطی یک انبساط آزاد ازآنها عبور می‌کند به‌کاربریم.

یک دسته منحنی را که معرف فرایندهای ایستاواربی‌درروا‌ند می‌توان با نسبت‌دادن مقادیرمختلف به‌ثابت معادلهٔ (۱۱-۵)، برروی یک نمودار PV رسم کرد. شیب هرمنحنی بی‌دررو عبارت است از

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s = -\gamma \,\text{const.}\, V^{-\gamma-1}$$

$$= -\gamma \frac{P}{V}$$

که درآن شاخص پایینی S برای نشان دادن یک فرایند بی‌دررو به‌کار رفته است.



شکل ۶.۵ سطح مربوط به گاز کامل. (منحنیهای همدما به‌صورت خط چین، و منحنیهای بی‌دررو باخطوط پیوسته‌نشان داده شده‌اند.)

فرایندهای ایستاوار همدما، توسط یک دسته هذلولیهای متساوی‌الساقین که با نسبت‌دادن مقادیر مختلف به θ در معادلهٔ $PV=nR\theta$ به دست می‌آیند نشان داده می‌شوند. چون

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta = -\frac{P}{V}$$

پس شیب منفی منحنی بی‌دررو در یک نقطه تندتر از شیب یک منحنی همدما درهمان نقطه است.

منحنیهای بی‌دررو و منحنیهای همدمای یک گاز کامل را می‌توان به‌طریق روشنی برروی یک‌سطح $PV\theta$ نشان داد. اگر P ، V ، و θ درامتداد محورهای متعامد رسم‌شوند، سطحی حاصل می‌شود که درشکل ۶.۵ نشان‌داده شده است. می‌بینیم که منحنیهای بی‌دررو، منحنیهای همدما را قطع می‌کنند.

۶.۵ روش روخ هارت[1] برای اندازه‌گیری γ

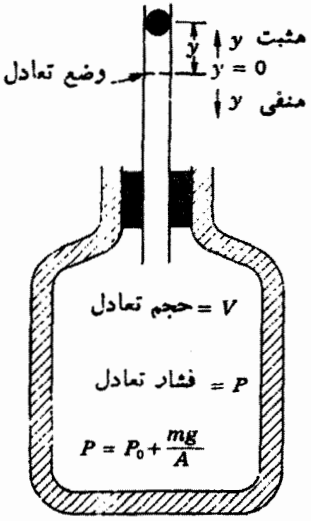
دریک روش بسیار هوشمندانهٔ اندازه‌گیری γ که توسط روخ‌هارت در سال ۱۹۲۹/۱۳۰۸ ارائه شد، از مکانیک مقدماتی استفاده می‌شود. گاز در یک بطری بزرگ به‌حجم V قرار دارد. برروی دهانهٔ ظرف (شکل ۷.۵) یک لولهٔ شیشه‌ای که سطح مقطع‌آن دقیقاً A است تعبیه شده و درداخل این لوله یک‌گلولهٔ فلزی به جرم m ، و درست به‌اندازهٔ قطر داخلی لوله، بدون نشت شبیه به یک پیستون، قرارگرفته است. چون گلولهٔ فولادی، گاز را به‌هنگام تعادل اندکی متراکم می‌کند، فشار آن، P ، قدری بزرگتر از فشاراتمسفر، P_0 ، است. بنابراین با چشم‌پوشی از اصطکاک داریم

$$P=P_0+\frac{mg}{A}$$

اگر به‌گلوله یک تغییرمکان جزئی به سمت پایین داده شود و سپس رها گردد، با دورهٔ τ شروع به‌نوسان می‌کند. سرانجام، اصطکاک باعث می‌شود که توپ به‌حالت سکون درآید. فرض می‌کنیم که جابجایی توپ نسبت به وضع تعادلش در هرلحظه با y نشان داده شود. وقتی‌که توپ بالاتر از وضع تعادل است y مثبت و زمانی که پایینتر از وضع تعادل است y منفی است. یک جابجایی کوچک مثبت باعث افزایشی درحجم می‌شود که درمقایسه با

---

1. Rüchhardt



شکل ۷.۵ دستگاه روخارت برای اندازه‌گیری γ.

حجم تعادل V کوچك است و لذا می‌توان آن را با dV نشان داد، که

$$dV = yA$$

همچنین، یك تغییر مکان کوچك مثبت باعث کاهشی درفشار می‌شود که درمقایسه با فشار تعادل P خیلی کوچك است و لذا می‌توان آن را با dP که یك کمیت منفی است نشان داد. اگر از اصطکاك صرفنظر کنیم، نیروی برایند $\mathcal{F}$ که به گلوله وارد می‌شود برابر با $A\,dP$ است، یا

$$dP = \frac{\mathcal{F}}{A}$$

توجه کنید که وقتی y مثبت است، dP منفی است، و بنابراین $\mathcal{F}$ منفی خواهد بود. یعنی $\mathcal{F}$، یك نیروی بازگرداننده است.

وقتی که گلوله نسبتاً سریع نوسان می‌کند، تغییرات P و V به‌صورت بی‌دررو است. چون این تغییرات نیز خیلی کوچك‌اند، حالتهایی را که گاز ازآنها عبور می‌کند تقریباً می‌توان حالتهای تعادل به‌حساب آورد. بنابراین می‌توانیم فرض کنیم که تغییرات P و V یك فرایند ایستاوار بی‌دررو تقریبی را نشان می‌دهند، ومی‌توانیم بنویسیم

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

و

$$P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dP = 0$$

با جایگزین کردن مقادیر dV و dP، خواهیم داشت

$$\mathcal{F} = -\frac{\gamma PA^{\gamma}}{V}y$$

این معادله بیان‌کنندهٔ این واقعیت است که نیروی بازگرداننده مستقیماً متناسب با تغییر مکان و درجهت مخالف آن می‌باشد، که این همان قانون هوك است. این‌دقیقاً شرط حرکت هماهنگ ساده است که زمان تناوب آن τ عبارت است از

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{-\mathcal{F}/y}}$$

درنتیجه

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma PA^{\gamma}}}$$

و

$$\gamma = \frac{4\pi^{\gamma}mV}{A^{\gamma}P\tau^{\gamma}}$$

جرم گلوله، حجم، مساحت سطح مقطع لوله، و فشار همه ازقبل معلوم‌اند، و فقط زمان تناوب باید اندازه‌گرفته شود تا γ به دست آید. مقادیر به‌دست آمده توسط روخ هارت برای هوا و CO_2، باآنچه که از اندازه‌گیریهای با روش گرماسنجی به‌دست‌آمده‌اند توافق خوبی دارند.

روش روخ هارت شامل خطاهایی است که ناشی از سه فرض ساده‌کنندهٔ زیر است: ۱) اینکه گاز کامل است، ۲) اینکه هیچ گونه اصطکاکی وجود ندارد، و ۳) اینکه‌تغییرات حجم‌مطلقاً بی‌دررو است. شاید فرض دوم عامل بزرگترین‌خطاکه‌حدود ۳ درصداست، باشد.

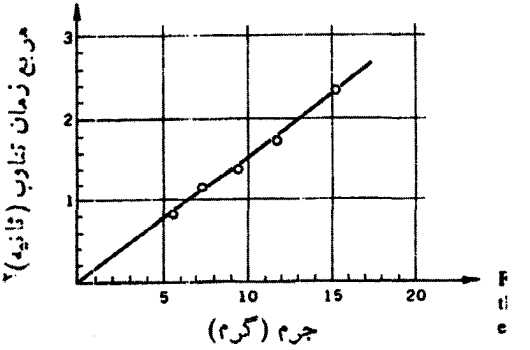
می‌توان با به‌کاربردن یك لولهٔ شیشه‌ای باریك شونده، که قطر قسمت بالایی آن فقط‌کمی بیشتر ازقطر پایین آن است، از میرایی اصطکاکی زیاد[1] موجود در روش معمولی روخ هارت جلوگیری کرد. یك‌جریان تدریجی گاز باعث نوسان دائم گلوله در اطراف وضع

---

1. Large frictional damping

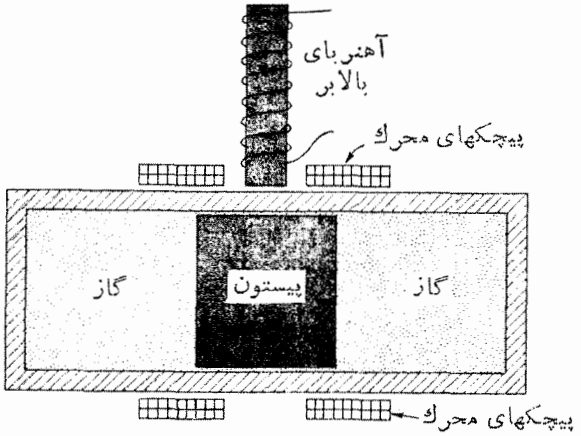
تعادلش می‌شود. جریان توسط یك شیر فشارشکن که بین دستگاه آزمایش و یك مخزن گاز با فشار زیاد قرار دارد، کنترل می‌شود. فلامرز فلد[1]، با ایـن روش ۷ی آرگون، هوا، و دی‌اکسیدکربن را اندازه‌گرفت و آنها را بترتیب ۱٫۶۵۹ ، ۱٫۴۰۴ ، و ۱٫۳۰۰ به‌دست آورد. اگـر یك میلهٔ کوچك به زیرگلولهٔ نوسانگر وصل شود، می‌تـوان جرم کل سیستم نوسانگر را با متصل‌کردن واشرهای فلزی به‌میله تغییرداد و به‌این‌طریق تغییردورهٔ تناوب دراثرتغییرجرم را اندازه‌گرفت. نتایج جنسن[2] درشکل ۸.۵ نشان‌داده شده‌اند. می‌بینیم‌که دراین شکل خط تقریباً از مبدأ عبور می‌کند و این نشان می‌هد کـه دراینجا چیزی معادل یك فنر تقریباً بدون جرم داریم.

درسال ۱۳۱۹/۱۹۴۰ کلارك[3] وکتز[4] اصلاحاتی درروش روخ هارت انجام دادند و معادلـهٔ حقیقی حالت‌گاز، حضور اصطکاك، و انحراف از شرایط اکید بی‌درررویی را دقیقاً به‌حساب آوردند. اسمیت[5] این روش را در سال ۱۳۵۸/۱۹۷۹ به‌صورتی مناسب بـرای آموزش در آزمایشگاههای دانشجویـان دورهٔ لیسانس درآورد. یـك پیستون فولادی در مرکز یك لولهٔ استوانـه‌ای، گاز را مطابق شکل ۹.۵ به‌دوبخش مساوی تقسیم می‌کند. پیستون را می‌توان توسط پیچکهای خارجی‌کـه درآنها یك جریان متغیر با بسامد مناسب برقرار است، با هربسامد دلخواهی به‌ارتعاش درآورد. استوانه بـه حالت افقی نگهداشته می‌شود، و اصطکاك بین پیستون و استوانه با خنثی‌کردن وزن پیستون توسط جاذبهٔ یـك آهنربای الکتریکی کاهش می‌یابد.



شکل ۸.۵ مربع زمان تناوب برحسب جرم برای گلولهٔ نوسانگر آزمایش روخ هارت.

1. Flammersfeld 2. H. C. Jensen 3. Clark
4. Katz 5. D. G. Smith



شکل ۹.۵ دستگاه کلارك و کنز برای اندازه‌گیری γ ی یك گاز حقیقی به‌صورت تابعی از فشار.

دامنهٔ ارتعاش پیستون توسط میکروسکوپی که مجهز به‌یك چشمی ریزسنج است، به‌ازای تعدادی از مقادیر بسامد جریان متغیر اعمال شده اندازه‌گیری می‌شود و منحنی تشدید رسم می‌شود. γ با استفاده از بسامد تشدید و محاسبات مفصلی که شامل فرضهای روخ هارت نیستند، محاسبه می‌شود. ازآنجا که اصطکاك تا حد زیادی توسط آهنربای بالابر کاهش می‌یافت، تصحیحات ناشی از احتساب آن فقط حدود یك درصد می‌شدند. نویسندگان این کتاب، γ را درفشارهای مختلفی از ۱ تا ۲۵ اتمسفراندازه گرفته‌اند ونتایج را به‌شکل معادلات تجربی درجدول ۳.۵ بیان کرده‌اند.

جدول ۳.۵ تغییرات γ $(\gamma = a + bP + cP^2)$ با فشار

گاز	دما، K	a	b، $(\text{GPa})^{-1}$	c، $(\text{MPa})^{-2}$	γ (برون‌یابی شده تا $P=0$)(گاز کامل)
He	۲۹۶٫۲۵	۱٫۶۶۶۹	−۱٫۹۷	۰	۱٫۶۶۷
Ar	۲۹۷٫۳۵	۱٫۶۶۶۷	۳۴٫۸	۰	۱٫۶۶۷
H_2	۲۹۶٫۵۵	۱٫۴۰۴۵	۲٫۴۷	۰	۱٫۴۰۵
N_2	۲۹۶٫۱۵	۱٫۴۰۰۶	۲۱٫۸	۰	۱٫۴۰۱
CO_2	۳۰۳٫۰۵	۱٫۲۸۵۷	۶۲٫۱	۰	۱٫۲۸۶
N_2O	۲۹۸٫۴۵	۱٫۲۷۴۴	۲۲٫۲	۰٫۰۹۴۸	۱٫۲۷۴
CH_4	۲۹۸٫۲۵	۱٫۳۰۲۹	−۱۰٫۴	۰٫۰۴۷۲	۱٫۳۰۳

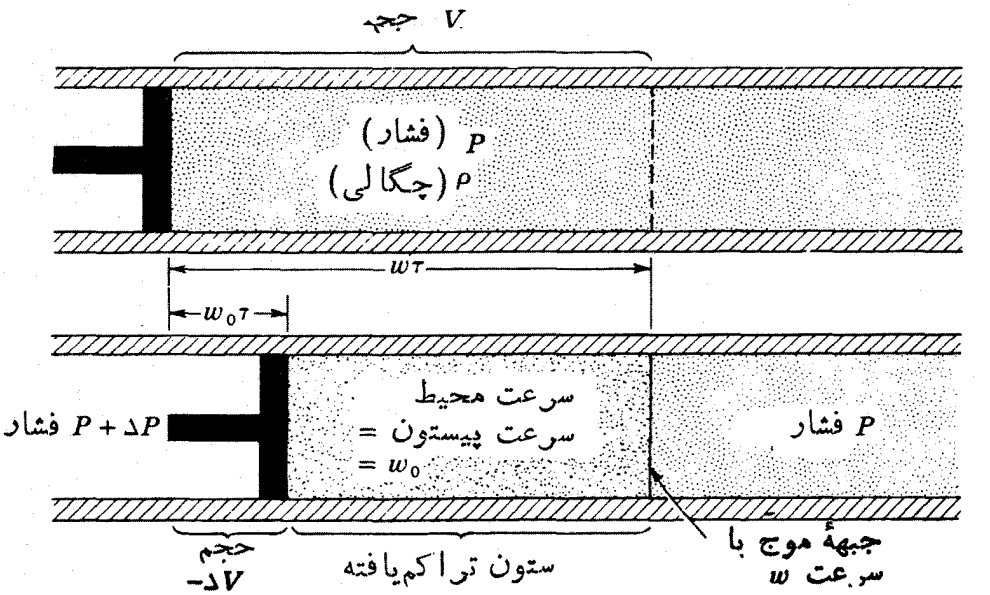
۷.۵ سرعت موج طولی

اگر دربخشی ازیك ماده، تراکمی به‌وجودآوریم، این‌تراکم با سرعت ثابت w، که‌بستگی به‌خواص معینی از ماده دارد، بـه‌حرکت درخـواهدآمد. ما اکنون بـه‌تعیین این خواص خواهیم پرداخت. با معطوف داشتن توجهمان به‌ستونی از ماده به‌سطح مقطع A، پیستونی درنظر می‌گیریم (طرف چپ شکل ۱۰.۵) که توسط عاملی که نیروی $A(P+\Delta P)$ را به آن واردمی‌کند، با سرعت ثابت w_0 به‌سمت راست به‌حرکت درآید. این عمل سبب ایجاد تراکمی می‌شودکـه با سرعت ثابت w حرکت می‌کند، بـه‌طوری‌کـه در مدت زمان τ که پیستون مسافت $w_0\tau$ را طی می‌کند، این تراکم، مسافت $w\tau$ را پیموده است.

یك ستون متراکم را کـه در حالت تراکم نیافته، طول‌آن مساوی $w\tau$، و حجم‌آن $V = Aw\tau$ است، به‌عنوان یك «جسم آزاد» درنظر بگیرید. اگر ρ چگالی جسم درحالت معمولی یا تراکم‌نیافته باشد، جرم جسم‌آزاد مساوی $\rho Aw\tau$ است. در زمان τ داریم

$$\left.\begin{matrix}\text{آهنگ افزایش جرم}\\ \text{ستون تراکم‌یافته}\end{matrix}\right\} = \frac{\rho Aw\tau}{\tau} = \rho Aw$$

کل ستون تراکم‌یافته، دارای سرعت w_0 مساوی با سرعت پیستون است. بنابراین



شکل ۱۰.۵ انتشار تراکم با سرعت ثابت w توسط حرکت یـك پیستون با سرعت ثابت w_0. نمودار بالایی شروع تراکم ونمودار پایینی پیستون را پس‌از گذشت زمان τ نشان می‌دهد.

$$\left.\begin{matrix}\text{آهنگ افزایش اندازه حرکت}\\ \text{ستون تراکم‌یافته}\end{matrix}\right\} = \rho A w w_0$$

جسم‌آزاد تحت اثر نیروی $A(P+\Delta P)$ از طرف راست و نیروی AP از طرف‌چپ است. بنابراین

$$\left.\begin{matrix}\text{نیروی خنثی نشده بر}\\ \text{ستون تراکم‌یافته}\end{matrix}\right\} = A\,\Delta P$$

چون طبق قانون دوم نیوتون، نیروی‌خنثی نشده برابربا آهنگ تغییراندازه حرکت است، داریم

$$A\,\Delta P = \rho A w w_0$$

یا

$$\Delta P = \rho w^2 \frac{w_0}{w}$$

«جسم‌آزاد تراکم‌نیافته» به‌حجم $V = Aw\tau$ دستخوش تراکم $(-\Delta V) = Aw_0\tau$ شده است. یعنی

$$\frac{-\Delta V}{V} = \frac{Aw_0\tau}{Aw\tau} = \frac{w_0}{w}$$

بنابراین

$$\Delta P = \rho w^2 \left(\frac{-\Delta V}{V}\right)$$

که می‌توان‌آن را به‌صورت زیر نوشت

$$w = \sqrt{\frac{-1}{\rho\,\Delta V/V\,\Delta P}}$$

این‌فرمول‌ابتدا توسط نیوتون، که کمیت $\Delta V/V\,\Delta P$ رابه‌عنوان ضریب‌تراکم همدما درنظرگرفت، به‌دست آمد. بعداً لاپلاس نشان داد که این عبارت در واقع ضریب تراکم بی‌دررو است. برای پی بردن به‌علت این امر، ستونی از ماده را به‌سطح مقطع A درنظر می‌گیریم که بین دوصفحه واقع شده است، که یکی در مرکز یك تراکم و دیگری درمرکز یك رقت، وبه‌فاصلهٔ $\lambda/2$ از یکدیگر قرار دارند، λ طول موج است. فرض‌می‌کنیم که‌دمای مرکز تراکم ازدمای مرکز رقت به‌اندازهٔ $\Delta\theta$ بیشتر باشد. در این صورت گرمای هدایت‌

شده دریك مسافت $\lambda/2$ درمدت زمان $\lambda/2w$ (زمان لازم برای اینکه موج مسافت $\lambda/2$ را طی کند) عبارت است از

$$\left.\begin{matrix}\text{گرمای هدایت شده در زمانی که}\\ \text{موج مسافت } \lambda/2 \text{ را طی می‌کند}\end{matrix}\right\} = KA\frac{\Delta\theta}{(\lambda/2)}\frac{\lambda}{2w} = KA\frac{\Delta\theta}{w}$$

که درآن K ضریب رسانایی گرمایی محیط می‌باشد. جرم ماده بین تراکم و رقت برابر با $\rho A\lambda/2$ است، وگرمای لازم برای افزایش دمای این جرم به‌مقدار $\Delta\theta$ عبارت است از

$$\left.\begin{matrix}\text{گرمای لازم برای بالا بردن دمای}\\ \text{جرم } \rho A\lambda/2 \text{ به‌اندازهٔ } \Delta\theta\end{matrix}\right\} = \rho A\frac{\lambda}{2}c_v\,\Delta\theta$$

که درآن c_v گرمای ویژه در حجم ثابت است.

اگر گرمای هدایت شده خیلی کمتر از گرمای لازم برای بالا بردن دمای جرم $\rho A\lambda/2$ به‌اندازهٔ $\Delta\theta$ باشد، انتشار موج بی‌دررو خواهد بود، یعنی

$$\frac{KA\,\Delta\theta}{w} \ll \rho A\frac{\lambda}{2}c_v\Delta\theta \quad \text{(شرط بی‌دررو بودن)}$$

این شرط را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$\frac{2K}{w\rho c_v} \ll \lambda \quad \text{(شرط بی‌دررو بودن)}$$

گسترهٔ معمولی طول موجهای امواج تراکمی از چند سانتیمتر تا چندصد سانتیمتر است. این مقادیر را با $2K/w\rho\,c_v$ مقایسه می‌کنیم. هوای $0^\circ C$ را به عنوان نمونه درنظر می‌گیریم، به‌طور تقریبی داریم

$$K = 0{,}0237\ \mathrm{W/m\cdot K}$$
$$w = 331\ \mathrm{m/s}$$
$$\rho = 1{,}293\ \mathrm{kg/m^3}$$
$$c_v = 0{,}716\ \mathrm{kJ/kg\cdot K}$$

و

$$\frac{2K}{w\rho c_v} = \frac{2\times 0{,}0237\ \mathrm{W/m\cdot K}}{(331\ \mathrm{m/s})(1{,}293\ \mathrm{kg/m^3})(0{,}176\ \mathrm{kJ/kg\cdot K})}$$
$$= 155\ \mathrm{nm}$$

درمورد یك فلز، K خیلی بزرگتر است ولی این امر را مقادیر خیلی بیشتر w و ρ جبران می‌کنند، وکمیت $2K/w\rho c_v$ همچنان کوچکتر از ۱۵۵ nm خواهد بود. لذا دیده می‌شود که این کمیت.خیلی کوچکتر است از مقدار معمولی طول موج یك‌موج‌تراکمی (۱۵۵ nm طول‌موج نور فرابنفش‌است)، که درآن شرط بی‌دررو بودن به‌خوبی برقرار است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که نظر به‌ویژگیهای مادهٔ معمولی، تغییر حجمی‌که در اثر یك موج طولی در بسامدهای معمولی صورت می‌گیرد بی‌دررو است، نه همدما.

اکنون به‌عبارت مربوط به‌سرعت موج طولی بازمی‌گردیم و $(-\Delta V/V\,\Delta P)$ را به‌عنوان ضریب تراکم بی‌دررو κ_S درنظر می‌گیریم، نهایتاً خواهیم داشت

$$w=\sqrt{\frac{1}{\rho\kappa_S}}$$

در بخش ۵.۵ برای یك گاز کامل داشتیم

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

و

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

که درآن m جرم مولی و v حجم مولی است. بنابراین

$$w=\sqrt{\frac{\gamma Pv}{m}}$$

یا

$$\boxed{w=\sqrt{\frac{\gamma R\theta}{m}}} \qquad (۱۲-۵)$$

معادلهٔ (۵-۱۲) ما را قادر می‌سازد که γ را از اندازه‌گیریهای تجربی w و θ محاسبه کنیم. به‌عنوان مثال، سرعت صوت در هوا در $0^\circ C$ حدود $331\,m/s$ است. بنابراین، با به‌کار بردن مقادیر

$$w=331\ m/s$$
$$\theta=273\ K$$

$$R = ۸٫۳۱\ \text{kJ/kmol} \cdot \text{K}$$
$$\mathcal{M} = ۲۸٫۹۶\ \text{kg/kmol}$$

خواهیم داشت

$$\gamma = \frac{\mathcal{M} w^۲}{R\theta}$$
$$= \frac{(۲۸٫۹۶\ \text{kg/kmol})(۳۳۱\ \text{m/s})^۲}{(۸٫۳۱\ \text{kJ/kmol} \cdot \text{K})(۲۷۳\ \text{K})}$$
$$= ۱٫۴۰$$

سرعت یك موج صوتی در یك گاز را می‌توان به طور تقریبی به‌وسیلهٔ لولهٔ کنت[1] اندازه گرفت. گاز مورد نظر را در یك لولهٔ استوانه‌ای که یك انتهای آن بسته است و در انتهای دیگر آن پیستون متحرکی قرار دارد که می‌تواند به‌موازات محور لوله به‌ارتعاش درآید، وارد می‌کنیم. در این لوله مقدار کمی پودر سبك وجود دارد. به‌ازای یك بسامد معین، می‌توان وضعی را برای پیستون پیدا کرد که در آن، امواج ساکن ایجاد می‌شوند. تحت این شرایط، توده‌های کوچك پودر در محل گره‌ها انباشته می‌شوند. فاصلهٔ بین هردو گرهٔ متوالی نصف طول موج است، و سرعت امواج برابر است با حاصلضرب بسامد در طول موج.

۸۰۵ دماسنجی صوتی

با استفاده از یك تداخل‌سنج صوتی که در یك انتهای آن یك منبع موج مانند بلور پیزوالکتریك ودرانتهای دیگرآن یك گیرنده قرار دارد،دقت خیلی‌بیشتری به‌دست می‌آید. وقتی که فاصلهٔ بین منبع موج وگیرنده ثابت نگهداشته شود و بسامد تغییر داده شود، تشدیدهای مختلفی که متناظر با تعداد شکمهاست، مشاهده می‌شوند. بسامد امواج‌تراکمی را می‌توان از بسامدهای قابل شنیدن تا فراصوتی تغییر داد، ولی برای خطاهای ناشی از چسبندگی،رسانش گرمایی،ودرآشامی لایه‌های مرزی، تصحیحاتی بایدصورت گیرد. معادلهٔ (۵-۱۲) را می‌توان برای تعیین دمای گاز کامل θ به‌کاربرد. برای این منظور مجذور سرعت صوت را به‌صورت تابعی از فشار رسم می‌کنیم. لذا

$$\theta = \frac{w_۰^۲ \mathcal{M}}{\gamma R} \qquad (۵-۱۳)$$

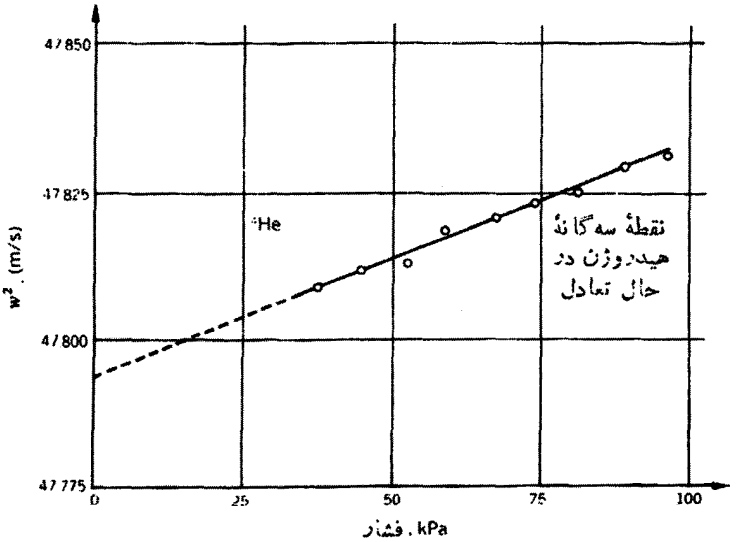
---

1. Kundt's tube

که درآن w^2 عبارت است از برون‌یابی مجذور سرعت صوت تا فشار صفر، که شرایط گاز کامل را تضمین می‌کند.

به‌علت ناسازگاری موجود دراندازه‌گیریهای مقدماتی و ثانویهٔ زیر ۲۰ K، پلام[1] وکاتالند[2] در مؤسسهٔ ملی استانداردهای امریکا یك دماسنج صوتی ساختند که دارای دقت اندازه‌گیری ۰٫۰۰۱ K در نزدیکی ۲ K و ۰٫۰۰۵ K در نزدیکی ۲۰ K است. شکل ۱۱.۵ نتایج آزمایشهای آنها برای نقطهٔ سه‌گانهٔ هیدروژن درحال تعادل را نشان می‌دهد. از ^4He به‌عنوان گاز اندازه‌گیری استفاده شده است.

کاربردمعادلهٔ (۵-۱۳) برای تعیین دمای یك گاز کامل، مستلزم دانستن R به‌طور مستقل است. کال کلاف[3] و همکارانش در آزمایشگاه ملی فیزیك در بریتانیا، یك تداخل‌سنج صوتی را که در تنها دمای تعریف شده، یعنی دمای نقطهٔ سه‌گانهٔ آب در ۲۷۳٫۱۶ K، کارمی‌کرد، برای تعیین ثابت جهانی گازها، R، به‌کاربردند. ایشان درسال ۱۹۷۹/۱۳۵۸ با به‌کارگرفتن آرگون به‌عنوان گازاندازه‌گیری، مقدار R را برابر ۸٫۳۱۴۴۸ J/mol . K تعیین کردند، که صرفنظر ازخطاهای اتفاقی، با نتیجه‌ای که باتوکاس ازآزمایشهای چگالی



شکل ۱۱.۵ مربع سرعت یك موج فراصوتی در هلیوم که به‌صورت تابعی از فشار رسم شده است (کاتالند و پلام، ۱۹۷۳/۱۳۵۲).

1. Plumb 2. Cataland 3. A. R. Colclough

حدی خود به‌دست‌آورده بود توافق دارد. آزمایشهای باتوکاس قبلاً در این فصل مورد بحث قرار گرفته‌اند.

۹.۵ دیدگاه میکروسکوپیکی

تأکید می‌کنیم که دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک، کاملاً ماکروسکوپیکی است. سیستمها به کمک ویژگیهای ماکروسکوپیک، یا بزرگ‌مقیاس خود، توصیف می‌شوند. قانون اول ترمودینامیک، عبارت از رابطه‌ای است بین کار، انرژی داخلی و گرما که کمیتهای اساسی فیزیک هستند. وقتی که قانون اول درمورد رده‌ای از سیستمها به‌کار می‌رود، یک رابطهٔ کلی به‌دست‌می‌آید که درمورد هر عضوی ازرده برقراراست اما شامل هیچ کمیت یا ویژگی که متعلق به یک سیستم خاص باشد و آن را از دیگران متمایز سازد، نیست. مثلاً، معادلهٔ (۴-۱۳)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$$

برای تمام سیستمهای هیدروستاتیکی، اعم از جامد، مایع و یا گاز، صادق است. این معادله ما را قادر می‌سازد تا C_Vی یک سیستم هیدروستاتیکی را، به شرط دانستن انرژی داخلی برحسب تابعی از θ و V، محاسبه کنیم. گرمای منتقل شده درطی یک فرایند هم‌حجم را (رك بخش ۱۰.۴) که عبارت است از

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta$$

می‌توان هنگامی که C_Vی یک سیستم‌خاص موردنظر برحسب θ معلوم‌است، محاسبه کرد. اما در ترمودینامیک کلاسیک چیزی وجود ندارد که اطلاعات تفصیلی دربارهٔ U و C_V در اختیارمان بگذارد.

یك مثال دیگر از محدودیت ترمودینامیک کلاسیک، ناتوانی آن دربه‌دست آوردن معادلهٔ حالت یك سیستم‌مطلوب است. برای استفاده از هرمعادلهٔ ترمودینامیکی که شامل P ، V و θ ومشتقات آنها $(\partial P/\partial V)_\theta$ ، $(\partial V/\partial \theta)_P$ و $(\partial \theta/\partial P)_V$ است، باید یك‌معادلهٔ حالت داشته باشیم. مقادیر تجربی، اغلب اوقات مفیدند، ولی مواردی وجود دارند که انجام آزمایشهای ضروری، عملی نیستند. اگر یك آزمایش مثلاً برروی اکسیژن انجام شود، فقط ثابتهای عددی مربوط به معادلهٔ حالت اکسیژن به‌دست می‌آیند، و هیچ نشانی درمورد مقادیر ثابتهای گازهای دیگر دردسترس نخواهد بود.

برای به‌دست آوردن اطلاعات دقیق راجع به مختصات ترمودینامیکی و ویژگیهای گرمایی سیستمها، بدون اینکه مجبور باشیم به‌اندازه‌گیریهای تجربی متوسل شویم، نیاز به‌محاسباتی داریم که مبتنی بر ویژگیها و رفتار مولکولهای سیستم باشند. دو فرضیهٔ میکروسکوپیکی وجود دارند؛ یکی نظریهٔ جنبشی، و دیگری مکانیک آماری. هردوفرضیه، مولکولها، حرکت داخلی و خارجی‌آنها، برخورد آنها با یکدیگر و با دیواره‌های موجود و نیروهای برهم‌کنش آنها را مورد بحث قرارمی‌دهند. با استفاده ازقوانین مکانیک ونظریهٔ احتمالات، نظریهٔ جنبشی به‌جزئیات حرکت و برخورد مولکولی می‌پردازد و قادر است وضعیتهای ناپایدار زیر را بررسی کند:

۱. مولکولهایی که از روزنهٔ موجود دریک ظرف به‌خارج می‌گریزند وفرایند موسوم به پرون‌پخشی را به‌وجود می‌آورند.
۲. مولکولهایی که دریک‌لوله دراثراختلاف فشارحرکت می‌کنند، و جریان آرام یا لایه‌ای را به‌وجود می‌آورند.
۳. مولکولهایی که دارای اندازه‌حرکت‌اند و از یك صفحه عبورمی‌کنند و با مولکولهایی که اندازه‌حرکتشان کمتر است مخلوط می‌شوند. این‌فرایند مولکولی عامل چسبندگی است.
۴. مولکولهایی که دارای انرژی جنبشی‌اند و ازیك صفحه‌عبورمی‌کنند و با مولکولهایی که انرژی‌کمتری دارند مخلوط می‌شوند. این فرایند عامل رسانش گرماست.
۵. مولکولهای همنوعی که از یك صفحه عبور می‌کنند و با مولکولهایی از نوع دیگر مخلوط می‌شوند. این فرایند موسوم به پخش است.
۶. ترکیب شیمیایی بین دو یا تعداد بیشتری از انواع مولکولها، که با سرعت محدودی صورت می‌گیرد و به سینتیك شیمیایی معروف است.
۷. عدم تساوی برخوردهای مولکولی با وجوه مختلف یك جسم خیلی کوچك که دریك سیال معلق است. این‌عدم‌تساوی باعث‌می‌شودکه جسم معلق حرکات زیگزاگی اتفاقی داشته باشدکه به حرکت براونی موسوم‌اند.

درمکانیک‌آماری ازپرداختن به‌جزئیات مکانیکی‌مربوط به‌حرکتهای مولکولی اجتناب شده است، و فقط جنبه‌های انرژی مولکولها درنظرگرفته می‌شوند. مکانیک آماری تا حد زیادی به‌نظریهٔ احتمالات متکی است ولی ازنظر ریاضی ساده‌تر از نظریهٔ جنبشی است، اگرچه درك آن مشکلتر است. فقط حالتهای تعادل قابل بررسی هستند ـ اما به‌گونه‌ای یکنواخت و مستقیم به‌طوری‌که وقتی ترازهای انرژی مولکولها و یا سیستمهایی از

مولکولها شناخته شوند می‌توان یك برنامهٔ محاسباتی به‌اجرا درآوردکه ازطریق آن، معادلهٔ حالت، انرژی و سایر توابع ترمودینامیکی به‌دست‌آیند.

دراین‌فصل‌ما فقط بخش کوچکی ازنظریهٔ جنبشی گاز کامل‌را مطالعه می‌کنیم. بررسی ساده‌شده‌ای از مکانیك آماری، برای فصل ۱۱ می‌ماند.

۱۰.۵ معادلهٔ حالت یك گاز کامل

فرضیه‌های اساسی نظریهٔ جنبشی یك گاز کامل عبارتند از:

۱. هرنمونهٔ کوچکی ازگاز شامل تعداد بسیار زیاد N مولکول است. تمام مولکولهای یك‌نوع مادهٔ شیمیایی، مشابه‌اند. اگر m جرم هرمولکول باشد، جرم‌کل mN است. اگر $\mathcal{m}$ بیانگر جرم مولکولی برحسب کیلوگرم برکیلو مول (که قبلاً به‌آن وزن مولکولی می‌گفتند) باشد، تعدادگرم مول‌های n عبارت است‌از

$$n=\frac{mN}{\mathcal{m}}$$

تعداد مولکولها درهرمول گاز، عدد آووگادرو، N_A، خوانده می‌شود، که عبارت است از

$$N_A=\frac{N}{n}=\frac{\mathcal{m}}{m}=۶\text{ر}۰۲۲۵\times ۱۰^{۲۳}\frac{\text{مولکول}}{\text{مول}}$$

ازآنجا که حجم یك مول گاز کامل در ۲۷۳K و فشارمتعارف جو $۲\text{ر}۲۴\times ۱۰^{۴}\text{cm}^{۳}$ است، فقط‌در $۱\text{cm}^{۳}$ درحدود ۳×۱۰^{۱۹} مولکول، ودر $۱\text{mm}^{۳}$ درحدود ۳×۱۰^{۱۶} مولکول وجود دارند، و حتی حجمی به‌کوچکی ۱ میکرون مکعب، شامل ۳×۱۰^{۷} مولکول است.

۲. فرض می‌شود که مولکولهای یك گاز کامل، شبیه به‌گویهای کوچك و سختی هستندکه درحرکت دائم کاتوره‌ای‌اند. درگسترهٔ دما و فشار یك گاز کامل، میانگین فاصلهٔ بین مولکولهای مجاور درمقایسه با اندازهٔ یك مولکول، زیاد است. قطر یك مولکول در حدود $۲\times ۱۰^{-۱۰}\text{m}$ یا $۳\times ۱۰^{-۱۰}\text{m}$ است. تحت شرایط متعارفی، میانگین فاصلهٔ مولکولها حدود ۵۰ برابر قطر آنهاست.

۳. فرض می‌شود که مولکولهای یك گاز کامل، هیچ نیروی جاذبه یا دافعه‌ای برروی مولکولهای دیگر، به‌جز درمواردی‌که با یکدیگر و با یك دیواره برخورد می‌کنند، وارد نمی‌سازند. بین برخوردها، مولکولها دارای حرکت مستقیم‌الخط یکنواخت‌اند.

۴. قسمتی ازیك دیواره که یك مولکول باآن برخورد می کند، صاف درنظر گرفته می‌شود، و برخورد کاملاً کشسان فرض می‌شود. اگر w سرعت یك مولکول نزدیك شونده به‌یك دیواره باشد، فقط مقدارمؤلفهٔ عمودی سرعت، $w_\perp$، دراثر برخورد به‌دیواره تغییر می کند و از $w_\perp$ به $-w_\perp$ می‌رسد. این‌امر، یك تغییرکلی مساوی با $-2w_\perp$ درسرعت به‌بار می‌آورد.

۵. اگرهیچ میدان نیروی خارجی وجود نداشته باشد، مولکولها به‌طوریکنواخت درتمام ظرف تـوزیع می‌شوند. چگالی مولکولی N/V ثابت فـرض می‌شود، به‌طوری کـه درهرعنصر کوچك حجم dV، تعداد dN مولکول وجود داردکه برابر است با

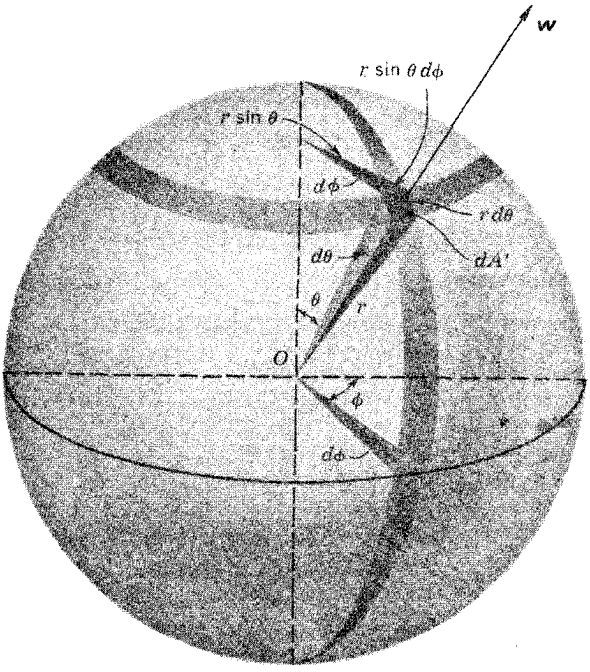
$$dN=\frac{N}{V}dV$$

عنصر بینهایت‌کوچك dV، درنظریهٔ جنبشی باید دارای همان شرایطی باشد کـه در ترمودینامیك دارد، یعنی نسبت به V کوچك باشد و درعین‌حال آنقدر بزرگ باشد که dN را عدد بزرگی بسازد. اگر به‌عنوان مثال، $1cm^3$ حجم، شامل 10^{19} مولکول باشد، یك میلیونیم یك سانتی‌مترمکعب شامل 10^{13} مولکول است وشرایط یك‌عنصر دیفرانسیل حجم را دارد.

۶. درمورد سرعت یك مولکول هیچ جهتی برجهت دیگر برتری ندارد، به‌طوری کـه در هرلحظه تعداد مولکولهایی که در یك جهت حرکت می کنند با تعداد مولکولهایی کـه درجهت دیگرحرکت می کنند برابر است.

۷. سرعت همهٔ مولکولها یکسان نیست، درهرلحظه بعضی از مولکولها آهسته، و برخی دیگرخیلی سریع حرکت می کنند، به‌طوری که گسترهٔ سرعتها را می‌تـوان بین صفر و سرعت نور دانست. از آنجا که بیشتر سرعتهای مولکولی خیلی پایینتر از سرعت نور هستند، هیچ خطایی درانتگرال‌گیری سرعت از ۰ تا ∞ به‌وجود نمی‌آید. اگر dN_w معرف تعداد مولکولهای با سرعت بین w و $w+dw$ باشد، فرض می‌شود که مقدار آن ثابت باقی‌بماند، هرچندکه مولکولها دائماً درحال برخورد و تغییر سرعت هستند.

چون بردارهای‌سرعت مولکولها دارای جهت خاصی نیستند، بردارسرعت اختیاری $\mathbf{w}$راکه ازنقطهٔ O واقع درشکل ۱۲.۵، به‌سوی عنصر سطح dA' است، درنظرمی‌گیریم. دانستن تعداد مولکولهایی‌که بردارهای سرعتشان درحوالی $\mathbf{w}$ است، حائز اهمیت است. محاسبهٔ این کمیت، مفهوم زاویهٔ فضایی را پیش‌می‌آورد باگرفتن O به‌عنوان مبدأ مختصات قطبی r، θ و ϕ، کره‌ای به‌شعاع r بنا می کنیم. مساحت dA' برروی سطح این‌کره، که



شکل ۱۲.۵ زاویهٔ فضایی $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$

توسط دودایره با تفاوت عرض زاویه‌ای $d\theta$ و دودایره با تفاوت طول زاویه‌ای $d\phi$ ایجاد شده است، برابراست با

$$dA' = (r\, d\theta)(r\, \sin\theta\, d\phi)$$

زاویهٔ فضایی $d\Omega$ ، که توسط خطوط واصل بین نقطهٔ O و لبهٔ dA' ، تشکیل شده است، طبق تعریف عبارت است از

$$d\Omega = \frac{dA'}{r^2} = \frac{(r\, d\theta)(r \sin\theta\, d\phi)}{r^2}$$

یا

$$d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi \qquad (۱۴-۵)$$

چون بزرگترین مساحت برروی سطح کره، عبارت از مساحت تمامی کره، یعنی $4\pi r^2$ می‌باشد، بیشینهٔ زاویهٔ فضایی مساوی 4π استرادیان است.

کسری ازمولکولهاکه بردارهای سرعت‌آنها درحوالی $\mathbf{w}$ هستند، دارای سرعتهایی

بین w و $w+dw$ و جهتهایی در داخل زاویهٔ فضایی $d\Omega$ حول $\mathbf{w}$ خواهند بود. اگر dN_w تعداد مولکولهایی باشد که سرعتهایی بین w و $w+dw$ دارند، کسری از این مولکولها که راستای حرکتشان در داخل زاویهٔ فضایی $d\Omega$ قرار دارد برابر است با $d\Omega/4\pi$، به‌طوری که تعداد مولکولهای واقع در گستره‌های dw از سرعت، $d\theta$ از θ و $d\phi$ از ϕ، عبارت است از

$$d^3N_{w,\theta,\phi} = dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} \qquad (۱۵-۵)$$

که معادله‌ای است بیانگر این واقعیت که سرعتهای مولکولی هیچ جهت مرجحی ندارند.

اکنون فرض کنید که این گروه از مولکولها، به مساحت کوچک dA از دیوارهٔ ظرف نزدیک می‌شوند. بسیاری از این مولکولها برخوردهایی در طول راه خواهند داشت، ولی اگر فقط آن تعداد از اعضای گروه را در نظر بگیریم که داخل استوانه‌ای (شکل ۱۳.۵) به‌طول یال $w d\tau$ قرار دارند ـ $d\tau$ فاصلهٔ زمانی کوتاهی است که در طی آن هیچ برخوردی انجام نمی‌شود ـ تمام $d^3N_{w,\theta,\phi}$ مولکول داخل این استوانه با dA برخورد خواهند کرد. حجم استوانه، dV، عبارت است از

$$dV = w\, d\tau \cos\theta\, dA \qquad (۱۶-۵)$$

و اگر V حجم کل ظرف باشد، فقط کسر dV/V از مولکولها در داخل استوانه خواهند بود. بنابراین تعداد مولکولها (در گستره‌های dw از سرعت، $d\theta$ از θ و $d\phi$ از ϕ) که با dA در مدت زمان $d\tau$ برخورد می‌کنند به‌طریق زیر بیان می‌شود

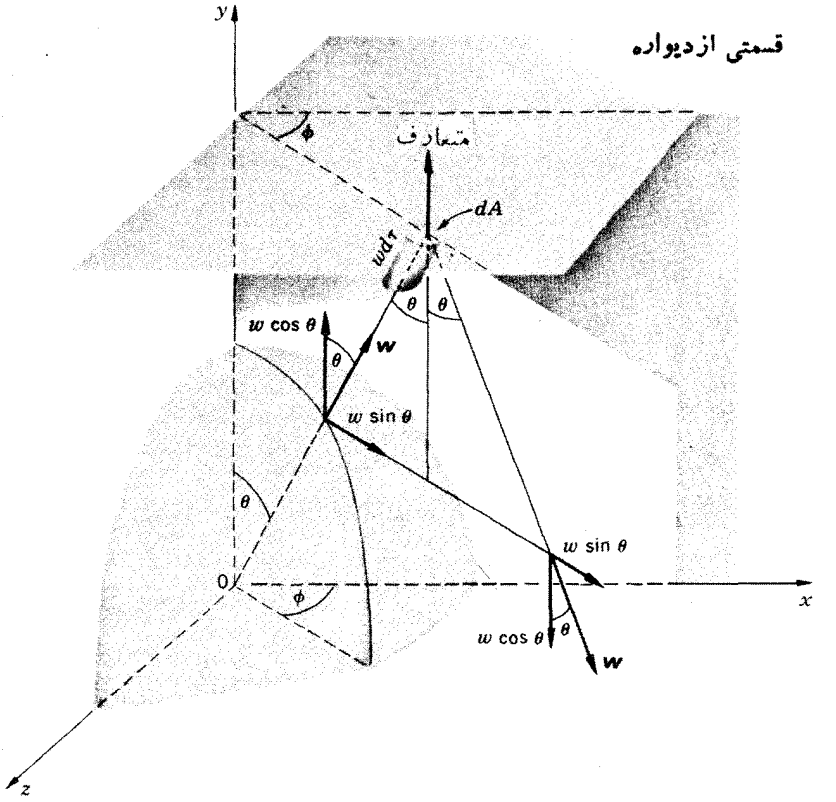
$$\text{تعداد مولکولهای } w,\ \theta,\ \phi \text{ که با } dA \text{ در مدت } d\tau \text{ برخورد می‌کنند} = d^3N_{w,\theta,\phi}\frac{dV}{V}$$

(۱۷-۵)

که بیان‌کنندهٔ این واقعیت است که مولکولها مکان خاصی را ترجیح نمی‌دهند.

برطبق فرضهای اساسی ما، برخورد مولکولی کاملاً کشسان است. بنابراین، مولکولی که با سرعت w در راستایی حرکت می‌کند که با خطوط عمود بردیواره زاویهٔ θ می‌سازد فقط از نظر مؤلفهٔ عمودی سرعت، همان‌طور که در شکل ۱۳.۵ نشان داده شده است، دستخوش تغییر خواهد شد. علاوه براین، نتیجه می‌شود که تغییر کلی اندازه حرکت در هر برخورد عبارت است از

$$\text{تغییر اندازه حرکت در هر برخورد} = -2mv\cos\theta \qquad (۱۸-۵)$$



شکل ۱۳.۵ تمام مولکولهای واقع در استوانه‌ای به‌طول $w\,d\tau$ تحت زاویهٔ θ با خط عمود به dA برخورد می‌کنند. مؤلفهٔ عمودی سرعت $w\cos\theta$ معکوس می‌شود ولی‌مؤلفهٔ موازی $w\sin\theta$ بدون تغییرباقی می‌ماند.

اکنون

$$\begin{bmatrix}\text{تغییر کلی}\\ \text{اندازه‌حرکت}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{تعداد مولکولهای}\\ \text{با سرعت } w \text{ درزاویهٔ}\\ \text{فضایی } d\Omega\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\text{کسری از این}\\ \text{مولکولهاکه درمدت}\\ \text{زمان } d\tau \text{ به } dA\\ \text{برخورد می‌کنند}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\text{تغییراندازه حرکت}\\ \text{درهر برخورد}\end{bmatrix}$$

$$= \left(dN_w\frac{d\Omega}{4\pi}\right)\qquad \left(\frac{dV}{V}\right)\qquad (-2mw\cos\theta)$$

$$= \left(\frac{dN_w}{4\pi}\sin\theta\,d\theta\,d\phi\right)\quad \left(\frac{1}{V}w\,d\tau\cos\theta\,dA\right)\quad (-2mw\cos\theta)$$

[معادلهٔ(۵-۱۸)] [معادلهٔ(۵-۱۶)] [معادلهٔ(۵-۱۴)]

تغییر اندازه حرکت در واحد زمان‌ودرواحد مساحت ناشی ازبرخوردهایی‌که ازتمام‌جهات صورت می‌گیرد فشار dP_w است‌که توسط dN_w مولکول‌گاز پردیواره وارد می‌شود:

$$dP_w = mw^2 \frac{dN_w}{V}\left(\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta\right) \qquad (۱۹-۵)$$

ازکمیت داخل پرانتز می‌توان براحتی انتگرال‌گرفت و مقدار آن برابر است با ۱/۳، درنتیجه فشارکلی ناشی ازمولکولها با تمام سرعتها عبارت است از

$$PV = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} w^2 dN_w$$

میانگین مربع سرعتهای مولکولی $\langle w^2 \rangle$ طبق تعریف عبارت است از

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N}\int_0^{\infty} w^2 dN_w \qquad (۲۰-۵)$$

به طوری‌که داریم

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle w^2 \rangle$$

یا

$$PV = \frac{2}{3} N\left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle\right) \qquad (۲۱-۵)$$

کمیت $\frac{1}{2} m\langle w^2 \rangle$ عبارت‌است‌ازمیانگین انرژی جنبشی‌برمولکول. ازمقایسهٔ معادلهٔ نظری حالت بامعادلهٔ‌تجربی، مشاهده می‌کنیم که‌باید رابطه‌ای بین میانگین انرژی‌جنبشی برمولکول ودمای‌گازکامل به وجودآورد. داریم

$$\frac{2}{3} N\left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle\right) = nR\theta$$

ولی N/n عبارت است ازتعداد مولکولها برمول، یاعددآووگادرو، N_A، درنتیجه

$$\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}\theta = \frac{3}{2} k\theta \qquad (۲۲-۵)$$

که درآن k ، ثابت بولتزمن است وبرابر است با

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{۸٫۳۱۴۳ \text{kJ/kmol.K}}{۶٫۰۲۲۵ \times ۱۰^{۲۶} \text{مولکول/kmol}} = ۱٫۳۸۰۵ \times ۱۰^{-۲۳}\ \text{J/K}$$

در این محاسبات، انرژی متوسط برمولکول، $\frac{1}{2} m\langle w^2 \rangle$ ، تماماً انرژی

جنبشی انتقالی است. این تنها نوع انرژی است که یك مولکول گوی‌شکل صلب، که تحت تأثیر مولکولهای مجاورش نیست، می‌تواند داشته باشد. بدین ترتیب ما فقط مولکولهای تك‌اتمی را بررسی کرده‌ایم. مولکولهای دواتمی و چنداتمی می‌توانند دوران و ارتعاش نیزداشته باشند ولذا انتظارمی‌رودکه دارای انرژی جنبشی دورانی و ارتعاشی و همچنین انرژی پتانسیل ارتعاشی نیزباشند، گرچه هیچ نیرویی بین‌مولکولهای مجاور هم موجود نیست.

در این مرحله جا داردکه بین نمادهای به‌کاربرده شده در بررسی نظریهٔ جنبشی و نمادهای مورد استفاده درترمودینامیك مقایسه‌ای به عمل‌آوریم. این مقایسه درجدول ۴.۵ به‌عمل‌آمده‌است. شکل مولکولی‌معادلهٔ گاز کامل را می‌توان به‌صورت ساده‌تری نیز نوشت. چون $PV = ۲/۳\, N(۱/۲\, m \langle w^۲ \rangle$ و $۱/۲\, m \langle w^۲ \rangle = ۳/۲\, k\theta$، خواهیم داشت

$$PV = \left(\frac{۲}{۳}N\right)\left(\frac{۳}{۲}k\theta\right) = Nk\theta$$

و

$$P = \frac{N}{V}k\theta \qquad (۲۳-۵)$$

جدول ۴.۵ مقایسهٔ نمادها

ترمودینامیك	نظریهٔ جنبشی
M' = جرم سیستم	N = تعدادمولکولها
n = تعداد مولها	m = جرم یك‌مولکول
m = جرم برمول = M'/n	N_A = تعدادمولکولهابرمول = N/n
(جرم مولی یاوزن مولکولی)	(عددآووگادرو)
R = ثابت جهانی گاز	k = ثابت بولتزمن = R/N_A
V = حجم	V = حجم
ρ = چگالی جرم = M'/V	چگالی مولکولی = N/V

مسائل

۵-۱ جریانی ازهوا ازمقابل یك مانع ثابت باسرعت ثابت w عبورمی‌کند. فرض کنیدکه مقداری ازهوا به جرم m به طور بی‌دررو توسط مانع متوقف شود.

(الف) ثابت کنیدکه افزایش دمای این مقدار ازهوا عبارت است از

$$\Delta T = \frac{w^2}{5R/m}$$

که درآن m جرم مولکولی هواست.

(ب) ΔT را به ازای $w = 600\,\mathrm{mi/hr}$ حساب کنید.

(ج) معادلهٔ قسمت (الف) را درمورد یك شهابسنگ که در جو ساکن با سرعت $20\,\mathrm{mi/sec}$ حرکت می‌کند به‌کاربرید. چه اتفاق می‌افتد؟

۵-۲ یك مخزن‌استوانه‌ای قائم به‌طول بیش از $0.76\,\mathrm{m}$ توسط یك پیستون‌بدون‌اصطکاك بدون نشت، که وزن‌آن قابل چشم‌پوشی است، کاملا بسته شده است. هوای داخل‌استوانه درفشارمطلق $1\,\mathrm{atm}$ ($1\,\mathrm{atm} = 1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$) قراردارد. پیستون باریختن تدریجی جیوه برروی آن به داخل رانده می‌شود، به طوری‌که دمای هوا ثابت باقی‌می‌ماند. طول ستون هوا وقتی‌که جیوه شروع به سرریزشدن ازاستوانه می‌کند چقدر است؟

۵-۳ ازانتهای باز یك لولهٔ شیشه‌ای J ـ شکل‌که انتهای کوتاه آن بسته است جیوه به داخل‌آن می‌ریزیم ودر نتیجه هوا درآن محبوس می‌شود. با فرض اینکه هوا مانندیك‌گاز کامل عمل‌کند، چقدر جیوه می‌توانیم به‌داخل‌لوله‌بریزیم قبل ازآنکه سرریزکند؟ طولهای قسمتهای بلند وکوتاه لوله بترتیب $1\,\mathrm{m}$ و $0.5\,\mathrm{m}$ است، و از اثرهای مربوط به انحنای پایین لوله می‌توان چشم‌پوشی‌کرد. فشار اتمسفر را $75\,\mathrm{cm}$ جیوه بگیرید.

۵-۴ یك لیوان بزرگ استوانه‌ای‌شکل به ارتفاع $15\,\mathrm{cm}$ و سطح مقطع $35\,\mathrm{cm}^2$، تا ارتفاع $10\,\mathrm{cm}$ آب دارد. کارتی را برروی دربطری می‌گذاریم وبطری را برمی‌گردانیم. اگر دست خودرا برداریم‌چه جرمی ازآب‌باید ازشیشه خارج شود تابقیهٔ آب در شیشه‌باقی بماند؟ ازوزن‌کارت‌صرفنظرمی‌کنیم. (توجه: این عمل را برروی‌یك دستشویی انجام‌دهید.)

۵-۵ دوحباب شیشه‌ای حاوی هوا، که حجم یکی سه‌برابرحجم دیگری است، توسط یك لولهٔ مویین که حجم‌آن قابل صرفنظرکردن است به یکدیگر متصل شده‌اند ودمای اولیهٔ آنهایکسان است. دمای هوای حباب بزرگترچقدر باید افزایش یابد تا فشاردو برابرشود؟ ازرسانش‌گرما ازطریق هوای داخل لولهٔ مویین صرفنظرکنید.

۵-۶ (الف) ثابت کنید که در یک گاز حقیقی ضریب انبساط حجمی β و ضریب تراکم Z از طریق معادلهٔ زیر به یکدیگر مربوط می‌شوند

$$\beta=\frac{1}{\theta}+\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \theta}\right)_P$$

(ب) ثابت کنید که ضریب انقباض همدمای κ در یک گاز حقیقی را رابطهٔ زیر تعیین می‌کند

$$\kappa=\frac{1}{P}-\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_\theta$$

۵-۷ معادلات زیر را به شکل

$$Pv=R\theta\left(1+\frac{B}{v}+\frac{C}{v^2}+\frac{D}{v^3}+\cdots\right)$$

بسط دهید و ضریب ویریال دوم را در هر مورد تعیین کنید

(الف) (وان‌دروالس) $\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=R\theta$

(بیتی و بریجمن) $P=\frac{R\theta(1-c/v\theta^3)}{v^2}\left[v+B_0\left(1-\frac{b}{v}\right)\right]-\frac{A_0(1-a/v)}{v^2}$

(ب)

(ج) (نوع دیگری از بسط ویریال) $Pv=R\theta+B'P+C'P^2+D'P^3+\cdots$

(د) (دیتریچی[1]) $P=\frac{R\theta}{v-b}e^{-a/R\theta v}$

۵-۸ گاز کاملی درون یک استوانه که مجهز به یک پیستون بدون اصطکاک و بدون‌نشت به مساحت A است، قرار دارد. وقتی فشار برابر با فشار اتمسفری P_0 است، صفحهٔ پیستون در فاصلهٔ l از انتهای مسدود آن قرار دارد. با حرکت پیستون به اندازهٔ x، گاز متراکم می‌شود. ثابت فنر، یا ثابت نیرو، $\mathcal{F}/x$، را تحت شرایط (الف) همدمایی و (ب) بی‌دررویی محاسبه کنید. (ج) از چه لحاظ یک بالشتک گاز برتر از یک فنر فولادی است؟ (د) با به‌کار بردن معادلهٔ (۴-۱۴)، نشان دهید که برای یک گاز کامل $C_P-C_v=nR$.

۵-۹ دمای یک گاز کامل در یک لولهٔ مویین به سطح مقطع ثابت، به‌طور خطی از یک انتها

1. Dieterici

($x=0$) تا انتهای دیگر ($x=L$) برطبق معادلهٔ زیر تغییرمی‌کند

$$\theta=\theta_0+\frac{\theta_L-\theta_0}{L}x$$

اگرحجم‌لولهٔ مویین V باشد وفشار P درطول لوله یکنواخت باشد، نشان دهیدکه تعداد مول‌های گاز، n ، ازرابطهٔ زیربه دست می‌آید

$$PV=nR\frac{\theta_L-\theta_0}{\ln(\theta_L/\theta_0)}$$

نشان دهیدکه اگر $\theta_L=\theta_0=\theta$ باشد، معادلهٔ بالا بـه‌معادلهٔ‌آشنای $PV=nR\theta$ تبدیـل می‌شود.

۵–۱۰ ثابت‌کنیدکار انجام شده توسط یك‌گازکامل با ظرفیتهای‌گرمایی ثابت درطی یـك انبساط ایستاوار بی‌دررو برابر است با

$$W=C_V(\theta_i-\theta_f) \qquad \text{(الف)}$$

$$W=\frac{P_fV_f-P_iV_i}{\gamma-1} \qquad \text{(ب)}$$

$$W=\frac{P_fV_f}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right] \qquad \text{(ج)}$$

۵–۱۱ (الف) نشان دهیدکه‌گرمای منتقل شده درطی یك فرایند بینهایت‌کوچك ایستاوار دریك‌گازکامل را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$đQ=\frac{C_V}{nR}V\,dP+\frac{C_P}{nR}P\,dV$$

با اعمال این معادله بریك فرایند بی‌دررو، نشان دهیدکه $PV^\gamma=\text{const.}$

(ب) یك‌گازکامل به حجم $0.05\,ft^3$ وفشار $120\,lb/in^2$ دستخـوش یك انبساط ایستاواربی‌دررو می‌شود وفشار آن به $15\,lb/in^2$ می‌رسد. بافرض اینکه مقدار γ ثابت وبرابر ۱٫۴ بماند، حجم نهایی‌گازچقدر است؟ کارانجام شده چقدر است؟

۵–۱۲ (الف) فرمول زیررا برای یك فرایند بی‌درروی ایستاواریك‌گازکامل با فرض‌ثابت بودن γ، به دست‌آورید

$$\theta V^{\gamma-1}=\text{const.}$$

(ب) تقریباً ۱۰۰ms پس از انفجاریك بمب شکافتی اورانیومی[1]، «قارچ آتش»[2] آن ازکره‌ای از گاز به‌شعاع ۵۰ft ودمای ۳۰۰ ۰۰۰ K تشکیل می‌شود، بافرضهای خیلی تقریبی، تخمین بزنید درچه شعاعی دما برابر با ۳۰۰۰ K است.

۵-۱۳ (الف) فرمول زیر را برای یك فرایند ایستاوار بی‌درروی یك گاز کامل، با فرض ثابت بودن γ ، به دست‌آورید

$$\frac{\theta}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{const.}$$

(ب) هلیوم ($\gamma = 5/3$) دردمای ۳۰۰K وفشار ۱atm به‌طور ایستاوار وبی‌دررو متراکم می‌شود و فشار آن به ۵ atm می‌رسد. با فرض اینکه هلیوم مانند یك گاز کامل عمل می‌کند، دمای نهایی چقدر است؟

۵-۱۴ یك استوانهٔ افقی عایق‌بندی شده شامل یك پیستون بدون اصطکاك غیررساناست. درهرسوی پیستون ۵۴ لیتر گاز بی‌اثر تك اتمی درفشار ۱atm ودمای ۲۷۳K قرار گرفته است. به گاز سمت چپ بآهستگی گرما داده می‌شود تا اینکه پیستون گاز سمت راست را به اندازهٔ ۷٫۵۹ atm متراکم کند.

(الف) کارانجام شده برروی گازسمت راست چقدر است؟

(ب) دمای نهایی گاز سمت راست چقدر است؟

(ج) دمای نهایی گاز سمت چپ چقدر است؟

۵-۱۵ یك بطری تخلیه شده ازهوا با دیواره‌های غیررسانا ازطریق یك شیربه یك مخزن گازکه درفشار P_0 ودمای θ_0 است متصل شده است. شیر بآهستگی باز می‌شود و هلیوم به داخل بطری جریان می‌یابد تا اینکه فشارداخل بطری برابربا P_0 شود. با فرض‌اینکه هلیوم مانند یك گاز کامل باظرفیتهای گرمایی ثابت عمل کند، نشان دهیدکه دمای نهایی هلیوم دربطری برابربا $\gamma\theta_0$ است.

۵-۱۶ یك اتاقك با دیواره‌های ضخیم عایق‌بندی شده شامل n_i مول هلیوم درفشار زیاد P_i است. این اتاقك توسط یك شیر به یك مخزن بزرگ تقریباً خالی گازکه فشارآن P_0 ، خیلی نزدیك به فشار جو، ثابت باقی می‌ماند، متصل می‌شود. شیر بآهستگی باز می‌شود وهلیوم بآرامی وبه‌طور بی‌دررو به‌داخل مخزن جریان می‌یابد تا اینکه فشارهای دوطرف شیر مساوی می‌شوند. با فرض اینکه هلیوم مانند یك گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی

1. uranium fission bomb 2. ball of fire

ثابت عمل کند، نشان دهید که

(الف) دمای نهایی گاز داخل اتاقك عبارت است از

$$\theta_f = \theta_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

(ب) تعداد مول‌های گاز باقی مانده در اتاقك عبارت است از

$$n_f = n_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1/\gamma}$$

(ج) دمای نهایی گاز داخل مخزن عبارت است از

$$\theta' = \frac{\theta_i}{\gamma} \frac{1 - P_f/P_i}{1 - (P_f/P_i)^{1/\gamma}}$$

(راهنمایی: رك مسئلهٔ ۴-۱۱)

۵-۱۷ (الف) اگر y ارتفاع ازسطح‌دریا باشد، نشان دهید که کاهش فشار جو دراثر افزایش dy ازرابطهٔ

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{R\theta} dy$$

که درآن m وزن مولکولی هوا ، g شتاب ثقل ، و θ دمای مطلق در ارتفاع y است،به دست می‌آید.

(ب) اگر کاهش فشار درقسمت (الف) ناشی ازیك انبساط بی‌دررو باشد، نشان دهید

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{d\theta}{\theta}$$

(ج) ازبندهای (الف) و (ب) و با به‌کاربردن بعضی ازداده‌های عددی دربخش۵.۷ $d\theta/dy$ را برحسب درجه برکیلومتر محاسبه کنید.

۵-۱۸ یك گلولهٔ فولادی‌به‌جرم ۱۰g درداخل‌لوله‌ای‌به‌سطح‌مقطع 1cm^2 قرارداده‌می‌شود. لوله به‌یك مخزن هوا به‌گنجایش ۵ لیتر که فشارآن ۷۶cm جیوه است وصل می‌شود.

(الف) گلوله باچه دورهٔ تناوبی ارتعاش می‌کند؟

(ب) اگر گلوله ابتدا درموقعیتی که فشار گاز دقیقاً برابرفشاراتمسفر است قرارگیرد وسپس رها شود، قبل ازاینکه شروع به بالاآمدن کند چه مسافتی را طی خواهدکرد؟

۵-۱۹ یك گلولهٔ فولادی به جرم 8g درداخل لوله‌ای به سطح مقطع 2cm^2ر۱ قرارگرفته

است. لوله بـه یك مخزن هوا به‌گنجایش ۶ لیتر کـه فشار آن ۷۶cm جیوه است وصل می‌شود.

(الف) گلوله باچه دورهٔ تناوبی ارتعاش خواهدکرد؟

(ب) اگر گلوله ابتدا درموقعیتی قرارگیردکه فشارگاز دقیقاً برابرفشار اتمسفراست وسپس رها شود، قبل ازاینکه شروع به بالاآمدن کند چه مسافتی طی خواهدکرد؟

۵-۲۰ ظرفی‌باحجم $5270cm^3$ حاوی دی‌اکسیدکربن است. گلوله‌ای به جرم ۱۶٫۶۵g که درداخل لوله‌ای بـه‌سطح مقطع $2.01cm^2$ قرارگرفته است با دورهٔ تناوب ۰٫۸۳۴s ارتعاش می‌کند. مقدار γ وقتی‌که فشارسنج عدد ۷۲٫۳cm را نشان می‌دهد چقدر است؟

۵-۲۱ در داخل یك شیشهٔ U‌شکل‌که هردو انتهای آن باز است جیوه ریخته می‌شود تـا اینکه طول‌کل جیوه h شود.

(الف) اگرسطح جیوه دریك طرف‌لوله به پایین رانده وسپس رها شودجیوه بادامنهٔ کوچك نوسان می‌کند، نشان دهید، با صرفنظرکـردن ازاصطکاك، دورهٔ تناوب τ_1 عبارت است از

$$\tau_1 = 2\pi\sqrt{\frac{h}{2g}}$$

(ب) اکنون یك انتهای لولهٔ U‌شکل را مسدود می‌کنیم به‌طوری‌کـه طول ستون هوای محبوس L می‌شود، ومجدداً جیوه را به ارتعاش وامی‌داریم. بافرض اینکه اصطکاك قابل صرفنظرکردن باشد وهواگازکامل، وتغییرات حجم بی‌دررو باشد، نشان دهیدکه دورهٔ تناوب τ_2 دراین حال عبارت است از

$$\tau_2 = 2\pi\sqrt{\frac{h}{2g+\gamma h_0 g/L}}$$

که درآن h_0 ارتفاع ستون فشارسنجی است.

(ج) نشان دهید

$$\gamma = \frac{2L}{h_0}\left(\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} - 1\right)$$

۵-۲۲ ثابت‌کنید که عبارت مربوط به سرعت موج طولی در یك‌گازکامـل را می‌توان به صورت زیرنوشت

$$w=\sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s}$$

۵-۲۳ سرعت موج طولی درآرگون در ۲۰°C چقدر است؟

۵-۲۴ یك موج ایستاده با بسامد ۱۱۰۰Hz درستونی ازمتان در۲۰°C ایجادگره‌هایی به فاصلهٔ ۲۰cm ازیکدیگر می‌کند. مقدار γ چقدر است؟

۵-۲۵ سرعت یك موج طولی درمخلوطی ازهلیوم ونئون در۳۰۰K برابر با ۷۵۸m/s است. نسبت گازها درمخلوط چقدر است؟

۵-۲۶ وزن اتمی ید ۱۲۷ است. یك موج ایستاده در بخار ید در ۴۰۰K ایجادگره‌هایی می‌کندکه وقتی بسامد ۱۰۰۰Hz است به فاصلهٔ ۶ر۷۷cm ازیکدیگر قراردارند. آیا بخار ید تك اتمی است یا دواتمی؟

۵-۲۷ دمای گازهلیوم یك تداخل‌سنج صوتی راکه داده‌های شکل ۱۱.۵ از آن به دست آمده‌اند، تعیین کنید.

۵-۲۸ یك لولهٔ شیشه‌ای باز با قطر داخلی یکنواخت را به شکل L در می‌آوریم. یك بازوی‌آن را به داخل مایعی به چگالی ρ' فرو می‌بریم وبازوی دیگربه طول L ، درهوا به صورت افقی باقی می‌ماند. لوله با سرعت زاویه‌ای ثابت ω حول محور بازوی‌عمودی می‌چرخد. ثابت‌کنید ارتفاعی‌که مایع دربازوی عمودی بالا می‌رود ، y ، مساوی‌است با

$$y=\frac{P_0(1-e^{-\omega^2 L^2 m/2R\theta})}{g\rho'}$$

که درآن P_0 فشارجو، m وزن مولکولی هوا ، و g شتاب‌گرانشی است.

۵-۲۹ یك مول ازیك گازکامل پارامغناطیسی از قانون‌کوری، با ثابت‌کوری C'_C، پیروی می‌کند. فرض‌کنیدکه انرژی داخلی U فقطتابعی از θ است، به‌طوری‌که $dU=C_{V,M}d\theta$ که درآن $C_{V,M}$ ثابت است.

(الف) نشان دهیدکه معادلهٔ خانوادهٔ سطوح بی‌دررو عبارت است از

$$\frac{C_{V,M}}{R}\ln\theta+\ln V=\frac{\mu_0 M^2}{4\pi nRC'_C}+\ln A$$

که برای‌یکی ازسطوح A ثابت است.

(ب) یکی ازاین سطوح را برروی نمودار θVM رسم کنید.

۵-۳۰ تعریف سرعت متوسط یك مولکول ازیك گاز کامل عبارت است از

$$\langle w\rangle = \frac{1}{N}\int_0^\infty w dN_w$$

ثابت کنید تعداد مولکولهایی که درواحد زمان به واحد سطح ظرف برخورد می کنند برابر است با

$$\frac{N\langle w\rangle}{4V}$$

۵-۳۱ ریشهٔ میانگین مربعی سرعت، w_{rms} ، به‌صورت $\sqrt{\langle w^2\rangle}$ تعریف می شود. نشان دهید

(الف) $$w_{rms} = \sqrt{\frac{3k\theta}{m}}$$

(ب) $$w_{rms} = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \times \text{سرعت صوت}$$

٦

ماشین ، یخچال و قانون دوم ترمودینامیك

۱.۶ تبدیل کار به گرما، وبالعکس

وقتی دوسنگ را درزیرآب به یکدیگر می‌ساییم، کاری که درمقابل اصطکاك انجام می‌دهیم به انرژی داخلی تبدیل، وباعث بالارفتن دمای سنگها می‌شود. اما، به مجرد اینکه‌دمای سنگها از دمای آب مجاور بالاتر رود، یك جریان گرما وارد آب می‌شود. اگر جرم آب به‌قدر کافی‌زیاد باشد ویاآب‌به‌طورپیوسته درجریان باشد،هیچ افزایش‌دمای قابل‌ملاحظه‌ای وجود نخواهد داشت، وآب را می‌توان به عنوان یك منبع گرمایی به حساب‌آورد. چون حالت سنگها درآغاز وپایان این فرایند یکسان است، نتیجهٔ نهایی فرایند صرفاً تبدیل کار مکانیکی به گرماست. همچنین، وقتی یك جریان الکتریکی درمقاومتی که درداخل‌آب‌جاری یا درداخل جرم خیلی زیادی‌ازآب فروبرده شده است، برقرارشود، تبدیل کارالکتریکی‌به گرما وجود خواهد داشت، بدون اینکه تغییری درمختصات ترمودینامیکی سیستم‌به‌وجود آید. به‌طورکلی، هرنوع کار W می‌تواند برروی سیستمی که‌درتماس بایك منبع است‌انجام گیرد وبدون اینکه حالت سیستم را تغییر دهد باعث ایجاد جریان‌گرمای Q شود. سیستم صرفاً به صورت یك واسطه عمل می‌کند. ازقانون اول پیداست که‌کار W مساوی‌با گرمای Q است؛ یا به عبارت دیگر، تبدیل‌کار به‌گرما با بازده صددرصد انجام می‌گیرد. بعلاوه، این انتقال می‌تواند به‌طور نامحدود ادامه یابد.

برای مطالعهٔ فرایند معکوس، یعنی تبدیل گرما به‌کار، باید یك فرایند یـا یك‌رشته فرایند داشته باشیم که بتوانند چنین تبدیلی را به‌طور نامحدود بدون اینکه تغییربرایندی درحالت هیچ یك ازسیستمها رخ دهد، به وجودآورند. درنگاه اول ممکن است به‌نظربرسد که انبساط همدمای یك گاز کامل می‌تواند فرایند مناسبی برای مطرح‌کردن در بحث تبدیل گرما به‌کارباشد. دراین حالت چون دما ثابت باقی می‌ماند؛ هیچ تغییری در انرژی‌داخلی به وجود نمی‌آید، ولذا $Q = -W$ ، یعنی گرما کاملا تبدیل به‌کار شده است. لیکن، این فرایند باعث تغییر حالت گاز می‌شود. حجم گاز افزایش و فشارآن کاهش می‌یابد تا به فشار اتمسفری، که درآن فشار فرایند متوقف می‌شود، برسد. لذا این فرایند را نمی‌توان به‌طور نامحدود به‌کار برد.

آنچه مورد نیاز است عبارت از یك رشته فرایند است که درطی‌آن سیستم به حالت اولیه‌اش بازگردانده شود؛ یعنی یك چرخه مورد نیاز است. هریك ازفرایندهایی که چرخه را تشکیل می‌دهند ممکن است شامل یك‌جریان گرما به داخل سیستم ویا به‌خارج ازآن و انجام‌کار توسط سیستم یا برروی‌آن باشد. برای یك‌چرخهٔ کامل:

تعدادکل واحدهای گرما راکه توسط سیستم جذب شده است با نماد $|Q_H|$ نشان می‌دهیم، تعدادکل‌واحدهای گرما راکه توسط‌سیستم پس داده شده است با نماد $|Q_C|$ نشان‌می‌دهیم، تعدادکل واحدهـای کار راکه توسط سیستم انجام شده است بـا نماد $|W|$ نشان می‌دهیم.

هرسه‌کمیت $|Q_H|$ ، $|Q_C|$ و $|W|$ باید دارای یك یکا باشند. بدین ترتیب این کمیتها بـه صورت قدر مطلقهایی هستندکه فقط با اعداد مثبت نشان داده می‌شوند.

درتمام‌فصلهای‌این‌کتاب به استثنای‌این فصل، نمادهای Q و W، کمیتهای‌جبری‌اند که می‌توانند مقادیر مثبت یا منفی‌اختیارکنند. بنابراین، وقتی‌که، مثلا، گرمای منتقل‌شده براثرآهنربایش‌همدما را محاسبه می‌کنیم ونتیجه $Q = -۱۰۰$ J می‌شود، متوجه می‌شویم که نه تنها $|Q|$ مساوی ۱۰۰ J است بلکـه ایـن گرما را سیستم به منبع متصل به آن ، پس داده است. دراین فصل، ماشینها ویخچالهایی را بررسی خواهیم کردکه همواره جهت جریان Q و W را درآنها می‌دانیم، وفقط علاقمند به دانستن قدر مطلق Q و W هستیم.

اگر $|Q_H|$ بزرگتر از Q_C باشد وکارانجام شده تـوسط سیستم W بـاشد ، دستگاه مکانیکی را که تـوسط سیستم مورد نظر وادار بـه پیمودن چرخه می‌شود ماشین گرمایی می‌خوانیم. منظور ازماشین گرمایی این است‌که با پیمودن پیاپی یك چرخه، به‌طورمداوم «کار» به‌خارج تحویل دهد. کارخالص‌درچرخه، خروجی و گرمای‌جذب شده توسط ماشین، ورودی‌آن است. بازده‌گرمایی ماشین، η ، به صورت زیرتعریف می‌شود

$$\text{بازده گرمایی} = \frac{\text{کارخروجی، برحسب یك یکای دلخواه انرژی}}{\text{گرمای ورودی، برحسب همان یکای انرژی}}$$

به عبارت دیگر

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} \qquad (۶-۱)$$

با به‌کاربردن قانون اول درمورد یك چرخهٔ کامل و درنظرداشتن اینکه هیچ تغییرخالصی در انرژی داخلی وجود ندارد، خواهیم داشت

$$|Q_H| - |Q_C| = |W|$$

وبنابراین

$$\eta = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

یا

$$\boxed{\eta = ۱ - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}} \qquad (۶-۲)$$

دراین معادله می‌بینیم که η وقتی برابر واحد است (بازده صددرصد) کـه Q_C مساوی‌صفر باشد. به عبارت‌دیگر اگربتوان ماشینی ساخت که‌درچرخه‌ای عمل کندکه درآن هیچ‌جریان گرمایی به خارج ازسیستم وجود نداشته باشد، گرمای جذب شده، صددرصد به‌کار تبدیل خواهدشد.

تبدیل گرما به‌کار معمولا درعمل توسط دونوع کلی ماشین انجام می‌شود: ماشین برون‌سوز ، مانند ماشین استرلینگ وماشین بخار، و ماشین «درون‌سوز ، نظیر ماشین بنزینی وماشین دیزل. درهردونوع، یك گاز یا مخلوطی ازگازهای داخل یك سیلندر چرخه‌ای را می‌پیماید، ودر نتیجه باعث می‌شودکه یك پیستون به یك میله، حرکتی دورانی در مقابل یك نیروی مخالف بدهد. درهردو ماشین، لازم است که درمرحله‌ای از چرخه، گاز داخـل سیلندر به دما وفشاربالایی برده شود. در ماشین استرلینگ وماشین بخار این عمل توسط یك کورهٔ خارجی انجام می‌گیرد. لیکن درماشینهای درون‌سوز، دما وفشار بالا را واکنش شیمیایی‌بین سوخت و هواکـه در داخل خود سیلندر رخ می‌دهد، ایجاد می‌کند. درماشین بنزینی، احتراق بنزین وهوا به‌گونهٔ انفجاری توسط یك‌جرقهٔ الکتریکی صورت می‌گیرد. اما درماشین دیزل، کـه سوخت‌آن گازوئیل است، احتراق‌آهسته‌تر وبا پاشیدن گازوئیل با سرعتی مناسب به داخل سیلندر انجام می‌گیرد.

۲.۶ ماشین استرلینگ

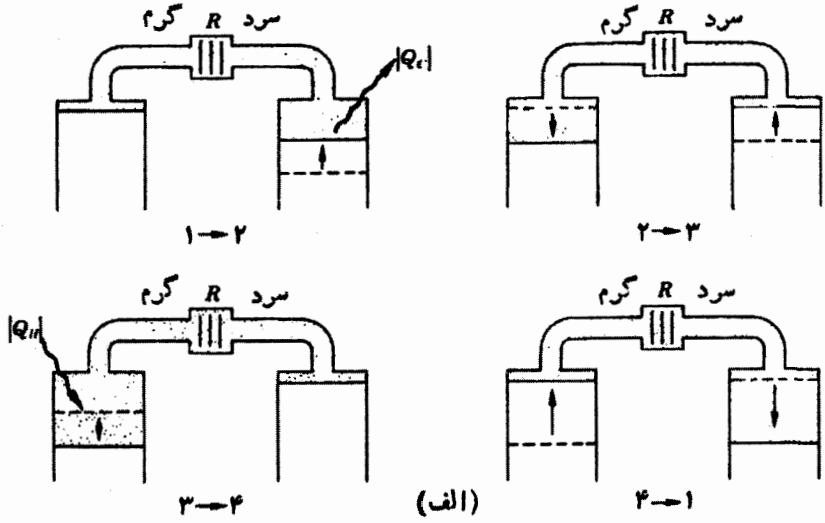
در سال ۱۱۹۵/۱۸۱۶، قبل از اینکه حتی علم ترمودینامیك پیدا شده باشد، کشیشی اسکاتلندی به نام رابرت استرلینگ یك ماشین‌هوای داغ، که می‌توانست مقداری ازانرژی آزاد شده توسط سوخت احتراقی را به‌کار تبدیل کند، طراحی کرد وبه ثبت رسانید. ماشین استرلینگ‌تا سالهای زیادی مفید ومورد استفاده بود، ولی بالاخره باتوسعهٔ ماشینهای‌بخار وماشینهای درون‌سوز متروك شد. مهندسین کمپانی فیلیپس درهلند وکمپانی اتومبیل سازی فورد درحال اصلاح و تکمیل ماشین استرلینگ برای به‌کارگرفتن در اتومبیلها هستند. ماشین استرلینگ دارای خروجی[1] اندك‌وبازده زیاد درمقابل بارهای گوناگون است، ولی درعوض قیمت ساختن‌آن زیاد می‌شود.

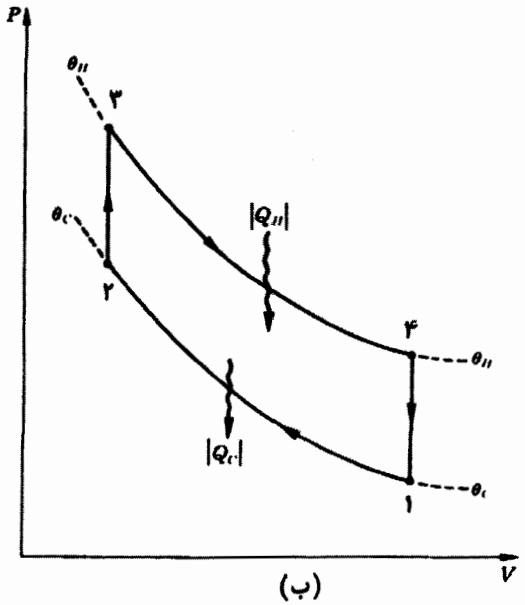
مراحل عمل ماشین نسبتاً ایده‌آل استرلینگ، به طور نمایشی در شکل ۱.۶ الف نشان داده‌شده است. دوپیستون، یکی پیستون‌انبساط درسمت چپ ودیگری پیستون‌تراکم درسمت راست، به یك میله متصل‌اند. وقتی‌که میله دوران می‌کند این پیستونها به‌کمك اتصالات مناسب درفاز مخالف حرکت می‌کنند. فضای بین دوپیستون باگازپرشده است، وقسمت سمت چپ فضای مذکور به یك منبع داغ (سوخت در حال احتراق) وصل است، درحالی‌که قسمت سمت راست‌آن درتماس با یك منبع سرد است. بین دوبخش گاز، دستگاه R، موسوم به بازمولد[2] قراردارد که تشکیل شده است ازیك بسته پشم فولاد یا یك‌رشته بازدارنده‌های فلزی‌که رسانش گرمایی‌آنها به اندازه‌ای پایین است‌که می‌توانند اختلاف دمای بین دوانتهای‌گرم وسرد را، بدون هدایت گرمایی قابل توجهی، حفظ‌کنند. چرخهٔ استرلینگ متشکل ازچهار فرایند است‌که طرح‌وار درشکل ۱.۶ الف نشان داده شده‌اند، وشامل تغییرات فشار وحجمی است‌که (بافرض وجود شرایط ایده‌آل) درنمودار PV شکل ۱.۶ ب رسم شده است.

۲ ← ۱ هنگامی‌که پیستون سمت چپ دربالا قرار می‌گیرد، پیستون سمت راست تا نیمهٔ راه به بالا می‌رود وگاز سرد را که در تماس با منبع سرد است متراکم می‌کند وبنابراین باعث خروج گرمای $|Q_c|$ می‌شود. این یك تراکم تقریباً همدماست، که به صورت یك فرایند همدمای‌کامل در دمای θ_c درشکل ۱.۶ ب نشان داده شده است.

۳ ← ۲ پیستون سمت چپ به پایین وپیستون سمت راست به بالا می‌رود، به طوری‌که هیچ‌گونه تغییری درحجم ایجاد نمی‌شود ولی‌گازازطریق «باز مولد» ازقسمت

1. exhaust emission 2. regenerator





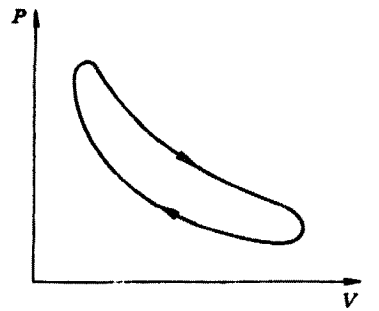
شکل ۱.۶ (الف) نمودار نمایشی مراحل عمل ماشین‌کامل استرلینگ. (اعداد زیر هر نمودار معرف فرایندی هستندکه درنمودار PV شکل۱.۶ ب نشان داده شده‌اند.) (ب) چرخهٔ کامل استرلینگ برروی نمودار PV.

سرد به قسمت داغ رانده می‌شود ووارد قسمت سمت‌چپ‌که در دمای بالاتر θ_H قراردارد می‌گردد. برای انجام این‌کار، بازمولدگرمای $|Q_R|$ رابه‌گاز می‌دهد. توجه‌کنیدکه فرایند ۳←۲ درشکل ۱.۶ ب درحجم ثابت رخ می‌دهد.

۴ ← ۳ اکنون درحالی‌که پیستون سمت چپ، که به منبع گرم وصل‌است، به حرکت‌خود به سوی پایین ادامه می‌دهد، پیستون سمت راست ساکن باقی می‌ماند و باعث می‌شودکه گاز دستخوش یك انبساط تقریباً همدما شودکه طی آن، همان‌طورکه درشکل ۱.۶ ب نشان داده شده است، گرمای $|Q_H|$ دردمای θ_H جذب می‌شود.

۱ ← ۴ هردوپیستون درجهت مخالف یکدیگر حرکت می‌کنند وازاین روگازرا ازطریق «بازمولد» ازطرف داغ به طرف سرد می‌رانند وتقریباً همان مقدارگرمای $|Q_R|$ راکه درفرایند ۳←۲ جذب شده بودبه «بازمولد» پس می‌دهد. این فرایندعملا درحجم ثابت صورت می‌گیرد.

نتیجهٔ خالص چرخهٔ مذکورجذب گرمای $|Q_H|$ در دمای بالای θ_H ودفع گرمای $|Q_C|$ در دمای پایین θ_C ، وتحویل کار $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ به‌محیط است، که طی‌آن هیچ انتقال‌گرمای خالصی دراین دو فرایند باحجم ثابت صورت نمی‌گیرد. باید تأکیدشود که شکل ۱.۶ ب براین فرضها استوار است‌که ۱) گازکامل است، ۲) هیچ نشت‌گازی صورت نمی‌گیرد، ۳) هیچ‌گرمایی از طریق دیواره‌های سیلندرتلف و یا کسب نمی‌شود، ۴) هیچ‌گرمایی ازداخل «بازمولد» جریان نمی‌یابد، و ۵) هیچ اصطکاکی وجودندارد. نموداری‌که چرخهٔ واقعی استرلینگ رانشان می‌دهد، بیشترشبیه به شکل۲.۶ است. حتی اگر این شرایط ایده‌آل می‌توانستند در عمل تحقق یابند، بازهم مقداری‌گرما در دمای

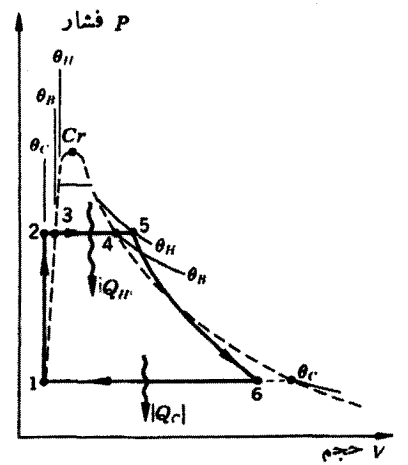


شکل۲.۶ نمودار نشان‌دهندهٔ ماشین واقعی استرلینگ.

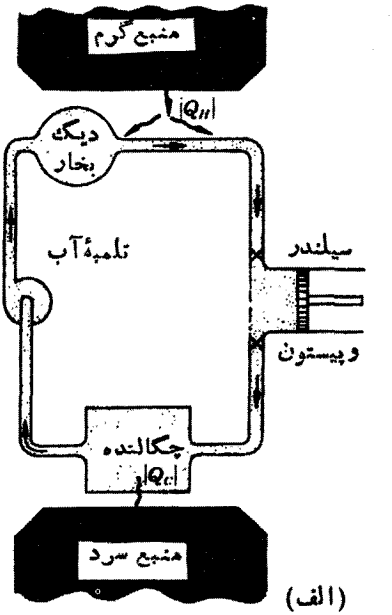
پایینتر، $|Q_C|$، دفع می‌شد و لذا همهٔ $|Q_H|$ ورودی نمی‌توانست به‌کار تبدیل شود.

۳.۶ ماشین بخار

یك نمودار طرح‌وار ازیك نیروگاه ابتدایی بخاردرشکل ۳.۶ نشان داده شده است. نحوهٔ کارچنین دستگاهی را می‌توان با دنبال‌کردن تغییرات فشار وحجم جرم ثابت کوچکی‌ازآب هنگامی‌که از چگالنده، ازطریق دیگ بخار، به داخل اتاقك انبساط می‌رود ودوباره به چگالنده بازمی‌گردد، دریافت.آب داخل چگالنده درفشاری کمتر ازفشاراتمسفر ودر دمایی کمتر ازنقطهٔ جوش متعارف قراردارد. این‌آب توسط یك تلمبه وارد دیگ بخارمی‌شودکه فشار و دمای آن بمراتب بیشتر است. در داخل دیگ بخار آب ابتدا تا نقطهٔ جوش‌گرم شده وسپس تبخیرمی‌شود، این‌دوفرایند تقریباً درفشارثابت صورت می‌گیرند.آنگاه درهمان فشار، بخار ابرگرم[1] می‌شود. سپس به درون یك سیلندر جریان می‌یابد ودرآنجا به طور تقریباً بی‌دررو در مقابل یك پیستون ویا یك دسته پره‌های توربین، انبساط پیدا می‌کند، تا اینکه فشار ودمای‌آن‌کاهش یابد وبه فشارودمای چگالنده برسد. بالاخره در چگالنده،



(ب)



(الف)

شکل ۳.۶ (الف) ماشین بخار ابتدایی. (ب) نمودار PVی چرخهٔ رانکین.

1. superheated

درهمان دما وفشار اولیه، بخارتقطیر، وبه‌آب تبدیل می‌شود، وچرخه کامل می گردد.

نحوهٔ عمل واقعی ماشین بخار شامل چندین فرایند است که تحلیل دقیق مسئله را مشکل می‌سازد. این‌فرایندها عبارتند از: ۱) شتاب وتلاطمی که اختلاف فشارلازم برای جریان یافتن بخار از یك قسمت دستگاه به قسمت دیگر ایجاد می کند، ۲) اصطکاك، ۳) رسانش گرما ازطریق دیواره‌ها درطی انبساط بخار، ۴) انتقال گرما دراثراختلاف دمای بین کوره ودیگ بخار.

یك‌تقریب مرتبهٔ اول برای‌حل مسئلهٔ ماشین بخار با اتخاذ بعضی فرضهای سادەساز امکان‌پذیر است، گرچه در عمل این فرضها به هیچ‌وجه تحقق یافتنی نیستند، لااقل حد بالایی برای بازده چنین دستگاهی به دست می‌دهند، وچرخه‌ای را تعریف می کنندکه به چرخهٔ رانکین موسوم است ومی‌توان‌به کمك‌آن رفتار واقعی یك ماشین بخار را موردبحث قرار داد.

در شکل ۳.۶ ب سه منحنی همدمای آب در نمودار PV نشان داده شده‌اند: یکی در θ_C متناظر بادمای‌چگالنده‌است،دیگری در θ_B برای دمای دیگ بخار، ویك منحنی‌سوم که در دمای باز هم بالاتر θ_H قرار دارد. منحنیهای خطچین بترتیب، منحنیهای مایع و بخار اشباع شده‌اند. در چرخهٔ رانکین تمام فرایندها خوش‌رفتار فرض می‌شوند؛ و لذا مشکلات ناشی از شتاب، تلاطم، اصطکاك، و اتلافهای گرمایی حذف می گردند. چرخهٔ رانکین ازنقطهٔ ۱، که معرف حالت 1b آب مایع اشباع شده درفشار چگالنده است‌شروع می‌شود وشامل شش‌فرایند زیر است:

۲ ← ۱ تراکم بی‌درروی آب در فشار دیگ بخار (فقط یك تغییر دمای خیلی کوچك در طی این فرایند انجام‌می گیرد).
۳ ← ۲ گرم کردن همفشارآب تانقطهٔ جوش.
۴ ← ۳ تبخیر همفشار وهمدمای‌آب وایجاد بخار اشباع شده.
۵ ← ۴ ابرگرم‌کردن بخار به‌طور همفشار و تبدیل آن به‌بخار ابرگرم در دمای θ_H.
۶ ← ۵ انبساط بی‌درروی بخار وتبدیل‌آن به بخارمرطوب.
۱ ← ۶ تراکم همفشار وهمدمای بخار وتبدیل‌آن به‌آب اشباع شده در دمای θ_C.

درطی فرایندهای ۳ ← ۲ ، ۴ ← ۳ و ۵ ← ۴ گرمای $|Q_H|$ ازیك منبع داغ وارد دستگاه‌می‌شود؛ درصورتی‌که درطی فرایندتقطیر ۱ ← ۶، گرمای $|Q_C|$ توسطسیستم به یك منبع که در دمای θ_C قراردارد داده می‌شود. این فرایند چگالش باید وجود داشته باشد تا سیستم را به حالت اولیهٔ ۱ بازگرداند. ازآنجاکه درطی چگالش‌آب همیشه گرما

دفع می‌شود، $|Q_C|$ نمی‌تواند مساوی‌صفرشود، لذاگرمای ورودی $|Q_H|$ نمی‌تواندکاملاً تبدیل به‌کار شود.

۴.۶ ماشینهای درون سوز

در ماشینهای بنزینی، چرخه شش فرایند داردکه چهارتای آنهـا مستلـزم حرکت پیستون هستند وضربه نامیده می‌شوند:

۱. ضربهٔ مَکش. مخلوطی ازبخاربنزین وهوا براثر مکش‌پیستون به داخل استوانه‌آورده می‌شود. فشار محیط خارج به‌اندازه‌ای ازفشار مخلوط بیشتر است‌که می‌تواند ایجاد شتاب‌کند و بر اصطکاك غلبه کند.

۲. ضربهٔ تراکم. مخلوط بخار بنزین‌وهوا متراکم می‌شود تا این‌که فشار ودمای‌آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای بالا رود. این عمل توسط ضربهٔ تراکمی پیستون، که درآن‌اصطکاك، شتاب، واتلاف‌گرمای ناشی از رسانش حضور دارند، انجام می‌شود.

۳. اشتعال. احتراق مخلوط داغ، به‌طور خیلی سریع تـوسط یك جرقـهٔ الکتریکی‌انجام می‌گیرد. محصولات احتراقی حاصله به‌فشار ودمای زیادی می‌رسند، ولی حجم بدون تغییر باقی می‌ماند. پیستون درطی این فرایند حرکت نمی‌کند.

۴. ضربهٔ قدرت. محصولات داغ احتراقی منبسط می‌شوند و پیستون را بـه سمت خارج می‌رانند ولذا افتی درفشار ودما پدید می‌آید. ایـن همان ضربهٔ قدرت پیستون استو با اصطکاك، شتاب، ورسانش‌گرما همراه است.

۵. مرحلهٔ خروج‌گاز از دریچه[1]. محصولات احتراق‌درپایان ضربهٔ قدرت‌هنوز درفشارودمای بالاتری نسبت به بیرون قرار دارند. ازطریق یك دریچهٔ خروجی قدری ازگاز خارج می‌شود تا فشار تقلیل یابد وبه فشاراتمسفر برسد. پیستون درطی این فرایند حرکت نمی‌کند.

۶. ضربهٔ خروج[2]. پیستون تقریباً همهٔ‌محصولات احتراق باقیمانده را باواردآوردن‌فشاری که به اندازهٔ‌کافی بیشتر ازفشار خارج است به بیرون می‌راند وباعث شتاب می‌شود وبر اصطکاك غلبه می‌کند. این ضربه، ضربهٔ خروج نام دارد.

درفرایندهای‌بالا چندین پدیده وجود دارندکه تحلیل‌ریاضی‌مسئله را تقریباً غیرممکن می‌سازند، از جملهٔ این پدیده‌هـا اصطکاك، شتاب، اتلاف‌گرما بـراثـر رسانش، و واکنش

---

1. valve exhaust 2. exhaust stroke

شیمیایی بین بخار وبنزین وهوا هستند. با حذف این اثرات مزاحم می‌توان موضوع مورد بحث را تا حد زیاد ودرعین حال مفیدی ساده‌کرد، دراین صورت ما نوعی ماشین بنزینی کامل خواهیم داشت‌که چرخه‌ای را موسوم به چرخهٔ اتو می‌پیماید.

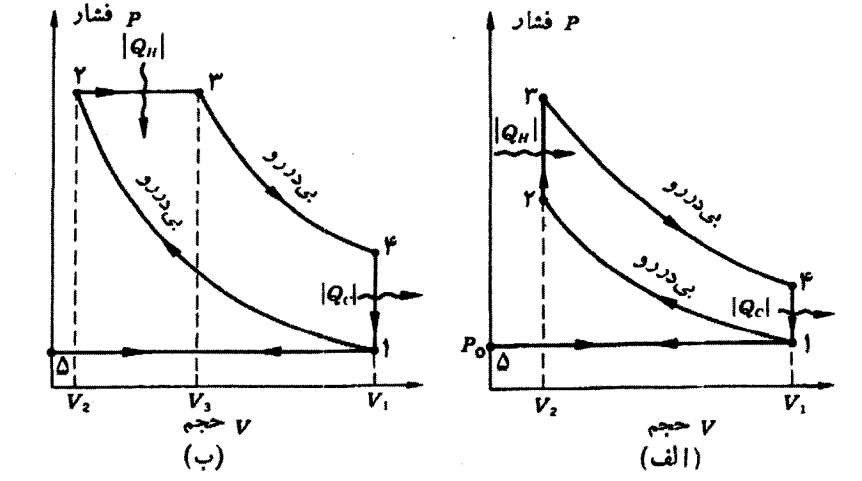
نحوهٔ عمل یك ماشین بنزینی را می‌توان بافرض‌کردن مجموعه‌ای ازشرایط‌کامل، به طور تقریبی بیان‌کرد؛ این شرایط عبارتند از: ۱) مادهٔ کارکن همیشه هواست، که‌مانند یك‌گازکامل با ظرفیتهای گرمایی ثابت عمل می‌کند. ۲) تمام فرایندها ایستاوارند. ۳) هیچ اصطکاکی وجود ندارد. براساس این فرضیه‌ها چرخهٔ استاندارد اتو، که با هواکار می‌کندازشش فرایند سادهٔ گازکامل تشکیل شده‌است، اینها درنمودار PVی شکل۶.۴الف رسم شده‌اند.

۱ ← ۵ یك ورودی ایستاوار همفشار را درفشار اتمسفر نشان می‌دهد. هیچگونه اصطکاك و شتابی وجود ندارد. بتدریج‌که تعداد مولکولها از صفر به n_1 می‌رسد، حجم برطبق معادلهٔ

$$P_0V = bR\theta_1$$

ازصفر به V_1 می‌رسد، که درآن P_0 فشار اتمسفری و θ_1 دمای هوای بیرون است.

۲ ← ۱ نشانگر تراکم بی‌دررو ایستاوار n_1 مول هواست. هیچگونه اصطکاك و اتلاف‌گرما ازدیواره‌های استوانه وجود ندارد. تغییر دما از θ_1 تا θ_2 طبق معادلهٔ



شکل ۴.۶ (الف) چرخهٔ هوای استاندارد اتو. (ب) چرخهٔ هوای استاندارد دیزل.

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1}$$

انجام می‌گیرد.

۳ ← ۲ معرف افزایش ایستاوار دما و فشار n_1 مول هوا به طور هم‌حجم است که دراثر جذب گرمای $|Q_H|$ ازیك تعداد منابع خارجی که دماهایشان‌درگسترهٔ θ_2 تا θ_3 قرار دارند،ایجاد می‌شود. اگرفقط یك منبع‌در دمای θ_3 وجود می‌داشت، جریان‌گرما ایستاوار نمی‌بود. منظور ازاین فرایند بیان تقریبی اثر انفجار دریك ماشین بنزینی است.

۴ ← ۳ معرف یك انبساط ایستاوار بی‌دروی n_1 مول هواست،که در آن دما برطبق معادلهٔ

$$\theta_3 V_2^{\gamma-1} = \theta_4 V_1^{\gamma-1}$$

افت می‌کند واز θ_3 به θ_4 می‌رسد.

۱ ← ۴ کاهش ایستاوار دما وفشار n_1 مول هوابه طور هم‌حجم را، که ازپس‌دادن حرارت $|Q_C|$ به تعدادی منبع خارجی واقع درگسترهٔ دمای θ_4 تا θ_1، ناشی می‌شود، نشان می‌دهد. این فرایند به منظوربیان تقریبی افت فشار تا فشار اتمسفری دراثربازشدن دریچهٔ خروجی است.

۵ ← ۱ خروج ایستاوار همفشار را درفشار اتمسفر نشان می‌دهد. بتدریج که‌تعداد مول‌ها از n_1 به صفرمی‌رسد، حجم از V_1 به صفر می‌رسد و دما در مقدار ثابت θ_1 باقی می‌ماند.

روشن است که دو فرایند همفشار ۱ ← ۵ و ۵ ← ۱ اثریکدیگر را خنثی می‌کنند ولزومی‌ندارد که ازاین‌پس به‌حساب‌آورده شوند. ازچهارفرایند باقیمانده،فقط دردوتای‌آنها جریان‌گرما وجود دارد. از ۲ به ۳ به اندازهٔ $|Q_H|$ واحد گرما در دماهای بالا جذب و از ۴ به ۱ به اندازهٔ $|Q_C|$ واحد گرما در دماهای پایینتر دفع می‌شود، همان طورکه در شکل ۴.۶ الف نشان داده شده است.

بافرض اینکه C_P درطول خط ۳ ← ۲ ثابت باشد، داریم

$$|Q_H| = \int_{\theta_2}^{\theta_3} C_P d\theta = C_P(\theta_3 - \theta_2)$$

همچنین برای فرایند ۱ ← ۴ داریم

$$|Q_C| = \int_{\theta_4}^{\theta_1} C_V \, d\theta = C_V(\theta_4 - \theta_1)$$

بنابراین بازده‌گرمایی عبارت است از

$$\eta = ۱ - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = ۱ - \frac{\theta_۴ - \theta_۱}{\theta_۳ - \theta_۲}$$

از این دوفرایند بی‌دررو معادلات زیرحاصل می‌شود

$$\theta_۴ V_۱^{\gamma - ۱} = \theta_۳ V_۲^{\gamma - ۱}$$

و

$$\theta_۱ V_۱^{\gamma - ۱} = \theta_۲ V_۲^{\gamma - ۱}$$

که پس ازکم‌کردن ازیکدیگر، داریم

$$(\theta_۴ - \theta_۱) V_۱^{\gamma - ۱} = (\theta_۳ - \theta_۲) V_۲^{\gamma - ۱}$$

یا

$$\frac{\theta_۴ - \theta_۱}{\theta_۳ - \theta_۲} = \left(\frac{V_۲}{V_۱}\right)^{\gamma - ۱}$$

با نشان دادن نسبت $V_۱/V_۲$ به r ، که نسبت تراکم یا نسبت انبساط خوانده می‌شود، نهایتاً خواهیم داشت

$$\eta = ۱ - \frac{۱}{(V_۱/V_۲)^{\gamma - ۱}} = ۱ - \frac{۱}{r^{\gamma - ۱}} \qquad (۳-۶)$$

دریك ماشین بنزینی واقعی، r را نمی‌توان بیشتر ازحدود ۱۰ کرد، زیرا اگر r بزرگتر ازاین مقدارباشد، افزایش دما در اثرتراکم مخلوط بنزین و هواآنقدر زیاد خواهد بودکه قبل از جرقه زدن، باعث احتراق خواهدشد. این عمل، اشتعال پیش‌رس نامیده می‌شود. اگر r را مساوی ۹ و γ را مساوی ۱٫۵ بگیریم (برای هوا γ بیشترنزدیك به ۱٫۴ است)، داریم

$$\eta = ۱ - \frac{۱}{\sqrt{۹}}$$

$$= \text{درصد } ۶۷ = ۰٫۶۷$$

تمام‌آثار مزاحم موجود دریك ماشین بنزینی واقعی، نظیر شتاب، تلاطم و رسانش گرما در اثر اختلاف دمای محدود، طوری هستندکه بازده را ازآنچه‌که در «چرخهٔ هوای استاندارد اتو» داشتیم، خیلی‌کمتر می‌کنند.

در ماشین دیزل، فقط هوا در قسمت ورودی پذیرفته می‌شود. هوا به‌طور بی‌دررو متراکم می‌شود تا این‌که دما به‌قدرکافی بالابرود وبتواندگازوئیلی راکه به‌داخل استوانه پاشیده می‌شود پس ازتراکم محترق‌کند. میزان پاشیده شدن‌گازوئیل طوری تنظیم‌می‌شود

که احتراق تقریباً به‌طورهمفشار، درحالی‌که درحین احتراق پیستون به‌سمت‌خارج حرکت می‌کند، انجام گیرد. بقیهٔ چرخه، یعنی ضربهٔ قدرت، خروج گاز از دریچه، وضربهٔ خروج، دقیقاً مانند ماشین بنزینی است. در ماشین دیزل، همانند ماشین بنزینی، اثرهای مزاحم معمولی از قبیل ترکیب شیمیایی، اصطکاك، شتاب و اتلاف گرما به وقوع می‌پیوندد. اگر به‌کمك همان فرضهایی که قبلا بیان کردیم این اثرات را حذف کنیم، یك نوع ماشین دیزل ایده‌آل خواهیم داشت که چرخه‌ای معروف به چرخهٔ هوای استاندارد دیزل[1] را می‌پیماید. اگرخط ۳ ← ۲ درشکل ۴.۶ الف به‌جای عمودی بودن، افقی‌فرض شود، چرخهٔ‌حاصله «چرخهٔ هوای استاندارد دیزل» خواهدبودکه درشکل ۴.۶ ب نشان داده شده است.

بسادگی‌می‌توان نشان‌دادکه بازده یك ماشین دریك چرخهٔ دیزل‌ایده‌آل، ازرابطهٔ‌زیر به دست می‌آید

$$\eta = ۱ - \frac{۱}{\gamma} \frac{(۱/r_E)^{\gamma} - (۱/r_C)^{\gamma}}{(۱/r_E) - (۱/r_C)} \qquad (۴-۶)$$

که درآن $r_E = \frac{V_۱}{V_۳}$ = نسبت انبساط

و $r_C = \frac{V_۱}{V_۲}$ = نسبت تراکم

درعمل، نسبت تراکم یك ماشین دیزل می‌تواند خیلی بزرگتر ازمقدار متناظرآن درماشینهای‌بنزینی باشد، زیرا دراینجا فقط هوا تراکم پیدا می‌کند ولذا هیچ‌گونه نگرانی ازبابت‌اشتعال پیش‌رس موجود نیست. مثلا اگر $r_C = ۱۵$ ، $r_E = ۵$ و $\gamma = ۱٫۵$، داریم

$$\eta = ۱ - \frac{۲}{۳} \frac{(۱/۵)^{۳/۲} - (۱/۱۵)^{۳/۲}}{۱/۵ - ۱/۱۵}$$

$$= ۱ - ۵(۰٫۰۸۹۵ - ۰٫۰۱۷۲)$$

$$= \text{درصد} ۶۴$$

البته بازده ماشینهای دیزل واقعی، بنا به دلایلی‌که در مورد ماشین بنزینی ذکرشد، از این مقدارهم کمتر است.

درماشین دیزل، که هم‌اکنون بررسی شد، برای‌پیمودن یك چرخه چهارضربهٔ‌پیستون لازم است وفقطیکی ازآنها ضربهٔ قدرت است. ازآنجاکه دریك ماشین دیزل‌فقط هواتراکم پیدا می‌کند، می‌توان ضربه‌های خروج ومکش را حذف‌کرد وبه این ترتیب چرخه را بادو

---

1. air - standard Diesel cycle

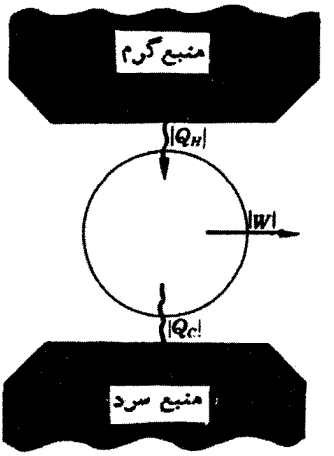
ضربه تکمیل کرد. درماشین دیزل با چرخهٔ دوضربه‌ای، ضربه‌ها یك‌درمیان ضربهٔ قدرت هستند ولذا توان ماشین دوبرابرمی‌شود. اصل به کاررفته خیلی ساده است: درپایان‌ضربهٔ قدرت، وقتی که‌سیلندر مملو ازمحصولات احتراق است، شیرباز می‌شود وتخلیهٔ محصولات احتراق تاآنجاکه به فشار اتمسفری برسند ادامه پیدا می‌کند وسپس به عوض استفاده از خود پیستون‌برای اخراج‌بقیهٔ گازها، هوای‌تازه به داخل سیلندردمیده وجایگزین‌محصولات احتراق می‌شود. یك دمنده، که توسط خود ماشین عمل می‌کند، برای این منظوربه‌کار برده می‌شود، وبنابراین‌دریك‌عمل ساده، همان‌کاری راکه قبلا احتیاج به دوضربهٔ جداگانهٔ پیستون داشت، به‌انجام می‌رساند.

۵.۶ قانون دوم ترمودینامیك به بیان کلوین ـ پلانك

درصفحات قبل، چهارماشین گرمایی مختلف به‌طورخلاصه، وقدری سطحی توصیف‌شدند. البته، انواع‌بیشتری ازماشینهاوبسیاری جزئیات ساختاری، روشهای‌افزایش بازده‌گرمایی، تحلیلهای ریاضی، وغیره، وجوددارندکه موضوع ترمودینامیك مهندسی‌را تشکیل‌می‌دهند. پیدایش‌ترمودینامیك، مدیون کوششهایی‌است که برای تبدیل گرما به‌کار و گسترش‌نظریه‌های مربوط به سیستمهایی که برای این منظور اختراع شده‌اند به عمل آمده است. بنابراین می‌توان ادعاکردکه یکی‌ازقوانین بنیادی ترمودینامیك برنحوهٔ کار ماشینهای گرمایی پایه‌گذاری شده است. مشخصات مهم چرخه‌های گرمایی را می‌توان به ساده‌ترین بیان، به‌گونهٔ زیرخلاصه کرد:

۱. فرایند یا فرایندهایی‌وجود دارندکه درخلال‌آنها ازیك منبع خارجی واقع در دمای‌زیاد گرما جذب می‌شود (این‌منبع اختصاراً منبع‌گرم خوانده می‌شود).
۲. فرایند یا فرایندهایی وجود دارندکه درخلال آنها گرما، به یك منبع خارجی با دمای پایینتر پس داده می‌شود (این منبع اختصاراً منبع سرد خوانده می‌شود).
۳. فرایند یا فرایندهایی وجود دارندکه درطی‌آن به محیط کار تحویل می‌شود.

اینها طرح‌وار درشکل ۵.۶ نشان داده شده‌اند. هرگز ماشینی ساخته نشده است که گرمایی‌راکه ازیك منبع گرفته‌است بدون اینکه مقداری ازآن رابه‌یك منبع واقع در دمای پایینتر پس بدهد، به‌کارتبدیل کند. این بیان منفی، که نتیجهٔ تجربیات مهندسی است، همان قانون‌دوم ترمودینامیك است وبه راههای مختلفی‌فرمول‌بندی شده است. بیان اولیهٔ کلوین این است که: «غیرممکن است بتوان توسط یك عامل بیجان مادی، با سردکردن قسمتی ازماده‌تا دمایی کمترازسردترین اجسام مجاورآن، اثرمکانیکی به‌دست‌آورد.» به‌بیان‌پلانك،



شکل ۵.۶ نمایش نمادی ماشین گرمایی

«غیرممکن‌است بتوان ماشینی ساخت که درحین پیمودن یك چرخهٔ کامل هیچ اثری جزبلند-کردن یك وزنه وسردکردن یك منبع گرمایی‌ایجاد نکند.» می‌توانیم این‌دوبیان را درقالب یك بیان‌معادل، که ازاین پس ازآن به عنوان قانون‌دوم به‌بیان‌کلوین - پلانك یاد خواهیم کرد، ترکیب کنیم لذا:

هیچ فرایندی‌که تنها نتیجهٔآن جذب‌گرما ازیك منبع و تبدیل این گرما به کاربباشد، امکان پذیرنیست.

اگرقانون دوم درست نبود، این امکان وجود داشت که یك کشتی‌بخاررا دراقیانوس باگرفتن گرماازاقیانوس‌به حرکت درآوریم، یااین که یك نیروگاه را باگرفتن گرما ازهوای اطراف به‌کار انـدازیم. دانشجو باید توجه داشته باشدکـه هیچ یك از این «غیرممکن»ها قانون‌اول ترمودینامیك رانقض نمی‌کند. زیرا، هم اقیانوس وهم هوای محیط شامل‌ذخیرهٔ زیادی از انرژی داخلی است، که، از نظر اصولی، می‌توان‌آنها را به صورت جریان‌گرما استخراج‌کرد. درقانون اول چیزی وجود نداردکـه مانع تبدیل‌کامل‌گرمـا بـه‌کار شود. بنابراین، قانون‌دوم یکی از نتایج قانون اول نیست بلکه خود، قانون طبیعی جداگانه‌ای است‌که ناظربرجنبه‌ای ازطبیعت است که‌قانون اول‌آن را دربرنمی‌گیرد. قانون اول‌امکان ایجاد ونابودی انـرژی را نفی می‌کند؛ قانون دوم، امکان استفاده ازیـك روش خاص در بهره‌گیری از انرژی را نفی می‌کند. ماشینی که انرژی خود را به وجود می‌آورد و لـذا قانـون اول را نقض می‌کند، ماشین حرکت دائمی ازنوع اول نامیده می‌شود. ماشینی‌کـه فقط ازانرژی داخلی یك منبع گرمایی استفاده می‌کند، و لذا قانـون دوم را نقض می‌کند،

ماشین حرکت دائمی ازنوع دوم خوانده می‌شود.

۶.۶ یخچال

دیدیم که یك ماشین گرمایی وسیله‌ای است که توسط آن یك سیستم، چرخه‌ای را می‌پیماید که درآن هنگامی که دما بالاست مقداری گرما جذب می‌شود ومقدار کمتری گرما در یك دمای پایینتر دفع می‌شود، ومقداری کارخالص برروی محیط انجام می‌گیرد. اگرچرخه‌ای راکه درجهتی مخالف جهت ماشین پیموده می‌شود، تصورکنیم، نتیجهٔ خالص آن جذب مقداری گرمادریك دمای پایین، ودفع مقدار بیشتری گرما دریك دمای بالاتر، وانجام مقداری کارخالص برروی سیستم خواهد بود. وسیله‌ای که یك چرخه را در چنین جهتی می‌پیماید یخچال نامیده می‌شود، وسیستمی راکه دستخوش چنین چرخه‌ای می‌شود سردکن می‌نامند.

چرخهٔ استرلینگ قابلیت معکوس شدن را دارد، وهنگامی که معکوس‌شود، یکی از مفیدترین انواع یخچال را تولید می‌کند. کاربك یخچال کامل استرلینگ را می‌توان به بهترین نحو به‌کمك نمودارهای طرح‌وار شکل ۶.۶ الف، ونمودار PVی همراه آن درشکل ۶.۶ب دریافت.

۲ ← ۱ درحالی که پیستون سمت راست ساکن باقی می‌ماند، پیستون سمت چپ بالامی‌رود، وبا تراکم همدمای گاز در دمای θ_H، گرمای $|Q_H|$ را به منبع گرم پس می‌دهد.

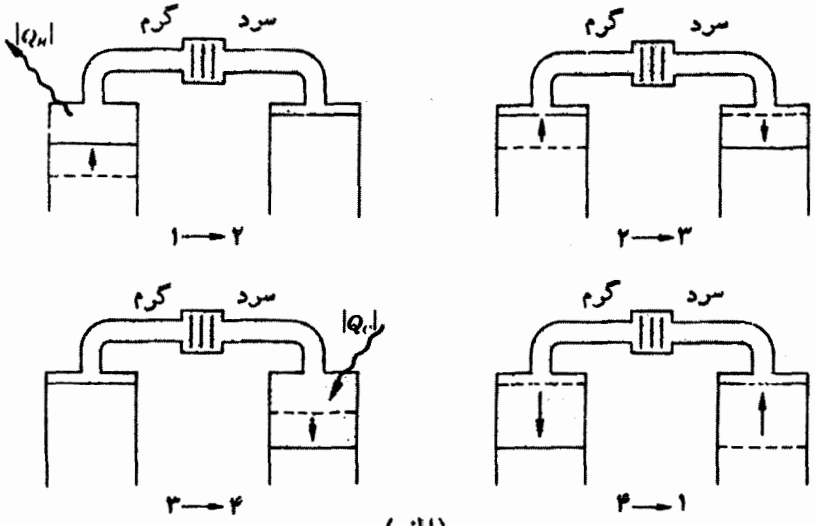
۳ ← ۲ هردوپیستون به‌یك اندازه وبه طور همزمان حرکت و گاز را وادار به عبور از «بازمولد» می‌کنند؛ گاز، گرمای $|Q_R|$ را به «بازمولد» می‌دهد ودرفضای سمت راست به صورت یك گازسرد پدیدار می‌شود. این عمل درحجم ثابت رخ می‌دهد.

۴ ← ۳ در حالی که پیستون سمت چپ ساکن باقی می‌ماند، پیستون سمت راست پایین می‌رود، وباعث یك انبساط همدما در دمای کم θ_C می‌شود، که درطی آن گاز گرمای $|Q_C|$ رااز منبع سرد جذب می‌کند.

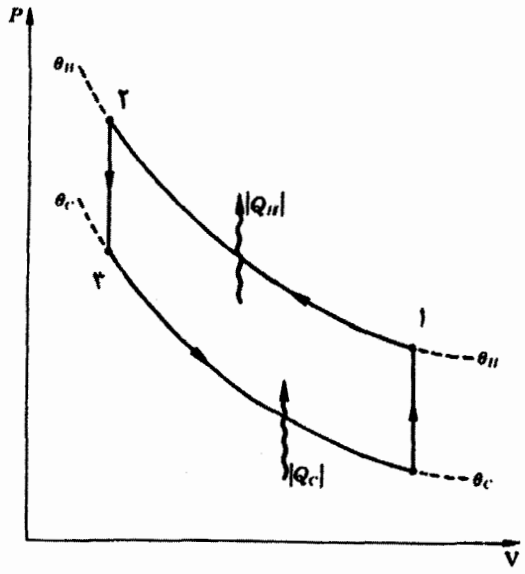
۱ ← ۴ هردوپیستون حرکت می‌کنندو گاز را درحجم ثابت ازطریق «بازمولد» از انتهای سرد به انتهای گرم می‌رانند وازاین‌راه تقریباً همان گرمای $|Q_R|$ راکه درفرایند ۳ ← ۲ به «بازمولد» داده شده بود جذب‌می‌کند.

درسالهای اخیر تعدادی ازشرکتهای مهندسی چرخهٔ سردکنندهٔ استرلینگ را در ساختن یخچالهای معمولی برای تولید دماهای پایین، از ۹۰ K تا ۱۲ K، به‌کار گرفته‌اند.

برای اینکه طرز کار یخچال را بهتر بفهمیم، بعضی از جزئیات یك ماشین سرد-



(الف)

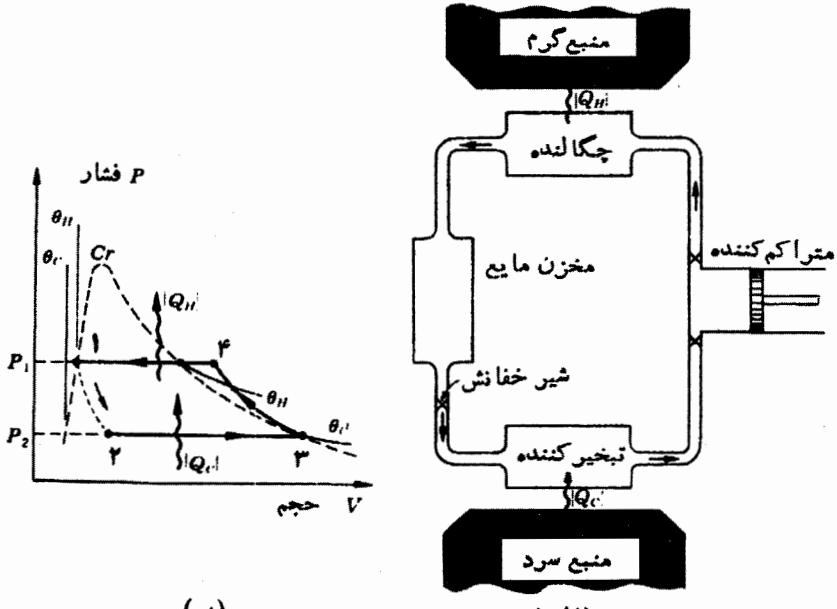


(ب)

شکل ۶.۶ (الف) نمودار نمایشی مراحل عمل یخچال کامل استرلینگ.
(ب) یخچال کامل استرلینگ در نمودار *PV*.

کنندهٔ تجارتی راکه دربیشتر یخچالهای الکتریکی منازل نیز انعکاس یافته است، در نظر می‌گیریم. نمودار طرح‌وار شکل ۷.۶ الف، مسیر انتقال جرم ثابتی ازمادهٔ سردکن را از مخزن مایع، که در دما وفشارچگالنده قراردارد، از طریق شیر فشارشکن و تبخیرکن، به داخل تراکم‌کننده وبالاخره بازگشت‌آن را به چگالنده نشان می‌دهد.

سردکن، به‌هنگام حضور درچگالنده درفشار بالایی قراردارد ودمای‌آن پایین‌ترین‌دمایی است که می‌توان ازسردکردن هوا یاآب‌بدان دست یافت. ماهیت‌سردکن همیشه به‌گونه‌ای است که، در این‌فشار ودما، به صورت یك مایع اشباع‌شده درمی‌آید. وقتی‌که یك سیال به طور بی‌دررو ازمیان یك منفذ باریك (شیرسوزنی) ازناحیه‌ای بافشار ثابت به‌ناحیه‌ای با فشارثابت پایینتر می‌رود، می‌گوییم که سیال‌دستخوش‌فرایندخفانشی[1] (رك مسئلهٔ ۴-۸)، یا دستخوش یك انبساط ژول - تامسون یا ژول - کلوین شده است. این فرایند به‌طور مشروحتر



شکل ۷.۶ (الف) نقشهٔ ابتدایی ماشین‌سردکننده. (ب) نمودار *PV*ی چرخهٔ یخچال تجارتی.

1. throttling process

درفصل ۹ بررسی خواهد شد. یکی از ویژگیهای مایعات (ونه گازهای) اشباع شده این است که یك فرایند خفانشی همیشه ایجاد سرما و تبخیر جزئی می کند. درتبخیرکن، سیال کاملا تبخیر می‌شود وگرمای تبخیر توسط اجسامی که باید سرد شوند، تأمین می‌شود. پس، بخار به‌طور بی‌دررو متراکم می‌شود، وبدین وسیله دمای آن افزایش می‌یابد. در چگالنده، بخار سرد می‌شود تا اینکه تقطیر وکاملا به مایع تبدیل شود.

چرخهٔ سردسازی ایده‌آلی که در نمودار PV درشکل ۷.۶ ب نشان داده شده است نتیجهٔ چشم‌پوشی ازمشکلات معمولی ناشی ازتلاطم، اصطکاك، واتلاف گرما وغیره‌است. درشکل ۷.۶ ب، دومنحنی همدما ازیك سیال مانندآمونیاك یا فرئون دریك نمودارنشان داده شده‌اند؛ یکی در θ_H ، یعنی دمای چگالنده، و دیگری در θ_C ، یعنی دمای تبخیرکن است. چرخهٔ سردسازی تجارتی ازنقطهٔ ۱، که نمایشگر حالت یك مایع اشباع شده در دما وفشار چگالنده است شروع می‌شود وازفرایندهای زیرتشکیل شده است:

۲ ← ۱ فرایند خفانشی که شامل افت درفشار و دماست. حالتهای بین حالتهای اولیه و نهایی یك سیال در طی یك فرایند خفانشی را نمی‌توان به کمك مختصات ترمودینامیکی کل‌سیستم توصیف کرد، ولذا نمی‌توان‌آنها را توسط نقاطی برروی یك نمودار PV نشان‌داد. ازاین‌جهت این نقاط را به صورت یك‌رشته خطچین بین ۱و۲ نشان داده‌ایم.

۳ ← ۲ تبخیر همدما وهمفشاری که درآن گرمای Q_C توسط سردکن در دمای پایین θ_C جذب می‌شود، و بدین‌وسیله مواد موجود درمنبع سرد را سرد می‌سازد.

۴ ← ۳ تراکم بی‌درروی بخار تا دمایی بالاتر ازدمای θ_H چگالنده.

۱ ← ۴ سردکردن وتقطیر همفشار در θ_H .

درمورد هریخچال، هدف، گرفتن حداکثر ممکن گرما ازمنبع سرد باصرف حداقل کار است. با این بیان، «خروجی» عبارت است ازگرمای گرفته شده ازمنبع سرد، و «ورودی» عبارت‌است‌ازکار. بنابراین‌ضریب عملکرد ω (که نسبت ارزش‌سردکنندگی نیز نامیده‌می‌شود) وبرابر است با

$$\omega = \frac{\text{گرمای استخراج شده ازمنبع سرد}}{\text{کار انجام شده بر روی سردکن}}$$

میزان مناسبی برای عملکرد یخچال به دست می‌دهد. اگر دریك چرخه، گرمای Q_C توسط سردکن ازمنبع سرد جذب شود وموتور الکتریکیی که یخچال را به‌کار می‌اندازد به‌اندازهٔ $|W|$ کارکند، داریم

$$\omega=\frac{|Q_C|}{|W|}=\frac{|Q_C|}{|Q_H|-|Q_C|}$$

ضریب عملکرد یك یخچال می‌تواند بـه اندازهٔ قابل مـلاحظه‌ای بزرگتر ازواحـد باشد. اگر مثلاً، مقدار ω را ۵ درنظربگیریم، داریم

$$\omega=\frac{|Q_C|}{|W|}=۵$$

اما

$$|Q_C|=|Q_H|-|W|$$

بنابراین

$$\frac{|Q_H|-|W|}{|W|}=۵$$

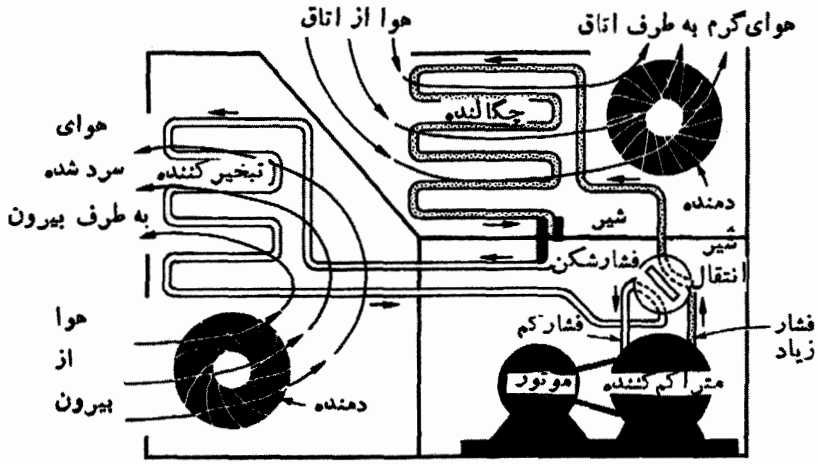
$$\frac{|Q_H|}{|W|}=۶$$

بنابراین گرمای آزاد شده در دمای بالاتر، شش‌برابر کار انجام‌شده است. اگر کار را یك موتور الکتریکی تأمین کند، به ازای هریك ژول انرژی الکتریکی داده شده، شش ژول گرما آزاد خواهد شد، و حال آنکـه اگر یك ژول انـرژی الکتریکی دریك مقاومت مصرف می‌شد، حداکثر ممکن بود یك ژول گرما به‌دست‌آید. بنابراین خیلی مقرون به‌صرفه به‌نظرمی‌آیدکه خانه‌ها را با سردکردن محیط خارج، گرم کنیم.

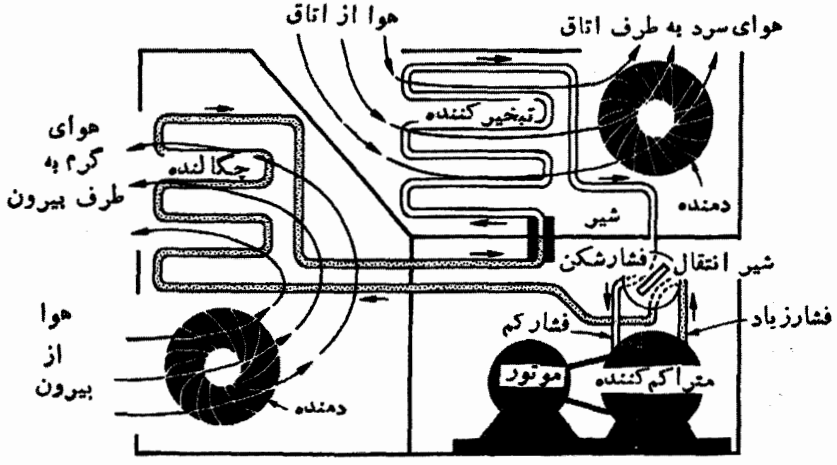
این موضوع اولین بار درسال ۱۸۵۲/۱۲۳۱ توسط لرد کلوین، که ماشینی را بـه این منظور طراحی کرده بود، خاطرنشان شد. اما این وسیله هرگز ساخته نشد، تا اینکـه در حدود۷۵سال بعد، هالدین[1] اصول آن را به‌کار گرفت وخانه‌اش را در اسکاتـلند با سرد- کردن هوای خارج و آب شهر، گرم کرد. وسایل بسیاری کـه معروف به «پمپهای گرمایی» هستند به‌بازارآمده‌اندکه برای گرم کردن خانه در زمستان ازطریق سردکردن زمین وهوای بیرون، یاسردکردن آب‌لوله‌کشی به‌کارمی‌روند. باچرخاندن یك‌شیر ومعکوس کردن‌جریان مادهٔ سردکننده، پمپ گرمایی را می‌توان برای سردکردن یك‌خانه درتابستان، همان‌طورکه درشکل۸.۶ نشان داده شده است، نیزبه‌کاربرد. ضریب عملکرد یخچالها وپمپهای گرمایی تجارتی گوناگون، بین ۲ تا ۷ است. طرح، نصب، وراه اندازی چنین واحدهایی، اکنون شاخهٔ مهمی ازمهندسی را تشکیل می‌دهند.

---

1. Haldane



(الف)



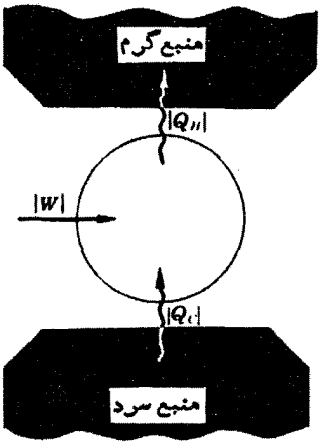
(ب)

شکل ۸۰۶ (الف) گرم کردن خانه با سرد کردن هوای خارج.
(ب) سرد کردن خانه با گرم کردن هوای خارج.

کاریك یخچال را می‌توان با نمودار طرح‌وار شکل ۹.۶، که باید بانمودار ماشین متناظر باآن درشکل ۵.۶ مقایسه شود، نشان داد. همیشه برای انتقال گرما ازیك منبع سرد به یك منبع گرم، احتیاج‌به انجام‌کار است. دریخچالهای خانه‌ها این‌کار معمولا توسط یك موتور الکتریکی انجام می‌گیرد، که هزینهٔ کارآن به طورمنظم در صورتحساب ماهانه ظاهرمی‌شود. برای بشرموهبتی بود اگر به هیچ منبع انرژی خارجی نیاز نبود، ولی باید قبول کردکه تجربه عکس این را نشان می‌دهد. این بیان منفی بـه قانـون دوم بـه بیان کلاؤسیوس منجرمی‌شود:

هیچ فرایندی‌که تنها نتیجهٔ‌آن انتقال‌گرما ازیك جسم سردتر به یك جسم گرمتر باشد امکان‌پذیر نیست.

درنظراول، بیان‌کلوین-پلانك وبیان‌کلاؤسیوس‌کاملا غیرمرتبط به‌نظرمی‌رسند، ولی خواهیم دیدکه این دو ازهرنظر بایکدیگر هم‌ارزند.



شکل ۹.۶ نمایش نمادی یخچال

۷.۶ هم‌ارزی بیان‌کلوین ـ پلانك با بیان‌کلاؤسیوس

درنخستین‌گام قراردادهای زیررا می‌پذیریم

$K =$ درستی بیان‌کلوین ـ پلانك

$K - =$ نادرستی بیان‌کلوین ـ پلانك

C = درستی بیان کلاؤسیوس

C — = نادرستی بیان کلاؤسیوس

دوموضوع یابیان را وقتی هم‌ارز گویندکه درستی‌اولی دلالت بردرستی‌دومی ودرستی‌دومی دلالت بردرستی‌اولی کند. نماد $\supset$ رابرای «دلالت می‌کند» ونماد $\equiv$ را برای «هم‌ارزی» به‌کارمی‌بریم، بنا به تعریف

$$K \equiv C$$

وقتی‌که $K \supset C$ و $C \supset K$

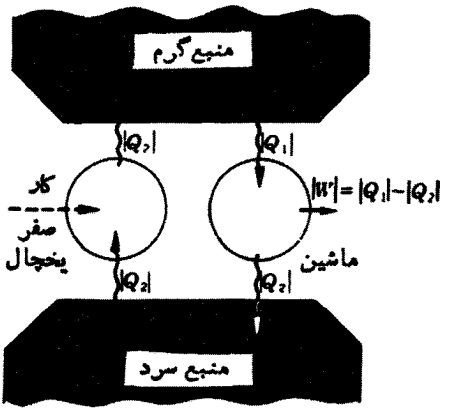
اکنون، این را هم می‌توان بآسانی نشان دادکه

$$K \equiv C$$

وقتی‌که $-K \supset -C$ و $-C \supset -K$

بنابراین، برای اثبات هم‌ارزی K و C ، باید نشان دهیم‌که نقض یکی باعث نقض‌دیگری می‌شود.

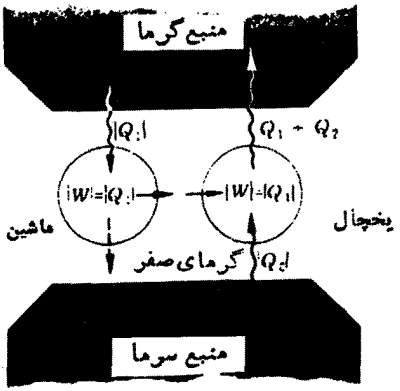
۱. برای اثبات $K \supset C-$ ، یخچالی را درنظربگیرید (سمت چپ شکل ۱۰.۶) که‌برای انتقال $|Q_2|$ واحدگرماازمنبع سرد به‌منبع گرم احتیاج به انجام هیچ‌کاری نداشته باشد



شکل ۱۰.۶ اثبات $K \supset C-$. یخچال‌سمت‌چپ ناقض C است، یخچال وماشین وقتی‌که‌با یکدیگر عمل می‌کنند بیان کلوین را نقض می‌کنند.

و لذا بیان کلاؤسیوس را نقض کند. فرض کنید که یك ماشین گرمایی (سمت راست) نیز بین همان دومنبع به‌طریقی کار می‌کند که گرمای Q_2 به‌منبع سرد تحویل داده‌می‌شود. ماشین، البته، هیچ قانونی را نقض نمی‌کند، ولی یخچال و ماشین توأماً یك دستگاه خودکار تشکیل می‌دهند که تنها اثرش گرفتن گرمای $Q_1 - Q_2$ ازمنبع گرم وتبدیل تمام این گرما به‌کار است. بنابراین یخچال وماشین توأماً ناقض بیان کلوین ـ پلانك هستند.

۲. برای اثبات $C - \supset K -$ ، ماشینی را (سمت چپ شکل ۱۱.۶) درنظربگیرید، که‌هیچ گرمایی به منبع سرد پس نمی‌دهد ولذا بیان کلوین-پلانك رانقض می‌کند. فرض کنید که یك یخچال (سمت راست) نیزبین همان دومنبع عمل می‌کند وتمام‌کاری راکه توسط ماشین آزاد شده است، مصرف می‌کند. یخچال هیچگونه قانونی را نقض نمی‌کند، ولی ماشین ویخچال توأماً تشکیل یك‌دستگاه خودکار می‌دهندکه تنها اثرآن انتقال گرمای $|Q_2|$ از منبع سرد به‌منبع گرم است. بنابراین ماشین ویخچال توأماً بیان کلاؤسیوس را نقض می‌کنند.



شکل ۱۱.۶ اثبات $C - \supset K -$ موتور سمت چپ ناقض K ، وماشین‌ویخچال‌با یکدیگر ناقض C اند.

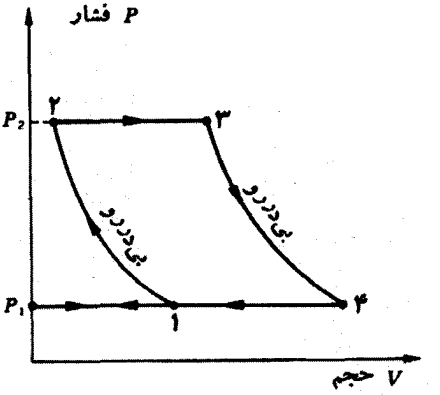
بنابراین به‌این نتیجه می‌رسیم که دوبیان قانون دوم هم‌ارزند. وهیچ فرقی‌نمی‌کند که‌کدام یك را دریك بحث بخصوص به‌کاربریم.

مسائل

۶-۱ شکل م ۶-۱ معرف یك نمودار PVی ساده شده ازچرخهٔ ژول برای گاز کامل است.

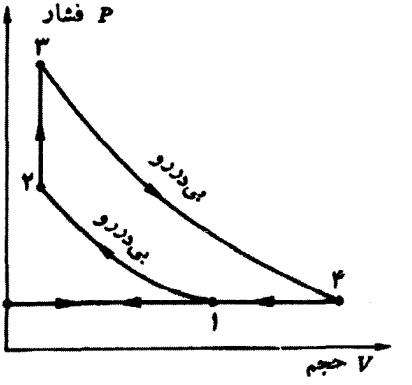
همهٔ فرایندها ایستاوارند، و C_P ثابت است. ثابت کنیدکه بازده گرمایی ماشینی که این چرخه را انجام می‌دهد عبارت است از

$$۱-\left(\frac{P_۱}{P_۲}\right)^{(۲-۱)/۲}$$



شکل م ۶-۱ چرخهٔ ژول برای گاز کامل.

۶-۲ شکل م ۶-۲ یك نمودار ساده شدهٔ PV ازچرخهٔ سارجنت[1] برای گاز کامل را نشان می‌دهد. همهٔ فرایندها ایستاوار، و ظرفیتهای گرمایی ثابت‌اند. ثابت کنیدکه بازده گرمایی ماشینی که این چرخه را انجام می‌دهد عبارت است از



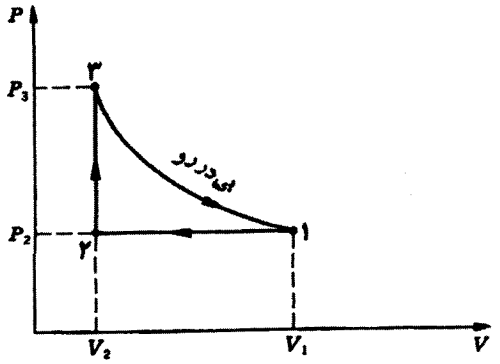
شکل م ۶-۲ چرخهٔ سارجنت برای گاز کامل.

1. Sargent

$$۱-\gamma\frac{\theta_۴-\theta_۱}{\theta_۳-\theta_۲}$$

۶-۳ شکل م ۶-۳ یك چرخهٔ ماشینی با گاز کامل را نشان می‌دهد. با فرض ثابت بودن ظرفیتهای گرمایی، نشان دهید که بازده گرمایی عبارت است از

$$\eta=۱-\gamma\frac{(V_۱/V_۲)-۱}{(P_۳/P_۲)-۱}$$



شکل م ۶-۳

۶-۴ یك ماشین گاز کامل در چرخه‌ای عمل می‌کند که نمودار PVی آن به‌صورت یك مستطیل است. $P_۱$ و $P_۲$ را بترتیب فشارهای پایینتر و بالاتر، و $V_۱$ و $V_۲$ را بترتیب حجمهای پایینتر و بالاتر فرض کنید.

(الف) کار انجام شده در یك چرخه را حساب کنید.

(ب) تعیین کنید کدام قسمتهای چرخه شامل جریان گرما به داخل گاز است، و مقدار گرمایی را که در یك چرخه وارد گاز می‌شود حساب کنید. (فرض کنید که ظرفیتهای گرمایی ثابت‌اند.)

(ج) نشان دهید که بازده این ماشین عبارت است از

$$\eta=\frac{\gamma-۱}{\dfrac{\gamma P_۲}{P_۲-P_۱}+\dfrac{V_۱}{V_۲-V_۱}}$$

۶-۵ یك ظرف شامل $10^{-3}m^3$ گاز هلیوم در دمای $3\ K$ و فشار 10^3Pa است. صفر انرژی داخلی هلیوم را دراین نقطه اختیار کنید.

(الف) دما درحجم ثابت به $300K$ افزایش داده می‌شود. بافرض اینکه هلیوم‌مانند یك گاز تك اتمی کامل عمل کند، چه‌مقدار گرما جذب می‌شود، وانرژی داخلی هلیوم چقدر است؟ این انرژی‌را باید گرمای ذخیره شده دانست یاکارذخیره شده؟

(ب) اکنون هلیوم به طور بی‌دررو تا دمای $3K$ منبسط می‌شود. کار انجام شده و انرژی داخلی جدید چقدر است؟آیا گرما، بلاعوض به‌کار تبدیل شده ودرنتیجه قانون‌دوم نقض شده است؟

(ج) اکنون هلیوم به‌طور عمدا تراکم می‌یابد وبه حجم اولیه‌اش رسانده می‌شود. مقادیر گرما وکار دراین‌فرایند چه‌هستند؟ بازده چرخه چقدر است؟ نمودار آن را در PV رسم کنید.

۶-۶ بازده یك ماشین کامل، که درچرخهٔ هوای‌دیزل استاندارد عمل می‌کند، یعنی معادلهٔ (۶-۴) را به دست‌آورید.

۶-۷ (الف) یك گاز کامل درنظربگیریدکه چرخهٔ کامل ماشین استرلینگ راکه در شکل ۱.۶ ب نشان داده شده است‌با «بازمولد» کامل طی می‌کند. نشان دهید

$$\eta = 1 - \frac{\theta_C}{\theta_H}$$

(ب) اگر این چرخه معکوس شود، ضریب عملکرد را محاسبه‌کنید.

۶-۸ در نواحی استوایی، آب نزدیك به سطح اقیانوس گرمتر ازآبهای عمقی است. آیا ماشینی‌که بین این دوسطح کارمی‌کند قانون دوم را نقض می‌کند؟

۶-۹ یك انبارهٔ الکتریکی به موتوری‌که‌برای بالاکشیدن یك وزنه به‌کار می‌رود، متصل است. انباره باگرفتن گرما ازهوای خارج دردمای ثابت باقی می‌ماند. آیا این ناقض‌قانون دوم است؟ چرا؟

۶-۱۰ بسیاری ازجامدات پارامغناطیسی وجود دارندکه انرژی داخلی‌آنها نظیریك گاز کامل‌فقط تابعی ازدماست. دریك‌کاهش همدمای میدان مغناطیسی، گرما ازیك جسم جذب وکاملا تبدیل به‌کارمی‌شود.آیا این ناقض قانون دوم است؟ چرا؟

۶-۱۱ حالت اولیهٔ ۱ره مول ازیك‌گاز کامل تك اتمی عبارت است از $P_0 = 32Pa$ و $V_0 = 8m^3$. درحالت نهایی $P_1 = 1Pa$ و $V_1 = 64m^3$. فرض‌کنیدکه‌گاز فرایندی را

درطول یك خط مستقیم به‌معادلهٔ $P=aV+b$ که درآن $a=-۳۱/۵۶$ و $b=۲۵۵/۷$، می‌پیماید. این‌خط را با رعایت مقیاس یك نمودار در PV رسم کنید ومقادیر زیر راحساب کنید.

(الف) θ، که تابعی است از V درطول این خط.
(ب) مقدار V که به ازای‌آن θ بیشینه است.
(ج) مقادیر θ_0، θ_{max} و θ_1.
(د) گرمای منتقل شدهٔ Q ازحجم V_0 به‌هرحجم دیگر V درطول خط.
(ه) مقدار P و V که به ازای‌آنها Q بیشینه است.
(و) گرمای منتقل شده درطول خط از V_0 به V $(Q=Q_{max})$.
(ز) گرمای منتقل شده از V $(Q=Q_{max})$ به V_1.

۶-۱۲ نشان دهیدکه دو نقطهٔ انتهایی مشخص شده درمسئلهٔ ۶-۱۱، روی یك منحنی بی‌دررو قرار دارند. چرخه‌ای که‌توسط ویلیس[1] وکروان[2] از دانشگاه رد‌آیلند[3] توصیف شده است و چرخهٔ «سعدی کارنو»[4] خوانده می‌شود، با پیشروی از ۰ تا ۱ در طول خط مسئلهٔ ۶-۱۱ واز ۱ تا ۰ درامتداد منحنی بی‌دررو، به دست می‌آید. نمودار PVی این چرخه را با رعایت مقیاس رسم کنید. مقادیر زیر را محاسبه کنید.

(الف) کارانجام شده برروی گاز درطول منحنی بی‌دررو.
(ب) کارخالص انجام شده درچرخه.
(ج) گرمای خالص منتقل شده به گاز.
(د) بازده چرخه.
(ه) بازده چرخهٔ کارنو که بین یك منبع دربیشینهٔ دما و یك منبع درکمینهٔ دما در چرخه عمل می‌کند.

---

1. Willis 2. Kirwan 3. Rhode Island
4. Sadi Carnot

۷

برگشت‌پذیری و مقیاس دمای کلوین

۱.۷ برگشت‌پذیری و برگشت‌ناپذیری

در ترمودینامیک، کار یک مفهوم ماکروسکوپیکی است. انجام کار را همیشه می‌توان برحسب بالا و پایین بردن یک جسم یا باز و بسته کردن یک فنر، یعنی با به کار انداختن وسیله‌ای که به منظور افزایش یا کاهش انرژی پتانسیل یک سیستم مکانیکی به کار می‌رود، توصیف کرد. برای سهولت، یک جسم معلق را در نظر بگیرید که توسط قرقره‌های مناسبی به یک سیستم طوری متصل شده است که بتوان هر کاری را که توسط سیستم و یا برروی آن انجام می‌شود برحسب بالا و پایین بردن جسم توصیف کرد. علاوه براین، یک رشته منابع را در نظر بگیرید که بتوان آنها را با سیستم در تماس آورد و هر جریان گرمایی که به سیستم وارد یا از آن خارج می‌شود را برحسب آنها توصیف کرد. ما به جسم معلق و رشتهٔ منابع محیط اطراف سیستم گوییم. بنابراین، محیط اطراف، آن قسمتهایی از محیط است که مستقیماً با سیستم برهم کنش می‌کند. سایر وسایل مکانیکی و منبعهایی که در دسترس‌اند و می‌توانند با سیستم برهم کنش داشته باشند، محیط کمکی سیستم را تشکیل می‌دهند، و چون اصطلاح بهتری نداریم، آن را بقیهٔ جهان[1] می‌خوانیم. واژهٔ «جهان» در اینجا به معنای فنی و محدود آن به کار برده می‌شود، نه به معنای کیهان یا سماوات. مراد از واژهٔ جهان صرفاً قسمت محدودی از

1. rest of the universe

دنیاست که عبارت ازسیستم وآن محیطی است که می‌تواند باسیستم برهم‌کنش داشته‌باشد.

اکنون فرض کنید فرایندی رخ می‌دهدکه درآن ۱) سیستم ازیك حالت اولیهٔ i به یك حالت نهایی f می‌رود؛ ۲) جسم معلق‌آنقدر پایین آورده می‌شودکه به اندازهٔ W واحدکار انجام می‌شود؛ و ۳) گرمای Q ازسیستم به‌رشته منابع پیش‌گفته انتقال می‌یابد. اگردرپایان این فرایند، سیستم بتواند به‌حالت اولیه‌اش i بازگردانده شود، یعنی جسم به ترازقبلی‌اش برده شود ومنابع به مقدار Q گرما ازدست بدهند، بدون اینکه تغییری در وسایل مکانیکی یا منابع دیگر جهان ایجادکنند، فرایند اصلی اصطلاحاً برگشت‌پذیرخوانده می‌شود. به عبارت دیگر، فرایندبرگشت‌پذیر فرایندی است‌که به‌گونه‌ای انجام می‌شود که، درپایان فرایند، هم سیستم وهم محیط اطراف می‌توانند به حالتهای اولیهٔ خود بازگردانده شوند، **بدون اینکه هیچ تغییری در بقیهٔ جهان ایجادکنند.** فرایندی که چنین شرایط دقیقی را برقرارنکند، برگشت‌ناپذیر خوانده می‌شود.

سؤالی‌که بلافاصله پیش می‌آید این است‌که آیا فرایندهای طبیعی، یعنی فرایندهای آشنای‌طبیعت، برگشت‌پذیرند یانه. نشان خواهیم‌دادکه یکی‌ازنتایج‌قانون‌دوم‌ترمودینامیك این است‌که تمام فرایندهای طبیعی برگشت‌ناپذیرند. با بررسی نمونه‌هایی از فرایندهای طبیعی وبررسی جنبه‌هایی ازاین فرایندهاکه مسئول برگشت‌ناپذیری آنها هستند، خواهیم توانست شرایطی را بیان‌کنیم‌که تحت‌آن شرایط یك فرایند می‌تواند به طور برگشت‌پذیر رخ دهد.

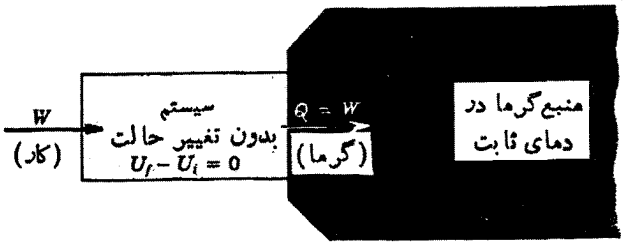
۲.۷ برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی

ردهٔ بزرگی از فرایندها وجود داردکه شامل تبدیل همدمای کار ازطریق یك سیستم (که بدون تغییر باقی می‌ماند) به انرژی داخلی یك منبع هستند. این نوع فرایند طرح‌وار در شکل ۱.۷ نشان داده شده است وماهیت‌آن را پنج مثال زیرروشن می‌کنند:

۱. بهم زدن نامنظم مایع چسبنده‌ای‌که درتماس با یك منبع است.
۲. به سکون درآمدن یك‌مایع درحال چرخش یا درحال‌ارتعاش‌که بایك منبع درتماس‌است.
۳. تغییرشکل ناکشسان یك جسم جامدکه درتماس بایك منبع است.
۴. انتقال الکتریسیته ازیك مقاومت‌که درتماس بایك منبع است.
۵. پس‌ماند مغناطیسی[1] یك ماده‌که درتماس با یك منبع است.

برای این‌که یك سیستم ومحیط اطراف‌آن را بدون ایجاد تغییراتی درجای دیگر،

1. magnetic hysteresis



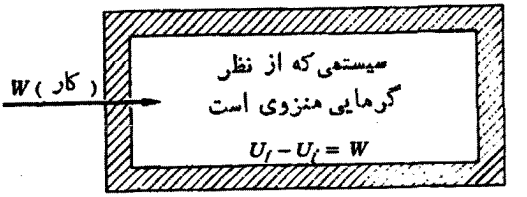
شکل ۱۰۷ تبدیل همدمای کار ازطریق یك‌سیستم (که بدون تغییر باقی می‌ماند) به انرژی داخلی یك منبع.

به حالتهای اولیه‌شان برگردانیم، باید Q واحدگرما از منبع استخراج شود وکاملا به‌کار تبدیل شود. چون این امر باعث نقض قانون دوم می‌شود، تمام فرایندهای نوع بالا برگشت‌ناپذیرند.

مجموعهٔ دیگری ازفرایندها، شامل تبدیل بی‌درروی کار به انرژی داخلی یك‌سیستم است. این امرطرح‌وار درشکل ۲.۷ نشان داده شده است و ماهیت‌آن را به‌کمك مثالهای زیرکه مشابه بافهرست قبل است، روشن می‌سازیم:

۱. بهم‌زدن نامنظم مایع چسبنده‌ای‌که ازنظرگرمایی عایق‌بندی شده است.
۲. به سکون درآمدن یك مایع عایق‌بندی‌شده ازحالت چرخش یا ارتعاش.
۳. تغییرشکل ناکشسان یك جسم جامدکه ازنظرگرمایی عایق‌بندی شده است.
۴. انتقال الکتریسیته ازیك مقاومت‌که ازنظرگرمایی عایق‌بندی شده است.
۵. پس‌ماند مغناطیسی یك ماده‌که ازنظرگرمایی عایق‌بندی شده است.

فرایندی ازاین نوع، با افزایش دمای سیستم، مثلا، ازθ_i به θ_f همراه است. برای



شکل ۲.۷ تبدیل بی درروی‌کار به انرژی داخلی یك سیستم.

اینکه سیستم ومحیط اطراف‌آن را بدون ایجاد تغییرات‌درجای دیگر به حالتهای اولیه‌شان بازگردانیم، باید انرژی داخلی سیستم باخروج $U_1 - U_2$ واحدگرما، کاهش داده شود، که این خود باعث‌کاهش دما از θ_2 به θ_1 می‌شود، وگرمای مذکور باید کاملا تبدیل بـه‌کار شود. ازآنجایی‌که‌این ناقض قانون دوم‌است، تمام فرایندهای‌ازنوع بالا برگشت‌ناپذیرند.

مشاهده می‌شودکه تبدیل‌کار به انرژی داخلی یك سیستم ویـا یك منبع از طـریق دخالت پدیده‌هایی نظیر چسبندگی، اصطکاك، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی، و پس‌مانـد مغناطیسی انجام می‌گیرد. این‌آثار به عنوان آثار اتلافی[1] مشهورند واصطلاحاً می‌گویند کار تلف می‌شود. درفرایندهایی‌که شامل اتلاف‌کاروتبدیل‌آن به انرژی داخلی یك‌سیستم هستند، گفته می‌شودکه، ازخود برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی نشان می‌دهند. تجربیات روزمره نشان می‌دهدکـه آثار اتلافی به ویژه اصطکاك همواره در وسایـل درحال حرکت وجود دارند. البته اصطکاك را می‌توان بـا روغن‌کاری خوب بـه مقدارقابل ملاحظه‌ای کاهش داد، ولی تجربه نشان داده است‌که‌نمی‌توان‌آن‌راکاملا حذف‌کرد. اگراصطکاك‌قابل حذف بود، یك وسیلهٔ متحرك می‌توانست بدون اینکه هیچ یك از دوقانون ترمودینامیك رانقض‌کند، پیوسته کارکند. چنین وسیله‌ای معروف به ماشین حرکت دائمی ازنـوع سوم است.

۳.۷ برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی

فرایندهای خیلی مهم طبیعی زیرشامل تبدیل انرژی داخلی یك سیستم به انرژی مکانیکی وتبدیل مجددآن به انرژی داخلی‌اند:

۱. هجوم ناگهانی‌گازکامل به داخل خلأ (انبساط‌آزاد).
۲. تراوش‌گاز ازطریق یك‌جدار متخلخل (فرایند خفانشی).
۳. صدای یك سیم تحت‌کشش پس ازبریده شدن‌آن.
۴. ترکیدن یك حباب صابون پس ازسوراخ شدن.

ما فقط برگشت‌ناپذیری مورد اول را ثابت خواهیم‌کرد.

درطی یك انبساط‌آزاد، هیچ برهم‌کنشی صورت نمی‌گیرد، و بنابراین محیط اطراف وجود ندارد. تنها اثر ایجاد شده عبارت است‌ازیك تغییرحالت‌گازکامل ازحجم V_1 ودمای θ به حجم بزرگتر V_2 وهمان دمای θ. برای اینکه‌گاز به حالت اولش بازگردانده شود باید به طور همدما تا حجم V_1 متراکم شود. اگرتراکم به‌صورت ایستاوار انجام می‌شدو

1. dissipative effects

هیچ اصطکاکی بین پیستون‌وسیلندر وجود نداشت، می‌بایستی مقداری کار، W، توسط یك وسیلهٔ مکانیکی خارجی انجام می‌گرفت، ویك‌مقدار مساوی گرما از گاز خارج و وارد منبع در دمای θ می‌شد. اگرقرارباشدکه وسیلهٔ مکانیکی ومنبع‌بدون تغییر باقی بمانند، بایدگرما ازمنبع استخراج وکاملا تبدیل به‌کارشود. ازآنجاکه مرحلهٔ‌آخر امکان پذیرنیست، فرایند مذکوربرگشت‌ناپذیر است.

دریك انبساط‌آزاد، بلافاصله پس ازاین‌که شیربازمی‌شود، مقداری ازانرژی داخلی به‌انرژی‌جنبشی «حرکت جرم» یا «جریان‌یابی» تبدیل می‌شود، وسپس این انرژی ازطریق چسبندگی مجدداً به‌انرژی داخلی تبدیل می‌گردد. همچنین، وقتی‌که یك سیم تحت‌کشش بریده می‌شود، ابتدا انرژی داخلی به‌انرژی جنبشی‌نامنظم و ارتعاش تبدیل می‌شود وسپس این انرژی ازطریق ناکشسانی مجدداً به انرژی داخلی تبدیل می‌شود. در تمام فرایندها، اولین تبدیل انرژی به علت ناپایداری مکانیکی ودومین تبدیل در نتیجهٔ بعضی‌آثارتلف‌کننده صورت می‌گیرد. اصطلاحاً گفته می‌شودکه‌فرایندی‌ازاین نوع، ازخود برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی نشان می‌دهد.

۴.۷ برگشت‌ناپذیری‌گرمایی خارجی و داخلی

فرایندهای زیرراکه شامل انتقال‌گرما بین یك سیستم ویك منبع دراثر یك اختلاف‌دمای متناهی هستند، درنظربگیرید:

۱. رسانش یا تابش‌گرما ازیك سیستم به یك منبع سردتر.
۲. رسانش یا تابش‌گرما ازطریق یك‌سیستم (که بدون تغییرباقی می‌ماند) ازیك منبع‌گرم به یك منبع سردتر.

درپایان‌فرایندی‌ازاین نوع، برای بازگردانیدن سیستم ومحیط اطراف‌آن به‌حالتهای اولیه‌شان بدون اینکه تغییراتی درجای دیگرصورت‌گیرد، گرما باید توسط یك‌دستگاه‌خود-کار ازیك جسم سردتربه یك جسم گرمتر منتقل شود. ازآنجاکه این امر ناقض قانون دوم است (بیان‌کلاؤسیوس)، تمام این‌نوع فرایندها برگشت‌ناپذیرند. اصطلاحاً گفته می‌شود که چنین فرایندهایی ازخود برگشت‌ناپذیری‌گرمایی خارجی نشان می‌دهند.

بدیهی‌است فرایندی‌که به علت غیریکنواخت‌بودن‌دما شامل انتقال‌گرما بین‌اجزای یك سیستم‌می‌شودنیزبه‌موجب قانون دوم‌به‌بیان‌کلاؤسیوس‌برگشت‌ناپذیر است. اصطلاحاً گفته می‌شودکه چنین فرایندی ازخود برگشت‌ناپذیری‌گرمایی داخلی نشان می‌دهد.

۵.۷ برگشت‌ناپذیری شیمیایی

بعضی از جالبترین فرایندهایی‌که در طبیعت به طورمستمر اتفاق می‌افتند شامل تغییر خودبه‌خودی ساختار داخلی، ترکیب شیمیایی، چگالی، شکل بلوری، وغیره می‌باشند. چند مثال مهم عبارتند از:

تشکیل ترکیبات شیمیایی جدید:
۱. تمام واکنشهای شیمیایی.

اختلاط دو مادهٔ مختلف:
۲. پخش دوگاز کامل بی‌اثر غیرمشابه دریکدیگر.
۳. اختلاط الکل وآب.

تغییرناگهانی فاز:
۴. انجماد مایع اَبَرسرد.
۵. تقطیر بخار فوق اشباع.

عبور ماده‌بین فازهایی که در تماس با یکدیگرند:
۶. حل شدن جامد درآب.
۷. خاصیت اسمزی.

مطالعهٔ این فرایندها خیلی مشکل است و معمولا باید به‌کمك روشهای ویژه‌ای مورد بررسی قرارگیرند. این روشها مبحثی را تشکیل می‌دهندکه ترمودینامیك شیمیایی خوانده می‌شود ودر فصلهای ۱۴، ۱۵ و ۱۶ این‌کتاب مورد بحث قرارخواهدگرفت. می‌توان نشان دادکه پخش دوگاز کامل بی‌اثر مختلف دریکدیگر، معادل است بادوانبساط آزاد مستقل. ازآنجاکه انبساط‌آزاد برگشت‌ناپذیراست، نتیجه‌می‌شودکه پخش‌نیزبرگشت‌ناپذیر است. درحال حاضر، دانشجوباید قبول‌کندکه فرایندهای فوق، برگشت‌ناپذیرند. دربارهٔ فرایندهایی‌که شامل تغییر خودبه‌خودی ساختار شیمیایی، چگالی، فاز، و غیره‌اند، اصطلاحاً گفته می‌شودکه ازخود برگشت‌ناپذیری شیمیایی نشان می‌دهند.

۶.۷ شرایط‌برگشت‌پذیری

بیشترفرایندهایی‌که درطبیعت‌رخ می‌دهنددرشمار انواع کلی‌پدیده‌هایی هستندکه‌دربخشهای پیش‌ازآنها یادشد. فرایندهای زنده نظیرتقسیم‌یاخته، رشد بافت وغیره، ازاین قاعده مستثنی نیستند. اگر تمام برهم‌کنشهایی راکه همراه با فرایندهای زنده صورت می‌گیرند به‌حساب

آوریم، این فرایندها برگشت‌ناپذیر می‌شوند. یکی از نتایج مستقیم قانون دوم ترمودینامیک این است که تمام فرایندهای طبیعی خودبه‌خودی، برگشت‌ناپذیرند.

تأملی دقیق در انواع مختلف فرایندهای طبیعی نشان می‌دهد که همهٔ آنها شامل یک یا هردوویژگی زیرند:

۱. شرایط تعادل مکانیکی، گرمایی یا شیمیایی، یعنی تعادل ترمودینامیکی، برقرار نیست.
۲. آثار تلف‌کننده، مانند چسبندگی، اصطکاک، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی و پسماند مغناطیسی، حضوردارند.

برای اینکه یک فرایند برگشت پذیر باشد، باید دارای ویژگیهای فوق نباشد. اگر یک فرایند به‌طورایستاوار انجام‌شود، سیستم از بین حالتهای تعادل ترمودینامیکی، که می‌توانند دریک جهت یا درجهت مخالف‌آن پیموده شوند، عبور می‌کند. اگرهیچ‌گونه آثارتلف‌کننده موجود نباشد، تمام‌کار انجام شده توسط سیستم درحین انجام یک‌فرایند در یک جهت می‌تواند درطی یک فرایند درجهت عکس به سیستم برگردانده شود. بنابراین‌ما به این نتیجه می‌رسیم که یک فرایند وقتی برگشت‌پذیر است که ۱) به‌طور ایستاوارانجام گیرد و ۲) باهیچ اثر اتلاف‌کننده‌ای همراه نباشد.

از آنجاکه غیرممکن است بتوان این دوشرط را به طورکامل برقرارکرد، فرایند برگشت‌پذیرصرفاً یک تصور ایده‌آل است که هرچند فوق‌العاده برای محاسبات نظری مفید است (همان‌طورکه خواهیم دید) ولی کاملا دور از واقعیت است. ازاین رو، فرض وجود یک فرایند برگشت‌پذیر درترمودینامیک، شبیه به فرضهایی است که اغلب درمکانیک اتخاذ می‌شوند، مثل نخهای بی‌وزن، قرقره‌های بدون اصطکاک، وجرمهای نقطه‌ای.

یک منبع گرمایی به‌صورت جسمی با جرم خیلی زیاد تعریف شد،که می‌تواند بدون اینکه مختصات ترمودینامیکی آن دستخوش‌تغییرات قابل‌ملاحظه‌ای شوند مقدار نامحدودی گرما جذب یا دفع کند. تغییراتی که رخ‌می‌دهندآنقدرآهسته وناچیزندکه عوامل تلف‌کننده هرگز اظهار وجود نمی‌کنند. بنابراین، وقتی‌گرما وارد یک منبع و یا ازآن خارج می‌شود، تغییراتی‌که درمنبع صورت می‌گیرند درست مانند تغییراتی هستندکه درصورت انتقال برگشت‌پذیرهمان مقدارگرما، رخ می‌دادند.

درآزمایشگاه می‌توان به طور تقریبی شرایط لازم برای انجام فرایندهای برگشت‌پذیر را ایجادکرد. مثلا، مقداری گاز را درنظربگیریدکه درداخل یک‌استوانه مجهز به‌یک پیستون‌که خوب روغنکاری شده است، محبوس است ومی‌تواند درمقابل نیروی مخالفی که از طرف یک جسم آویزان از یک قرقرهٔ بدون اصطکاک، یا یک فنرکشسان وارد می‌آید

بآهستگی انبساط یابد. دراین صورت گازدستخوش یك فرایند تقریباً برگشت‌پذیر می‌شود. درمورد یك سیم یا یك فیلم سطحی نیزهمین ملاحظات صادق‌اند.

انتقال برگشت‌پذیر الکتریسیته ازداخل یك باتری الکتریکی را می‌توان به‌صورت زیرتصور کرد: فرض کنید موتوری راکه مقاومت سیم‌پیچهای‌آن ناچیز است، به چرخش درآوریم تااینکه نیروی ضدمحرکهٔ آن فقط کمی بانیروی محرکهٔ باتری‌تفاوت داشته‌باشد. علاوه براین، فرض کنیدکه موتور مزبور به جسمی که از یك قرقرهٔ بدون اصطکاك یا یك فنرکشسان‌آویزان‌است، متصل باشد. درصورتی که‌خود باتری‌وسیمهای‌اتصال‌آن به‌موتور، مقاومت قابل ملاحظه‌ای نداشته باشند، انتقال الکتریسیته به طور برگشت‌پذیر رخ می‌دهد.

برای رسیدن به نتایجی در مورد حالتهای تعادل سیستمهای ترمودینامیکی، اغلب لازم است به نوعی فرایندکه از این حالتها می‌گذرد متوسل شویم. این فرض‌که فرایند مذکور فقط ایستاوار باشد، اغلب اوقات‌کافی‌نیست، زیرا اگر فرایندهای تلف‌کننده حضور داشته باشند، ممکن است باعث ایجاد جریانهای‌گرمایی یا تغییرات انرژی داخلی در سیستمهای مجاور (پوشها، ظروف، محیط اطراف) شوندکه به سهم خود اعتبار استدلال را محدود می‌کنند. برای اینکه اطمینان حاصل‌شودکه فقط حالتهای تعادل سیستم درنظر گرفته می‌شوند ـ بدون اینکه مجبورباشیم اثرکار اتلاف‌کننده را درخود سیستم یا درجسم مجاور دیگری به حساب‌آوریم ـ توسل‌جستن به مفهوم یك فرایندبرگشت‌پذیر، حتی اگراین فرض دربعضی مواردکمی مبالغه‌آمیز به‌نظرآید، مفیدخواهد بود.

۷.۷ وجود سطوح بی‌درروی برگشت‌پذیر

تا این مرحله، تنها پیامد قانون دوم ترمودینامیك، برگشت‌ناپذیری فرایندهای طبیعی‌و خود به‌خودی بوده است. برای اخذ نتایج بیشتر، چنین مرسوم بوده است‌که ازیکی ازدو راه زیر استفاده شود: روش مهندسی‌که به‌کارنو، کلوین، وکلاؤسیوس منسوب است؛ و روش اصل موضوعی[1] که ازآن کاراتئودوری[2] ریاضیدان یونانی است. روش مهندسی مبتنی برفرمولبندی‌کلوین ـ پلانك، یا معادل‌آن بیان‌کلاؤسیوس ازقانون دوم است. با تعریف‌یك چرخهٔ ساده، که چرخهٔ‌کارنو خوانده می‌شود، شروع می‌کنیم وسپس ثابت‌می‌کنیم که بازده ماشینی‌که دراین چرخه بین دومنبع یادو دمای مختلف عمل می‌کند از بازده هر ماشین دیگری‌که بین همان دو منبع عمل می‌کند بیشتر است. پس از اثبات اینکه تمام ماشینهای‌کارنویی‌که بین همان دومنبع‌کارمی‌کنند دارای بازده‌یکسانی هستند، بدون توجه

1. axiomatic method 2. C. Caratheodory

به ماده‌ای که چرخه را می‌پیماید، مقیاس دمای کلوین را طوری تعریف می‌کنیم که مستقل از ویژگیهای هردماسنج بخصوص باشد. پس از آن، قضیهٔ کلاؤسیوس و به دنبال آن وجود تابع انتروپی اثبات می‌شود. روش مهندسی بسط پیامدهای بیان کلوین-پلانك یا کلاؤسیوس از قانون دوم، دقیق و کلی است. اگر کسی علاقمند به طراحی و ساختن ماشین ویخچال باشد، لازم است اصولی را به کار گیرد که صرفنظر از ماهیت مواد مورداستفاده، همواره برقرار باشند. با این همه اگر کسی علاقمند به مطالعهٔ رفتار سیستمها، مختصات، معادلات حالت، خواص وفرایندهای آنها وغیره، سوای کاربرد آنها در سیلندر ماشینها ویخچالها، باشد، خوب است روشی را که در ارتباط نزدیکتری با مختصات و معادلات سیستمهای واقعی هستند، درنظر بگیرد.

در دههٔ اول قرن بیستم، کاراتئودوری، برای جایگزین کردن قانون دوم به بیان کلوین - پلانك و کلاؤسیوس، اصل موضوع زیر را ارائه داد: درمجاورت هرحالت تعادل یك سیستم (این مجاورت هرچه می‌خواهد نزدیك باشد) با هرتعداد مختصات ترمودینامیکی، حالتهایی وجود دارندکه نمی‌توان توسط فرایندهای بی‌دررو به آنها رسید (یعنی دسترسی-ناپذیرند). اوچگونگی به‌دست‌آوردن مقیاس دمای کلوین- پلانك و تمام پیامدهای دیگر روش مهندسی را ازاین اصل موضوع نشان داد. چند فیزیکدان (بورن[1] ، اهرنفست[2] ، لانده[3]) به اهمیت نظر کاراتئودوری پی بردند، ولی چون ریاضیات لازم برای به کار گرفتن اصل موضوع کاراتئودوری نسبت به‌محاسبات ساده‌ای که مشتمل برخروجیها و ورودیهای ماشینها ویخچالها می‌شد، مشکلات بیشتری دربرداشت، سایرفیزیکدانها به کندی روش او را قبول کردند. درسالهای اخیر، بیشتر دراثر فعالیتهای پی‌پارد[4] ، ترنر[5] ، لندزبرگ[6] ، و سیرز[7] ریاضیات مربوط به روش کاراتئودوری به طورقابل ملاحظه‌ای ساده شده است، و اکنون چنین به نظرمی‌رسدکه از خود اصل موضوع می‌توان به طورکلی صرفنظرکرد. تمام پیامدهای اصل موضوع کاراتئودوری مستقیماً از قانون دوم به بیان کلوین- پلانك، نتیجه می‌شوند.

ابتدا یك سیستم ساده‌را درنظرمی‌گیریم. متذکرشدیم که $đW$ و $đQ$ دیفرانسیلهای غیرکاملی هستند؛ یعنی توابع W و Q وجود ندارندکه بترتیب نمایندهٔ کار و گرمای یك

---

1. Born 2. Ehrenfest 3. Landé
4. A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, New York, 1957, p. 38.
5. L. A. Turner, *Am. J. Phys.*, 28: 781 (1960).
6. P. T. Landsberg, *Nature*, 201: 485 (1964).
7. F. W. Sears, *Am. J. Phys.*, 31: 747 (1963).

جسم باشند. وقتی بتوان یك‌سیستم‌را به‌کمك سه مختصهٔ ترمودینامیکی،مثلا دمای t (در هرمقیاسی) ویك تغییرمکان تعمیم یافتهٔ X توصیف کرد، اگر Y نیروی تعمیم‌یافته باشد، قانون اول را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$đQ = dU - Y dX$$

اگرمعادلات‌حالت‌نیزمعلوم باشند فقط دوتا ازمختصات‌ترمودینامیکی مستقل ازیکدیگرند. با درنظرگرفتن U به صورت تابعی از t و X ، داریم

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t \right] dX$$

که درآن $(\partial U/\partial t)_X$ ، Y و $(\partial U/\partial X)_t$ توابع معلومی از t و X هستند. یك فرایند برگشت‌پذیر بی‌دررو برای این سیستم با معادلهٔ زیرنمایش داده می‌شود

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t \right] dX = 0 \qquad (۱-۷)$$

چنانچه dt/dX را به دست‌آوریم، خواهیم داشت

$$\left(\frac{dt}{dX}\right)_{ad} = \frac{Y - (\partial U/\partial X)_t}{(\partial U/\partial t)_X}$$

عضو سمت راست به صورت تابعی از t و X معلوم است، بنابراین جملهٔ dt/dX که نمایندهٔ شیب‌یك‌منحنی بی‌دررو برروی نمودار tX است، درتمام نقاط معلوم است. بنابر- این حل معادلهٔ (۷-۱) شامل یك خانوادهٔ منحنی است، ومنحنی‌گذرکننده از هرنقطه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\sigma(t, X) = \text{const.}$$

اگر مقادیر مختلفی به ثابت داده شود، یك‌مجموعه منحنی به دست می‌آید. وجودخانوادهٔ منحنی $\sigma(t,X) = \text{const.}$ ، که نمایندهٔ فرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیر است، ازاین واقعیت نتیجه می‌شودکه فقط دو مختصهٔ مستقل برای توصیف سیستمی‌که از قانون اول ترمودینامیك پیروی می‌کند، به‌کار می‌رود.

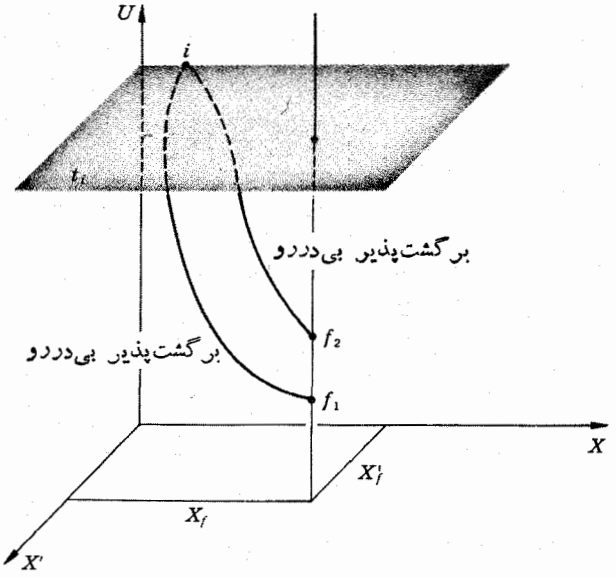
وقتی‌که سه‌مختصهٔ مستقل یابیشتر برای توصیف یك‌سیستم موردنیازباشد، وضعیت کاملا متفاوت است. به قانون دوم ترمودینامیك نیاز داریم تا بتوانیم نتیجه بگیریم‌که: تمام فرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیری که از یك حالت اولیهٔ دلخواه می‌گذرند ، برروی یك سطح قرارمی‌گیرند، و تمام فرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیری که از سایرحالتهای اولیه می‌گذرند، یك خانوادهٔ سطوح غیرمتقاطع را تعیین می‌کنند.

سیستمی را درنظر بگیرید که به کمك پنج مختصهٔ ترمودینامیکی که عبارتند از: دمای تجربی t، که با یك مقیاس دلخواه اندازه‌گیری شده باشد؛ دونیروی تعمیم یافتهٔ Y و Y'؛ ودوتغییرمکان تعمیم‌یافتهٔ متناظر X و X'، توصیف‌شده باشد. برای چنین سیستمی، قانون اول برای یك فرایند برگشت‌پذیر عبارت است از

$$đQ = dU - Y\,dX - Y'\,dX'$$

و به علت وجود دومعادلهٔ حالت، فقط سه‌تا ازمختصات مستقل‌اند. نخست U، X و X' را به عنوان مختصات مستقل انتخاب می‌کنیم. سیستمی که سه متغیر مستقل دارد به دو دلیل انتخاب‌می‌شود: ۱) این کار مارا قادرمی‌سازدکه ازنمودارهای سه‌بعدی ساده‌استفاده کنیم، ۲) تمام‌نتایج‌مربوط‌به‌خواص‌ریاضی‌دیفرانسیل $đQ$ بخوبی درمورد تمام‌سیستمهایی که بیشتر یاکمتر ازسه متغیرمستقل دارند، صادق است.

درشکل ۳.۷، سه متغیر مستقل U، X و X' درامتداد سه محور متعامد ترسیم شده‌اند و حالت تعادل i، که به طور دلخواه انتخاب شده است، مشخص گردیده است.



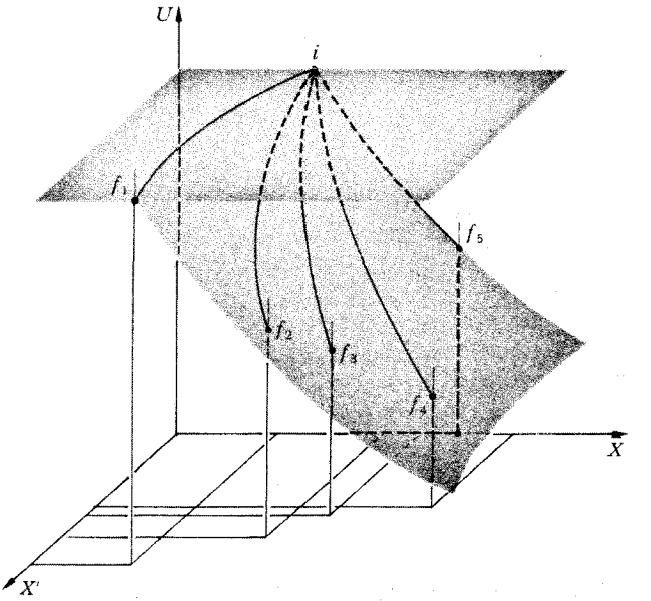
شکل ۳.۷ نمی‌توان از i توسط فرایندهای برگشت‌پذیر بی‌دررو به هر دو حالت f_1 و f_2 که بر روی یك خط با X و X' ثابت قرارگرفته‌اند، رسید.

فرض می‌کنیم f_1 حالت تعادلی باشدکه سیستم، توسط یك فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر بتواند به‌آن برسد. از f_1 یك خط قائم‌که درتمام نقاط‌آن X و X' ثابت هستند رسم‌کنید. فرض‌کنید f_2 حالت‌تعادل دیگری برروی‌این‌خط باشد. اکنون ثابت می‌کنیم‌که نمی‌توان ازطریق فرایندهای بی‌دررو، از i به هردو حالت f_1 و f_2 رسید. فرض‌کنیدکه سیستم‌بتواند در امتداد هریك از دو مسیر برگشت‌پذیر $f_1 \rightarrow i \rightarrow f_2$ یا $f_2 \rightarrow i$ پیش برود. فرض‌کنید سیستم از i شروع‌کند وتا f_1 ، وسپس تا f_2 پیش‌رود، آنگاه در امتداد $i \rightarrow f_2$ ، که به علت برگشت‌پذیربودن می‌تواند درهریك ازجهات پیموده شود، به i بازگردد. چون f_2 بالای f_1 قراردارد، سیستم در X و X' ثابت دستخوش افزایش انرژی می‌گرددکه درطی این فرایند هیچ‌کاری انجام نمی‌شود. ازقانون اول نتیجه می‌گرددکه درفرایند $f_1 \rightarrow f_2$ گرمای Q باید جذب شود. لیکن، درفرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیر، هیچ گرمایی‌منتقل نمی‌شود ولی کار W انجام می‌شود. درچرخهٔ کامل if_1f_2i ، انرژی تغییری نمی‌کند، و لذا $Q=W$. بنابراین سیستم چرخه‌ای را انجام داده است‌که تنها اثر آن جذب‌گرما و تبدیل‌کامل این‌گرما به‌کار است. چون این عمل، قانون دوم به بیان کلوین - پلانك را نقض می‌کند، نتیجه می‌شودکه نمی‌توان ازطریق فرایندهای بی‌دررو برگشت پذیر به هردو حالت f_1 و f_2 رسید. از i می‌توان فقط به وسیلهٔ یك فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر به یك نقطه ازخطی‌که برروی‌آن X و X' ثابت است، رسید.

برای یك خط دیگر (با X_i و X'_i متفاوت)، نقطهٔ منفرد دیگری وجود داردکه از i توسط یك‌فرایند برگشت‌پذیر قابل حصول است، و الـخ. چند نقطه ازاین‌گونه، مـانند f_1 ، f_2 و غیره، درشکل ۴.۷ نشان داده شده‌انـد. مکان هندسی تمام نقاطی که از i توسط فرایندهای بی‌دررو قابل حصول هستند، فضایی را تشکیل مـی‌دهند که بعدآن یکی کمتر ازسه است، به‌عبارت دیگر، این نقاط برروی یك‌سطح دوبعدی قراردارند. اگرسیستم به‌کمك چهارمختصهٔ مستقل توصیف می‌شد، حالتهای قابل حصول ازهرحالت تعادل‌معین i توسط‌فرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیر، برروی‌ابرسطح سه‌بعدی قرارمی‌گرفت، و الخ.

درآنچه‌که درزیرخواهد آمد، بهتر است دمای تجربی t را به عوض انرژی U بـه عنوان یکی از مختصات مستقل انتخاب‌کنیم. چون بـرای یك i مفروض، نشان داده شد کـه یك سطح بی‌دررو برگشت‌پذیر درفضای UXX' وجود دارد، چنین سطحی باید در فضای tXX' نیز وجود داشته باشد، اگرچه ممکن است‌که شکل‌آن‌کاملا متفاوت باشد.

در یك سیستم با سه مختصهٔ مستقل t ، X و X' ، سطح بی‌دررو برگشت‌پذیری را که شامل همهٔ حالتهای تعادلی باشدکـه از i توسط فرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیر قابل حصول هستند، می‌توان توسط معادلهٔ زیربیان‌کرد



شکل ۴.۷ تمام‌حالتهایی‌که ازطریق فرایندهای‌بی‌دررویِ برگشت‌پذیری که از i شروع می‌شوند قابل حصول هستند، برروی یك سطح قراردارند.

$$\sigma(t,\ X,X')=\text{const.} \qquad (۲-۷)$$

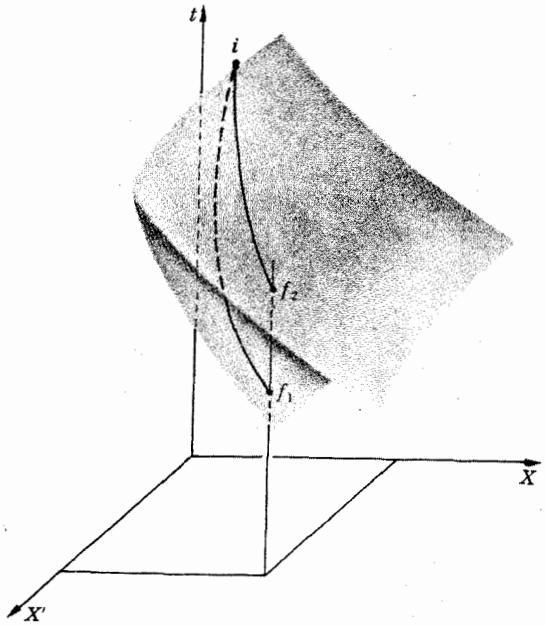
که درآن σ تابعی است‌که هنوز نامشخص است. سطوح مربوط به حالتهای اولیهٔ دیگر، توسط مقادیرمختلف این ثابت معرفی می‌شوند.

سطوح بی دررویِ برگشت‌پذیر نمی‌توانند یکدیگر را قطع کنند، زیرا درغیر این صورت این امکان وجود داشت‌که، مطابق شکل ۵.۷، بتوانیم توسط مسیرهای برگشت‌پذیر ازحالت تعادل اولیهٔ i واقع برروی منحنی تقاطع، به دوحالت نهایی متفاوت f_1 و f_2، که دارای X_f و X'_f یکسانی هستند، برسیم. نشان دادیم‌که این غیرممکن است.

۸.۷ انتگرال‌پذیری $đQ$

سیستمی را درنظربگیریدکه مختصات آن عبارت باشند از دمای تجربی t، دو نیروی تعمیم‌یافتهٔ Y و Y'، و دوتغییر مکان تعمیم یافتهٔ X و X'. قانون اول برای یك فرایند برگشت‌پذیر توسط معادلهٔ زیربیان می‌شود

$$đQ=dU-Y\,dX-Y'\,dX' \qquad (۳-۷)$$



شکل ۵.۷ اگر دو سطح بی‌دررو می‌توانستند یکدیگر را قطع کنند، می‌شد قانون دوم را با پیمودن چرخهٔ if_1f_2i نقض کرد.

که درآن U ، Y و Y' توابعی از t ، X و X' هستند. ازآنجاکه فضای t ، X ، X' به‌یك خانوادهٔ سطوح بی‌درروی برگشت‌پذیر غیرمتقاطع تقسیم شده است، داریم

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.}$$

که ثابت معادله می‌تواند مقادیر مختلفی را اختیار کند. هر نقطهٔ این فضا را می‌توان با مشخص کردن مقادیر σ ، X و X' معین کرد، به‌گونه‌ای که می‌توان تابع انرژی داخلی U را تابعی از σ ، X و X' دانست. لذا

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'} dX + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X} dX'$$

و

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'}\right] dX + \left[-Y' + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X}\right] dX' \qquad (۴-۷)$$

چون مختصات σ ، X و X' متغیرهای مستقلی هستند، این معادله باید برای تمام مقادیر $d\sigma$ ، dX و dX' صادق باشد. فرض کنید که دوتا از دیفرانسیلها، $d\sigma$ و dX ، صفر و dX' مخالف صفر باشد. فرض $d\sigma = 0$ (یا $\sigma = \text{const.}$) شرط لازم برای یک فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر است که درآن $đQ = 0$ ، وبنابراین ضریب dX' باید مساوی با صفر گردد. اگر $d\sigma$ و dX' را مساوی صفر اختیار کنیم، درآن صورت به‌همان دلیلی که ذکرشد، ضریب dX باید مساوی صفر گردد. بنابراین نتیجه می‌شود که، برای اینکه مختصات σ ، X ، X' مستقل باشند، وهمچنین برای اینکه هروقت $d\sigma$ صفر است $đQ$ نیز صفر باشد، معادلهٔ $đQ$ باید به شکل زیر درآید

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma \qquad (۵-۷)$$

اگر تابع λ را به‌کمک معادلهٔ

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} \qquad (۶-۷)$$

تعریف کنیم، به این نتیجه می‌رسیم که

$$\boxed{đQ = \lambda\, d\sigma} \qquad (۷-۷)$$

برطبق معادلهٔ (۷-۶) ، λ تابعی است از σ ، X ، و X' . لیکن چون σ تابعی از t ، X و X' است، می‌توانیم X' را حذف کنیم ونتیجتاً λ را تابعی از t ، σ و X بدانیم.

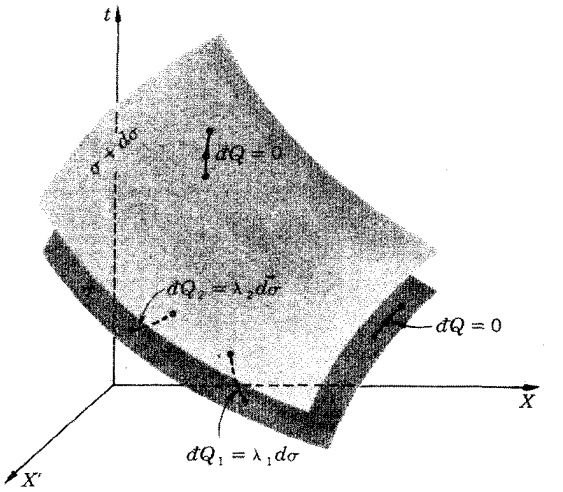
ازمعادلهٔ (۷-۷) پیداست که تابع $1/\lambda$ یک عامل انتگرال‌گیری است، به‌طوری که وقتی $đQ$ در $1/\lambda$ ضرب شود یک دیفرانسیل کامل ، $d\sigma$ ، به دست می‌آید. اما، بینهایت کوچکهای ازنوع

$$P\,dx + Q\,dy + R\,dz + \cdots$$

که معروف به‌صورت دیفرانسیلی خطی یا عبارت فاف[1] هستند، اگر شامل‌سه متغیرمستقل یا بیشتر باشند، درحالت کلی عامل انتگرال‌گیری قبول نمی‌کنند. این صرفاً به علت وجود قانون دوم‌است که صورت دیفرانسیلی $đQ$ ، وابسته به‌یک سیستم فیزیکی باهر تعدادمختصات مستقل، دارای یک عامل انتگرال‌گیری است.

دوسطح بی‌دررو برگشت‌پذیر بینهایت نزدیک به‌هم درشکل ۷.۶ نشان داده‌شده‌اند. یکی ازسطوح توسط‌مقدارثابتی ازتابع σ ودیگری بامقدار اندک متفاوت $\sigma + d\sigma$ مشخص

1. Pfaffian expression

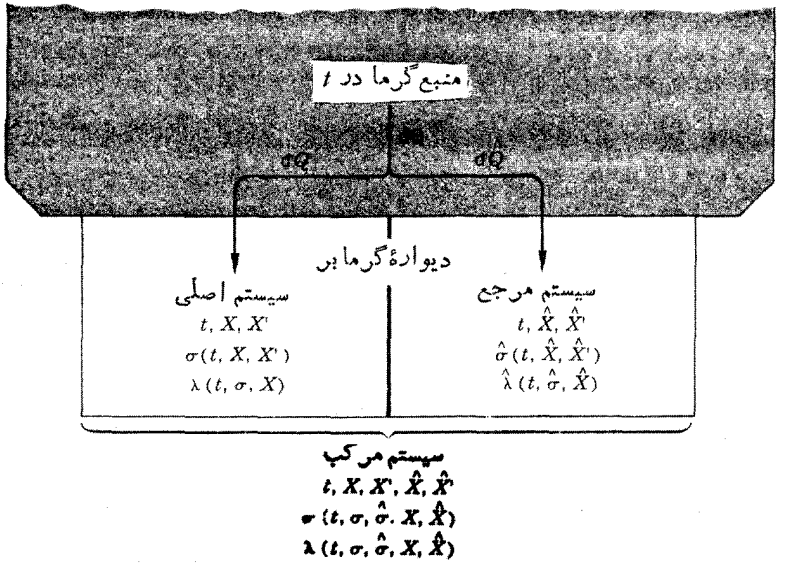


شکل ۶.۷ دوسطح بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر، بینهایت نزدیك به‌هم.وقتی که فرایند توسط منحنیی‌که دوسطح را بـه‌یکدیگر متصل می‌کند نشان داده می‌شود،گرمای $đQ = \lambda d\sigma$ انتقال می‌یابد.

می‌شود. درهر فرایندی‌که به‌وسیلهٔ منحنی واقع‌برروی یکی ازدوسطح نشان داده‌می‌شود، $đQ = 0$. لیکن، هنگامی‌که یك فرایند برگشت‌پذیر توسط یك‌منحنی‌کـه دوسطح را بـه یکدیگرمتصل می‌کند نشان‌داده می‌شود، گرمای $đQ = \lambda d\sigma$ منتقل‌می‌گردد.همهٔ‌منحنیهایی که‌دوسطح را به‌یکدیگرمتصل‌می‌کنند، نمایشگر فرایندهایی با $d\sigma$ی یکسان، ولی λهای متفاوت‌اند.

۹.۷ مفهوم فیزیکی λ

فرایندهای بینهایت کوچك گوناگونی‌که می‌توانند برای متصل‌کـردن دوسطح بـی‌درروی برگشت‌پذیر ونزدیك به‌هم انتخاب شوند (شکل ۶.۷)، شامل تغییر یکسانی در σ هستند ولی بـه‌ازای مقادیر مختلفی از λ رخ مـی‌دهند، چراکه λ تابعی است از t ، σ ، و X. برای پیداکردن وابستگی λ به دما، بازمی‌گردیم به مفهوم اساسی دما به عنوان خاصیتی از سیستم‌که تعادل گرمایی بین‌آن سیستم ویك سیستم دیگـر را معین می‌کند. بنابرایـن، (برای اینکه مسئله ازنظرریاضی عمومیت داشته باشد)، دوسیستم را درنظرمی‌گیریم‌کـه هریك دارای سه‌مختصهٔ مستقل باشد و، همان طورکه درشکل ۷.۷ نشان داده شده‌است، توسط یك‌دیوارهٔ گرمابر درتماس با یکدیگر باشند. فرض بر این است‌که دو سیستم درتمام



شکل ۷.۷ دوسیستم درتعادل گرمایی، تشکیل یك‌سیستم مرکب می‌دهندکه ازیك منبع گرما دریافت می‌دارد.

اوقات درتعادل گرمایی به سرمی‌برند و دمای مشترك‌آنها t است و با یکدیگر تشکیل یك سیستم مرکب با پنج مختصهٔ مستقل می‌دهند.

۱. سیستم اصلی. سه مختصهٔ مستقل عبارتند از t ، X و X' ، و سطوح بی‌درروی برگشت‌پذیر توسط مقادیر مختلف σ ،که تابعی است از t ، X ، و X' ، مشخص می‌شوند. وقتی گرمای dQ انتقال می‌یابد، σ به اندازهٔ $d\sigma$ تغییر می‌کند، و داریم $dQ = \lambda\, d\sigma$،که درآن λ تابعی است از t ، σ و X.

۲. سیستم مرجع. سه مختصهٔ مستقل عبارتند از t ، $\hat{X}$ و $\hat{X}'$ ، و سطوح بی‌درروی برگشت‌پذیرتوسط مقادیر مختلف $\hat{\sigma}$ ،که‌تابعی‌از t ، $\hat{X}$ و $\hat{X}'$ است،مشخص‌می‌شوند. وقتی گرمای $d\hat{Q}$ انتقال می‌یابد ، $\hat{\sigma}$ به اندازهٔ $d\hat{\sigma}$ تغییرمی‌کند، وخواهیم داشت $d\hat{Q} = \hat{\lambda} d\hat{\sigma}$ ،که درآن $\hat{\lambda}$ تابعی‌از t ، $\hat{\sigma}$ و $\hat{X}$ است.

۳. سیستم مرکب. پنج مختصهٔ مستقل‌عبارتند از t ، X ، X' ، $\hat{X}$ و $\hat{X}'$ ، و ابرسطح‌های برگشت‌پذیر توسط‌مقادیرمختلف σ ، که تابعی است از این‌متغیرهای مستقل، مشخص می‌شوند.

با به‌کار بردن معادلهٔ σی سیستم اصلی، می‌توان X' را برحسب t ، σ ، و X بیان کرد. همچنین، با به‌کاربردن معادلهٔ $\hat{\sigma}$ی سیستم مرجع، $\hat{X}'$ را می‌توان برحسب t ، $\hat{\sigma}$ ، و $\hat{X}$ بیان کرد. بنابراین کمیتهای پریم دار X' و $\hat{X}'$ را می‌توان از عبارت σی سیستم مرکب حذف کرد ، و σ را تابعی از t ، σ ، $\hat{\sigma}$ ، X و $\hat{X}$ به حساب‌آورد. برای یك‌فرایند بینهایت کوچك بین دو ابرسطح بی‌دررو برگشت‌پذیر مجاور که با σ و $\sigma+d\sigma$ مشخص می‌شوند، گرمای منتقل شده عبارت است از $đQ=\lambda d\sigma$ ، که درآن λ تابعی از t ، σ ، $\hat{\sigma}$ ، X ، و $\hat{X}$ است. برای دیفرانسیل $d\sigma$ داریم

$$d\sigma=\frac{\partial\sigma}{\partial t}dt+\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma}d\sigma+\frac{\partial\sigma}{\partial\hat{\sigma}}d\hat{\sigma}+\frac{\partial\sigma}{\partial X}dX+\frac{\partial\sigma}{\partial\hat{X}}d\hat{X} \qquad (۸-۷)$$

اکنون فرض کنید که در یك‌فرایند برگشت‌پذیر، بین‌سیستم مرکب ویك منبع‌خارجی، مطابق شکل ۷.۷، به اندازهٔ $đQ$ گرما انتقال یافته باشد و گرماهای $đQ$ و $đ\hat{Q}$ بترتیب به سیستم اصلی وسیستم مرجع منتقل شده باشند. درآن صورت

$$đQ=đQ+đ\hat{Q}$$

و

$$\lambda d\sigma=\lambda d\sigma+\hat{\lambda}d\hat{\sigma}$$

یا

$$d\sigma=\frac{\lambda}{\lambda}d\sigma+\frac{\hat{\lambda}}{\lambda}d\hat{\sigma} \qquad (۹-۷)$$

با مقایسهٔ دوعبارت‌مربوط به $d\sigma$ ، که‌درمعادلات (۸-۷) و (۹-۷) آمده‌اند، داریم

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t}=۰, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial X}=۰, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial X}=۰$$

بنابراین σ به t ، X ، یا $\hat{X}$ بستگی ندارد وفقط به σ و $\hat{\sigma}$ بستگی دارد، یعنی

$$\sigma=\sigma(\sigma,\hat{\sigma}) \qquad (۱۰-۷)$$

مجدداً با مقایسهٔ دوعبارت مربوط به $d\sigma$ ، می‌بینیم که

$$\frac{\lambda}{\lambda}=\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma} \qquad \text{و} \qquad \frac{\hat{\lambda}}{\lambda}=\frac{\partial\sigma}{\partial\hat{\sigma}} \qquad (۱۱-۷)$$

بنابراین دو نسبت λ/λ و $\hat{\lambda}/\hat{\lambda}$ نیز مستقل از t ، X و $\hat{X}$ هستند. این دو نسبت فقط به σها بستگی دارند، ولی هر λ به تنهایی باید به دما نیز بستگی داشته باشد. [مثلا، اگر λ به هیچ چیزدیگری جز σ بستگی نداشت، درآن صورت چون $dQ=\lambda d\sigma$ ، dQ مساوی با $f(\sigma)\,d\sigma$ می‌شد، که یك دیفرانسیل کامل است!] بنابراین، برای اینکه تمام λ ها به دما بستگی داشته باشند، ودرعین حال نسبتهای λها فقط به σها بستگی داشته باشند، λها باید دارای ساختار زیر باشند

$$\lambda=\phi(t)f(\sigma)$$

$$\hat{\lambda}=\phi(t)\hat{f}(\hat{\sigma}) \qquad (۱۲-۷)$$

و

$$\lambda=\phi(t)g(\sigma,\hat{\sigma})$$

که درآن $\phi(t)$ یك‌تابع اختیاری‌ازدمای‌تجربی t است.(کمیت λ نمی‌تواندشامل X باشد، و $\hat{\lambda}$ نیزنمی‌تواند شامل $\hat{X}$ باشد ، زیرا λ/λ و $\hat{\lambda}/\hat{\lambda}$ باید فقط توابعی از σها باشند.)

اکنون فقط سیستم اصلی‌مان را به عنوان نمایندهٔ هرسیستمی با هرتعداد مختصات مستقل درنظرمی‌گیریم، ازمعادلهٔ اول (۷-۱۲) داریم

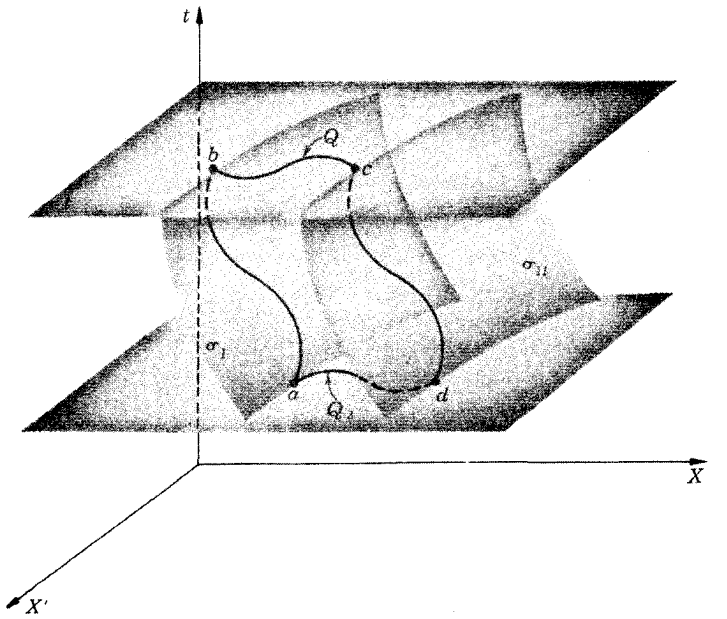
$$\boxed{dQ=\phi(t)f(\sigma)d\sigma} \qquad (۱۳-۷)$$

چون $f(\sigma)d\sigma$ یك دیفرانسیل کامل است، کمیت $1/\phi(t)$ یك عامل انتگرال‌گیری برای dQ است. این بس شگفت‌آور است که نه‌تنها یك عامل انتگرال‌گیری برای dQی هر سیستم‌موجود است، بلکه این‌عامل‌انتگرال‌گیری‌فقط‌تابعی از دماست وبرای همهٔ سیستمها یکسان است. این ویژگی جهانی $\phi(t)$ ، مارا قادر می‌سازدکه یك دمای مطلق تعریف کنیم.

البته جالب توجه است که یك سیستم با دو متغیر مستقل dQ ای داردکه همیشه، بدون‌درنظرگرفتن قانون دوم، یك عامل انتگرال‌گیری می‌پذیرد، ولی تا وقتی نشان داده نشودکه این عامل‌انتگرال‌گیری فقط تابعی است ازدما و برای همهٔ سیستمها نیز یکسان است، اهمیت‌آن درفیزیك محقق نمی‌شود.

۱۰.۷ مقیاس دمای کلوین

سیستمی‌رابا سه متغیرمستقل t ، X و X'، که برای‌آن دوسطح همدما ودوسطح بی‌دررروی برگشت‌پذیر درشکل ۸.۷ رسم شده است، درنظربگیرید. فرض کنیدکه انتقال همدما و



شکل ۸۰۷ دو انتقال همدمای گرما، Q در t از b به c و Q_2 در t_2 از a به d، بین دوسطح بی‌درروی برگشت‌پذیر σ_I و σ_{II}. چرخهٔ $abcda$ یك چرخهٔ کارنو است.

برگشت پذیر گرمای Q بین سیستم ویك منبع در دمای t وجود دارد، به‌طوری‌که سیستم ازحالت b، واقع برروی یك سطح بی‌دررروی برگشت‌پذیری‌که با مقدار σ_I مشخص شده است، به‌حالت دیگر c، واقع برروی‌سطح بی‌دررو وبرگشت‌پذیردیگری‌که با σ_{II} مشخص می‌شود،پیش برود. آنگاه، چون‌معادلهٔ (۷-۱۳) به ما می‌گویدکه $đQ=\phi(t)f(\sigma)d\sigma$، داریم

$$Q=\phi(t)\int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma)d\sigma \qquad \text{(در } t\text{ی ثابت)}$$

بـرای فرایند همدمای برگشت پذیر $a \longrightarrow d$ در دمای t_2 بین همان دو سطح بی‌دررروی برگشت‌پذیر، گرمای Q_2 عبارت است از

$$Q_2=\phi(t_2)\int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma)d\sigma \qquad \text{(در } t_2\text{ی ثابت)}$$

بابه دست‌آوردن نسبت Q به Q_2 داریم

$$\frac{Q}{Q_{۳}}=\frac{\phi(t)}{\phi(t_{۳})}=\frac{\text{تابعی از دمایی که درآن } Q \text{ منتقل شده است}}{\text{همان تابع ازدمایی که درآن } Q_{۳} \text{ منتقل‌شده‌است}}$$

بنابراین نسبت دو دمای کلوین $T/T_{۳}$ را توسط رابطهٔ زیر تعریف می‌کنیم

$$\boxed{\frac{Q(T \text{ در } \sigma_{II} \text{ و } \sigma_{I} \text{ بین})}{Q_{۳}(T_{۳} \text{ در } \sigma_{II} \text{ و } \sigma_{I} \text{ بین})}=\frac{T}{T_{۳}}} \qquad (۱۴-۷)$$

بدین ترتیب، نسبت دو دما درمقیاس کلوین مانند نسبت گرماهایی است که بین همان دو سطح بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر دراین دو دمامنتقل می‌شوند. می‌بینیم که مقیاس‌دمای کلوین، مستقل ازمشخصات ویژهٔ هرمادهٔ خاصی است. بنابراین، این مقیاس دقیقاً آنچه‌را که‌مقیاس گاز کامل فاقدآن است، تأمین می‌کند.

اگر دمای $T_{۳}$ را به طوردلخواه، دمای‌نقطهٔ سه‌گانهٔ آب (نقطهٔ ثابت استاندارد)، اختیارکنیم ومقدار این دما را برابربا ۲۷۳٫۱۶K بگیریم، دمای کلوین بـه صورت زیـر تعریف می‌شود

$$\boxed{T=۲۷۳٫۱۶\text{K}\frac{Q}{Q_{TP}}} \qquad \text{(بین دوسطح بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر)} \qquad (۱۵-۷)$$

بنابراین برای اینکه یك دمای کلوین را اندازه بگیریم، بایدگرماهای منتقل شده درخلال دوفرایند همدمای برگشت‌پذیر، یکی در دمای مجهول ودیگری درنقطهٔ سه‌گانهٔ آب، بین دو سطح بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر را اندازه بگیریم یا محاسبه کنیم. از مقایسهٔ این معادله با معادلهٔ مربوط به دمای گاز کامل داریم

$$\theta=۲۷۳٫۱۶\frac{\lim(PV)}{\lim(PV)_{TP}}$$

می‌بینیم که درمقیاس کلوین، Q نقش یك «خاصیت دماسنجی» را بازی می‌کند، با این همه ازآنجاکـه $Q/Q_{۳}$ مستقل از ماهیت سیستم است، ایراد مربوط به مختصهٔ دماسنجی کـه به‌طور اختیاری انتخاب شده است برآن وارد نیست.

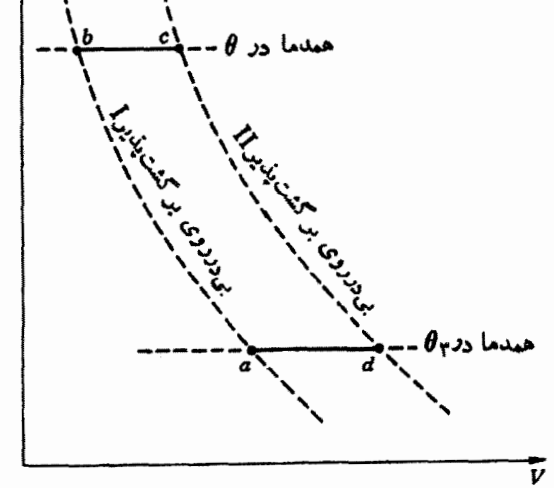
ازمعادلهٔ (۷-۱۵) نتیجه‌می‌شود که گرمایی که به طور همدما بین‌دوسطح بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر مفروض منتقل می‌شود، همراه باکاهش دما، کاهش می‌یابد. بالعکس، هرچـه مقدار Q کوچکتر باشد، sT مربوط بـه‌آن نیز پایینتر خواهد بـود. کوچکترین مقـدار ممکن Q صفر است ومقدار sT مربوط بـه‌آن صفرمطلق است. بنابراین، اگر یك سیستم بدون انتقال‌گرما دستخوش یك فرایند همدمای برگشت‌پذیر شود، دمایی‌که فرایند مذکور در

آن رخ می‌دهد صفرمطلق نامیده می‌شود.

باید توجه داشت که تعریف صفرمطلق درمورد همهٔ مواد صادق است و بنابراین مستقل از خواص ویژهٔ هر مادهٔ دلخواه است. بعلاوه، این تعریف فقط بر پایهٔ مفاهیم ماکروسکوپیکی مبتنی است. هیچ‌گونه اشاره‌ای به مولکولها یا به انرژی مولکولی نمی‌شود. به‌این سؤال که‌آیا می‌توان به طورتجربی به‌صفرمطلق رسید، دریکی ازفصلهای آینده خواهیم پرداخت.

۱۰۷ تساوی دمای گاز کامل و دمای کلوین

برای اینکه بحث فراگیرباشد، در این فصل غالباً ازسیستمهایی استفاده شده است که سه مختصه یا بیشتردارند. لیکن، سیستمهایی که درکاربردهای‌عملی ترمودینامیك بیشترباآنها مواجه می‌شویم، معمولا بیش از دومتغیرمستقل ندارند. درچنین حالتهایی، سطوح همدما وسطوح بی‌درروی برگشت‌پذیر به منحنیهای مسطح، مانندآنچه که درنمودار θVی یك گاز کامل درشکل ۹.۷ نشان داده شده است، تبدیل می‌شوند.



شکل ۹.۷ دومنحنی همدما، در θ و θ_2 ، بین دومنحنی بی‌دررو برگشت‌پذیر از یك گاز کامل. *abcda* یك چرخهٔ کارنو است.

برای هر فرایند بینهایت کوچك برگشت‌پذیر یك گاز کامل، قانون اول را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$dQ = C_V d\theta + PdV$$

وقتی که این معادله برای فرایند همدمای $b \longrightarrow c$ به کار می‌رود، گرمای منتقل شده از رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$Q = \int_{V_b}^{V_c} PdV = nR\theta \ln \frac{V_c}{V_b}$$

همچنین، برای فرایند همدمای $a \longrightarrow d$ ، گرمای منتقل شده عبارت است از

$$Q_2 = nR\theta_2 \ln \frac{V_d}{V_a}$$

بنابراین

$$\frac{Q}{Q_2} = \frac{\theta \ln (V_c/V_b)}{\theta_2 \ln (V_d/V_a)}$$

ازآنجاکه فرایند $a \longrightarrow b$ بی‌دررو است، برای هر قسمت بینهایت کوچك می‌توان نوشت

$$C_V\, d\theta = -P\ dV = -\frac{nR\theta}{V} dV$$

با انتگرال گیری از a تا b ، خواهیم داشت

$$\frac{1}{nR}\int_{\theta_2}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_a}{V_b}$$

همچنین، برای فرایند بی‌دررو $d \longrightarrow c$ ، داریم

$$\frac{1}{nR}\int_{\theta_2}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

بنابراین

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \quad \text{و} \quad \ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}$$

و بالاخره ، خواهیم داشت

$$\frac{Q}{Q_2} = \frac{\theta}{\theta_2}$$

اما، چون مقیاس دمای کلوین با معادله‌ای ازهمین نوع تعیین می‌شود، داریم

$$\frac{\theta}{\theta_{۳}}=\frac{T}{T_{۳}}$$

حال اگر θ و T معرف یك دمای نامشخص، و $\theta_{۳}$ و $T_{۳}$ معرف نقطهٔ سه‌گانهٔ آب باشند، داریم

$$\theta_{TP}=T_{TP}=۲۷۳\text{ر}۱۶\text{K}$$

و

$$\boxed{\theta=T} \qquad (۱۶\text{-}۷)$$

بنابراین دمای کلوین ازلحاظ عددی برابر بادمای گاز کامل‌است ودرگسترهٔ مناسب، می‌توان آن‌را توسط یك‌دماسنج گازی اندازه‌گرفت.

مسائل

۷-۱ مقداری گاز در داخل مجموعه‌ای مرکب از پیستون واستوانه قراردارد. در هریك از شرایط زیر ۱)آیا $đW=-PdV$ ، ۲) فرایند برگشت‌پذیر است، ایستاوار است، یا برگشت‌ناپذیر است؟

(الف) هیچ فشارخارجی برپیستون وهیچ اصطکاکی بین پیستون ودیـوارهٔ استوانه وجود ندارد.

(ب) هیچ گونه فشارخارجی موجود نیست، واصطکاك اندك است.

(ج) پیستون سریعتر ازسرعت متوسط مولکولی به بیرون رانده می‌شود.

(د) اصطکاك طوری تنظیم شده است که گاز می‌تواند بآرامی انبساط یابد.

(ه) هیچ اصطکاکی موجود نیست، ولی فشارخارجی طوری تنظیم شده است که گاز می‌تواند بآرامی منبسط شود.

۷-۲ در ادامهٔ استدلالی که در ابتدای بخش ۸.۷ درمورد یك سیستم با دومتغیر مستقل آمد، نشان دهیدکه عبارت مربوط به $đQ$ ، عامل انتگرال‌گیری می‌پذیرد.

۷-۳ عبارت دیفرانسیلی (یا عبارت فاف)

$$yz\,dx+dy+dz$$

را درنظربگیرید. برای‌اینکه تعیین کنیم آیاعامل‌انتگرال‌گیری وجود دارد یانه، جوابهای

ممکن معادلهٔ فاف

$$yz\,dx+dy+dz=0 \qquad (م\ ۷-۱)$$

را بررسی می‌کنیم.

(الف) بافرض ثابت بودن x ، نشان دهیدکه معادلهٔ حاصل دارای‌جوابی به‌صورت

$$y+z=F(x)$$

است ولی این نمی‌تواند جواب معادلهٔ (م ۷-۱) باشد.

(ب) بافرض ثابت بودن z ، نشان دهیدکه معادلهٔ حاصل دارای جوابی به صورت

$$y=G(z)\,e^{-xz}$$

است ولی این نمی‌تواند جواب معادلهٔ (م ۷-۱) باشد.

(ج) آیادو «مقطع» ($x=\text{const.}$ و $z=\text{const.}$) ایجاد یک‌سطح هموارمی‌کنند؟

(د) آیا عامل انتگرال‌گیری وجود دارد؟

۴-۷ معین کنیدکه‌آیا معادلهٔ فاف

$$y\,dx+x\,dy+2z\,dz=0$$

دارای جواب هست یا خیر؛ درصورت داشتن جواب، معادلهٔ دسته‌سطوح مربوطه را به دست‌آورید.

۵-۷ عبارت فاف

$$a^2y^2z^2dx+b^2z^2x^2dy+c^2x^2y^2dz$$

را درنظر بگیرید.

(الف) بابررسی وحدس، یک عامل انتگرال‌گیری پیداکنید.

(ب) معادلهٔ دسته‌سطوحی راکه در معادلهٔ فاف، حاصل از مساوی صفر قراردادن عبارت فوق، صدق می‌کنند، پیداکنید.

۶-۷ به‌کمک عبارت مربوط به $\hat{\lambda}$ ،که درمعادلهٔ (۷-۱۲)آمده است، می‌توانیم بنویسیم $d\hat{Q}=\phi(t)\hat{f}(\hat{\sigma})d\hat{\sigma}$ ،که همان شکل معادلهٔ (۷-۱۳) است. با این همه عبارت مربوط به δ معادله‌ای برای dQ به دست می‌دهد که دارای همان شکل معادلهٔ (۷-۱۳) است ، مشروط براینکه $g(\sigma\ ,\hat{\sigma})=f(\sigma)$ باشد. منظورازاین مسئله پیداکردن راهی برای اثبات وابستگی تابعی $g(\sigma\ ,\hat{\sigma})$ به σ است.

(الف) نشان دهیدکه

$$f=g\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma},\quad \hat{f}=g\frac{\partial\sigma}{\partial\hat{\sigma}}$$

(ب) از f نسبت به $\hat{\sigma}$ مشتق بگیرید وحاصل را مساوی صفر قرار دهید. از $\hat{f}$ نسبت به σ مشتق بگیرید وحاصل را مساوی صفر قراردهید.

(ج) دومعادلهٔ قسمت (ب) را ازیکدیگر کم کنید.

(د) قسمت (ج) را به صورت یك دترمینان بنویسید ونتیجه را تفسیر کنید.

۷-۷ یك چرخهٔ کارنو، مطابق شکلهای ۸.۷ و ۹.۷، شامل فرایندهای زیر است: یك فرایند بی‌دررو بر گشت‌پذیر از دمای T_C به‌دمای بالاتر T_H ؛ سپس یك فرایند همدمای برگشت‌پذیر در دمای T_H که درآن گرمای Q_H انتقال می‌یابد؛ آنگاه یك فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیراز T_H به T_C ؛ وبالاخره یك‌فرایند برگشت‌پذیر دردمای T_C که درآن گرمای Q_C انتقال پیدا می‌کند. چرخهٔ کارنو را به‌طور کیفی برای حالتهای زیر رسم کنید:

(الف) یك گاز کامل برروی نمودار PV.

(ب) یك مایع که درحال تعادل با بخارش قرار دارد برروی یك نمودار PV.

(ج) یك باتری الکتریکی برگشت‌پذیر که نیروی محرکهٔ آن فقط تابعی از دماست، بر روی یك نمودار $\mathcal{E}Z$ ، با فرض اینکه منحنیهای بی‌دررو بـرگشت‌پذیر دارای شیب مثبت باشند.

(د) یك مادهٔ پارامغناطیسی که ازقانون کـوری پیروی می‌کند برروی یـك نمودار $\mathcal{H}M$ ، با این فرض که $\mathcal{H}/T$ عملا درطی فرایندهای بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر ثابت باشد.

۸-۷ تعریف مقیاس کلوین را درمورد هر چرخهٔ کارنوی دلخواه به‌کار ببرید ومقادیر زیر را حساب کنید:

(الف) بازده یك ماشین کارنو.

(ب) ضریب عمل یك یخچال کارنو.

۹-۷ کدام یك ازراههای زیر برای افزایش بازده یك چرخهٔ کارنو، مؤثرتر است: افزایش T_H با ثابت‌نگهداشتن T_C ؛ یاکاهش T_C با ثابت نگهداشتن T_H؟

۱۰-۷ یك گاز که معادلهٔ حالت‌آن $P(v-b)=R\theta$ است وانرژی کل‌آن فقط تابعی از θ است، یك چرخهٔ کارنو را طی می‌کند. ثابت کنید $\theta=T$.

۷-۱۱ در یك استوانه، یك مول گاز کامل با ظرفیت گرمایی c_p توسط یك پیستون متحرك بدون اصطکاك از یك مول گاز کامل متفاوت دیگر باظرفیت گرمایی c'_p جدا می‌شود. اگر گاز اول گرمای $đq$ و گاز دوم گرمای $đq'$ را از دومنبع جدا ازهم در دماهای مختلف دریافت دارد، گرمای کل دریافت شده توسط این سیستم ناهمگون مرکب عبارت است از

$$đQ = đq + đq'$$

تحت چه شرایطی $đQ$ دارای یك عامل انتگرال گیری است؟

۸

انتروپی

۱۰۸ مفهوم انتروپی

دریك سیستم با هرتعداد متغیرمستقل ترمودینامیکی، تمام حالتهایی که بتوان به‌آنها ازیك حالت‌اولیهٔ معلوم وازطریق فرایندهای برگشت‌پذیربی‌دررو دست یافت، برروی یك سطح (یا ابرسطح) با معادلهٔ $\sigma(t, X, X', \ldots) = \text{const.}$ قرارمی‌گیرند. می‌توان تصورکرد که تمام‌فضای $t, X, X', \ldots$ توسط بسیاری سطوح غیرمتقاطع ازاین نوع، هریك متناظر با مقدار خاصی‌از σ، فراگرفته‌می‌شود. دریك فرایند بادرروی برگشت‌پذیرکه شامل انتقال حرارت $đQ$ است، سیستمی‌که حالت آن با نقطه‌ای برروی یك سطح σ مشخص می‌شود آن‌قدر تغییر می‌کند تا نقطهٔ حالت آن برروی سطح دیگری مثل $\sigma + d\sigma$ قرارگیرد. دیدیم که

$$đQ = \lambda\, d\sigma$$

که درآن $1/\lambda$، ضریب انتگرال‌گیری $đQ$، ازرابطهٔ زیربه‌دست می‌آید

$$\lambda = \phi(t) f(\sigma)$$

و بنابراین

$$đQ = \phi(t) f(\sigma)\, d\sigma$$

چون دمای کلوین T طوری تعریف می‌شود که $T/T' = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}Q'$، بادرنظرگرفتن اینکه $d\sigma$ برای هردومورد انتقال حرارت یکسان است، نتیجه می‌شود

$$T = k\phi(t)$$

که درآن k یك مقدار ثابت دلخواه است. بنابراین

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{k} f(\sigma)\, d\sigma$$

چون σ تابعی واقعی از $t, X, X', \ldots$ است، عبارت سمت راست دیفرانسیل کاملی است که می‌توان آن را با dS مشخص کرد، و ازآنجا داریم

$$\boxed{dS = \frac{\mathrm{d}Q_R}{T}} \qquad (۱-۸)$$

اندیس R برای تأکید این‌مطلب‌است که $\mathrm{d}Q$ باید به‌صورت برگشت‌پذیرمنتقل شود. کمیت S انتروپی سیستم نامیده می‌شود، و dS یـك تغییر انتروپی بینهایت‌کوچك سیستم است. دریك تغییرمحدود حالت سیستم از i به f، تغییرانتروپی برابر $S_f - S_i$ است و

$$\boxed{S_f - S_i = \int_{R,\,i}^{f} \frac{\mathrm{d}Q}{T}} \qquad (۲-۸)$$

انتروپی یك سیستم تابعی است از مختصات ترمودینامیکی، کـه تغییرات آن برابر است بـا انتگرال $\mathrm{d}Q_R/T$ بین دوحالت اولیه و نهایی‌که ایـن انتگرال، درطول هرمسیر برگشت‌پذیری که دوحالت را به‌هم متصل می‌کند گرفته می‌شود. توجه به‌این‌نکته مهم‌است که دراینجا فقط تغییر انتروپی تعریف شده است، نه‌انتروپی‌مطلق ـ درست مثل تابع‌انرژی داخلی، که تغییرات آن به‌عنوان کار بی‌دررو تعریف می‌شود ولی مقدار مطلق آن تعریف نشده است.

می‌توان رابطهٔ سومی را با انتگرال‌گیری معادلهٔ (۸-۱) دریك چرخهٔ برگشت‌پذیر به‌دست آورد، به‌طوری‌که انتروپی‌های حالتهای اولیه و نهایی یکسان باشند. بـرای یك چرخهٔ برگشت‌پذیرداریم

$$\boxed{\oint_R \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0} \qquad (۳-۸)$$

این معادله به‌قضیهٔ کلاؤسیوس معروف است.

مفهوم انتروپی را نخستین بار کلاؤسیوس دراواسط قرن نوزدهم درفیزیك نظری واردکرد. تا این زمان دربارهٔ چگونگی رابطهٔ بین گرما وکار و نقش آنها درعملکرد یك ماشین حرارتی سردرگمی زیادی وجود داشت. مهندسین بزرگ فرانسوی، کارنو، پتی[1]، کلمان[2] و دزرم[3]، اطلاع کمی ازقانون اول داشتند. کارنومعتقد بودکه کارخروجی‌یك‌ماشین محصول خروج مقداری گرما ازیك منبع گرم و ورود همان مقدار گرما به‌یك منبع سرد است. پتی و کلمان بازده یك‌ماشین حرارتی را با محاسبهٔ کاری‌که فقط درضربهٔ قدرت انجام می‌شد بدون درنظرگرفتن تمام چرخه، که کارنو اصرار به‌منظورکردن آن داشت، محاسبه کردند. به گفتهٔ مندوزا[4]، «ترمودینامیك به کمك کلاپیرون، کلوین و کلاؤسیوس زمانی‌شروع به‌پیشرفت‌کردکه ازطراحی ماشین جدا شد.»

کلاؤسیوس وجود یك‌تابع‌انتروپی‌را ابتدا با ثابت‌کردن قضیهٔ خود [معادلهٔ (۸-۳)؛ رك مسئلهٔ ۸-۱] وسپس بابه‌کاربردن‌آن درچرخه‌ای‌که عبارت بود ازیك‌مسیربرگشت‌پذیر R_1 بین دوحالت تعادل i و f و یك مسیربرگشت‌پذیر دیگر R_2 که مجدداً سیستم را به‌حالت i برمی‌گرداند، اثبات‌کرد. برای این چرخه داریم

$$\oint_R \frac{đQ}{T} = \int_{i,R_1}^{f} \frac{đQ}{T} + \int_{f,R_2}^{i} \frac{đQ}{T} = 0$$

یا

$$\int_{i,R_1}^{f} \frac{đQ}{T} = \int_{i,R_2}^{f} \frac{đQ}{T} = \text{مستقل ازمسیر}$$

نتیجه اینکه یك تابع S وجود داردکه تغییرآن برابر است با

$$S_f - S_i = \int_{i,R}^{f} \frac{đQ}{T}$$

طرز اثبات قضیهٔ کلاؤسیوس، خواص ماشینهای‌کارنو که این قضیه مبتنی برآنهاست، و روش رسیدن‌کلاؤسیوس به‌یك‌تابع انتروپی ازهرنظربا روشهای کاراتئودوری معادل است و به‌همان اندازه عمومیت دارد. تنها مزیت روش‌کاراتئودوری آن است‌که دراین روش به‌سیستم، مختصات آن، حالتهای آن، و غیره، توجه شده است، درصورتی‌که درروش مهندسی ممکن است ازآنها چشم‌پوشی شود. فیزیکدانها و مهندسین باید به هردودیدگاه

---

1. Petit 2. Clément 3. Désormes 4. Mendoza

توجه داشته باشند.

۲.۸ انتروپی یک گاز کامل

چنانچه سیستمی درحین یک فرایند برگشت‌پذیر، گرمای بینهایت کوچک $đQ_R$ را جذب کند، تغییرانتروپی سیستم برابر است با

$$dS = \frac{đQ_R}{T}$$

اگر $đQ_R$ به‌صورت مجموعی از دیفرانسیلهای شامل مختصات ترمودینامیکی بیان شده باشد، پس ازتقسیم آن به T می‌توان عبارت حاصل را انتگرال‌گیری کرد و انتروپی سیستم را به‌دست‌آورد. به‌عنوان مثال، یکی ازعبارات $đQ_R$ برای یک گاز کامل، مثلاً عبارت

$$đQ_R = C_P dT - V dP$$

را درنظربگیرید. ازتقسیم آن بر T داریم

$$\frac{đQ_R}{T} = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

یا

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

اکنون تغییر انتروپی ΔS گاز را بین یک حالت مرجع دلخواه با مختصات T_r، P_r وحالت دیگری با مختصات T و P محاسبه می‌کنیم. ازانتگرال‌گیری بین این‌دوحالت داریم

$$\Delta S = \int_{T_r}^{T} C_P \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_r}$$

فرض‌کنید به‌حالت مرجع، انتروپی S_r را نسبت دهیم و یک مقدار عددی دلخواه را برای این‌کمیت انتخاب کنیم. دراین صورت می‌توان انتروپی S را به‌حالت دیگر نسبت داد به‌طوری که $S - S_r = \Delta S$ باشد. برای آسانترکردن مسئله، C_P را ثابت فرض می‌کنیم. بنابراین

$$S - S_r = C_P \ln \frac{T}{T_r} - nR \ln \frac{P}{P_r}$$

که می‌توان آن را به‌شکل زیرنوشت

$$S=C_P\ln T-nR\ln P+(S_1-C_P\ln T_1+nR\ln P_1)$$

کمیت داخل پرانتز را با مقدار ثابت S_0 نشان می‌دهیم، سرانجام خواهیم داشت

$$S=C_P\ln T-nR\ln P+S_0$$

با جایگزین کردن هزاران مقدار مختلف برای T و P می‌توان هزاران مقدار متناظر برای S محاسبه کرد که بعد از جدول‌بندی یك جدول انتروپی را تشکیل خواهند داد. هریك از مقادیر این جدول به تنهایی هیچ مفهومی نخواهد داشت. ولی تفاضل بین دومقدار یك تغییر انتروپی واقعی خواهد بود.

اکنون باز می گردیم به‌معادلهٔ دیفرانسیل اصلی

$$dS=C_P\frac{dT}{T}-nR\frac{dP}{P}$$

مجدداً، برای سهولت، فرض می‌کنیم که C_P مقدار ثابتی است. می‌توانیم از این رابطه انتگرال نامعین بگیریم و رابطهٔ زیررا به‌دست آوریم

$$S=C_P\ln T-nR\ln P+S_0$$

که درآن S_0 ثابت انتگرال‌گیری است. چون این دقیقاً همان معادله‌ای است که قبلاً به‌دست‌آمده بود، می‌بینیم که با گرفتن انتگرال نامعین از dS یك «انتروپی‌مطلق» به‌دست نمی‌آید، بلکه صرفاً یك انتروپی مربوط به یك حالت مرجع نامشخص، که مختصات آن درمقدارثابت انتگرال گنجانیده شده است، به‌دست می‌آید. بنابراین‌برای یك گاز کامل‌داریم

$$\boxed{S=\int C_P\frac{dT}{T}-nR\ln P+S_0} \qquad (۴-۸)$$

برای محاسبهٔ انتروپی یك گاز کامل به‌صورت تابعی از T و V، عبارت دیگرمتعلق به $\bar{d}Q_R$ یك گاز کامل را به‌کارمی‌بریم. پس

$$\frac{\bar{d}Q_R}{T}=C_V\frac{dT}{T}+\frac{P}{T}dV$$

و

$$dS=C_V\frac{dT}{T}+nR\frac{dV}{V}$$

با همان روش قبل برای انتروپی یك حالت مرجع نامشخص عبارت

$$S=\int C_V \frac{dT}{T}+nR\ln V+S_\circ \qquad (۵-۸)$$

را به‌دست می‌آوریم، که اگر C_V ثابت باشد به‌صورت زیردرمی‌آید

$$S=C_V \ln T+nR\ln V+S_\circ$$

۳۰۸ نمودار TS

برای هرمقداربینهایت‌کوچك‌گرما که درحین‌بخش‌بینهایت‌کوچکی ازیك فرایند برگشت‌پذیر به‌سیستم وارد می‌شود، معادله‌ای به‌شکل زیروجود دارد

$$đQ_R=T\,dS$$

بنابراین نتیجه می‌شود که مقدارکل‌گرمای منتقل شده دریك فرایند برگشت‌پذیر با رابطهٔ زیرتعیین می‌شود

$$Q_R=\int_i^f T\,dS$$

تعبیر این انتگرال به‌طور ترسیمی عبارت است ازسطح زیریك منحنی درنموداری‌که درآن T درامتداد محورYها و S درامتدادمحورXها رسم شده‌است. چگونگی منحنی درنمودار TS را نوع فرایند برگشت‌پذیری‌که سیستم دستخوش آن است تعیین می‌کند. واضح‌است که فرایند همدما یك خط افقی است. درمورد یك فرایند بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیرداریم

$$dS=\frac{đQ_R}{T}$$

و

$$đQ_R=\circ$$

که ازآنجا، چنانچه T صفرنباشد

$$dS=\circ$$

ولذا، S ثابت است. بنابراین، درطی یك فرایند برگشت‌پذیر بی‌دررو، انتروپی‌سیستم‌ثابت می‌ماند؛ یا به عبارت دیگر سیستم یك فرایند هم‌انتروپی را طی می‌کند. واضح است‌که یك فرایند هم‌انتروپی درنمودار TS به‌صورت یك خط قائم است.

چنانچه دوحالت تعادل بینهایت به‌هم نزدیك باشند، داریم

$$đQ = T\,dS$$

و

$$\frac{đQ}{dT} = T\frac{dS}{dT}$$

درحجم ثابت، داریم

$$\boxed{\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V = C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \qquad (۶-۸)$$

و درفشار ثابت، داریم

$$\boxed{\left(\frac{đQ}{dT}\right)_P = C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \qquad (۷-۸)$$

چنانچه تغییر C_V نسبت به‌دما معلوم باشد، تغییرانتروپی درحین یك فرایند هم‌حجم را می‌توان ازمعادلهٔ زیربه‌دست آورد

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V}{T}\,dT \qquad \text{(هم‌حجم)} \qquad (۸-۸)$$

همین‌طور برای یك فرایند همفشار، داریم

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_P}{T}\,dT \qquad \text{(همفشار)} \qquad (۹-۸)$$

معادلات بالا یك روش‌عمومی‌برای محاسبهٔ تغییرانتروپی معادلات‌می‌دهند ولی برای محاسبهٔ انتروپی مطلق یك سیستم دریك حالت مفروض راهی وجود ندارد. چنانچه برای به‌دست‌آوردن تفاوت انتروپی، نه‌انتروپی مطلق، احتیاج به یك رشته جدول باشد، روش مناسب این است‌که یك حالت استاندارد دلخواه را انتخاب‌کنیم و تفاوت انتروپی تمام حالتهای سیستم را از این‌حالت استاندارد محاسبه‌کنیم. از این‌رو درمورد آب، حالت استاندارد، آب اشباع شده دردمای ۰٫۰۱°C ودرفشاربخارخود، یعنی ۶۱۱Pa، انتخاب شده است، و تمام انتروپی‌ها نسبت به‌این‌حالت محاسبه می‌شوند.

ازمعادلهٔ (۸-۶)، شیب منحنی‌معرف یك فرایند هم‌حجم برگشت‌پذیردرنمودار TS، عبارت است از

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

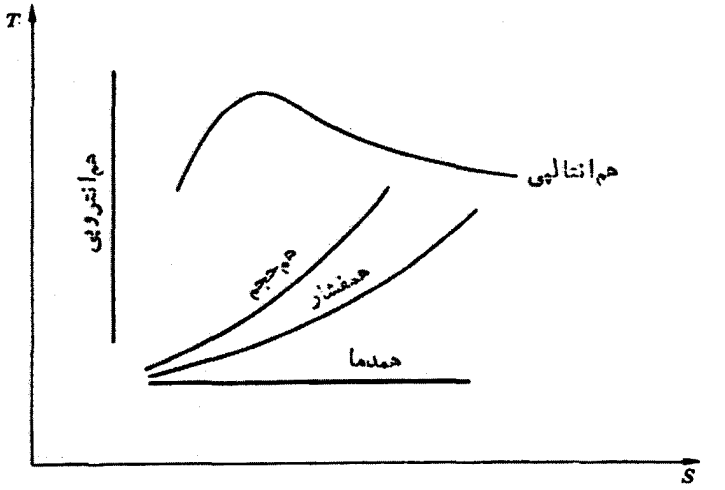
و از معادلهٔ (۸ـ۷)، شیب منحنی یك فرایند برگشت‌پذیر همفشار عبارت است از

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$$

منحنیهایی‌که معرف انواع مختلف فرایندهای مربوط به یك سیستم هیدروستاتیکی هستند، درنمودار TS درشکل ۱.۸ نشان داده شده‌اند.

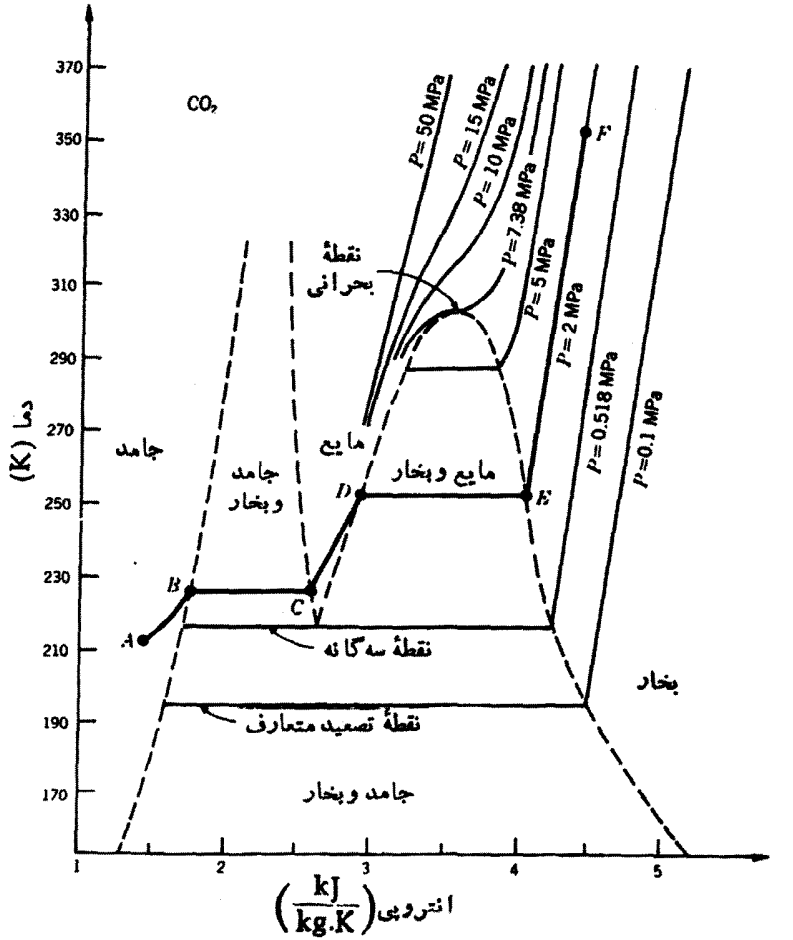
نمودار TS برای ماده‌ای نظیر CO_2 درشکل ۲.۸ آمده است. منحنی از A تا F، نمونهٔ منحنیهای همفشاری است‌که معرف یك رشته فرایندهای برگشت‌پذیر همفشارندکه درآنها نهایتاً جامد به‌بخار تبدیل می‌شود. بنابراین

AB = گرم‌کردن همفشار جامد تا نقطهٔ ذوب.
BC = ذوب همدمای همفشار.
CD = گرم‌کردن همفشار مایع تا نقطهٔ جوش.
DE = تبخیر همدمای همفشار.
EF = گرم‌کردن همفشار بخار (اَبَرگرم‌کردن).



شکل ۱.۸ منحنیهایی‌که فرایندهای برگشت‌پذیر یك‌سیستم هیدروستاتیکی را برروی نمودار TS نشان می‌دهند.

مساحت زیرخط BC معرف گرمای ذوب در دمای خاصی است وسطح زیرخط DE، گرمای تبخیر را نشان می‌دهد. همین‌طور گرمای تصعید را سطح زیر هـرخط تصعید نشان می‌دهد. ازنمودار پیداست که گرمای تبخیر درنقطهٔ بحرانی صفر می‌شود و همچنین گرمای تصعید برابر است با مجموع گرمای ذوب و گرمای تبخیر درنقطهٔ سه‌گانه.



شکل ۲۰۸ نمودار TS برای CO_2. (دومنحنی‌خط‌چین‌که ناحیهٔ جامد ـ مایع را احاطه کرده‌اند حدسی‌اند.)

۴۰۸ چرخهٔ کارنو

درطی قسمتی ازچرخه‌ای‌که توسط سیستم دریـك ماشین انجام می‌گیرد، مقداری گـرما از

منبع گرم دریافت می‌شود؛ درطول قسمت دیگری از چرخه، مقدار کمتری گرما به یك منبع سردتر تحویل می‌شود. بدین‌جهت می‌گوییم ماشین بین این دومنبع عمل می‌کند. چون بتجربه می‌دانیم که همیشه مقداری گرما به منبع سردتر تحویل می‌شود، بازده یك ماشین واقعی هیچگاه صددرصد نیست. اگرفرض کنیم دومنبع در دماهایی معلوم دراختیارداریم، باید به‌سؤالات زیرپاسخ دهیم: ۱) بازده بیشینهٔ ماشینی‌که بین این دومنبع عمل می‌کند، چقدر است؟ ۲) مشخصات چنین ماشینی چیست؟ ۳) نوع ماده‌ای‌که چرخه را می‌پیماید چه اهمیتی دارد؟

به‌اهمیت این سؤالات یك مهندس جوان و هوشمند فرانسوی به‌نام نیکلا لئونارد سعدی کارنو[1] پی‌برد. او درسال ۱۲۰۳/۱۸۲۴ قبل‌ازاینکه قانون اول ترمودینامیك کاملاً جا بیفتد، درمقاله‌ای به‌نام «تأمل درنیروی محرکهٔ آتش» ماشین ایده‌آلی را تشریح کردکه درچرخهٔ بسیار ساده‌ای، که امروز به‌نام چرخهٔ کارنو معروف است، عمل‌می‌کرد. یك چرخهٔ کارنوی کلی درشکل ۸.۷، و چرخهٔ دیگری که باگاز کامل و فقط با دومتغیر مستقل عمل می‌کند، درشکل ۹.۷ رسم شده است.

ماشینی که دریك چرخهٔ کارنو عمل می‌کند، ماشین کارنو خوانده می‌شود. یك‌ماشین کارنو بین دومنبع باسادگی خاصی عمل‌می‌کند. تمام گرمایی‌که جذب می‌شود در یك دمای ثابت زیاد، یعنی‌دمای منبع‌گرم، جذب می‌شود. همچنین، تمام گرمایی‌که پس‌داده می‌شود، در یك‌دمای ثابت پایینتر، یعنی دمای منبع سرد، پس‌داده می‌شود. فرایندهایی‌که منحنیهای همدمای با دماهای‌کم و زیاد را به‌یکدیگر وصل‌می‌کنند، برگشت‌پذیر و بی‌دررواند. چون هرچهار فرایندبرگشت‌پذیرهستند، چرخهٔ کارنو چرخه‌ای‌برگشت‌پذیر است (رك مسئلهٔ ۶ـ۱).

چنانچه قرارباشد ماشین‌فقط بین دومنبع‌عمل کند و درعین‌حال‌چرخه‌ای برگشت‌پذیر را طی‌کند، این ماشین باید یك ماشین کارنو باشد. برای مثال، اگریك چرخهٔ اتو[2] بین فقط دومنبع‌انجام‌می‌شد، انتقالات حرارت در دوفرایند هم‌حجم، شامل‌اختلاف دماهای محدودی می‌شدند و بنابراین نمی‌توانستند برگشت‌پذیرباشند. به‌عکس، چنانچه چرخهٔ اتو به‌صورت برگشت‌پذیرانجام می‌گرفت یك رشته منبع مورد نیازبود و نه‌فقط دومنبع. بنابراین‌عبارت «ماشین کارنو» به‌معنی «ماشین برگشت‌پذیری‌که فقط بین دومنبع عمل می‌کند» است.

ماشین کارنویی‌که گرمای Q_H را ازیك منبع گرم در دمای T_H جذب و گرمای Q_C را به‌منبع سردتری در دمای T_C تحویل می‌دهد دارای بازده η، برابر با $1 - |Q_C|/|Q_H|$، است. چون بین دوسطح هم‌انتروپی یکسان داریم

---

1. Nicolas Léonard Sadi Carnot 2. Otto cycle

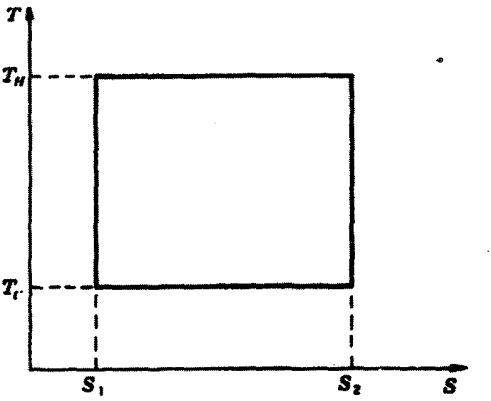
$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|}=\frac{T_C}{T_H}$$

لذا

$$\eta\,(\text{کارنو})=1-\frac{T_C}{T_H} \qquad (۱۵-۸)$$

برای اینکه ماشین کارنویی بازده صددرصد داشته باشد، باید T_C صفر باشد. چون طبیعت برای ما منبعی در دمای صفر مطلق فراهم نمی‌آورد، رسیدن به‌یك ماشین حرارتی با بازده صددرصد عملا غیرممکن است.

برای نمایش مشخصات یك چرخهٔ کارنو، نمودار دما-انتروپی کاملاً مناسب است. دوفرایند بی‌دررویِ برگشت‌پذیر به‌صورت خطوط قائم، و دوفرایند همدمای برگشت‌پذیر به‌صورت خطوطی افقی هستندکه بین دوخط قائم قرارمی‌گیرند، به‌طوری‌که چرخهٔ کارنو، مطابق شکل ۳.۸، با یك مستطیل نشان داده می‌شود. این مطلب بدون توجه به‌نوع سیستم وتعداد مختصات ترمودینامیکی مستقل، صادق است.



شکل ۳.۸ یك چرخهٔ کارنو مربوط به‌هر سیستمی با هر تعداد مختصات مستقل، وقتی در یك نمودار TS نمایش داده می‌شود به‌صورت مستطیل است.

۵.۸ انتروپی و برگشت‌پذیری

به‌منظور درك معنی فیزیکی انتروپی و اهمیت آن در دنیای علم، لازم است تمام تغییرات

انتروپی را که درطول یك فرایند در سیستم رخ می‌دهد، مـورد مطالعه قراردهیم. چنانچه تغییرانتروپی سیستم را محاسبه وبه‌آن تغییرانتروپی محیط را اضافـه کنیم، کمیتی به‌دست می‌آیدکه عبارت است ازمجموع تمام تغییرات انتروپی که در ایـن فرایند خاص پیش‌آمده است. می‌توانیم این کمیت را تغییر انتروپی جهان دراثر فرایند موردنظر بنامیم.

وقتی مقدار معینی گرما توسط یك منبع جذب یا دفع می‌شود، در مختصات هرواحد جرم تغییرات فوق‌العاده کوچکی پیش می‌آید. بنابراین تغییرانتروپی یك واحد جـرم خیلی کوچك است، ولی چون جرم کل یك منبع خیلی زیاد است، تغییرانتروپی کل محدود است. فرض کنیدکه منبعی با یك سیستم درتماس باشد و گرمای Q توسط منبع در دمای T جذب شود. منبع دستخوش تغییراتی بدون اتلاف می‌شودکه کاملاً توسط مقدار گرمای جذب‌شده تعیین می‌شوند. چنانچه همین مقدار گرما به‌طور برگشت‌پذیر به‌منبع منتقل می‌شد، درست همان تغییرات درمنبع ایجاد می‌شدند. درنتیجه، تغییرانتروپی منبع عبارت است از Q/T، بنابراین هرگاه یك منبع گرمای Q را در دمای T از هرسیستمی درحین هرفرایندی جـذب کند، تغییر انتروپی منبع Q/T است.

اکنون تغییر انتروپی جهان راکه با انجام یك فرایند برگشت‌پذیر ایجاد می‌شود در نظربگیرید. عموماً، فرایند با یك جریان گرما بین سیستم ویك رشته منبعهایی که دماهای آنهادرگسترهٔ T_i تا T_f قراردارند، همراه است. درطول هرقسمت بینهایت کوچك ازفرایند، یك مقدار گرمای $đQ_R$ بین سیستم ویکی ازمنبعها در دمای T مبادله می‌شود. فرض کنید $đQ_R$ عدد مثبتی باشد، چنانچه $đQ_R$ توسط سیستم جذب شود، داریم

$$dS = +\frac{đQ_R}{T} \quad \text{مربوط به‌سیستم}$$

$$dS = -\frac{đQ_R}{T} \quad \text{مربوط به‌منبع}$$

و تغییرانتروپی جهان، یعنـی $\sum dS$، صفراست. چنانچه $đQ_R$ توسط سیستم دفـع شود، واضح است که

$$dS = -\frac{đQ_R}{T} \quad \text{مربوط به‌سیستم}$$

$$dS = +\frac{đQ_R}{T} \quad \text{مربوط به‌منبع}$$

و تغییرانتروپی‌جهان، $\sum dS$، این‌بارهم صفراست. اگر $đQ_R$ صفرباشد نه‌سیستم ونه‌منبع تغییرانتروپی نخواهند داشت وتغییرانتروپی جهان همچنان صفـرباقی می‌ماند. چون ایـن

مطلب برای هرقسمت بینهایت کوچك از فرایند برگشت‌پذیر صادق است، برای تمامی‌این قسمتها نیز صادق است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که، وقتی یـك فرایند برگشت‌پذیر انجام می‌گیرد، انتروپی جهان ثابت می‌ماند. بـا ایـن همـه، تمـام فرایندهـای طبیعـی برگشت‌ناپذیرند.

۶.۸ انتروپی و برگشت‌ناپذیری

وقتی یك سیستم، فرایندی برگشت‌ناپذیر را بین یك حالت تعادل اولیه ویك حالت تعادل نهایی طی می‌کند، تغییرانتروپی سیستم برابراست با

$$\Delta S\ (\text{سیستم}) = S_f - S_i = \int_{R,i}^{f} \frac{đQ}{T}$$

که R معـرف فرایند برگشت‌پذیری است کـه به‌طـور اختیاری انتخاب شده و توسط آن می‌توان سیستم را ازحالت‌اولیهٔ معلوم به‌حالت نهایی معلوم برد. هیچ‌گونه‌انتگرال‌گیری درمسیربرگشت‌ناپذیر اصلی‌انجام نمی‌گیرد. فرایند برگشت‌ناپذیر با یك فرایندبرگشت‌پذیر جایگزین می‌شود. ایـن عمل را وقتی‌که حالتهای اولیه و نهایی سیستم حالتهای تعـادل باشند می‌توان بسادگی انجام داد. وقتی حالت اولیه یـا حالت نهایی حالت تعادل نباشد، باید روشهای خاصی به‌کاربرد. ابتدا بررسی خود را به‌فرایندهای برگشت‌ناپذیری محدود می‌کنیم‌که جملگی شامل حالتهای اولیه ونهایی تعادل باشند.

فرایندهایی‌که برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی ازخود نشان می‌دهند

(الف) فرایندهایی‌که شامل‌اتلاف همدمای‌کار دریك سیستم (که بدون تغییرباقی می‌ماند) و تبدیل آن به‌انرژی داخلی یك منبع هستند، ازقبیل:

۱. به‌هم زدن نامنظم یك مایع چسبنده‌که درتماس با یك منبع است.
۲. به‌حال سکون درآمدن یك مایع‌درحال‌چرخش یا ارتعاش‌که درتماس با یك منبع‌است.
۳. تغییرشکل ناکشسان یك جامدکه درتماس با یك منبع است.
۴. انتقال الکتریسیته توسط مقاومتی‌که درتماس با یك منبع است.
۵. پسماند مغناطیسی ماده‌ای‌که درتماس با یك منبع است.

درمورد هرفرایندی کـه شامل تبدیل همدمای‌کار W ازیك سیستم، به‌انرژی داخلی یك منبع باشد، هیچ تغییرانتروپی برای سیستم وجود ندارد زیرا مختصات ترمودینامیکی

تغییرنمی‌کنند. یك جریان گرمای Q به‌سمت منبع وجود دارد به‌طوری‌که $W=Q$. چون منبع، Q واحدگرما در دمای T جذب می‌کند، تغییر انتروپی آن $+Q/T$ یا $+W/T$ است. پس تغییرانتروپی جهان برابربا W/T است، که کمیتی مثبت است.

(ب) فرایندهایی که شامل‌اتلاف بی‌درروی کار وتبدیل‌آن به‌انرژی داخلی یك‌سیستم هستند، ازقبیل:

۱. به‌هم‌زدن نامنظم یك مایع چسبنده که ازنظر حرارتی عایق‌بندی شده است.
۲. به‌حال سکون درآمدن مایعی که ازنظر حرارتی عایق‌بندی شده و درحال چرخش یا ارتعاش است.
۳. تغییرشکل ناکشسان یك جامدکه ازنظرحرارتی عایق‌بندی شده است.
۴. انتقال الکتریسیته توسط مقاومتی که ازنظرحرارتی عایق‌بندی شده است.
۵. پسماند مغناطیسی ماده‌ای که ازنظرحرارتی عایق‌بندی شده است.

درمورد هرفرایندی که شامل تبدیل بی‌درروی کار W به‌انرژی داخلی سیستمی‌باشد که دمای آن درفشار ثابت از T_i به T_f افزایش می‌یابد، هیچ جریان گرمایی به‌محیط وارد یا ازآن خارج نمی‌شود. ولـذا تغییرانتروپی محیط صفراست. برای محاسبهٔ تغییر انتروپی سیستم، باید فرایند برگشت‌ناپذیراصلی را با یك فرایند برگشت‌پذیرکه سیستم را ازحالت اولیهٔ مفروض (دمای T_i، فشارP) به‌حالت نهایی (دمای T_f، فشار P) می‌برد، جایگزین کنیم. اکنون، کار برگشت‌ناپذیر را بـا یك جریان گرمای برگشت‌پذیر همفشار، از رشته منابعی واقع درگسترهٔ دمـای T_i تا T_f جایگزین می‌کنیم. دراین صورت، تغییر انتروپی عبارت خواهد بود از

$$\Delta S\ (\text{سیستم}) = \int_R \frac{đQ}{T}$$

برای یك فرایند همفشار داریم

$$đQ_R = C_P\,dT$$

و

$$\Delta S\ (\text{سیستم}) = \int_{T_i}^{T_f} C_P \frac{dT}{T}$$

بالاخره، اگر C_P را ثابت فرض‌کنیم، داریم

$$\Delta S\ (\text{سیستم}) = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

و تغییرانتروپی جهان برابر با $C_P \ln (T_f/T_i)$ است، که کمیتی مثبت است.

فرایندهایی که برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی ازخود نشان می‌دهند

فرایندهایی که شامل تبدیل انرژی داخلی یك سیستم به‌انرژی مکانیکی و سپس تبدیل‌مجدد آن به‌انرژی داخلی هستند، از قبیل:

۱. ورود سریع گاز کامل به‌یك خلأ (انبساط آزاد).
۲. عبور گاز ازیك درپوش متخلخل (فرایند خفانشی).
۳. پاره شدن ناگهانی یك سیم تحت کشش.
۴. ترکیدن یك حباب صابون دراثر نیشترخوردن.

درمورد انبساط‌آزاد یك گاز کامل، تغییرانتروپی محیط‌صفرخواهد بود. برای محاسبهٔ تغییرانتروپی سیستم، باید انبساط آزاد را با فرایند برگشت‌پذیری که گاز را ازحالت‌اولیهٔ خود (حجم V_i، دمای T) به‌حالت نهایی (حجم V_f، دمای T) می‌برد جایگزین کنیم. واضح‌است که مناسبترین فرایند برگشت‌پذیر عبارت‌است ازیك انبساط همدمای برگشت‌پذیر در دمای T ازحجم V_i به‌حجم V_f. پس تغییرانتروپی سیستم برابراست با

$$\Delta S\,(\text{سیستم}) = \int_{R} \frac{đQ}{T}$$

برای یك فرایند همدمای یك گاز کامل، داریم

$$đQ_R = P\,dV$$

و

$$\frac{đQ_R}{T} = nR\frac{dV}{V}$$

درنتیجه داریم

$$\Delta S\,(\text{سیستم}) = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

بنابراین تغییرانتروپی جهان برابراست با $nR\ln(V_f/V_i)$، که عددی مثبت است.

فرایندهایی که برگشت‌ناپذیری گرمایی خارجی ازخود نشان می‌دهند

فرایندهایی که شامل انتقال گرما به‌سبب یك اختلاف دمای محدود هستند، نظیر:

۱. رسانش یا تابش گرما ازیك سیستم به‌محیط آن که سردتر است.
۲. رسانش یا تابش گرما از طریق یك سیستم (که بدون تغییرباقی می‌ماند) ازیك منبع

گرم به‌یك منبع سرد.

درمورد رسانش Q واحدگرما از طریق یك سیستم (که بدون تغییرباقی می‌ماند) از یك منبع گرم واقع در دمای T_1 به‌یك منبع سرد واقع در دمای T_2، داریم

$$\Delta S(\text{سیستم}) = 0$$

$$\Delta S(\text{منبع گرم}) = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S(\text{منبع سرد}) = +\frac{Q}{T_2}$$

$$\sum \Delta S = \Delta S(\text{جهان}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$

فرایندهایی که برگشت‌ناپذیری شیمیایی ازخود نشان می‌دهند

فرایندهایی که شامل تغییر خودبه‌خودی ساختار داخلی، ترکیب شیمیایی، چگالی، و غیره هستند، ازقبیل:

۱. واکنش شیمیایی.
۲. پخش دوگازکامل بی‌اثر غیرمشابه دریکدیگر.
۳. مخلوط شدن الکل وآب.
۴. انجماد مایع ابرسرد.
۵. میعان بخار فوق اشباع.
۶. حل شدن یك جامد درآب.
۷. اسمز.

با فرض اینکه پخش دوگازکامل بی‌اثر متفاوت، معادل با دو انبساط آزاد جداگانه باشد، که برای یکی ازآنها

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

و با درنظرگرفتن یك مول از هرگاز با $V_i = v$ و $V_f = 2v$، داریم

$$\sum \Delta S = 2R \ln 2$$

که عددی است مثبت. تمام نتایج این بخش در جدول ۱.۸ خلاصه شده‌اند.

۷.۸ انتروپی و حالتهای عدم تعادل

محاسبهٔ تغییرات انتروپی در فرایندهای برگشت‌ناپذیری که در بخش ۶.۸ مورد بحث قرار

جدول ۱۰۸ تغییر انتروپی جهان دراثر فرایندهای طبیعی

نوع برگشت‌ناپذیری	فرایند برگشت‌ناپذیر	تغییر انتروپی سیستم ΔS (سیستم)	تغییر انتروپی محیط ΔS (محیط)	تغییر انتروپی جهان $\sum \Delta S$
برگشت‌ناپذیری مکانیکی خارجی	اتلاف همدمای کار توسط یك سیستم و تبدیل‌آن به‌انرژی داخلی یك‌منبع	۰	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	اتلاف بی‌درروی کار و تبدیل آن به‌انرژی داخلی یك سیستم	$C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$	۰	$C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$
برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی	انبساط آزاد یك گازکامل	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	۰	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
برگشت‌ناپذیری گرمایی خارجی	انتقال گرما از طریق یك واسطه از منبع گرم به‌منبع سردتر	۰	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$
برگشت‌ناپذیری شیمیایی	پخش دو گاز کامل بی‌اثر متفاوت	$2R \ln 2$	۰	$2R \ln 2$

گرفتند، هیچ مشکل بخصوصی پیش نیاورد زیرا، درتمام موارد، سیستم یـا اصـلاً تغییر نمی‌کرد (که دراین مورد می‌بایستی فقطتغییرات انتروپی منبعها محاسبه شوند) یاحالتهای اولیه ونهایی سیستم، حالتهای تعادل بودندکه می‌توانستند با فرایند برگشت‌پذیر مناسبی به‌هم مربوط شوند. اما فرایند زیرراکه شامل برگشت‌ناپذیری گرمایی داخلی است درنظر بگیرید. دریك میلهٔ رسانای گرما، بـا تماس دوانتهایش با منبعهای گـرم وسرد یك توزیع غیریکنواخت دما برقرار می‌کنیم، سپس میله را از منبعها جدا واز نظرگرمایی عایق‌بندی می‌کنیم ودر فشار ثابتی نگه می‌داریم. یك جریان داخلی گرما، بالاخـره میله را به‌دمای یکنواختی می‌رساند، ولی‌گذار از یك حالت اولیهٔ عدم تعادل به یـك حالت نهایی تعادل انجام‌گرفته است. واضح است‌که فرایند برگشت‌پذیری ممکن نیست کـه توسط آن بتوان سیستم را ازیك حالت اولیه به‌همان‌حالت نهایی برد. بنابراین مفهوم تغییرانتروپی دراین فرایند چیست؟

فرض‌کنیم‌که میله از بینهایت جزء خیلی نازك تشکیل شده باشدکه هریك در دمای اولیهٔ متفاوتی است ولی دمای نهایی همهٔ آنها یکسان است. فرض می‌کنیم اجزاء، بدون تماس‌گرمایی با هم، ودرفشار یکسان قرارداشته باشند و سپس هرجزء متوالیاً با یك رشته منبع،که‌دماهایشان‌ازدمای اولیهٔ جزءموردنظر، تا دمای مشترك نهایی را شامل می‌شود، تماس حاصل‌کند. در ایـن صورت بینهایت فرایند برگشت‌پذیر همفشار تعریف شده‌اندکـه می‌توانند برای بردن سیستم ازحالت اولیهٔ عدم تعادل به‌حالت نهایی تعادل به‌کار روند. حال، تغییرانتروپی را به‌صورت نتیجهٔ انتگرال‌گیری dQ/T برروی تمام این فرایندهای برگشت‌پذیر تعریف خواهیم‌کرد. به‌عبارت دیگر، درغیاب یـك فرایند برگشت‌پذیربـرای بردن سیستم از i به f تعداد بینهایت فرایند برگشت‌پذیرـ یك فرایند برای هرعنصر حجمـ درنظرمی‌گیریم.

به‌عنوان مثال، میلهٔ یکنواختی به‌طول L راکه درشکل ۴.۸ رسم شده است درنظر بگیرید. یك عنصرنمونهٔ حجم در نقطهٔ x دارای جرم زیراست

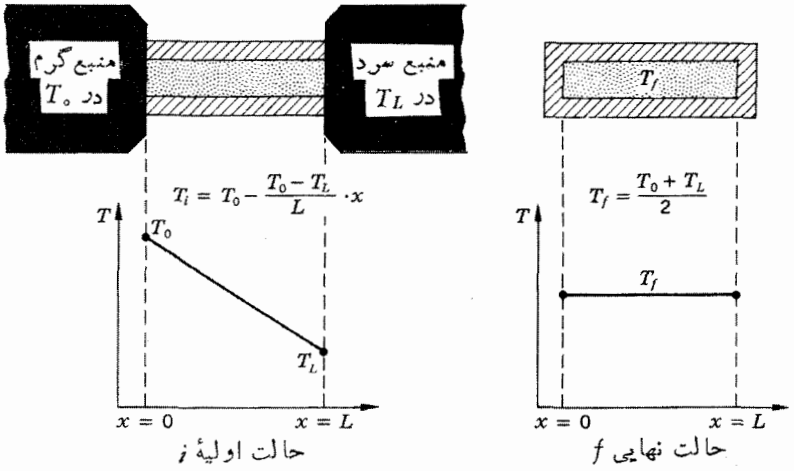
$$dm = \rho A\, dx$$

که ρ چگالی و A سطح مقطع عرضی است. ظرفیت گرمایی این جزء عبارت است از

$$c_p\, dm = c_p \rho A\, dx$$

فرض‌کنیم‌که توزیع دمای اولیه خطی باشد، به‌طوری‌که مقطع عرضی واقع در x، دارای دمای اولیهٔ زیرباشد

$$T_i = T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x$$



شکل ۴۰۸ فرایندی‌که برگشت‌ناپذیری‌گرمایی داخلی را نشان می‌دهد.

چنانچه‌گرمایی تلف نشود وبرای سهولت فرض‌کنیم‌که رسانایی‌گرمایی، چگالی، وظرفیت گرمایی تمام اجزاء ثابت باقی بمانند، دمای نهایی عبارت خواهد بود از

$$T_f = \frac{T_0 + T_L}{2}$$

با انتگرال‌گیری dQ/T برروی یك انتقال همفشار برگشت‌پذیرگرما بین عنصر حجم ویك رشته منبع‌که دمای آنها از T_i تا T_f را شامل می‌شود، برای تغییر انتروپی این یك عنصر حجم داریم

$$c_p \rho A\, dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = c_p \rho A\, dx \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$= c_p \rho A\, dx \ln \frac{T_f}{T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x}$$

$$= -c_p \rho A\, dx \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{L T_f} x \right)$$

با انتگرال‌گیری برروی تمام میله، تغییرکل انتروپی برابراست با

$$\sum \Delta S = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{L T_f} x \right) dx$$

که، بعد ازانتگرال‌گیری* وساده‌کردن، به‌صورت زیردرمی‌آید

$$\sum \Delta S = C_P \left(۱ + \ln T_f + \frac{T_L}{T_۰ - T_L} \ln T_L - \frac{T_۰}{T_۰ - T_L} \ln T_۰ \right)$$

برای اینکه نشان دهیم تغییر انتروپی مثبت است، یك مورد عددی مناسب مثل $T_۰ = ۴۰۰\text{K}$، $T_L = ۲۰۰\text{K}$، ودرنتیجه $T_f = ۳۰۰\text{K}$ را درنظرمی‌گیریم. لذا

$$\sum \Delta S = ۲٫۳۰ C_P \left(\frac{۱}{۲٫۳۰} + ۲٫۴۷۷ + ۲٫۳۰۱ - ۲ \times ۲٫۶۰۲ \right)$$

$$= ۰٫۰۱۹ C_P$$

همین روش رامی‌توان برای محاسبهٔ تغییرانتروپی یك سیستم درحین یك فرایند، از یك حالت اولیهٔ عدم تعادل، که با توزیع فشار غیریکنواختی مشخص می‌شود، به‌یك‌حالت نهایی تعادل‌که دارای فشاریکنواخت است، به‌کاربرد. نمونه‌هایی از این‌فرایندها درمسائل پایان این فصل آورده شده‌اند.

۸.۸ اصل افزایش انتروپی

دیدیم‌که تغییرانتروپی جهان در هریك از فرایندهای برگشت‌ناپذیری که تا به‌حال بررسی شدند، مثبت است. بنابراین، به‌این باور می‌رسیم‌که هروقت یك فرایند برگشت‌ناپذیر رخ می‌دهد انتروپی جهان افزایش می‌یابد. برای‌اثبات این موضوع، که موسوم به‌اصل‌انتروپی است، به‌طورکلی‌کافی است‌که توجه خود را فقط معطوف به‌فرایندهای بی‌دررو کنیم، زیرا قبلاً دیده‌ایم‌که اصل انتروپی برای همهٔ فرایندهایی‌که شامل انتقال برگشت‌ناپذیرگرما هستند، صادق است. اثبات را با درنظرگرفتن مورد خاص یك‌فرایند برگشت‌ناپذیربی‌دررو بین دوحالت تعادل ازیك سیستم، آغازمی‌کنیم.

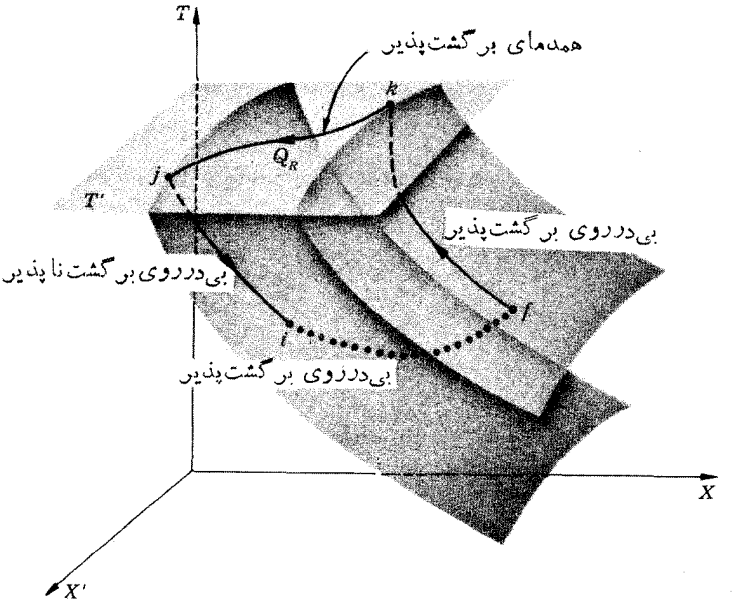
۱. طبق معمول، سه‌متغیر مستقل T، X و X' را به‌سیستم نسبت می‌دهیم وحالت اولیه را با نقطهٔ i برروی نمودار شکل ۵.۸ نشان می‌دهیم. فرض‌کنیدکه سیستم، فرایند بی‌دررو‌ی برگشت‌ناپذیری را تا حالت f طی‌کند؛ لذا تغییرانتروپی عبارت است از

$$\Delta S = S_f - S_i$$

یا تغییردمایی صورت‌گرفته‌است، یا نه. درهردوحال، سیستم‌را وامی‌داریم فرایند بی‌دررو‌ی برگشت‌پذیر $k \rightarrow f$ را درجهتی طی‌کندکه دمای آن را به‌دمای یك منبع اختیاری، مثلاً

---

* $\int \ln (a+bx)\, dx = \frac{۱}{b}(a+bx) \ln (a+bx) - x$



شکل ۵.۸ فرایند $f \longrightarrow i$، برگشت‌ناپذیر و بی‌دررو است. چرخهٔ $ifkji$ قانون دوم را نقض می‌کند مگراینکه $S_f > S_i$ باشد.

T'، برساند. حال فرض کنید که سیستم در تماس با منبع قرارگرفته و وادار شود فرایند همدمای برگشت‌پذیر $j \longrightarrow k$ را بپیماید تااینکه انتروپی آن مساوی انتروپی اول شود. اکنون فرایند بی‌دررووی برگشت‌پذیر نهایی $i \longrightarrow j$ سیستم را دوباره به‌حالت اولیهٔ آن برخواهدگرداند. تغییرانتروپی کل برای چرخه صفراست، و تغییرات انتروپی فقط در حین دوفرایند $f \longrightarrow i$ و $j \longrightarrow k$ رخ می‌دهد. درنتیجه داریم

$$(S_f - S_i) + (S_j - S_k) = 0$$

چنانچه ΔS بیانگر تغییرانتروپی در قسمت برگشت‌ناپذیر چرخه باشد $(\Delta S = S_f - S_i)$، نتیجه می‌شود

$$\Delta S = S_k - S_j$$

تنها انتقال گرما، Q_R، که‌درچرخه انجام گرفته است درحین فرایند همدمای $k \longrightarrow j$ بوده است، و داریم

$$Q_R = T'(S_j - S_k)$$

کار خالصی که درچرخه انجام شده عبارت است از

$$W\ (\text{خالص}) = Q_R$$

از قانون دوم ترمودینامیك به‌وضوح برمی‌آید کـه گرمای Q_R نمی‌تواند وارد سیستم شده باشد ـ یعنی، Q_R نمی‌تواند مثبت باشد ـ زیرا درآن صورت یك فرایند چرخه‌ای داریم که نتیجه‌ای جز استخراج گرما از یـك منبع و انجام کاری معادل باآن نداشته است. بنابراین $Q_R \leqslant 0$، و

$$T'(S_i - S_k) \leqslant 0$$

وبالاخره

$$\Delta S \geqslant 0$$

۲. اگرفرض کنیم که فرایند بی‌درروی‌برگشت‌ناپذیر اصلی بدون تغییرانتروپی روی داده است، باید امکان داشته باشد که سیستم را توسط یـك فرایند بی‌درروی برگشت‌پذیر به i بازگردانیم. بعلاوه، چون گرمای‌خالص منتقل شده دراین چرخه صفراست، کارخالص نیزصفرمی‌شود. بنابراین، تحت این شرایط، سیستم ومحیط آن بایـد بدون ایجاد تغییری درجای دیگر به‌حالتهای اولیهٔ خود بازگردند، که این به معنای برگشت‌پذیر بودن فرایند اصلی است. چون این امر با بیان اولیهٔ ما متناقض است، انتروپی سیستم نمی‌تواند بدون تغییرباقی بماند. بنابراین

$$\Delta S > 0 \qquad (۱۱-۸)$$

۳. حـال فـرض کنیدکـه سیستم همگن نباشد و دما و فشار آن یکنواخت نباشد و دستخوش فرایند بی‌درروی برگشت‌ناپذیری شودکه درآن امکان اختلاط وواکنش‌شیمیایی وجود دارد. چنانچه فرض کنیم سیستم تقسیم‌پذیرباشد (درصورت لزوم، هرقسمت‌بینهایت کوچك باشد) وبشود به‌هـرقسمت آن یـك دمای معین، فشارمعین، ترکیب معین، وغیره نسبت داد، به‌طوری‌که هرقسمت، بسته به مختصاتش، دارای انتروپی معین باشد، آنگاه می‌توان‌انتروپی تمام سیستم‌را به‌صورت مجموع انتروپی‌های بخشهای‌آن تعریف کرد. حال اگر بتوان تمام قسمتها را توسط فرایندهای برگشت‌پذیر مذکور در (۱) با به‌کاربردن یك منبع مشترك به‌حالت اولیه‌شان بازگرداند، نتیجه می‌شودکه ΔS کل سیستم مثبت است.

باید تأکیدکنیم که دوفرض زیرلازم بوده است: ۱) انتروپی سیستم را می‌توان بـا تقسیم سیستم به‌چندقسمت وجمع کردن انتروپی‌های این قسمتها تعریف کرد، ۲) فرایندهای برگشت‌پذیری را می‌توان یافت یا تصورکرد که توسط آنها مخلوطها ازهم جدا می‌شوند و واکنشها درجهت‌عکس صورت می‌گیرند. توجیه این فرضها تاحدودی برزمینه‌های‌تجربی استوار است. لذا دریکی ازفصول آینده ابزاری را تشریح خواهیم کردکه دارای غشاهای

نیمه‌تراوا[1] است و توسط آن می‌توان مخلوطی از دوگاز کامل بی‌اثر مختلف را به‌طور برگشت‌پذیرازیکدیگر جداکرد. ابزار مشابهی را می‌توان درنظرگرفت که توسط‌آن یك واکنش شیمیایی می‌تواند به‌طور برگشت‌پذیر درهرجهت دلخواهی انجام بگیرد. با این همه، توجیه اصلی این فرضها، وبنابراین توجیه اصل انتروپی، مبتنی براین واقعیت است که فرضهای بالا به‌نتایجی منجرمی‌شوندکه با تجربه کاملاً توافق دارند؛ و همین برای فیزیکدانان تجربی کافی است.

۴. به‌عنوان آخرین مرحلهٔ بحثمان، مجموعه‌ای از سیستمها ومنبعها را در یك محفظهٔ بی‌دررو درنظرمی‌گیریم. تمام انتقالهای گرمایی که ناشی ازاختلاف دماهای‌محدود هستند، افزایش انتروپی خالصی را دربردارند، وتمام فرایندهای بی‌درویی که شامل‌تغییر حالتهای برگشت‌ناپذیر، اختلاط، واکنشهای شیمیایی، وغیره هستند، نیزباافزایش‌انتروپی همراه‌اند. محفظهٔ بی‌دررو، تشکیل «جهان» رامی‌دهد زیرا شامل تمام سیستمها ومنبعهایی است که‌درطول فرایند موردنظر، برهم کنش دارند. بنابراین، نتیجه می‌شودکه رفتارانتروپی جهان درنتیجهٔ هرنوع فرایند را می‌توان به‌صورت مختصر زیرنشان داد

$$\boxed{\sum \Delta S \geqslant 0} \qquad (۱۲-۸)$$

که در آن، علامت تساوی درمورد فرایندهای برگشت‌پذیر و علامت بزرگتر درمورد فرایندهای برگشت‌ناپذیربرقراراست.

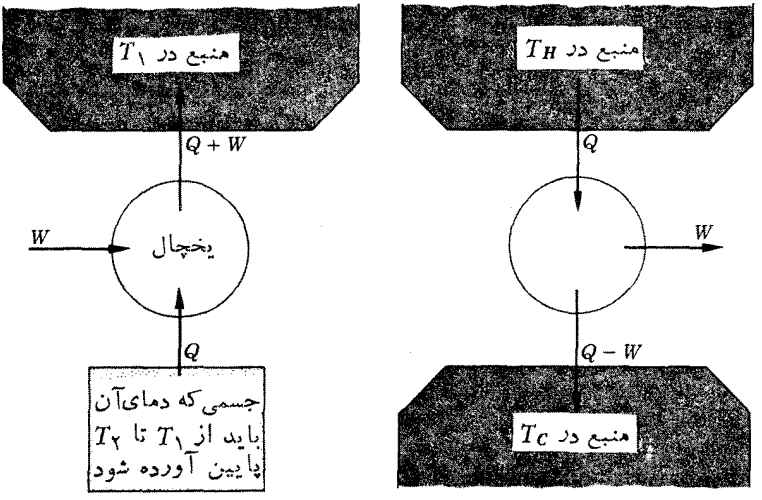
۹.۸ موارد استعمال اصل انتروپی درمهندسی

هرگاه فرایندهای برگشت‌ناپذیررخ دهند، انتروپی جهان افزایش می‌یابد. درعملکرد واقعی وسایلی مانند ماشین یا یخچال، اغلب می‌توان مجموع تمام تغییرات انتروپی را محاسبه کرد. این واقعیت که حاصل جمع مذکور مثبت است ما را قادر می‌سازد به‌نتایج مفیدی درمورد طرزعمل این وسایل دست یابیم. دومثال مهم مأخوذ ازمهندسی مکانیك، کارآیی و سادگی اصل انتروپی را نشان خواهند داد.

۱. یك ماشین حرارتی که چرخهٔ دلخواهی مانند شکل۸.۶الف رامی‌پیماید، درنظر بگیرید. این چرخه گرمای Q را از یك منبع واقع در T_H می‌گیرد، مقدارکار W را تحویل می‌دهد، وگرمای $Q-W$ رابه‌منبع سردتری واقع در T_C پس می‌دهد. برطبق‌اصل‌انتروپی داریم

---

1. semipermeable



شکل ۶.۸ (الف) ماشینی که بین منبعهای واقع در T_H و T_C عمل می‌کند. (ب) یخچالی که بین یك منبع واقع در T_1 ویك جسم محدود عمل می‌کند ودمای جسم را از T_1 به T_2 کاهش می‌دهد.

$$\sum \Delta S \text{ (جهان)} = \frac{Q-W}{T_C} - \frac{Q}{T_H} \geqslant 0$$

یا

$$W \leqslant Q - \frac{T_C}{T_H} Q$$

ازآنجا داریم

$$W_{\max} = Q\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

چون $W_{\max}/Q$ بازده بیشینهٔ ماشینی است که Q را ازمنبعی واقع در دمای T_H جذب می‌کند و به‌منبعی واقع در دمای T_C گرما پس می‌دهد، و نیز در معادلهٔ (۸-۱۰) نشان داده شد که $1 - T_C/T_H$ بازده یك ماشین کارنو است، به‌این نتیجه می‌رسیم که بازده بیشینهٔ هرماشینی‌که بین دو منبع عمل می‌کند برابر با بازده یك ماشین کارنو است که بین همان دو منبع عمل کند.

۲. فرض کنید بخواهیم آب را منجمد یا هوا را به‌مایع تبدیل کنیم، یعنی دمای جسمی به‌جرم محدود را ازدمای T_1 محیطش تا یك دمای دلخواه T_2 پایین آوریم. همان

طورکه درشکل ۶.۸ ب نشان داده شده است، ازیك یخچال که درچرخه‌ای بین یك منبع واقع در دمای T_1 وخود جسم کار می‌کند، استفاده شده است. بعد ازاین که‌تعداد محدودی چرخهٔ کامل طی شد مقداری گرما، Q، ازجسم خارج می‌شود، مقداری کار، W، یخچال دریافت می‌کندو گرمای $Q+W$ به‌منبع تحویل‌داده می‌شود، بانوشتن تغییرات انتروپی، داریم

$$\Delta S\ (\text{جسم}) = S_2 - S_1$$
$$\Delta S\ (\text{سردکننده}) = 0$$

و

$$\Delta S\ (\text{منبع}) = \frac{Q+W}{T_1}$$

با به‌کاربردن اصل انتروپی داریم

$$S_2 - S_1 + \frac{Q+W}{T_1} \geqslant 0$$

و ازآنجا

$$W \geqslant T_1(S_1 - S_2) - Q$$

درنتیجه کوچکترین مقدار W برابر است با

$$W(\min) = T_1(S_1 - S_2) - Q$$

چنانچه جداول ویژگیهای ترمودینامیکی مواد در دسترس باشند، برای خواندن مقدار $S_2 - S_1$، و درصورتی‌که جسم دستخوش فرایندی همفشار شود، برای خواندن Q، تنها چیزی که لازم است دانستن حالتهای اولیه و نهایی جسم است. مقدار محاسبه شدهٔ $W(\min)$، برای تخمین حداقل هزینهٔ کار دستگاه سردکننده به‌کار می‌رود.

۱۰.۸ انتروپی و انرژی دسترسی‌ناپذیر

فرض‌کنید بتوانیم گرمای Q را ازمنبعی واقع در دمای T بگیریم وبخواهیم حداکثر ممکن ازاین گرما را به‌کارتبدیل کنیم. چنانچه دمای سردترین منبعی‌که در دسترس است T_0باشد، داریم

$$W(\max) = Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

این رابطه بیشینهٔ انرژی دسترسی‌پذیر برای کار را، وقتی‌که Q واحدگرما در دمای T از منبعی گرفته شود، نشان می‌دهد. بنابراین، واضح است‌که انرژیی‌که درمنبع واقع در دمای

T_0 وجود دارد و استخراج آن فقط به‌صورت گرما امکان‌پذیر است، به‌هیچ‌وجه قابل تبدیل به‌کار نیست. ولی، انرژی پتانسیل یك وسیلهٔ مکانیکی بدون اصطکاك (که نسبت به‌وضعیتی که انرژی پتانسیل آن کمینه است اندازه‌گیری می‌شود) به‌شکلی است که می‌تواند کاملاً به‌صورت کار درآید. می‌خواهیم این قضیه را اثبات کنیم که، هرگاه یك فرایند برگشت‌ناپذیر رخ دهد، تأثیر آن برجهان نظیر تأثیری است که در پی تبدیل مقدار معینی انرژی، از شکلی که کاملا قابل تبدیل به‌کار است به‌شکلی که به‌هیچ‌وجه قابل تبدیل به‌کار نیست، ایجاد می‌شود. این مقدار انرژی E مساوی است با T_0، ضرب در تغییری که فرایند برگشت‌ناپذیر مزبور در انتروپی جهان به‌وجود می‌آورد.

چون اثبات کلی این قضیه قدری انتزاعی است، ابتدا یك مورد خاص، یعنی رسانش برگشت‌ناپذیر گرما تحت یك گرادیان دمای محدود را بررسی می‌کنیم. فرض کنید گرمای Q درطول یك میله از ناحیه‌ای در دمای T_1 به‌ناحیه‌ای در دمای T_2 رسانده شود. پس از انجام این عمل گرمای Q را در دمای پایینتر T_2 دراختیارداریم، بخشی ازآن که می‌تواند به‌کار تبدیل شود عبارت است از

$$\text{بیشینهٔ کار بعد از رسانش} = Q\left(1-\frac{T_0}{T_2}\right)$$

چنانچه رسانش انجام نمی‌گرفت، گرمای Q در دمای بالاتر T_1 در اختیار می‌بود و بیشینهٔ کاری که می‌توانستیم ازآن به‌دست آوریم برابر بود با

$$\text{بیشینهٔ کار قبل از رسانش} = Q\left(1-\frac{T_0}{T_1}\right)$$

واضح است که، مقدار انرژی E که به‌صورتی غیر قابل تبدیل به کار در آمده برابرتفاضل این دو مقدار است، یعنی

$$E = Q\left(1-\frac{T_0}{T_1}\right)-Q\left(1-\frac{T_0}{T_2}\right)$$

$$= T_0\left(\frac{Q}{T_2}-\frac{Q}{T_1}\right)$$

$$= T_0\Delta S \quad \text{(جهان)}$$

بنابراین می‌بینیم که قضیهٔ پیش‌گفته برای مورد خاص رسانش گرما صحیح است، چون نمی‌توانیم با همین روش ساده همهٔ فرایندهای برگشت‌ناپذیر را بررسی کنیم، مجبور خواهیم بود که برای اثبات کلی قضیه دیدگاه انتزاعی‌تری را اختیار کنیم.

یك ابزار مکانیکی مثل یك جسم‌آویخته یا یك فنرمتراکم که قادر به‌انجام کاربرروی یك سیستم است درنظربگیرید. فرض کنید سیستم درتماس با منبعی در دمای T است. ابزار مکانیکی ومنبع واقع در T محیط موضعی سیستم را تشکیل می‌دهند. فرض کنید فرایند برگشت‌ناپذیری رخ دهدکه درآن ابزارمکانیکی کار W را برروی سیستم انجام دهد، انرژی داخلی سیستم از U_i به U_f برسد، وگرمای Q بین‌سیستم ومنبع انتقال یابد. دراین‌صورت قانون اول ایجاب می‌کندکه

$$Q=U_f-U_i-W$$

و از قانون دوم داریم

$$S_f-S_i\,(\text{سیستم ومحیط موضعی})>0$$

حال فرض کنید بخواهیم فقط توسط فرایندهای برگشت‌پذیر، درست همان تغییراتی راکه فرایند برگشت‌ناپذیر درسیستم ومحیط موضعی‌آن به‌وجود می‌آورد، ایجادکنیم. این امر، درحالت‌کلی، مستلزم استفاده از ماشینها ویخچالهای کارنویی است‌که به‌نوبهٔ خودباید همراه با یك ابزار مکانیکی کمکی ویك منبع کمکی به‌کارگرفته شوند. ابزار مکانیکی کمکی، طبق معمول، می‌تواند یك جسم آویخته یا یك فنرمتراکم باشد. به‌عنوان منبع کمکی، منبعی را انتخاب می‌کنیم که دمای آن پایینترین دمای در دسترس، مثلاً T_0، باشد. این دو، محیطهای کمکی را تشکیل می‌دهند. اکنون می‌توان به‌کمك ماشینها ویخچالهای کارنوی مناسب، که همگی به‌طور چرخه‌ای عمل می‌کنند، وهمراه با محیطهای کمکی، فقط به‌وسیلهٔ فرایندهای برگشت‌پذیرهمان تغییراتی را درسیستم ومحیطهای موضعی ایجاد کرد که قبلاتوسط‌فرایند برگشت‌ناپذیر به‌وجودآمده بودند. دراین صورت، تغییرانتروپی‌سیستم ومحیط مانند قبل است، زیرا ازحالتهای اولیهٔ یکسان به‌حالتهای نهایی یکسان‌رسیده‌اند. ولی محیطهای کمکی باید دستخوش تغییراتی مساوی و مختلف‌العلامه در انتروپی بشوند زیرا تغییر انتروپی خالص جهان درطول فرایندهای برگشت‌پذیرصفراست.

چون تغییرانتروپی سیستم ومحیط‌موضعی مثبت‌است، تغییرانتروپی محیطهای کمکی منفی است. بنابراین، منبع واقع در T_0 باید مقدار معینی گرما، مثلا E، به‌بیرون داده باشد. چون هیچ انرژی اضافی درسیستم ومحیط موضعی ظاهرنشده است، انرژی E باید تبدیل به‌کاربرروی ابزار مکانیکی شده باشد. بنابراین به‌این نتیجه می‌رسیم که، اگر همان تغییراتی که قبلا با یك فرایند برگشت‌ناپذیر در سیستم و محیط آن به‌وجود آمده بودند، اکنون به‌طور برگشت‌پذیرصورت‌گیرند، یك مقدار انرژی E به‌شکل گرما ازمنبع کمکی‌واقع در T_0 خارج و به‌شکل کار برروی یك ابزار مکانیکی کمکی ظاهر می‌شود. به‌عبارت دیگر، انرژی E از شکلی که‌کاملا غیرقابل تبدیل به‌کاربود به‌شکلی که کاملا قابل تبدیل به‌کار

است درمی‌آید. چون فرایند اولیه به‌طور برگشت‌پذیر انجام نگرفته است، انرژی E به‌کار تبدیل نگردیده است، ولذا E انرژیی است که به‌علت انجام فرایند برگشت‌ناپذیر، غیرقابل تبدیل به‌کار شده است.

محاسبهٔ انرژیی که در طول یك فرایند برگشت‌ناپذیر، غیرقابل تبدیل به‌کار می‌شود ساده است. اگر همان تغییرات به‌طور برگشت‌پذیر حاصل شوند، تغییرانتروپی سیستم و محیط موضعی مانند قبل $S_f - S_i$ است. تغییرانتروپی محیطهای کمکی صرفاً برابر با تغییر انتروپی منبع در اثر پس دادن E واحدگرما در دمای T_0، یعنی $-E/T_0$، است. چون مجموع تغییرات انتروپی سیستم، محیط موضعی ومحیطهای کمکی صفراست، داریم

$$S_f - S_i - \frac{E}{T_0} = 0$$

که ازآنجا

$$\boxed{E = T_0(S_f - S_i)} \qquad (۱۳-۸)$$

بنابراین، انرژیی که در طول یك فرایند برگشت‌ناپذیر غیرقابل تبدیل به کار می‌شود برابر است با T_0 ضرب‌در تغییری که توسط فرایند برگشت‌ناپذیر در انتروپی جهان ایجاد شده است. چون درطول یك فرایند برگشت‌پذیر، هیچ انرژیی به‌شکل غیرقابل تبدیل به‌کار درنمی‌آید، نتیجه می‌شودکه بیشینهٔکار وقتی به‌دست می‌آید که فرایند به‌صورت برگشت‌پذیر انجام گیرد.

چون فرایندهای برگشت‌ناپذیر، پیوسته در طبیعت انجام می‌گیرند، انرژی به‌طور مداوم دسترس‌ناپذیر می‌شود. این نتیجه، که به اصل پست شدن انرژی[1] معروف است و اولین‌بار توسط کلوین مطرح شد، تعبیرفیزیکی مهمی برای تغییر انتروپی جهان به‌دست می‌دهد. باید توجه داشت‌که انرژیی‌که برای تبدیل به‌کار غیرقابل دسترس است، همان انرژی تلف شده نیست. قانون اول درتمام اوقات برقراراست. انرژی صرفاً از یك شکل به‌شکل‌دیگرتبدیل می‌شود. به‌زبان گویاتر می‌توان گفت‌که انرژی دائماً به‌پست‌ترین‌شکل آن‌که انرژی گرمایی است تبدیل می‌شود.

۱۰۸ انتروپی و بی‌نظمی

متذکرشدیم که‌کار، به‌شکلی‌که درترمودینامیك مورد استفاده قرارمی‌گیرد، یك مفهوم

1. degradation of energy

ماکروسکوپیکی است. باید تغییراتی داشته باشیم که با مختصات ماکروسکوپیکی قابل توصیف باشند. حرکات نامنظم مولکولهای منفرد درمقابل نیروهای بین مولکولی کارانجام نمی‌دهد. کار مستلزم نظم یا حرکت منظم است. هرگاه کار تبدیل به‌انرژی داخلی شود، حرکت نامنظم مولکولها افزایش می‌یابد. ازاین‌رو درطول تبدیل همدما یا بی‌دررو کار به انرژی داخلی، حرکت نامنظم مولکولهای منبع یا سیستم افزایش می‌یابد. لذا، این فرایندها شامل انتقال ازنظم‌به بی‌نظمی هستند. همین‌طور، دوگازی‌که با هم مخلوط‌هستند بی‌نظمی بیشتری نسبت به‌وقتی‌که ازهم جدا هستند دارند. می‌توان تمام فرایندهای طبیعی را ازاین دیدگاه مورد بررسی قرارداد، ودرتمام موارد نتیجهٔ حاصل آن است که طبیعت، تمایل دارد به‌سمت حالتهای با بی‌نظمی بیشتر برود.

افزایش‌انتروپی‌جهان درطول‌فرایندهای طبیعی نشان‌دهندهٔ این‌گذار است؛ به‌عبارت دیگر، اجمالا می‌توان گفت‌که انتروپی یك سیستم یا یك منبع معیاری برای سنجش بی‌نظمی مولکولی موجود در آن سیستم یا منبع است. برای‌اینکه این نظرها رابرپایهٔ محکمی‌استوار کنیم، باید مفهوم بی‌نظمی را بخوبی تعریف‌کنیم. درفصل ۱۱ نشان داده خواهد شدکه بی‌نظمی یك سیستم را می‌توان به‌کمك نظریهٔ احتمالات محاسبه‌کرد وآن را باکمیت Ω، که‌معروف به احتمال ترمودینامیکی است، بیان نمود. آنگاه نشان داده خواهد شدکه‌رابطهٔ بین انتروپی وبی‌نظمی عبارت است از

$$S = \text{const.} \ln \Omega \qquad (۱۴-۸)$$

به‌وسیلهٔ این معادله می‌توان به‌انتروپی یك سیستم درحالت عدم‌تعادل معنی بخشید. یعنی یك حالت عدم تعادل با درجهٔ معینی از بی‌نظمی و بنابراین با یك انتروپی معین متناظر است.

۱۲۰۸ انتروپی و جهت؛ انتروپی مطلق

قانون دوم ترمودینامیك، برای این سؤال‌که درحوزهٔ قانون اول نیست جوابی دارد: یك فرایند در چه‌جهتی صورت می‌گیرد؟ جواب این است‌که فرایند همیشه درجهتی صورت می‌گیردکه باعث افزایش انتروپی جهان شود. درمورد یك سیستم منزوی، انتروپی خود سیستم مایل به‌افزایش است. بنابراین، برای پیداکردن حالت تعادل یك سیستم منزوی، صرفاً لازم است‌که انتروپی را به‌صورت تابعی ازمختصات معین بیان‌کنیم وقوانین معمول ریاضیات را برای بیشینه‌کردن تابع به‌کار ببریم. وقتی سیستم‌منزوی نیست ولی‌درعوض، مثلا در دما وفشار ثابتی نگاهداشته شده است، تغییرات انتروپی دیگری وجود دارند که باید به‌حساب آورده شوند. اما، بعداً نشان داده خواهد شدکه تابع دیگری وجود داردکه

تنها به‌سیستم مربوط می‌شود و به تابع گیبس معروف است. رفتاراین تابع، تعادل را تحت این شرایط تعیین می‌کند.

درکاربردهای عملی ترمودینامیك، آنچه در رفتن ازیك حالت اولیه به‌یك حالت نهایی، مورد نظراست فقط مقدار تغییر انتروپی یك سیستم است. درمواردی‌که لازم است محاسبات بسیاری ازاین نوع با صرف کمترین نیرو انجام‌گیرد ـ برای مثال، در مهندسی بخار، درمسائل سردکنندگی ومیعان‌گاز، وغیره ـ باید یك جدول انتروپی تشکیل دهیم‌که درآن «انتروپی» سیستم در هزاران حالت مختلف با اعداد مناسبی آورده شده باشد. این کار با نسبت دادن مقدار صفر به‌انتروپی سیستم دریك حالت استاندارد اختیاری ومحاسبهٔ تغییر انتروپی ازاین حالت استاندارد به‌تمام حالتهای دیگر، صورت می‌گیرد. پس ازانجام این عمل، باید توجه داشت‌که هریك از مقادیری‌که به‌نام «انتروپی» در جدول درج شده است به‌خودی خود معنایی ندارد، اما اختلاف بین دومقدار، درواقع، تغییرانتروپی‌است.

یك سؤال خیلی جالب‌توجه و نیزخیلی مهم درفیزیك این است‌که آیا سیستم یك حالت استاندارد مطلق داردکه درآن انتروپی حقیقتاً صفرباشد، به‌طوری‌که عددی‌که از محاسبهٔ تغییرانتروپی ازاین حالت صفر به‌هرحالت دیگری به‌دست می‌آید معرف «انتروپی مطلق» سیستم باشد؟ اولین‌بارپلانك پیشنهادکردکه انتروپی یك تك‌بلور ازیك مادهٔ‌خالص در دمای صفرمطلق، صفراختیار شود. ولی انتروپی صفر از نظرآماری شرایطی را ایجاب می‌کندکه تقریباً عبارت‌اند ازعدم بی‌نظمی مولکولی، اتمی، الکترونی و هسته‌ای. قبل از اینکه بتوانیم مفهومی برای انتروپی صفرقائل شویم، باید تمام عواملی راکه دربی‌نظمی یك سیستم‌سهیم هستند بشناسیم. بحث کافی دراین مورد مستلزم استفاده ازنظرات کوانتومی درمکانیك آماری است.

فاؤلر[1] وگاگنهایم[2] که این موضوع را بتفصیل بررسی کرده‌اند وضعیت موجود را به‌شکل زیرخلاصه می‌کنند:

«در صورت تمایل می‌توان مقدار صفررا به‌انتروپی همهٔ بلورهای کامل یك ایزوتوپ خالص ازیك عنصر درحالت ایده‌آل آن در دمای صفر مطلق نسبت داد، ولی این هم به‌خاطروجود تأثیرات اسپین هسته‌ای اعتبارنظری ندارد. برای‌محاسبهٔ نتایج تجربی، انتخاب یك صفرقراردادی لازم است، و روش بالا، یاچیزی مشابه‌آن، اغلب مناسب است. اما قراردادی بودن این صفرطوری فراموش نمی‌شودکه درآینده فقط به‌انتروپی مطلق اهمیت داده شود، چیزی که باعث سردرگمی زیادی شده است وبه‌پیشرفت موضوع هم‌کمك چندانی نکرده است.»

---

1. Fowler 2. Guggenheim

۱۳.۸ جریان انتروپی و تولید انتروپی

انتقال گرما درطول یك سیم مسی را، که بین یك منبع گرم در T_1 ویك منبع سردتر در T_2 قرار گرفته است، درنظربگیرید. فرض کنید جریان گرما یاآهنگ جریان گرما با علامت I_Q نشان داده شود. در واحد زمان، انتروپی منبع گرم به‌اندازهٔ I_Q/T_1 کاهش می‌یابد، سیم مسی تغییر انتروپی نمی‌دهد زیرا وقتی درحالت پایا برجا قرار گرفت مختصات آن تغییر نمی‌کند، ودر منبع سردتر افزایش انتروپی I_Q/T_2 روی می‌دهد. تغییرانتروپی جهان در واحد زمان $I_Q/T_2 - I_Q/T_1$ خواهد بود، که البته مثبت است.

این فرایند را می‌توان‌ازدیدگاهی بررسی کرد که درآن توجه به‌سیم معطوف می‌شود نه به‌جهان. چون منبع گرم دستخوش یك کاهش انتروپی شده‌است، می‌توان گفت که به‌سیم، انتروپی داده است، یا یك جریان انتروپی برابر I_Q/T_1 در واحد زمان به سوی سیم وجود داشته است. چون منبع سردتر دستخوش افزایش انتروپی شده است، می‌توان گفت که‌منبع از سیم انتروپی گرفته است، یا آنکه یك جریان انتروپی برابر I_Q/T_2 در واحد زمان به‌خارج از سیم وجود داشته است. اما I_Q/T_2 بزرگتر از I_Q/T_1 است، و لذا این دیدگاه منجربه‌وضعیتی می‌شود که درآن‌جریان انتروپی به‌خارج سیم ازجریان ورودی بیشترمی‌شود. اگر انتروپی را به‌صورت کمیتی که می‌تواند جریان یابد تلقی کنیم، لازم است فرض کنیم در داخل سیم انتروپی با آهنگی که برای جبران اختلاف آهنگ جریان خروجی و جریان ورودی کافی است، تولید می‌شود. چنانچه آهنگ تولید انتروپی درسیم $dS/d\tau$ باشد، داریم

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{I_Q}{T_2} - \frac{I_Q}{T_1} = I_Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

و اگردمای منبعها بترتیب $T+\Delta T$ و T باشند، به‌طوری که فقط اختلاف دمای کوچکی در دوسرسیم برقرار باشد، داریم

$$\frac{dS}{d\tau} = I_Q \frac{\Delta T}{T^2} = \frac{I_Q}{T}\frac{\Delta T}{T}$$

چون I_Q نشان‌دهندهٔ جریان گرماست، I_Q/T رامی‌توان به‌عنوان جریان انتروپی I_S تعبیر کرد، یعنی

$$I_S = \frac{I_Q}{T}$$

لذا به‌این نتیجه می‌رسیم که وقتی گرما درسیمی که در دو سرآن اختلاف دمای ΔT برقرار است هدایت می‌شود، انتروپی باآهنگ I_S در سیم به‌جریان می‌افتد و انتروپی باآهنگ

$$\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T}$$

در سیم تولید می‌شود.

حال فرض کنید که به‌علت وجود یك اختلاف پتانسیل $\Delta\mathcal{E}$ در دوسرهمین سیم مسی، جریان الکتریکی I درآن برقرار شود و همزمان با آن سیم با منبعی در دمای T تماس داشته باشد. انرژی الکتریکی به‌مقدار $I\Delta\mathcal{E}$ درواحد زمان درسیم تلف می‌شود، وگرما از سیم باهمین سرعت $I\Delta\mathcal{E}$ به‌خارج می‌رود، زیراخود سیم دستخوش تغییرانتروپی نمی‌شود. درمنبع، انتروپی به‌مقدار $I\Delta\mathcal{E}/T$ درواحد زمان افزایش می‌یابد و درسیم‌پیچ تغییرانتروپی رخ نمی‌دهد. بنابراین، تغییرانتروپی جهان درواحد زمان $I\Delta\mathcal{E}/T$ است، که مثبت‌می‌باشد. اکنون مثل قبل دیدگاهمان را تغییرمی‌دهیم وسیم را درنظر می‌گیریم، می‌توان گفت که جریان انتروپی به‌داخل سیم وجود ندارد، بلکه انتروپی با سرعت $I\Delta\mathcal{E}/T$ به خارج جریان یافته است. برای تأمین این جریان خروجی انتروپی، فرض می‌کنیم که انتروپی به‌میزان

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta\mathcal{E}}{T}$$

در داخل سیم تولید می‌شود.

اکنون اگرهم یك جریان گرما وهم یك جریان الکتریکی به طور همزمان در سیم موجود باشند، می‌توان گفت که انتروپی درسیم توسط هردو فرایند با آهنگ

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}} \qquad (۱۵-۸)$$

تولید می‌شود.

این یك واقعیت جالب توجه فیزیك تجربی است که درغیاب اختلاف پتانسیل، جریان گرما فقط به‌اختلاف دما بستگی دارد؛ اما هنگامی که اختلاف پتانسیل هم وجود داشته باشد، جریان گرما (و همچنین جریان انتروپی) به‌اختلاف دما و اختلاف پتانسیل هردو بستگی خواهد داشت. همین‌طور، وقتی در دوسریك سیم هم اختلاف دما وهم‌اختلاف پتانسیل وجود داشته باشد، جریان الکتریکی به هردوی این اختلافها بستگی دارد. جریان گرما (و جریان انتروپی) وجریان الکتریکی جریانهای جفت شده[1] برگشت‌ناپذیری‌هستند که به‌علت انحراف از شرایط تعادل در سیم به‌وجود می‌آیند. چنانچه انحراف از حالت تعادل خیلی بزرگ نباشد، می‌توان فرض کرد که هردوی I_s و I توابعی خطی ازاختلاف

1. coupled flows

پتانسیل ودما هستند، از این‌رو

$$I_s = L_{11}\frac{\Delta T}{T} + L_{12}\frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \qquad (۱۶-۸)$$

و

$$I = L_{21}\frac{\Delta T}{T} + L_{22}\frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \qquad (۱۷-۸)$$

معادلات مشهور انزاگر[1] هستندکه‌رابطهٔ‌خطی بین جریانها (یا شدت‌جریانها) ونیروهای تعمیم‌یافتهٔ $\Delta T/T$ و $\Delta \mathcal{E}/T$ را نشان می‌دهند. Lها ضرایبی هستندکه به‌مقاومت الکتریکی، رسانایی گرمایی، و ویژگیهای ترموالکتریکی سیم بستگی دارند. ازاین چهار L فقط ۳تا ازهم مستقل‌اند، زیرا می‌توان به‌کمك مکانیك آماری دقیقاً ثابت‌کردکه چنانچه انحراف از تعادل‌کوچك باشد

$$\boxed{L_{12} = L_{21}} \qquad (۱۸-۸)$$

که به رابطهٔ دوجانبهٔ انزاگر معروف است.

با این دیدگاه جدید درمورد جریان انتروپی وتولید انتروپی، و به‌کمك معادلات و رابطهٔ دوجانبهٔ انزاگر ، معادلات مشهور برای ترموکوپل را درفصل ۱۷ به‌دست خواهیم آورد.

مسائل

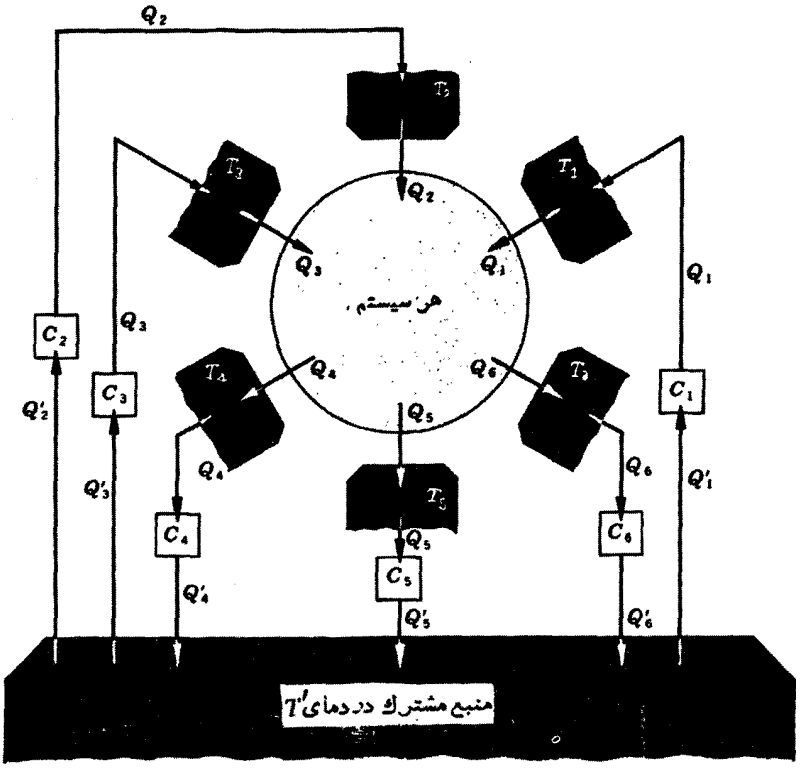
۸-۱ شکل م ۸-۱ طرح سیستمی را نشان می‌دهدکه چرخهٔ برگشت‌پذیری را طی‌کرده و تبادلات گرمای Q_1، Q_2، ...، بین آن سیستم و یك رشته منبع واقع در T_1، T_2، ...، روی می‌دهد. هریك از Tها دمای سیستم درلحظه‌ای است‌که با منبعی در دمای T مبادلهٔ حرارت می‌کند (چنانچه چرخه برگشت‌پذیر نباشد، دمای منبع‌ودمای سیستم الزاماً یکسان نیستند). بعضی‌از Qها مثبت وبعضی منفی‌اند. فرض‌کنید C_1، C_2، ...، معرف‌وسایلی باشند که هرکدام دریك چرخهٔ کارنو، به‌صورت ماشین یا به‌صورت یخچال بین یکی از منبعها و منبع مشترکی واقع در T' عمل می‌کند. فرض کنید ترتیبی داده شده است‌که هروسیله در یك یا چند چرخهٔ کامل همان‌قدر گرما با منبع خود مبادله‌کندکه منبع با سیستم رد و بدل می‌کند، به‌طوری که هرمنبع بدون تغییر باقی بماند. Q'_1، Q'_2، ... گرماهای مبادله شده بین وسایل کارنویی و منبع مشترك هستند. با استفاده از قانون دوم ترمودینامیك، قضیهٔ

1. Onsager

کلاؤسیوس راکه عبارت است از

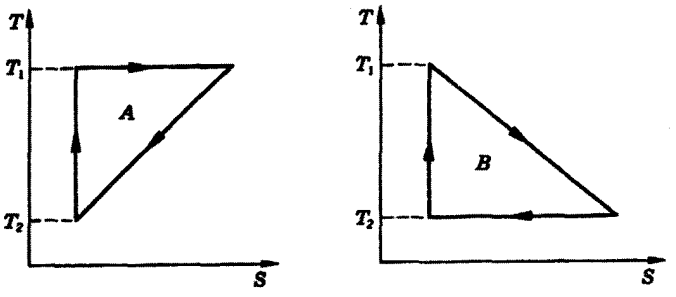
$$\oint_R \frac{đQ}{T} = 0$$

به‌دست آورید.



شکل م۸-۱ سیستم یك چرخهٔ برگشت‌پذیر طی می‌کند.

۸-۲ (الف) عبارت مربوط به‌بازده یك ماشین کارنو را مستقیماً از نمودار TS به‌دست آورید. (ب) بازده چرخه‌های A و Bی شکل م ۸-۲ را با هم مقایسه کنید.



شکل م ۸-۲

۸-۳ نمودارهای تقریبی TS را برای چرخه‌های گاز کامل زیررسم کنید: چرخهٔ استرلینگ چرخهٔ اتو، چرخهٔ دیزل[1]؛ یك مستطیل برروی نمودار PV؛ یك «مثلث قائم‌الزاویه» برروی نمودار PV که قاعدهٔ آن یك منحنی همفشار، ارتفاع آن یك منحنی هم‌حجم و «وتر» یك منحنی بی‌دررو است.

۸-۴ مختصات سیستمی عبارتند از دمای T، هرتعداد نیروی تعمیم‌یافته، Y، Y'، ... و تغییرمکانهای تعمیم‌یافتهٔ متناظرشان X، X'، ...

(الف) ثابت کنید

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X, X', \ldots}$$

(ب) عبارت $1/T$ برای یك سیال به‌چه صورت است؟

(ج) این عبارت برای یك گاز پارامغناطیسی چیست؟

۸-۵ نشان دهیدکه برای یك گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی ثابت:

(الف) انتروپی از رابطهٔ زیر معین می‌شود

$$S=C_V \ln P+C_P \ln V+\text{const.}$$

(ب) ضریب تراکم بی‌دررو برابراست با

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

(ج) چنانچه یك گاز، هم کامل وهم پارامغناطیسی باشد واز قانون کوری تبعیت کند نشان دهیدکه انتروپی آن از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$S=C_{V,M} \ln T+nR \ln V-\frac{M^2}{2C_C'}+\text{const.}$$

---

1. Diesel cycle

که درآن $C_{V,M}$ ظرفیت گرمایی درحجم وآهنربایش ثابت است، که ثابت فرض می‌شود، و C'_c ضریب کوری است.

۸-۶ شدت جریانی برابر ۱۰A به‌مدت یك ثانیه دریك مقاومت ۲۵ Ω برقرار است، درحالی‌که دمای مقاومت در ۲۷°C ثابت نگاه داشته می‌شود:

(الف) تغییرانتروپی مقاومت چقدراست؟

(ب) تغییرانتروپی جهان چقدراست؟

همین جریان به‌همین مدت درمقاومت مشابهی برقرار می‌شود، ولی این‌بار مقاومت ازنظر حرارتی عایق‌بندی شده است ودمای اولیهٔ آن ۲۷°C است. چنانچه جرم مقاومت برابر ۱۰ گرم و $c_p = ۰٫۸۴\ \mathrm{kJ/kg.K}$ باشد:

(ج) تغییرانتروپی مقاومت چقدراست؟

(د) تغییرانتروپی جهان چقدراست؟

۸-۷ (الف) یك‌کیلوگرم آب ۲۷۳K را در تماس با یك منبع در ۳۷۳K قرار می‌دهیم. وقتی دمای آب به ۳۷۳K می‌رسد تغییر انتروپی آن چقدر است؟ تغییر انتروپی منبع چقدر است؟ تغییرانتروپی جهان چقدراست؟

(ب) چنانچه دمای آب را با دادن گرما از ۲۷۳ به ۳۷۳K برسانیم، به‌این ترتیب که ابتدا آن را با منبعی در ۳۲۳K و سپس با منبعی در ۳۷۳K در تماس قرار بدهیم، تغییرانتروپی جهان چقدرمی‌شود؟

(ج) توضیح دهیدکه چگونه می‌توان دمای آب را بدون تغییر درانتروپی جهان از ۲۷۳ به ۳۷۳K رسانید.

۸-۸ جسمی با ظرفیت گرمایی ثابت C_p و دمای T_i با یك منبع در دمای بالاتر T_f تماس پیدا می‌کند. در مدت زمانی که طول می‌کشد تا جسم با منبع به‌تعادل برسد فشار ثابت می‌ماند. نشان دهیدکه تغییرانتروپی جهان برابراست با

$$C_p[x - \ln(۱+x)]$$

که درآن $x = -(T_f - T_i)/T_f$، ثابت کنیدکه این تغییرانتروپی مثبت است.

۸-۹ طبق قانون دبی، ظرفیت گرمایی مولی درحجم ثابت برای یك الماس به‌طریق زیر با دما تغییر می‌کند

$$c_V = ۳R\frac{۴\pi^۴}{۵}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^۳$$

تغییر انتروپی یك قطعه الماس بـه‌جرم ۱٫۲g وقتی آن را درحجم ثابت از دمای ۱۰K تا دمای ۳۵۰K گرم می‌کنیم، برحسب R چقدر است؟ وزن اتمی کربن ۱۲، و Θ برابر با ۲۲۳۰K است.

۸-۱۰ تغییر انتروپی جهان را درنتیجهٔ هریك از فرایندهای زیر محاسبه کنید:

(الف) یك قطعه مس به‌جرم ۰٫۴kg با ظرفیت گرمایی کل ۱۵۰ J/K در فشار ثابت، و با دمای ۱۰۰°C به‌دریاچه‌ای با دمای ۱۰°C انداخته می‌شود.

(ب) همین قطعه مس، در دمای ۱۰°C، از ارتفاع ۱۰۰m به‌داخل دریاچه انداخته می‌شود.

(ج) دوقطعه از این مس در دمای ۱۰۰ و ۰°C به‌هم متصل می‌شوند.

۸-۱۱ تغییرانتروپی جهان درنتیجهٔ هریك از فرایندهای زیرچقدر است؟

(الف) یك خازن باظرفیت ۱μF به‌یك باتری ۱۰۰ولتی برگشت‌پذیر واقع در دمای ۰°C متصل می‌شود.

(ب) همین خازن، پس از باردارشدن تا ۱۰۰V، درمقاومتی که در ۰°C نگه‌داشته شده است تخلیه می‌شود.

۸-۱۲ ۳۶ گرم آب در دمای ۲۰°C، درفشار ثابت اتمسفری به‌بخار ۲۵۰°C تبدیل می‌شود. با فرض اینکه ظرفیت گرمایی برگرم‌آب (در حالت مایع) عملاً در ۴٫۲J/g.K ثابت بماند وگرمای تبخیر در ۱۰۰°C برابر ۲۲۶۰ J/g باشد، با به‌کار بردن جدول ۲.۵، تغییرانتروپی سیستم را حساب کنید.

۸-۱۳ ۱۰ گرم آب ۲۰°C درفشارثابت اتمسفری به‌یخ ۱۰°C — تبدیل می‌شود. بافرض اینکه ظرفیت گرمایی برگرم آب (درحالت مایع) عملاً در ۴٫۲ J/g . K ثابت بماند، و ظرفیت گرمایی برگرم یخ نصف این مقدار باشد، وگرمای ذوب‌یخ در ۰°C برابر ۳۳۵J/g باشد، تغییرانتروپی کل سیستم را محاسبه کنید.

۸-۱۴ در یك استوانه که عایق‌بندی حرارتی شده ودوسرآن بسته است، یك پیستون‌بدون اصطکاك و رسانای گرما قرار دارد که استوانه را به‌دوبخش تقسیم می‌کند. ابتدا، پیستون درمرکز قراردارد، $10^{-3}\ m^3$ هوا با دمای ۳۰۰K و فشار $2\times10^5\ Pa$ دریك طرف، و $10^{-3}\ m^3$ هوا با دمای ۳۰۰K وفشار $1\times10^5\ Pa$ درطرف دیگرآن، قراردارد. پیستون را رها می‌کنیم تا ازنظر فشار و دما دروضعیت جدیدی به‌تعادل برسد. فشار و دمای‌نهایی و افزایش کل انتروپی را محاسبه کنید. چه فرایند برگشت‌ناپذیری اتفاق افتاده است؟

حداقل سرعت تولید انتروپی همراه است.

(د) نشان دهید که با ثابت ماندن $\Delta\xi$، حالت تعادلی که با $I_s = 0$ حاصل می‌شود، با حداقل سرعت تولید انتروپی همراه است.

۸-۲۶ سه جسم محدود یکسان با ظرفیت گرمایی ثابت در دماهای ۳۰۰K، ۲۰۰K و ۱۰۰K قراردارند. چنانچه هیچ گونه کار یا گرمایی ازخارج تأمین نشود، بالاترین دمایی که هریك ازاجسام می‌تواند براثر کارماشینها یا یخچالهای حرارتی به‌آن برسد، چیست؟

و با رسم نیم‌دایره‌ای به‌قطر T_1+T_2 ثابت کنیدکه این تغییرانتروپی مثبت است.

۸-۱۸ طبق معادلهٔ (۸-۹)، تغییر انتروپی یك جسم جامدکه فرایندی همفشار را درفشار P از یك حالت استاندارد ($S=S_0$ و $T=0$) تا حالت دیگر (S و T) طی می‌کند برابر است با

$$S=S_0+\int_0^T \frac{C_P}{T}\,dT$$

آیا می‌توان به‌نتایجی دربارهٔ رفتار C_Pی یك جسم جامد وقتی‌که دما به سمت صفر مطلق میل می‌کند، دست یافت؟ امکانات زیر را بررسی کنید:

(الف) C_P ثابت می‌ماند.

(ب) C_P متناسب با عکس T، متناسب با عکس T^2، وغیره تغییرمی‌کند.

(ج) C_P متناسب با T، متناسب با T^2، وغیره تغییرمی‌کند.

اگرهنگامی‌که T به‌سمت صفرمیل می‌کند، S به‌سمت بینهایت میل‌نکند چه‌نتیجه‌ای دربارهٔ رفتار C_P در دماهای پایین می‌توانید بگیرید؟

۸-۱۹ با به‌کاربردن اصل انتروپی‌که درمعادلهٔ (۸-۱۲) آورده شده است

(الف) قانون دوم به‌بیان کلوین-پلانك را ثابت کنید.

(ب) قانون دوم به‌بیان کلاؤسیوس را ثابت کنید.

۸-۲۰ جسمی با جرم محدود ابتدا در دمای T_1، که بیش از دمای T_2ی یك منبع است، قرار دارد. فرض کنید یك ماشین درچرخه‌ای بین جسم و منبع عمل می‌کند تا دمای جسم از T_1 به T_2 کاهش یابد، و به‌این‌ترتیب به‌اندازهٔ Q ازمنبع گرما بگیرد. اگرماشین، کاری برابر W انجام‌دهد، گرمای $Q-W$ را به‌منبع واقع در دمای T_2 پس‌می‌دهد. با به‌کاربردن اصل انتروپی، ثابت کنید بیشینه کاری‌که می‌توان ازماشین به‌دست آورد برابراست با

$$W(\max)=Q-T_2(S_1-S_2)$$

که درآن S_1-S_2 کاهش انتروپی جسم است.

۸-۲۱ دوجسم مشابه با ظرفیت گرمایی ثابت‌که دماهای آنها بترتیب عبارت از T_1 و T_2 است، به‌عنوان منبعهای یك ماشین حرارتی به‌کارمی‌روند. چنانچه این دوجسم در فشار ثابت باقی‌بمانند و تغییرفاز ندهند، نشان‌دهیدکه مقدارکار قابل حصول برابراست‌با

$$W=C_P(T_1+T_2-2T_f)$$

۸-۱۵ پیستونی که دو انتهای آن بسته، ودارای دیواره‌های بی‌دررو است، توسط پیستون بی‌دررو متحرک بدون اصطکاکی به‌دو بخش تقسیم می‌شود. در آغاز فشار، حجم و دما در دوطرف پیستون یکسان و برابر (P_0, V_0, T_0) هستند. گاز کامل است، C_V مستقل از T است و $\gamma = 1.5$. به‌وسیلهٔ یک پیچک گرمکن که درگاز طرف‌چپ قرار دارد بآرامی به‌گاز گرما می‌دهیم تا فشارآن به $27P_0/8$ برسد. برحسب nR، V_0 و T_0 حساب کنید:

(الف) حجم نهایی بخش سمت راست چقدر است؟

(ب) دمای نهایی بخش سمت راست چقدر است؟

(ج) دمای نهایی بخش سمت چپ چقدر است؟

(د) چقدر گرما باید به‌گاز سمت چپ داد؟ (ازگرمکن صرف‌نظر کنید.)

(ه) چقدر کار برروی گاز سمت راست انجام می‌گیرد؟

(و) تغییر انتروپی گاز سمت راست چقدر است؟

(ز) تغییرانتروپی گاز سمت‌چپ چقدر است؟

(ح) تغییرانتروپی جهان چقدراست؟

۸-۱۶ طبق معادلهٔ (۸-۵)، انتروپی n مول گازکامل با ظرفیت گرمایی ثابت C_V در یک دمای T و حجم V برابراست با

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

جعبه‌ای را درنظربگیریدکه توسطیک دیواره به‌دوقسمت مساوی، هریک به‌حجم V، تقسیم شده است، هرمحفظه شامل یک مول ازگاز واحدی در دما وفشار یکسان است.

(الف) انتروپی هردو قسمت گاز را درحالی‌که دیواره درمحل خود قرار داردمحاسبه کنید.

(ب) انتروپی کل سیستم را بعد ازبرداشتن دیواره محاسبه کنید.

(ج) آیا هیچ فرایندی رخ داده است؟ اگرچنین است، آیا این فرایند برگشت‌پذیر بوده است یا برگشت‌ناپذیر؟

(د) آیا هیچ تغییری در انتروپی رخ داده است؟ درصورت منفی بودن جواب، علت آن چیست؟

۸-۱۷ مقداری آب به‌جرم m و دمای T_1 با همان مقدار آب در دمای T_2 به‌طورهمفشار و بی‌دررو مخلوط می‌شود. نشان دهیدکه تغییرانتروپی جهان عبارت است از

$$2mc_p \ln \frac{(T_1+T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

حالت خاص B انبساط می‌یابد. بعد، درتماس با یك منبع سرد در ۳۰۰K قرار می‌گیرد و تا حالت C به‌طورهم‌حجم خنك می‌شود. سپس یـك انبساط همدمای دیگر از C تـا نقطهٔ تحتانی D انجام‌می‌گیرد. باقی‌ماندهٔ چرخهٔ صفرتوسط یك تراکم بی‌دررو از D به A تکمیل می‌شود. منحنی هم‌حجم BC برای این انتخاب شده است کـه شرط صفر بودن کار خالص درچرخه را برقرارکند.

(الف) W_{DA} را محاسبه کنید.

(ب) Q_{BC} را محاسبه کنید.

(ج) تغییر انتروپی خالص گـاز (نه‌منبعها) را محاسبه کنید و رابطهٔ زیـر را به‌دست آورید

$$\frac{Q_{AB}}{۶۰۰\text{K}}+\frac{Q_{CD}}{۳۰۰\text{K}}=۸\text{ر}۶۴\,\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

(د) W_{AB} را محاسبه کنید.

(ه) W_{CD} را محاسبه کنید.

(و) تغییرانتروپی خالص منبعها را محاسبه کنید.

(ز) نمودار TS را رسم کنید.

۸-۲۴ یك جریان گرمایی و یك جریان الکتریکی هردو به‌طور همزمـان درسیمی به‌سبب اختلاف دمای ΔT و اختلاف پتانسیل $\Delta\mathcal{E}$ برقرار می‌شوند، ثابت کنید:

(الف) $$\left(\frac{\partial I_q}{\partial\Delta\mathcal{E}}\right)_{\Delta T}=\left(\frac{\partial I}{\partial\Delta T}\right)_{\Delta\mathcal{E}}$$

(ب) $L_{۱۱}=KA/\Delta x$ ، کـه درآن K ضریب رسانایی گرمایی و A و Δx بترتیب سطح مقطع و طول سیم هستند.

(ج) $L_{۲۲}=T/R'$ ،که درآن R' مقاومت الکتریکی سیم است.

۸-۲۵ نشان‌دهیدکه، درمورد جریانهای جفت‌شدهٔ برگشت‌ناپذیر گرما والکتریسیته داریم

(الف) $$T^{۲}\frac{dS}{d\tau}=L_{۱۱}(\Delta T)^{۲}+(L_{۱۲}+L_{۲۱})\Delta T\Delta\mathcal{E}+L_{۲۲}(\Delta\mathcal{E})^{۲}$$

(ب) $$\frac{\partial}{\partial\Delta\mathcal{E}}\left(T\frac{dS}{d\tau}\right)_{\Delta T}=۲I \quad\text{و}\quad \frac{\partial}{\partial\Delta T}\left(T\frac{dS}{d\tau}\right)_{\Delta\mathcal{E}}=۲I_q$$

(ج) نشان دهیدکه با ΔT ی ثابت، حالت تعادلی که با $I=۰$ حاصل می‌شود بـا

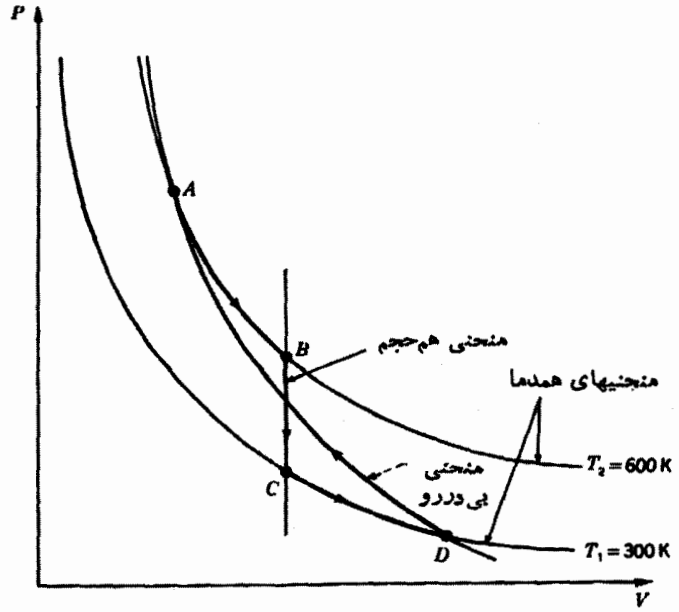
که درآن T_f دمای نهایی هردوجسم است. نشان دهیدکه وقتی W بیشینه است، داریم

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

۸-۲۲ دوجسم‌مشابه باظرفیت‌گرمایی ثابت ابتدا در دمای یکسان T_i قراردارند. یخچالی بین این دوجسم کارمی‌کند تا یکی ازآنها خنك شود و دمایش بـه T_2 برسد. چنانچه ایـن دوجسم درفشار ثابت باقی‌بمانند و تغییر فاز ندهند، نشان دهید کمینهٔ کار لازم برای انجام این عمل برابراست با

$$W(\min) = C_p \left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i \right)$$

۸-۲۳ یك‌چرخهٔ گازکامل که ازسوی‌آروت[1] ازکلمبیای بریتانیا، درکانادا، پیشنهاد شد در شکل م ۸-۳ نمایش داده شده است. در این شکل، دومنحنی همدما کـه توسط یك منحنی بی‌دررو قطع شده‌اند، برای یك مول ازیك‌گاز تك‌اتمی برروی یك نمودار PV نشان داده شده است. گاز از A ، نقطهٔ تقاطع فوقانی، شروع می‌کند و به‌طورهمدما در ۶۰۰K تـا



شکل م ۸-۳ چرخهٔ صفرآروت برای یك مول ازیك‌گازکامل تك‌اتمی

1. A. S. Arrott

۹

مواد خالص

۱۰۹ انتالپی

تا اینجا قوانین ترمودینامیك را بیان‌کردیم. نتایج ناشی ازاین‌قوانین به‌اندازه‌ای کلی است که می‌توان آنها را درمورد سیستمهایی با هـرتعداد مختصات به‌کاربرد. وقتی سه مختصهٔ مستقل یـا بیشتر وجود دارند، سخن از سطوح همدما و سطوح هم‌انتروپی (برگشت‌پذیر بی‌دررو) به‌میان می‌آید. اگر، همان طورکه اغلب اتفاق می‌افتد، فقط دومختصهٔ مستقل وجود داشته باشند، این‌سطوح به‌منحنیهای مسطح ساده تبدیل می‌شوند. مهمترین سیستم دومختصه‌ای، یك سیستم هیدروستاتیکی است‌که از یـك مادهٔ خالص به‌جرم ثابت تشکیل شده است. پس‌از اینکه معادلات ترمودینامیکی برای این سیستم‌رابه‌دست‌آوردیم،خواهیم دیدکه نوشتن معادلات مشابه برای هرسیستم دومختصه‌ای دیگرچقدرآسان است.

دربحث پیرامون بعضی ازویژگیهای گازها درفصل ۴، حاصل‌جمع U و PV چندین مرتبه ظاهـرشد (رك مسائل ۴-۸ ، ۴-۹ و ۴-۱۱). تعریف یك تابع جدید H ، به نـام انتالپی، با رابطهٔ

$$H=U+PV \qquad (۱-۹)$$

خیلی مفید تشخیص داده شده است. بـه منظور مطالعهٔ خواص ایـن تـابع، تغییر انتالپی را، موقعی که یك سیستم طی فرایند بینهایت کوچکی ازیك حالت تعادل اولیه به‌یك حالت تعادل نهایی می‌رود، بررسی می‌کنیم. داریم

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

ولی

$$đQ = dU + P\,dV$$

بنابراین، داریم

$$dH = đQ + V\,dP \qquad (۹-۲)$$

ازتقسیم هردوطرف به dT نتیجه می‌شود

$$\frac{dH}{dT} = \frac{đQ}{dT} + V\frac{dP}{dT}$$

و درفشار ثابت P ، داریم

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_P = C_P \qquad (۹-۳)$$

چون

$$dH = đQ + V\,dP$$

تغییرانتالپی درطول یك فرایند همفشار برابر بـا گرمایی است که منتقل می‌شود. آنچه که معروف به گرمای نهان است و درحین یـك انتقال فاز درفشار ثابت (مثل ذوب، جوش، تصعید) اندازه‌گیری می‌شود همان تغییرانتالپی است. یعنی

$$\left.\begin{aligned} H_f - H_i &= Q \\ H_f - H_i &= \int_i^f C_P\,dT \end{aligned}\right\} \quad \text{(همفشار)} \qquad (۹-۴)$$

یا

چون در رشته‌های مهندسی و شیمی فرایندهای همفشار خیلی مهمتر از فرایندهای هم‌حجم هستند، انتالپی دراین رشته‌ها بیشترین کاربرد را دارد.

چنانچه یك مادهٔ خالص فرایند برگشت‌پذیـر بینهایت کوچکی را طی‌کند، معادلـهٔ (۹-۲) را می‌توان به‌صورت

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

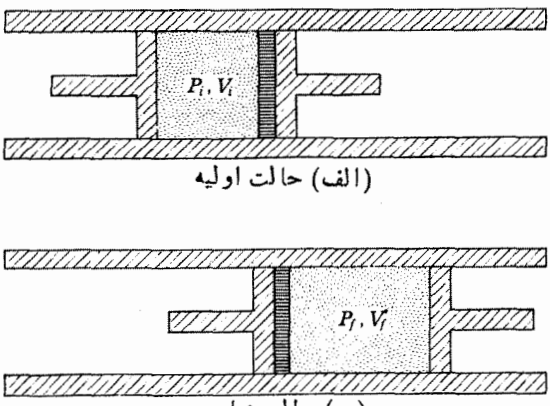
نوشت که نشان می‌دهد

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \qquad (۹-۵)$$

معادلات (۹-۵) اشاره براین دارند که ویژگیهای یك مادهٔ خالص را می‌توان درنموداری که درآن H به‌شکل تابعی از S و P رسم شده است، نمایاند. این نمودار سه‌بعدی، یك سطح است و T و V درهر نقطه توسط دوشیب که یك صفحهٔ مماس برسطح درآن نقطه را تعیین می‌کنند، نشان داده می‌شوند.

یکی ازجالب توجه‌ترین ویژگیهای تابع انتالپی مربوط به‌یك فرایند خفانشی است. مطابق شکل ۱.۹ الف،استوانه‌ای را درنظربگیرید که ازنظرگرمایی‌عایق‌بندی‌شده ومجهز به‌دوپیستون نارسانا دردوطرف یك دیوارهٔ متخلخل است. دیواره‌ای که با خطوط افقی هاشور زده شده است، عبارت است از یك مانع متخلخل، یك گذرگاه باریك، یا یك رشته سوراخهای کوچك. بین‌پیستون سمت‌چپ و دیواره، گازی درفشار P_i وحجم V_i قرارگرفته است؛ وچون پیستون سمت راست مقابل دیواره است ـ که درنتیجه مانع عبور هر گازی می‌شود ـ حالت اولیهٔ گاز یك‌حالت تعادل است. حال فرض کنید هردوپیستون را همزمان، طوری‌حرکت دهیم که فشار ثابت P_i درطرف چپ دیواره و فشار ثابت پایینتر P_f درطرف راست برقرار شود. بعدازاینکه همهٔ گاز از دیوارهٔ متخلخل عبورکرد، حالت تعادل نهایی سیستم مطابق شکل ۱.۹ ب برقرار می‌شود. این فرایند، یك فرایند خفانشی است.

واضح است که فرایند خفانشی فرایندی است برگشت‌ناپذیر، زیرا گاز درگذار خود



شکل ۱.۹ فرایند خفانشی

ازحالت تعادل اولیه به‌حالت تعادل نهایی، ازحالتهای عدم تعادل می‌گذرد. این‌حالتها را نمی‌توان توسط مختصات ترمودینامیکی توصیف کرد، ولی دربارهٔ حالتهای تعادل اولیه و نهایی می‌توان نتیجهٔ جالبی‌به‌دست‌آورد. از اعمال‌قانون اول درمورد فرایند خفانشی داریم

$$Q=U_f-U_i-W$$

ولی

$$Q=0$$

و

$$W=-\int_0^{V_f} P_f\,dV-\int_{V_i}^{0} P_i\,dV$$

چون هردوفشار ثابت باقی می‌مانند، داریم

$$W=-(P_fV_f-P_iV_i)$$

علامت منفی‌عبارت بالا، درمهندسی، به کار جریان معروف است، زیرا معرف کارلازم برای حفظ جریان گاز است. بنابراین

$$0=U_f-U_i+P_fV_f-P_iV_i$$

یا

$$U_i+P_iV_i=U_f+P_fV_f$$

و، بالاخره، داریم

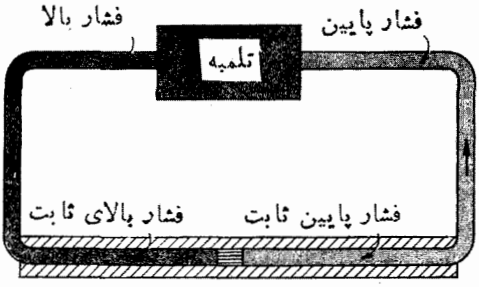
$$H_i=H_f \qquad \text{(فرایند خفانشی)} \qquad (۹-۶)$$

بنابراین، دریك فرایند خفانشی، انتالپی‌های اولیهٔ ونهایی مساوی‌اند. نمی‌توان گفت‌که انتالپی ثابت باقی می‌ماند، زیرا انتالپی سیستمی‌که درحال عبور ازچنین حالات غیرتعادلی است تعریف نشده است. در رسم یك‌فرایند خفانشی برروی یك نمودار، حالات‌تعادل اولیه ونهایی را می‌توان با نقاطی چندنشان داد. ولی حالات میانی را نمی‌توان ترسیم کرد.

یك فرایند خفانشی پیوسته می‌تواند توسط یك تلمبه‌که فشار زیاد و ثابتی را دریك سمت گذرگاه یا دیوارهٔ متخلخل و فشار پایینتر ثابتی را درسمت دیگر، مطابق شکل ۲.۹ برقرارمی‌کند، انجام گیرد. برای یك‌مول ازسیال‌که فرایند خفانشی‌را طی‌می‌کند، می‌توانیم بنویسیم

$$h_i=h_f$$

که حروف کوچك، انتالپی مولی را نشان می‌دهند.



شکل ۲.۹ دستگاه مربوط به‌انجام یك فرایند خفانشی پیوسته

دانشجو باید خواص تابع انتالپی را به دقت درك کند، چون در کتاب مرتباً به‌کار خواهد رفت. مقایسهٔ انرژی داخلی وانتالپی، که درجدول ۱.۹ آمده است، به‌دانشجو کمك خواهد کرد تا این کمیتها را به‌خاطر بسپارد.

۲.۹ توابع هلمهولتز و گیبس

تابع هلمهولتز (که گاهی انرژی آزاد هلمهولتز خوانده می‌شود) به‌شکل زیرتعریف می‌شود

$$\boxed{F = U - TS} \qquad (۷-۹)$$

برای یك فرایند برگشت‌پذیر بینهایت کوچك داریم

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$

و

$$T\,dS = dU + P\,dV$$

بنابراین

$$dF = -S\,dT - P\,dV \qquad (۸-۹)$$

از این رابطه نتیجه می‌شود که: ۱) برای یك فرایند همدمای برگشت‌پذیر داریم

$$dF = -P\,dV$$

یا

$$F_f - F_i = -\int_i^f P\,dV \qquad (۹-۹)$$

جدول ۱۰۹ مقایسهٔ H و U

H انتالپی	U انرژی داخلی
درحالت کلی $dH = đQ + V\,dP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$	درحالت کلی $dU = đQ - P\,dV$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$
فرایند همفشار $H_f - H_i = Q$ $H_f - H_i = \int_i^f C_P\,dT$	فرایند هم‌حجم $U_f - U_i = Q$ $U_f - U_i = \int_i^f C_V\,dT$
فرایند بی‌دررو $H_f - H_i = \int_i^f V\,dP$	فرایند بی‌دررو $U_f - U_i = -\int_i^f P\,dV$
فرایند خفانشی $H_i = H_f$	انبساط آزاد $U_i = U_f$
برای گاز کامل $H = \int C_P\,dT + \text{const.}$	برای گاز کامل $U = \int C_V\,dT + \text{const.}$
حالتهای تعادل مجاور $dH = T\,dS + V\,dP$ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	حالتهای تعادل مجاور $dU = T\,dS - P\,dV$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

بنابراین تغییرتابع هلمهولتز درطول یك فرایند همدمای برگشت‌پذیر برابراست باکارانجام‌شده برروی سیستم. ۲) برای یك فرایند همدمای برگشت‌پذیر و هم‌حجم داریم

$$dF = 0$$

و

$$F = \text{const.} \qquad (۹-۱۰)$$

این ویژگیها درشیمی مورد توجه هستند و در بررسی واکنشهای شیمیایی که به‌طور همدما و هم‌حجم رخ می‌دهند مفیدند. ولی اهمیت اصلی تابع هلمهولتز در مکانیك آماری است که با تابع افراز Z، که با معادلهٔ

$$Z = \sum g_i e^{\epsilon_i/kT}$$

تعریف می‌شود و درآن ϵ_i و g_i بترتیب معرف مقادیر و واگنیهای انرژی سیستم ذرات هستند، درارتباط نزدیك است.

چون

$$dF = -S\,dT - P\,dV$$

می‌توان انتروپی و فشار را با مشتق‌گیریهای سادهٔ

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

محاسبه کرد. تابع گیبس (که انرژی آزاد گیبس نیز خوانده می‌شود) به شکل زیر تعریف می‌شود

$$\boxed{G = H - TS} \qquad (۹-۱۱)$$

برای یك فرایند برگشت‌پذیر بینهایت‌کوچك، داریم

$$dG = dH - T\,ds - S\,dT$$

ولی، یادآور می‌شویم که

$$dH = T\,dS + V\,dP$$

و درنتیجه

$$dG = -S\,dT + V\,dP \qquad (۹-۱۲)$$

درمورد یك فرایند همفشار و همدمای برگشت‌پذیر، داریم

$$dG = 0$$

و

$$G = \text{const.}$$

این نتیجه بخصوص درمورد فرایندهایی که شامل تغییرفاز هستند مهم‌است. تصعید، ذوب و تبخیر به‌طور همدما و همفشار رخ می‌دهند و می‌توان آنها را برگشت‌پذیردانست، بنابراین، درطول چنین فرایندهایی تابع گیبس سیستم‌ثابت باقی‌می‌ماند. چنانچه توابع گیبس مولی یك جامد اشباع شده، یك مایع اشباع شده ویك بخار اشباع شده را بترتیب با g' ، g'' و g''' نشان دهیم، معادلهٔ منحنی ذوب عبارت خواهد بود از

$$g' = g''$$

معادلهٔ منحنی تبخیرعبارت است از

$$g'' = g'''$$

و معادلهٔ منحنی تصعید عبارت است از

$$g' = g'''$$

درنقطهٔ سه‌گانه، دومعادله به‌طور همزمان برقرارند، یعنی داریم

$$g' = g'' = g'''$$

تمام gها را می‌توان توابعی ازفقط P و T دانست و بنابراین دومعادلهٔ بالا، P و T ی منحصر به‌فردی برای نقطهٔ سه‌گانه به‌دست می‌دهند.

تابع گیبس بیشترین اهمیت را درشیمی دارد، چون می‌توان تصورکردکه واکنشهای شیمیایی در P و T ی ثابت رخ می‌دهند. این تابع درمهندسی نیزکاربردهایی دارد.

۳.۹ دو قضیهٔ ریاضی

قضیهٔ ۱ چنانچه رابطه‌ای بین x ، y و z وجود داشته باشد، می‌توان z را برحسب تابعی از x و y بیان‌کرد؛ لذا

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

اگرفرض کنیم

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{و} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

خواهیم داشت

$$dz = M\,dx + N\,dy$$

که درآن z ، M و N همگی توابعی از x و y هستند. با گرفتن مشتق‌جزئی از M نسبت به y ، و از N نسبت به x ، داریم

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

چون دومشتق مرتبهٔ دوم جملات سمت راست مساوی‌اند، نتیجه می‌شود که

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y} \qquad (۹-۱۳)$$

این رابطه شرط یك دیفرانسیل کامل است.

قضیهٔ ۲ اگر کمیت f تابعی از x ، y و z باشد، وبین x ، y و z رابطه‌ای داشته باشیم، می‌توان f را به‌صورت تابعی از هرگروه دوتایی از متغیرهای x ، y و z درنظر گرفت. به‌همین‌نحو، هریك از x ، y و z را می‌توان تابعی از f ویکی دیگر ازمتغیرهای x ، y و z درنظر گرفت. لذا، با درنظرگرفتن x به‌صورت تابعی از f و y داریم

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f dy$$

با درنظرگرفتن y به‌صورت تابعی از f و z داریم

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz$$

با جایگزین‌کردن این عبارت برای dy درمعادلهٔ پیش، داریم

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z\right] df + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f\right] dz$$

ولی

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f dz$$

بامساوی قراردادن جملات dz از دومعادلهٔ آخر، داریم

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f=\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f$$
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f=-1 \qquad (۱۴-۹)$$

۴.۹ روابط ماکسول

دیدیم که ویژگیهای یك مادهٔ خالص براحتی برحسب این چهار تابع معرفی می‌شوند:

انرژی داخلی U،
انتالپی $H=U+PV$،
تابع‌هلمهولتز $F=U-TS$،
تابع گیبس $G=H-TS$.

هریك از این توابع را می‌توان به‌صورت تابعی از دوکمیت ازکمیتهای P ، V و T درنظر گرفت. برای مثال فرض کنیدکه U و S هردو به صورت توابعی از V و T بیان شوند، دراین‌صورت داریم

$$U=\text{تابعی از}(T\text{ و }V)$$

و

$$S=\text{تابعی از}(T\text{ و }V)$$

اگرفرض کنیم که بتوان ازمعادلهٔ دوم T را برحسب S و V محاسبه کرد، با قراردادن این مقدار T دراولین معادله باید داشته باشیم

$$U=\text{تابعی از}(V\text{ و }S)$$

درنتیجه، می‌توانیم فراتررفته و بگوییم که هریك ازهشت‌کمیت P ، V ، T ، S ، U ، H ، F و G را می‌توان به‌صورت تابعی از دوکمیت دیگر ازاین کمیتها بیان کرد.

اکنون یك سیستم هیدروستاتیکی را درنظر بگیریدکه طی یك فرایند برگشت‌پذیر بینهایت کوچك، ازیك حالت تعادل به‌حالت دیگرمی‌رود:

۱. انرژی داخلی به‌اندازهٔ مقدار زیرتغییرمی‌کند

$$dU=đQ-P\,dV$$
$$=T\,dS-P\,dV$$

که U ، T و P همگی توابعی از S و V فرض می‌شوند.

۲. انتالپی به‌اندازهٔ مقدار زیرتغییرمی‌کند

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$
$$= T\,dS + V\,dP$$

که H ، T وVهمگی توابعی از S و P فرض می‌شوند.

۳. تابع هلمهولتز به‌اندازهٔ مقدار زیرتغییرمی‌کند

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$
$$= -S\,dT - P\,dV$$

که F ، S و P همگی توابعی از T وV فرض می‌شوند.

۴. تابع گیبس به‌اندازهٔ مقدار زیرتغییرمی‌کند

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT$$
$$= -S\,dT + V\,dP$$

که G ، S وV همگی توابعی از T و P فرض می‌شوند.

چون U ، H ، F و G همگی توابعی واقعی هستند، دیفرانسیل هریك، دیفرانسیل کامل ازنوع

$$dz = M\,dx + N\,dy$$

است که z ، M و N همگی توابعی از x و y هستند. بنابراین داریم

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

ازاعمال این نتیجه درمورد چهار دیفرانسیل کامل dU ، dH ، dF و dG داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{بنابراین ؛} \quad dU = T\,dS - P\,dV \quad .۱$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{بنابراین ؛} \quad dH = T\,dS + V\,dP \quad .۲$$

(۹-۱۵)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{بنابراین ؛} \quad dF = -S\,dT - P\,dV \quad .۳$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{بنابراین ؛} \quad dG = -S\,dT + V\,dP \quad .۴$$

چهارمعادلهٔ سمت چپ «روابط ماکسول» خوانده می‌شوند. این معادلات مربوط به‌یك فرایند نیستندبلکه بیانگر روابطی‌هستندکه درهمهٔ حالات‌تعادل یك‌سیستم هیدروستاتیکی برقرارند.

روابط ماکسول خیلی سودمندنـد، زیـرا روابط بین کمیتهای قابل اندازه‌گیری با کمیتهایی‌اندکه اندازه‌گیری آنها مشکل ویا غیرممکن است. بـرای مثال چهارمین رابطهٔ ماکسول، یعنی

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

را می‌توان باتعبیرآماری انتروپی ترکیب کرد و به‌روش زیـر اطلاعاتی راجع بـه ضریب انبساط حجمی یك مادهٔ خالص، β ، به‌دست آورد. اگرماده‌ای به‌طورهمدما متراکم شود، و اگر هیچ‌گونه تغییر غیرعادی درآرایش مولکولی (مثل تجزیه یـا ترکیب) روی ندهد، مولکولها صرفـاً حجم‌کمتری را اشغال می‌کنند و بنابـراین درحالتی بـا نظم بیشتر قرار می‌گیرند. به‌زبان نظریهٔ اطلاعات، می‌شودگفت معلومات ما راجع به‌این‌مولکولها افزایش یافته است. بنابراین انتروپی کاهش می‌یابد، و جملهٔ $(\partial S/\partial P)_T$ منفی است. نتیجه آنکه $(\partial V/\partial T)_P$ مثبت است و ماده باید دارای ضریب انبساط مثبتی باشد.

۵۰۹ معادلات $T\,dS$

انتروپی یك مادهٔ خالص را می‌توان به‌صورت تابعی از T و V تصورکرد؛ لذا

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

و

$$T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

چون برای یك فرایند برگشت‌پذیر $T\,dS = đQ$ ، نتیجه می‌شود

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

و، ازسومین معادلهٔ ماکسول داریم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

که ازآنجا

$$TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dV \qquad (۱۶-۹)$$

معادلهٔ بالا را اولین معادلهٔ $T\,dS$ می‌نامیم این‌معادله ازجهات متعددی مفید است. برای مثال، یك مول از یك گاز وان‌دروالس، یك انبساط همدمای برگشت‌پذیر را ازحجم v_i تا حجم v_f طی می‌کند. چقدر گرما انتقال یافته است؟

برای یك مول داریم

$$T\,ds = c_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

با استفاده ازمعادلهٔ حالت وان‌دروالس داریم

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

و

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

درنتیجه

$$Tds = c_v dT + RT\frac{dv}{v-b}$$

چون T ثابت است، $c_v dT = 0$؛ وچون فرایند برگشت‌پذیراست، $q = \int Tds$. بنابراین

$$q = RT\int_{v_i}^{v_f}\frac{dv}{v-b}$$

و بالاخره داریم

$$q = RT\ln\frac{v_f - b}{v_i - b}$$

چنانچه انتروپی یك مادهٔ خالص را به‌صورت تابعی از T و P درنظربگیریم، داریم

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

و

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

ولی داریم

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=C_P$$

و ازمعادلهٔ چهارم ماکسول

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

درنتیجه

$$\boxed{TdS=C_P dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP} \qquad (۹-۱۷)$$

این معادله، دومین معادلهٔ TdS است. سومین معادلهٔ TdS در بین مسائل آخر این فصل پیدا خواهد شد. دو کاربرد مهم دومین معادلهٔ TdS عبارتند از:

۱. تغییر فشار همدمای برگشت‌پذیر. وقتی T ثابت است

$$TdS=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

و

$$Q=-T\int\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

با یادآوری این مطلب که ضریب انبساط حجمی برابراست با

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

داریم

$$Q=-T\int V\beta\, dP$$

که وقتی وابستگی V و β به‌فشار معلوم باشد می‌توان انتگرال را محاسبه کرد. درمورد یك جامد یا مایع، V و β هیچکدام نسبت به‌تغییر فشار، خیلی حساس نیستند. برای مثال بریجمن در مورد جیوه دریافت که وقتی در $0^\circ C$ فشار از صفر تا ۱۰۰۰ اتمسفر

($۱٫۰۱۳ \times ۱۰^{۸}$ Pa) افزایش می‌یابد، حجم یك مول جیوه از ۱۴٫۷۲ به $۱۴٫۶۷ \text{cm}^{۳}$ می‌رسد، که این تغییر فقط برابر ۱/۳ درصد است، و ضریب انبساط حجمی از $۱۸۱ \times ۱۰^{-۶} \text{K}^{-۱}$ به $۱۷۴ \times ۱۰^{-۶} \text{K}^{-۱}$ می‌رسد، که این تغییر برابر ۴ درصد است. حجم و ضریب انبساط اکثرجامدات و مایعات رفتار مشابهی دارند، بنابراین V و β را می‌توان از زیر علامت انتگرال بیرون آورد و به‌جای آنها مقادیر متوسط $\bar{V}$ و $\bar{\beta}$ را گذاشت. (علامت خط تیره در بالای یك کمیت مقدار متوسط را نشان می‌دهد.) لذا داریم

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}\int_{P_i}^{P_f} dP$$

یا

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}(P_f - P_i)$$

از این نتیجه پیداست مادامی که فشار به‌طورهمدما افزایش می‌یابد، اگر $\bar{\beta}$ مثبت باشد گرما به خارج جریان می‌یابد، ولی، برای ماده‌ای با ضریب انبساط منفی (مثل آب بین ۰ و ۴°C)، افزایش همدمای فشار باعث جذب گرما می‌شود.

اگرفشار بر روی $۱۵\text{cm}^{۳}$ جیوه در ۰°C به‌طور برگشت‌پذیر و همدما از صفر تا ۱۰۰۰ اتمسفر افزایش یابد، گرمای انتقالی عبارت خواهد بود از

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}(P_f - P_i)$$

که درآن $T = ۲۷۳\text{K}$ ، $\bar{V} = ۱٫۵ \times ۱۰^{-۵} \text{m}^{۳}$ ، $\bar{\beta} = ۱۷۸ \times ۱۰^{-۶} \text{K}^{-۱}$ ، $P_i = ۰$ و $P_f = ۱٫۰۱۳ \times ۱۰^{۸}$ Pa. درنتیجه

$$\begin{aligned} Q &= -۲۷۳\text{K} \times ۱٫۵ \times ۱۰^{-۵}\text{m}^{۳} \times ۱۷۸ \times ۱۰^{-۶}\text{K}^{-۱} \times ۱٫۰۱۳ \times ۱۰^{۸}\text{Pa} \\ &= -۷۳٫۸\text{Pa} \cdot \text{m}^{۳} \\ &= -۷۳٫۸\text{J} \end{aligned}$$

بدنیست گرمای آزاد شده را باکار انجام شده درحین تراکم مقایسه کنیم

$$W = -\int P\,dV$$

و در دمای ثابت داریم

$$W = -\int \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T P\,dP$$

با یادآوری ضریب تراکم همدما، $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ ، داریم

$$W=\int_{P_i}^{P_f} V\kappa P\,dP$$

ضریب تراکم همدما نیز تقریباً نسبت به‌تغییرفشار حساس نیست. بریجمن نشان دادکه در ۰°C با افزایش فشار از صفر تا ۱۰۰۰ اتمسفر، ضریب تـراکم جیوه از $۳٫۹۲\times ۱۰^{-۶}$ به $۳٫۸۳\times ۱۰^{-۶}\,\mathrm{atm}^{-۱}$ (تغییری برابر ۲ درصد) می‌رسد. بنابراین‌می‌توانیم مجدداً V و κ را با مقادیرمتوسط جایگزین‌کنیم و بنویسیم

$$W=\frac{V\bar{\kappa}}{۲}(P_f^{۲}-P_i^{۲})$$

و با اختیارکردن $\bar{\kappa}=۳٫۸۸\times ۱۰^{-۶}\,\mathrm{atm}^{-۱}\,(۳٫۸۳\times ۱۰^{-۱۱}\,\mathrm{Pa}^{-۱})$ برای جیوه، داریم

$$W=\frac{۱}{۲}(۱٫۵\times ۱۰^{-۵}\,\mathrm{m}^{۳}\times ۳٫۸۳\times ۱۰^{-۱۱}\,\mathrm{Pa}^{-۱}\times ۱٫۰۲۷\times ۱۰^{۱۶}\,\mathrm{Pa}^{۲})$$

$$=۲٫۹۵\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^{۳}$$

$$=۲٫۹۵\mathrm{J}$$

بنابراین، دیده می‌شودکه وقتی فشار بـرروی $۱۵\mathrm{cm}^{۳}$ جیوه در ۰°C از صفر تـا ۱۰۰۰ اتمسفر افزایش می‌یابد، ۷۳٫۸J گـرما آزاد می‌شود ولی فقط ۲٫۹۵J کار انجام می‌گیرد! مقدار اضافی گرما، البته، از ذخیرهٔ انرژی داخلی، که به‌مقدار

$$\Delta U=Q+W$$

$$=-۷۳٫۸+۳٫۰=-۷۰٫۸\mathrm{J}$$

تغییر کرده است، تأمین می‌شود. درمورد هرماده‌ای با ضریب انبساط مثبت نتیجهٔ مشابهی حاصل می‌شود، برای ماده‌ای با ضریب انبساط منفی، گرما جذب و انرژی داخلی افزایش می‌یابد.

۲. تغییر فشار بی‌دررروی برگشت‌پذیر. چون انتروپی ثابت می‌ماند، داریم

$$T\,dS=۰=C_P\,dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

یا

$$dT=\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP=\frac{TV\beta}{C_P}\,dP$$

درمورد یك جامد یا مایع، افزایش فشار تا حد ۱۰۰۰ اتمسفرفقط تغییردمای کوچکی ایجاد می‌کند. همچنین آزمایش نشان می‌دهد که C_P برای افزایش فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر بسختی تغییرمی‌کند. پس‌معادلهٔ بالا را وقتی برای یك جامد یا یك‌مایع به‌کار رود می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$\Delta T = \frac{TV\bar{\beta}}{C_P}(P_f - P_i)$$

ازبحث بالا پیداست که افزایش‌فشار بی‌دررو درماده‌ای با ضریب انبساط مثبت، یك افزایش دما، و درماده‌ای با ضریب انبساط منفی یك کاهش دما ایجاد می‌کند.

اگرفشار برروی 15cm^3 جیوه $(\bar{C}_P = 28{,}6\text{J/K})$ در 0°C به‌طور هم‌انتروپی‌از صفر تا ۱۰۰۰ اتمسفرافزایش یابد، تغییردما برابرخواهد بود با

$$\Delta T = \frac{273\text{K} \times 1{,}5 \times 10^{-5}\,\text{m}^3 \times 178 \times 10^{-6}\,\text{K}^{-1} \times 1{,}013 \times 10^{8}\text{Pa}}{28{,}6\text{J/K}}$$

$$= 2{,}58\text{K}$$

۶.۹ معادلات انرژی

چنانچه یك مادهٔ خالص فرایند برگشت‌پذیربینهایت‌کوچکی را بین دوحالت تعادل طی‌کند، تغییر انرژی داخلی برابراست با

$$dU = T\,dS - P\,dV$$

ازتقسیم‌آن بر dV، داریم

$$\frac{dU}{dV} = T\frac{dS}{dV} - P$$

که U، S و P به‌صورت توابعی از T و V درنظرگرفته شده‌اند. اگر T ثابت نگه داشته شود، مشتقات تبدیل به‌مشتقات جزئی می‌شوند و داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

با به‌کاربردن رابطهٔ سوم ماکسول، $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$، داریم

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P} \qquad (۹-۱۸)$$

این معادله را اولین معادلهٔ انرژی خواهیم خواند. دومثال ازکارآیی آن به‌قرار زیراست

۱. گاز کامل

$$P=\frac{nRT}{V}$$

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

و

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

بنابراین، U بستگی به V ندارد بلکه تابعی فقط از T است.

۲. گاز وان‌دروالس (یك مول)

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{R}{v-b}$$

و

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

درنتیجه

$$du=c_v dT+\frac{a}{v^2}dv$$

و

$$u=\int c_v\,dT-\frac{a}{v}+\text{const.}$$

بنابراین، نتیجه می‌شودکه با ثابت ماندن دما، وقتی حجم افزایش می‌یابد، انرژی داخلی یك‌گاز وان‌دروالس افزایش پیدا می‌کند.

دومین معادلهٔ انرژی بستگی به‌فشار را نشان می‌دهد. طبق معمول بامعادلهٔ

$$dU=T\,dS-P\,dV$$

شروع می‌کنیم و آن را بر dP تقسیم می‌کنیم. پس، داریم

$$\frac{dU}{dP}=T\frac{dS}{dP}-P\frac{dV}{dP}$$

که U ، S و V توابعی از T و P فرض می‌شوند. اگر T ثابت نگه داشته شود، مشتقات تبدیل به‌مشتقات جزئی می‌شوند، و داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

با به‌کاربردن چهارمین رابطهٔ ماکسول، $(\partial S/\partial P)_T=-(\partial V/\partial T)_P$، داریم

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \qquad (۹-۱۹)$$

که دومین معادلهٔ انرژی است.

۹.۷ معادلات ظرفیت‌گرمایی

ازمساوی قراردادن اولین و دومین معادلهٔ TdS داریم

$$C_P dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP=C_V dT+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

ازحل معادلهٔ بالا برای dT نتیجه می‌شود

$$dT=\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P-C_V}dV+\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P-C_V}dP$$

ولی

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

بنابراین

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P=\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P-C_V}$$

و

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V}$$

ازدومعادلهٔ بالا نتیجه می‌شود

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

دربخش ۷.۲ نشان داده شدکه

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

و بنابراین داریم

$$\boxed{C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \qquad (۲۰-۹)$$

این معادله یکی از مهمترین معادلات ترمودینامیك است و نشان می‌دهدکه:

۱. چون $(\partial P/\partial V)_T$ همیشه برای همهٔ مواد شناخته شده منفی است و $(\partial V/\partial T)_P^2$ باید مثبت باشد، پس $C_P - C_V$ هرگز نمی‌تواند منفی باشد، یا C_P هرگز نمی‌تواند کمتر از C_V باشد.

۲. وقتی $T \to 0$ ، $C_P \to C_V$ ؛ یا در صفر مطلق دو ظرفیت‌گرمایی باهم‌برابرند.

۳. وقتی $(\partial V/\partial T)_P = 0$، داریم، $C_P = C_V$. برای مثال، در ۴°C که درآن چگالی آب بیشینه است، $C_P = C_V$.

معمولاً اندازه‌گیریهای آزمایشگاهی‌ظرفیت گرمایی جامدات و مایعات درفشار ثابت انجام می‌گیرند و بنابراین مقادیر C_P را تعیین می‌کنند. اندازه‌گیری C_Vی مربوط به‌جامد یا مایع، با هردرجه دقت، فوق‌العاده مشکل است ولی به منظور مقایسه با نتایج نظری باید مقادیر C_V معلوم باشند. معادلهٔ تفاضل ظرفیتهای گرمایی برای محاسبهٔ C_V برحسب C_P و سایر کمیتهای قابل اندازه‌گیری خیلی مفید است. با یادآوری اینکه

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

و

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

می‌توان معادلهٔ مزبور را به‌شکل زیرنوشت

$$C_P - C_V = \frac{TV\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}} \qquad (۹-۲۱)$$

به‌عنوان مثال، ظرفیت گرمایی مولی جیوه درحجم ثابت را در ۰°C و فشار یک اتمسفر اندازه می‌گیریم. از آزمایش داریم $c_P = ۲۸٫۰ \text{J/mol} \cdot \text{K}$ ، $T = ۲۷۳\text{K}$ ، $v = ۱٫۴۷ \times ۱۰^{-۵}\text{m}^۳/\text{mol}$، $\beta = ۱۸۱ \times ۱۰^{-۶}\text{K}^{-۱}$ و $\kappa = ۳٫۹۴ \times ۱۰^{-۶}\text{atm}^{-۱}$ (یا $۳٫۸۹ \times ۱۰^{-۱۱}\text{Pa}^{-۱}$). بنابراین

$$c_P - c_V = \frac{۲۷۳\text{K} \times ۱٫۴۷ \times ۱۰^{-۵}\,\text{m}^۳/\text{mol} \times (۱۸۱)^۲ \times ۱۰^{-۱۲}\,\text{K}^{-۲}}{۳٫۸۹ \times ۱۰^{-۱۱}\text{Pa}^{-۱}}$$

$$= ۳٫۴۰ \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

و

$$c_V = ۲۸٫۰ - ۳٫۴ = ۲۴٫۶ \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

بالاخره

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{۲۸٫۰}{۲۴٫۶} = ۱٫۱۴$$

دومعادلهٔ $T\,dS$ عبارتند از

$$T\,dS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

و

$$T\,dS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

در S ثابت، داریم

$$C_P dT_S = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP_S$$

و

$$C_V dT_S = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV_S$$

ازتقسیم آنها برهم، داریم

$$\frac{C_P}{C_V} = -\left[\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial P/\partial T)_V}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

ولی مقدار داخل کروشه برابر است با $-(\partial V/\partial P)_T$. بنابراین داریم

$$\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T}} \qquad (۹-۲۲)$$

ضریب تراکم بی‌دررو به‌شکل زیرتعریف می‌شود

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

و طبق معمول

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

بنابراین

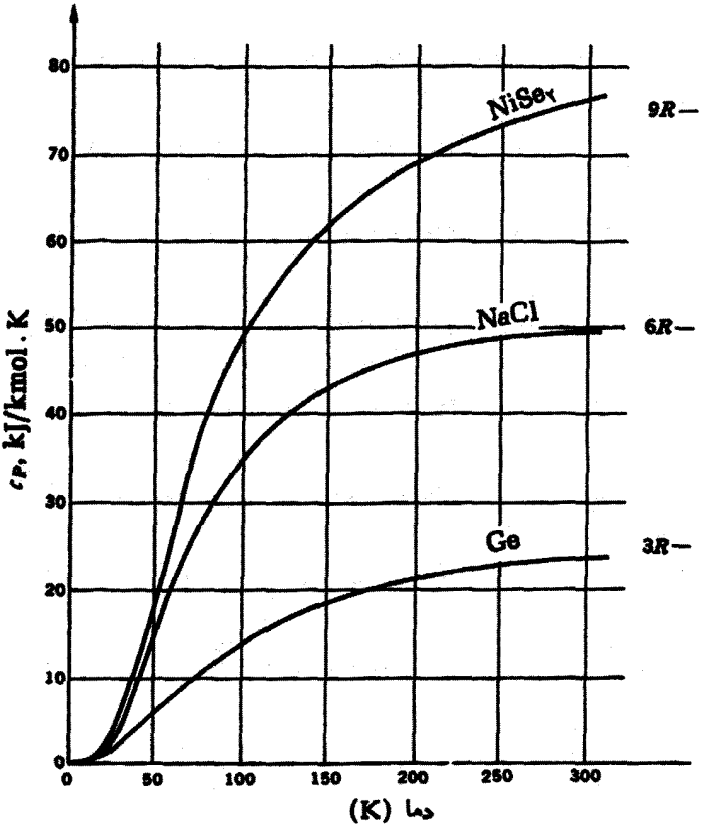
$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S} \qquad (۹-۲۳)$$

۸.۹ ظرفیت گرمایی درفشار ثابت

اندازه‌گیری تجربی c_P قبلاً در بخش ۷.۴ مورد بحث قرارگرفت، و مشخصات عمومی یك نوع گرماسنج مناسب برای چنین اندازه‌گیریهایی به‌همراه بعضی جزئیات فنی آن تشریح شد. داده‌های مربوط به‌ظرفیت گرمایی عناصر، آلیاژها، ترکیبات، پلاستیکها و غیره، که در وسیعترین گسترهٔ دمایی ممکن به‌دست آمده‌اند، ازنظر علمی و مهندسی اهمیت زیادی دارند. برای یك فیزیکدان مهمترین گسترهٔ دما ازصفرمطلق تا تقریباً دمای اتاق (۳۰۰K) است، به‌طوری که ما برروی این گستره بیشتر ازهر گسترهٔ دمایی دیگر تأکید خواهیم کرد.

دراین گستره اکثر مواد درفاز جامدند. ما به‌بررسی جامدات به‌صورت بلور، خواه یك‌بلور منفرد، خواه یك میله، یا پودر شامل تعداد زیادی بلورکوچك اکتفا می‌کنیم.

رفتار سه غیرفلز بلوری درشکل ۳.۹ نشان داده شده است. (فلزات بـه علت اثـر الکترونهای آزاد رفتار بخصوصی ازخود نشان می‌دهند، چنین رفتاری بعداً درهمین فصل مورد بحث قرارخواهدگرفت.) وقتی T به سمت صفرمیل می‌کند، c_p همهٔ مواد به سمت



شکل ۳.۹ ظرفیت‌گرمـایی در فشار ثابت غیرفلزات بلوری. (Ge ، کیسام[1] و سیدل[2]، NaCl ، کلاؤسیوس، گلدمن[3] و پـرلیك[4]، $NiSe_2$، گـران‌ولـد[5] و وسترام[6].) ($R = 8.31 kJ/k\,mol\,.\,K$)

---

1. Keesom
2. Seidel
3. Goldmann
4. Perlick
5. Gronvold
6. Westrum

صفرمیل می‌کند. در ۲۰ تا ۴۰ درجهٔ اول، c_p بسرعت افزایش می‌یابد ولی‌سپس خم‌می‌شود ودرنزدیکی دمای اتاق‌شروع به‌یکنواخت شدن می‌کند. ولی درهیچ یك ازسه بلور، منحنی c_p واقعاً افقی نمی‌شود.

در بلور Ge مواضع شبکه‌ای را اتمهای ژرمانیوم منفرد اشغال می‌کنند و بنابراین یك مول ژرمانیوم دارای N_A ذرهٔ مرتعش است، که N_A عدد آووگادرو است. مقدار c_p دردمای اتاق با تقریب خوبی برابر $3R$ است. در NaCl ، مواضع شبکه‌ای به‌وسیلهٔ یونهای سدیم و یونهای کلر، با آرایش مکعبی مرکز رخ‌پر اشغال شده‌اند. بنابراین یك مول NaCl عبارت است از N_A یون کلربه‌اضافهٔ N_A یون سدیم، به‌طوری‌که رویهمرفته $2N_A$ ذرهٔ مرتعش وجود دارد. مقدار c_p در دمای اتاق خیلی نزدیك به $6R$ است. در $NiSe_2$ مواضع شبکه‌ای توسط اتمهای نیکل واتمهای سلنیوم اشغال شده‌اند به‌طوری‌که مرکزخطی که دواتم سلنیوم و اتم نیکل را به‌هم متصل‌می‌کند یك ترتیب مکعبی، بامرکز رخ‌پر نظیرمورد NaCl به‌وجود می‌آورد. دریك‌مول $NiSe_2$ ، $3N_A$ ذرهٔ مرتعش وجود دارد و مقدار c_p در دمای اتاق خیلی نزدیك به $9R$ است. در تمام موارد مقدار c_pی مربوط به دقیقاً N_Aاتم یا یون دردمای اتاق نزدیك به $3R$، یعنی‌تقریباً $25 J/mol \cdot K$ است.

منحنیهای شکل ۳.۹ مربوط به‌بلورهایی هستندکه عمداً برای نشان دادن نظمی‌که در دمای اتاق برآنها حاکم است انتخاب شده‌اند، اما در دمای ۳۰۰K هیچ سری نهفته نیست. مقادیر c_pی همهٔ بلورها آنگونه نیستندکه افزایش سریعشان در ۳۰۰K کند شود. برای مثال، c_pی الماس آنقدر بآرامی افزایش می‌یابد که در ۳۰۰K هنوزکاملاً ازمقدار $3R$ به‌دور است. بعلاوه، c_p هیچ وقت در دماهای بالا به یك حد نزدیك نمی‌شود بلکه درهمهٔ دماها به‌بالارفتن ادامه می‌دهد. قوانین حاکم برتغییر دمای ظرفیت‌گرمایی را نمی‌توان بسادگی برحسب c_p بیان کرد. برای بیان نتایج تجربی به‌گونه‌ای روشنتر و نیزبرای ارزشیابی رابطهٔ بین تجربه ونظریه لازم‌است تغییر c_p نسبت به‌دما مورد مطالعه قرارگیرد. به‌این‌منظور فرمول ترمودینامیکی زیررا به‌کارمی‌بریم

$$c_p - c_v = \frac{Tv\beta^2}{\kappa} \qquad (۹-۲۱)$$

که احتیاج به اطلاعاتی درمورد وابستگی‌کامل β ، κ و v به دما دارد. این اطلاعات، برای NaCl درجدول ۲.۹ توسط مینك[1] وگراهام[2] داده شده است. قبل ازاینکه این

1. P. P. M. Meincke 2. G. M. Graham

معادله را به‌کاربریم، نخست راجع به‌ضریب انبساط و ضریب تراکم گرمایی اطلاعاتی کسب می‌کنیم.

جدول ۲.۹ خواص گرمایی NaCl
(گردآوری توسط مینک و گراهام)

κ_S, $(TPa)^{-1}$	c_V, kJ/kmol · K	v, 1/kmol	κ, $(TPa)^{-1}$	β, $(MK)^{-1}$	c_p, kJ/kmol · K	T, K
۳۸ر۹	۰ر۱۵۱	۲۶ر۴	۳۸ر۹	۰ر۱۷۱	۰ر۱۵۱	۱۰
۳۸ر۹	۱ر۳۰	۲۶ر۴	۳۸ر۹	۱ر۷۲	۱ر۳۰	۲۰
۳۸ر۹	۴ر۷۶	۲۶ر۴	۳۸ر۹	۷ر۴۴	۴ر۷۶	۳۰
۳۸ر۹	۹ر۹۷	۲۶ر۴	۳۸ر۹	۱۷ر۲	۹ر۹۸	۴۰
۳۸ر۹	۱۵ر۷	۲۶ر۴	۳۹ر۰	۲۹ر۳	۱۵ر۷	۵۰
۳۹ر۱	۲۰ر۹	۲۶ر۴	۳۹ر۲	۴۱ر۴	۲۱ر۰	۶۰
۳۹ر۲	۲۵ر۳	۲۶ر۴	۳۹ر۴	۵۲ر۲	۲۵ر۵	۷۰
۳۹ر۳	۲۹ر۱	۲۶ر۵	۳۹ر۶	۶۱ر۵	۲۹ر۳	۸۰
۳۹ر۴	۳۲ر۰	۲۶ر۵	۳۹ر۸	۶۹ر۵	۳۲ر۳	۹۰
۳۹ر۶	۳۴ر۷	۲۶ر۵	۴۰ر۰	۷۵ر۸	۳۵ر۰	۱۰۰
۳۹ر۸	۳۹ر۵	۲۶ر۶	۴۰ر۴	۸۸ر۲	۴۰ر۱	۱۲۵
۳۹ر۹	۴۲ر۴	۲۶ر۶	۴۰ر۷	۹۶ر۳	۴۳ر۳	۱۵۰
۴۰ر۰	۴۴ر۲	۲۶ر۷	۴۱ر۱	۱۰۳	۴۵ر۴	۱۷۵
۴۰ر۶	۴۶ر۶	۲۶ر۹	۴۲ر۳	۱۱۴	۴۸ر۶	۲۵۰
۴۰ر۸	۴۶ر۷	۲۷ر۰	۴۳ر۰	۱۱۸	۴۹ر۲	۲۹۰

۹.۹ انبساط گرمایی

درآزمایشهای جدید مربوط به‌انبساط جامدات، معمولاً ضریب انبساط طولی α اندازه‌گیری

می‌شود. اگرسه بعد متعامد یك جامد عبارت‌باشند از L_1 ، L_2 و L_3 ، داریم

$$V = L_1 L_2 L_3$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = L_2 L_3 \frac{\partial L_1}{\partial T} + L_1 L_3 \frac{\partial L_2}{\partial T} + L_1 L_2 \frac{\partial L_3}{\partial T}$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{L_1}\frac{\partial L_1}{\partial T} + \frac{1}{L_2}\frac{\partial L_2}{\partial T} + \frac{1}{L_3}\frac{\partial L_3}{\partial T}$$

و

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

که α_1 ، α_2 و α_3 ضرایب‌انبساط خطی درراستای سه‌بعد هستند. درموردکوارتز دوضریب خطی عمود برمحور z برابرند، به‌طوری‌که $\beta = 2\alpha_\perp + \alpha_\parallel$. اگر جسم جامد همسانگرد باشد، نظیر یك بلور مکعبی، $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ و $\beta = 3\alpha$.

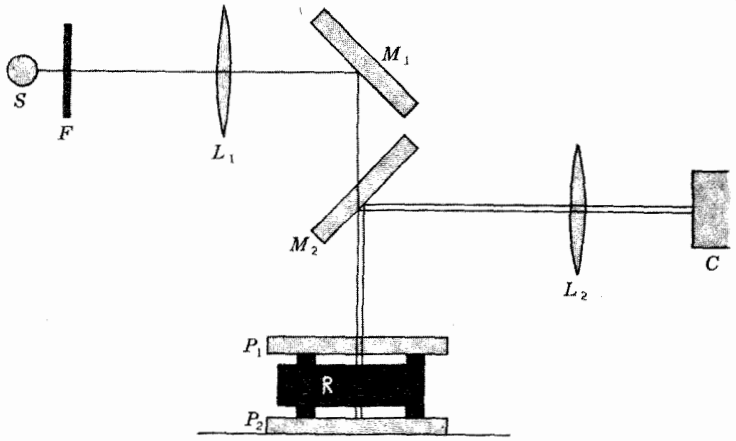
چهار روش مطلق برای اندازه‌گیری ضریب انبساط خطی جامدات وجود دارند: پراش پرتو X ، فریزهای تداخلی نورمرئی، تغییرظرفیت الکتریکی، و تغییر شدت نور. روشهای‌جدید، بخصوص‌آنهایی‌که برای‌اندازه‌گیری درگسترهٔ صفرتا ۵۰K به‌کارمی‌روند، مستلزم تجهیزات کمکی سرمازایی زیادی هستند، ولی اصول فیزیکی آنها بآسانی قابل درك است.

در روش‌پراش پرتو X ، با به‌کاربردن باریکه‌ای ازپرتوهای X باطول‌موج معلوم، پارامتر شبکه‌ای بلور به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود.

در شکل ۴.۹ نمودار تقریبی یك تداخل‌سنج دیده می‌شودکه ابتدا توسط آبه[1] و پالفریچ[2] طراحی شد و بعداً توسط جیمز[3] و ییتس[4] اصلاح گردید. نورکاملاً تکفام، نظیر نور قرمزی‌که ازلامپ‌کادمیوم درفشارکم تولید می‌شود، پس ازگذشتن از صافی F توسط عدسی L_1 متمرکز شده وازآیینهٔ M_1 بازتاب می‌یابد و برروی صفحات P_1 و P_2 می‌افتد. این صفحات توسط حلقه یا استوانهٔ R از جنس ماده‌ای‌که قرار است ضریب انبساط آن مورد مطالعه قرارگیرد، از هم جدا می‌شوند. حلقه‌وصفحات درته یك سرماپا قرارمی‌گیرند، که درآن هیدروژن مایع یا هلیوم مایع برای ایجاد دماهای پایین، که اغلب اندازه‌گیریها درآن دماها صورت می‌گیرند، به‌کار می‌رود. درشکل ۴.۹ همهٔ جزئیات مربوط به‌سرماپا، گرمکن، دماسنج، لوله‌های تخلیه، سیمهای الکتریکی و غیره حذف شده‌اند. تداخل، بین

---

1. Abbe 2. Pulfrich 3. James 4. Yates



شکل ۴.۹ طرح جدید انبساط سنج تداخل سنجی فیزو (جیمز و پیتس).

پرتوهای بازتابیده از ته P_1 و بالای P_2 روی می‌دهد ویك دوربین C برای عکسبرداری از فریزهای تداخلی به‌کار می‌رود. دماخیلی آهسته‌از، مثلاً، ۴K تا دمای اتاق تغییرمی‌کند، و از سیستم فریز درفواصل منظم عکسبرداری می‌شود.

اگردرحالی‌که دما تغییرمی‌کند و از T_0 به T می‌رسد N فریز درمیدان دید حرکت کند، اختلاف راه نوری به‌اندازهٔ $N\lambda$ تغییرمی‌کند، که λ طول موج نور است، و ضخامت قشر هوا به‌اندازهٔ $N\lambda/2$ تغییر کرده است. چنانچه L_0 طول آن در T_0 و L طول در T باشد، داریم

$$\frac{L-L_0}{L_0}=\frac{N\lambda}{2L_0}$$

بنابراین، اگر $N\lambda/2L_0$ برحسب T رسم شود و شیب منحنی حاصل در دماهای مختلف تعیین شود، ضریب انبساط خطی به‌دست می‌آید. پس داریم

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

به‌منظور پرهیز از تأخیری که درجریان ظاهرکردن عکس پیش می‌آید، کربی[1] و دستیارانش در مؤسسهٔ ملی استانداردهای امریکا یك تداخل‌سنج فوتوالکتریك ساختند که درآن حرکت فریزهای تداخلی با یك لامپ تکثیرکنندهٔ فوتون آشکارسازی می‌شود وتعداد فریزها به‌طور خودکار برحسب دمای اندازه‌گرفته شدهٔ نمونهٔ مورد نظر برروی یك ثبات

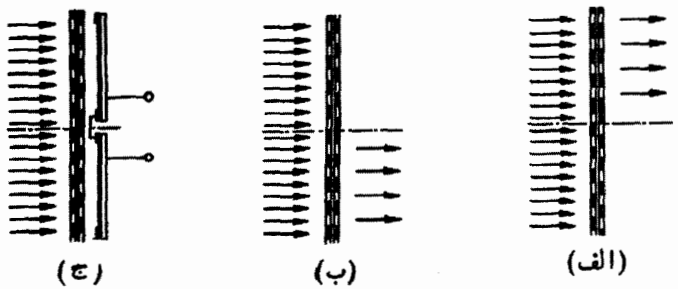
1. R. K. Kirby

رسم می‌شود. بنابراین، تمام عملیاتی که باید یا دست انجام می‌گرفتند حذف شده‌اند و داده‌ها برروی یك‌صفحهٔ کاغذ بزرگ، به‌شکلی که برای‌تعیین‌فوری ضرایب انبساط مناسب باشد، ارائه می‌شوند.

درروش الکتریکی، انبساط نمونهٔ تحت بررسی به‌یکی ازصفحات خازن، که صفحهٔ دیگر آن درهمان نزدیکی کار گذاشته شده است، منتقل می‌شود. تغییر ظرفیت توسط پل فوق‌العاده حساسی اندازه‌گیری می‌شود؛ یك گروه فیزیکدان استرالیایی به‌سرپرستی وایت[1] نشان‌داده‌اند که این دستگاه می‌تواند تغییرات طولی ازمرتبهٔ 10^{-10} m را آشکار کند.

روش شبکهٔ نوری جونز[2]، که باموفقیت زیاد توسط آندر[3] درسویس به‌کاررفته‌است، فوق‌العاده حساس است. نمونهٔ تحت بررسی به‌یکی ازشبکه‌های شکل ۵.۹ متصل‌می‌شود درحالی‌که شبکهٔ دیگر ثابت باقی‌می‌ماند. شبکهٔ سمت چپ منظم است وشبکهٔ سمت راست دروسط دارای بی‌نظمی‌است. دروضعیت (الف)، هیچ نوری نمی‌تواند ازنیمهٔ پایین‌شبکه‌ها عبور کند؛ درصورتی‌که در وضعیت (ب)، که درآن شبکهٔ سمت راست نسبت به‌دیگری به‌اندازهٔ یك‌خط پایین کشیده شده است، هیچ نوری نمی‌تواند ازنیمهٔ بالای شبکه‌ها بگذرد. دروضعیت (ج) دونیمه به‌یك اندازه شفاف‌اند، و درنتیجه، خروجی خالص دوفوتوسل که به‌طورمتقابل وصل شده‌اند (یکی درپشت نیمهٔ بالا، و دیگری درپشت نیمهٔ پایین) صفر است. لذا یك تغییردرطول‌نمونه، تغییری درخروجی خالص این دوفوتوسل ایجاد می‌کند.

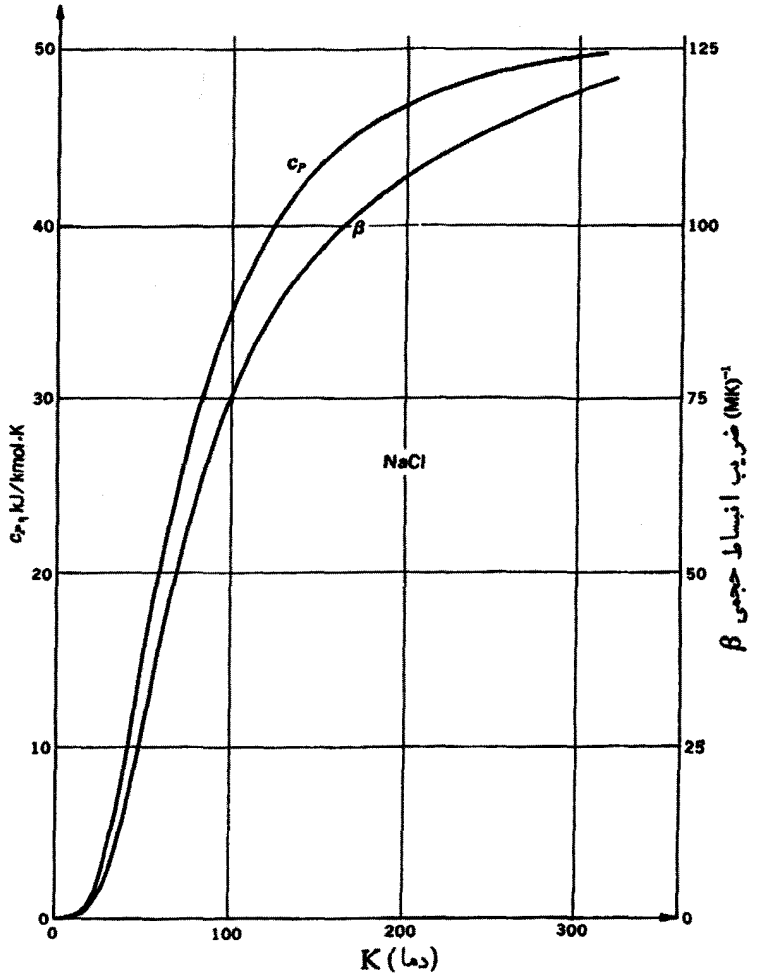
وابستگی ضریب انبساط حجمی به دما دربسیاری از مواد مشابه آنچه‌که درشکل ۶.۹ برای NaCl آمده است می‌باشد، یعنی β درصفرمطلق صفر است، درفاصلهٔ بین‌صفر تا ۵۰K به‌سرعت بالا می‌رود، سپس خم شده و بدون اینکه واقعاً افقی شود یکنواخت



شکل ۵.۹ روش شبکهٔ‌نوری برای اندازه‌گیری ضریب انبساط‌گرمایی (جونز).

1. G. K. White 2. R. V. Jones 3. Andres

می‌شود. بنابراین رفتار β ، همان‌طورکه درشکل ۶.۹ نشان داده شده است، مشابه رفتار c_p است. وجه تشابه دیگر بین β و c_p ، عدم‌حساسیت هردوکمیت درمقابل تغییرات فشار است.



شکل ۶.۹ وابستگی β و c_p، به دما تقریباً یکسان است (β ، مینك وگراهام؛ c_p ، کلاوسیوس، گلدمن و پرلیك).

۱۰۰۹ ضریب تراکم

اندازه‌گیریهای ضریب تراکم به‌دوطریق وبه‌دودلیل متفاوت‌انجام می‌گیرند. تأسیساتی‌که بتوانند جامدات را در دمای ثابت تحت فشارهای هیدروستاتیکی عظیم قراردهند و قادر به‌ایجاد مقادیر عددی ضریب تراکم همدما درفشارهای تا حدود یك میلیون اتمسفر باشند، برای مطالعهٔ انتقالات فاز، تغییرات ساختار بلوری و دیگر تغییرات داخلی جامدات و مایعات‌به‌کارمی‌روند. این‌اندازه‌گیریهاموسوم‌به اندازه‌گیریهای ایستاهستند. اندازه‌گیریهای سرعت امواج طولی درمایعات و امواج عرضی و طولی درجامدات، درفشار جو یا در فشارهای متوسط، دارای سرشت دینامیکی هستند و مقادیر عددی ضریب تراکم بی‌دررری κ_S را به‌دست می‌دهند، که برابراست با

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

درفصل ۵ نشان داده شدکه سرعت یك موج طولی، w ، دریك سیال عبارت است‌از

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_S}}$$

که ρ چگالی‌است. اندازه‌گیری w و ρ برای تعیین κ_S یك‌سیال کافی‌است، ولی‌اندازه‌گیری κ_S یـك جامد بلوری مشکلتر است. لازم است کـه هم سرعت امواج عرضی و هم سرعت امواج طولی را اندازه‌گیری‌کنیم و ازاین دو اندازه‌گیری دومقدار ثابت کشسانی مختلف محاسبه‌کنیم. درمورد NaCl ، این‌کمیتها با c_{11} و c_{12} مشخص می‌شوند، و درکتابهای مربوط به‌کشسانی، نشان داده شده است‌که

$$\kappa_S = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}$$

پس‌ازاینکه κ_S به‌دست آمد، می‌توان ضریب تراکم همدما را بـا به‌کاربـردن دو معادلـهٔ ترمودینامیکی‌که دراین فصل به‌دست آمدند، یعنی

$$c_P - c_V = \frac{T v \beta^2}{\kappa} \qquad (۹-۲۱)$$

و

$$c_V \kappa = c_P \kappa_S \qquad (۹-۲۳)$$

محاسبه‌کرد. c_V را ازمعادلهٔ دوم درمعادلهٔ اول قرارمی‌دهیم، خواهیم داشت

$$c_P - \frac{c_P \kappa_S}{\kappa} = \frac{T v \beta^2}{\kappa}$$

که به‌صورت زیرخلاصه می‌شود

$$\kappa - \kappa_S = \frac{T v \beta^2}{c_P} \qquad (۹-۲۴)$$

مناسبترین روش اندازه‌گیری سرعت امواج درجامدات بلوری روشی است که درآن فن آشنای رادار به‌کارگرفته می‌شود. تپهای فراصوتی کوتاه با عمرتقریبی ۱μs توسط یك گسیل‌دارندهٔ بلور کوارتز به‌داخل بلورفرستاده می‌شوند. پس‌از بازتابش ازیك انتهای بلور، گسیل‌دارندهٔ کوارتزی به عنوان یك گیرنده به‌کار می‌رود. تپ و پژواك آن روی یك نوسان‌نما دیده می‌شوند و سرعت موج با استفاده از ابعاد بلور و تأخیر زمانی بین تپ و پژواك آن محاسبه می‌شود. این روشی‌است که توسط اوورتون وسویم برای به‌دست‌آوردن مقادیر κ_S ، که درجدول ۲.۹ آمده‌اند، به‌کار رفته است.

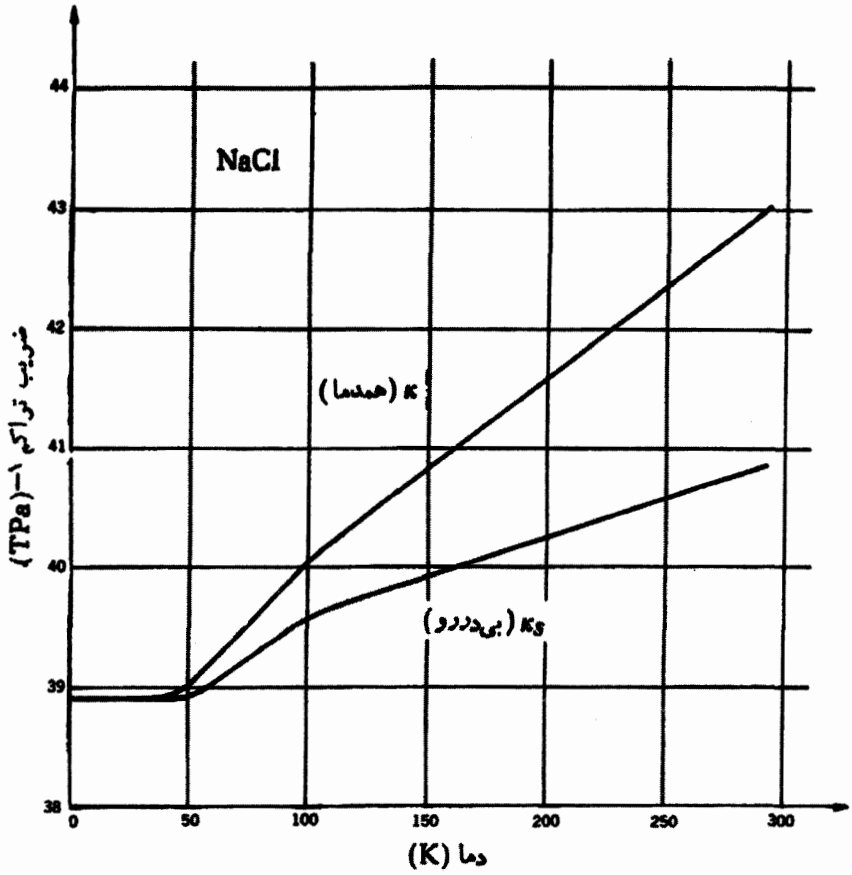
تغییرات κ_S و κ نسبت به دما برای NaCl درشکل ۷.۹ نشان داده شده است، می‌بینیم که κ_S و κ ، برخلاف c_P و β ، با نزدیك شدن T به‌صفر، به‌سوی صفر میل نمی‌کنند. ازصفر تا ۴۰K، ضرایب تراکم همدما و بی‌دررو تقریباً مساوی‌اند. در دماهای بالاتر، همان‌طورکه معادلهٔ (۹-۲۴) ایجاب می‌کند، κ از κ_S بزرگتر است.

حجم مولی NaCl درشکل ۸.۹ نشان داده شده است، مشاهده می‌کنیم که تغییرآن نسبت به‌دما شباهت زیادی به‌تغییر κ نسبت به دما دارد. c_P و β تقریباً تغییرات مشابهی نسبت به‌دما دارند. v و κ نیز نسبت به‌دما تغییرات مشابهی دارند ولی این تغییر کاملاً با آنچه که درمورد c_P و β مشاهده می‌شود متفاوت است.

سرعت امواج طولی دریك مایع معمولاً به‌کمك یك تداخل‌سنج صوتی نظیرآنچه در بخش ۸.۵ شرح داده شد اندازه‌گیری می‌شود. ابزار اخیر با گاز هلیوم کار می‌کند و به‌عنوان یك دماسنج مطلق درگسترهٔ ۴ تا ۱۰K به‌کارمی‌رود. نتایج اندازه‌گیریها برای آب در جدول ۳.۹ درج ، و درشکل ۹.۹ نمایش داده شده است. کمینهٔ ضریب تراکم همدمای آب در دمای حدود ۵۰°C، کاملاً بی‌هنجاراست. معمولاً، ضریب تراکم همدمای بیشترمایعات با بالارفتن دما افزایش می‌یابد و کاملاً ازمعادلهٔ نمایی سادهٔ

$$\kappa = \kappa_0 e^{bT} \qquad (۹-۲۵)$$

که درآن κ_0 و b مقادیر ثابتی هستند، پیروی می‌کند. ثابت b برای جیوه برابر $۱٫۳۷ \times ۱۰^{-۳} K^{-۱}$ است.



شکل ۷.۹ تغییرضریب تراکم همدما و بی‌دررو نسبت بدما برای NaCl (اوورتون[1] و سویم[2]).

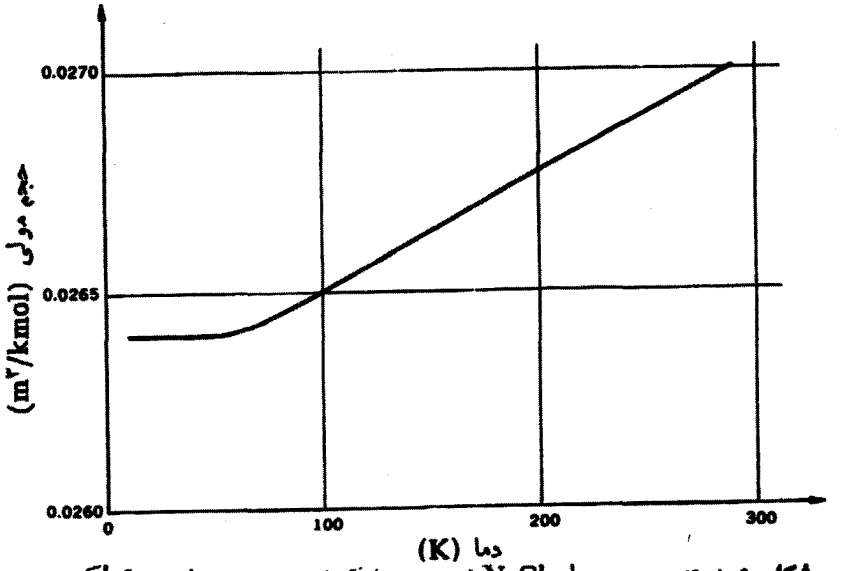
تمام مایعات، از جمله آب، هرچه بیشتر متراکم شوند کمتر قابل تراکم می‌شوند؛ معکوس ضریب تراکم همدما به‌طورخطی با فشار افزایش می‌یابد، به‌طوری که

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} = cP \qquad (۹-۲۶)$$

κ_0 ضریب تراکم درفشار صفر و c برای آب برابر ۶٫۷ و برای جیوه ۸٫۲ است.

---

1. Overton 2. Swim

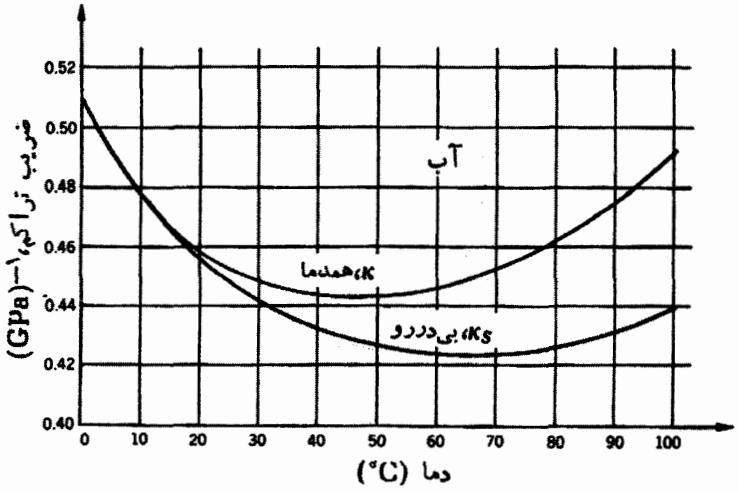


شکل ۸.۹ تغییرحجم مولی NaCl نسبت به‌دما که شبیه به‌منحنی ضریب تراکم همدما (هینگ‌لن[1]) است.

جدول ۳.۹ ویژگیهای گرمایی آب

κ_S, $(GPa)^{-1}$	κ, $(GPa)^{-1}$	ρ, kg/m^3	c_p, $kJ/kg \cdot K$	β, $(MK)^{-1}$	w, m/s	T, °C
۰٫۵۰۸۵۵	۰٫۵۰۸۸۵	۹۹۹٫۸۴	۴٫۲۱۷۷	—۶۷٫۸۹	۱۴۰۲٫۴	۰
۰٫۴۷۷۵۸	۰٫۴۷۸۱۰	۹۹۹٫۷۰	۴٫۱۹۲۲	۸۷٫۹۶	۱۴۴۷٫۲	۱۰
۰٫۴۵۵۹۱	۰٫۴۵۸۹۱	۹۹۸٫۲۱	۴٫۱۸۱۹	۲۰۶٫۸۰	۱۴۸۲٫۳	۲۰
۰٫۴۴۱۰۰	۰٫۴۴۷۷۰	۹۹۵٫۶۵	۴٫۱۷۸۵	۳۰۳٫۲۳	۱۵۰۹٫۱	۳۰
۰٫۴۳۱۱۹	۰٫۴۴۲۴۰	۹۹۲٫۲۲	۴٫۱۷۸۶	۳۸۵٫۳۰	۱۵۲۸٫۸	۴۰
۰٫۴۲۵۳۶	۰٫۴۴۱۷۴	۹۹۸٫۰۴	۴٫۱۸۰۷	۴۵۷٫۶۰	۱۵۴۲٫۵	۵۰
۰٫۴۲۲۸۱	۰٫۴۴۴۹۶	۹۸۳٫۲۰	۴٫۱۸۴۴	۵۲۳٫۰۷	۱۵۵۰٫۹	۶۰
۰٫۴۲۳۰۷	۰٫۴۵۱۶۱	۹۷۷٫۷۶	۴٫۱۸۹۶	۵۸۳٫۷۴	۱۵۵۴٫۷	۷۰
۰٫۴۲۵۸۴	۰٫۴۶۱۴۳	۹۷۱٫۷۹	۴٫۱۹۶۴	۶۴۱٫۱۱	۱۵۵۴٫۴	۸۰
۰٫۴۳۰۹۳	۰٫۴۷۴۳۰	۹۶۵٫۳۱	۴٫۲۰۵۱	۶۹۶٫۲۴	۱۵۵۰٫۴	۹۰
۰٫۴۳۸۱۹	۰٫۴۹۰۱۸	۹۵۸٫۳۵	۴٫۲۱۶۰	۷۵۰٫۳۰	۱۵۴۳٫۲	۱۰۰

1. Heinglen



شکل ۹.۹ ضرایب تراکم همدما و بی‌دررو آب.

۱۰.۹ ظرفیت گرمایی درحجم ثابت

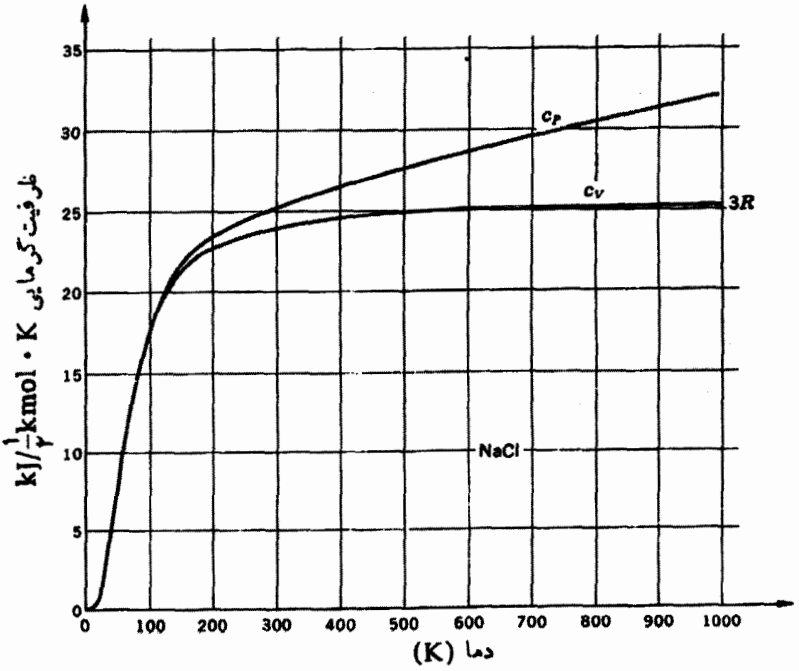
اندازه‌گیری c_p ، β و κ ی مربوط به جامدات بلوری، خواه فلزی و خواه غیرفلزی، بخصوص در دماهای پایین، همیشه از مشکلات فیزیکدانان تجربی بوده است. این رشته از فیزیک هنوز خیلی فعال است، زیرا هرکمیت درجای خود از لحاظ نظری جالب توجه است. درحال حاضر می‌خواهیم این اندازه‌گیریها را درارتباط با معادلهٔ ترمودینامیکی

$$c_p - c_v = \frac{T v \beta^2}{\kappa} \qquad (۹-۲۱)$$

برای پیدا کردن وابستگی کامل c_v به‌دما به‌کاربریم. تمام اندازه‌گیریها برای NaCl همراه با مقادیر محاسبه شدهٔ c_v در جدول ۲.۹ درج شده است، و c_p و c_v هردو برحسب T تا ۱۰۰۰K درشکل ۱۰.۹ رسم شده‌اند. چون یک‌مول از NaCl شامل $2N_A$ یون است، ظرفیتهای گرمایی، مربوط به ۱/۲ مول یا N_A یون هستند.

در دماهای پایین، زیر ۱۰۰K ، c_p و c_v عملاً یکسان‌اند. درتمام دماهای بالاتر، درحالی که افزایش c_p ادامه می‌یابد، c_v به‌سمت مقدار ثابت $3R$ میل می‌کند. به احترام فیزیکدانهایی که برای اولین بار دریافتند c_p درحدود دمای اتاق به‌این‌مقدار ثابت نزدیک می‌شود، آن‌را مقدار دولون و پتی[1] می‌نامیم. اکنون می‌بینیم که این مقدار در واقع مقداری

1. Dulong and Petit value

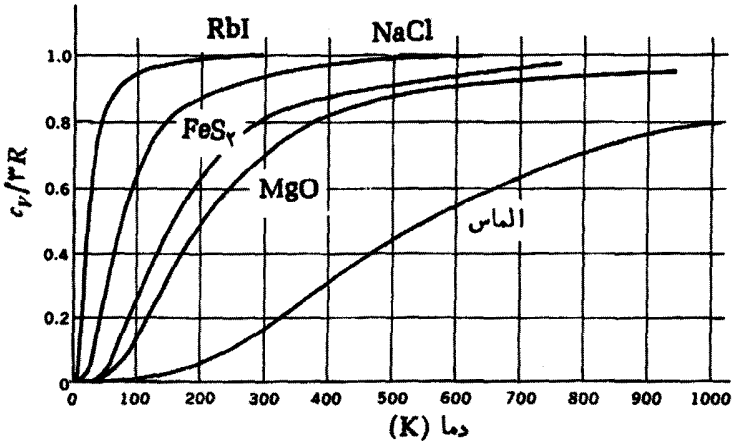


شکل ۱۰.۹ تغییر c_p و c_v ی ۱/۲ مول NaCl نسبت به دما. مقدار c_v به حد $3R$ میل می‌کند.

است که c_v به‌آن نزدیک‌می‌شودوفقط درشرایط‌خاصی‌ازآن فزونی‌می‌یابد. وابستگی $c_v/3R$ به‌دما درمورد پنج غیرفلز نمونه درشکل ۱۱.۹ نشان داده شده است، مشاهده می‌کنیم که RbI ، حتی قبل از دمای اتاق عملاً به‌مقدار دولون و پتی می‌رسد، درصورتی‌که الماس فقط به ۱/۵ این مقدار رسیده است. درواقع، دمایی بالاتر از ۲۰۰۰K لازم‌است تا c_v ی الماس را به‌نزدیک $3R$ برساند.

هرچند پنج منحنی شکل ۱۱.۹ دردمایی‌که درآن c_v به‌سمت $3R$ میل می‌کند، تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارند، ولی شکل منحنیها خیلی به هم شبیه‌اند. یک آزمایشگر مجرب ممکن‌است به‌این نتیجه برسدکه پارامتری ـ مثلاً نظیر Θ ـ وجود داردکه برای RbI کوچک وبرای الماس بزرگ است، به‌طوری‌که c_v یك تابع جهانی ازنسبت T/Θ است. چنین تغییری، به نام قانون حالتهای متناظر[1] خوانده می‌شود و درفصل ۱۲

1. law of corresponding states



شکل ۱۱۰۹ تغییر $c_v/3R$، غیرفلزات نسبت به‌دما. (یك مول الماس ؛ ۱/۲ مول RbI ، NaCl ، Mg ؛ و ۱/۳ مول FeS_2.)

خواهیم دیدکه یك قانون تقریبی از این نوع، ازنظریه نتیجه می‌شود.

مسائل

۹-۱ نشان دهیدکه، برای یك گاز کامل

(الف)

$$F=\int C_V dT-T\int \frac{C_V}{T}dT-nRT\ln V-\text{const.}\,T+\text{const.}$$

(ب)

$$G=\int C_P dT-T\int \frac{C_P}{T}dT+nRT\ln P-\text{const.}\,T+\text{const.}$$

(ج) معادلات بالا را برای یك مول ازیك گاز کامل تك اتمی به‌کاربرید.

۹-۲ (الف) با تعریف تابع ماسیو[1]، F_M ، با معادلهٔ

$$F_M=-\frac{U}{T}+S$$

1. Massieu function

نشان دهید که

$$dF_M = \frac{U}{T^2}dT + \frac{P}{T}dV$$

(ب) با تعریف تابع پلانك، F_P ، با معادلهٔ

$$F_P = -\frac{H}{T} + S$$

نشان دهید که

$$dF_P = \frac{H}{T^2}dT - \frac{V}{T}dP$$

۹-۳ ازاین‌امر که dV/V یك دیفرانسیل کامل است،رابطهٔ زیررا به‌دست‌آورید

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

۹-۴ معادلات زیر را به‌دست‌آورید

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(الف)}$$

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \qquad \text{(ب)}$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(ج) (معادلهٔ گیبس-هلمهولتز)}$$

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \qquad \text{(د)}$$

۹-۵ سومین معادلهٔ TdS ، یعنی

$$TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

را به‌دست‌آورید و نشان دهید که سه معادلهٔ TdS را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$TdS = C_V dT + \frac{\beta T}{\kappa}dV \qquad \text{(الف)}$$

$$TdS = C_P dT - V\beta T\, dP \qquad \text{(ب)}$$

$$TdS = \frac{C_P \kappa}{\beta} dP + \frac{C_P}{\beta V} dV \qquad (ج)$$

۹-۶ فشار برروی ۵۰۰g مس در ۱۰۰K به‌طور برگشت‌پذیر و همدما از صفر تا ۵۰۰ atm افزایش داده می‌شود. (فرض کنید که چگالی $\rho = ۸٫۹۳ \times ۱۰^۳ kg/m^۳$، ضریب انبساط حجمی $\beta = ۳۱٫۵ \times ۱۰^{-۶} K^{-۱}$، ضریب تراکم همدما $K = ۷٫۲۱ \times ۱۰^{-۱۲} Pa^{-۱}$ و ظرفیت گرمایی $C_P = ۰٫۲۵۴ kJ/kg \cdot K$ ثابت می‌مانند.)

(الف) درحین تراکم چه‌مقدار گرما منتقل شده است؟

(ب) درحین تراکم چه‌مقدار کار صورت گرفته است؟

(ج) تغییر انرژی داخلی را تعیین کنید.

(د) چنانچه مس تحت تراکم بی‌دررو برگشت‌پذیری قرار گرفته بود افزایش دما چقدر می‌شد؟

۹-۷ فشار برروی ۰٫۲ kg آب در ۰°C به‌طور برگشت‌پذیر و همدما از ۱ تا $۳ \times ۱۰^۸ Pa$ افزایش داده می‌شود (مقادیر عددی درجدول ۳.۹ درج شده‌اند).

(الف) چه‌مقدار گرما منتقل می‌شود؟

(ب) چه‌مقدار کار صورت می‌گیرد؟

(ج) تغییر انرژی داخلی را محاسبه کنید.

۹-۸ فشار برروی یک گرم آب به‌طور برگشت‌پذیر و بی‌دررو از صفر تا $۱۰^۸ Pa$ افزایش می‌یابد. تغییر دما را، وقتی دمای اولیه سه مقدار مختلف زیر را داراست، محاسبه کنید.

دما، °C	حجم ویژه v، $۱۰^{-۳} m^۳/kg$	β، $۱۰^{-۶} K^{-۱}$	c_P، kJ/kg · K
۰	۱٫۰۰۰	− ۶۸	۴٫۲۲۰
۵	۱٫۰۰۰	+ ۱۶	۴٫۲۰۰
۵۰	۱٫۰۱۲	+۴۵۸	۴٫۱۸۰

۹-۹ گازی با c_v ی ثابت، ازمعادلهٔ $P(v-b)=RT$ پیروی می کند، که در آن b ثابت است. نشان دهید که

(الف) u فقط تابعی از T است.

(ب) γ مقداری است ثابت.

(ج) رابطه‌ای که درحین یك فرایند بی‌دررو برقرار است، عبارت است از

$$P(v-b)^{\gamma}=\text{const.}$$

۹-۱۰ نشان دهید برای گازی که ازمعادلهٔ وان‌دروالس $(P+a/v^{2})(v-b)=RT$ پیروی می‌کند و c_v ی آن فقط تابعی از T است، معادلهٔ یك فرایند بی‌دررو عبارت است از

$$T(v-b)^{R/c_v}=\text{const.}$$

۹-۱۱ (الف) با به‌کاربردن بسط ویریال

$$Pv=RT\left(1+\frac{B}{v}+\frac{C}{v^{2}}+\cdots\right)$$

$(\partial u/\partial v)_T$ و حد آن را وقتی $v \to \infty$ محاسبه کنید.

(ب) با به‌کاربردن همین بسط، $(\partial P/\partial v)_T$ وحدآن را وقتی $v\to\infty$ محاسبه کنید.

(ج) با به‌کارگرفتن (الف) و (ب)، $(\partial u/\partial P)_T$ وحد آن‌را وقتی $v \to \infty$ حساب کنید. (جواب را با نتایج روسینی و فرانسن که دربخش ۲.۵ آمده‌اند مقایسه کنید.)

(د) با به‌کاربردن بسط ویریال

$$Pv=RT+B'P+C'P^{2}+\cdots$$

و درنظرداشتن $B'=B$ ، $(\partial u/\partial P)_T$ را مستقیماً از معادلهٔ (۹-۱۹) حساب کنید.

۹-۱۲ نشان دهیدکه دیفرانسیلهای سه تابع ترمودینامیکی U ، H و F را می‌توان به‌صورتهای زیرنوشت

$$dU=(C_P-PV\beta)dT+V(\kappa P-\beta T)dP$$

$$dH=C_P dT+V(1-\beta T)dP$$

$$dF=-(PV\beta+S)dT+PV\kappa dP$$

۹-۱۳ (الف) معادلهٔ زیر را به‌دست آورید

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

(ب) ثابت کنید که C_Vی مربوط به‌یك گاز کامل فقط تابعی از T است.

(ج) درمورد گازی که ازمعادلهٔ حالت

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v}$$

پیروی می‌کند و درآن B تابعی فقط از T است، نشان دهید

$$c_V = -\frac{RT}{v}\frac{d^2}{dT^2}(BT) + (c_V)_0$$

که $(c_V)_0$ مقدار c_V درحجمهای خیلی بزرگ است.

۹-۱۴ (الف) معادلهٔ زیر را به‌دست آورید

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

(ب) ثابت کنید که C_Pی مربوط به‌یك گاز کامل فقط تابعی از T است.

(ج) درمورد گازی که از معادلهٔ حالت

$$Pv = RT + BP$$

پیروی می‌کند و درآن B تابعی فقط از T است، نشان دهید

$$c_P = -T\frac{d^2 B}{dT^2}P + (c_P)_0$$

که $(c_P)_0$ مقدار c_P درفشارهای خیلی پایین است.

۹-۱۵ درجدول ذیل ویژگیهای گرمایی نئون مایع، که توسط گلادن[1] گردآوری گردیده، درج شده است. (الف) c_V، (ب) κ_S و (ج) γ را محاسبه وآنها را برحسب دمارسم کنید.

---

1. Gladun

c_P, kJ/kmol·K	κ, $10^{-8}Pa^{-1}$	β, $10^{-2}K^{-1}$	ρ, kmol/m^3	T, K
۳۶٫۶	۰٫۴۳	۱٫۳۳	۶۱٫۵	۲۵
۳۷٫۶	۰٫۵۰	۱٫۴۶	۵۹٫۹	۲۷
۳۹٫۲	۰٫۶۲	۱٫۶۳	۵۸٫۱	۲۹
۴۱٫۲	۰٫۷۹	۱٫۸۴	۵۶٫۲	۳۱
۴۳٫۹	۱٫۰۳	۲٫۱۲	۵۴٫۰	۳۳
۴۷٫۷	۱٫۴۰	۲٫۵۲	۵۱٫۷	۳۵
۵۳	۲٫۰۴	۳٫۱۴	۴۹٫۱	۳۷
۶۲	۳٫۴	۴٫۲۴	۴۶٫۱	۳۹
۸۲	۶٫۹	۶٫۸	۴۲٫۳	۴۱
۱۰۰	۱۱	۱۰	۴۰٫۰	۴۲
۱۶۰	۲۶	۱۸	۳۶٫۸	۴۳

۹-۱۶ معادلات زیر را به‌دست‌آورید:

(الف) $$C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$$

(ب) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V \kappa}{\beta T}$$

(ج) $$\frac{(\partial V/\partial T)_S}{(\partial V/\partial T)_P} = \frac{1}{1-\gamma}$$

۹-۱۷ معادلات زیر را به‌دست آورید:

(الف) $$C_P = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

(ب) $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{C_P}{V\beta T}$$

(ج) $$\frac{(\partial P/\partial T)_S}{(\partial P/\partial T)_V} = \frac{\gamma}{\gamma-1}$$

۹-۱۸ (الف) میزان یك انبساط آزاد ژول، به‌وسیلهٔ ضریب ژول $\eta=(\partial T/\partial V)_U$ بیان می‌شود. نشان دهید

$$\eta=-\frac{1}{C_V}\left(\frac{\beta T}{\kappa}-P\right)$$

(ب) میزان یك انبساط ژول-کلوین (فرایند خفانشی)، به‌وسیلهٔ ضریب ژول-کلوین $\mu=(\partial T/\partial P)_H$ بیان می‌شود. نشان دهید

$$\mu=\frac{V}{C_P}(\beta T-1)$$

۱۰

گذارهای فاز: ذوب، تبخیر و تصعید

۱۰.۱۰ گذار مرتبهٔ اول؛ معادلهٔ کلاپیرون

درگذارهای فاز متداول ـ ذوب، تبخیر، وتصعید ـ وهمچنین درگذارهایی که کمترمتداول‌اند، نظیر تغییر ازیك حالت بلوری به‌حالت بلوری دیگر، دما و فشارثابت می‌مانند درحالی که انتروپی و حجم تغییرمی‌کنند. n_0 مول ازماده درفاز i را با انتروپی‌مولی $s^{(i)}$ وحجم‌مولی $v^{(i)}$ درنظربگیرید. $s^{(i)}$ و $v^{(i)}$ هردوتوابعی از T و P هستند وبنابراین در حین گذار فازی که ماده را به فاز f با انتروپی مولی $s^{(f)}$ و حجم مولی $v^{(f)}$ می‌رساند ثابت می‌مانند. (فازهای مختلف به‌این‌علت باشاخصهای‌بالا نشان داده می‌شوندکه شاخصهای پایین برای مشخص‌کردن حالتهای مختلف یك فاز یا مواد مختلف اختصاص داده شوند.) فرض‌کنید x معادل‌کسری ازفاز اولیه باشدکه درهرلحظه به‌فاز نهایی‌گذار می‌یابد. دراین صورت انتروپی وحجم مخلوط درهرلحظه، بترتیب S و V، با عبارات زیرتعیین می‌شوند

$$S=n_0(1-x)s^{(i)}+n_0xs^{(f)}$$

و

$$V=n_0(1-x)v^{(i)}+n_0xv^{(f)}$$

و مشاهده می‌شود که S و V توابعی خطی از x هستند.

اگر گذار فاز به‌صورت برگشت‌پذیر روی دهد، گرمای منتقل شده به ازای هر مول (که معمولاً به‌گرمای نهان موسوم است) با رابطهٔ زیر تعیین می‌شود

$$l = T(s^{(f)} - s^{(i)})$$

بنابراین، وجود گرمای نهان به‌این معنی است که تغییر انتروپی وجود دارد. چون داریم

$$dg = -s\,dT + v\,dP$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P$$

و

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$$

می‌توانیم گذار فازهای معمول را با هریك ازعبارات معادل زیرمشخص کنیم:

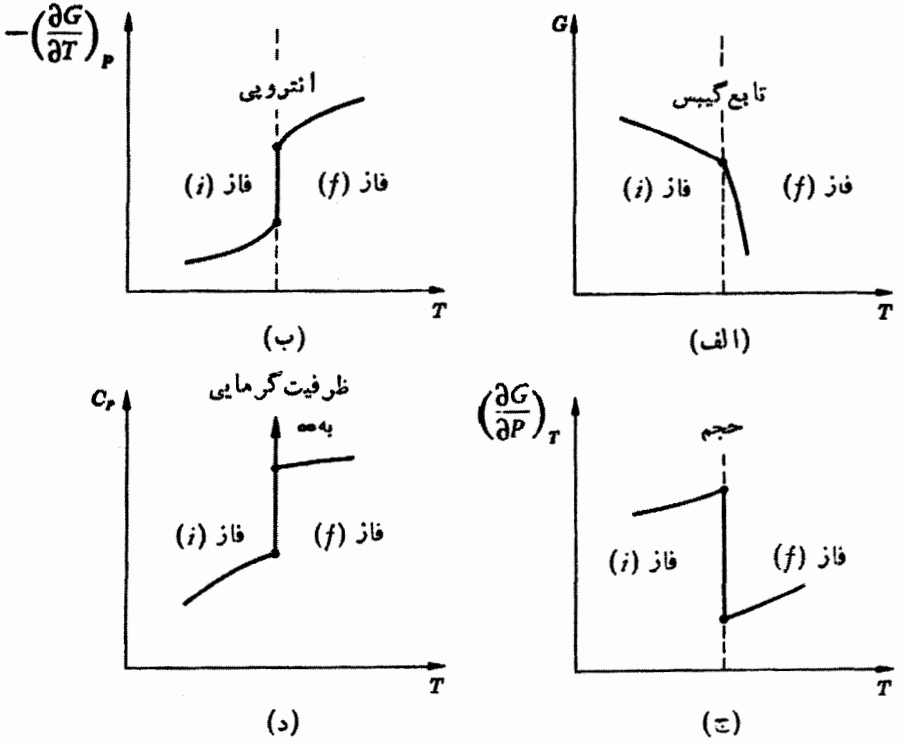
۱. انتروپی و حجم تغییر پیدا می‌کنند.

۲. مشخصات مرتبهٔ اول تابع گیبس به‌طور ناپیوسته تغییرمی‌کنند.

هرتغییر فازی که این شروط درآن صدق کند به تغییر فاز مرتبهٔ اول مشهور است. برای یك چنین تغییر فازی، تغییرات G ، S ، V و C_P نسبت به دما توسط چهار منحنی تقریبی درشکل ۱۰.۱۰ نشان داده شده‌اند. می‌توان پنداشت که تغییرفاز به‌طور برگشت‌پذیر دریکی ازدوجهت صورت می‌گیرد. چهارمین‌منحنی که رفتار C_P را نشان می‌دهد بخصوص از این نظر با اهمیت است که C_P ی مخلوطی از دو فاز درحین گذار فاز، بینهایت است. این مطلب ازآنجا درست است که گذار در T و P ی ثابت صورت می‌گیرد. وقتی P ثابت است، $dT = 0$ ؛ یا وقتی T ثابت است، $dP = 0$. بنابراین، داریم

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \infty, \quad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \infty, \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty$$

با وجود این، باید توجه داشت که این روابط فقط وقتی صادق‌اندکه هردوفاز حضورداشته باشند. همان‌طورکه درشکل ۱۰.۱۰ د نشان داده شده است، C_P ی مربوط به‌فاز (i) تا دمای گذار محدود باقی می‌ماند. قبل از رسیدن به‌این دما، C_P نمی‌تواند شروع گذار فاز را «پیش‌بینی» کند و افزایش یابد. این مطلب همیشه درموردگذار مرتبهٔ اول صادق



شکل ۱۰.۱۰ مشخصات یك گذار فاز مرتبهٔ اول. (الف) تابع گیبس؛ (ب) انتروپی؛ (ج) حجم؛ (د) ظرفیت گرمایی.

است، ولی همان طور که در فصل ۱۳ نشان داده خواهد شد، درمورد همهٔ گذارها صادق نیست.

وقتی دومین معادلهٔ $T\,dS$ برای یك گذار فاز مرتبهٔ اول به‌کار رود مقدار نامعینی را به‌دست خواهد داد. برای هرجزء کوچك داریم

$$T\,dS = C_P\,dT - TV\beta\,dP$$

که $C_P = \infty$ و $dT = 0$ ؛ همچنین $\beta = \infty$ و $dP = 0$.

با وجود این، اولین معادلهٔ $T\,dS$ را می‌توان درحین گذار فاز انتگرال گیری کرد. وقتی یك مول از ماده به‌طور برگشت‌پذیر، همدما، وهمفشار از فاز (i) به‌فاز (f) تبدیل می‌شود، از اولین معادلهٔ $T\,dS$ ، یعنی

$$T\,ds = c_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv$$

می‌توان انتگرال گرفت. باید درنظرداشت که P ها و T های مختلفی که درآنها یك تغییر فاز پیش می‌آید از رابطه‌ای پیروی می‌کنندکه درآن P فقط تابعی از T، و مستقل از V است، به‌طوری که $(\partial P/\partial T)_v = dP/dT$. بنابراین

$$T(s^{(f)} - s^{(i)}) = T\frac{dP}{dT}(v^{(f)} - v^{(i)})$$

جملهٔ سمت چپ این معادله عبارت است ازگرمای نهان برمول، و بنابراین

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}} \qquad (۱۰-۱)$$

این معادله، که به معادلهٔ کلاپیرون معروف است، برای هرتغییر فاز یا گذار مرتبهٔ اولی‌که در T و Pی ثابتی روی می‌دهد به‌کارمی‌رود.

آموزنده است که معادلهٔ کلاپیرون را به‌طریق دیگری نیز به‌دست بیاوریم. درفصل ۹ نشان داده شدکه درحین یك فرایند برگشت‌پذیرکه در دما و فشار ثابتی روی می‌دهد، تابع گیبس ثابت می‌ماند. بنابراین، برای یك تغییرفاز در T و P داریم

$$g^{(i)} = g^{(f)}$$

و برای یك تغییرفاز در $T+dT$ و $P+dP$ داریم

$$g^{(i)} + dg^{(i)} = g^{(f)} + dg^{(f)}$$

از تفاضل این‌دو داریم

$$dg^{(i)} = dg^{(f)}$$

یا

$$-s^{(i)}\,dT + v^{(i)}\,dP = -s^{(f)}\,dT + v^{(f)}\,dP$$

بنابراین

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(f)} - s^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}}$$

و بالاخره

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}$$

دربررسی گذارهای فاز لازم است که به‌نحوساده‌ای فازهای اولیه و نهایی و گرمای گذارمربوط به‌آنها نشان داده شوند. علامت گذاری به‌کاررفته دراین کتاب بدین‌قراراست. نماد معرف هرویژگی فاز جامد با پریم مشخص خواهد شد؛ نماد فاز مایع دوپریم و نماد فاز بخارسه‌پریم خواهد داشت. بنابراین، v' حجم مولی یك جامد، v'' حجم مولی‌یك مایع و v''' حجم مولی یك بخار است. گرمای ذوب برمول l_F، و گرمای تبخیر (جوشیدن) برمول l_1، و گرمای تصعید برمول l_S، خواهد بود.

۲.۱۰ ذوب

ساده‌ترین روش اندازه‌گیری گرمای ذوب یك جسم جامد، دادن انرژی الکتریکی به‌آن با آهنگ ثابت و اندازه‌گیری دما درفواصل زمانی‌مناسب است. از رسم دما برحسب زمان، یك منحنی گرمایی به‌دست می‌آیدکه درآن گذار فاز در دمای ثابت به‌صورت خط مستقیمی به‌طول $\Delta\tau$ درامتداد محور زمان ظاهر می‌شود. دستگاه آزمایش، حفاظت، پیش‌بینیهای احتیاطی، و غیره دقیقاً همانها هستندکه دراندازه‌گیری ظرفیت‌گرمایی مورد نیازند و در فصل ۴ تشریح شدند. چنانچه با دادن انرژی الکتریکی با آهنگ $\mathcal{E}I$، n مول از جسم جامد درمدت $\Delta\tau$ ذوب شود، داریم

$$l_F = \frac{\mathcal{E}I\,\Delta\tau}{n}$$

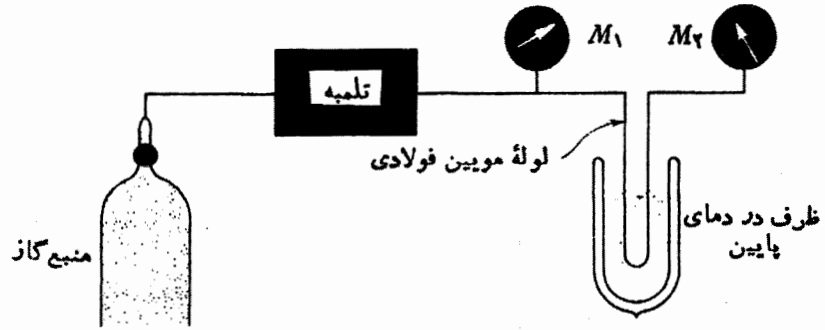
اگر T_M نقطهٔ ذوب متعارف یك جامد و l_{FM} گرمای نهان ذوب درنقطهٔ ذوب متعارف باشد، تغییر انتروپی مربوط به ذوب دراین دما برابر است با l_{FM}/RT_M، که برحسب واحد R بیان می‌شود. این تغییرانتروپی درجدول ۱.۱۰ برای ۱۵ جامد غیرفلز و ۱۵ فلز درج شده است و می‌بینیم که فلزات از غیرفلزات نظم بیشتری نشان می‌دهند. به‌طور خیلی تقریبی، l_{FM}/RT_M برای فلزات حدود ۱ است.

فشارها و دماهای مختلفی که درآنها فازهای‌جامد ومایع توأماً درتعادل به‌سرمی‌برند منحنی ذوب را تعیین می‌کنند، و یکی از اولین وظایف آزمایشگر تعیین معادلهٔ این‌منحنی است. درناحیهٔ دماهای پایین، دماها و فشارهای ذوب اغلب توسط روش «سد مویینگی»[1] که درشکل ۲.۱۰ نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شوند. مادهٔ واقع درفازگازی تا رسیدن به‌فشار زیادی متراکم می‌شود و به داخل یك لولهٔ مویین فولادی رانده می‌شود. قسمتی ازاین لولهٔ مویین درظرفی با دمای پایین، که دمای آن را می‌توان با انتخاب

1. blocked-capillary

جدول ۱۰۱۰ تغییرانتروپی همراه با ذوب درنقطهٔ جوش متعارف T_M.

غیرفلز	T_M, K	l_{FM}, kJ/mol	$\frac{l_{FM}}{RT_M}$	فلز	T_M, K	l_{FM}, kJ/mol	$\frac{l_{FM}}{RT_M}$
O_2	۵۴٫۸	۰٫۴۴۵	۱٫۲۰	Hg	۲۳۴	۲٫۳۳	۰٫۹۸
N_2	۶۳٫۳	۰٫۷۲۱	۱٫۳۷	Cs	۳۰۲	۲٫۰۹	۰٫۸۳
CO	۶۸٫۱	۰٫۸۳۷	۱٫۴۸	Rb	۳۱۲	۲٫۲۰	۰٫۸۵
Ar	۸۴٫۰	۱٫۲۱	۱٫۷۳	K	۳۳۷	۲٫۴۰	۰٫۸۶
C_2H_6	۸۹٫۹	۲٫۸۶	۳٫۸۳	Na	۳۷۱	۲٫۶۴	۰٫۸۶
CH_4	۹۰٫۷	۰٫۹۴۱	۱٫۲۵	Li	۴۵۲	۴٫۶۰	۱٫۲۲
C_2H_4	۱۰۴	۳٫۳۵	۳٫۸۷	Cd	۵۹۴	۶٫۱۱	۱٫۲۴
Kr	۱۱۷	۱٫۶۳	۱٫۶۸	Pb	۶۰۱	۵٫۱۲	۱٫۰۲
Xe	۱۶۱	۳٫۱۰	۲٫۳۲	Zn	۶۹۳	۶٫۶۷	۱٫۱۶
Cl_2	۱۷۲	۶٫۴۱	۴٫۴۸	Mg	۹۲۲	۹٫۰۴	۱٫۱۸
CCl_4	۲۵۰	۲٫۴۷	۱٫۱۹	Ag	۱۲۳۵	۱۱٫۳	۱٫۱۰
CH_4ON_2	۴۰۸	۱۴٫۵	۴٫۲۷	Au	۱۳۳۸	۱۲٫۷	۱٫۱۴
$CaCl_2$	۱۰۵۵	۲۵٫۵	۲٫۹۱	Cu	۱۳۵۸	۱۳٫۰	۱٫۱۵
Ge	۱۲۱۱	۳۴٫۷	۳٫۴۵	Be	۱۵۵۱	۱۱٫۷	۰٫۹۱
Si	۱۶۸۳	۳۹٫۶	۲٫۸۳	Ni	۱۷۲۶	۱۷٫۶	۱٫۲۳

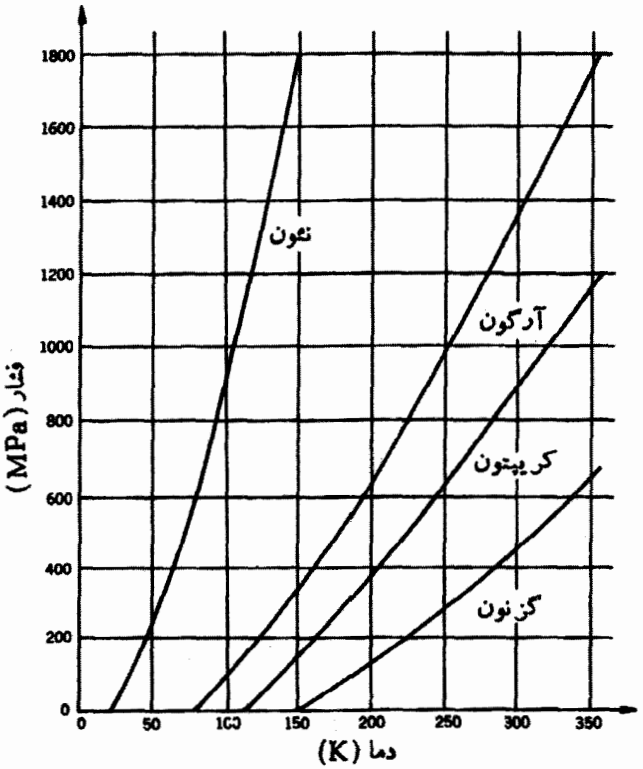


شکل ۲۰۱۰ روش «سد مویینگی» برای اندازه‌گیری فشار ذوب

دقیق مایع داخل ظرف و فشار آن به‌دلخواه تنظیم کرد، فروبرده شده است. دوفشارسنج، یکی M_1 که قبل ازظرف و دیگری M_2 که بعد از ظرف قرارداده شده‌اند، با لولهٔ مویین درارتباط هستند. فشار ذوب‌که به‌دمای ظرف وابسته است حداکثر فشاری است‌که M_2 می‌خواند. چهار منحنی ذوب نمونه، مربوط به‌نئون، آرگون، کریپتون وگزنون درشکل ۳.۱۰ نشان داده شده‌اند.

درسال ۱۳۰۸/۱۹۲۹، سایمون[1] وگلاتزل[2] معادله‌ای به‌صورت زیرارائه کردندکه درنشان دادن داده‌ها برروی منحنیهای ذوب، نسبتاً موفق بوده است

$$P - P_{TP} = a\left[\left(\frac{T}{T_{TP}}\right)^c - 1\right] \qquad (۲-۱۰)$$



شکل ۳.۱۰ منحنیهای ذوب نئون، آرگون، کریپتون وگزنون.

1. F. E. Simon 2. G. Glatzel

که T_{TP} و P_{TP} مختصات نقطهٔ سه‌گانه، و a و c ثابتهایی هستند که به‌ماده بستگی‌دارند. در فشارهای زیاد، P_{TP} قابل صرفنظر است، به طوری‌که معادله معمولاً به شکل زیر به‌کارمی‌رود

$$\frac{P}{a}=\left(\frac{T}{T_{TP}}\right)^{c}-۱$$

مقادیر a و c برای چهارگاز بی‌اثر متراکم شدهٔ شکل ۳.۱۰ ، درجدول ۲.۱۰ درج شده است و این مقادیر برای بسیاری از جامدهای دیگر توسط باب[1] ارائه شده‌اند.

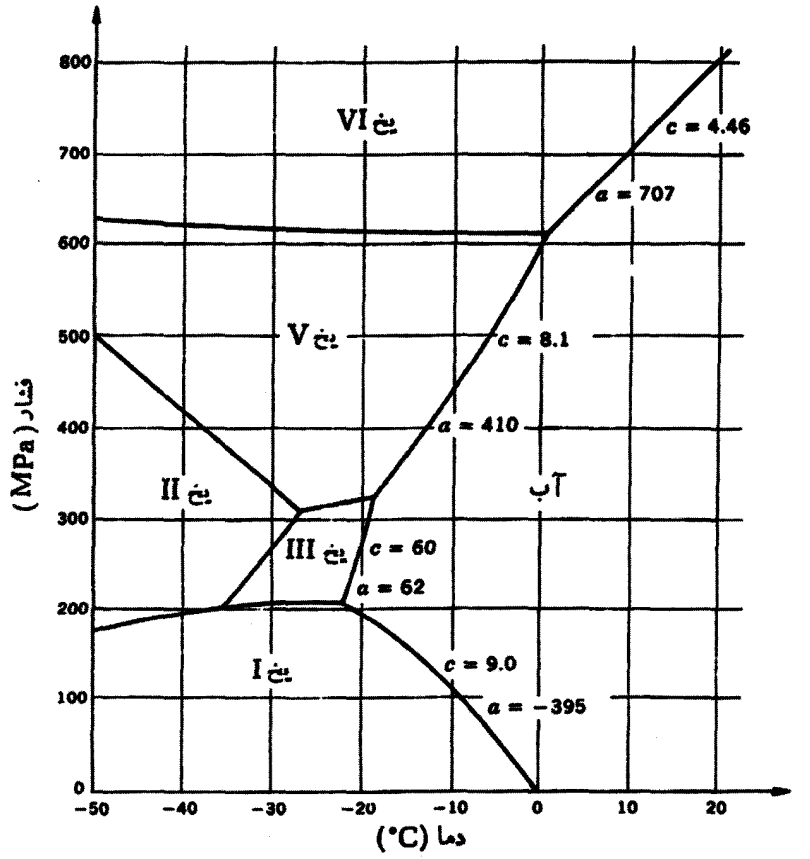
جدول ۲.۱۰ پارامترهای ذوب گازهای بی‌اثرمتراکم شده

گازمتراکم شده	T_{TP}, K	P_{TP}, kPa	a, MPa	c
Ne	۲۴٫۶	۴۳٫۲	۱۰۳٫۶	۱٫۶
Ar	۸۳٫۸	۶۹٫۰	۲۲۷٫۰	۱٫۵
Kr	۱۱۶	۷۳٫۳	۳۰۵٫۰	۱٫۴
Xe	۱۶۱	۸۱٫۷	۳۴۵٫۵	۱٫۳۱

شیب منحنی ذوب برای مواد معدودی نظیر یخ I که بـراثرذوب منقبض می‌شوند منفی است. این رفتارکه Bi ، Ge ، Si و Ca هم از خود نشان می‌دهند، ایجاب می‌کند که مقادیر T درمعادلهٔ سایمون کمتر از T_{TP} باشند، درنتیجه مقادیر a منفی هستند. مقادیر مختلف a و c برای چهار نوع یخ درشکل ۴.۱۰ نشان داده شده است. در شکل۵.۱۰، فشارها و دماهای بسیار بزرگی کـه برای ایجادکربن مایع وگازی و همچنین شکل بلوری الماس لازم هستند، ذکرشده‌اند.

نظریه‌های راجع به‌فرایندهای دقیقی‌که به‌هنگام ذوب یك‌جامد رخ می‌دهند سالهای زیادی است‌کـه توجه فیزیکدانها را مشغول داشته است. لیندمن[2] برای اولین‌بار نظرداد که یك جامد وقتی ذوب می‌شود کـه دامنهٔ ارتعاشات شبکهٔ آن، آنقدر بزرگ شود کـه نیروهای جاذبه‌ای‌که‌شبکه را منسجم نگاه می‌دارند، درهم‌بشکنند؛ به‌زبان تمثیل‌می‌گوییم

1. S. E. Babb 2. Lindemann



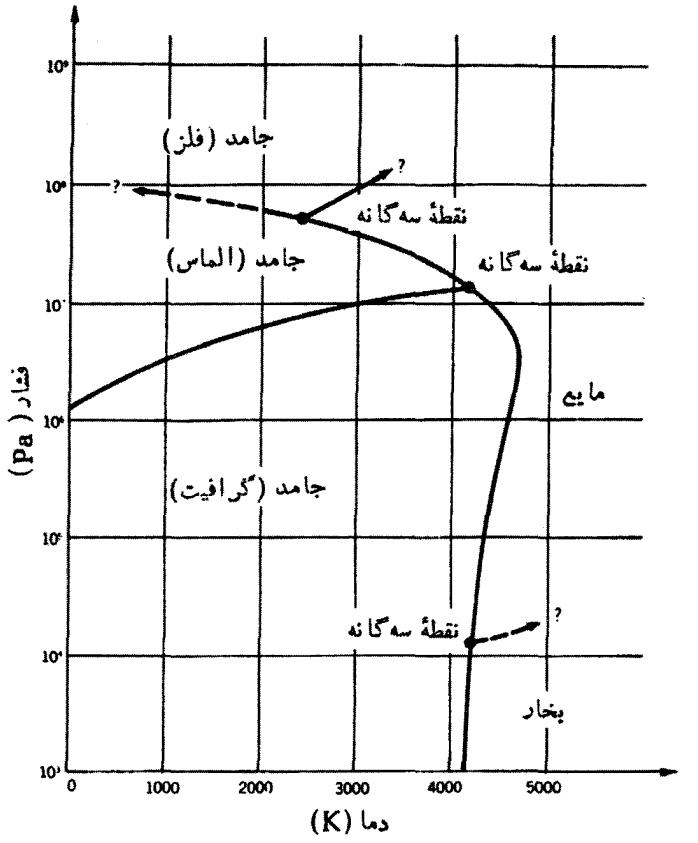
شکل ۴.۱۰ نمودار فازآب، با پارامترهای ذوب یخ I ، III ، V و VI.

«یک جامد درحال ذوب خود را تکه تکه می‌کند». با این فکر، لیندمن فرمول زیر را به‌دست آورد

$$\frac{m v^{2/3} \Theta^2}{T_M} = \text{const.} \qquad (۳-۱۰)$$

که m و v وزن مولکولی و حجم مولی، Θ دمای سرشتی دبی[1] و T_M دمای ذوب است. این رابطه به‌خوبی برای بسیاری از فلزات و غیرفلزات برقرار است، ولی از هردوگروه تعدادکمی هستندکه اصلاً ازفرمول پیروی نمی‌کنند. این‌امر را می‌توان این‌طور تلقی‌کرد

1. Debye characteristic temperature

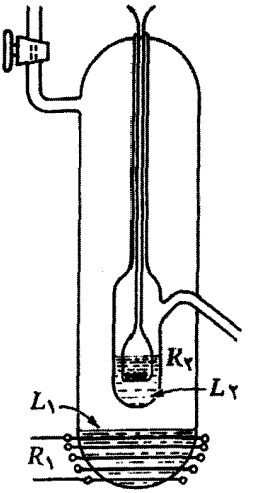


شکل ۵.۱۰ نمودار فازکربن

که فرایند ذوب منحصراً ارتعاشات شبکه‌ای نیست. به‌نظرمی‌رسدکه جابه‌جا شدگیها و حفره‌های موجود در شبکهٔ بلور، همچنین کمیتهایی‌که، هم درمایع و هم درجامد، بیانگر قانون نیروی بین مولکولها هستند، همگی دارای نقشی باشند. برپایهٔ این‌عقاید، می‌توان یك مبنای نظری ـ البته ناکامل ـ برای معادلهٔ سایمون فراهم ساخت.

۳.۱۰ تبخیر

گرمای تبخیر مایعات با نقاط جوش‌متعارف از، مثلاً، ۲۵۰K تا حدود ۵۵۰K، معمولاً به‌طور مستقیم توسط گرماسنجی شبیه آنچه‌که درشکل ۶.۱۰ نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود. نمونهٔ مایع Z_4 دریك ظرف‌کوچك قرار می‌گیرد و در داخل آن یك



شکل ۶.۱۰ دستگاه اندازه‌گیری گرمای تبخیر

پیچک گرم‌کنندهٔ کوچک R_2 فروبرده می‌شود. این ظرف به‌طور کامل توسط یک «ظرف دما»[1] شامل مخلوطی ازهوا و بخار یک مایع دیگر L_1، احاطه می‌شود. با انتخاب یک مایع مناسب L_1 و نگهداشتن آن درنقطهٔ جوش، توسط پیچک گرم‌کنندهٔ R_1 درحضور هوا با فشار مناسب، می‌توان ظرف‌دما را درهردمای دلخواهی نگاه داشت. دراین‌دمای انتخاب‌شده، مایع L_2 با بخارش درتعادل است. ظرف کوچک حاوی L_2 با ظرف دیگری درخارج (که درشکل نشان داده نشده است) مرتبط است، که می‌توان آن را به‌طور جداگانه توسط یک وسیلهٔ سرد یا گرم‌کنندهٔ قابل‌کنترل درهردمای دلخواهی نگاه داشت.

چنانچه ظرف خارجی در دمایی کمتر از دمای L_2 نگاه داشته شود، یک گرادیان فشار به وجود می‌آید و مقداری از L_2 تقطیر و خارج می‌شود. با برقراری یک جریان کوچک I درپیچک گرم‌کنندهٔ R_2، دمای L_2 مساوی دمای محیط نگاه داشته می‌شود، و بدین‌ترتیب انرژی لازم برای تبخیر آن تأمین می‌شود. پس L_2 دائماً تقطیر می‌شود و به‌داخل ظرف خارجی می‌رود؛ گرمای تبخیر را پیچک گرم‌کنندهٔ R_2 تأمین می‌کند و گرمای چگالش توسط محیط اطراف ظرف خارجی گرفته می‌شود. بعلاوه، تمام انرژیی که پیچک گرم‌کنندهٔ R_2 پس‌می‌دهد، برای تبخیر L_2 به‌مصرف می‌رسد، زیرا هیچ‌گونه اتلاف گرمایی بین لولهٔ داخلی و محیط آن وجود ندارد. درنتیجه، اگر n مول درزمان τ تبخیر شود،

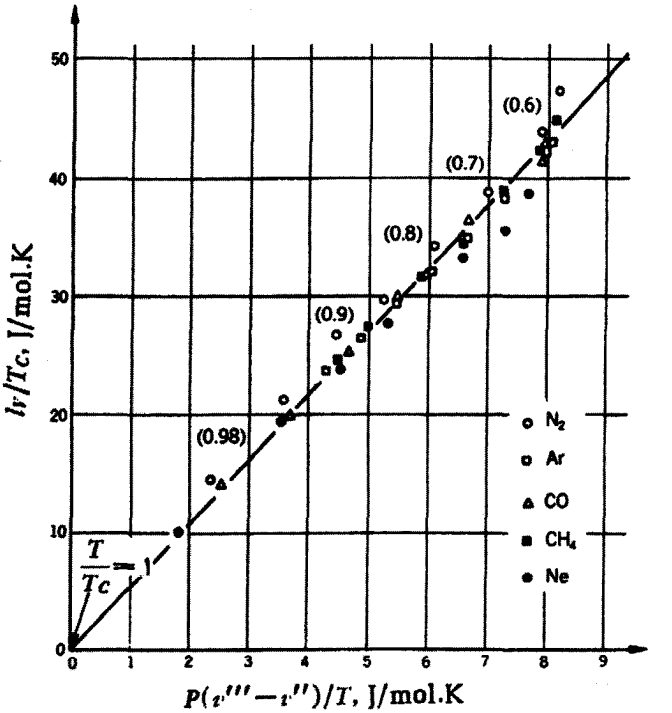
---

1. temperature bath

گرمای تبخیر برمول عبارت است از

$$l_v = \frac{\mathcal{E} I T}{n}$$

مایعات سرمازا با نقاط جوش متعارف درنزدیکی ۱۰۰K یاکمتر، بیشتر مورد توجه هستند. برای این مایعات، اطلاعاتی از نـوع موجود درکتابهای راهنمای مهندسی، یعنی فشار، انتروپی، انتالپی، و حجم بخار و همچنین مایع اشباع شده در دماهای بین دمـای نقطهٔ سه‌گانه و دمای نقطهٔ بحرانی، مورد نیاز هستند. تعداد کمی از ایـن جداول اکنون در دسترس‌اند، وگرمای تبخیر را می‌توان از تفاضل $h'' - h'''$ بـه دست آورد. درجدول ۳.۱۰، داده‌های تبخیربرای چندمایع‌ساده درج شده‌اند. این‌داده‌ها ازجداول ترمودینامیکی که توسط وارگاف‌تیک[1] تنظیم شده‌اند، به‌دست آمده است. درشکل ۷.۱۰، گرمای تبخیر



شکل ۷.۱۰ یك قانون حالتهای متناظر که در دماهای تقلیل‌یافته، بین حدود ۰٫۵ تا ۱، معتبر است.

1. Vargaftik

l_V تقسیم بردمای بحرانی T_c برحسب کمیت $P(v'''-v'')/T$ ، (از حدود $۰ر۵T_c$ تا $۰ر۹۸T_c$) رسم شده است. می‌توان دیدکه نقاط مربوط به‌پنج گاز برروی یك خط مستقیم مشترك قرارگرفته‌اند، و بنابراین به‌این فرض می‌رسیم‌که نقاط مشابه برای مایعات سادهٔ دیگر نیز برروی همین خط مستقیم قرار می‌گیرند. منظور ما ازکلمهٔ «ساده» مایعاتی نظیر Kr ، Xe و $O_۲$ هستندکه مولکولهای‌آنها دارای گشتاوردوقطبی نیستند (یا لااقل گشتاور دوقطبی‌شان کوچك است)، و درفاز مایع یا بخار به‌هم وابسته نمی‌شوند. اگر شیب خط شکل ۷.۱۰ را برابر ۵ر۴ بگیریم، می‌توانیم بنویسیم

$$\frac{l_V/T_c}{P(v'''-v'')/T}=۵ر۴ \quad \left(\text{برای } ۰ر۵<\frac{T}{T_c}<۱\right) \qquad (۴-۱۰)$$

این رابطه را می‌توان به‌عنوان یك قانون برای حالتهای متناظرتلقی‌کرد. با وجود این، کارآیی این فرمول درشکل فعلی محدود است، چرا که مستلزم دانستن کمیتهای خیلی زیادی است. از این‌روجالب است‌که نتایج این‌تناسب عجیب را بررسی کنیم. ابتدا معادلهٔ کلاپیرون را به‌شکل زیر می‌نویسیم

$$\frac{dP/P}{dT/T^۲}=\frac{l_V}{P(v'''-v'')/T}=\frac{(l_V/T_c)T_c}{P(v'''-v'')/T}$$

توجه داشته باشیدکه طرف راست برابر $۵ر۴T_c$ است. معادلهٔ حاصل

$$\frac{dP}{P}=۵ر۴T_c\frac{dT}{T^۲}$$

را می‌توان، به‌شرط اینکه T/T_c کوچکتر از ۵ر۰ نباشد، از T تا T_c و از P تا P_c انتگرال گیری کرد. بنابراین داریم

$$\ln\frac{P_c}{P}=۵ر۴T_c\left(\frac{۱}{T}-\frac{۱}{T_c}\right)$$

یا

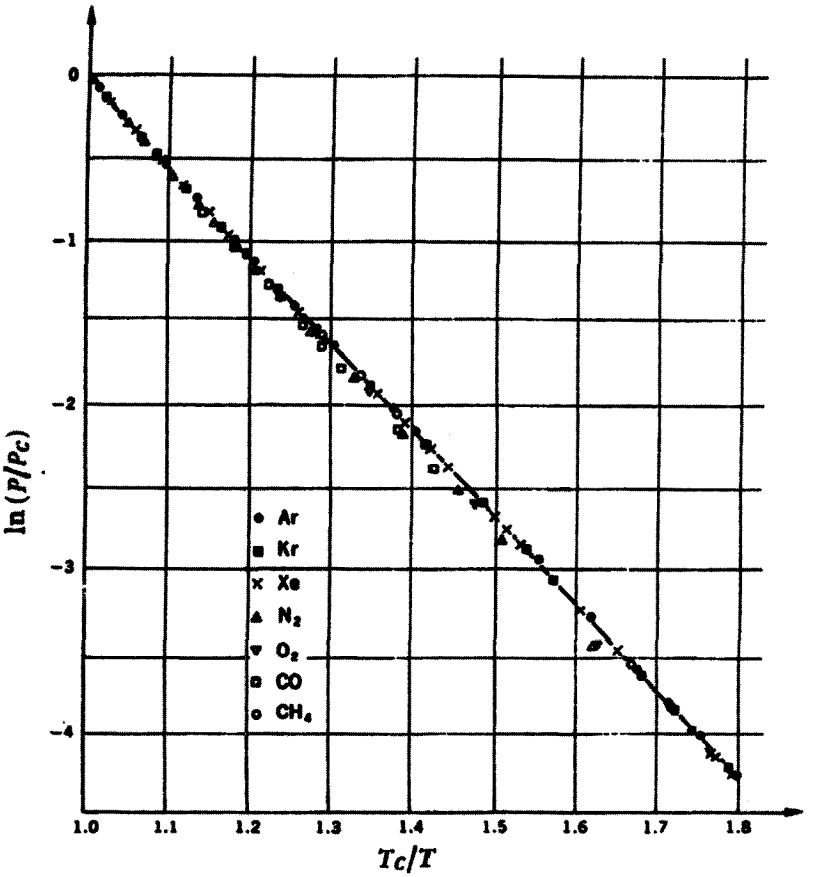
$$\ln\frac{P}{P_c}=۵ر۴\left(۱-\frac{T_c}{T}\right) \quad \left(\text{برای } ۰ر۵<\frac{T}{T_c}<۱\right) \qquad (۵-۱۰)$$

معادلهٔ (۱۰-۵) واقعاً یك قانون حالتهای متناظر است، که برحسب دمای تقلیل یافته و فشار تقلیل یافته بیان شده است. این‌معادله را اول‌بار گاگنهایم ارائه‌کرد و، همان‌طورکه درشکل ۸.۱۰ نشان داده شده است، لگاریتم فشار بخار تقلیل یافته را برحسب عکس

جدول ۳.۱۰ داده‌های تبخیر

ماده	T, K	T/T_c	l_{lv}, J/mol	l_l/T_c, J/mol · K	P, kPa	$v'''-v''$, ۱/mol	$P(v'''-v'')/T$, J/mol · K
N_2	۶۳٫۱۵	۰٫۵۰۰	۵۹۵۶	۴۷٫۱۸	۱۲٫۵۳	۴۱٫۳۵	۸٫۲۰
$T_c=۱۲۶٫۲۵K$	۷۷٫۳۵	۰٫۶۱۳	۵۵۳۶	۴۳٫۸۵	۱۰۱٫۳	۶٫۰۴۲	۷٫۹۱
$P_c=۳٫۳۹۶MPa$	۹۴	۰٫۷۴۵	۴۸۶۹	۳۸٫۵۷	۴۹۹٫۵	۱٫۳۱۷	۷٫۰۰
	۱۰۴	۰٫۸۲۴	۴۲۹۲	۳۴٫۰۰	۱۰۱۶	۰٫۶۲۴	۶٫۱۰
	۱۱۱	۰٫۸۷۹	۳۷۵۴	۲۹٫۷۳	۱۵۵۴	۰٫۳۷۴	۵٫۲۴
	۱۱۶	۰٫۹۱۹	۳۲۴۴	۲۶٫۷۰	۲۰۴۷	۰٫۲۵۱	۴٫۴۳
	۱۲۰	۰٫۹۵۰	۲۶۸۱	۲۱٫۲۴	۲۵۱۵	۰٫۱۷۲	۳٫۶۰
	۱۲۴	۰٫۹۸۲	۱۸۱۸	۱۴٫۴۰	۳۰۵۷	۰٫۰۹۷	۲٫۳۹
Ar	۸۳٫۷۸	۰٫۵۵۵	۶۴۶۳	۴۲٫۸۴	۶۸٫۷۵	۹٫۸۳۴	۸٫۰۷
$T_c=۱۵۰٫۸۶K$	۸۷٫۲۹	۰٫۵۷۹	۶۳۷۵	۴۲٫۲۶	۱۰۱٫۳	۶٫۸۸۲	۷٫۹۹
$P_c=۴٫۸۹۸MPa$	۱۰۶	۰٫۷۰۳	۵۷۶۰	۳۸٫۱۸	۵۰۷٫۴	۱٫۵۲۳	۷٫۲۹
	۱۱۷	۰٫۷۷۶	۵۲۴۵	۳۴٫۷۷	۱۰۲۲	۰٫۷۵۸	۶٫۶۲

	۱۲۴	۰ر۸۲۲	۴۸۲۵	۳۱ر۹۸	۱۴۹۹	۰ر۵۰۱	۶ر۰۶
	۱۳۰	۰ر۸۶۲	۴۳۹۰	۲۹ر۱۰	۲۰۲۰	۰ر۳۵۲	۵ر۴۷
	۱۳۵	۰ر۸۹۵	۳۹۵۰	۲۶ر۱۸	۲۵۴۵	۰ر۲۵۹	۴ر۸۸
	۱۳۹	۰ر۹۲۱	۳۵۳۹	۲۳ر۴۶	۳۰۳۲	۰ر۱۹۸	۴ر۳۲
CO	۷۲ر۴	۰ر۵۱۶	۶۴۲۹	۴۵ر۸۵	۳۰ر۴	۱۹ر۰۴۷	۸ر۰۰
T_c=۱۴۰ر۲۳K	۸۱ر۶۳	۰ر۵۸۲	۶۰۴۰	۴۳ر۰۷	۱۰۱ر۳	۶ر۳۲۵	۷ر۸۵
P_c=۳ر۴۹۸MPa	۹۹	۰ر۷۰۶	۵۱۲۴	۳۶ر۵۴	۵۰۶ر۵	۱ر۳۰۴	۶ر۶۷
	۱۰۹	۰ر۷۷۷	۴۴۹۰	۳۲ر۰۲	۱۰۱۲	۰ر۶۵۰	۶ر۰۴
	۱۱۵	۰ر۸۲۰	۴۱۳۱	۲۹ر۴۶	۱۴۱۸	۰ر۴۵۰	۵ر۵۵
	۱۲۱	۰ر۸۶۳	۳۵۲۲	۲۵ر۱۲	۲۰۲۶	۰ر۲۷۹	۴ر۶۷
	۱۲۶	۰ر۸۹۹	۲۸۰۲	۱۹ر۹۸	۲۵۳۲	۰ر۱۸۵	۳ر۷۲
	۱۳۰	۰ر۹۲۷	۱۹۹۰	۱۴ر۱۹	۳۰۳۹	۰ر۱۰۹	۲ر۵۵



شکل ۸.۱۰ یك قانون حالتهای متناظر برای مایعات ساده.

دمای تقلیل یافته برای هفت مایع ساده رسم کرد. مشاهده می‌شود که نقاط بخوبی درامتداد یك خط مستقیم قرار می‌گیرند که معادلهٔ آن عبارت است از

$$\ln\frac{P}{P_c} = ۵٫۳\left(۱-\frac{T_c}{T}\right) \quad \left(\text{برای } ۱ < \frac{T}{T_c} < ۰٫۵۵\right)$$

و توافق عددی با معادلهٔ (۱۰-۵) کاملاً رضایت بخش است. قابل تصوراست که مایعاتی که مولکولهای آنها دارای گشتاورهای دوقطبی الکتریکی بزرگی هستند و به یکدیگر نیروهای غیرعادی وارد می‌آورند، از قانون حالتهای متناظر با ثابت عددی متفاوتی پیروی کنند.

ازقانون حالتهای متناظر، به‌شکلی که درمعادلهٔ (۱۰-۵) آمده است، نتیجهٔ جالب توجه دیگری نیزکسب می‌شود. این نتیجه هنگامی آشکار می‌شود که بررسی خود را به یك ناحیهٔ کوچك دما، که به‌حدکافی از نقطهٔ بحرانی دورباشد، مثلاً حول وحوش نقطهٔ متعارف جوش، محدود سازیم تا مجاز باشیم l_V را یك مقدار ثابت بگیریم. دراین ناحیه v'' در مقایسه با v''' قابل چشمپوشی است، و فشار بخار آنقدرکوچك است که می‌توان تقریباً آن را با فشاربخاریك گازکامل، یعنی $v''' = RT/P$ برابر گرفت. تحت این‌شرایط، معادلهٔ کلاپیرون به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_V}{RT^2/P}$$

یا

$$\frac{l_V}{R} = -\frac{d\ln P}{d(1/T)} = -\frac{d\ln(P/P_C)}{d(1/T)}$$

چنانچه از این معادله دریك گسترهٔ خیلی کوچك حول T_B که درآن l_V مقدار ثابت l_{VB} را داراست، انتگرال بگیریم، داریم

$$\ln\frac{P}{P_C} = \text{const.} - \frac{l_{VB}}{RT} \qquad (۱۰-۶)$$

درجدول ۴.۱۰، نقاط جوش متعارف ۱۴ مایع ساده همراه با نقاط بحرانی‌آنها درج شده است ومشاهده می‌شودکه نقاط جوش متعارف تقلیل یافتهٔ‌آنها، T_B/T_C، بین ۰٫۵۷ و ۰٫۶۱ ، یعنی درگسترهٔ اعتبارقانون حالتهای متناظر قرارمی‌گیرند. بنابراین، ازمقایسهٔ معادلات (۱۰-۵) و (۱۰-۶)، داریم

$$\frac{l_{VB}}{R} = 5{,}4T_C \qquad (۱۰-۷)$$

با به‌کاربردن داده‌های موجود درجدول ۴.۱۰ ، یك منحنی l_{VB}/R برحسب T_C درشکل ۹.۱۰ نشان داده شده است، این‌بار هم برای ۱۴ مایع ساده تنها یك خط مستقیم پیدا می‌شود. شیب این خط برابر ۵٫۸ است، که با مقدارمورد انتظاربخوبی مطابقت می‌کند. (اگر فقط ۹ مایع اول درنظرگرفته می‌شدند، مطابقت از این‌هم بهترمی‌شد.)

چون نقطهٔ جوش تقلیل‌یافتهٔ بیشترمایعات در نزدیکی ۰٫۶ است، معادلهٔ (۱۰-۷) را می‌توان یك قانون حالتهای متناظر دانست. با قید اینکه

$$l_{VB} \text{ (وقتی‌که } T/T_C \text{ تقریباً مساوی ۰٫۶ است)} = 5{,}4RT_C$$

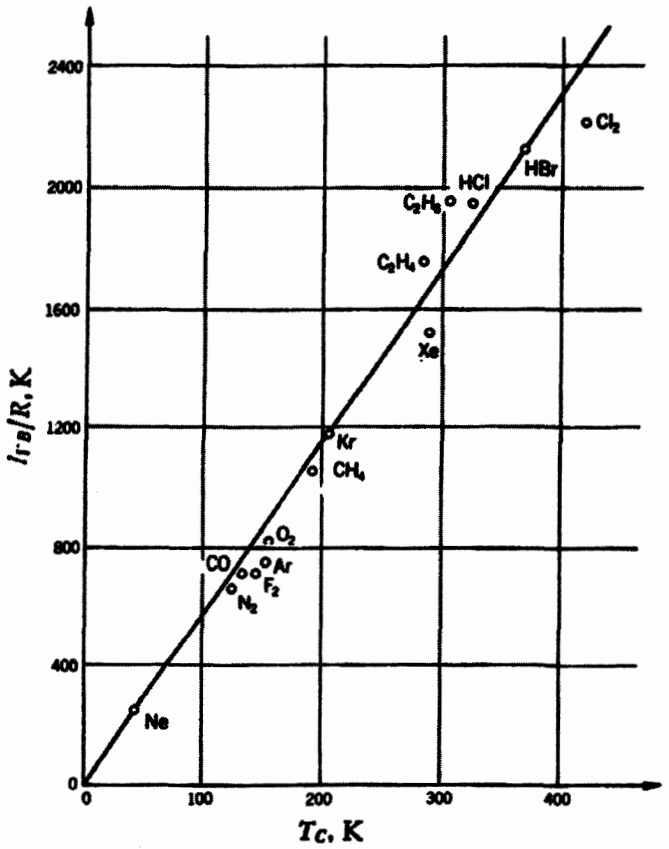
جدول ۴.۱۰ گرمای تبخیر درنقطهٔ جوش متعارف*، l_{VB}

مایع	T_B, K	T_C, K	T_B/T_C	l_{VB}, kJ/kmol	l_{VB}/R, K	l_{VB}/RT_B
Ne	۲۷٫۱	۴۴٫۵	۰٫۶۰۹	۲۱۱۲	۲۵۴	۹٫۴
N_2	۷۷٫۳	۱۲۶	۰٫۶۱۳	۵۵۸۳	۶۷۱	۸٫۷
CO	۸۱٫۷	۱۳۳	۰٫۶۱۴	۶۰۵۱	۷۲۸	۸٫۹
F_2	۸۵٫۲	۱۴۴	۰٫۵۹۲	۶۰۴۶	۷۲۷	۸٫۵
Ar	۸۷٫۳	۱۵۱	۰٫۵۷۸	۶۲۸۸	۷۵۷	۸٫۷
O_2	۹۰٫۲	۱۵۴	۰٫۵۸۶	۶۸۳۳	۸۲۲	۹٫۱
CH_4	۱۱۱	۱۹۱	۰٫۵۸۱	۸۷۹۷	۱۰۵۸	۹٫۵
Kr	۱۲۰	۲۰۹	۰٫۵۷۴	۹۸۱۲	۱۱۸۰	۹٫۸
Xe	۱۶۵	۲۹۰	۰٫۵۶۹	۱۲,۶۴۴	۱۵۲۱	۹٫۲
C_2H_4	۱۷۵	۲۸۳	۰٫۶۰۱	۱۴,۶۸۰	۱۷۶۶	۱۰٫۴
C_2H_6	۱۸۵	۳۰۸	۰٫۶۰۱	۱۶,۲۴۱	۱۹۵۳	۱۰٫۶
HCl	۱۸۸	۳۲۵	۰٫۵۷۸	۱۶,۱۸۳	۱۹۴۶	۱۰٫۴
HBr	۲۰۶	۳۶۳	۰٫۵۶۷	۱۷,۶۱۸	۲۱۱۹	۱۰٫۳
Cl_2	۲۳۸	۴۱۷	۰٫۵۷۰	۱۸,۴۰۸	۲۲۱۴	۹٫۳

* Kuzman Ražnjevic, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*, McGraw-Hill, New York, 1976.

درجدول ۴.۱۰ توجه داشته باشید که نسبتی‌کـه در ستون آخر آمده است و تغییر انتروپی ناشی از تبخیر درنقطهٔ جوش متعارف را تشکیل می‌دهد، ثابت نیست بلکه با T_B افزایش می‌یابد. ولی این افزایش کوچك است، از ایـن‌رو به‌طور خیلی تقریبی می‌تـوانیم l_{VB}/RT_B را درحدود ۹ بگیریم ـ ایـن قاعدهٔ مفید، معروف بـه قاعدهٔ تروتون[1] است کـه درمواردی که T_C معلوم نیست به‌کارمی‌آید.

1. Trouton's rule



شکل ۹.۱۰ یك قانون حالتهای متناظر برای گرمای تبخیر مایعات ساده در دمای تقلیل‌یافته حدود ۰٫۶.

۴.۱۰ تصعید؛ معادلهٔ کیرشهوف

معادلهٔ کلاپیرون برای تصعید عبارت است از

$$\frac{dP}{dT}=\frac{l_S}{T(v'''-v')}$$

که v''' حجم مولی بخار و v' حجم مولی جامد است. معمولاً تصعید درفشارهایین، آنجا که بخار را بتوان گازی کامل انگاشت، روی می‌دهد، به‌طوری که

$$v''' \approx \frac{RT}{P}$$

چون P کوچك است، v''' بزرگ است ـ در واقع، آنقدر ازحجم ویژهٔ جامد بزرگتراست که می‌توان از v' صرفنظر کرد، یعنی

$$v'''-v'\approx v'''$$

بنابراین، معادلهٔ کلاپیرون را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$l_s=R\frac{dP/P}{dT/T^2}$$

$$=-R\frac{d\ln P}{d(1/T)}$$

$$=-2{,}30R\frac{d\log P}{d(1/T)}$$

می‌بینیم که دراین معادله l_s برابر است با $-2{,}30R$ ضرب درشیب منحنی‌ای که از رسم $\log P$ برحسب $1/T$ به‌دست می‌آید. فشارهای بخار جامدات معمولاً فقط دریك گسترهٔ کوچك دما اندازه‌گیری می‌شوند. دراین گستره، منحنی $\log P$ برحسب $1/T$ عملاً یك خط مستقیم است، یا

$$\log P=-\frac{\text{const.}}{T}+\text{const.}$$

برای مثال، درگسترهٔ دمایی ۷۰۰ تا ۷۳۹K ، فشار بخار منیزیوم با دقت قابل قبولی در معادلهٔ زیرصدق می‌کند

$$\log P=-\frac{7527}{T}+8{,}589$$

فشار بخار «روی» بین ۵۷۵ و ۶۳۰ K، با رابطهٔ زیرتعیین می‌شود

$$\log P=-\frac{6787}{T}+8{,}972$$

بنابراین از ۷۰۰ تا ۷۳۹ K ، گرمای تصعید منیزیوم برابر است با $2{,}30R\times 7527=144\ \text{kJ/mol}$ ، برای روی بین ۵۷۵ و ۶۳۰ K داریم $l_s=2{,}30R\times 6787=130\ \text{kJ/mol}$. در دماهای دیگر گرمای تصعید متفاوت است. چنانچه برای فشار بخار داده‌های قابل اطمینانی در دیگر گستره‌های دما وجود می‌داشتند، تغییردمای l_s را می‌توانستیم به‌دست‌آوریم. اما معمولاً این کار غیرممکن‌است زیرا در دماهای پایین، فشار بخار یك جامد آنقدرناچیز است که قابل اندازه‌گیری نیست.

درصفحات بعد معادلهٔ کیرشهوف برای گرمای تصعید را در هردمای دلخواهی به‌دست خواهیم آورد.

تغییر جزئی انتالپی مولی بین دوحالت تعادل یک سیستم شیمیایی از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$dh = T\,ds + v\,dP$$

با قراردادن دومین معادلهٔ $T\,ds$ دراین رابطه داریم

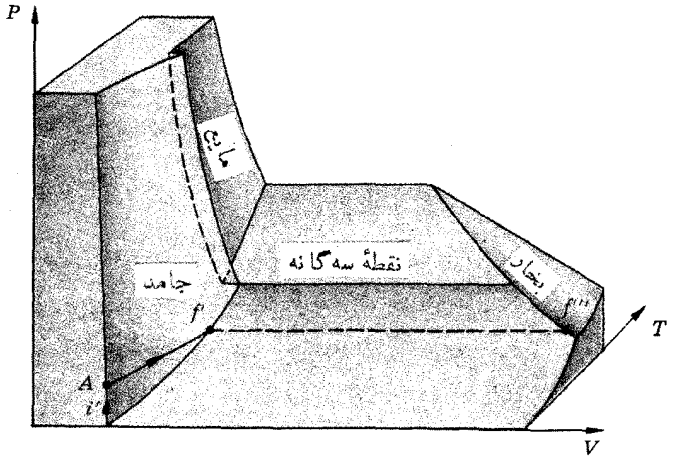
$$dh = c_P\,dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

$$= c_P\,dT + v(1-\beta T)\,dP$$

تغییر محدود انتالپی بین $P_i T_i$ و $P_f T_f$ برابر است با

$$h_f - h_i = \int_i^f c_P\,dT + \int_i^f v(1-\beta T)\,dP$$

این معادله را درمورد جامدی به‌کارمی‌بریم که حالت اولیهٔ آن i' درفشار صفر و دمای صفر مطلق است و حالت نهایی آن f' عبارت از حالت جامد اشباع شده‌ای است (یعنی جامدی که درآستانهٔ تصعید است) که با نقطه‌ای برروی منحنی اشباع جامد واقع در زیر نقطهٔ سه‌گانه نشان‌داده شده است. این دوحالت برروی یک سطح PVT در شکل ۱۰.۱۰ نشان داده شده‌اند. برای محاسبهٔ تغییر انتالپی از i' تا f'، می‌توانیم درطول هرمسیر



شکل ۱۰.۱۰ قسمتی از سطح PVT که درزیر نقطهٔ سه‌گانه قراردارد.

برگشت‌پذیری از i' تا f' انتگرال گیری کنیم. آسانترین آنها مسیری است که با دومرحلهٔ $A \to i'$ و $A \to f'$ نشان داده شده است، که اولی همدما درصفرمطلق و دومی همفشار درفشار P است. اگر انتالپی نهایی را با h' و انتالپی اولیه را با h'_0 مشخص کنیم، داریم

$$h' - h'_0 = \int_{i'}^{A} v'(1-\beta T)\,dP + \int_{A}^{f'} c_P\,dT$$

$$= \int_0^P v'\,dP + \int_0^T c'_P\,dT$$

که v' حجم مولی جامد درصفرمطلق و c'_P ظرفیت گرمایی مولی درفشارثابت P است. اما درتمام نقاط واقع برمنحنی تصعید، فشار برای اکثر جامدات خیلی اندك است. برای مثال این فشاربرای یخ معمولی ازصفر تا تقریباً ۶۵۰Pa و برای کادمیوم، از صفر تا ۱۵Pa است. بنابراین، اگر کاربرد این فرمولها را به جامدات در دماهایی که درآنها فشار بخار خیلی اندك است محدود کنیم، می‌توانیم از $\int_0^P v'\,dP$ صرفنظر کنیم و بنویسیم

$$h' = \int_0^T c'_P\,dT + h'_0 \qquad (۸-۱۰)$$

چون c'_P ی یك جامد با فشار تغییر قابل‌ملاحظه‌ای نمی‌کند، می‌توان درانتگرال بالامقدار c'_P درفشار اتمسفری را به‌کاربرد.

انتالپی بخاراشباع شده‌ای را که درشکل ۱۰.۱۰ با نقطهٔ f''' مشخص شده است می‌توان براساس این فرض که فشار اشباع شده دریك چنین فشار پایینی مانند یك گاز کامل رفتار می‌کند محاسبه کرد. با بازگشت به‌معادلهٔ $c_P = (\partial h/\partial T)_P$ و به‌خاطرآوردن اینکه انتالپی یك گاز کامل فقط تابعی از دماست، داریم

$$dh''' = c'''_P\,dT$$

با انتگرال گیری ازصفرمطلق تا T، داریم

$$h''' = \int_0^T c'''_P\,dT + h'''_0 \qquad (۹-۱۰)$$

که h'''_0 انتالپی مولی یك بخار اشباع شده درصفرمطلق است.

حال تصعید برگشت‌پذیر یك مول ازجامدی در دمای T و فشار P را که مربوط به‌گذار از f' به f''' درشکل ۱۰.۱۰ است درنظربگیرید. داریم

$$l_s = h''' - h'$$

$$= \int_0^T c'''_P\,dT - \int_0^T c'_P\,dT + h'''_0 - h'_0$$

چون با نزدیك شدن T به‌صفر این دوانتگرال به‌سمت صفرمیل می‌کنند، نتیجه می‌شود که

$$l_s \longrightarrow h_o''' - h_o' , \qquad T \longrightarrow ۰ \text{ وقتی}$$

و $h_o''' - h_o'$ گرمای تصعید درصفرمطلق است که با l_o نشان داده می‌شود. بنابراین داریم

$$\boxed{l_s = \int_o^T c_p''' dT - \int_o^T c_p' dT + l_o} \qquad (۱۰-۱۰)$$

این معادله که به معادلهٔ کیرشهوف موسوم است فقط یك معادلهٔ تقریبی است واعتبارآن به این بستگی داردکه فشاربایین باشد وبخار اشباع شده نظیر یك گازکامل رفتارکند.

۵.۱۰ ثابت فشار بخار

چنانچه فرض شود بخاری که در تعادل با یك جامد است نظیر یك گازکامل رفتار می‌کند، واگرازحجم جامد درمقایسه باحجم بخارصرفنظرشود، معادلهٔ کلاپیرون عبارت می‌شود از

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_s}{RT^2} dT$$

اگر، علاوه براین فرضها، فرض‌کنیم که فشارخیلی اندك است، می‌توان معادلهٔ کیرشهوف را به‌کاربرد. بنابراین

$$l_s = l_o + \int_o^T c_p''' dT - \int_o^T c_p' dT$$

ظرفیت گرمایی مولی یك گازکامل را می‌توان به‌صورت حاصل جمع یك جملهٔ ثابت وجمله‌ای که تابعی ازدماست نشان داد. بنابراین

$$c_p''' = c_o''' + c_i''' \qquad (۱۱-۱۰)$$

که c_o''' برای تمام گازهای تك‌اتمی برابر $۵R/۲$ وبرای تمام گازهای دواتمی بجزهیدروژن برابر $۷R/۲$ است. ضریب c_i''' ناشی ازدرجات آزادی داخلی بخار است واین خاصیت را داردکه با نزدیك شدن T به‌سمت صفر یا وقتی گاز تك‌اتمی است، به‌سرعت به‌سمت صفر میل می‌کند. بنابراین معادلهٔ کیرشهوف را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$l_s = l_o + c_o''' T + \int_o^T c_i''' dT - \int_o^T c_p' dT$$

وبعد ازجایگزینی درمعادلهٔ کلاپیرون، داریم

$$\frac{dP}{P}=\frac{I_{\circ}}{RT^{۲}}dT+\frac{c_{\circ}'''}{RT}dT+\frac{\int_{\circ}^{T}c_i'''dT}{RT^{۲}}dT-\frac{\int_{\circ}^{T}c_p'dT}{RT^{۲}}dT$$

از انتگرال‌گیری این معادله، بالاخره داریم

$$\ln P=-\frac{I_{\circ}}{RT}+\frac{c_{\circ}'''}{R}\ln T+\frac{۱}{R}\int_{\circ}^{T}\frac{\int_{\circ}^{T}c_i'''dT}{T^{۲}}dT-\frac{۱}{R}\int_{\circ}^{T}\frac{\int_{\circ}^{T}c_p'dT}{T^{۲}}dT+i$$

(۱۲-۱۰)

که i ثابت انتگرال‌گیری است. این رابطه خیلی دقیق نیست، اما آنقدر دقیق هست که درمورد اندازه‌گیریهای تجربی فشار بخار جامدات به‌کار گرفته شود. این نوع اندازه‌گیریها معمولاً با خطاهایی همراه هستند که خیلی بزرگتر از خطاهای ناشی از فرضهای آسان‌ساز در به‌دست آوردن رابطهٔ مورد نظراست.

چنانچه بخاری که بایك جامد درتعادل است تك‌اتمی باشد، $c_{\circ}'''$ دارای مقدار $۵R/۲$ و c_i''' صفر است. دراین صورت معادلهٔ منحنی تصعید عبارت می‌شود از

$$\ln P=-\frac{I_{\circ}}{RT}+\frac{۵}{۲}\ln T-\frac{۱}{R}\int_{\circ}^{T}\frac{\int_{\circ}^{T}c_p'dT}{T^{۲}}dT+i \qquad (۱۳-۱۰)$$

با تغییرلگاریتمها به‌لگاریتمهای اعشاری وبیان فشار برحسب اتمسفر، داریم

$$\log P=-\frac{I_{\circ}}{۲٫۳۰RT}+\frac{۵}{۲}\log T-\frac{۱}{۲٫۳۰R}\int_{\circ}^{T}\frac{\int_{\circ}^{T}c_p'dT}{T^{۲}}dT+$$

$$+\frac{i}{۲٫۳۰}-\log ۱,۰۱۳,۲۵۰$$

دوجملهٔ آخر به ثابت عملی فشار بخار i' موسوم‌اند. بنابراین

$$i'=\frac{i}{۲٫۳۰}-\log ۱,۰۱۳,۲۵۰$$

$$=\frac{i}{۲٫۳۰}-۶٫۰۰۵۲$$

بالاخره، با بیان فشار برحسب میلیمتر، و واردکردن مقادیرعددی

$$۲٫۳۰R = ۱۹٫۱ \text{ J/mol} \cdot \text{deg}$$

و

$$\log ۷۶۰ = ۲٫۸۸۱$$

وقراردادن

$$B = \frac{۱}{۲٫۳۰R} \int_{۰}^{T} \frac{\int_{۰}^{T} c'_p \, dT}{T^۲} \, dT$$

معادله عبارت می‌شود از

$$\log P = -\frac{l_۰}{۱۹٫۱T} + \frac{۵}{۲} \log T - B + i' + ۲٫۸۸۱$$

این مفیدترین شکل معادله برای فیزیکدانها یا شیمیدانها درآزمایشگاه است.

معادلهٔ تصعید به دوطریق به کار می‌رود: ۱) برای به‌دست آوردن اندازه‌گیریهای تجربی ثابت فشار بخار i'، که باید آنها را با محاسبات نظری i' مقایسه کرد؛ ۲) برای محاسبهٔ فشار بخار یك ماده در دماهایی که درآنها P برای اندازه‌گیری خیلی کوچك است. درهر دومورد، انتگرال B یا باید براساس اندازه‌گیریهای تجربی c'_p یا مقادیر نظری c'_p محاسبه شود. به این منظور، c'_p برحسب T ازصفرمطلق تا هر دمای بالایی که لازم است رسم می‌شود. سطح زیرمنحنی درمقادیرمختلف T با انتگرال‌گیری عددی به دست می‌آید وبدین طریق تغییر دمای $\int_{۰}^{T} c'_p dT$ حاصل می‌شود. سپس این مقادیر را به $T^۲$ تقسیم و برروی کاغذ دیگری برحسب T رسم می‌کنند. سرانجام سطح زیر این منحنی جدید در مقادیر مختلف T، تغییر B را با دما به‌دست می‌دهد.

اگرنتایج اندازه‌گیریهای فشار بخار درگسترهٔ وسیعی ازدما موجود باشد، مقدار عددی $\log P - ۵/۲ \log T + B$ برحسب $۱/T$ رسم می‌شود. چون

$$\log P - \frac{۵}{۲} \log T + B = -\frac{l_۰}{۱۹٫۱} \frac{۱}{T} + i' + ۲٫۸۸۱$$

منحنی حاصل خطی است مستقیم با

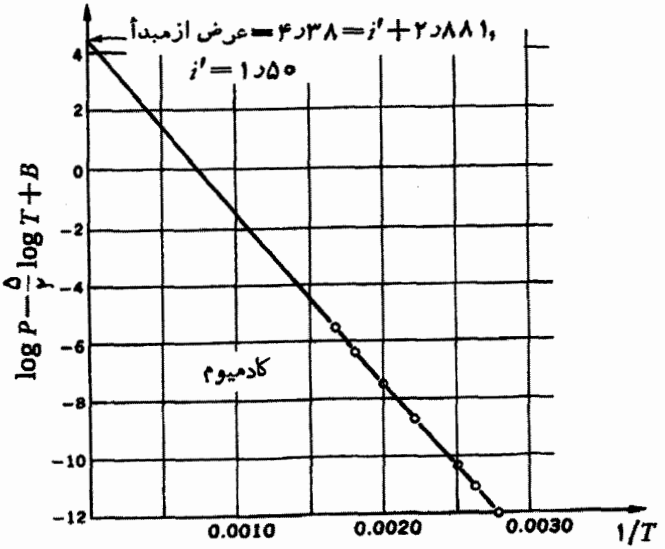
$$\text{شیب} = -\frac{l_۰}{۱۹٫۱}$$

و

$$\text{عرض ازمبدأ} = i' + ۲٫۸۸۱$$

جدول ۵.۱۰ داده‌های لازم برای تعیین i' کادمیوم

T, K	$\log P$	$\frac{5}{2}\log T$	B	$\log P - \frac{5}{2}\log T + B$	$1/T$
۳۶۰	−۷٫۴۴	۶٫۳۸	۱٫۸۲	−۱۲٫۰۰	۰٫۰۰۲۷۸
۳۸۰	−۶٫۵۷	۶٫۴۵	۱٫۸۸	−۱۱٫۱۴	۰٫۰۰۲۶۳
۴۰۰	−۵٫۸۰	۶٫۵۰	۱٫۹۴	−۱۰٫۳۶	۰٫۰۰۲۵۰
۴۵۰	−۴٫۱۷	۶٫۶۳	۲٫۰۸	−۸٫۷۲	۰٫۰۰۲۲۲
۵۰۰	−۲٫۸۶	۶٫۷۵	۲٫۲۰	−۷٫۴۱	۰٫۰۰۲۰۰
۵۵۰	−۱٫۷۷	۶٫۸۵	۲٫۳۲	−۶٫۳۰	۰٫۰۰۱۸۲
۵۹۴	−۰٫۹۹	۶٫۹۴	۲٫۴۱	−۵٫۵۲	۰٫۰۰۱۶۸



شکل ۱۱.۱۰ منحنی برای تعیین ثابت فشار بخار کادمیوم

داده‌های مربوط به کادمیوم در جدول ۵.۱۰ درج شده است. اندازه‌گیریهای فشار بخار توسط اگرتون[1]، و راله[2]، و اندازه‌گیریهای B توسط لانگ[3] و سایمون انجام گرفته است. از منحنی شکل ۱۱.۱۰، I_0 برابر ۱۱۲kJ/mol و i' برابر ۱٫۵۰ به‌دست می‌آید.

۶.۱۰ اندازه‌گیری فشار بخار

تعیین گرمای تصعید در صفر مطلق، I_0، و ثابت فشار بخار، i'، نیاز به اندازه‌گیریهای دقیق فشار بخار جامدات دارد. در بخش ۳.۱۰ مشاهده شد که راحت‌ترین روش برای تعیین گرمای تبخیر یک مایع نیز مستلزم اندازه‌گیری فشار بخار است. جای تعجب نیست که این اندازه‌گیریها سالهای زیادی است که فیزیکدانها و شیمیدانها را به‌خود مشغول داشته است و هنوز یکی از شاخه‌های فعال ترمودینامیک جدید را تشکیل می‌دهد. ما فقط چند روشی را که عموماً به‌کار می‌روند بررسی می‌کنیم:

۱. روش ایستا[4]. وقتی فشار بخار در داخل گسترهٔ بین حدود 10^{-3} تا 10^{3} میلیمتر Hg (10^{-1} تا 10^{5}Pa) است، ظرف حاوی جامد یا مایع را به‌یک فشارسنج ستون مایعی متصل می‌کنند و بدین‌ترتیب فشار به‌طور مستقیم به‌دست می‌آید. لااقل یک دوجین فشارسنج حساستر وجود دارد (مانند سنجهٔ مک‌لئود[5]، سنجهٔ بوردن[6]، سیم داغ، یونش). این فشارسنجها اندازه‌گیری فشارهای پایینترتا حدود 10^{-8} میلیمتر Hg (10^{-6}Pa) را مقدور می‌سازند. روش ایستا معمولاً برای مایعات کاملاً مناسب است ولی برای اندازه‌گیری فشار بخار جامداتی که نقطهٔ ذوبشان بالاست غالباً مناسب نیست.

۲. روش تبخیری لانگمویر[7]. جامدی که قرار است فشار بخار آن اندازه‌گیری شود بدقت توزین می‌شود و مساحت آن، A، تعیین می‌شود. سپس جسم جامد در یک محفظهٔ تخلیه‌شده قرارداده شده و دمای آن تا دمای دلخواه بالا برده می‌شود. این جامد با آهنگ ثابتی تبخیر می‌شود و دراین‌حال بخار آن به‌خارج رانده می‌شود. فرض می‌شود که آهنگ تبخیر برابر با آهنگی است که مولکولهای بخار، اگر بین جامد و بخار تعادل برقرار می‌بود، به‌جامد برمی‌خوردند. در فصل ۵ (مسئلهٔ ۵–۵ ، ه) نشان داده شد که این آهنگ برابر $P/\sqrt{2\pi mkT}$ است، بنابراین آهنگ از دست دادن جرم به ازای واحد سطح، $\dot{M}/A$، برابر است با

---

1. Egerton 2. Raleigh 3. Lange
4. static method 5. McLeod gauge
6. Bourdon gauge 7. Langmuir

$$\frac{\dot{M}}{A}=P\sqrt{\frac{m}{2\pi RT}} \quad \text{یا} \quad P=\frac{\dot{M}}{A}\sqrt{\frac{2\pi RT}{m}}$$

که m وزن مولکولی است. این روش موقعی‌که مادهٔ مورد نظر به‌صورت سیمی با نقطهٔ ذوب بالا است خیلی مفید است.

۳. «روش بردن‌پخشی نودسن[1]». این‌روش نوعی‌دیگر ازروش لانگمویر است‌که درآن نیازی به‌اندازه‌گیری وزن و سطح جامد نیست. درعوض، بخار درحال تبخیر ازمیان یک روزنه باسطح مقطع‌معلوم‌می‌گذرد وآنگاه دریک‌تلهٔ‌سرد چگالیده می‌شود. اندازه‌گیری جرم بخار چگالیده شده بعدازیک فاصلهٔ زمانی، کمیت $\dot{M}$ را به‌دست می‌دهد.

روشهای ماهرانهٔ زیادی که شامل جذب نوری، چرخیدن امتداد ارتعاش نور با قطبش خطی، اندازه‌گیری پرتوزایی، تبادل ایزوتوپ و غیره می‌شوند وجود دارند، ولی این روشها فقط به‌کار محققان این رشته می‌خورند. هیچ یک از این‌روشها آنقدرکه به‌نظر می‌رسد ساده نیستند و همگی‌همراه با خطاهایی‌هستندکه ممکن است تاحدود ۵ یا ۱۰ درصد هم برسد. نقدی برتمامی این روشها، همراه با جداول مفصل، درکتاب سودمندی توسط نسمیانوف[2] آمده است.

وابستگی‌کامل فشار بخار به‌دما نیاز به‌یک فرمول با چهار ثابت قابل تنظیم دارد. فرمولهای زیادی پیشنهاد شده‌اند، ولی فرمولی‌که نسمیانوف بهترین می‌داند عبارت است از

$$\log P=A-\frac{B}{T}+CT+D\log T \qquad (۱۴-۱۰)$$

مقادیرثابتها و l_0 درکتاب او آورده شده‌اند.

دررابطهٔ بین l_0 و حد نسبت c_v/β (وقتی $T \to 0$)، نظم جالب توجهی پیدا شده است. درجدول ۶.۱۰ مقادیر این دوکمیت برای ۲۰ عنصر فلزی درج شده است. منحنی ترسیم شده درشکل ۱۲.۱۰ نشان می‌دهدکه

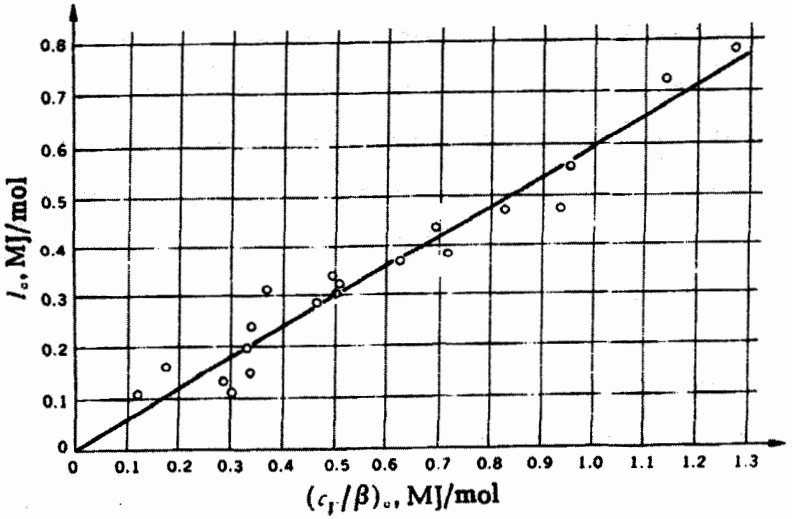
$$l_0 \approx \frac{3}{5}\left(\frac{c_v}{\beta}\right)_0 \qquad (۱۵-۱۰)$$

---

1. Knudsen
2. A. N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Academic Press, New York, 1963.

جدول ۶.۱۰ نسبت ظرفیت گرمایی به ضریب انبساط و گرمای تصعید فلزات

فلز	$(c_V/\beta)_0$, kJ/mol	l_0, kJ/mol	فلز	$(c_V/\beta)_0$, kJ/mol	l_0, kJ/mol
Ag	۴۷۰	۲۸۴	Na	۱۲۰	۱۰۸
Al	۳۷۴	۳۱۲	Nb	۱۱۵۰	۷۲۲
Au	۶۳۲	۳۶۷	Pb	۳۳۲	۱۹۷
Be	۵۱۳	۳۲۱	Pd	۷۲۵	۳۸۲
Cd	۳۰۲	۱۱۲	Pt	۹۶۴	۵۵۵
Cu	۵۰۰	۳۳۸	Sn	۵۰۷	۳۰۲
In	۳۴۳	۲۳۸	Ta	۱۲۸۰	۷۸۰
Fe	۷۰۰	۴۳۶	Th	۸۳۵	۴۷۰
Li	۱۷۷	۱۶۰	Ti	۹۴۳	۴۷۲
Mg	۳۴۰	۱۴۶	Zn	۲۸۸	۱۳۱



شکل ۱۲.۱۰ گرمای تصعید در صفر مطلق متناسب با $(c_V/\beta)_0$ است.

مسائل

۱۰-۱ مایع اشباع شدهٔ دی‌اکسیدکربن در دمای ۲۹۳K و فشار $۵٫۷۲ \times ۱۰^۶ \text{Pa}$ یک فرایند خفانشی را تا فشار $۱٫۰۱ \times ۱۰^۵ \text{Pa}$ طی می‌کند. دمای مخلوط حاصل از جامد و بخار ۱۹۵K است. چه‌کسری از مایع تبخیر می‌شود؟ (انتالپی مایع اشباع شده درحالت اولیه ۲۴۲۰۰J/mol، و انتالپی جامد اشباع‌شده در حالت نهایی ۶۷۵۰J/mol است. گرمای تصعید درحالت نهایی ۲۵۱۰۰J/mol است.)

۱۰-۲ ثابت‌کنید که درحین یک انتقال فاز مرتبهٔ اول، (الف) انتروپی کل سیستم تابعی خطی ازحجم کل است و (ب) تغییر انرژی عبارت است از

$$\Delta U = L\left(۱ - \frac{d \ln T}{d \ln P}\right)$$

۱۰-۳ وقتی‌سرب درفشار اتمسفری ذوب می‌شود، نقطهٔ ذوب آن ۶۰۰K است، چگالی آن‌کاهش‌می‌یابد واز $۱۱٫۰۱ \text{ به } ۱۰٫۶۵ \text{ g/cm}^۳$ می‌رسد و گرمای‌نهان ذوب ۲۴٫۵ J/g است. نقطهٔ ذوب درفشاری برابر $۱٫۰۱ \times ۱۰^۷ \text{ Pa}$ چقدر است؟

۱۰-۴ مقداری آب درنقطهٔ انجماد $(T_i \text{ ، } P_i)$ یک ظرف فولادی محکم را به‌طورکامل پرمی‌کند. دما درحجم ثابت تا T_f تقلیل‌داده می‌شود، درحالی‌که فشار تا P_f بالامی‌رود.

(الف) نشان دهیدکه کسری ازآب، y، که یخ می‌زند برابر است با

$$y = \frac{v''_f - v''_i}{v''_f - v'_f}$$

(ب) فرضهای‌آسان‌سازی راکه باید درنظر گرفت تابتوان y را به‌صورت زیرنوشت، صریحاً بیان‌کنید

$$y = \frac{v''[\beta''(T_f - T_i) - \kappa''(P_f - P_i)]}{v''_f - v'_f}$$

(ج) y را به ازای

$$i = ۰°\text{C} \text{ ، } ۱٫۰۱ \times ۱۰^۵ \text{ Pa} \text{ ؛ } f = -۵°\text{C} \text{ ، } ۵٫۹۸ \times ۱۰^۷ \text{ Pa} \text{ ؛}$$
$$\beta'' = -۶۷ \times ۱۰^{-۶} \text{ K}^{-۱} \text{ ؛ } \kappa'' = ۱۲٫۰۴ \times ۱۰^{-۱۱} \text{ Pa}^{-۱} \text{ ؛}$$
$$v''_f - v'_f = -۱٫۰۲ \times ۱۰^{-۴} \text{ m}^۳/\text{kg}$$

محاسبه‌کنید.

۱۰-۵ (الف) ثابت‌کنیدکه برای یک فاز تنها

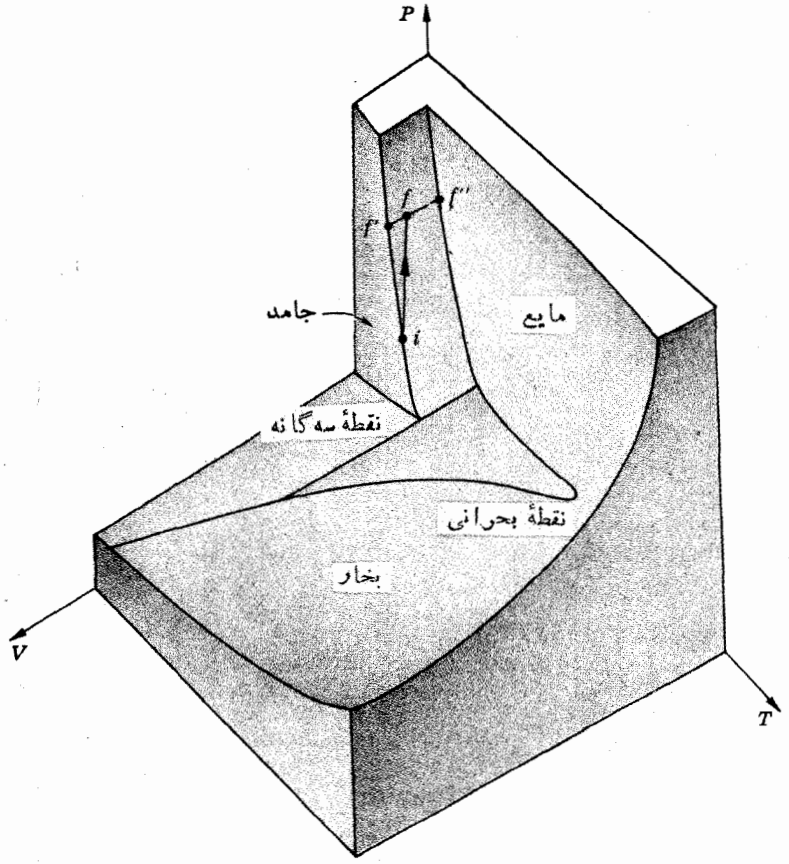
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \frac{c_P}{Tv\beta}$$

(ب) $(\partial P/\partial T)_s$ را برای یخ در $-3°C$، درصورتی‌که $c_p = 2{,}01 kJ/kg \cdot K$، $v = 1{,}09 \times 10^{-3} m^3/kg$ و $\beta = 1{,}58 \times 10^{-4} K^{-1}$ باشد، محاسبه کنید.

(ج) یخ در ابتدا در $-3°C$ و $1{,}01 \times 10^5 Pa$ است. فشار به طور بی‌دررو افزایش داده می‌شود تا اینکه یخ به‌نقطهٔ ذوب خود برسد. این نقطهٔ ذوب درچه دما و فشاری است؟

[راهنمایی: خطی‌که شیب آن $(\partial P/\partial T)_s$ است درچه نقطه‌ای خطی را که شیب آن برابر شیب منحنی ذوب، یعنی $-1{,}35 \times 10^7 Pa/K$، است قطع می‌کند؟]

۱۰-۶ شکل م ۱۰-۱ یك سطح ترمودینامیکی را برای آب، آن‌طورکه ازسمت مربوط



شکل م ۱۰-۱

به دمای زیاد دیده می‌شود، نشان می‌دهد. یک کیلوگرم یخ را درحالت i ($T_i = ۲۷۳\,\mathrm{K}$ ، $P_i = ۱٫۰۱ \times ۱۰^۵\,\mathrm{Pa}$) در نظربگیرید. چنانچه یخ یک‌تراکم هم‌انتروپی تا حالت f را طی کند:

(الف) چرا حالت f درناحیهٔ آمیزه است؟ به‌عبارت‌دیگر، چرا مقداری از یخ ذوب می‌شود؟

(ب) نشان دهیدکه کسری از یخ، x ، که ذوب می‌شود با رابطهٔ زیرتعیین می‌شود

$$x = \frac{s'_f - s'_i}{s''_f - s'_f}$$

(ج) به‌طورصریح بیان‌کنیدکه چه فرضهای آسان‌سازی باید قائل شد تا x را بتوان به‌صورت زیرنوشت

$$x = -\frac{c'_P(T_f - T_i) - T_f v' \beta'(P_f - P_i)}{(l_F)_f}$$

(د) به‌ازای $T_f = ۲۷۲\mathrm{K}$ ، $P_f = ۱٫۳۵ \times ۱۰^۷\,\mathrm{Pa}$ ، $c'_P = ۲٫۰۱\,\mathrm{kJ/kg \cdot K}$ ، $v' = ۱٫۰۹ \times ۱۰^{-۳}\,\mathrm{m^۳/kg}$ ، $\beta' = ۱٫۵۸ \times ۱۰^{-۴}\,\mathrm{K^{-۱}}$ ، $(l_F)_f = ۳۳۱\,\mathrm{kJ/kg}$ ، x را محاسبه کنید.

۱۰-۷ یک‌میلهٔ فولادی به‌شکل‌متوازی‌السطوح قائم به‌ارتفاع a وعرض b مطابق شکل م ۱۰-۲ درقطعه‌ای از یخ جای دارد، به‌کمک یک میدان مغناطیسی خارجی، نیروی‌ثابت به‌طرف پایین $\mathcal{F}$ را برمیله وارد می‌آوریم. کل سیستم در دمای $۰^\circ\mathrm{C}$ است.

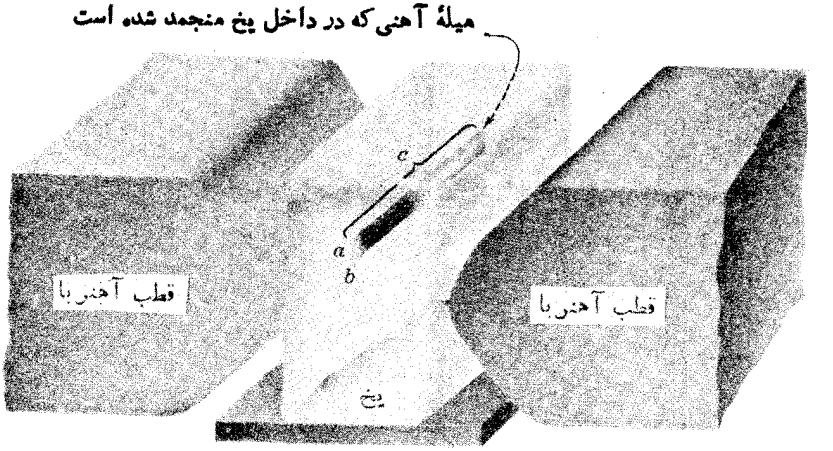
(الف) نشان‌دهیدکه کاهش دمای‌یخی‌که مستقیماً زیرمیله قرارگرفته عبارت است از

$$\Delta T = \frac{\mathcal{F}T(v' - v'')}{bcl_F}$$

(ب) یخ زیر میله ذوب می‌شود (رک مسئلهٔ ۱۰-۶)، و تمام آبی‌که به‌این صورت تشکیل شده است به قسمت بالای میله رانده می‌شود و درآنجا دوباره یخ می‌زند. این پدیده به انجماد مجدد معروف است. بنابراین گرما دربالای میله آزاد می‌شود و از طریق فلز و لایهٔ آب زیر فلز هدایت می‌شود و توسط یخ زیرلایهٔ آب جذب می‌شود. نشان‌دهید سرعتی‌که با آن میله در یخ فرو می‌رود برابر است با

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{U'T(v' - v'')\mathcal{F}}{\rho l_F^۲ bc}$$

که U' ضریب انتقال‌گرمای سراسری مسیر هدایت‌گرما، مرکب از فلز و لایهٔ آب،



شکل م ۱۰-۲

می‌باشد. U' از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{1}{U'}=\frac{x_m}{K_m}+\frac{x_w}{K_w}$$

که x_m و x_w بترتیب ضخامت فلز و لایهٔ آب‌اند، و K_m و K_w رسانایی گرمایی آنهاست.

(ج) با فرض اینکه ضخامت لایهٔ آب درحدود 10^{-5} m و رسانایی آن درحدود ۰٫۶ W/m.K، طول میله ۰٫۱ m و a و b هریك برابر 10^{-3} m باشد، وقتی $\mathcal{F}=10^{2}$ N است میله با چه سرعتی پایین می‌رود؟ (رسانایی گرمایی فولاد ۶۰ W/m · K است.)

۱۰-۸ بعضی از ویژگیهای آب و بخار اشباع شده درنزدیکی نقطهٔ بحرانی در جدول زیرآمده است

h''', kJ/kg	h'', kJ/kg	v''', $10^{2}m^{3}/kg$	v'', $10^{2}m^{3}/kg$	P, 10^{5} Pa	T, K
۲۷۹۱٫۲	۸۵۲٫۴	۱۲۷٫۱۴	۱٫۱۵۶۵	۱۵٫۵۵۱	۴۷۳
۲۷۹۹٫۵	۱۰۸۵٫۸	۵۰٫۰۲	۱٫۲۵۱۳	۳۹٫۷۷۶	۵۲۳
۲۷۴۸٫۴	۱۳۴۵٫۴	۲۱٫۶۲	۱٫۴۰۴۱	۸۵٫۹۱۷	۵۷۳
۲۵۶۶٫۱	۱۶۷۲٫۹	۸٫۸۲۲	۱٫۷۴۰۷	۱۶۵٫۳۷	۶۲۳
۲۰۹۵٫۲	۲۰۹۵٫۲	۳٫۱۴۷	۳٫۱۴۷	۲۲۱٫۱۴۵	۶۴۷

l_{rc}/T_c را برحسب $P(v''' - v'')/T$ رسم و شیب آن را تعیین کنید و با شیب خط شکل ۷.۱۰ مقایسه کنید.

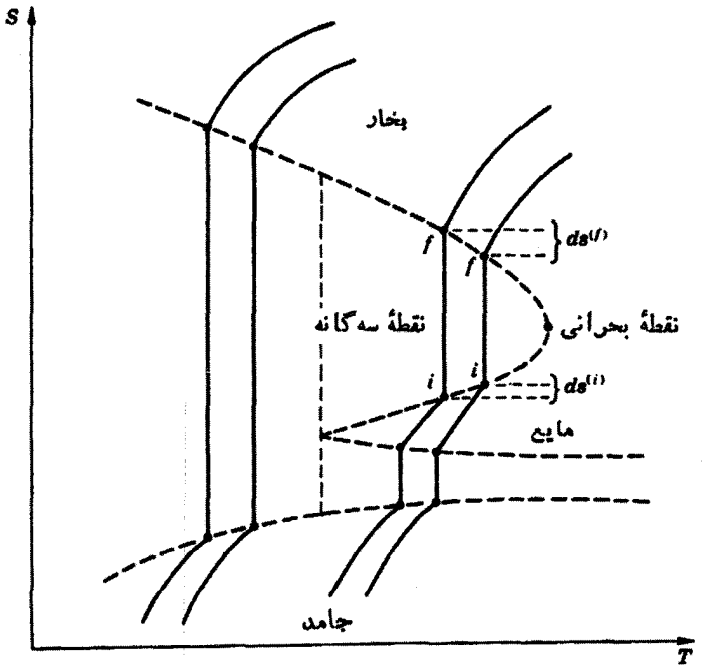
۱۰-۹ در شکل م ۱۰-۳ چندین نمونه از دوگذار فاز مجاور هم - یکی در $(T\ ,\ P)$ و دیگری در $(T+dT\ ,\ P+dP)$ - برروی یک‌نمودار ST نشان داده شده‌اند. ظرفیت گرمایی دراشباع ثابت به‌طریق زیر تعریف می‌شود

$$c_{\text{sat}}^{(i)} = T\frac{ds^{(i)}}{dT}$$

و

$$c_{\text{sat}}^{(f)} = T\frac{ds^{(f)}}{dT}$$

نشان دهید



شکل م ۱۰-۳

$$\frac{dl}{dT}-\frac{l}{T}=c_{\text{sat}}^{(f)}-c_{\text{sat}}^{(i)} \qquad \text{(الف)}$$

$$c_{\text{sat}}=c_P-Tv\beta\frac{dP}{dT} \qquad \text{(ب)}$$

$$\frac{dl}{dT}=c_P^{(f)}-c_P^{(i)}+l\left(\frac{1}{T}-\frac{(v\beta)^{(f)}-(v\beta)^{(i)}}{v^{(f)}-v^{(i)}}\right) \qquad \text{(ج)}$$

۱۰-۱۰ دو تبخیر مجاور هم، یکی در $(T\ ,\ P)$ و دیگری در $(T+dT\ ,\ P+dP)$ را درنظر بگیرید. فرض کنید $v''\gg v'''$ و $v'''=RT/P$. نشان دهید که برای بخار ضریب انبساط در اشباع ثابت عبارت است از

$$\frac{1}{v'''}\left(\frac{dv'''}{dT}\right)_{\text{sat}}=\frac{1}{T}\left(1-\frac{l_v}{RT}\right)$$

۱۰-۱۱ با به‌کاربردن معادلهٔ حالت وان‌دروالس

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

نشان دهید

$$P_c=\frac{a}{27b^2}\ ,\qquad v_c=3b\ ,\qquad T_c=\frac{8a}{27bR}$$

و RT_c/P_cv_c را محاسبه کنید.

۱۰-۱۲ با به‌کاربردن معادلهٔ حالت دیتریچی[1]

$$P=\frac{RT}{v-b}\,e^{-a/RTv}$$

نشان دهید

$$P_c=\frac{a}{4e^2b^2}\ ,\qquad v_c=2b\ ,\qquad T_c=\frac{a}{4Rb}$$

و RT_c/P_cv_c را محاسبه کنید.

۱۰-۱۳ بلورهای ید دارای وزن اتمی ۱۲۷ kg/kmol و گرمای ویژهٔ

1. Dieterici

$5/197\ \mathrm{kJ/kg \cdot K}$ می‌باشند. بخار ید را می‌توان یك گاز کامل دواتمی با c_p ثابت تصور کرد. در $301\ \mathrm{K}$ ، فشار بخار $51/5\ \mathrm{N/m^2}$ ، و در $299\ \mathrm{K}$ برابر $43/5\ \mathrm{N/m^2}$ است. گرمای نهان تصعید را (الف) در $300\ \mathrm{K}$ ، (ب) درصفرمطلق و (ج) در $200\ \mathrm{K}$ محاسبه کنید.

۱۰-۱۴ گرمای تصعید «روی» در $600\ \mathrm{K}$ برابر $130\ \mathrm{kJ/mol}$ است. ظرفیت گرمایی روی جامد طوری است که داریم

$$\int_0^{600} c_P' \, dT = 13800\ \mathrm{J/mol}$$

و B در $600\ \mathrm{K}$ برابر $1/96$ است. فشار بخار روی در $600\ \mathrm{K}$ برابر $4/67 \times 10^{-3}\ \mathrm{mm \cdot Hg}$ است. با فرض اینکه بخار روی یك گاز کامل است، حساب کنید (الف) گرمای تصعید درصفرمطلق و (ب) ثابت فشار بخار را.

۱۰-۱۵ فشار بخار آمونیاك جامد برحسب میلیمتر جیوه از رابطهٔ $\ln P = 27/92 - 3754/T$ و فشار بخار آمونیاك مایع از رابطهٔ $\ln P = 24/38 - 3063/T$ بدست می‌آیند.

(الف) دمای نقطهٔ سه‌گانه چقدر است؟

(ب) سه گرمای نهان درنقطهٔ سه‌گانه چه مقدارند؟

۱۰-۱۶ نقطهٔ سه‌گانهٔ هیدروژن در $T_{TP} = 14\ \mathrm{K}$ است. چگالی H_2ی جامد دراین نقطه $81\ \mathrm{kg/m^3}$ ، و ازآن H_2ی مایع $71\ \mathrm{kg/m^3}$ است. فشار بخار مایع از رابطهٔ

$$\ln P(\mathrm{atm}) \approx 6/8 - \frac{122}{T} - 0/5 \ln T$$

و دمای ذوب از رابطهٔ

$$T_M = 14 + \frac{P(\mathrm{atm})}{33}$$

بدست می‌آید.

(الف) سه‌گرمای نهان در نقطهٔ سه‌گانه را برحسب R با تقریب ۵ درصد محاسبه کنید.

(ب) شیب منحنی فشار بخار جامد را در T_{TP} محاسبه کنید.

۱۰-۱۷ درمسئلهٔ ۱۱-۱۰ نشان داده خواهد شد که شدت باریکهٔ اتمی، I، که از شکاف

باریك یك‌کورهٔ حاوی یك جامد، که در دمای T با بخارش درتعادل است، خـارج می‌شود برابراست با

$$I=\frac{P}{\sqrt{۲\pi mkT}}$$

که m جرم اتمی، k ثابت بولتزمن و P فشار بخار است. اگر l گرمای نهان مولی‌باشد، حجم مولی جامد قابل صرفنظر باشد و بخار نظیر یك‌گاز کامل رفتارکند، نشان دهید

$$\frac{۱}{I}\frac{dI}{dT}=\frac{۱}{T}\left(\frac{l}{RT}-\frac{۱}{۲}\right)$$

بخش دوم

کاربرد مفاهیم اساسی

۱۱

مکانیك آماری

۱۰۱۱ اصول اساسی

دربررسی نظریهٔ جنبشی، که دربخش ۱۰.۵ آمد، مولکولهای یك گاز کامل را نمی‌توانستیم کاملاً مستقل از یکدیگر درنظر بگیریم، زیرا دراین‌صورت مولکولها نمی‌توانستند به‌یك توزیع‌سرعت متعادل برسند. بنابراین‌فرض کردیم که برهم‌کنش‌رخ می‌دهد، اما فقط درموقع برخورد با سایر مولکولها و با دیواره‌ها. برای توصیف این شکل محدود از برهم‌کنش، می‌گوییم مولکولها «برهم‌کنشی ضعیف دارند» و یا «مستقل‌گونه»[1] هستند. بررسی ذراتی که برهم‌کنشی نیرومند می‌کنند خارج از حوزهٔ بحث حاضراست.

مولکولهای یك‌گاز کامل‌علاوه بر اینکه مستقل‌گونه هستند، مشخصهٔ دیگری هم دارند. آنها تمیز ناپذیرند[2] زیرا جایشان درفضا معلوم نیست. دربخش ۱۰.۵ تأکید شدکه مولکولها نه‌مکان مرجعی دارند و نه‌سرعت مرجعی. ذراتی‌که جایگاه شبکه‌ای منظمی را دریك بلور اشغال می‌کنند تمیز پذیرند، زیرا مقیدند کـه حول مواضع ثابتی نـوسان‌کنند؛ بنابراین یك ذره را می‌توان از روی مکان آن از همسایگانش تمیز داد. بررسی‌آماری یك بلورکامل به‌عنوان تعدادی ذرهٔ تمیزپذیر مستقل‌گونه، درفصل بعد انجام خواهد شد. در

---

1. quasi-independent 2. indistinguishable

این فصل توجه خود را به‌ذرات تمیزناپذیر مستقل گونهٔ یک گاز کامل معطوف می‌کنیم.

فرض کنید که یک گاز کامل تک‌اتمی شامل N ذره باشد کـه N ، طبق معمول، عدد بسیار بـزرگی، مثلاً $۱۰^{۲۰}$ ، است. گاز را محبوس درمحفظه‌ای مکعبی شکل بـه‌ضلع L درنظرمی‌گیریم و ابتدا فرض می‌کنیم که تمام انرژی ϵ هرذره ازنوع انرژی جنبشی‌انتقالی است، درجهت x داریم

$$\epsilon_x = \frac{۱}{۲} m\dot{x}^۲ = \frac{(m\dot{x})^۲}{۲m} = \frac{p_x^۲}{۲m}$$

که p_x مؤلفهٔ x اندازه حرکت‌است. چنانچه فرض‌شودکه ذره‌آزادانه بین‌دوصفحه به‌فاصلهٔ L از یکدیگر دررفت وآمد است، ساده‌ترین شکل مکانیک‌کوانتومی می‌گویدکـه، دریـک رفت وبرگشت‌کامل (ازیک دیواره به‌دیوارهٔ دیگر وبازگشت مجدد، یا پیمودن مسافت‌کل $۲L$)، حاصلضرب اندازه حرکت ثابت p_x درکل‌مسیر $۲L$ مساوی است با حاصلضرب عدد صحیح n_x درثابت پلانک h . بنابراین داریم

$$p_x \cdot ۲L = n_x h$$

با جایگزین‌کردن این نتیجه درمعادلهٔ قبل، داریم

$$\epsilon_x = n_x^۲ \frac{h^۲}{۸mL^۲}$$

یا

$$n_x = \frac{L}{h}\sqrt{۸m\epsilon_x}$$

مقادیر مجاز انرژی جنبشی ϵ_x گسسته هستند و وابسته به اعداد صحیح n_x ، ولی وقتی n_x به‌اندازهٔ یک واحد تغییر می‌کند، تغییری‌که در ϵ_x به‌وجود می‌آید خیلی کوچک است، زیرا خود n_xخیلی‌بزرگ است. برای‌اینکه‌نشان دهیم n_x نوعاً خیلی بزرگ‌است، جعبه‌ای‌مکعبی رادرنظربگیریدکه حاوی‌هلیوم‌گازی در $۳۰۰\ \mathrm{K}$ باشد وهربعد آن مثلاً $۱۰\ \mathrm{cm}$ باشد. در پایان فصل ۵ [معادلهٔ (۵-۲۲)] نشان داده شد که میانگین انرژی یک‌گاز کامل $۳/۲kT$ است. چون یک مولکول دارای سه درجهٔ آزادی است و هیچ جهت مرجحی وجود ندارد، نتیجه می‌شود که میانگین انرژی وابسته به‌هردرجهٔ آزادی انتقالی برابر $۱/۲\ kT$ است. پس داریم

$$\epsilon_x = \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2} \times ۱٫۴ \times ۱۰^{-۲۳} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \times ۳۰۰\,\mathrm{K}$$
$$= ۲٫۱ \times ۱۰^{-۲۱}\,\mathrm{J}$$

و

$$n_x = \frac{۰٫۱\,\mathrm{m}}{۶٫۶ \times ۱۰^{-۳۴}\,\mathrm{J \cdot s}} \sqrt{۸ \times ۶٫۶ \times ۱۰^{-۲۷}\,\mathrm{kg} \times ۲٫۱ \times ۱۰^{-۲۱}\,\mathrm{J}}$$
$$= \frac{۰٫۱ \times ۱۰٫۵ \times ۱۰^{-۲۴}}{۶٫۶ \times ۱۰^{-۳۴}}$$
$$\approx ۱۰^{۹}$$

بنابراین، وقتی n_x به‌اندازهٔ واحد تغییرمی‌کند، تغییر انرژی به‌قدری کوچك است که برای اکثر مقاصد عملی می‌توان فرض‌کرد کـه انرژی به‌طور پیوسته تغییر می‌کند. ایـن فرض بعداً، وقتی لازم باشد که انتگرال را به‌جای حاصل جمع قراردهیم، مفید واقع‌خواهد شد.

با احتساب سه مؤلفهٔ اندازه حرکت، برای انرژی جنبشی کل یك ذره داریم

$$\epsilon = \frac{p_x^۲ + p_y^۲ + p_z^۲}{۲m} = \frac{h^۲}{۸mL^۲}(n_x^۲ + n_y^۲ + n_z^۲) \qquad (۱-۱۱)$$

تخصیص یك‌عدد صحیح به‌هریك از n_x ، n_y و n_z معادل است با تعیین‌یك حالت‌کوانتومی برای ذره. تمام حالتهایی‌که با مقادیری از nها که در رابطهٔ $n_x^۲ + n_y^۲ + n_z^۲ = \text{const.}$ صدق می‌کنند مشخص می‌شوند،دارای انرژی یکسانی هستند. مثالی‌که گاگنهایم* آورده است حالتهای مربوط بـه مقادیر n_x ، n_y و n_z مندرج در جدول ۱.۱۱ هستندکـه انرژی هریك $\epsilon = ۶۶h^۲/۸mL^۲$ است. ۱۲ حالت‌کوانتومی وجود دارند که وابسته به یك تراز انرژی واحد هستند، و بنابراین می‌گوییم‌که این تراز انرژی دارای واگنی ۱۲ است. در حالتهای واقعی، $n_x^۲ + n_y^۲ + n_z^۲$ عدد بسیار بزرگی است، بـه‌طوری‌کـه واگنی یك تـراز واقعی فوق‌العاده زیاد است.

ترازهای انرژی هرچقدر هم‌که به‌یکدیگر نزدیك باشند،باز فقط تعدادگسسته‌ای از آنها بـرای مولکولهای یـك‌گاز کامل وجود دارد. تعیین جمعیت این ترازهـای انـرژی به‌هنگام تعادل، یعنی تعیین تعداد ذرات $N_۱$ با انرژی $\epsilon_۱$ ، تعداد ذرات $N_۲$ با انرژی $\epsilon_۲$

---

* E. A. Guggenheim, *Boltzmann's Distribution Law*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.

جدول ۱۰۱۱ $n_x^2+n_y^2+n_z^2=۶۶$

	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
n_x	۸	۱	۱	۷	۱	۴	۷	۴	۱	۵	۵	۴
n_y	۱	۸	۱	۴	۷	۱	۱	۷	۴	۵	۴	۵
n_z	۱	۱	۸	۱	۴	۷	۴	۱	۷	۴	۵	۵

وغیره، مسألهٔ بنیادی مکانیک‌آماری‌است. اثبات اینکه تعداد حالتهای کوانتومی g_i مربوط به‌یك تراز انرژی i (واگنی تراز) خیلی بزرگتر ازتعداد ذراتی‌است‌که تراز را پرمی‌کنند، کارساده‌ای است (رك مسألهٔ ۱۱-۲). پس داریم

$$g_i \gg N_i \qquad (۱۱-۲)$$

بنابراین، خیلی بعید است‌که درهرلحظه یك حالت‌کوانتومی را بیشتر از یك ذره اشغال‌کند.

درهرلحظه، بعضی از ذرات سریع حرکت می‌کنند و بعضی‌کند، به‌طوری‌کـه ذرات بین تعداد زیادی حـالتهای‌کوانتومی مختلف توزیع می‌شوند. با گذشت زمان، ذرات بـا یکدیگر و با دیواره‌ها برخورد می‌کنند یا فوتونهایی را گسیل و جذب می‌کنند، به‌طوری که هرذره با رفتن ازیك حالت‌کوانتومی به‌حالت دیگر، دستخوش تغییرات زیادی می‌شود. فرض اساسی مکانیك آمـاری آن است کـه احتمال اشغال شدن تمام حالتهای کوانتومی یکسان است. احتمال اینکه یك ذره خود را دریك حالت‌کوانتومی معلوم بیابد برای تمام حالتها یکسان است.

حال N_i ذره را درهریك از g_i حالت‌کوانتومی مربـوط به انرژی ϵ_i درنظر بگیرید. یك ذره برای اشغال g_i حالت کـوانتومی مختلف، g_i راه دارد. ذرهٔ دوم هم g_i راه دارد والخ. بنابراین، تعدادکل راهها بـرای توزیع N_i ذرهٔ تمیزپذیر بین g_i حـالت‌کوانتومی، برابر $g_i^{N_i}$ است. اما کمیت $g_i^{N_i}$ زیاده از حد بزرگ است، چرا کـه بـه ذرات تمیزپذیری نظیر A ، B و C درشکل ۱۰۱۱ مربوط می‌شود. این شکل ۶ راه متفاوت را، که ازآنها سه ذرهٔ تمیزپذیر می‌توانند حالتهای‌کوانتومی ۲ ، ۷ و ۱۳ را اشغال‌کنند، نشان می‌دهد. چنانچه ذرات هویت نداشته باشند، فقط یك راه برای اشغال این حالتهای‌کوانتومی خاص وجود دارد، یعنی باید تعداد راههای مختلف را به ۶ ، کـه $3!$ است تقسیم کـرد. تعداد

۱	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	A					B						C			
	A					C						B			
	B					A						C			
	B					C						A			
	C					A						B			
	C					B						A			

شکل ۱۰۱۱ ۶ راه وجود دارد برای اینکه سه ذرهٔ تمیزپذیر A ، B و C سه حالت کوانتومی معلوم را اشغال کنند.

جایگشتهای[1] N_i جسم تمیزپذیر عبارت است از $N_i!$. پس چنانچه کمیت $g_i^{N_i}$ به این ضریب تقسیم شود نتیجهٔ حاصل برای ذرات تمیزناپذیر برقرار خواهد بود. بنابراین

$$\left\{\begin{array}{l}\text{تعداد راههایی که می‌توان } N_i \\ \text{ذرهٔ تمیزناپذیر را بین } g_i \text{ حالت} \\ \text{کوانتومی توزیع کرد}\end{array}\right\} = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad (۳-۱۱)$$

باید یادآور شد که N ذرهٔ تمیزناپذیر مستقل‌گونه را فقط برای سادگی در داخل جعبهٔ مکعبی فرض کردیم. براحتی می‌توانستیم جعبه‌ای مکعب مستطیل شکل با سه بعد متفاوت اختیار کنیم، که دراین‌صورت معادلهٔ (۱۱-۳) تغییری نمی‌کرد.

۲۰۱۱ توزیع تعادلی

دیدیم که درمورد یك گاز کامل، حالتهای کوانتومی زیادی وجود دارند که به‌یك تراز انرژی مربوط می‌شوند و واگنی هرتراز خیلی بیشتر از تعدادذراتی است که درهرلحظه درآن تراز پیدا می‌شوند. تصریح اینکه درهرلحظه تعداد

N_1 ذره در تراز انرژی ϵ_1 با واگنی g_1
N_2 ذره در تراز انرژی ϵ_2 با واگنی g_2
$\vdots$ $\vdots$ $\vdots$
N_i ذره در تراز انرژی ϵ_i با واگنی g_i
$\vdots$ $\vdots$ $\vdots$

1. permutations

درظرفی به‌حجم V وجود دارند، درحالی‌که تعدادکل ذرات‌گاز N و انرژی آن U است، در واقع توصیف یک حالت ماکروسکوپیک گاز است. تعداد راههایی‌که ازآنها می‌توان به‌این‌حالت ماکروسکوپیکی رسید، Ω، برابر است با حاصلضرب جملاتی از نوع معادلهٔ (۱۱-۳)، یا

$$\boxed{\Omega=\frac{g_1^{N_1}}{N_1!}\,\frac{g_2^{N_2}}{N_2!}} \qquad (۱۱-۴)$$

کمیت Ω را احتمال ترمودینامیکی این حالت ماکروسکوپیکی خاص‌گویند. اسامی دیگر این‌کمیت عبارتند از تعداد حالتهای میکروسکوپیکی و تعداد سیماها[1]. اسم‌آن هرچه باشد، هرقدر Ω بزرگتر باشد، احتمال پیدا کردن دستگاه N ذره‌ای دراین‌حالت بیشتراست. فرض براین است که، چنانچه V، N و U ثابت نگاه داشته شوند، حالت تعادل گاز، حالت ماکروسکوپیکی‌ای است که درآن Ω بیشینه است. بنابراین برای پیداکردن جمعیت تعادلی ترازهای انرژی، به‌دنبال مقادیری از N می‌گردیم که Ω، یا ساده‌تر $\ln\Omega$، را بیشینه کنند.

چون $\ln\Omega$ شامل فاکتوریل اعداد بزرگ است، بهتر است تقریب استرلینگ[2] را به‌کاربریم، که به طریق زیر می‌توان آن را به‌دست آورد: لگاریتم طبیعی فاکتوریل x عبارت است از

$$\ln(x!)=\ln ۲+\ln ۳+\cdots+\ln x$$

چنانچه مطابق شکل ۲.۱۱، یک‌رشته پله برروی نموداری‌که اعداد صحیح درامتداد محور x ها و $\ln x$ درامتداد محور y های آن برده شده‌اند، رسم‌کنیم، سطح زیر هرپله درست برابر لگاریتم طبیعی است، زیرا عرض هرپله برابر واحد است. بنابراین سطح زیر پله‌ها از $x=۱$ تا $x=x$ برابر با $\ln(x!)$ است. وقتی x بزرگ باشد می‌توان پله‌ها را با منحنی هموارکه درشکل ۲.۱۱ با خط‌چین نشان‌داده شده است، جایگزین‌کرد. بنابراین وقتی x بزرگ است داریم

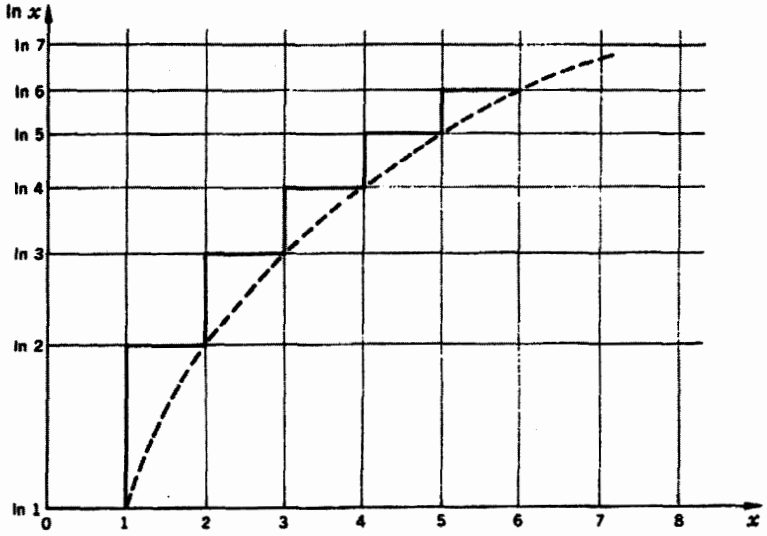
$$\ln(x!)\approx\int_۱^x \ln x\,dx$$

با انتگرال‌گیری جزء به‌جزء داریم

$$\ln(x!)\approx x\ln x-x+۱$$

---

1. complexions 2. Stirling's approximation



شکل ۲۰۱۱ وقتی x بزرگ است، سطح زیرمنحنی خط‌چین تقریباً برابر با سطح زیرپله‌ها $(\ln 2+\ln 3+\ln 4+\cdots+\ln x)$ است.

آنگاه اگر از ۱ درمقابل x صرفنظر کنیم، داریم

$$\boxed{\ln(x!)\approx x\ln x-x} \qquad (۵-۱۱)$$

این فرمول، تقریب استرلینگ است.

با به‌کاربردن تقریب استرلینگ درمعادلهٔ (۱۱-۴)، داریم

$$\ln\Omega=N_1\ln g_1-N_1\ln N_1+N_1+N_2\ln g_2-N_2\ln N_2+N_2+\cdots$$
$$=\sum N_i\ln g_i-\sum N_i\ln N_i+\sum N_i$$

یا

$$\ln\Omega=\sum N_i\ln\frac{g_i}{N_i}+N \qquad (۶-۱۱)$$

که درآن از رابطهٔ $\sum N_i=N$ استفاده شده است. حال مسأله این است که $\ln\Omega$ را با توجه به‌شرایط زیر بیشینه کنیم

$$\sum N_i=N=\text{const.} \qquad (۷-۱۱)$$

$$\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.} \qquad (۸-۱۱)$$

قبل از اینکه با روش ضرایب لاگرانژ اقدام به‌حل این مسأله بکنیم، باید به خاطر داشته باشیم که ϵها و gها ثابت هستند. تنهامتغیرها عبارتند از جمعیتهای ترازهای انرژی، وحاصل جمع آنها، یعنی N، ثابت است. چون $dN = 0$، دیفرانسیل $\ln \Omega$ برابراست با

$$d \ln \Omega = \sum d\left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i}\right) = \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum \frac{N_i}{g_i}\left(-\frac{g_i}{N_i^2}\right) dN_i$$

$$= \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - d \sum N_i$$

$$= \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i \qquad (۹-۱۱)$$

با صفر قراردادن دیفرانسیل $\ln \Omega$ وگرفتن دیفرانسیل از معادلات (۱۱-۷) و (۱۱-۸)، داریم

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \cdots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \cdots = 0$$

$$dN_1 + \quad dN_2 + \cdots + \quad dN_i + \cdots = 0$$

و

$$\epsilon_1 dN_1 + \quad \epsilon_2 dN_2 + \cdots + \quad \epsilon_i dN_i + \cdots = 0$$

ازضرب‌کردن دومین معادله در $\ln A$ وسومین معادله در $-\beta$، که $\ln A$ و $-\beta$ ضرایب لاگرانژ هستند (رك ضمیمهٔ ب)، داریم

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \cdots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \cdots = 0$$

$$\ln A\, dN_1 + \ln A\, dN_2 + \cdots + \ln A\, dN_i + \cdots = 0$$

و

$$-\beta \epsilon_1 dN_1 - \beta \epsilon_2 dN_2 - \cdots - \beta \epsilon_i dN_i - \cdots = 0$$

اگر این معادلات را با هم جمع کنیم، می‌توانیم ضریب هر dN را برابر صفر قراردهیم. جملهٔ i ام عبارت است از

$$\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta \epsilon_i = 0$$

یا

$$\ln \frac{N_i}{g_i} - \ln A = -\beta \epsilon_i$$

یا

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i} \qquad (۱۱-۱۰)$$

بنابراین می‌بینیم که جمعیت هرتراز انرژی به‌هنگام تعادل با واگنی تراز متناسب است و با انرژی تراز به‌صورت نمایی تغییرمی‌کند.

قدم بعدی تعیین اهمیت فیزیکی ضرایب لاگرانژ A و β است.

۳.۱۱ اهمیت A و β

جمعیت N_i مربوط به iامین تراز انرژی از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

با جمع N_i های تمام ترازهای انرژی، داریم

$$\sum N_i = A \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

و

$$A = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \qquad (۱۱-۱۱)$$

حاصل‌جمعی که درمخرج کسرآمده است، درمکانیك آماری نقشی اساسی ایفا می‌کند. این حاصل‌جمع اولین بار توسط بولتزمن معرفی شد و او آن را *Zustandsumme*، یا «جمع برروی حالتها» نامید. ما اولین‌حرف این کلمه را به‌صورت یك نماد ریاضی اختیارمی‌کنیم، ولی عبارتی که برای آن به‌کار می‌بریم «تابع افراز»[1] است. لذا

$$Z = \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i} \qquad (۱۱-۱۲)$$

و

$$A = \frac{N}{Z} \qquad (۱۱-۱۳)$$

با جایگزین‌کردن این نتیجه درمعادلهٔ (۱۱-۱۰) داریم

1. partition function

$$N_i = N\frac{g_i e^{-\beta\epsilon_i}}{Z} \qquad (۱۴-۱۱)$$

بعداً نشان داده خواهد شدکه Z متناسب با حجم ظرف است. چون خواص یك گاز هم به‌حجم بستگی دارد و هم به‌دما، انتظار می‌رودکه رابطه‌ای بین β و دما وجود داشته باشد. برای واردکردن مفهوم دما درمکانیك آماری باید، درست نظیرروشی‌که درفصل ۷ برای یافتن رابطهٔ بین λ و دما انتخاب شد، از ایدهٔ اساسی تعادل‌گرمایی بین دوسیستم کمك بگیریم. درنتیجه، مطابق شکل ۳.۱۱ ، یك سیستم مرکب منزوی شامل دونمونه گازکامل را که توسط یك دیوارهٔ رسانای‌گرما از هم جدا شده‌اند، درنظر می‌گیریم. نمادهایی‌که ترازهای انرژی، جمعیتها و غیره نمونهٔ دوم را بیان می‌کنند با علامت « ^ » مشخص می‌شوند. احتمال ترمودینامیکی سیستم مرکب، Ω ، برابر است با حاصلضرب احتمالات ترمودینامیکی جداگانه، به‌طوری‌که لگاریتم آن عبارت است از

$$\ln\Omega = \sum N_i \ln\frac{g_i}{N_i} + N + \sum \hat{N}_j \ln\frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \hat{N}$$

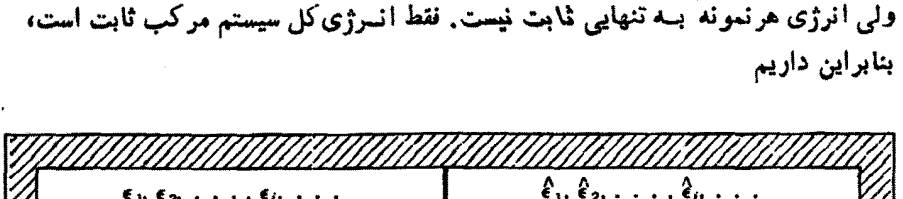
هرنمونه دارای تعداد ثابتی مولکول است، به‌طوری‌که

$$\sum N_i = N = \text{const.}$$

و

$$\sum \hat{N}_j = \hat{N} = \text{const.}$$

ولی انرژی هرنمونه به تنهایی ثابت نیست. فقط انرژی‌کل سیستم مرکب ثابت است، بنابراین داریم



شکل ۳.۱۱ یك سیستم مرکب منزوی شامل دونمونه‌گازکامل که توسط یك دیوارهٔ رسانای‌گرما جدا شده‌اند. انرژی‌کل ثابت است.

$$\sum N_i\epsilon_i+\sum \hat{N}_j\hat{\epsilon}_j=U=\text{const.}$$

برای پیدا کردن شرایط تعادل نظیر قبل عمل می‌کنیم و به‌دست می‌آوریم

$$\sum \ln\frac{g_i}{N_i}\,dN_i+\sum \ln\frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j}\,d\hat{N}_j=0$$

$$\ln A\sum dN_i \qquad =0$$

$$\ln\hat{A}\sum d\hat{N}_j=0$$

$$-\beta\sum\epsilon_i\,dN_i \quad -\beta\sum\hat{\epsilon}_j\,d\hat{N}_j=0$$

با جمع‌کردن و مساوی با صفر قراردادن هرضریب dN و $d\hat{N}$ ، دو مجموعه معادله به‌دست می‌آوریم

$$N_i=Ag_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$\hat{N}_j=\hat{A}\hat{g}_j e^{-\beta\hat{\epsilon}_j}$$

که در آنها تمام کمیتها، به‌جز β ، متفاوت هستند. وقتی دوسیستم که به‌وسیلهٔ دیوارهٔ رسانا از یکدیگر جدا شده‌اند به تعادل می‌رسند، دماها و βهای آنها یکسان‌اند. رسیدن به‌این نتیجه که β به‌دما مربوط است، اجتناب‌ناپذیر می‌شود.

درفصل ۸ نشان داده شد که انتروپی یك سیستم منزوی هنگامی که خود به‌خود دستخوش یك فرایند برگشت‌ناپذیر می‌شود، افزایش می‌یابد. در خاتمهٔ چنین فرایندی، وقتی تعادل برقرار می‌شود، انتروپی دارای بیشینهٔ سازگار با انرژی وحجم سیستم است. احتمال ترمودینامیکی نیز افزایش می‌یابد وبا نزدیك شدن حالت تعادل، به‌سمت یك بیشینه میل می‌کند. بنابراین ما به‌دنبال رابطه‌ای بین S و Ω هستیم. دوسیستم مشابه A و B را که با یکدیگر درتماس گرمایی هستند، یکی با انتروپی S_A و احتمال ترمودینامیکی Ω_A ، دیگری با انتروپی S_B واحتمال ترمودینامیکی Ω_B ، درنظربگیرید. چون انتروپی یك‌متغیر فزونور است، انتروپی کل سیستم مرکب برابراست با

$$S=S_A+S_B$$

اما، احتمال ترمودینامیکی برابر است با حاصلضرب احتمالهای ترمودینامیکی، یا

$$\Omega=\Omega_A\cdot\Omega_B$$

اگرقراردهیم

$$S=f(\Omega)$$

خواهیم داشت

$$f(\Omega_A \Omega_B)=f(\Omega_A)+f(\Omega_B)$$

تنها تابعی که دراین رابطه صدق می کند لگاریتم‌است. با واردکردن یك ثابت اختیاری k' ، می‌توان رابطهٔ

$$\boxed{S=k' \ln \Omega} \qquad (۱۵-۱۱)$$

را بین انتروپی و احتمال ترمودینامیکی نوشت.

قانون اول ترمودینامیك برای یك فرایند بینهایت‌کوچك یك سیستم هیدروستاتیکی عبارت است از

$$đQ=dU+P\,dV$$

چنانچه فرایند بین‌دوحالت تعادل‌نزدیك به‌هم‌روی‌دهد، می‌توان‌آن‌را به‌صورت برگشت‌پذیر انجام داد، که دراین‌حالت $đQ=T\,dS$ ، و داریم

$$dU=T\,dS-P\,dV$$

حال اگر قیدکنیم که فرایند برگشت‌پذیر در حجم ثابت V روی می‌دهد، پیوند مهم بین ترمودینامیك و مکانیك آماری، یعنی

$$\boxed{\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} \qquad (۱۶-۱۱)$$

را به‌دست خواهیم‌آورد. چون می‌توان هم S و هم U را توسط مکانیك‌آماری محاسبه‌کرد، عبارت دیفرانسیلی $(\partial S/\partial U)_V$ ، عکس دمای کلوین را به دست می‌دهد. به این طریق مفهوم ماکروسکوپیکی دما وارد مکانیك آماری می‌شود.

با به‌کاربردن روش لاگرانژ برای پیدا کردن مقادیر تعادلی جمعیتهای تراز انرژی [معادلات (۱۱-۹) و (۱۱-۱۰)] ، داشتیم

$$d \ln \Omega=\sum \ln \frac{g_i}{N_i}\,dN_i$$

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \beta\epsilon_i - \ln A$$

بنابراین

$$\begin{aligned} d\ln\Omega &= \sum \beta\epsilon_i\, dN_i - \ln A \sum dN_i \\ &= \beta\, d\sum \epsilon_i N_i - \ln A\, d\sum N_i \\ &= \beta\, dU \end{aligned}$$

که U انرژی کل سیستم است. درنتیجه

$$\beta = \frac{d\ln\Omega}{dU} = \frac{1}{k'}\frac{d}{dU}\, k' \ln\Omega = \frac{1}{k'}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

چون $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$ ، به‌نتیجهٔ زیبای زیر می‌رسیم

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k'T}} \qquad (۱۱-۱۷)$$

وقتی مقادیر واقعی ϵها که مناسب یک گاز کامل هستند معرفی شدند، خواهیم دید که k' چیزی جز ثابت بولتزمن، k ، نیست.

۴.۱۱ تابع افراز

دیدیم که جمعیت N_i مربوط به iامین تراز انرژی عبارت است از

$$N_i = A g_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

با قراردادن $1/k'T$ به‌جای β و N/Z به‌جای A، داریم

$$\boxed{N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/k'T}} \qquad (۱۱-۱۸)$$

که درآن

$$\boxed{Z = \sum g_i\, e^{-\epsilon_i/k'T}} \qquad (۱۱-۱۹)$$

تابع افراز Z ، دربرگیرندهٔ مرکز اطلاعات آماری راجع به ذرات سیستم است،

ازاین‌رو ارزش‌دارد که سایر ویژگیهای سیستم نظیر U ، S و P را برحسب Z بیان کنیم. چنانچه با ثابت نگاه داشتن V ، از Z نسبت به T مشتق بگیریم، داریم

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{k'T^2}\right) e^{-\epsilon_i/k'T}$$

$$= \frac{1}{k'T^2} \sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/k'T}$$

$$= \frac{Z}{Nk'T^2} \sum \epsilon_i N_i$$

$$= \frac{ZU}{Nk'T^2}$$

که ازآنجا نتیجه می‌شود

$$\boxed{U = Nk'T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V} \qquad (۲۰-۱۱)$$

و با معلوم بودن $\ln Z$ به‌صورت تابعی از T و V ، می‌توان U را محاسبه کرد. همچنین

$$S = k' \ln \Omega$$

که، طبق معادلهٔ (۱۱-۶)

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N$$

و ازآنجا

$$S = -k' \sum N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + k'N$$

به‌جای N_i/g_i مقدارش را ازمعادلهٔ (۱۱-۱۸) قرار می‌دهیم، و داریم

$$S = -k' \sum N_i \left(\ln \frac{N}{Z} - \frac{\epsilon_i}{k'T}\right) + k'N$$

و، بالاخره

$$\boxed{S = Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk'} \qquad (۲۱-۱۱)$$

که وقتی $\ln Z$ معلوم باشد روشی برای محاسبهٔ S برای ما فراهم می‌سازد.

تابع هلمهولتز را نیز می‌توان برحسب تابع افراز S از معادلهٔ (۱۱-۲۱) تعیین کرد. چون

$$F=U-TS$$

پس

$$F=U-T\left(Nk'\ln\frac{Z}{N}+\frac{U}{T}+Nk'\right)$$

$$=-k'T(N\ln Z-N\ln N+N)$$

بنابراین

$$\boxed{F=-k'T(N\ln Z+\ln N!)} \qquad (۱۱-۲۲)$$

یك معادلهٔ دیگر که دارای اهمیت است، رابطهٔ بین فشار و تابع افراز است. چون

$$dF=dU-T\,dS-S\,dT$$

$$=-P\,dV-S\,dT$$

نتیجه می‌شود که

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

ازجایگزینی مقدار F درمعادلهٔ (۱۱-۲۲)، داریم

$$\boxed{P=Nk'T\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_T} \qquad (۱۱-۲۳)$$

به‌طوری‌که باز وقتی $\ln Z$ به صورت تابعی از T و V معلوم باشد، می‌توان فشار را محاسبه کرد.

مزیت مکانیك آماری این است که مجموعه‌ای از قواعد ساده برای به‌دست‌آوردن ویژگیهای سیستم ذراتی که برهم‌کنشی ضعیف دارند، فراهم می‌آورد:

۱. با استفاده ازمکانیك کوانتومی، مقادیر ϵ مربوط به‌حالتهای کوانتومی را پیدا کنید.
۲. تابع افراز Z را برحسب T و V پیدا کنید.
۳. باگرفتن مشتق $\ln Z$ نسبت به T، انرژی را محاسبه کنید.

۴. با گرفتن مشتق $\ln Z$ نسبت به V، فشار را محاسبه کنید.
۵. انتروپی را از Z و U محاسبه کنید.
۶. تابع هلمهولتز را مستقیماً از $\ln Z$ محاسبه کنید.

۵.۱۱ تابع افراز یک گاز کامل تک‌اتمی

برای به‌کاربردن قواعد مطرح شده دربخش قبل درمورد یک گاز کامل، باید ابتدا تابع افراز مناسب را محاسبه کنیم. طبق تعریف، این تابع برابر است با

$$Z=\sum_{\text{ترازها}} g_i e^{-\epsilon_i/k'T}$$

که جمع‌بندی برروی تمام ترازهای انرژی صورت می‌گیرد. چنانچه عبارت

$$Z=\sum_{\text{حالتها}} e^{-\epsilon_j/k'T}$$

را روی تمام حالتهای کوانتومی جمع کنیم درست همان نتیجه به‌دست می‌آید. ما ابتدا فقط انرژی جنبشی انتقالی ذرات محبوس دریک جعبهٔ مکعب مستطیل شکل را که ابعاد x، y و z آن بترتیب a، b و c هستند، به‌حساب می‌آوریم. انرژی حالت کوانتومی j توسط معادلهٔ (۱۱-۱) به‌صورت زیر تعیین می‌شود

$$\epsilon_j=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

که n_x، n_y و n_z اعداد کوانتومی مشخص کنندهٔ حالتهای کوانتومی مختلف هستند. بنابراین تابع افراز یک حاصل جمع سه‌تایه‌ای[1] است: بدین‌ترتیب

$$Z=\sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2+n_y^2/b^2+n_z^2/c^2)}$$

یا

$$Z=\sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2)}\sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_y^2/b^2)}\sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_z^2/c^2)}$$

ازآنجا که مقادیر n_x، n_y و n_z که منجر به مقادیر قابل ملاحظهٔ انرژی می‌شوند خیلی بزرگ هستند وچون تغییر n_x یا n_y یا n_z به‌اندازهٔ یک واحد، تغییرخیلی کوچکی درانرژی

1. threefold sum

ایجاد می‌کند، با قراردادن علامت انتگرال به جای علامت جمع و نوشتن رابطهٔ بالا به‌صورت

$$Z=\left[\int_{0}^{\infty}e^{-(h^{2}/8mk'T)(n_{x}^{2}/a^{2})}\,dn_{x}\right]\left[\int_{0}^{\infty}e^{-(h^{2}/8mk'T)(n_{y}^{2}/b^{2})}\,dn_{y}\right]$$
$$\times\left[\int_{0}^{\infty}e^{-(h^{2}/8mk'T)(n_{z}^{2}/c^{2})}\,dn_{z}\right]$$

هیچ خطایی پیش نمی‌آید. هریك ازاین انتگرالها از نوع زیر است (رك ضمیمهٔ ج)

$$\int_{0}^{\infty}e^{-ax^{2}}\,dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

بنابراین

$$Z=\left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^{2}}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^{2}}}\right]\left[\frac{c}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^{2}}}\right]$$

و چون $abc=V$

$$Z=V\left(\frac{2\pi mk'T}{h^{2}}\right)^{3/2} \qquad (۲۴-۱۱)$$

و

$$\boxed{\ln Z=\ln V+\frac{3}{2}\ln T+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk'}{h^{2}}\right)} \qquad (۲۵-۱۱)$$

۱. فشار یك گاز کامل تك‌اتمی

$$P=Nk'T\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_{T}$$
$$=Nk'T\left(\frac{1}{V}\right)$$
$$=\frac{N}{V}k'T \qquad (۲۶-۱۱)$$

ازمقایسهٔ این نتیجه با عبارت $P=NkT/V$ برای فشار (معادلهٔ ۵-۲۳)، که براساس نظریهٔ جنبشی گازها به‌دست آمده و درآن k ثابت بولتزمن است، می‌بینیم که ضریب ثابت

اختیاری k' که در معادلهٔ $S=k'\ln\Omega$ وارد شده است چیزی جز ثابت بولتزمن نیست، یعنی

$$\boxed{k'=k=\frac{R}{N_A}} \qquad (۱۱-۲۷)$$

۲. انرژی یك گاز کامل تك‌اتمی

$$U=NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$=NkT^2\left(\frac{3}{2T}\right)$$

$$=\frac{3}{2}NkT \qquad (۱۱-۲۸)$$

این درست همان نتیجه‌ای است که ازطریق نظریهٔ جنبشی گازها برای یك گاز کامل تك‌اتمی به‌دست‌آمد ونشان می‌دهدکه وقتی ذراتی‌که هریك دارای سه درجهٔ آزادی انتقالی هستند به‌تعادل آماری می‌رسند، انرژی هرذره برابر $3/2\ kT$ می‌شود.

۳. انتروپی یك گاز کامل تك‌اتمی

$$S=Nk\ln\frac{Z}{N}+\frac{U}{T}+Nk$$

$$=Nk\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln T+\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}\right]+\frac{3}{2}Nk+Nk$$

$$=Nk\left[\frac{3}{2}\ln T+\ln\frac{V}{N}+\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}+\frac{5}{2}\right]$$

چنانچه یك مول ازگاز را درنظربگیریم، $N=N_A$ و $N_Ak=R$. بنابراین

$$s=c_V\ln T+R\ln v+R\ln\frac{(2\pi mk/h^2)^{3/2}}{N_A}+\frac{5}{2}R \qquad (۱۱-۲۹)$$

این عبارت باید با معادلهٔ (۸-۵)، یعنی

$$s=c_V\ln T+R\ln v+s_0$$

مقایسه شود، و می‌بینیم که نه فقط توانستیم به‌وسیلهٔ روشهای مکانیك‌آماری به‌این‌معادله

برسیم بلکه توانستیم ثابت s_0 را نیز محاسبه کنیم. معادلهٔ (۱۱-۲۹) که اولین بار توسط ساکور[1] و تترود[2] به‌دست آمد معمولاً به‌همین اسامی خوانده می‌شود.

۶.۱۱ تقسیم مساوی[3] انرژی

هرگاه نظریهٔ جنبشی و مکانیک آماری هردو را درمورد مولکولهای یک گاز کامل (هریک با سه درجهٔ آزادی انتقالی) به‌کار ببریم، به‌این نتیجه می‌رسیم که درحالت تعادل، انرژی هرذره وابسته به‌هریک ازدرجات آزادی انتقالی عبارت است از $\frac{1}{2}kT$. روشهای نظریهٔ جنبشی را نمی‌توان درمورد درجات‌آزادی ارتعاشی وچرخشی به‌کاربرد، ولی روش‌آماری ساده‌ای‌که اخیراً شرح داده شد قادر است دربررسی نه فقط انرژی جنبشی انتقالی، بلکه همهٔ انواع انرژی مولکولی به‌کارگرفته شود.

ویژگی تابع افرازکه آن را تا این حد سودمند می‌کند آن است‌که هرموقع انرژی یک مولکول به‌صورت مجموعهٔ جملات مستقلی‌که هریک به درجهٔ آزادی متفاوتی مربوط است، بیان شود، داریم

$$\epsilon=\epsilon'+\epsilon''+\epsilon'''+\cdots$$

درنتیجه

$$\begin{aligned}Z&=\sum e^{-\epsilon/kT}=\sum e^{-(\epsilon'+\epsilon''+\epsilon'''+\cdots)/kT}\\&=\sum e^{-\epsilon'/kT}\sum e^{\epsilon''/kT}\sum e^{-\epsilon'''/kT}\cdots\\&=Z'Z''Z'''\cdots\end{aligned}\qquad(۱۱-۳۵)$$

چنانچه انواع مختلف انرژی به‌کمک فیزیک کلاسیک محاسبه شوند، رسیدن به‌اصل کلاسیک تقسیم مساوی انرژی‌کار ساده‌ای است. معادلهٔ (۱۱-۲۵)، یعنی

$$U=NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

را اختیار می‌کنیم وآن را به‌صورت زیر می‌نویسیم

$$\langle\epsilon\rangle=\frac{U}{N}=-\frac{\partial \ln Z}{\partial(1/kT)}$$

$$\langle\epsilon\rangle=-\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}$$

---

1. Sackur 2. Tetrode 3. equipartition

فرض کنید ϵ شامل جملاتی معرف انرژی جنبشی انتقالی ازنوع $\frac{1}{2}mw^2$ ، انرژی جنبشی چرخشی ازنوع $\frac{1}{2}I\omega^2$ ، انرژی ارتعاشی ازنوع $\frac{1}{2}k\xi^2+\frac{1}{2}m\dot{\xi}^2$ ، وغیره باشد. این شکلهای مختلف انرژی همگی به‌صورت جملات مربعی از نوع $b_ip_i^2$ بیان می‌شوند. فرض کنید تعداد چنین جملاتی f باشد، یعنی

$$\epsilon=b_1p_1^2+b_2p_2^2+\cdots+b_fp_f^2$$

دراین‌صورت چون تابع افراز برابر حاصلضرب توابع افراز جداگانه است، داریم

$$Z=\int_0^\infty e^{-\beta b_1p_1^2}dp_1\int_0^\infty e^{-\beta b_2p_2^2}dp_2\cdots\int_0^\infty e^{-b_fp_f^2}dp_f$$

فرض کنید

$$y_i=\beta^{1/2}p_i \quad و \quad dy_i=\beta^{1/2}dp_i$$

آنگاه داریم

$$\int_0^\infty e^{-\beta b_ip_i^2}dp_i=\int_0^\infty e^{-\beta b_iy_i^2/\beta}dy_i/\beta^{1/2}$$

$$=\beta^{-1/2}\int_0^\infty e^{-b_iy_i^2}dy_i$$

$$=\beta^{-1/2}K_i$$

که K_i شامل β نیست. حال تابع افراز به‌شکل زیر درمی‌آید

$$Z=\beta^{-1/2}K_1\cdot\beta^{-1/2}K_2\cdots\beta^{-1/2}K_f$$

$$=\beta^{-f/2}K_1K_2\cdots K_f$$

که هیچ یک از K ها شامل β نیست. چون $\langle\epsilon\rangle=-\partial(\ln Z)/\partial\beta$ ، داریم

$$\langle\epsilon\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{f}{2}\ln\beta+\ln K_1+\ln K_2+\cdots+\ln K_f\right)$$

$$=\frac{f}{2\beta}$$

و چون $\beta=1/kT$ ، داریم

$$\boxed{\langle\epsilon\rangle=\frac{f}{2}kT} \qquad (۳۱-۱۱)$$

بنابراین گفته شده است که، وقتی تعداد زیادی ذرات مستقل گونهٔ تمیزناپذیر که انرژیشان به‌صورت حاصل جمع f جملهٔ مربعی بیان می‌شود به‌تعادل برسند، انرژی متوسط هرذره f برابر $\frac{1}{2}kT$ است. این همان اصل مشهور تقسیم مساوی انرژی است.

یک گاز کامل تک‌اتمی دارای سه درجهٔ آزادی انتقالی است؛ بنابراین، N_A اتم (یک مول) دارای انرژی u است که مساوی

$$u = N_A\left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{3}{2}RT$$

خواهد بود و

$$c_v = \frac{du}{dT} = \frac{3}{2}R$$

چون داریم $c_p = c_v + R$، $c_p = 5/2\,R$ و $\gamma = 5/3$. این محاسبات با نتایج تجربی مندرج دربخش ۴.۵ مطابقت دارند.

گازهای دواتمی H_2، D_2، O_2، N_2، NO و CO، در نزدیکی دمای اتاق ـ که چرخش روی می‌دهد، ولی ارتعاش به‌وقوع نمی‌پیوندد ـ به‌شکل دمبل‌اند و دو درجهٔ آزادی دارند. بنابراین، انرژی مولی برابراست با

$$u = \frac{5}{2}RT$$

و

$$c_v = \frac{5}{2}R, \qquad c_p = \frac{7}{2}R, \qquad \gamma = \frac{7}{5}$$

که با نتایج بخش ۴.۵ نیز مطابقت دارند.

وقتی مولکولهای چند اتمی «نرم» اند و بآسانی با بسامدهای بسیاری، مثل q، ارتعاش می‌کنند، اصل تقسیم مساوی انرژی ایجاب می‌کندکه

$$u = (3+q)RT$$

و

$$c_v = (3+q)R, \qquad c_p = (4+q)R, \qquad \gamma = \frac{4+q}{3+q}$$

چنانچه q بزرگ باشد، γ تقریباً یک است. این نتیجه با تجربه ناسازگاری کامل دارد.

ظرفیتهای گرمایی چنین مولکولهایی ثابت نیستند بلکه به‌اندازهٔ قابل ملاحظه‌ای، حتی در دمای اتاق، با دما تغییرمی‌کنند، و γ نزدیک واحد نیست.

وقتی اصل تقسیم مساوی انرژی دربارهٔ جامدات ومایعات به‌کارمی‌رود، ناسازگاری ازاین‌هم بیشتر است، و این اصل باید، به‌سود نظریه‌های کوانتومی، کنار گذاشته شود.

۷.۱۱ توزیع تندیهای مولکولی

اگر دریک گاز کامل که شامل N مولکول است، w معرف تندی یك مولکول باشد، اغلب لازم می‌آیدکه تندی متوسط $\langle w \rangle$ یا میانگین مربعی تندی $\langle w^2 \rangle$ را محاسبه کنیم، که

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w \, dN_w$$

و

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w^2 \, dN_w$$

و dN_w تعداد مولکولهایی است که تندیشان بین w و $w+dw$ است. برای محاسبهٔ این انتگرالهاباید عبارت dN_w را برحسب w ـرابطه‌ای که به قانون ماکسولی توزیع تندیهای مولکولی معروف است ـ بدانیم. درشیوهٔ اولیهٔ به‌دست‌آوردن این قانون توسط ماکسول، به‌کار گرفتن هیچ قانون فیزیکی حاکم برروفتار مولکولها هنگام برخورد با یکدیگر یا با دیواره لازم‌نمی‌آید. این‌قوانین فیزیکی درفرض اساسی بی‌نظمی[1] نهفته‌اند. این‌فرض عبارت ازاین‌است‌که درتعادل یا نزدیك‌آن، سرعت مولکولهاهیچ جهت مرجحی‌ندارد ومولکولها هیچ مکان مرجحی‌درداخل‌ظرف ندارند. چون این‌خصوصیات بی‌نظمی‌با آنچه‌که دربررسی سادهٔ مکانیك آماری دراین فصل آمده بود، یکسان‌اند، ما قانون توزیع ماکسول را از مکانیك آماری به‌دست می‌آوریم.

با معادله‌ای‌که تعداد مولکولها درحالت تعادل، N_ϵ ، (جمعیت تعادلی تراز انرژی ϵ) را برحسب انرژی ϵ بیان می‌کند، یعنی معادلهٔ (۱۱-۱۸)، شروع می‌کنیم

$$N_\epsilon = \frac{N}{Z} g_\epsilon e^{-\epsilon/kT}$$

که درآن g_ϵ تعداد حالتهای کوانتومی است‌که دردسترس مولکولهای با انرژی ϵ می‌باشد (واگنی تراز انرژی ϵ). این حالتها مربوط به‌مقادیر صحیح مثبت برای هر n_x ، n_y و n_z

1. chaos

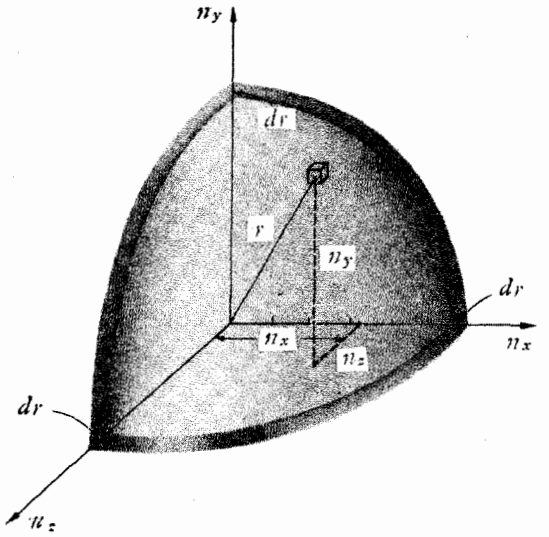
برطبق معادلهٔ (۱۱-۱)، یعنی

$$n_x^2+n_y^2+n_z^2=\frac{L^2}{h^2}8m\epsilon=r^2$$

هستند. دریك فضای سه بعدی اقلیدسی با مختصات n_x ، n_y و n_z ، هرواحد حجم شامل یك حالت کوانتومی خواهد بود. یك چنین فضایی درشکل ۴.۱۱ نشان داده شده است، که درآن فضای شامل‌عناصر باحجم واحد مربوط به انرژیهای مولکولی بین ϵ و $\epsilon+d\epsilon$ ، میان ۱/۸ مثبت دوسطح کروی به‌شعاعهای $r=(L/h)(8m\epsilon)^{1/2}$ و $r+dr$ واقع‌می‌شود. حجم این ناحیه dg_ϵ است، که

$$dg_\epsilon=\frac{1}{8}4\pi r^2\,dr$$

$$=\frac{1}{8}4\pi\cdot\frac{L^2}{h^2}8m\epsilon\,d\left[\frac{L}{h}(8m\epsilon)^{1/2}\right]$$



شکل ۴.۱۱ فضای عدد کوانتومی. تمام مولکولهایی که انرژیشان بین ϵ و $\epsilon+d\epsilon$ قراردارد، دارای‌اعدادکوانتومی‌ای هستند که در محدودهٔ بین دو سطح کروی به شعاعهای r و $r+dr$ قرار می‌گیرند، که $r=(L/h)(8m\epsilon)^{1/2}$.

با ساده‌کردن این رابطه و قراردادن $V = L^3$، داریم

$$dg_\epsilon = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\epsilon^{1/2}\,d\epsilon \qquad (۳۲-۱۱)$$

واضح است که dN_ϵ، یعنی تعداد مولکولها درگسترهٔ انرژی بین ϵ و $\epsilon+d\epsilon$، برابر است با

$$dN_\epsilon = N\frac{dg_\epsilon}{Z}e^{-\epsilon/kT} \qquad (۳۳-۱۱)$$

درمعادلهٔ (۱۱-۲۴) نشان دادیم که تابع افراز گاز کامل برابراست با

$$Z = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$$

بنابراین

$$\frac{dg_\epsilon}{Z} = \frac{2}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}}\epsilon^{1/2}\,d\epsilon$$

چنانچه تندی یك مولکول w باشد، داریم

$$\epsilon = \frac{1}{2}mw^2$$

و با جایگزینی dg_ϵ/Z و ϵ درمعادلهٔ (۱۱-۳۳)، داریم

$$dN_w = \frac{2N}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{2}mw^2\right)^{1/2}mw\,d\left(we^{-(1/2)mw^2/kT}\right)$$

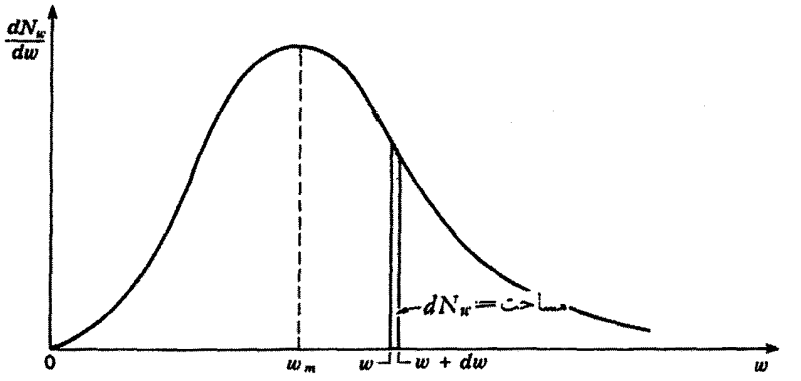
و بالاخره

$$\boxed{\frac{dN_w}{dw} = \frac{2N}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}w^2e^{-(1/2)mw^2/kT}} \qquad (۳۴-۱۱)$$

عبارت سمت راست، تابع مشهور توزیع تندی ماکسول است که درشکل ۵.۱۱ رسم شده است. شکل ۶.۱۱، این تابع را برای سه دمای مختلف نشان می‌دهد. هرچه دما بالاتر باشد، پراکندگی مقادیر تندی‌زیادتر است.

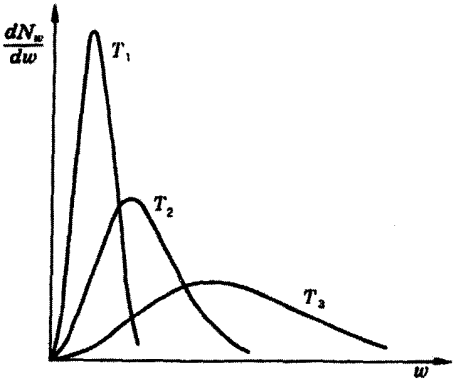
معادلهٔ ماکسول برای توزیع تندیهای مولکولی هم به‌طور مستقیم و هم به‌طور غیرمستقیم ازنظر تجربی تأیید شده است. یکی‌از متقاعدکننده‌ترین آزمایشها را استرمن[1]،

1. Estermann



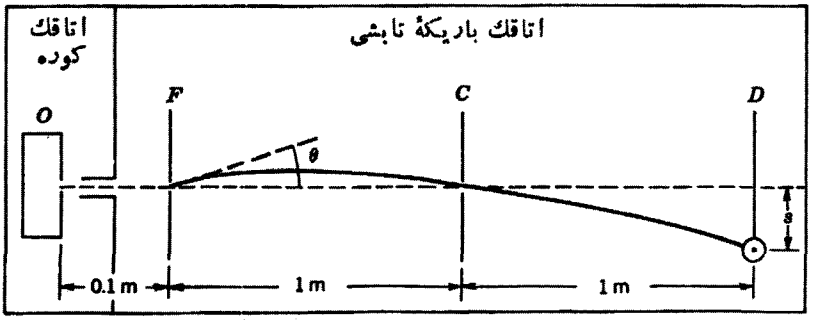
شکل ۵.۱۱ منحنی تابع توزیع تندی ماکسول.

سیمپسون[1] و اشترن[2] درسال ۱۹۲۷/۱۳۲۶ به‌وسیلهٔ دستگاهی که درآن اتمها فقط توسط نیروی گرانشی منحرف می‌شوند انجام دادند. این دستگاه طرح‌وار درشکل ۷.۱۱ نمایش داده شده است. اتمهای سزیوم ازیك شکاف خیلی باریك درکورهٔ O واقع درسمت چپ یك اتاقك طویل که تا حد زیادی از هوا تخلیه شده است، خارج می‌شوند. اکثر این اتمها توسط دیافراگم F متوقف می‌شوند وآنهایی که ازشکاف می‌گذرند تشکیل‌یك باریکهٔ نازك



شکل ۶.۱۱ توزیع سرعت ماکسولی در دماهای مختلف، $T_3 > T_2 > T_1$.

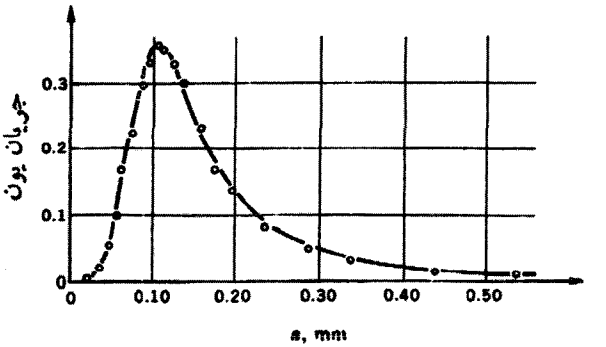
1. Simpson 2. Stern



شکل ۷.۱۱ دستگاه استرمن، سیمپسون و اشترن برای انحراف یك باریکهٔ مولکول توسط نیروی گرانش. O ، کوره، F و C ، شکافها و D ، آشکارساز است.

تقریباً افقی می‌دهند. شکاف C ، معروف به شکاف همخط ساز[1] در نیمه‌راه بین F وآشکارساز D قراردارد. اتمها به‌روش یونش سطحی آشکار می‌شوند. دراین روش تقریباً هراتم سزیوم که به یك سیم تنگستن داغ برمی‌خورد، به‌صورت یك یون مثبت سیم را ترك می‌کند و توسط یك صفحه که بار منفی دارد، جمع می‌شود. بنابراین جریان صفحه، میزانی از تعداد اتمهای سزیومی که درواحد زمان به‌سیم آشکارساز برمی‌خورند به‌دست می‌دهد.

یك تحلیل‌ساده ازمسیرهای سهمی‌شکل اتمهایی که از F و C عبورمی‌کنند، رابطه‌ای بین انحراف s و تندی w به دست می‌دهد. زاویهٔ شروع مسیر θ عملاً صفر است. نتایج تجربی درشکل ۸.۱۱ نشان داده شده‌اند، که درآن منحنی هموارترسیمی از تابع ماکسول



شکل ۸.۱۱ توزیع تندیهای اتمهای سزیوم در باریکهٔ اتمی که توسط نیروی گرانشی منحرف‌شده است. (استرمن، سیمپسون و اشترن.)

1. collimating slit

است ونقطه‌های مشخص شده نقاط تجربی‌اند.

۸.۱۱ تعبیرآماری کار و گرما

تابه‌حال تعادل‌آماری تعداد زیادی N ذرهٔ مستقل گونهٔ تمیزناپذیر دریك‌ظرف مکعبی‌شکل به‌حجم V را بررسی می‌کرده‌ایم. ترازهای انرژی ϵ_i ذرات منفردی‌که فقط حرکت انتقالی انجام می‌دهند از رابطهٔ زیرتعیین می‌شود

$$\epsilon_i=\frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

چون $L^3=V$ ، پس $L^2=V^{2/3}$ ، و با فرض اینکه B_i مجموع مربعات اعدادکوانتومی مناسب برای تراز انرژی iام باشد، داریم

$$\epsilon_i=\frac{h^2}{8m}B_iV^{-2/3}$$

با معلوم‌بودن مجموعه اعدادکوانتومی‌ای‌که B_i را تعیین می‌کنند، می‌توان گفت‌که انرژی متناظر ϵ_i فقط به‌حجم بستگی دارد. باگرفتن لگاریتم ϵ_i داریم

$$\ln\epsilon_i=\ln\frac{h^2}{8m}+\ln B_i-\frac{2}{3}\ln V$$

تأثیریك تغییرکوچك در V برروی ϵ باگرفتن مشتق از این معادله معلوم می‌شود؛ لذا

$$\frac{d\epsilon_i}{\epsilon_i}=-\frac{2}{3}\frac{dV}{V}$$

بنابراین

$$d\epsilon_i=-\frac{2}{3}\frac{\epsilon_i}{V}dV$$

$$N_i d\epsilon_i=-\frac{2}{3}\frac{N_i\epsilon_i}{V}dV$$

و

$$\sum N_i d\epsilon_i=-\frac{2}{3}\frac{U}{V}dV \qquad (۳۵-۱۱)$$

حال هم با نظریهٔ جنبشی و هم با نظریهٔ مکانیك آماری نشان دادیم‌که فشار یك‌گاز کامل از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$P=\frac{NkT}{V}$$

چون انرژی هرذره فقط ازنوع انرژی جنبشی انتقالی با سه درجهٔ آزادی است، داریم

$$U=\frac{۳}{۲}NkT$$

ازآنجا نتیجه می‌شود که

$$P=\frac{۲}{۳}\frac{U}{V} \qquad (۳۶-۱۱)$$

با جایگزین کردن این نتیجه درمعادلهٔ (۱۱-۳۵)، داریم

$$\sum N_i\,d\epsilon_i=-P\,dV \qquad (۳۷-۱۱)$$

بنابراین تغییر حجم باعث تغییراتی درمقادیر انرژی ترازهای انرژی می‌شود، بدون اینکه تغییراتی درجمعیتهای ترازها ایجادکند. هرگاه N_i تغییرکند و ϵ_i ثابت باقی بماند، از صفحهٔ ۳۶۹ داریم

$$d\ln\Omega=\beta\sum\epsilon_i\,dN_i$$

چون $kd\ln\Omega=dS$ ، $k\beta\sum\epsilon_i=dS$ ، و با قراردادن $k\beta=۱/T$ ، بالاخره داریم

$$\sum\epsilon_i dN_i=T\,dS$$

می‌بینیم که یك انتقال برگشت‌پذیرگرما، تغییراتی در جمعیتهای ترازها ایجاد می‌کند، بدون اینکه تغییری درمقادیر انرژی خود ترازها به‌وجودآورد. بنابراین، معادلهٔ $dU=\sum\epsilon_i dN_i+\sum N_i d\epsilon_i$ ، با $\sum\epsilon_i dN_i=T\,dS$ و $\sum N_i d\epsilon_i=-P\,dV$ ، قوانین اول و دوم ترمودینامیك را بیان می‌کند.

۹.۱۱ بی‌نظمی، انتروپی و اطلاعات

هرگاه درسیستمی، کار یا انرژی جنبشی به‌علت وجود اصطکاك، چسبندگی، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی یا پسماند[1] مغناطیسی تلف شود، حرکات نامنظم مولکولها افزایش می‌یابد. هرگاه مواد مختلفی با یکدیگرمخلوط یا درهم‌حل یا درداخل‌یکدیگرپخش شوند، مکانهای‌مولکولها درفضا ترتیب نامنظمتری اختیار می‌کنند. صخره‌ها خرد می‌شوند، آهن

1. hysteresis

زنگ می‌زند، بعضی فلزات خورده می‌شوند، چوب می‌پوسد، چرم متلاشی می‌شود، رنگ پوسته پوسته می‌شود، و مردم پیر می‌شوند. تمام این فرایندها شامل گذار از یك نوع «نظم» به بی‌نظمی بیشتر است. در زبان ترمودینامیك کلاسیك، این گذار بدین گونه بیان می‌شود که می‌گویند انتروپی جهان افزایش می‌یابد. بی‌نظمی مولکولی و انتروپی به‌موازات هم تغییر می‌کنند، و اگر بی‌نظمی را با تعداد راههای متفاوتی که از آنها می‌توان به‌یك حالت ماکروسکوپیکی خاص رسید اندازه بگیریم، احتمال ترمودینامیکی Ω میزانی از بی‌نظمی را به‌دست می‌دهد. پس معادلهٔ $S = k \ln \Omega$ رابطهٔ سادهٔ بین انتروپی و بی‌نظمی است.

می‌توان تعداد راههای ممکن برای رسیدن به یك حالت ماکروسکوپیکی خاص را به گونه‌ای دیگر نیز تعبیر کرد. فرض کنید از شما بخواهند که اسم کوچك شخصی را حدس بزنید. راههای انتخاب اسامی مردان و زنان به‌طور گیج کننده‌ای زیاد است. اگر هیچ نشان یا رهنمونی وجود نداشته باشد، تعداد راههایی که می‌توان به‌اسمی رسید خیلی زیاد است، و اطلاعات در دسترس کم. حال فرض کنید که به ما گفته شود که شخص مورد نظر یك مرد است. فوراً راههای انتخاب اسامی کاهش می‌یابد، درصورتی که اطلاعات افزایش یافته است. اگر به‌ما گفته شود که اسم این مرد با «ه» شروع می‌شود اطلاعات باز هم افزایش می‌یابد، زیرا در آن صورت تعداد راههای انتخاب (یا راههای برگزیدن اسم مرد) کاهش خیلی زیادی یافته است. روشن است که هرچه تعداد راههای ممکن رسیدن به یك وضعیت یا حالت خاص از یك سیستم کمتر باشد، اطلاعات بیشتر است.

رابطهٔ زیر میزانی از اطلاعات منتقل شده، وقتی که تعداد راههای انتخاب تقلیل می‌یابد و از Ω_0 به Ω_1 می‌رسد، به‌دست می‌دهد که قابل استفاده است

$$I = k \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_1}$$

هرچه این تقلیل بیشتر باشد، اطلاعات زیادتر است. چون $k \ln \Omega$ همان انتروپی S است، بنابراین

$$I = S_0 - S_1$$

یا

$$S_1 = S_0 - I$$

که می‌توان آن را این‌طور تعبیر کرد که انتروپی یك سیستم به مقدار اطلاعات دربارهٔ آن سیستم کاهش می‌یابد. به گفتهٔ بریلوئن، «انتروپی، فقدان اطلاعات دربارهٔ حالت دقیق یك سیستم را اندازه می‌گیرد.»

به عنوان مثالی از ارتباط بین انتروپی و اطلاعات، تراکم همدمای گاز کاملی (N مولکول) را که حجم آن از V_0 به V_1 می‌رسد درنظربگیرید. می‌دانیم که کاهش انتروپی برابراست با

$$S_0 - S_1 = Nk \ln \frac{V_0}{V_1}$$

اما وقتی حجم گاز را کاهش می‌دهیم، تعداد راههای رسیدن به‌این‌حالت را کاهش داده‌ایم، زیرا تعداد حالتهای میکروسکوپیکی که مختصات مکانی‌شان دراین‌حجم کوچکتر قرار گرفته، کمتراست. قبل ازتراکم، معلوم است که هرمولکول درحجم V_0 قراردارد. تعداد محلهایی که هرمولکول می‌تواند اشغال کند برابر $V_0/\Delta V$ است، که ΔV یك حجم کوچك اختیاری است. بعد از تراکم، هر مولکول باید درحجم V_1 با تعدادکمتری ازمحلهای ممکن، یعنی $V_1/\Delta V$، باشد. نتیجه می‌شودکه

$$I = k \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_1} = k \ln \frac{V_0/\Delta V}{V_1/\Delta V} = k \ln \frac{V_0}{V_1}$$

و برای تمام گاز شامل N مولکول، داریم

$$I = Nk \ln \frac{V_0}{V_1}$$

که با نتیجهٔ ترمودینامیك کلاسیك مطابقت دارد. می‌بینیم که افزایش اطلاعات حاصل از تراکم باکاهش انتروپی همراه با آن یکسان است.

ارتباط بین انتروپی و اطلاعات را می‌توان دربارهٔ مسألهٔ شیطانك ماکسول[1] به‌کار برد. ماکسول، موجودکوچکی را نزدیك دریچه‌ای که دوقسمت ازیك ظرف محتوی گاز را ازهم جدا می‌ساخت، درنظرمجسم کرد. فرض کنید شیطانك فقط وقتی دریچه را باز می‌کند که مولکولهای سریع به‌آن‌نزدیك می‌شوند، و به‌این‌ترتیب باعث می‌شودکه مولکولهای سریع دریك قسمت و مولکولهای کند درقسمت دیگر جمع شوند. واضح است که این عمل منجر به‌گذار از بی‌نظمی به‌نظم می‌شود و به‌این‌ترتیب، قانون دوم را نقض می‌کند. طبق نظر بریلوئن، شیطانك نمی‌تواند بین یك نوع مولکول و نوع دیگر فرق بگذارد، زیراکه او و مولکولها دریك محفظه در دمای یکنواخت قرار دارند و همگی درتابش همسانگرد جسم سیاه غرق هستند. شیطانك نمی‌تواند تك‌تك اتمها را ببیند. با این‌همه، مطابق تحلیل راد[2]، فرض کنیدکه بگذاریم‌شیطانك چراغ قوه‌ای به‌کاربردکه تابش آن با محفظه درتعادل

---

1. Maxwell's demon 2. Rodd

نیست. دراین‌صورت شیطانک می‌تواند دربارهٔ مولکولها اطلاعاتی به‌دست‌آورد وبدین‌وسیله انتروپی سیستم را کاهش دهد. اما پدیده‌های دیگری وارد بحث می‌شوند: ۱) انتروپی رشته‌لامپ درچراغ قوه افزایش می‌یابد. ۲) فوتونی‌که توسط یك‌مولکول پراکنده می‌شود توسط شیطانک جذب شده وباعث افزایش‌انتروپی اومی‌شود. ۳) عمل شیطانک دربازکردن دریچه تعداد حالتهای میکروسکوپیکی را که در دسترس مولکولهاست کاهش می‌دهد (از افزایش انتروپی باتری چراغ قوه می‌توان صرفنظرکرد). «راد» توانست با به‌حساب‌آوردن همهٔ این فرایندها و محاسبهٔ تغییرات حاصل در انتروپی ازنظر افزایش وکاهش اطلاعات، نشان دهدکه تغییرانتروپی کل مثبت است. پس قانون دوم نقض نمی‌شود.

دربارهٔ برگشت‌پذیری‌وبرگشت‌ناپذیری، نظم و بی‌نظمی وموارد نقض ظاهری‌قانون دوم مطلب زیاد نوشته شده است. بسختی می‌توان چیزی، به هرزبانی، قابل مقایسه با شرحی‌که درفصلی‌ازکتاب فاینمن* آمده است پیدا کرد. مطالعهٔ این فصل صمیمانه به‌تمام دانشجویان، چه آنهاکه مبتدی هستند و چه آنهاکه به سطوح بالاتری دست یافته‌اند، به‌خاطر مطالب درخشان، عمیق و دلچسب آن، توصیه می‌شود.

مسائل

(ارزش ثابتها: $k = ۱٫۳۸ \times ۱۰^{-۲۳}\ \mathrm{J/K}$ و $h = ۶٫۶۳ \times ۱۰^{-۳۴}\ \mathrm{J \cdot s}$)

۱۱-۱ یك اتم‌جیوه درجعبه‌ای مکعبی شکل به یال ۱ مترحرکت می‌کند. انرژی جنبشی آن برابر انرژی جنبشی متوسط یك مولکول گازکامل در ۱۰۰۰ K است. چنانچه اعداد کوانتومی n_x ، n_y و n_z همگی برابر n باشند، n را محاسبه کنید.

۱۱-۲ نشان دهیدکه وقتی N اتم گازکامل به‌تعادل می‌رسند، داریم

$$\frac{g_i}{N_i} = \frac{Z}{N}\, e^{\epsilon_i / kT}$$

و

$$\frac{Z}{N} = \frac{(kT)^{۵/۲}}{P}\left(\frac{۲\pi m}{h^۲}\right)^{۳/۲}$$

g_i/N_i ، $m = ۱۰^{-۲۶}\ \mathrm{kg}$ و $P = ۱۰^{۵}\ \mathrm{Pa}$ ، $T = ۳۰۰\ \mathrm{K}$ ، $\epsilon_i = ۳/۲\ kT$ به ازای

---

* *Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963-1965, Chap. 46).

را محاسبه کنید.

۱۱-۳ تابع f را که با رابطهٔ زیرتعریف می‌شود درنظر بگیرید

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$$

ابتدا نسبت به Ω_B ، و سپس نسبت به Ω_A مشتق جزئی بگیرید. دو بار انتگرال بگیرید و نشان دهید که

$$f(\Omega) = \text{const.} \ln \Omega + \text{const.}$$

۱۱-۴ اگر N ذرهٔ تمیزپذیر داشته باشیم، تعداد راههایی (Ω) که با آن می‌توان به حالت ماکروسکوپیکی که در آن N_1 ذره در g_1 حالت کوانتومی با انرژی ϵ_1 ، N_2 ذره در g_2 حالت کوانتومی با انرژی ϵ_2 و غیره هستند رسید، وقتی $g_i \gg N_i$ باشد، با رابطهٔ

$$\Omega = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots}{N_1! N_2! \cdots}$$

تعیین می‌شود.

(الف) با به‌کاربردن تقریب استرلینگ، $\ln \Omega$ را محاسبه کنید.

(ب) $\ln \Omega$ را با قید $\sum N_i = N = \text{const.}$ و $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.}$ بیشینه کنید، و توضیح دهید که چرا باید U و P همانند U و Pی ذرات تمیزناپذیر باشند ولی S باید متفاوت باشد.

۱۱-۵ N ذرهٔ تمیزناپذیر، مستقل‌گونه داریم که تادرند در ترازهای انرژی ϵ_1 ، ϵ_2 ، ... با واگنیهای g_1 ، g_2 ، ... قرارگیرند. فرض کنید که در هرحالت ماکروسکوپیکی که N_1 ذره درتراز انرژی ϵ_1 ، N_2 ذره درتراز انرژی ϵ_2 ، و غیره قرار دارند، احتمال ترمودینامیکی با عبارت بوز ـ اینشتین

$$\Omega_{BE} = \frac{(g_1 + N_1)! (g_2 + N_2) \cdots}{g_1! N_1! g_2! N_2! \cdots}$$

تعیین می‌شود. با به‌کار بردن تقریب استرلینگ و روش لاگرانژ، $\ln \Omega_{BE}$ را تحت قیود $\sum N_i = N = \text{const.}$ و $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.}$ بیشینه کنید، ونشان دهید که

$$N_i = \frac{g_i}{Ae^{-\beta \epsilon_i} - 1}$$

۱۱-۶ همان سیستم مسألهٔ ۱۱-۵ را، با این تفاوت که این‌بار احتمال ترمودینامیکی با

عبارت فرمی-دیراک

$$\Omega_{FD}=\frac{g_1!\,g_2!\cdots}{N_1!(g_1-N_1)!\,N_2!(g_2-N_2)!\cdots}$$

تعیین می‌شود، درنظر بگیرید. با به‌کاربردن تقریب استرلینگ و روش لاگرانژ، $\ln\Omega_{FD}$ را تحت قیود $\sum N_i=N=\text{const.}$ و $\sum N_i\epsilon_i=U=\text{const.}$ بیشینه کنید ونشان دهید که

$$N_i=\frac{g_i}{Ae^{-\beta\epsilon_i}+1}$$

۱۱-۷ یك سیستم گازی متشکل از N_A مولکول دواتمی تمیزناپذیر با برهم‌کنش ضعیف داریم

(الف) هرمولکول می‌تواند با بسامد یکسان ν ولی با انرژی ϵ_i

$$\epsilon_i=\left(\frac{1}{2}+i\right)h\nu \qquad (i=0,\ 1,\ 2,\cdots)$$

ارتعاش کند. نشان دهید که تابع افراز ارتعاشی Z_ν برابراست با

$$Z_\nu=\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}$$

(ب) هرمولکول می‌تواند بچرخد، و تابع افراز چرخشی Z_r همان شکل تابع افراز انتقالی را دارد، با این تفاوت که حجم V را با زاویهٔ فضایی کل 4π، جرم را با گشتاور لخت I، و نمای $3/2$ را (که مربوط به سه درجهٔ آزادی انتقالی است) با $2/2$ جایگزین می‌کنیم، زیرا فقط دو درجهٔ آزادی وجود دارد. تابع افراز چرخشی را بنویسید.

(ج) با به‌حساب آوردن انتقال، ارتعاش و چرخش، تابع هلمهولتز را محاسبه کنید.

(د) فشار را محاسبه کنید.

(ه) انرژی را محاسبه کنید.

(و) ظرفیت گرمایی مولی درحجم ثابت را محاسبه کنید.

۱۱-۸ با تعریف تندی متوسط $\langle w\rangle$ با عبارت

$$\langle w\rangle=\frac{1}{N}\int_0^\infty w\,dN_w$$

نشان دهید که

$$\langle w \rangle = \sqrt{\frac{\pi kT}{\pi m}}$$

۹-۱۱ (الف) درشکل ۵.۱۱ ، w_m را مقدار w وقتی dN_w/dw بیشینه است فرض کنید. w_m را محاسبه کنید.

(ب) یک متغیر جدید $x = w/w_m$ انتخاب کنید و $dN_x/N\,dx$ را محاسبه کنید. بیشینهٔ $dN_x/N\,dx$ را محاسبه کنید.

۱۰-۱۱ (الف) $\langle 1/w \rangle$ را محاسبه وآن را با $1/\langle w \rangle$ مقایسه کنید.

(ب) نشان دهیدکه تعداد مولکولهایی که درواحد زمان به‌واحد سطح یک دیواره برخورد می‌کند برابراست با

$$\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

۱۱-۱۱ پهن‌شدگی دوپلر[1] یک خط طیفی، با ریشهٔ میانگین مربعی (rms) تندی اتمها درمنبع نور افزایش می‌یابد. کدام یک از لامپهای زیر خط طیفی باریکتری تولید می‌کند: یک لامپ جیوهٔ ۱۹۸ در ۳۰۰ K یا یک لامپ کریپتون ۸۶ در ۷۷ K ؟

۱۲-۱۱ درچه دمایی انرژی متوسط انتقالی یک مولکول با انرژی متوسط انتقالی یک یون تک‌بار با همان جرم‌که از حالت سکون تحت اختلاف پتانسیل (الف) یک ولت، (ب) ۱۰۰۰ ولت، (ج) ۱.۰۰۰,۰۰۰ ولت، شتاب می‌گیرد، برابر است؟ (از اثرهای نسبیتی صرفنظر کنید.)

۱۳-۱۱ کوره‌ای حاوی بخار کادمیوم درفشار ۲٫۲۸ پاسکال و دمای ۵۵۰ K می‌باشد. دریک‌دیوارهٔ کوره شکافی به‌طول 10^{-2} m و پهنای 10^{-5} m وجود دارد. درطرف دیگر دیواره تاحد بالایی‌خلا* است. اگرهمهٔ اتمهایی که به‌شکاف می‌رسند ازآن عبورکنند، شدت جریان باریکهٔ اتمی چقدر است؟

۱۴-۱۱ ظرفی به‌حجم V حاوی گازی است‌که دمای آن ثابت نگاه داشته شده است. گاز به‌آرامی ازسوراخ کوچکی به‌سطح A به‌خارج نشت می‌کند. فشارخارج به‌قدری پایین‌است که هیچ مولکولی به داخل‌ظرف نشت نمی‌کند. ثابت‌کنیدکه فشار P درهرزمان τ بارابطهٔ

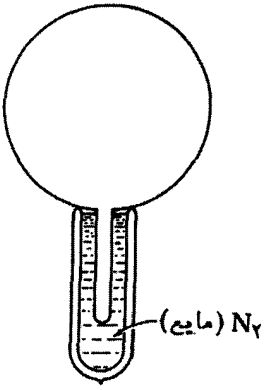
$$P = P_0 e^{-k'\tau}$$

---

1. Doppler broadening

تعیین می‌شود، که P_0 فشار اولیه است. k' را برحسب V ، A و $\langle v \rangle$ محاسبه کنید. (فرض کنید که همهٔ مولکولهایی که به‌سوراخ می‌رسند ازآن عبور می‌کنند.)

۱۱-۱۵ یک‌حباب شیشه‌ای کروی به‌شعاع ۰٫۱ m در دمای ۳۰۰ K نگاه داشته می‌شود وفقط زائده‌ای ازآن به‌سطح مقطع $10^{-4}\ m^2$ در ازت مایع فروبرده شده است، شکل م۱۱-۱. حباب درآغاز حاوی بخار آب با فشار ۱۳٫۳ Pa است.



شکل م ۱۱-۱

فرض کنید که هرمولکول آب که وارد زائده می‌شود روی جدارآن به مایع تبدیل می‌شود و همانجا می‌ماند، مدت زمان لازم برای اینکه فشار کاهش یابد و به $1{,}33 \times 10^{-4}$ Pa برسد را پیدا کنید.

۱۱-۱۶ درقسمتی از یك ظرف سربسته که سوراخی به مساحت $10^{-7}\ m^2$ دربالای آن قرار دارد، مقداری جیوه ریخته شده است. این ظرف را درمحفظه‌ای که به‌طور پیوسته تخلیه می‌شود در دمای ثابت ۰°C قرار می‌دهند. بعد از ۳۰ روز معلوم می‌شود که $2{,}4 \times 10^{-5}$ kg جیوه فرار کرده است. فشار بخار جیوه در ۰°C چقدر است؟

۱۲

ویژگیهای گرمایی جامدات

۱۰۱۲ مکانیك آماری یك بلور غیرفلزی

فصل نهم را با بحثی دربارهٔ ظرفیت گرمایی درحجم ثابت جامدات بلوری غیرفلزی خاتمه دادیم (رك بخش ۱۱.۹). دیدیم که مقادیر تجربی c_p و c_v در دماهای پایین هم عملاً همین گونه با دما تغییر می کنند. اما، در دماهای بالاتر، c_p به‌صعود ادامه می‌دهد، درحالی که c_v به‌یك‌مقدار ثابت $3R$ نزدیك می‌شود، این رفتار به قاعدهٔ دولون و پتی معروف‌است.

مقادیر نظری $c_v = (\partial u/\partial T)_v$ را، که درآن u انرژی داخلی مولی است، می‌توان به‌کمك مکانیك آماری به‌دست آورد. درحالت کلی، ایـن محاسبه فوق‌العاده پیچیده است، زیرا پدیده‌های مختلف بسیاری درانرژی داخلی جامد سهیم‌هستند. به‌طورمثال، فرض‌کنید که جسم جامد بلوری است دارای شبکه‌ای مرکب از مولکولهایی که هرکدام متشکل از چند اتم است، و بعلاوه فرض‌کنیدکه تقریباً درهرمولکول یك الکترون آزاد وجود دارد. دراین‌صورت انرژی داخلی کل می‌تواند ناشی از عوامل زیرباشد:

۱. حرکات انتقالی الکترونهای آزاد.

۲. ارتعاشات مولکولها حول مواضع تعادلشان، که اختصاراً ارتعاشات شبکه‌ای خوانده می‌شوند.

۳. ارتعاشات داخلی اتمها در درون هرمولکول.
۴. چرخش جزئی مولکولها.
۵. برانگیختگی ترازهای بالای انرژی مولکولها.
۶. اثرات بی‌هنجار.

خوشبختانه تمام این‌اثرها درهمهٔ جامدات بروزنمی‌کنند. برای مثال، درغیرفلزات، حرکات الکترونهای آزاد وجود ندارد و در فلزات، شبکه از اتمهای منفردی تشکیل شده است که اجزای‌آنها چرخش یا ارتعاش نمی‌کنند. علاوه براین، تمام اثرها درهمهٔ گستره‌های دما روی نمی‌دهند. بنابراین، حرکات الکترونهای آزاد فلزات فقط در دماهای پایین، زیر حدود ۲۰ K، تأثیرقابل‌ملاحظه‌ای برروی ظرفیت گرمایی دارند. در دماهای بالاتر ازاین، می‌توان ازآنها صرفنظر کرد. همچنین، برانگیختگی ترازهای بالای انرژی فقط در دماهای خیلی بالا رخ می‌دهد و بنابراین می‌توان در دماهای معتدل ازآنها صرفنظر کرد.

دراین‌بخش ما فقط یك بلورغیرفلزی را بررسی‌می‌کنیم که درآن‌جایگاههای شبکه‌ای توسط یك اتم منفرد یا یك یون، یا توسط یك‌مولکول صلب‌که درآن ارتعاشات، چرخشها، برانگیختگیهای داخلی و غیره را می‌توان نادیده گرفت، اشغال شده است. ذراتی را که درجایگاههای شبکه‌ای قرار می‌گیرند، نقاط شبکه‌ای خواهیم نامید وفرض خواهیم کردکه تعداد آنها N است. جای این نقاط شبکه‌ای درفضا معلوم است و بنابراین با مکانهایشان تمیزپذیرند؛ بعلاوه، فاصلهٔ این نقاط ازیکدیگر کم‌است وبا همسایگان خود قویاً برهم‌کنش می‌کنند. ابتدا این‌طور به‌نظرمی‌رسدکه روشهای‌آماری تشریح شده درفصل ۱۱،که برای ذرات تمیزناپذیر باهم‌کنش‌ضعیف مناسب بودند، دراینجا به‌کارنمی‌آیند. اماچنین نیست. چون هرنقطهٔ شبکه‌ای دارای سه مختصهٔ x، y و z است، پس‌دستگاه با N نقطهٔ شبکه‌ای دارای $3N$ مختصه است. چنانچه هرنقطهٔ شبکه‌ای از وضعیت تعادلش جابه‌جا شود واین جابه‌جایی درمقایسه با فضای بین نقاط شبکه‌ای کوچك باشد، تغییر انرژی پتانسیل بلور شامل‌جملات زیادی می‌شودکه نه‌فقط حاوی مربعهای این‌تغییرمکانها بلکه شامل جملات حاصلضربی نیز هست. درنظریهٔ نوسانهای کوچك نشان داده می‌شودکه همیشه یك‌مجموعهٔ جدید از $3N$ مختصه (که توابعی خطی ازمختصات اصلی هستند) وجود دارد که نسبت به‌آن، انرژی پتانسیل به صورت حاصل جمع دقیقاً $3N$ جملهٔ مربعی درمی‌آید. متناظر با این‌مختصات جدید، که به‌نام مختصات بهنجار خوانده می‌شوند، $3N$ اندازه حرکت وجود دارد، وانرژی جنبشی به‌صورت مجموع $3N$ جمله است‌که هریك شامل مربع یك اندازه‌حرکت است.

انرژی ذره‌ای که یک حرکت هماهنگ ساده را درجهت x طی می‌کند مساوی $\frac{1}{2}mp_x^2+\frac{1}{2}kx^2$ است. ازاین واقعیت که انرژی N نقطهٔ شبکه‌ای ارتعاشگر با $3N$ عبارت ازاین نوع تعیین می‌شود، می‌توانیم به‌این نتیجه برسیم که وقتی N نقطهٔ شبکه‌ای دستخوش جابه‌جاییهای کوچکی می‌شوند، حرکت بلور را می‌توان همچون حرکت $3N$ نوسانگر هماهنگ سادهٔ مستقل، تشریح کرد.

این نوسانگرهای هماهنگ (یا مدهای بهنجار) به تك‌تك نقاط شبکه‌ای وابسته نیستند بلکه هرکدام به‌حرکت تمامی بلور مربوط است. این نتیجه مستقل ازنوع شبکهٔ بلوراست و فقط وقتی صادق است که جابه‌جاییهایی که از وضعیتهای تعادل صورت می‌گیرند، کوچك باشند. وقتی ارتعاشات به‌حدکافی بزرگ می‌شوند، اثرهای ناهماهنگ روی می‌دهند و نوسانگرها دیگرمستقل نیستند. درواقع، تعیین مختصات بهنجاریك بلورمفروض ومحاسبهٔ بسامدهای مختلف ارتعاش $3N$ مد بهنجار، یك مسألهٔ خیلی پیچیده درمکانیك است. جای خوشبختی است که می‌توان با به‌کاربردن مکانیك آماری درمورد این مدهای بهنجار و درنظرگرفتن یکی از دوفرض ساده‌ساز، که اولی‌را اینشتین و دومی را دبی ارائه کرده است، اطلاعات قابل ملاحظه‌ای به‌دست آورد.

مسألهٔ ما درمکانیك آماری، اکنون به مسألهٔ $3N$ نوسانگر هماهنگ سادهٔ مستقل (با برهم‌کنش‌ضعیف) ولی تمیزناپذیر تبدیل‌شده است. فرض‌کنید تعداد N_ν ازاین‌نوسانگرها که همگی با بسامد ν ارتعاش می‌کنند، دراختیار داریم، برطبق نظریهٔ کوانتومی، انرژی ϵ هریك از این نوسانگرها می‌تواند فقط مقادیرگسستهٔ

$$\epsilon_i=\left(i+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad (i=0,1,2,\cdots) \qquad (1\text{-}12)$$

را اختیارکند، که h ثابت پلانك‌برابر 6.63×10^{-34} J s است. فرض‌کنیدکه درهرلحظه یك حالت ماکروسکوپیکی بلور با مشخصات زیر مشخص شود

N_0 نوسانگر با انرژی $\epsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$

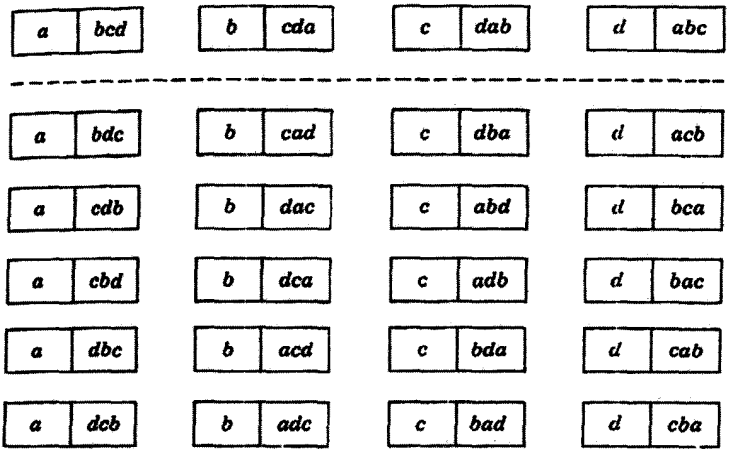
N_1 نوسانگر با انرژی $\epsilon_1=\frac{3}{2}h\nu$

N_2 نوسانگر با انرژی $\epsilon_2=\frac{5}{2}h\nu$

. . . . . .

این حالتهای انرژی غیرواگن هستند: یعنی هرحالت‌کوانتومی بیش از یك انرژی ندارد.

تعداد راههایی که از آنها N_0 ارتعاشگر می‌توانند بین حالتهای انرژی برطبق حالت ماکروسکوپیکی مشخص‌شده توزیع شوند، برابربا تعداد راههایی است که ازآنها N_0 شیء تمیزپذیر (گویهای رنگی، اجسام علامت‌دار و غیره) را می‌توان درتعدادی جعبه توزیع کرد، به‌طوری که N_0 شیء در جعبهٔ صفر، N_1 شیء در جعبهٔ ۱ و غیره قرارگیرند. برای روشن شدن مطلب، فرض کنیدکه فقط ۴ شیء a ، b ، c و d داریم که قرار است آنها را بین دوجعبه طوری توزیع کنیم که یکی ازآنها درجعبهٔ اول و سه‌تای دیگر درجعبهٔ دوم باشند. تعداد راههای مختلف قراردادن ۴ حرف درکنار هم، همان‌طورکه درشکل ۱.۱۲ نشان داده شده است، برابر ۲۴ = !۴ است. ترتیب (حالت‌میکروسکوپیکی) نشان داده شده درگوشهٔ چپ بالای شکل را درنظربگیرید، a درجعبهٔ چپ و b ، c و d درجعبهٔ راست قراردارند. تمام حالتهای میکروسکوپیکی دیگرکه درآنها حرف a درجعبهٔ سمت چپ است (که درزیرخط‌چین نشان داده شده‌اند) زائد هستند، زیرا صرفاً شامل‌جابه‌جاییهایی در داخل یك جعبه هستند. از ۶ ترتیب سمت چپ، فقط ۱/۶ یا !۱/۳ آنها را باید به‌حساب‌آورد. آنچه گفته شد برای ترتیبهایی که درآنها b در جعبهٔ سمت چپ قرار دارد نیز صحیح است، والخ. بنابراین تعدادکل ترتیبهای مختلف برابر ۴ = !۳/!۴ است.



شکل ۱.۱۲ تعداد حالتهای میکروسکوپیکی مختلف مربوط به یك حالت ماکروسکوپیکی که درآن یك ارتعاشگر در یك حالت انرژی و سه ارتعاشگر درحالت انرژی دیگری هستند برابر ۴ = ۴!/۳!۱ است. چهار حالت میکروسکوپیکی متفاوت دربالای خط چین قرار دارند، آنهاکه درزیرخط چین قرارگرفته‌اندزائدهستند.

درحالت کلی که N_0 ارتعاشگر بین سطوح انرژی به صورت N_0 ارتعاشگر درحالت با انرژی ϵ_0 ، N_1 درحالت با انرژی ϵ_1 ، و غیره توزیع شده‌اند، تعداد کل حالتهای میکروسکوپیکی، یا احتمال ترمودینامیکی Ω ، را رابطهٔ زیر تعیین می‌کند

$$\Omega=\frac{N_0!}{N_1!N_2!\cdots} \qquad (۲-۱۲)$$

که همان عبارتی است که درمسألهٔ ۱۱-۵ آمده و شامل واگنی نیز هست. انتروپی S به‌صورت زیربیان می‌شود

$$\begin{aligned}S&=k\ln\Omega\\&=k(\ln N_0!-\ln N_1!-\ln N_2!-\cdots)\\&=k(N_0\ln N_0-N_0-N_1\ln N_1+N_1-N_2\ln N_2+N_2-\cdots)\\&=k(N_0\ln N_0-\sum N_i\ln N_i)\end{aligned}$$

که باید تحت شرایط معمول، یعنی

$$\sum N_i=N_0=\text{const.}$$

و

$$\sum N_i\epsilon_i=U_0=\text{const.}$$

بیشینه شود. جزئیات این محاسبه با آنچه درفصل ۱۱ آمد یکسان است، و فقط نتایج را ذکرخواهیم کرد. داریم

$$N_i=N_0\frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{Z_0} \qquad (۳-۱۲)$$

که Z_0 تابع افراز عبارت است از

$$Z_0=\sum e^{-\epsilon_i/kT} \qquad (۴-۱۲)$$

عبارات مربوط به‌انرژی U_0 وفشار P شبیه عباراتی‌هستندکه برای ذرات تمیزناپذیر داشتیم، یعنی

$$U_0=N_0kT^2\left(\frac{\partial\ln Z_0}{\partial T}\right)_V \qquad (۵-۱۲)$$

و

$$P = N_\nu kT \left(\frac{\partial \ln Z_\nu}{\partial V}\right)_T \qquad (۶-۱۲)$$

ولی عبارت مربوط به‌انتروپی ساده‌تر است

$$S_\nu = N_\nu k \ln Z_\nu + \frac{U_\nu}{T} \qquad (۷-۱۲)$$

تعیین تابع‌افرازمخصوصاً ساده است، چون صرفاً یك تصاعد هندسی‌است با قدرنسبتی کمتر از ۱ و بینهایت جمله

$$\begin{aligned} Z_\nu &= e^{-h\nu/۲kT} + e^{-۳h\nu/۲kT} + e^{-۵h\nu/۲kT} + \cdots \\ &= e^{-h\nu/۲kT}(۱ + e^{-h\nu/kT} + e^{-۲h\nu/kT} + \cdots) \end{aligned}$$

یا

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/۲kT}}{۱ - e^{-h\nu/kT}} \qquad (۸-۱۲)$$

و

$$\boxed{\ln Z_\nu = -\frac{۱}{۲}\frac{h\nu}{kT} + \ln(۱ - e^{-h\nu/kT})} \qquad (۹-۱۲)$$

انرژی U_ν مربوط به N_ν ارتعاشگرهماهنگ برابراست با

$$\begin{aligned} U_\nu &= N_\nu kT^۲ \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z_\nu) \\ &= N_\nu kT^۲ \left[\frac{۱}{۲}\frac{h\nu}{kT^۲} - \frac{-e^{-h\nu/kT}(h\nu/kT^۲)}{۱ - e^{-h\nu/kT}}\right] \\ &= N_\nu \left(\frac{۱}{۲}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - ۱}\right) \end{aligned}$$

بنابراین انرژی متوسط هر ارتعاشگرعبارت است از

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U_\nu}{N_\nu} = \frac{h\nu}{۲} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - ۱} \qquad (۱۰-۱۲)$$

درحالت کلی، تمام $۳N$ نوسانگر هماهنگ سادهٔ هم‌ارز دارای بسامد یکسانی نیستند. فرض‌کنید dN_ν ، تعداد نوسانگرهایی باشد که بسامد آنها بین ν و $\nu + d\nu$ قرار

دارد. بنابراین

$$dN_\nu = g(\nu)\,d\nu \qquad (۱۱-۱۲)$$

که $g(\nu)$ ، یا تعداد ارتعاشگرها درواحد نواربسامد، باید برای یك بلورمفروض یا رده‌ای از بلورهای مفروض تعیین شود و شرط زیررا برآورده سازد

$$\int dN_\nu = \int g(\nu)d\nu = ۳N \qquad (۱۲-۱۲)$$

لذا انرژی N ذره ازبلور برابراست با

$$U = \int \langle \epsilon \rangle\, dN_\nu = \int \left(\frac{h\nu}{۲} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - ۱}\right) g(\nu)\,d\nu \qquad (۱۳-۱۲)$$

وظرفیت گرمایی درحجم ثابت این مقدار ازبلور عبارت است از

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \int \frac{(۱/k)(h\nu/T)^۲ e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - ۱)^۲}\, g(\nu)\,d\nu \qquad (۱۴-۱۲)$$

۲.۱۲ طیف بسامد بلورها

ساده‌ترین فرض دربارهٔ خصوصیات ارتعاشی یك بلور فرض اینشتین بود، به‌این معنی‌که تمام $۳N$ نوسانگر هماهنگ هم‌ارز، مطابق شکل ۲.۱۲ الف، دارای بسامد واحد ν_E (شاخص پایین E حرف اول اسم اینشتین را نشان می‌دهد) هستند. دراین صورت، معادلهٔ (۱۲-۱۴) به‌صورت سادهٔ زیر درمی‌آید

$$C_V = ۳N\,\frac{k(h\nu_E/kT)^۲ e^{h\nu_E/kT}}{(e^{h\nu_E/kT} - ۱)^۲}$$

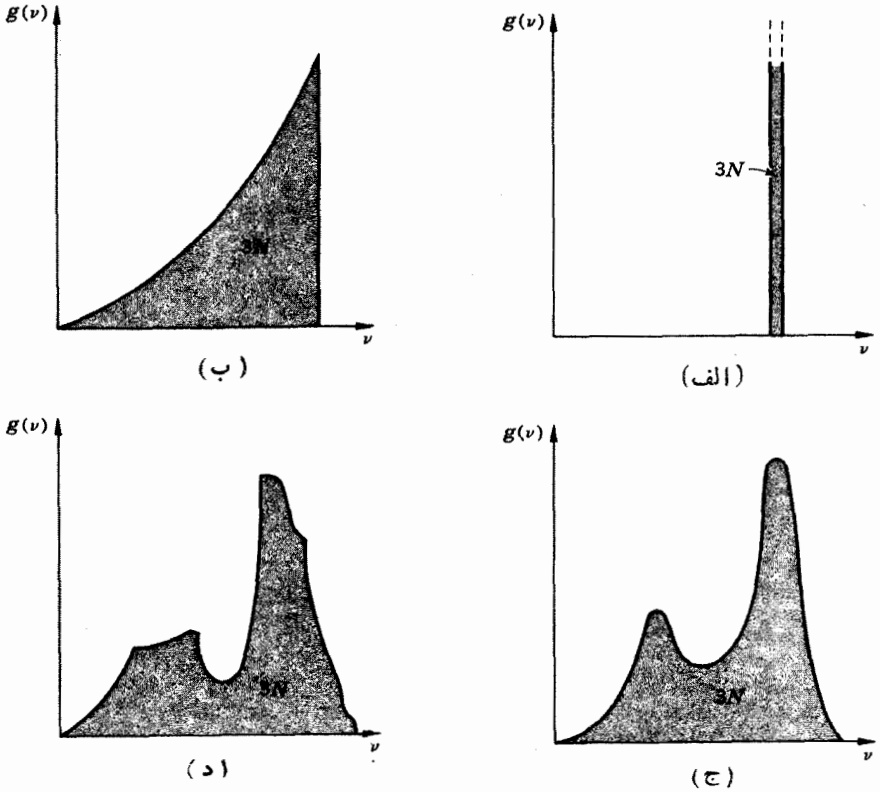
اگر Θ_E ، دمای مشخصهٔ اینشتین، را با عبارت

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k} \qquad (۱۵-۱۲)$$

تعریف‌کنیم و قراردهیم $N = N_A$ (N_A عدد آووگادرو است) ـ با به‌خاطر آوردن اینکه $N_A k = R$ (R ثابت گازی جهانی است) ـ داریم

$$\frac{c_V}{۳R} = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^۲ \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - ۱)^۲} \qquad (۱۶-۱۲)$$

این اولین باربودکه نظریهٔ کوانتومی درموردگرمای ویژهٔ جامدات به‌کارمی‌رفت، واگرچه



شکل ۲۰۱۲ طیفهای بسامد ارتعاشات شبکه‌ای. (الف) تقریب اینشتین، (ب) تقریب دبی، (ج) تقریب بلاکمن[1]، (د) محاسبهٔ دقیقتر.

فرض یکسان بودن بسامدها برای همهٔ نوسانگرهای هماهنگ هم‌ارز بسیار دور از واقعیت است، عبارت اینشتین همان شکل کلی منحنیهای شکل ۱۲.۹ را دارد. موافق با قاعدهٔ دولون و پتی، هرگاه $T \to \infty$ ، $c_v/3R \to 1$. وقتی $T \to 0$ ، $c_v/3R$ در توافق با نتایج تجربی به‌صفر نزدیک‌می‌شود، ولی به‌صورت نمایی به‌سمت صفر میل‌می‌کند که سریعتر از آن است که آزمایش نشان می‌دهد.

تقریب بعدی توسط دبی صورت گرفت، که توزیع بسامد را با این فرض محاسبه کرد که بلور محیطی پیوسته است که امواج طولی و عرضی ایستاده (یا ساکن) در آن برقرار

---

1. Blackman

می‌شوند. با این فرض، نشان دادن اینکه یك طیف پیوستهٔ بسامد طبق رابطهٔ سادهٔ

$$g(\nu)=\frac{9N}{\nu_m^3}\nu^2 \qquad (۱۲-۱۷)$$

وجود دارد که ازصفرشروع می‌شود و به‌یك بسامد بیشینهٔ ν_m منتهی می‌شود، کار ساده‌ای است. با کمی تـأمل می‌توان دیدکه $\int g(\nu)\,d\nu$ مساوی $3N$ است. تقریب دبی درشکل ۲.۱۲ ب نشان داده شده است.

با قراردادن تقریب دبی درمعادلهٔ (۱۲-۱۴) داریم

$$\frac{C_V}{3Nk}=\int_0^{x_m}\frac{(3\nu^2/\nu_m^3)(h\nu/kT)^4 e^{h\nu/kT}\,d\nu}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}$$

بهتر است یك متغیر انتگرال‌گیری جدید x به‌صورت

$$x=\frac{h\nu}{kT},\qquad x_m=\frac{h\nu_m}{kT}=\frac{\Theta}{T}$$

و دمای مشخصهٔ دبی را به‌صورت

$$\Theta=\frac{h\nu_m}{k} \qquad (۱۲-۱۸)$$

تعریف کنیم. با این کمیتهای جدید و قراردادن $N=N_A$ ، داریم

$$\frac{c_V}{3R}=\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2} \qquad (۱۲-۱۹)$$

وقتی $T\longrightarrow\infty$ ، حد بالایی انتگرال کوچك می‌شود، و عبارت زیر انتگرال برای مقادیر کوچك x به x^2 تبدیل می‌شود وپس‌از انتگرال‌گیری مقدار $1/3(\Theta/T)^3$ حاصل می‌شود. بنابراین همان‌طورکه قاعدهٔ دولون و پتی ایجاب می‌کند، $c_V/3R\longrightarrow 1$.

برای یافتن مقدار حدی $c_V/3R$ وقتی $T\longrightarrow 0$ ، بهتر است معادلهٔ (۱۲-۱۹) را با انتگرال‌گیری جزء به‌جزء به‌شکل دیگری بیان کنیم

$$\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2}=\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}x^4\,d\left(\frac{-1}{e^x-1}\right)$$

$$=\frac{3}{(\Theta/T)^3}\left[\int_0^{\Theta/T}\frac{4x^3\,dx}{e^x-1}-\frac{(\Theta/T)^4}{e^{\Theta/T}-1}\right]$$

بنابراین

$$\frac{c_V}{3R}=4\times\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}-\frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T}-1} \qquad (۱۲-۲۰)$$

وقتی $T \to 0$، داریم

$$\frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T}-1}\longrightarrow 0$$

و

$$\int_0^{\theta/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}\longrightarrow\int_0^{\infty}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}=3!\,\zeta(4)$$

که درآن $\zeta(4)$ عبارت است از یك تابع زتای ریمن[1]، که برابر است با

$$\zeta(4)=1+\frac{1}{2^4}+\frac{1}{3^4}+\cdots=\frac{\pi^4}{90}$$

بنابراین

$$\frac{c_V}{3R}\longrightarrow 4\times\frac{3}{(\Theta/T)^3}\,\frac{3!\,\pi^4}{90}=\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

چون $4\pi^4/5=77.9$، و در دماهای پایین $c=c_p=c_V$، می‌توانیم قانون T^3ی دبی را به‌یکی از دوصورت زیر بنویسیم

$$\left.\begin{aligned}\frac{c}{3R}&=77.9\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\\ c&=\frac{(125)^3\,\mathrm{mJ}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\end{aligned}\right\}\quad\left(\text{برای }\frac{T}{\Theta}<0.04\right) \qquad (۱۲-۲۱)$$

یا

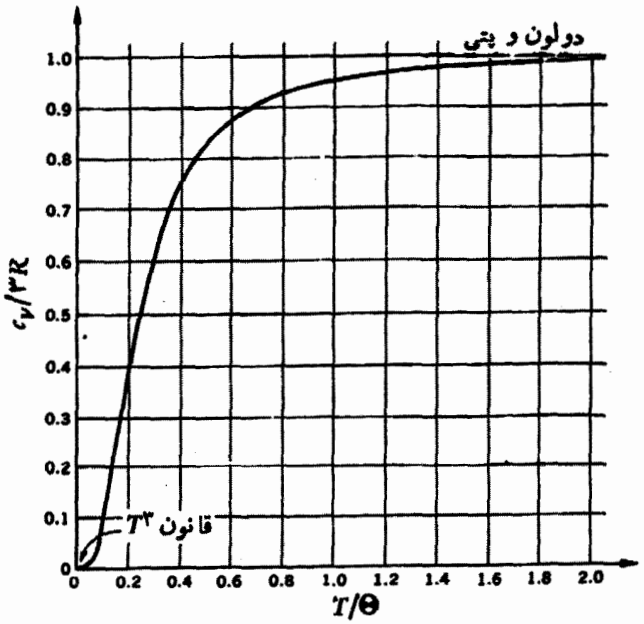
تمام مقادیر $c_V/3R$ را که از معادلهٔ (۱۲-۱۹) و (۱۲-۲۰) به دست می‌آیند نمی‌توان به‌یك شکل ساده درآورد بلکه باید آنها را به‌طور عددی تعیین کرد. نتایج این محاسبه درجدول ۱۰.۱۲ درج و درشکل ۳.۱۲ رسم شده است. یك جدول مفصل‌تر، در کتاب راهنمای *AIP* یافت می‌شود.

---

1. Riemann zeta function (دك پیوست د)

جدول ۱۰۱۲ ظرفیت گرمایی دبی

$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_v}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_v}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_v}{3R}$
۰	۰	۰٫۱۷۵	۰٫۲۹۳	۰٫۷	۰٫۹۱۶
۰٫۰۲۵	۰٫۰۰۱۲۲	۰٫۲۰	۰٫۳۶۹	۰٫۸	۰٫۹۲۶
۰٫۰۵۰	۰٫۰۰۹۷۴	۰٫۲۵	۰٫۵۰۳	۰٫۹	۰٫۹۴۲
۰٫۰۷۵	۰٫۰۳۲۸	۰٫۳	۰٫۶۱۳	۱٫۰	۰٫۹۵۲
۰٫۱۰۰	۰٫۰۷۵۸	۰٫۴	۰٫۷۴۶	۱٫۲	۰٫۹۶۳
۰٫۱۲۵	۰٫۱۳۸	۰٫۵	۰٫۸۲۵	۱٫۵	۰٫۹۸۰
۰٫۱۵۰	۰٫۲۱۳	۰٫۶	۰٫۸۶۹	۲٫۰	۰٫۹۸۸

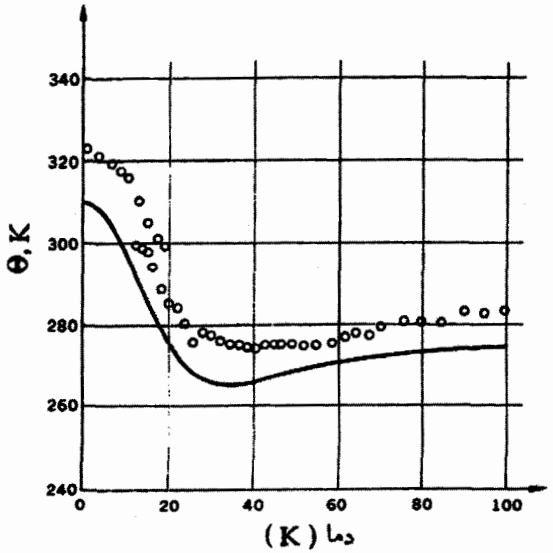


شکل ۳۰۱۲ ظرفیت گرمایی دبی

۳.۱۲ خواص گرمایی غیرفلزات

فرض اساسی نظریهٔ دبی، که منجر به‌یك تابع سادهٔ درجه دوم $g(\nu)$ شکل ۲.۱۲ب می‌گردد، درمقایسه با توابعی که به روش نظری به‌دست می‌آیند، نظیر تابع بلاك من که درشکل ۲.۱۲ج آمده است، ناپخته است. اینکه منحنی دبی (شکل ۳.۱۲) تا این اندازه با نتایج تجربی توافق دارد بسیار تعجب‌آور است. فقط وقتی که ظرفیتهای گرمایی با دقت زیاد اندازه‌گیری می‌شوند، انحرافها ازمنحنی دبی پیش می‌آیند. این انحرافها با روشهای زیر به‌دست می‌آیند. مقدار تجربی دقیق $c_v/3R$ دریك دمای معلوم T با منحنی دبی درشکل ۳.۱۲ مقایسه می‌شود، ومقدار T/Θ ی نظیرآن به‌دست می‌آید که ازآن مقدار Θ حاصل می‌شود. این عمل در دماهای گوناگون تکرار می‌شود. چنانچه تمام مقادیر Θ که به‌این طریق به دست می‌آیند یکسان می‌بودند، نظریهٔ دبی کاملاً معتبر می‌بود. ولی، همان‌طور که نقاط تجربی شکل ۴.۱۲ نشان می‌دهند این حالت پیش نمی‌آید. محاسبهٔ دقیق طیف بسامد ارتعاشات شبکه‌ای کار خیلی پیچیده و پرزحمتی است. کاربرد کامپیوترهای مدرن، کمك خیلی‌زیادی به‌محاسبات عددی کرده است، وفیزیکدانها برای‌توجیه ظرفیتهای گرمایی تجربی تا حد قابل قبولی موفق بوده‌اند.

الگوی دبی، اگر چه درگسترهٔ دماهای متوسط تقریبی است، ولی در دماهای بسیار



شکل ۴.۱۲ تغییرات Θ برحسب T برای NaCl.

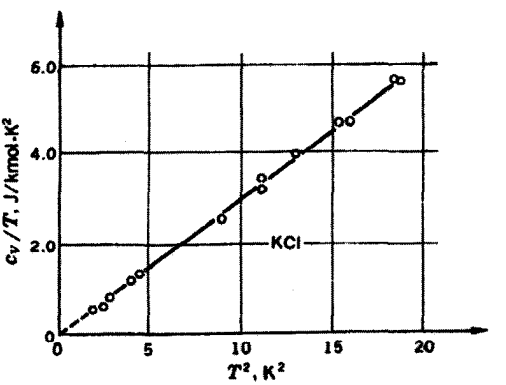
پایین، زیر $\Theta/۱۰۰$ کـه کاملاً در داخل ناحیهٔ $T^۳$ قراردارد، خیلی دقیق است. دلیل آن را می‌توان در منحنیهای (ب) و (ج) و (د) شکل ۲.۱۲ یافت. در دماهای خیلی پایین، فقط بسامدهـای کوچك ارتعاش شبکه‌ای بـرانگیخته می‌شوند به‌طوری کـه فقط قسمتهای ابتدایی منحنیها دارای نقشی هستند. محاسبهٔ $g(\nu)$ هـرقدر دقیق بـاشد، قسمت ابتدایی $g(\nu)$ همیشه درجه دوم است. بنابراین می‌توان انتظارداشت که در دماهای پایین، ازقاعدهٔ $T^۳$ ی دبی اکیداً پیروی شود و نیز مقدار Θ که از این اندازه‌گیریها بدست می‌آید باید مقدار صحیح Θ درصفرمطلق باشد. با به‌کاربردن قاعدهٔ $T^۳$ به‌صورت

$$c_v = \left(\frac{۱۲۵}{\Theta}\right)^۳ T^۳ \qquad \frac{\text{mJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

وتقسیم هردوطرف به T ، داریم

$$\frac{c_v}{T} = \left(\frac{۱۲۵}{\Theta}\right)^۳ T^۲ \qquad \frac{\text{mJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}^۲}$$

منحنی شکل۵.۱۲، میزان پیروی از این قانون را بین صفر و ۴٫۵ K برای KCl نشان می‌دهد. در جدول ۲.۱۲ مقادیر Θ درنـزدیکی صفر مطلق بـرای چند غیرفلز درج شده است.



شکل ۵.۱۲ تأیید قانون $T^۳$ ی دبی برای KCl.

جدول ۴.۱۲ دماهای دبی برای غیرفلزات

غیرفلز	Θ, K	غیرفلز	Θ, K
^{3}He (bcc)	۱۶	KBr	۱۷۴
^{4}He (hcp)	۲۶	KCl	۲۳۵
Ne	۷۵	KF	۳۳۶
Ar	۹۳	KI	۱۳۲
Kr	۷۲	RbBr	۱۳۱
Xe	۶۴	RbCl	۱۶۵
Se	۹۰	RbI	۱۰۳
Te	۱۵۳	InSb	۲۰۰
As	۲۸۲	CaF_2	۵۱۰
Ge	۳۷۰	SiO_2	۴۷۰
Si	۶۴۰	Fe_2O_3	۶۶۰
C (گرافیت)	۴۲۰	$FeSe_2$	۳۶۶
C (الماس)	۲۲۳۰	FeS_2	۶۳۷
LiCl	۴۲۲	MgO	۹۴۶
LiF	۷۳۲	ZnS	۳۱۵
NaBr	۲۲۵	TiO_2	۷۶۰
NaCl	۳۲۱	$NiSe_2$	۲۹۷
NaF	۴۹۲	Bi_2Te_3	۱۵۵
NaI	۱۶۴	H_2O	۱۹۲

۴.۱۲ خواص گرمایی فلزات

دریک بلور فلزی، جایگاههای شبکه‌ای را اتمهای فلزی منفردی اشغال می‌کنند که ارتعاشاتشان ازقوانینی شبیه آنچه‌که برای غیرفلزات جاری است، پیروی می‌کند. ولی،

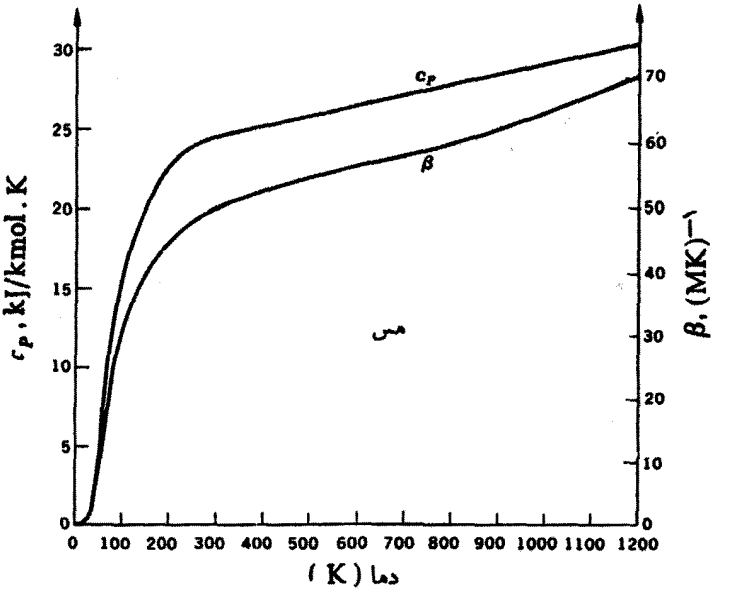
علاوه برارتعاشات شبکه‌ای، الکترونهای آزاد هم وجود دارندکه تعداد آنها ازنظر مرتبه به‌اندازهٔ تعداد اتمهاست و حرکات آنها شباهت به‌حرکات مولکولهای یك گاز دارد. اگر نظریهٔ کلاسیك گاز کامل برای گاز الکترون‌دریك فلز معتبر بود، می‌بایست ظرفیت گرمایی‌مولی درحجم ثابت در تمام دماها به اندازهٔ مقدار ثابت R ۳/۲، بیشتر می‌شد. بنابراین، در دماهای بالا، به‌جای رسیدن به‌مقدار دولون و پتی، یعنی $3R$ ، باید به‌مقدار R ۹/۲، یا حدود $37\ \mathrm{J/mol \cdot K}$ می‌رسید، و در دماهای پایین با نزدیك شدن T به‌سمت صفر، c_v باید نه‌به‌سمت صفربلکه به‌سمت R ۳/۲ میل‌می‌کرد. این واقعیت‌که تغییر c_v نسبت به‌دما درفلزات همان شکل‌کلی را داراست‌که درغیرفلزات داشت، به صورت معمایی باقی‌ماند تا اینکه زومرفلد[1]، آمارکوانتومی (آمار فرمی‌ـدیراك) را برای الکترونهای آزاد در یك فلز به‌کاربرد ونشان دادکه سهم الکترونها درظرفیت‌گرمایی فلزات نسبت به T خطی‌است وفقط در دماهای پایین وقتی جملهٔ T^3 ی دبی‌کوچك می‌شود، این سهم قابل ملاحظه می‌شود. در دماهای بالاتر، جملهٔ خطی درمقایسه با اثر ارتعاشات شبکه‌ای کوچك است. ما بعداً، پس از اینکه دیگر خواص‌گرمایی فلزات را بررسی‌کردیم، به‌این نکته باز خواهیم گشت.

c_p و β درفلزات نسبت به تغییرات متعادل فشار حساس نیستند و همانند c_p و β ی غیرفلزات با دما تغییرمی‌کنند. منحنیهای مربوط به مس (به عنوان نمونه‌ای ازفلزات) در شکل ۶.۱۲ ، که باید با منحنیهای NaCl درشکل ۶.۹ مقایسه شوند، نشان می‌دهندکه c_p و β هردو درصفر مطلق برابر صفرند، و ازصفر تا $50\ \mathrm{K}$ به‌سرعت بالا می‌روند. در دماهای بالاتر سیرصعودی‌منحنیها کاهش می‌یابد ولی به‌سمت مقادیر مجانبی میل نمی‌کند. وابستگی β به دما درفلزات، همان‌طورکه درشکل ۷.۱۲ نشان داده شده است، دارای نظم حیرت‌انگیزی است. درآنجا می‌توان مشاهده کرد که هرچه نقطهٔ ذوب بالاتر باشد ضریب انبساط حجمی پایینتر است. درنتیجه درفاصلهٔ دمایی از صفر مطلق تا نقطهٔ ذوب، تمام فلزات به‌اندازهٔ کسری از حجمهای اولیهٔ خود منبسط می‌شوند و این‌کسر برای تمام آنها تقریباً یکسان است. تقریباً این‌طور به‌نظرمی‌رسدکه فلزی مثل قلع، چون می‌داند که زود ذوب می‌شود، بسرعت با افزایش دما منبسط می‌شود، درصورتی‌که پلاتین‌که نقطهٔ ذوبش بالاست ازآهنگ انبساطش می‌کاهد.

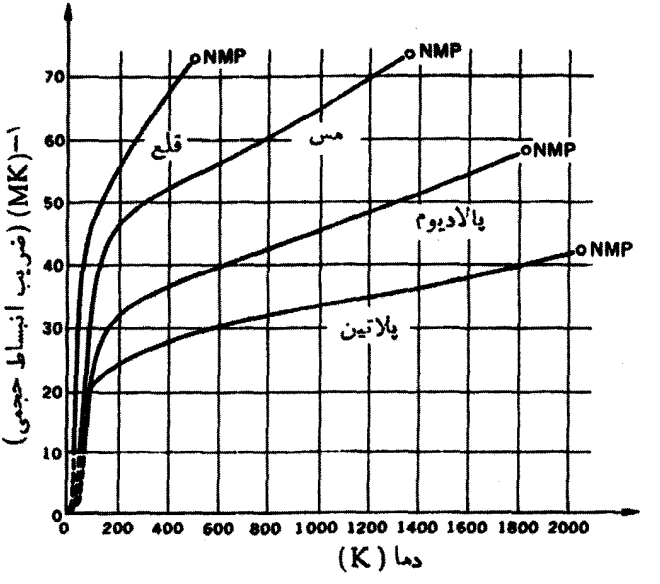
درشکل ۸.۱۲ می‌بینیم‌که تغییرضرایب تراکم بی‌دررو و همدمای مس با دما نظیر مورد NaCl درشکل ۷.۹ است. وابستگی‌کامل ویژگیهای حرارتی‌مس به دما، درجدول

---

1. Sommerfeld



شکل ۶.۱۲ تغییر c_p و βی مس نسبت به دما نظیر مورد فیر فلزات است. (با شکل ۶.۹ مقایسه کنید.)



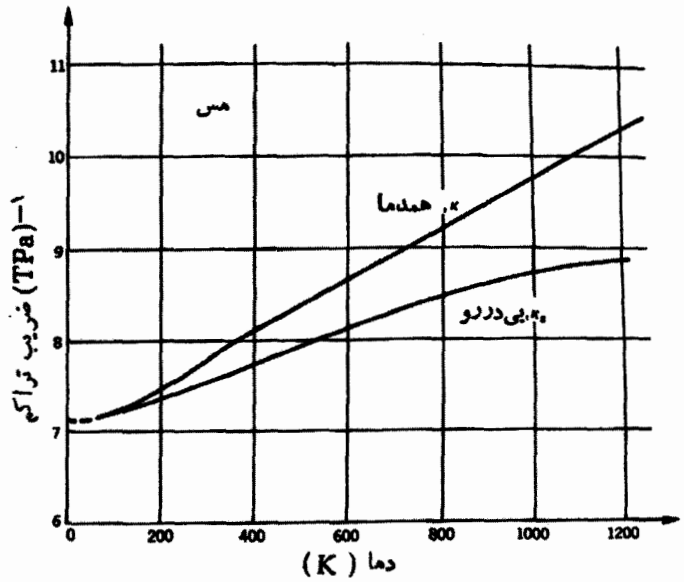
شکل ۷.۱۲ تغییر متعارف ضریب انبساط حجمی فلزات نسبت به دما. (NMP ، نقطهٔ ذوب متعارف.)

۳.۱۲ درج شده است، و درشکل ۹.۱۲ ، c_v با c_p مقایسه شده است. توجه داشته باشید که c_vی مس دربالای ۷۰۰ K اندکی از مقدار دولون و پتی تجاوز می‌کند. بعداً خواهیم دیدکه این ظرفیت گرمایی اضافی را می‌توان به‌گاز الکترون‌آزاد در داخل فلز نسبت داد.

گاز الکترون آزاد دریك فلز ازدونظراساسی با یك‌گاز معمولی تفاوت دارد. دریك گاز معمولی، تعداد حالتهای کوانتومی قابل دسترس بـرای مولکولهای گاز، خیلی بیشتر ازتعداد مولکولهاست ($g_i \gg N_i$) ، درصورتی‌کـه دریـك فلز تعداد حالتهای کوانتومی و تعداد الکترونها تقریباً با هم برابرند. ببینیم علت این امرچیست. یك الکترون که در یك فلز مکعبی به ابعاد L و حجم $V = L^3$ کم وبیش آزادانـه درحرکت است دارای انـرژی جنبشی ϵ است‌که دقیقاً شباهت به‌عبارتی‌داردکه درفصل ۱۱ برای مولکولی‌که دریك‌جعبهٔ مکعبی درحرکت است به‌دست آمد، یعنی

$$\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

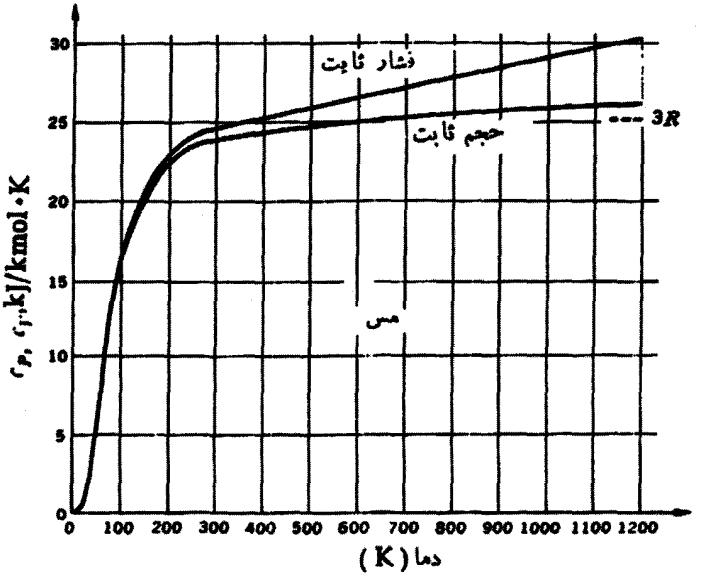
که m جرم یك الکترون و n_x ، n_y و n_z اعداد صحیح خیلی بزرگی هستند. هـرمجموعهٔ سه‌تایی‌ازمقادیر n_x ، n_y و n_z دلالت بریك‌حالت‌کوانتومی دارد، وتمام حالتهای کوانتومی



شکل ۸.۱۲ تغییر همدما و بی‌درروی ضرایب تراکم مس نسبت به‌دما.

جدول ۳.۱۲ ویژگیهای گرمایی مس

κ_S, $(TPa)^{-1}$	c_v, kJ/kmol K	v, liters/kmol	κ, $(TPa)^{-1}$	β, $(MK)^{-1}$	c_p, kJ/mol·K	T, K
۷٫۱۲	۶٫۲۴	۷٫۰۰	۷٫۱۳	۱۱٫۴	۶٫۲۵	۵۰
۷٫۱۹	۱۶٫۰	۷٫۰۱	۷٫۲۱	۳۱٫۵	۱۶٫۱	۱۰۰
۷٫۲۷	۲۰٫۳	۷٫۰۲	۷٫۳۴	۴۰٫۷	۲۰٫۵	۱۵۰
۷٫۳۴	۲۲٫۴	۷٫۰۳	۷٫۴۹	۴۵٫۳	۲۲٫۸	۲۰۰
۷٫۴۴	۲۳٫۵	۷٫۰۴	۷٫۶۳	۴۸٫۳	۲۴٫۰	۲۵۰
۷٫۵۴	۲۳٫۸	۷٫۰۶	۷٫۷۸	۵۰٫۴	۲۴٫۵	۳۰۰
۷٫۹۵	۲۴٫۵	۷٫۱۲	۸٫۳۹	۵۴٫۹	۲۵٫۸	۵۰۰
۸٫۴۹	۲۵٫۴	۷٫۲۶	۹٫۲۳	۶۰٫۰	۲۷٫۷	۸۰۰
۸٫۸۹	۲۶٫۰	۷٫۴۵	۱۰٫۳۱	۷۰٫۲	۳۰٫۲	۱۲۰۰



شکل ۹.۱۲ تغییرهمدما و بی‌دررویِ ضرایب تراکم مس نسبت به‌دما.

منتسب به یک انرژی ϵ ، برروی سطح کره‌ای به‌شعاع r درفضایی که n_x ، n_y و n_z مختصات دکارتی آن هستند قرار گرفته است و داریم

$$r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

حالتهای کوانتومی وابسته به انرژیهای واقع در فاصلهٔ بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ ، بین کره‌هایی به‌شعاعهای r و $r + dr$ قرار گرفته‌اند، و تعداد این حالتها برابر حجم قسمت مثبت این پوستهٔ کروی است. چون

$$r^2 = \frac{8mL^2}{h^2}\epsilon$$

پس

$$2r\,dr = \frac{8mL^2}{h^2}d\epsilon$$

وحجم پوستهٔ کروی بین r و $r + dr$ برابر $4\pi r^2 dr$ است. بنابراین تعداد حالتهای کوانتومی $gd\epsilon$ با انرژی بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ برابراست با ۱/۸ این حجم، یا

$$gd\epsilon = \frac{1}{8} \times 4\pi r^2 dr = \frac{\pi}{4} r \times 2r\,dr$$

$$= \frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}}\epsilon^{1/2}\frac{8mL^2}{h^2}d\epsilon$$

یا

$$g = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\epsilon^{1/2} \qquad (۲۲-۱۲)$$

می‌بینیم که g ، تعداد حالتهای کوانتومی در واحد فاصلهٔ انرژی، بستگی به $m^{3/2}$ دارد. چون الکترون، جرمی فقط در حدود ۱/۱۰,۰۰۰ جرم یك اتم، مثلاً هلیوم، دارد، نتیجه می‌شود که به‌ازای یك انرژی معلوم ممکن است تعداد حالتهای کوانتومی در یك گاز الکترون $(10^{-4})^{3/2}$ ، یا 10^{-6} برابر آنچه که دریك گاز معمولی یافت می‌شود، باشد. همچنین، دریك حجم معلوم (مثلاً 1cm^3)، ممکن است 10^{19} اتم هلیوم وجود داشته باشد، ولی دریك فلز با همان حجم، با فرض وجود تقریباً یك الکترون درهر اتم فلز، حدود 10^{23} الکترون می‌توان یافت. اگر 10^4 الکترون بیشتر و تقریباً 10^{-6} حالت کوانتومی کمتر وجود داشته باشد، واضح است که تعداد الکترونها و تعداد حالتهای کوانتومی قابل مقایسه می‌شوند.

حال، برطبق اصل طرد پائولی، فقط دو الکترون (با اسپینهای مخالف) می‌توانند یك حالت کوانتومی واحد را اشغال کنند. در دمای صفرمطلق، همهٔ الکترونها نمی‌توانند در پایینترین حالت انرژی قرار گیرند، درعوض، تمام حالتهای انرژی تا یك انرژی ϵ_F، مشهور به انرژی فرمی، پرشده‌اند. فرض کنید که حجم V از فلز شامل N الکترون آزاد باشد. درصفرمطلق، تعداد حالتهای اشغال شده توسط این الکترونها $N/2$ است، که از معادلهٔ (۱۲-۲۲) داریم

$$\frac{N}{2} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{1/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2}\, d\epsilon$$

یا

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \qquad (۱۲-۲۳)$$

برای پی‌بردن به‌بزرگی انرژی فرمی، محاسبهٔ دمای یك گاز معمولی که هرمولکول آن دارای انرژی ϵ_F است آموزنده است. این دما که دمای فرمی نام دارد، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \qquad (۱۲-۲۴)$$

که درآن k ثابت بولتزمن است. ازمعادلهٔ (۱۲-۲۳)، داریم

$$T_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \qquad (۱۲-۲۵)$$

حجم مولی مس $7{,}1 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/kmol}$ است، و با فرض وجود یك الکترون آزاد درهردواتم مس، N مساوی است با $3{,}0 \times 10^{26}$ الکترون برکیلومول. بنابراین، داریم

$$T_F = 0{,}24 \frac{(6{,}6)^2 \times 10^{-68} \times 12 \times 10^{18}}{2 \times 9{,}1 \times 10^{-31} \times 1{,}4 \times 10^{-23}}$$

یا

$$T_F \sim 50{,}000\ \mathrm{K}$$

این به‌آن معنی است که الکترونهای نزدیك به هم دریك فلز درصفر مطلق همان انرژی را دارندکه یك گاز معمولی در دمای $50{,}000\ \mathrm{K}$ داراست! این انرژی، که به انرژی نقطهٔ صفر گاز الکترونی موسوم است، می‌تواند چند صد هزار ژول برمول باشد.

وقتی دمای فلز تا مقداری مثل T بالا برده شود، فقط الکترونهایی که انرژی آنها نزدیک به ϵ_F است می‌توانند به حالتهای بالاتر بـرده شوند، به‌طوری که افزایش انـرژی به‌ازای افزایش دمای واحد dU/dT، که همان ظرفیت گرمایی است، کوچك است. برای محاسبهٔ سهم الکترون درظرفیت گرمایی مولی فلز، c_e، لازم‌است آماری ازذرات تمیزناپذیر ارائه شود که از اصل طرد پائولی درحالت $g_i \approx N_i$ پیروی کند. این آمار که نخست توسط فرمی و دیراك فرمولبندی شد، آمار فرمی-دیراك نامیده می‌شود، نشان دادن اینکه تعداد ذرات N_i با انرژی ϵ_i از رابطهٔ

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + ۱}$$

به‌دست می‌آید کارساده‌ای است، وانرژی U ی مربوط به‌تمام سیستم N ذره عبارت است از

$$U = \frac{۳N/V}{۲\epsilon_F^{۳/۲}} \int_۰^\infty \frac{\epsilon^{۳/۲}\, d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + ۱}$$

محاسبهٔ این انتگرال مشکل است. وقتی T/T_F کوچك است، می‌تـوان تابع زیر انتگرال را به صورت یك رشته بسط داد و جمله بـه جمله انتگرال گرفت. وقتی فقط بـه دوجملهٔ اول اکتفا کنیم، داریم

$$U = \frac{۳}{۵} N\epsilon_F \left[۱ + \frac{۵\pi^۲}{۱۲} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^۲ - \cdots \right]$$

و

$$C_v = Nk \frac{\pi^۲}{۲} \frac{kT}{\epsilon_F} + \cdots$$

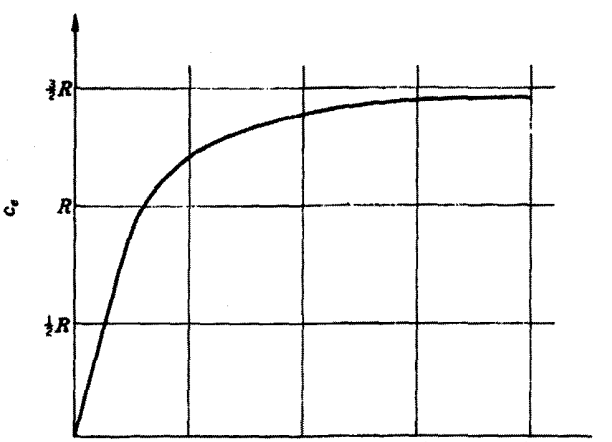
اگرثابت را با γ' نشان دهیم، می‌توانیم برای ظرفیت گرمایی مولی بنویسیم

$$\boxed{c_e = \gamma' T} \qquad (T \ll T_F \text{ برای}) \qquad (۲۶-۱۲)$$

همهٔ مقادیر c_e درشکل ۱۰.۱۲ نشان داده شده است ومشاهده می‌کنیم که وقتی $T \approx T_F$، داریم $c_e \approx ۳/۲\, R$. درناحیهٔ خطی منحنی داریم

$$c_e = \left(۳۱ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \frac{T}{T_F} \qquad (\text{برای } T/T_F < ۰\text{ر}۲)$$

قبلاً توضیح دادیم کـه c_v ی مس در ۱۲۰۰ K، همان‌طورکـه در شکل ۹.۱۲ نشان داده



شکل ۱۰.۱۲ تغییرظرفیت گرمایی یك گاز الکترونی نسبت به‌دما.

شده است، ازمقدار دولون و پتی بیشتر می‌شود. سهم الکترونی دراین دما برابراست با

$$c_e=\left(۳۱\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}\right)\frac{۱۲۰۰}{۵۰۰۰۰}=۰٫۷۵\ \mathrm{J/mol\cdot K}$$

و وقتی‌این‌مقداربه‌سهم‌شبکه‌ای ۲۵ J/mol · K افزوده شود، نتیجه ۲۵٫۸ J/mol · K است که به‌خوبی با مقدار ۲۶ J/mol · K که در شکل ۹.۱۲ نشان داده شده است، توافق دارد.

ناحیه‌ای‌که بیشتر ازهمه برای مطالعهٔ گاز الکترونی در یك فلز مورد توجه است، ناحیهٔ دماهای پایین ($T<\Theta/۲۵$) است، که قانون $T^۳$ی دبی درآن برقرار می‌باشد.

دراین ناحیه مقدارکل ظرفیت گرمایی برحسب mJ/mol · K با رابطهٔ زیرتعیین می‌شود

$$c=\left(\frac{۱۲۵}{\Theta}\right)^۳T^۳+\gamma' T$$

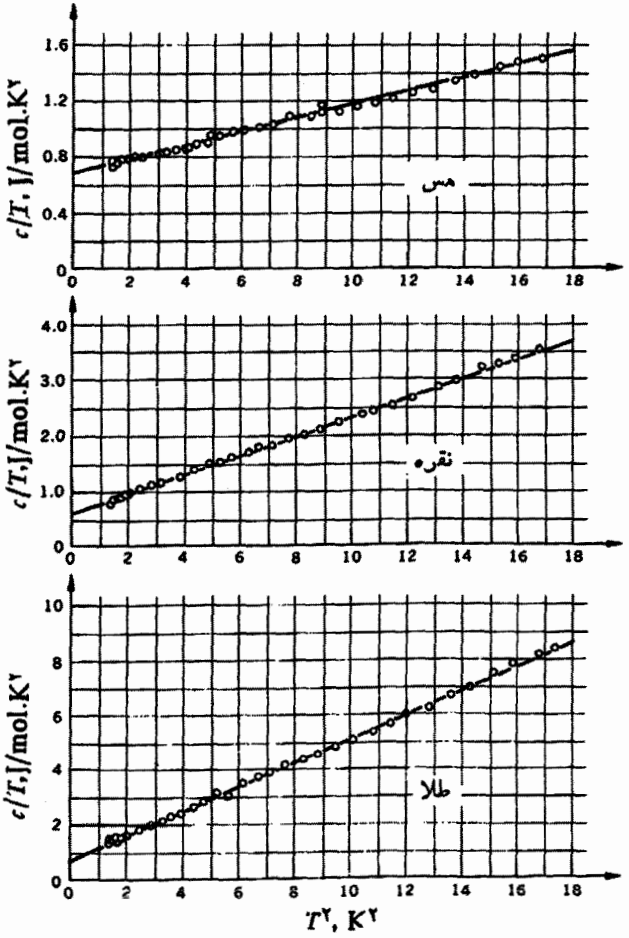
این رابطه نخست توسط زومرفلد به‌دست آمد. ازتقسیم این رابطه بر T، داریم

$$\frac{c}{T}=\left(\frac{۱۲۵}{\Theta}\right)^۳T^۲+\gamma' \qquad (۲۷\text{-}۱۲)$$

بنابراین، ازرسم‌منحنی c/T برحسب $T^۲$، باید یك‌خط مستقیم باشیبی برابر $(۱۲۵/\Theta)^۳$ حاصل شود و تقاطع آن با محور c/T برابر γ' باشد. اندازه‌گیریهای تجربی برروی

مس، نقره وطلا که درآزمایشگاههای وستینگهاوس[1] به‌عمل آمده و درشکل ۱۱.۱۲ رسم شده است، خیلی خوب صحت معادلهٔ (۱۲-۲۷) را تأیید می‌کنند و مقادیر معتبری برای Θ و γ' به دست می‌دهند. مقادیر Θ و γ' مربوط به‌بقیهٔ فلزات درجدول ۴.۱۲ درج شده است.

یك واقعیت جالب توجه این است که، الکترونهای رسانا دریك فلز، برطبق یك رابطهٔ واحد هم در انبساط گرمایی سهیم‌اند وهم درظرفیت گرمایی. این‌رابطه عبارت است از



شکل ۱۱.۱۲ اندازه‌گیریهای ظرفیت گرمایی.

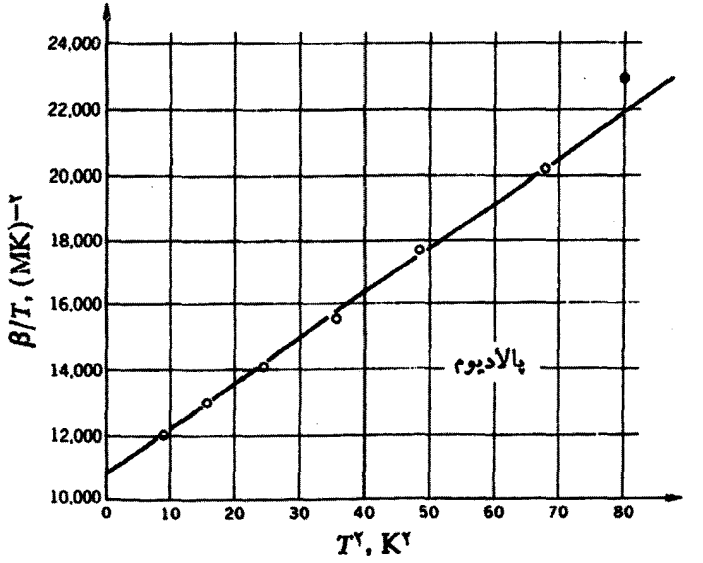
1. Westinghouse

جدول ۴.۱۲ دماهای دبی و ثابتهای الکترونی برای فلزات

فلز	Θ_D, K	γ', J/kmol · K^2	فلز	Θ_D, K	γ', J/kmol · K^2	فلز	Θ_D, K	γ', J/kmol · K^2
Li	۳۴۴	۱٫۶۳	Rb	۵۶	۲٫۴	Yb	۱۲۰	۲٫۹
Be	۱۴۴۰	۰٫۱۷	Sr	۱۴۷	۳٫۶	Lu	۲۱۰	۱۱٫۳
Na	۱۵۸	۱٫۴	Y	۲۸۰	۱۰٫۲	Hf	۲۵۲	۲٫۱۶
Mg	۴۰۰	۱٫۳	Zr	۲۹۱	۲٫۸۰	Ta	۲۴۰	۵٫۹
Al	۴۲۸	۱٫۳۵	Nb	۲۷۵	۷٫۷۹	W	۴۰۰	۱٫۳
K	۹۱	۲٫۱	Mo	۴۵۰	۲٫۰	Re	۴۳۰	۲٫۳
Ca	۲۳۰	۲٫۹	Ru	۶۰۰	۳٫۳	Os	۵۰۰	۲٫۴
Sc	۳۶۰	۱۰٫۷	Rh	۴۸۰	۴٫۹	Ir	۴۲۰	۳٫۱
Ti	۴۲۰	۳٫۵	Pd	۲۷۴	۹٫۴۲	Pt	۲۴۰	۶٫۸
V	۳۸۰	۹٫۸	Ag	۲۲۵	۰٫۶۵۰	Au	۱۶۵	۰٫۶۹
Cr	۶۳۰	۱٫۴۰	Cd	۲۰۹	۰٫۶۹	Hg	۷۲	۱٫۷۹
Mn	۴۱۰	۱۴	In	۱۰۸	۱٫۶	Tl	۷۹	۱٫۴۷
Fe	۴۲۰	۳٫۱	Sn	۱۹۹	۱٫۷۸	Pb	۱۰۵	۳٫۰
Co	۴۴۵	۴٫۷	Sb	۲۱۱	۰٫۱۱۲	Bi	۱۱۹	۱۰٫۰۲۱
Ni	۴۵۰	۷٫۱	Cs	۳۸	۳٫۲	Th	۱۶۳	۴٫۳
Cu	۳۴۳	۰٫۶۸۸	Ba	۱۱۰	۲٫۷	U	۲۰۷	۱۰٫۰
Zn	۳۲۷	۰٫۶۵	La	۱۴۲	۱۰	Pu	۱۶۰	۱۳
Ga	۳۲۰	۰٫۶۰	Dy	۲۱۰				
As	۲۸۲	۰٫۱۹	Tm	۲۰۰	۱۰٫۵			

$$\beta = aT + bT^3 \qquad (۲۸-۱۲)$$

که جملهٔ خطی آن معرف سهم الکترونی وجملهٔ مکعبی مربوط به‌سهم شبکه است. تأییدی براین معادله درمورد پالادیوم درشکل ۱۲.۱۲ نشان داده شده است ومقادیر عددی a و b درجدول ۵.۱۲ درج شده است.



شکل ۱۲.۱۲ انبساط گرمایی پالادیوم برای نمایش اثر الکترونهای رسانا.

جدول ۵.۱۲ انبساط فلزات در دماهای پایین $(\beta = aT + bT^3)$

فلز	a, $(MK)^{-2}$	b, $(kK)^{-4}$	فلز	a, $(MK)^{-2}$	b, $(kK)^{-4}$
Mo	۱۲۹۰	۱۱٫۴	Al	۳۳۰۰	۷۲
W	۹۰	۱۳٫۵	Pb	۳۰۰۰	۴۲۰۰
Re	۲۷۰۰	۲۰٫۴	Mg	۳۶۰۰	۱۲۶
Pt	۶۶۰۰	۱۷۷	Ta	۳۱۰۰	۹۶
Cd	۶۰۰	۱۱۴۰	Pd	۱۰۸۰۰	۱۲۹

مسائل

۱۲-۱ دربخش ۱۰۱۲ نشان داده شدکه تابع افراز یك بلور اینشتین عبارت است از

$$Z=\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}$$

چنانچه بلور از N_A نقطهٔ شبکه‌ای تشکیل شده باشد، حسب کنید (الف) تابع هلمهولتز F، (ب) فشار P و (ج) انتروپی S را، (د) انرژی نقطهٔ صفر را برحسب Θ_E بیان کنید.

۱۲-۲ با به‌کاربردن تقریب دبی، نشان دهیدکه انرژی کل N_A نقطهٔ شبکه‌ای ($3N_A$ نوسانگر هماهنگ مستقل)، U، عبارت است از

$$U=\frac{9}{8}R\Theta+\frac{9RT}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}$$

تعبیر جملهٔ $9/8\,R\Theta$ چیست؟

۱۲-۳ منحنی $c_V/3R$ اینشتین‌را برحسب T/Θ_E برروی همان نموداری که درآن‌منحنی $c_V/3R$ دبی برحسب T/Θ ترسیم شده است رسم کنید، و سپس دومنحنی را مقایسه کنید.

۱۲-۴ سیستمی شامل N_A ذرهٔ تمیزپذیر مستقل است که هریك ازآنها می‌تواند فقط در دوحالت انرژی غیرواگن ۰ و ϵ موجود باشد.

(الف) تابع افراز به‌چه‌صورت است؟

(ب) انرژی را محاسبه کنید.

(ج) c_V را محاسبه کنید.

(د) c_V/R را برحسب kT/ϵ از $kT/\epsilon=0$ تا $kT/\epsilon=1$ رسم کنید.

۱۲-۵ بلوری داریم که با فرض اینکه Θ فقط تابعی از V است از تقریب دبی پیروی می‌کند وفرض می‌کنیم که‌انتروپی S تابعی از T/Θ باشد. Γ با معادلهٔ زیرتعریف می‌شود

$$\Gamma=-\frac{d\ln\Theta}{d\ln V}$$

(الف) نشان دهید

$$\Gamma=\frac{\beta V}{C_V\kappa}$$

[راهنمایی: رابطهٔ سوم ماکسول را به‌کاربرید.]

(ب) Γی NaCl را در چند دما، با به‌کاربردن جدول ۲۰۹ محاسبه کنید و Γ را

برحسب T رسم کنید.

(ج) نشان دهید که داریم

$$\gamma = ۱ + \Gamma\beta T$$

۱۲-۶ تابع افراز یك بلور دبی عبارت است از

$$\ln Z = -\frac{۹}{(\Theta/T)^۳}\int_۰^{\Theta/T} x^۲ \ln(۱ - e^{-x})\,dx$$

(الف) نشان دهید

$$\ln Z = -۳\ln(۱ - e^{-\Theta/T}) + \frac{۹}{(\Theta/T)^۳}\int_۰^{\Theta/T} \frac{x^۳ dx}{e^x - ۱}$$

(ب) تابع هلمهولتز را محاسبه کنید.

(ج) نشان دهید که معادلهٔ حالت بلور با رابطهٔ زیرتعیین می‌شود

$$PV + f(V) = \Gamma(U - U_۰)$$

که $U_۰$ انرژی نقطهٔ صفر است.

۱۳

گذارهای فاز مرتبهٔ بالاتر؛ پدیده‌های بحرانی

۱۰۱۳ اثر ژول ـ کلوین

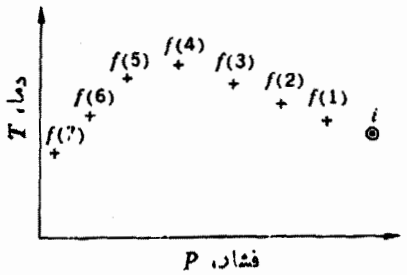
دراین فصل رفتارمواد خالص را درحین یك گذار مرتبهٔ بالاتر از یك فاز به فاز دیگر بررسی‌خواهیم کرد. درمشهورترین گذارهای‌فازمرتبهٔ اول، یعنی‌ذوب یخ وتبخیرآب، نواحی دما وفشار بآسانی وبدون نیاز به‌دستگاه بخصوصی قابل حصول‌اند. باوجود این، بعضی ازجالب توجه‌ترین مواد، مثل ازت، هیدروژن و هلیوم، که گذارهای فاز آنها هنوز دربردارندهٔ مشکلات حل نشده‌ای هستند ، فقط در دماهای پایین وجود دارند. بنابراین، آموختن نحوهٔ دست یافتن به این دماهای پایین و چگونگی حفظ آنها حائز اهمیت است . اولین گام در این راه آن است که هوا را به‌مایع تبدیل‌کنیم و اقتصادیترین راه انجام این کار کمك گرفتن ازاثر ژول ـ کلوین است که قبلاً ، آزمایش توپی متخلخل نامیده شده بود.

در آزمایش توپی متخلخل، گاز وادار به‌انجام یك فرایند خفانشی پیوسته می‌شود. به وسیلهٔ یك تلمبه، فشار ثابتی در یك طرف توپی متخلخل و فشار ثابت‌کمتری در طرف دیگر آن برقرار می‌شود. درآزمایشهای اصلی ژول وکلوین، توپی پنبه‌ای به‌کار می‌رفت وگاز ازمیان آن به‌موازات محورلوله جریان می‌یافت. در اندازه‌گیریهای جدید یك‌قطعهٔ فنجانی‌شکل از یك مادهٔ متخلخل سخت که قادر به‌تحمل نیروی زیاد است‌گاز را در جهت شعاعی از خود عبور می‌دهد. تدابیر شدیدی اندیشیده می‌شوند تا عایق‌بندی گرمایی کافی

برای توپی وقسمتی از لوله که نزدیك به توپی است، فراهم شود. فشارسنجها و دماسنجهای مناسبی برای اندازه‌گیری فشار و دمای گاز درهردوطرف توپی به‌کار گرفته می‌شوند.

آزمایش به طریق زیر انجام می‌گیرد. فشار P_i و دمای T_i در طرف «فشار زیاد» توپی به طور اختیاری انتخاب می‌شوند. سپس در طرف دیگر توپی فشار P_f را طوری تنظیم می‌کنند که کمتر از P_i باشد و دمای گاز T_f اندازه‌گیری می‌شود. P_i و T_i ثابت می‌مانند؛ مقدار P_f تغییر داده می‌شود و T_f متناظر با آن اندازه‌گیری می‌شود. این عمل برای تعدادی ازمقادیر مختلف P_f تکرار می‌شود، و در هرحالت T_f متناظر اندازه‌گیری می‌شود. P_f متغیر مستقل، و T_f متغیر وابستهٔ آزمایش است. نتایج به دست آمده، مجموعه‌ای ازنقاط گسسته برروی نمودار TP ایجاد می‌کند، که یك نقطهٔ آن P_iT_i است و نقاط دیگر P_f ها و T_fهای مختلفی هستند که در شکل ۱.۱۳ با اعداد (۱) تا (۷) نشان داده شده‌اند. هرچند که نقاط نشان داده شده دراین شکل به‌هیچ گاز خاصی مربوط نمی‌شوند، ولی نمونه‌ای برای اکثر گازها هستند. می‌بینیم که اگر یك فرایند خفانشی بین حالتهای P_iT_i و (۳) P_fT_f رخ دهد، دما افزایش‌می‌یابد. ولی بین P_iT_i و (۷) P_fT_f دما افت می‌کند. به طور کلی، تغییر دمای یك گاز براثر عبور از یك توپی متخلخل به سه کمیت P_i ، T_i و P_f بستگی دارد، و ممکن است دما افزایش یابد یا کاهش یابد و، یا اصلاً تغییری درآن رخ ندهد.

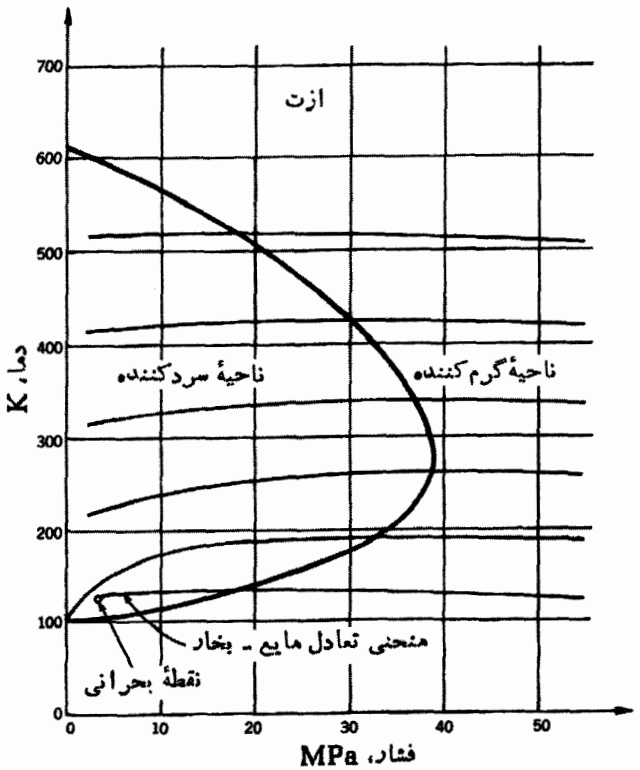
برطبق اصولی که در بخش ۱.۹ بررسی شدند، هشت نقطهٔ ترسیمی درشکل ۱.۱۳ معرف حالتهای تعادل جرم‌ثابتی از گاز (مثلاً یك کیلوگرم) هستندکه درآن حالتها، انتالپی گاز یکسان است. تمام حالتهای تعادل گاز مربوط به‌این انتالپی، باید برروی یك منحنی قرارگیرند، و منطقی است فرض کنیم که این منحنی را می‌توان از رسم یك منحنی هموار که از نقاط گسسته می‌گذرد، به دست آورد. چنین منحنی‌ای را اصطلاحاً یك منحنی هم‌انتالپی می‌نامند. دانشجویان باید متوجه باشند که یك منحنی هم انتالپی، نمودار یك



شکل ۱.۱۳ حالتهای هم‌انتالپی یك گاز.

فرایند خفانشی نیست. چنین نموداری را نمی‌توان رسم کرد زیرا در هرفرایند خفانشی حالتهای میانی را که گاز ازآن عبور می‌کند نمی‌توان به وسیلهٔ مختصات ترمودینامیکی توصیف کرد. یك منحنی هم‌انتالپی مکان هندسی نقاطی است که معرف حالتهای تعادل با انتالپی مشابهند. آزمایش توپی متخلخل برای تعیین تعدادی ازاین نقاط انجام می‌شود، و بقیهٔ نقاط ازطریق برون‌یابی منحنی به‌دست می‌آیند.

اینك ، مقدار دمای T_i در طرف فشار زیاد را تغییر می‌دهیم، در حالی که P_i را ثابت‌نگه می‌داریم. مجدداً P_f تغییر داده‌می‌شود،و T_f های متناظر اندازه‌گیری‌می‌شوند. با رسم P_iT_iی جدید و P_f ها و T_fهای جدید، یك‌مجموعهٔ دیگر از نقاط گسسته به‌دست می‌آید که منحنی هم‌انتالپی دیگری را که مربوط به یك انتالپی متفاوت است، تعیین می‌کند. بدین طریق، یك رشته منحنیهای هم‌انتالپی به دست می‌آید. این رشته منحنیها درشکل ۲.۱۳ برای ازت نشان داده شده است.



شکل ۲.۱۳ منحنیهای هم‌انتالپی ومنحنی وارونی برای ازت.

مقدار عددی شیب یك منحنی هم‌انتالپی بر روی نمودار TP در هر نقطه، ضریب ژول ـ کلوین نامیده شده و با μ نشان داده می‌شود. بنابراین، داریم

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \qquad (۱-۱۳)$$

مکان هندسی تمام نقاطی که درآنها ضریب ژول ـ کلوین صفر است، یعنی مکان هندسی تمام بیشینه‌های منحنیهای هم‌انتالپی، بـه منحنی وارونی[1] معروف است و برای N_2 در شکل ۲.۱۳ به‌صورت یك‌منحنی بستهٔ ضخیم نشان داده شده‌است. ناحیهٔ داخلی منحنی وارونی، که در آنجا μ مثبت است، ناحیهٔ سرد کننده نامیده می‌شود، در صورتی‌که ناحیهٔ خارجی، که درآن μ منفی است، ناحیهٔ گرم کننده خوانده می‌شود.

چون‌ضریب ژول ـ کلوین شامل T ، P ، و h است، رابطه‌ای‌را بین دیفرانسیلهای T ، P و h جستجومی‌کنیم. به‌طور کلی، اختلاف انتالپی مولی بین دوحالت تعادل‌مجاور برابر است با

$$dh=T\,ds+v\,dP$$

و، برطبق دومین معادلهٔ $T\,ds$، داریم

$$T\,ds=c_P\,dT-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

با جایگزینی برای $T\,ds$ ، داریم

$$dh=c_P\,dT-\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P-v\right]dP$$

یا

$$dT=\frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P-v\right]dP+\frac{1}{c_P}\,dh$$

چون $\mu=(\partial T/\partial P)_h$ ، نتیجه می‌شود

$$\boxed{\mu=\frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P-v\right]} \qquad (۲-۱۳)$$

این رابطه، معادلهٔ ترمودینامیکی ضریب ژول ـ کلوین است. واضح است که برای یك گاز کامل داریم

---

1. inversion curve

$$\mu = \frac{1}{c_P}\left(T\frac{R}{P} - v\right) = 0$$

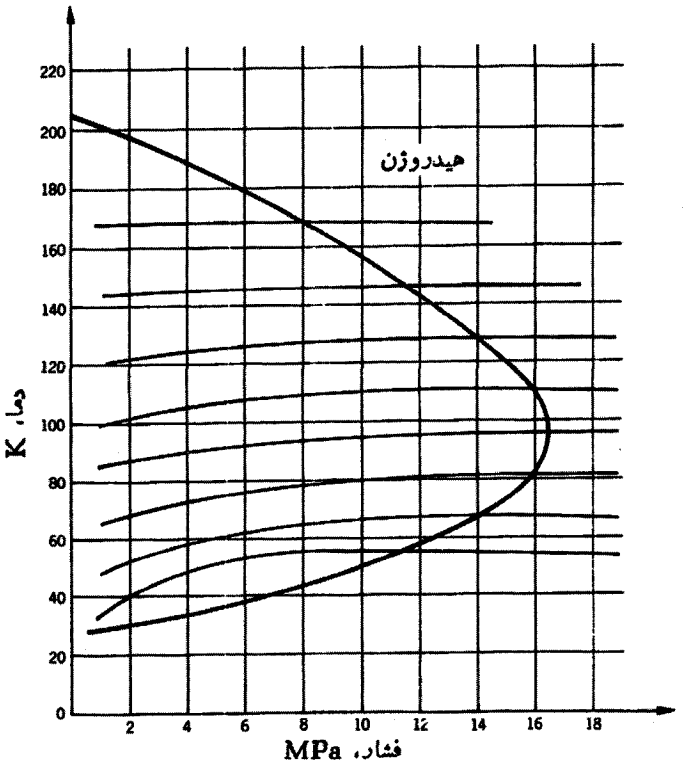
مهمترین کاربرد اثر ژول ـ کلوین درمیعان گازهاست.

۲.۱۳ میعان گازها توسط اثر ژول ـ کلوین

کاوشی درمنحنیهای هم‌انتالپی ومنحنی وارونی شکل ۲.۱۳ نشان می‌دهدکه اگربخواهیم اثر ژول ـ کلوین منجر به‌سرد شدن شود، دمای اولیهٔ گاز باید زیرنقطه‌ای‌که درآن منحنی وارونی محور دما را قطع می‌کند، یعنی زیر دمای وارونی بیشینه باشد. درمورد بسیاری از گازها، دمای اتاق از قبل کمتر از دمای وارونی بیشینه است،به طوری‌که «پیش سرد-سازی» لازم نیست. بنابراین، چنانچه هـوا را متراکم کنیم تا فشار آن به ۲۰۰ atm و دمای آن به ۵۲°C بـرسد ، بعد از آنکـه فشار آن افت کند و به یك اتمسفر برسد، تا ۲۳°C سرد خواهد شد. ازطرف دیگر، چنانچه فشار هلیومی‌که ابتدا درفشار ۲۰۰ atm و دمای ۵۲°C است افت کند و به ۱ atm برسد، دمای آن افزایش خواهـد یافت و به ۶۴°C خواهد رسید.

شکل ۳.۱۳ نشان می‌دهـد بـرای اینکـه پدیدهٔ ژول ـ کلوین در هیدروژن ایجاد سرماکند، باید هیدروژن تا زیر ۲۰۰K سرد شود. برای این‌منظور دربیشترآزمایشگاهها ازت مایع به کار می‌رود. برای ایجاد سرما به روش ژول ـ کلوین در هلیوم، ابتدا هلیوم به‌کمك هیدروژن مایع سرد می‌شود. جدول ۱.۱۳ دماهای وارونی بیشینهٔ برخی ازگازها را کـه معمولاً برای کار در دماهای پایین به‌کار می‌روند، ارائه می‌دهد. منحنی وارونی برای هلیوم درشکل ۴.۱۳ نشان داده شده است.

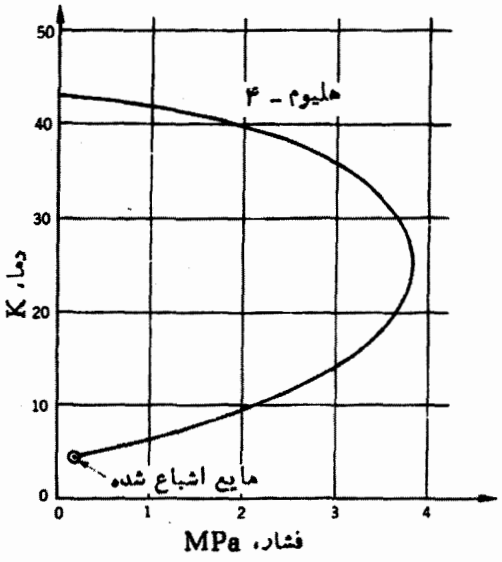
شکلهای ۲.۱۳ ، ۳.۱۳ و ۴.۱۳ بوضوح نشان می‌دهند که، پس از اینکه یك گاز تـا دمایی پایینتر از دمـای وارونی بیشینه «پیش‌سرد» شد، فشار بهینه (اپتیموم)ای کـه فرایند خفانشی باید ازآن شروع شود، متناظر با نقطه‌ای برروی منحنی وارونی می‌شود. اگـر شروع فرایند در این فشار و خاتمهٔ آن در فشار اتمسفری باشد، بزرگترین افت دما حاصل می‌شود. اما، این افت دما برای ایجاد میعان کافی نیست. درنتیجه، گازی‌که‌توسط فرایند خفانشی سرد شده است، برای سرد کردن گاز ورودی به کار می‌رود ، کـه بعد از خفانش بازهم سردتر می‌شود. پس از اینکه سردکردنهای پیاپی به دفعات زیاد تکرار شد، گاز تا دمایی پایین برده می‌شود که بعد از فرایند خفانشی، بخشی از آن به صورت مایع درمی‌آیـد. وسیله‌ای کـه برای این منظور به کار گـرفته می‌شود یك مبادله‌گـر گرمای



شکل ۳.۱۳ منحنیهای هم‌انتالپی و منحنی وارونی برای هیدروژن.

جدول ۱.۱۳ دماهای وارونی بیشینه

گاز	دمای وارونی بیشینه (K)
Xe	۱۴۸۶
CO_2	۱۲۷۵
Kr	۱۰۷۹
Ar	۷۹۴
CO	۶۴۴
N_2	۶۰۷
Ne	۲۲۸
H_2	۲۰۴
^4He	۴۳



شکل ۴.۱۳ منحنی همانتالپی و وارونی برای هلیوم.

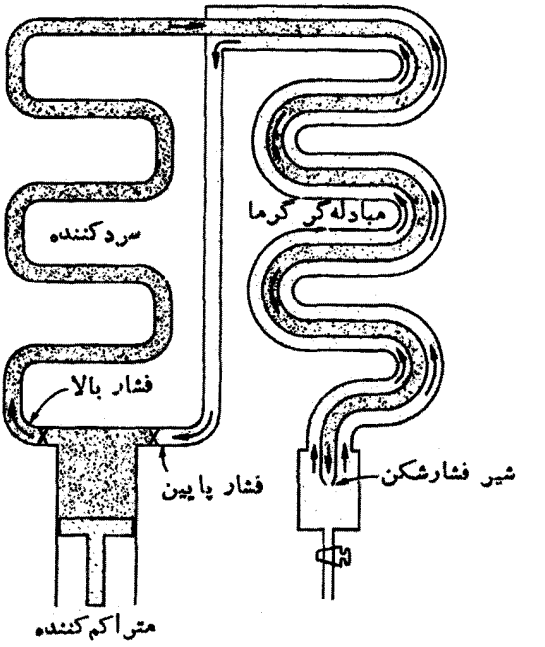
دوجریانه[1]، است که درشکل ۵.۱۳ نشان داده است.

گاز را بعد از پیش‌سرد سازی، به داخل لولهٔ میانی مارپیچی طویل از یك لولهٔ دوجداره می‌فرستند و گاز بعد از خفانش ازطریق فضای مارپیچ خارجی، که لولهٔ میانی را احاطه کرده است، برمی‌گردد. برای اینکه مبادله‌گر گرما کارآ باشد، دمای گاز به هنگام خروج باید فقط کمی با دمای آن به‌هنگام ورود تفاوت داشته باشد. برای انجام این امر، مبادله‌گر گرما باید خیلی طویل باشد وبخوبی عایق‌بندی شده باشد، وگاز باید با سرعت کافی درآن جریان یابد تا یك جریان متلاطم ایجاد کند، به طوری که تماس گرمایی خوبی بین جریانهای گاز درجهت مخالف برقرار شود.

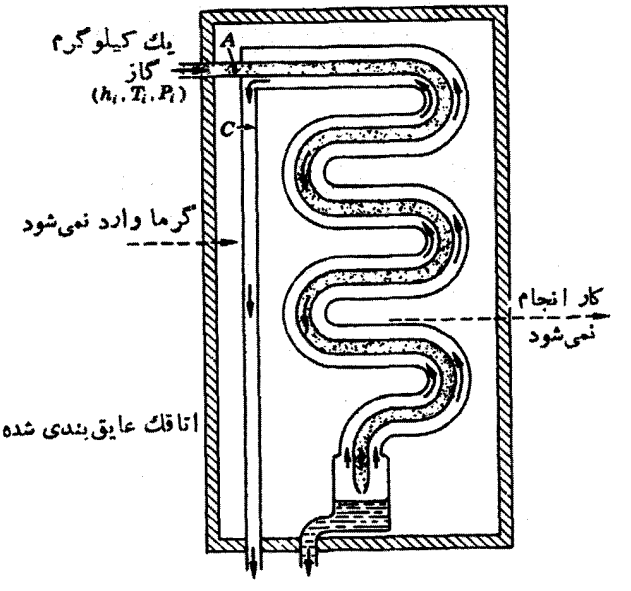
وقتی که سرانجام حالت پایدار حاصل شد، مایع با آهنگی ثابت تشکیل می‌شود. از هر واحد جرم ازگاز ورودی، یك کسر معین y به‌مایع تبدیل می‌شود، و کسر $y-1$ به تلمبه برمی‌گردد. اگر فرض کنیم که، مطابق شکل ۶.۱۳، فقط مبادله‌گر گرما و شیرهای فشارشکن کاملاً عایق‌بندی شده باشند، دراین صورت فرایندی داریم که درآن انتالپی گاز ورودی برابر است با انتالپی y واحد ازمایع خروجی به علاوهٔ انتالپی $y-1$ واحد از گاز خروجی. اگر

---

1. countercurrent heat exchanger



شکل ۵.۱۳ میعان یک‌گاز به‌وسیلهٔ اثر ژول ـ کلوین.



شکل ۶.۱۳ شیر فشارشکن مبادله‌گر گرما درحالت پایدار.

$h_i =$ انتالپی گاز ورودی در $(T_i\ ,\ P_i)$

$h_L =$ انتالپی مایع خروجی در $(T_L\ ,\ P_L)$

$h_f =$ انتالپی گاز خروجی در $(T_f\ ,\ P_f)$

باشند، داریم

$$h_i = yh_L + (1-y)h_f$$

یا

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L} \qquad (۳-۱۳)$$

امـا در حالت پایدار، h_L توسط فشار وارده بر مایع، کـه دما را تثبیت می‌کند و بنابراین ثابت است، تعیین می‌شود. h_f توسط افت‌فشار درلولهٔ برگشت و دمای نقطهٔ C، که فقط کمی زیر دمای نقطهٔ A است، تعیین می‌شود و بنابراین ثابت می‌ماند. h_i مربوط است به‌یك دمای تثبیت شدهٔ T_i وفشاری‌که می‌تواند به‌دلخواه انتخاب‌شود. بنابراین y، یعنی‌کسر مایع شده را می‌توان فقط با تغییر دادن h_i تغییر داد. چون

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L}$$

مقدار آن وقتی بیشینه خواهد بودکه h_i کمینه باشد؛ و چون h_i را می‌توان فقط با تغییر-دادن فشار تغییر داد، شرط‌کمینه بودن آن این است‌که

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P}\right)_{T=T_i} = 0$$

اما

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -c_p \mu$$

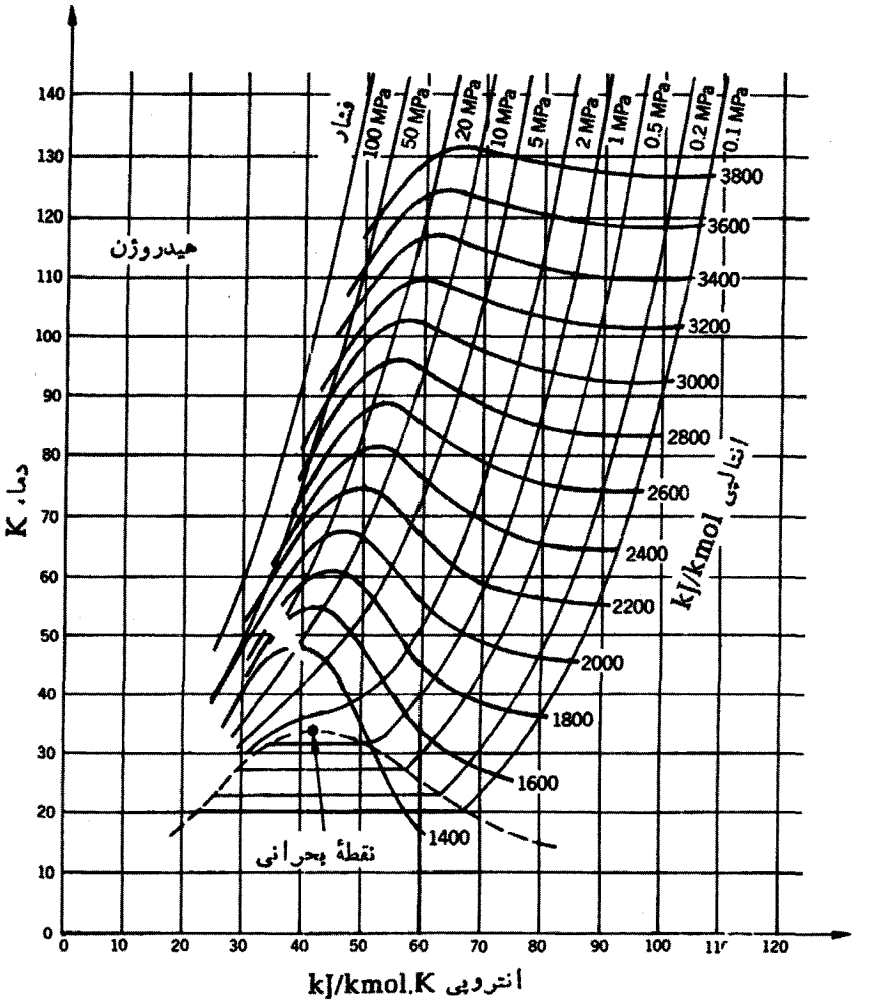
بنابراین، برای اینکه y بیشینه شود باید به‌ازای $T = T_i$ داشته باشیم

$$\mu = 0$$

یا اینکه نقطهٔ $(T_i\ ,\ P_i)$ باید برروی منحنی وارونی قرار گیرد.

درطرح دستگاه‌میعان‌گاز، نمودار TS که منحنیهای همفشار و هم‌انتالپی را نشان دهد بخصوص مفید است. بـرای مثال، برای محاسبهٔ y، یعنی کسر مایع شده در حالت پایدار، سه‌انتالپی h_i، h_f و h_L را می‌توان به‌طورمستقیم ازچنین نموداری به‌دست‌آورد. نمودارهای TS برای هیدروژن و هلیوم در شکلهای ۷.۱۳ و ۸.۱۳ نشان داده شده‌اند.

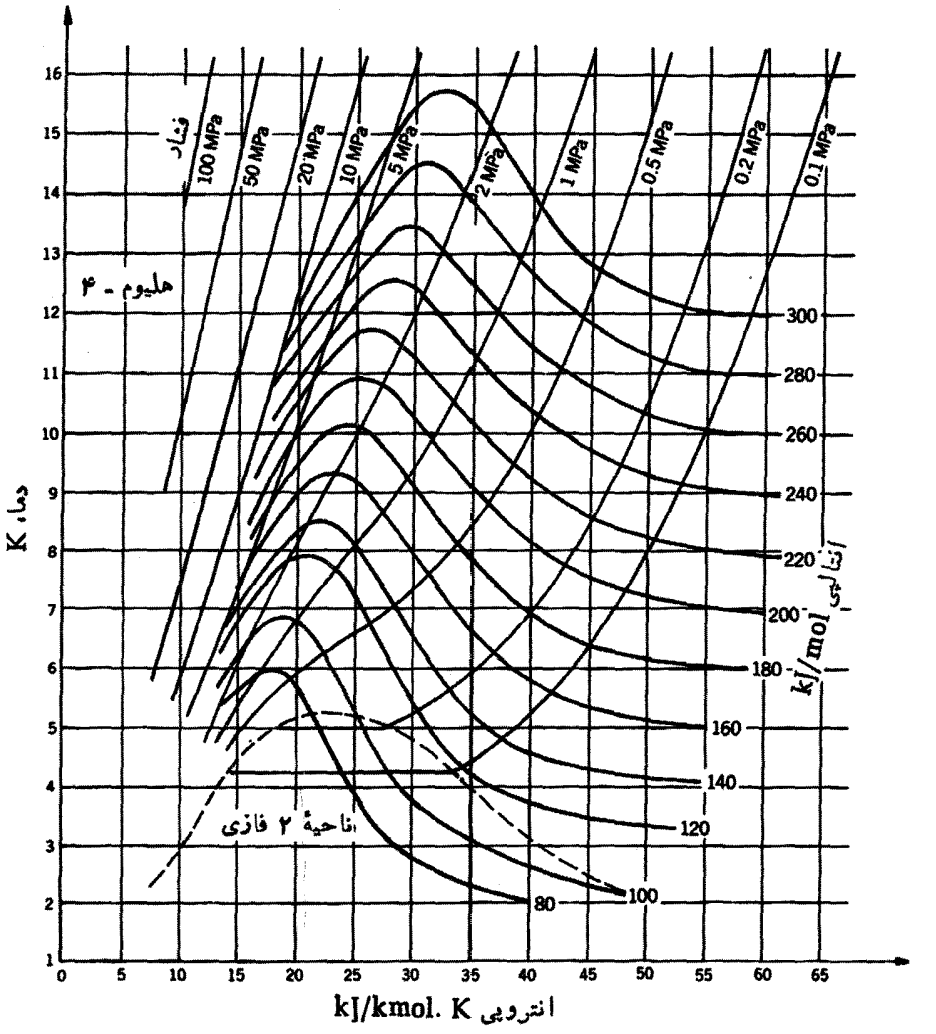
کاربرد اثر ژول-کلوین برای میعان‌گازها دارای دو مزیت است: ۱) در دمای‌پایین



شکل ۷.۱۳ نمودار دما ـ انتروپی برای هیدروژن.

روان‌سازی هیچ کدام از اجزای متحرک مشکل نخواهد بود. ۲) همانطور که توسط منحنیهای هم‌انتالپی در شکلهای ۲.۱۳ و ۳.۱۳ نشان داده شده است، هرچه دما پایینتر باشد، افت دما به‌ازای یك افت فشار معین بیشتر است. با وجود این، به‌کارگرفتن این اثر برای میعان هیدروژن و هلیوم دارای یك نقص جدی می‌باشد، که عبارت از این است که گاز باید قبلاً به‌مقدار زیاد سرد شود. هیدروژن را باید با ازت مایع، و هلیوم را باید با هیدروژن مایع قبلاً سرد کرد و این کار میعان این گازها را پرخرج می‌کند.

یك انبساط تقریباً برگشت‌پذیر بی‌دررو در مقابل یك پیستون یا یك پرهٔ توربین،



شکل ۸.۱۳ نمودار دما ـ انتروپی برای هلیوم.

بدون توجه به دمای اولیه، همیشه دما را کاهش می‌دهد. بنابراین، چنانچه گازی مثل هلیوم را بتوان به‌وسیلهٔ یك موتور یا یك‌توربین وادار به‌انجام‌کار خروجی بی‌دررو کرد، می‌توان‌آن را به‌کمك مبادله‌گر گرما بدون «پیش‌سرد سازی» به‌مایع تبدیل‌کرد. ولی نقص این روش دراین است‌که افت دما دراثر انبساطی بی‌دررو، باکاهش دما کاهش می‌یابد.

ترکیبی از هردو روش با موفقیت به‌کار گرفته شده است. به این معنی که، نخست انبساط برگشت‌پذیر بی‌دررو برای دست یافتن به دمایی در داخل منحنی وارونی به‌کار

می‌رود، و آنگاه اثر ژول ـ کلوین میعان را تکمیل می‌کند. کاپیتزا[1] اولین کسی بود که به‌این طریق هلیوم را به‌کمك یك ماشین انبساطی کوچك که توسط خود هلیوم روان سازی می‌شد، به مایع تبدیل ساخت. بعدها، وی هوا را به‌کمك توربین گریز از مرکزی که فقط اندکی بزرگتر از یك ساعت مچی بود به‌مایع تبدیل کرد.

مهمترین پیشرفت در زمینهٔ میعان گاز، مایع‌کنندهٔ هلیوم کالینز[2] است، که در آن هلیوم دریك ماشین دوجانبه[3] انبساطی بی‌دررو انجام می‌دهد. سپس گاز منبسط شده دریك «مبادله‌گر گرمای دو جریانهٔ» معمولی برای سردکردن گاز ورودی به‌کار می‌رود. وقتی دما به‌حدکافی پایین باشد، گاز از یك شیر فشارشکن می‌گذرد، و برای تکمیل میعان، از سردکردن به روش ژول ـ کلوین استفاده می‌شود. دستگاه تشکیل شده است از یك متراکم‌ـ کنندهٔ چهارهنگامه، یك منبع گاز، یك تصفیه‌کننده و یك سرماپا که شامل تعدادی ماشین، مبادله‌گر گرما، ظرف دوئر[4]، تلمبهٔ تخلیه و سنجه است.

ساده‌ترین وسایل آزمایشگاهی برای تولید مقادیر اندك هوای مایع، یخچالهای استرلینگ[5] هستند، که دربخش ۶.۶ توصیف شدند.

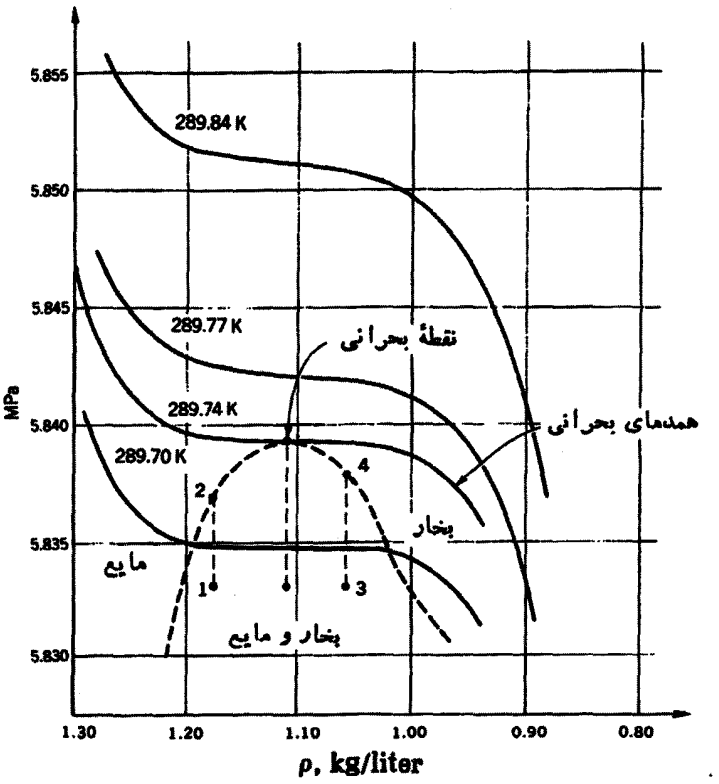
۳.۱۳ حالت بحرانی

فازهای بخار و مایع یك ماده می‌توانند دریك گسترهٔ وسیع حجمی از v''، که درآن عملاً تمام ماده به‌شکل مایع است، تا v'''، که درآن عملاً تمام ماده به صورت بخار است، در دما و فشار ثابتی باهم درتعادل بسر برند. در دما و فشار بالاتر، v'' افزایش و v''' کاهش می‌یابد. در نقطهٔ بحرانی، دوحجم (و بنابراین دوچگالی) برهم منطبق می‌شوند. بر روی یك‌نمودار Pv، نقطهٔ بحرانی عبارت از وضعیت حدی دونقطهٔ واقع برروی یك خط افقی است که به یکدیگر نزدیك می‌شوند. بنابراین، درنقطهٔ بحرانی، منحنی همدمای بحرانی دارای مماسی افقی است، یعنی $(\partial P/\partial v)_{T_C} = 0$. همان‌طورکه از شکل ۹.۱۳ پیداست، منحنی همدمای بحرانی باید دارای یك نقطهٔ عطف در نقطهٔ بحرانی باشد، و بنابراین $(\partial^2 P/\partial v^2)_{T_C} = 0$.

در تمام نقاط واقع در ناحیهٔ همیافت فازهای مایع و بخار، از جمله در نقطهٔ بحرانی، سه ویژگی فیزیکی $c_p = T(\partial S/\partial T)_p$ ؛ $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$ و $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial P)_T$ همگی بینهایت هستند. از سوی دیگر، c_v متناهی است،

---

1. Kapitza 2. Collins 3. reciprocating engine
4. Dewar flask 5. Stirling



شکل ۹.۱۳ همدماهای گزنون نزدیک نقطهٔ بحرانی.

بنابراین $\gamma = c_p/c_v$ نیز بینهایت است.

برای اندازه‌گیری مقادیر دقیق P_c ، v_c و T_c ، لازم است تعیین کنیم دقیقاً چه‌موقع حالت بحرانی فرا می‌رسد. به این منظور، دمای ماده، بآهستگی و بـه طور یکنواخت در یك لولهٔ دربسته با حجم ثابت بالا برده می‌شود. لوله را پر فرض می‌کنیم به طوری‌کـه ماهك محدب[1] جدا کنندهٔ فازها در ابتدا نزدیك به بالای لولـه باشد. وقتی دما بالا بـرده شود، مـایع منبسط خواهد شد و مـاهك، مطابق خطچین ۲ ← ۱ در شکل ۹.۱۳، بـا میعان آخرین بخش بخار، به‌بالای لوله صعود خواهدکرد. چنانچه لوله طوری پرشودکه موضع اولیهٔ ماهك، نزدیك به ته آن باشد، وقتی‌آخرین بخش‌مایع تبخیر می‌شود، ماهك، مطابق خط چین ۴ ← ۳ در شکل ۹.۱۳، به پایین لوله سقوط خواهدکرد. برای‌مشاهدهٔ

1. meniscus

نقطهٔ بحرانی،لوله باید طوری پرشودکه ماهك،تقریباً دروسط لوله باقی بماند،همان‌گونه که‌توسط خطچینی‌که ازنقطهٔ بحرانی می‌گذرد نشان داده شده است. با نزدیك‌شدن به‌نقطهٔ بحرانی، به‌علت عوامل زیر، مشاهده مشکل می‌شود:

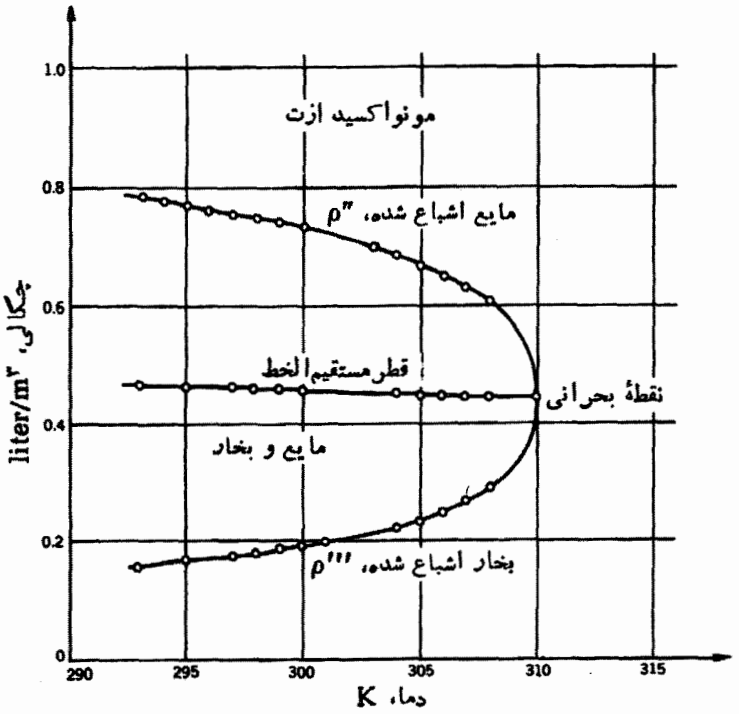
۱. چون ضریب تراکم بینهایت است ، میدان گرانشی زمین باعث تشکیل گرادیانهای چگالی بزرگ از بالا به‌پایین می‌شود. این گرادیانها را می‌توان با مشاهدهٔ لوله در وضعیتهای قائم و افقی تاحدودی جبران‌کرد.
۲. چون ظرفیت گرمایی بینهایت است، دست یافتن به تعادل‌گرمایی مشکل است. لازم است سیستم را در یك دمای ثابت (درمحدودهٔ 10^{-2} یا حتی $10^{-3}K$) برای مدتی طولانی نگاه داریم و مدام آن را بهم بزنیم.
۳. چون ضریب انبساط‌گرمایی بینهایت است، تغییرات‌کوچك دمای یك عنصر جرم محلی در داخل سیستم، تغییرات حجم بزرگی را ایجاد می‌کنند و از این‌رو افت‌وخیزهای شدیدی درچگالی پدید خواهد آمدکه منجر به‌پراکندگی شدید نور شده و ماده تقریباً تیره می‌شود. این پدیده تیرگی بحرانی[1] نامیده می‌شود.

فشار بحرانی را می‌توان همزمان با دمای بحرانی، با درنظرگرفتن فشاری‌که درآن ماهك محدب ناپدید می‌شود، اندازه‌گیری کرد. ولی تعیین حجم بحرانی خیلی مشکلتر است. این اندازه‌گیری، بیشتر با اندازه‌گرفتن چگالیهای مایع اشباع شده وبخار اشباع‌شده به‌صورت تابعی ازگرما، تا نزدیکترین دمای ممکن به دمای بحرانی، انجام می‌شود. آنگاه چگالیهای بخار و مایع برحسب دما رسم شده ، و مطابق شکل ۱۰.۱۳ ، خطی‌که معرف میانگین‌عددی این‌چگالیهاست رسم می‌شود. خط اخیر را معمولاً قطرمستقیم‌الخط[2] می‌خوانند ، و تجربه هم نشان می‌دهد که این خط واقعاً «مستقیم» است. از برون‌یابی منحنی تا دمای بحرانی، چگالی بحرانی به‌دست می‌آید.

تفاضل $\rho''' - \rho''$ پارامتر نظم[3] نامیده می‌شود و میزانی از برهم‌کنشهای میکروسکوپیکی ذرات موجود در یك سیستم هیدروستاتیکی در زیر نقطهٔ بحرانی به‌دست می‌دهد. در دماهای بالاتر از دمای بحرانی T_c ، پارامتر نظم $\rho''' - \rho''$ صفر است، زیرا سیستم در فاز گازی است و احتمالاً اندکی برهم‌کنش بین ذرات رخ می‌دهد و نظم کمی پدید می‌آید. با وجود این بتدریج که دما کاهش می‌یابد و به‌سوی دمای بحرانی می‌رود، ذرات به یکدیگر پیوسته و «قطرات» کوچکی را تشکیل می‌دهندکه کوچکتر از طول موج

---

1. critical opalescence
2. rectilinear diameter
3. order parameter

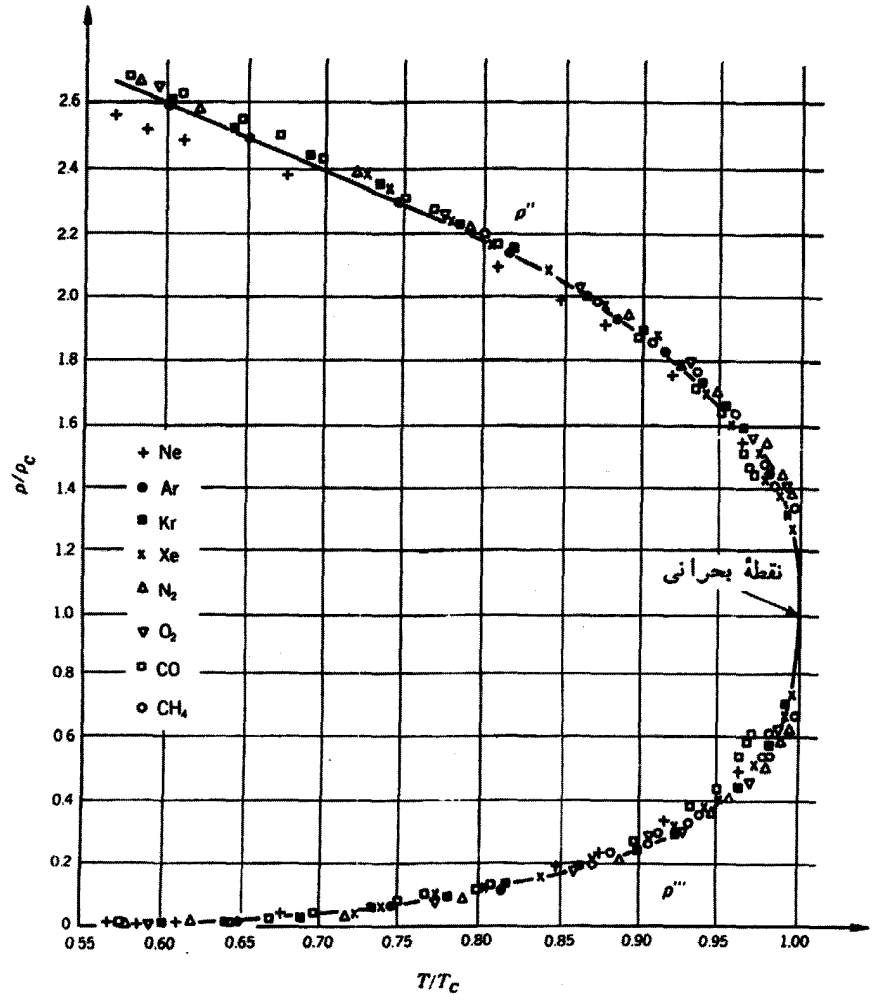


شکل ۱۰.۱۳ اندازه‌گیریهای چگالیهای مایع و بخار مونواکسید ازت، و برون‌یابی چگالی متوسط تا نقطهٔ بحرانی.

نور مرئی هستند. در دماهایی کمی بیشتر از T_c، قطرات تا حدود طول موج نور رشد می‌کنند و نور را بشدت پراکنده می‌کنند و پدیدهٔ تیرگی بحرانی ایجاد می‌شود. در دماهای زیر T_c، قطرات با چگالی بیشتر از فاز بخار خارج می‌شوند و به شکل مایع درمی‌آیند. در ناحیهٔ فازهای همیافت، قدری نظم در بین ذرات پیش می‌آید و بنابراین پارامتر نظم غیرصفر است.

برطبق قانون حالتهای متناظر، فشار تقلیل‌یافتهٔ $\tilde{P}=P/P_c$ و چگالی تقلیل‌یافتهٔ $\tilde{\rho}=\rho/\rho_c$ باید هردو تابعی از دمای تقلیل یافتهٔ $\tilde{T}=T/T_c$ باشند. در واقع، رابطهٔ تابعی اول درشکل ۸.۱۰ و رابطهٔ تابعی دوم در شکل ۱۱.۱۳ نشان داده شده است. در مورد چگالی‌مرسوم است پارامتر نظم تقلیل‌یافتهٔ $(\rho''-\rho''')/\rho_c$ را به‌کارگیرندکه‌آن را تابعی ازکمیت ϵ با تعریف

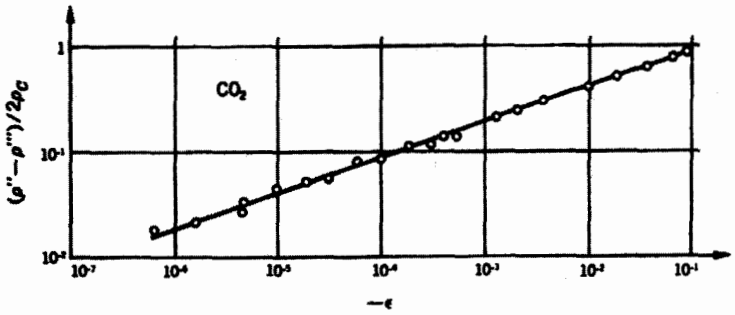
$$\epsilon\equiv\frac{T-T_c}{T_c} \qquad (۴-۱۳)$$



شکل ۱۱.۱۳ چگالیهای تقلیل‌یافتهٔ فازهای مایع و بخار همیافت برحسب دمای تقلیل‌یافته.

می‌دانند. متغیر بدون بعد ϵ تفاضل تقلیل یافتهٔ دما از دمای بحرانی را اندازه می‌گیرد. درشکل ۱۲.۱۳ پارامترنظم تقلیل‌یافته برای دی‌اکسیدکربن به‌صورت تابعی از ϵ برروی نمودار log-log وبا استفاده‌از اصل قطر مستقیم‌الخط که‌می‌گوید $\rho_c \sim (\rho'' + \rho''')/2$، رسم شده است.

خط مستقیم به دست آمده درشکل ۱۲.۱۳ به‌این معنی است که رابطهٔ بین پارامتر



شکل ۱۲.۱۳ لگاریتم پارامتر نظم تقلیل‌یافته برحسب $\log(-\epsilon)$ از داده‌های منحنی همیافت برای CO_2.

نظم و ϵ عبارت است از

$$\rho''-\rho'''\sim(-\epsilon)^{\beta} \qquad (۵-۱۳)$$

که در آن شیب β به نمای نقطهٔ بحرانی[1] یا به طور خلاصه به نمای بحرانی معروف است. پارامتر نظم در نقطهٔ بحرانی صفر می‌شود، ولی سایر متغیرهای ترمودینامیکی در نقطهٔ بحرانی، واگرایی دارند.

۴.۱۳ نماهای نقطهٔ بحرانی

در بخش ۳.۱۳ خاطرنشان ساختیم که گرمای ویژه و ضریب تراکم همدما در نقطهٔ بحرانی بینهایت هستند. اما، در نزدیکی نقطهٔ بحرانی بیان ریاضی مشروحتری دربارهٔ توابع دقیق حاکم بر رفتار سیستمهای مختلف وجود دارد. بنابراین ما شش نمای نقطهٔ بحرانی را با حروف یونانی α ، α' ، β ، γ ، γ' ، و δ ، که علامتهای متعارف در توصیف مجانبی توابع تکینه[2] در نزدیکی نقطهٔ بحرانی هستند، معرفی می‌کنیم.

ضریب α رفتار گرمای ویژه در حجم (چگالی) ثابت را در امتداد منحنی هم‌حجم مشخص می‌کند

$$C_{v-v_c}\sim\epsilon^{-\alpha}, \quad \epsilon\to 0_+ \qquad (۶-۱۳)$$

که کمیت $\epsilon\to 0_+$ ، گویای این واقعیت است که دمای T ازطرف بالا به‌دمای بحرانی T_c نزدیک می‌شود. همچنین می‌توان یك ضریب مشابه α' را معرفی کرد، که گرمای ویژه درحجم ثابت را در دمای زیرنقطهٔ بحرانی مشخص می‌کند. بنابراین

---

1. critical point exponent
2. singular functions

$$C_{V-V_c} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}, \quad \epsilon \to 0_- \qquad (۷-۱۳)$$

که α و α' لزوماً باهم مساوی نیستند.

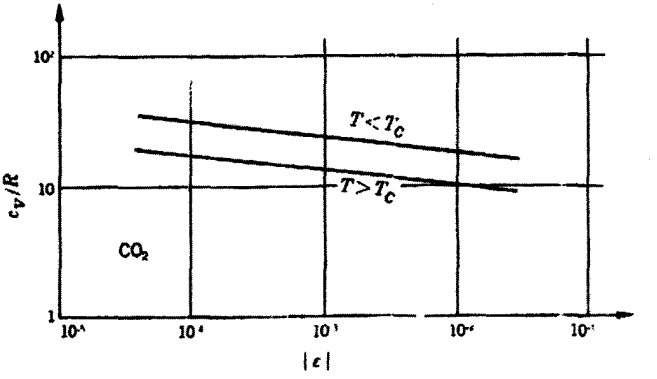
همان‌گونه‌که توسط قانون حالتهای متناظرپیش‌بینی شد، مقادیر تجربی نماهای‌نقطهٔ بحرانی، α و α'، ممکن است برای‌همهٔ سیستمهای ساده یکسان نباشند. کادانوف[1] درسال ۱۹۶۷/۱۳۴۶ برای آرگون نتایج $\alpha <$ ۰٫۴ و $\alpha' <$ ۰٫۲۵ را به‌دست آورد. نتایج بعدی لیپا[2]، ادواردز[3] و باکینگهام[4]، کـه مقادیر خیلی دقیق c_v را برای CO_2 به دست آوردنـد، در شکـل ۱۳.۱۳ نشان داده شده است. از تحـلیل شکـل ۱۳.۱۳ مقـادیـر $\alpha =$ ۰٫۱۲۴ $\pm$ ۰٫۰۱۴ و $\alpha' =$ ۰٫۱۲۴ $\pm$ ۰٫۰۱۲ به‌دست می‌آیند.

نمای نقطهٔ بحرانی، β ، که در بخش ۳.۱۳ ازآن یادکردیم، و نشان داده شد که رفتار پارامتر نظم را مشخص می‌کند، نمای تابع مجانبی زیر است

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\epsilon)^{\beta}, \quad \epsilon \to 0_- \qquad (۵-۱۳)$$

که، البته، این‌تابع فقط در زیرنقطهٔ بحرانی درناحیه‌ای‌که $\rho'' - \rho'''$ صفر نیست، بامعنی است. داده‌های به دست آمده از منحنی همیافت برای CO_2 در شکل ۱۲.۱۳ نشان داده شده است‌که در آن نتایج پنج آزمایش جداگانه به‌چشم می‌خورد. هلر برای CO_2 مقدار $\beta =$ ۰٫۳۴ $\pm$ ۰٫۰۱۵ را محاسبه کرده است.

دو ضریب γ و γ' ، رفتار ضریب تراکـم عمدمـا را مشخص می‌کنند. درست مثل مورد گرمای ویژهٔ هم‌حجم ، این دو ضریب بسته به اینکه از طرف بالا به دمای بحرانی



شکل ۱۳.۱۳ گرمای ویژه برحسب $\log(\epsilon)$ برای CO_2.

1. Kadanoff 2. Lipa 3. Edwards
4. Buckingham

نزدیك شویم یا ازطرف پایین، با یکدیگر تفاوت دارند. درمورد اول

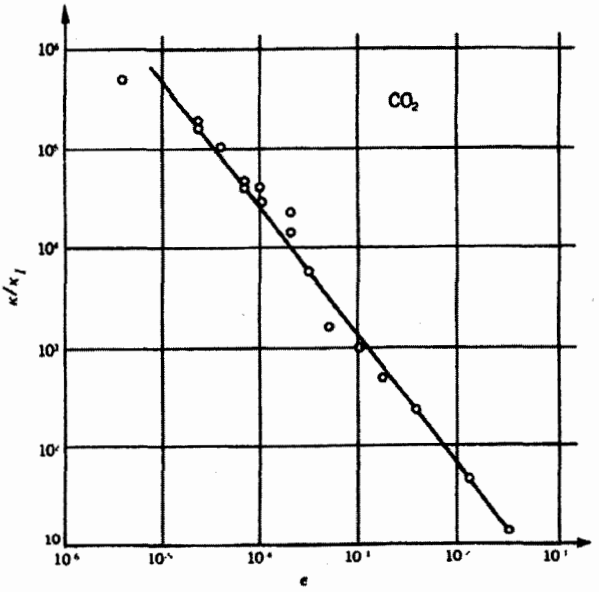
$$\kappa \sim \epsilon^{-\gamma}, \qquad \epsilon \to 0_+ \qquad (۸-۱۳)$$

و درمورد دوم

$$\kappa \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}, \qquad \epsilon \to 0_- \qquad (۹-۱۳)$$

نظیر مورد قبل، این دو دمای بحرانی لزوماً مساوی هم نیستند.

داده‌های ضریب تراکم همدما برای دی‌اکسیدکربن راکه نسبت به κی یك گاز کامل که چگالی و دمای آن نظیر دما و فشار CO_2 در نقطهٔ بحرانی است، بهنجار شده‌اند در شکل ۱۴.۱۳ می‌بینیم. شیب این‌خط مستقیم، مقدارنمای بحرانی $\gamma = 1{,}35 \pm 0{,}15$ را برای CO_2 در بالای T_c به دست می‌دهد. در پایین T_c، ضریب تراکم همدما را می‌توان برای مایع یا بخار درچگالیهای واقع برروی منحنی همیافت، تعیین کرد. ازتحلیل داده‌های CO_2، مقدار γ' برای CO_2 برابر $1{,}1 \pm 0{,}4$ می‌شود. چنانچه آزمایشهای



شکل ۱۴.۱۳ لگاریتم ضریب تراکم همدمای تقلیل‌یافته دربالای Tc برحسب $\log(\epsilon)$ برای CO_2. فاکتور بهنجارندهٔ κ_1[1] ضریب‌تراکم یك گاز کامل است که چگالی و دمای آن همان‌چگالی و دمای CO_2 درنقطهٔ بحرانی است.

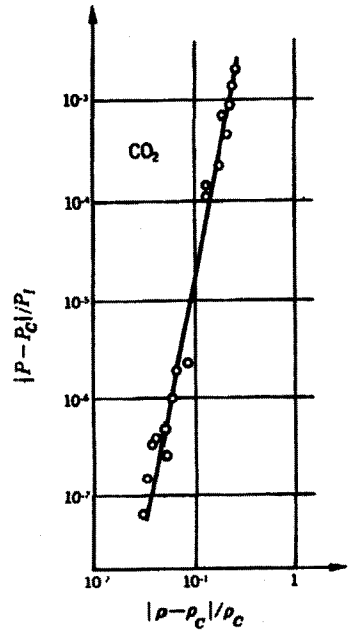
1. normalizing factor

بعدی نشان دهند که دو مقدار گاما در واقع نامساویند ، در آن صورت وابستگی ضریب تراکم همدما به عنوان تابعی از دمای تقلیل یافته، نسبت به دمای بحرانی قرینه نخواهد بود.

آخرین نما، δ ، خود منحنی همدمای بحرانی را توصیف می‌کند

$$P - P_c \sim (\rho - \rho_c)^{\delta}, \qquad \rho \to \rho_c \qquad (۱۳-۱۵)$$

که در آن پارامتر ϵ همواره صفر است. نمای بحرانی δ ، همان طورکه در شکل ۹.۱۳ نشان داده شده است، میزانی از «پهنی» منحنی همدمای بحرانی در نقطهٔ بحرانی به دست می‌دهد. به‌علت مشکل بودن اندازه‌گیریهای دقیق چگالی و فشار درنزدیکی نقطهٔ بحرانی در امتداد منحنی همیافت، شکل منحنی همیافت تا حدودی نامعین است. شکل ۱۵.۱۳ اختلاف‌فشار برای دی‌اکسیدکربن، که نسبت به‌فشار یک گاز کامل درچگالی و دمای CO_2



شکل ۱۵.۱۳ لگاریتم اختلاف فشار تقلیل‌یافته برحسب لگاریتم چگالی تقلیل یافته برای CO_2 . فاکتور بهنجارندهٔ P_I ، فشار یک گاز کامل درچگالی و دمای بحرانی CO_2 است. (هلز)

درنقطهٔ بحرانی بهنجار شده است را به‌صورت تابعی از چگالی نشان می‌دهد. هلر برای δ مقدار $۱ \pm ۵ر۰$ را محاسبه کرده است. برای‌داده‌های گزنون که درشکل ۹.۱۳ نشان داده شده‌اند، مقدار δ برابر $۴ر۴ \pm ۴ر۰$ است. در جدول ۲.۱۳ تعاریف و شرایط شش نمای نقطهٔ بحرانی برای‌یك سیستم هیدروستاتیکی خلاصه شده است ومقادیر تجربی نماهادرچند سیستم ارائه شده‌اند.

تنها روابط دقیقی که‌تا به‌حال بین نماهای‌نقطهٔ بحرانی پیشنهاد شده‌اند، مجموعه‌ای از نامساویهاست. نامساوی راش بروك[1] عبارت است از

$$\alpha' + ۲\beta' + \gamma' \geqslant ۲$$

از جدول ۲.۱۳ پیداست که در مورد اکثر مواد یا نامساوی راش بروك برقرار است و یا با برقرار بودن فاصلهٔ چندانی ندارد. عدم قطعیتهای بزرگ در بعضی از داده‌های تجربی، علت برقرار نبودن نامساوی درمورد آن مواد بخصوص است.

یك رابطهٔ دیگر بین نماهای نقطهٔ بحرانی نامساوی گریفیتث[2]، یعنی

$$\alpha' + \beta(۱ + \delta) \geqslant ۲$$

است که درمورد بعضی از داده‌های جدول ۲.۱۳ صادق است. نامساویهای دیگری وجود دارندکه تعداد زیادی از آنها نماهای نقطهٔ بحرانی توابع تکینه‌ای را که در اینجا معرفی نشده‌اند در برمی‌گیرند.

۵.۱۳ نماهای نقطهٔ بحرانی یك سیستم مغناطیسی

دیدیم که نماهای بحرانی رفتار مجانبی توابع تکینه را درنزدیکی نقطهٔ بحرانی یك سیستم هیدروستاتیکی توصیف می‌کنند. سیستم دیگری که می‌توان آن را برحسب نماهای نقطهٔ بحرانی تجزیه و تحلیل کرد مادهٔ فرومغناطیسی است. یك فرومغناطیس توسط آهنربایش دائمی M، که‌وقتی‌شدت میدان مغناطیسی $\mathcal{H}$ صفر است ازبین نمی‌رود، مشخص‌می‌شود. وقتی دما تا نقطهٔ کوری T_c بالا برده شود، آهنربایش مستقیماً متناسب با شدت مغناطیسی می‌شود؛ یعنی ماده از فرومغناطیس بودن خارج شده و پارامغناطیسی می‌شود. در ناحیهٔ بالای نقطهٔ کوری، وابستگی نسبت $M/\mathcal{H}$ به دما توسط قانون کوری-ویز[3]، که شکل اصلاح شدهٔ قانون‌کوری است و شرح آن دربخش ۱۲.۲ آمده، یعنی

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{C_c}{T - T_c}, \qquad T > T_c \qquad (۱۱\text{-}۱۳)$$

---

1. Rushbrooke 2. Griffiths 3. Curie-Weiss law

جدول ۲.۱۳ خلاصهٔ نماهای نقطهٔ بحرانی برای سیستمهای هیدروستاتیکی

نما	تابع	شرایط			Ar	Xe	CO_2	^3He	^4He
		ε	$P-P_c$	$\rho-\rho_c$					
α'	$c_{V=V_c} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	<0	0	0	<0٫۲۵	<0٫۲	۰٫۱۲۴	۰٫۱۰۵	۰٫۰۱۷
α	$c_{V=V_c} \sim \epsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	<0٫۴	—	۰٫۱۲۴	۰٫۱۰۵	۰٫۰۱۷
β	$\rho''-\rho''' \sim (-\epsilon)^{\beta}$	<0	0	$\neq 0$	۰٫۳۶۲	۰٫۳۵	۰٫۳۴	۰٫۳۶۱	۰٫۳۵۴
γ'	$\kappa \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq 0$	۱٫۲۰	—	۱٫۱	۱٫۱۷	۱٫۲۴
γ	$\kappa \sim \epsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	۱٫۲۰	۱٫۳	۱٫۳۵	۱٫۱۷	۱٫۲۴
δ	$P-P_c \sim \lvert\rho''-\rho'''\rvert^{\delta}$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	—	۴٫۴	۵٫۰	۴٫۲۱	۴٫۰

بیان می‌شود، که در آن ثابت‌کوری C_C بستگی به ویژگیهای اتمی ماده دارد و بنابراین برای هرماده متفاوت است. نقاط کوری فرومغناطیسهای ساده و مرکب در جدول ۳.۱۳ درج شده‌اند.

جدول ۳.۱۳ نقاط‌کوری
فرومغناطیسهای مختلف

ماده	T_C، K
Co	۱۳۸۸
Fe	۱۰۴۲٫۵
$YFeO_3$	۶۴۳
Ni	۶۳۱٫۶
CrO_2	۳۸۶٫۵
Gd	۲۹۲٫۵
$CrBr_3$	۳۲٫۵۶
EuS	۱۶٫۵۰

شکل معادلهٔ (۱۳ـ۱۱) نشان می‌دهدکه ممکن است درنقطهٔ کوری یك تکینگی در خواص مغناطیسی، یعنی یك مقدار بینهایت برای نسبت $M/\mathcal{H}$ ، پیش آید. چون بیشینهٔ M متناهی است (و محدود است به‌آهنربایش اشباع کـه موقعی بـه دست می‌آید که همهٔ دوقطبیهای‌مغناطیسی‌میکروسکوپیکی ماده به‌موازات یکدیگر قرار گیرند)، باید نتیجه گرفت که $\mathcal{H}=0$. به عبارت دیگر، ماده حتی در غیاب یك میدان مغناطیسی خارجی مغناطیسی شده است. این «آهنربایش خود بـه خود» کـه نـاشی از یك میدان داخلی است یکی از مشخصه‌های‌فرومغناطیسهاست. نقطهٔ‌کوری T_C مرز بین رفتار پارامغناطیسی در $T>T_C$ و رفتار فرومغناطیسی در $T<T_C$ است.

معمول است که تشابهات بین سیستمهای هیدروستاتیکی و مغناطیسی را با یکدیگر مقایسه‌کنند. اعمال فشار P به‌یك مایع، چگالی ρ را افزایش می‌دهد، و اعمال یك‌شدت

میدان‌مغناطیسی $\mathcal{H}$ به‌یك مغناطیس،آهنربایش M را افزایش می‌دهد. بنابراین $\mathcal{H}$ مشابه P و M مشابه ρ است.

شکل ۱۶.۱۳، یك سطح $\mathcal{H}MT$ را نشان می‌دهدکه مشابه سطوح هیدروستاتیکی نمایش داده شده در شکلهای ۳.۲ و ۴.۲ است. در دماهایی کـه در مقایسه با T_c خیلی بـزرگ هستند ، قانون کوری حاکم است و بنابراین منحنی همدما بـا معادلهٔ زیـر تعیین می‌شود

$$\frac{M}{\mathcal{H}}=\frac{C_c}{T} \qquad (۱۳-۲)$$

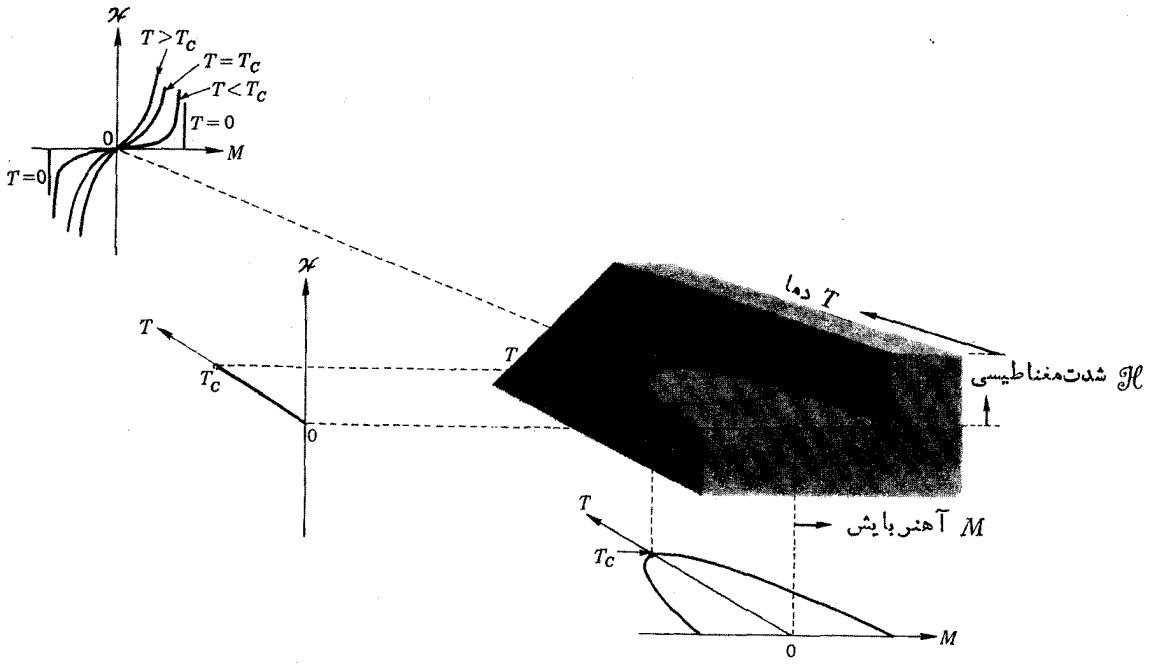
با کاهش دما تا نزدیکی T_c ، رفتار منحنیهای همدما بـا قانون کوری ـ ویز، یعنی معادلهٔ (۱۳-۱۱)، توصیف می‌شود. در پایین T_c عبارت تحلیلی ساده‌ای برای توصیف وابستگی $M/\mathcal{H}$ به دما موجود نیست. در واقع، در ناحیهٔ مسطح منحنی شکل ۱۶.۱۳، حالتهای ناپایدار یافت نمی‌شود. تصاویر سطح $\mathcal{H}MT$ بر روی صفحات $\mathcal{H}M$ ، $\mathcal{H}T$ ، و MT درشکل ۱۷.۱۳ نشان داده شده‌اند.

درسیستم هیدروستاتیکی، پارامتر نظم به‌صورت اختلاف درچگالیهای مایع و بخار تعریف شد، بـرای سیستم مغناطیسی، پارامتر نظم عبارت است از آهنربایش M درشدت مغناطیسی $\mathcal{H}=0$. همچنین، ضریب تـراکـم همدمای سیستم هیدروستاتیکی، κ ، مشابه خودگیری دیفرانسیلی همدما، χ' ، است‌که به‌صورت زیر تعریف می‌شود

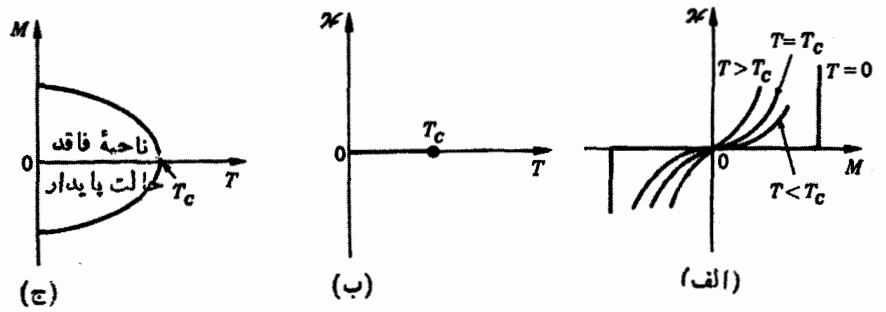
$$\chi'=\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \qquad (۱۳-۱۲)$$

بالاخره، گرمای ویژه درشدت میدان مغناطیسی ثابت جایگزین گرمای ویژهٔ هم‌حجم سیستم سیال می‌شود.

هرسه تابـع مغناطیسی، یعنی گرمای ویژه، پارامتر نظم و خودگیری دیفرانسیلی، در دمای کوری دارای رفتار تکینه‌گونه‌اند و در نتیجه شش نمای نقطهٔ بحرانی دارند که بترتیب‌عبارتند از α' ، α ، β ، γ' ، γ و δ. درجدول ۴.۱۳، خلاصه‌ای ازنماهای‌نقطهٔ بحرانی بـرای یك سیستم مغناطیسی فراهم آمده و مقادیـر تجربـی مربـوط به چند مادهٔ فرومغناطیسی درج شده است.



شکل ۱۶.۱۳ سطح $\mathcal{H}MT$ ی یك مادهٔ فرومغناطیسی فرضی.



شکل ۱۷.۱۳ تصاویر سطح $\mathcal{H}MT$ ی یك مادهٔ فرومغناطیسی فرضی برروی (الف) صفحهٔ $\mathcal{H}M$ ، (ب) صفحهٔ $\mathcal{H}T$ ، و (ج) صفحهٔ MT.

جدول ۴.۱۳ خلاصهٔ نماهای نقطهٔ بحرانی برای سیستمهای مغناطیسی

نما	تابع	شرایط			Fe	Ni	Gd	$CrBr_3$
		ϵ	$\mathcal{H}$	M				
α'	$c_{\mathcal{H}=0}\sim(-\epsilon)^{-\alpha'}$	<0	0	0	۰٫۱۲−	۰٫۱۰−	—	—
α	$c_{\mathcal{H}=0}\sim\epsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	۰٫۱۲−	۰٫۱۰−	—	—
β	$M\sim(-\epsilon)^{\beta}$	<0	0	$\neq 0$	۰٫۳۴	۰٫۳۳	—	۰٫۳۶۵
γ'	$\chi'\sim(-\epsilon)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq 0$	۱٫۳۳	۱٫۳۲	۱٫۳۳	—
γ	$\chi'\sim\epsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	۱٫۳۳	۱٫۳۲	۱٫۳۳	۱٫۲۱۵
δ	$\mathcal{H}\sim\lvert M\rvert^{\delta}$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	—	۴٫۲	۴٫۰	۴٫۳

۶.۱۳ گذارهای مرتبهٔ بالاتر

فرایندهای تصعید، تبخیر و ذوب، **گذارهای فاز** مرتبهٔ اول نامیده شدند زیرا مشتقات مرتبهٔ اول تابع گیبس ، $S=-(\partial G/\partial T)_P$ و $V=(\partial G/\partial P)_T$ ، در حین انتقال، دستخوش تغییراتی متناهی می‌شدند. درمقابل، **گذارهای فاز** زیادی وجود دارند که درآنها انتروپی و حجم درآغاز و پایان انتقال، یکسان است. دراین تغییرات فاز، T ، P ، G ، S و V بدون تغییر باقی می‌مانند و بنابراین H ، U و F نیز تغییر نمی‌کنند. اگر دریك

چنین انتقالی C_P ، κ و β دستخوش تغییراتی متناهی شوند، آنگاه چون داریم

$$\frac{C_P}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)=-\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

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

و

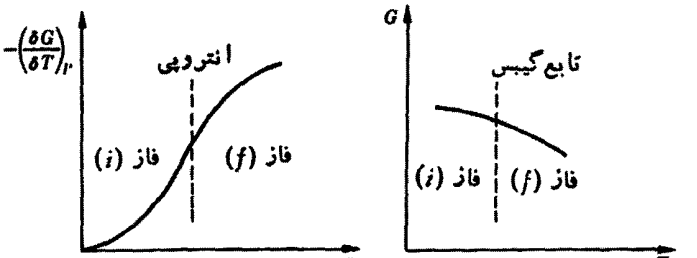
$$\beta V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)=\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P}$$

تغییراتی متناهی در مشتقات مرتبهٔ دوم تابع گیبس به وجود خواهد آمد. یك چنین گذاری را گذار فاز مرتبهٔ دوم می‌نامیم. این انتقال را اولین بار اهرنفست[1] معرفی کرد. او دو معادلهٔ ساده به دست آوردکه ثابت بودن S و V را بیان می‌کردند. تغییرات G و S با دما برای یك انتقال فاز مرتبهٔ دوم درشکل ۱۸.۱۳ نشان داده شده است.

ابتدا تصور می‌شدکه موارد زیادی ازگذارهای مرتبهٔ دوم وجود دارند، ولی با نزدیك شدن هرچه بیشتردمای اندازه‌گیریهای تجربی‌به دمای گذار (که این‌نزدیکی گاهی تا یك‌میلیونیم یك درجه نیزمی‌رسید!) معلوم شد که C_P و β هیچ‌کدام درشروع یا در خاتمهٔ‌گذار فاز به‌یك مقدارمتناهی نمی‌رسد. احتمالاً فقط یك مورد ازگذار فازمرتبهٔ دوم وجود دارد، وآن تغییر ابررسانایی به رسانایی متعارف درمیدان مغناطیسی صفراست.

جالب توجه‌ترین گذار فاز مرتبهٔ بالاترگذاری است که اصطلاحاً گذار لاندا خوانده می‌شود ومشخصه‌های آن عبارتند از:

۱. T ، P و G ثابت می‌مانند.



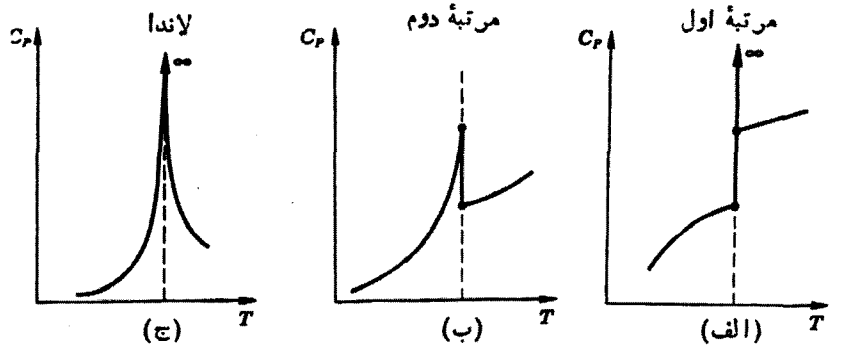
شکل ۱۸.۱۳ مشخصات گذار فازمرتبهٔ دوم (الف) تابع گیبس، (ب) انتروپی.

1. Ehrenfest

۲. S و V (همچنین U ، H و F) ثابت می‌مانند.
۳. C_p ، β و κ بینهایت هستند.

همان‌طورکه درشکل ۱۹.۱۳ نشان داده شده است، منحنی C_p برحسب T برای تمایز بین این سه نوع گذار به‌کار می‌رود. نام «گذارلاندا» ازاینجا ناشی می‌شودکه شکل منحنی $C_p - T$ درنمودار سوم شباهت به‌حرف یونانی لاندا دارد. ازمیان نمونه‌های زیاد گذارهای λ ، می‌توان به چند مورد زیر اشاره‌کرد: ۱) گذارهای «نظم ـ بی‌نظمی» در آلیاژها؛ ۲) شروع فروالکتریسیته دربعضی از بلورها نظیر نمک رشل[1]؛ ۳) گذار از فرومغناطیس به‌پارامغناطیس درنقطهٔ کوری؛ ۴) تغییرجهت یك یون درشبکهٔ بلوری، نظیر گذارکلرید آمونیم، وسرانجام جالبترازهمه ۵) گذار ازهلیوم مایع معمولی (هلیوم‌مایع I) به هلیوم ابرسیال (هلیوم مایع II) در دما وفشاری مشهور به نقطهٔ لاندا.

درشکل ۱۹.۱۳ الف می‌توان دیدکه، با نزدیك شدن یك ماده ـ در هرفازی‌که باشد ـ به‌دمایی‌که قرار است درآن یك‌گذار فاز مرتبهٔ اول پدید آید، C_pی آن تا دمای گذار متناهی باقی می‌ماند وتنها وقتی بینهایت می‌شودکه مقدارکمی از فاز دیگرحضور داشته باشد، و رفتار آن پیش ازوقوع این امر، هیچ نشانی ازآنچه‌که می‌خواهد رخ دهد به دست نمی‌دهد. اما درمورد یك‌گذار λ ، همان‌طورکه ازشکل ۱۹.۱۳ ج پیداست، C_p قبل از رسیدن به نقطهٔ گذار شروع به‌صعود می‌کند، گویی ماده، که فقط به‌صورت یك فاز است، گذار فازآینده را «پیش‌بینی می‌کند». چون مولکولهای موادی‌که دستخوش گذارهای λ می‌شوند، حتی درفواصلی ورای نزدیکترین همسایگانشان، قویاً با یکدیگر



شکل ۱۹.۱۳ مشخصه‌های ممیزهٔ سه‌نوع گذار فاز. (الف) مرتبهٔ اول؛ (ب) مرتبهٔ دوم؛ (ج) لاندا.

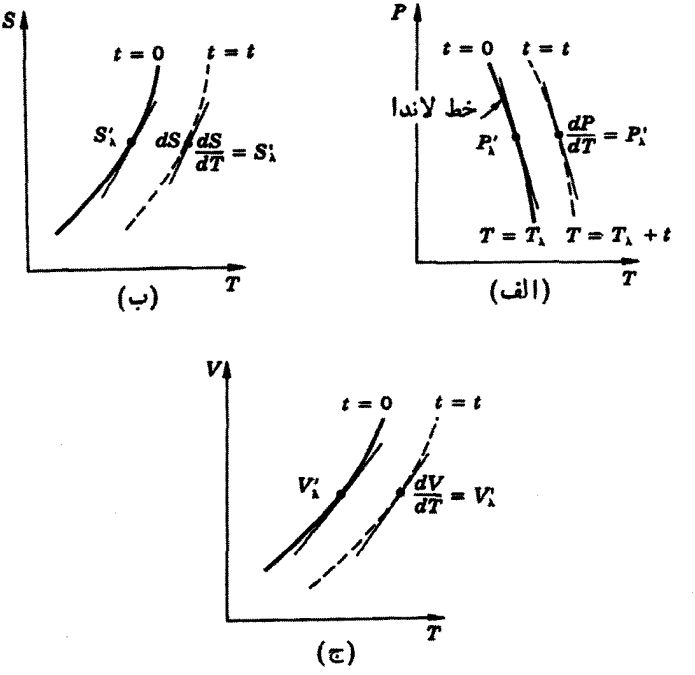
1. Rochelle salt

برهم‌کنش می‌کنند یك بررسی آماری دقیق خیلی مشکل است. یکی از فرایندهای فیزیکی کـه تن به حل ریاضی داده است، یعنی گذار از فرومغناطیس بـه پارامغناطیس بـراساس الگوی ساده‌ای به‌نام الگوی دوبعدی آیزینگ[1]، نمونهٔ صعود پیش‌بینی شدهٔ C_p را قبل‌از اینکه گذار λ رخ دهد، نشان می‌دهد.

دماها و فشارهایی که در آنها انتقال λ در ^4He رخ می‌دهد خط λ را که برروی نمودار شکل ۲۰.۱۳ الف نشان داده شده است، تشکیل می‌دهند. چنانچه یك متغیر جدید t به‌صورت

$$t = T - T_\lambda$$

تعریف کنیم، شیب خط λ درهر نقطه، $(dP/dT (= P'_\lambda)$، برابر است باشیب دریك نقطهٔ



شکل ۲۰.۱۳ (الف) خط λی ^4He برروی یك نمودار فـاز. (ب)، (ج) انتروپی و حجم در نقاط واقـع برخط λ. شیب یك منحنی در یك نقطه با اختلاف دمای کوچك t دربالا (یا پایین) خط λ، با شیب دریك نقطهٔ متناظر برروی خط λ یکسان است.

1. two-dimensional Ising model

متناظر واقع برمنحنی موازی که در آن دما عبارت است از $T=T_\lambda+t$، زیرا منحنی خط چین که با علامت $t=t$ مشخص شده است، همان خط λ است که به‌اندازهٔ t به‌سمت راست منتقل شده است. ما فقط مقادیر خیلی کوچك t را درنظر می‌گیریم.

بر روی منحنی انتروپی شکل ۲۰.۱۳ ب، شیب منحنی خطچینی که با علامت $t=t$ مشخص شده است، با شیب منحنی $t=0(S'_\lambda)$ در نقطه‌ای با همان فشار مساوی است، زیرا t خیلی کوچك است. این مطلب برای نمودار حجم شکل ۲۰.۱۳ ج نیز صادق است. با درنظر داشتن این‌واقعیتها می‌خواهیم دومین معادلهٔ $T\,dS$ را برای نشان دادن یك تغییر انتروپی کوچك بر روی منحنی خط چین انتروپی شکل ۲۰.۱۳ ب، که درآن $T=T_\lambda+t$، به‌کار بریم. اگر از حروف کوچك برای نشان دادن کمیتهای مولی استفاده کنیم داریم

$$ds=\frac{c_P}{T}\,dT-v\beta\,dP$$

یا

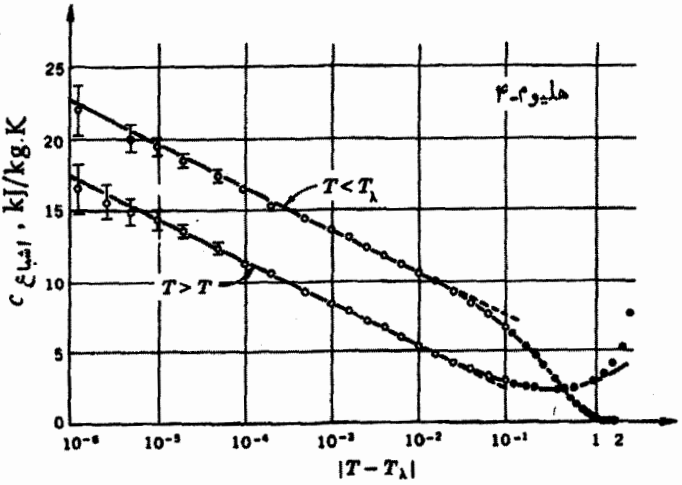
$$\frac{c_P}{T}=\frac{ds}{dT}+v\beta\,\frac{dP}{dT}$$

چون ds/dT و dP/dT از این جهت که شیبهای نقاط متناظر بر روی منحنیهای $T=T_\lambda$ هستند با یکدیگر برابرند، داریم

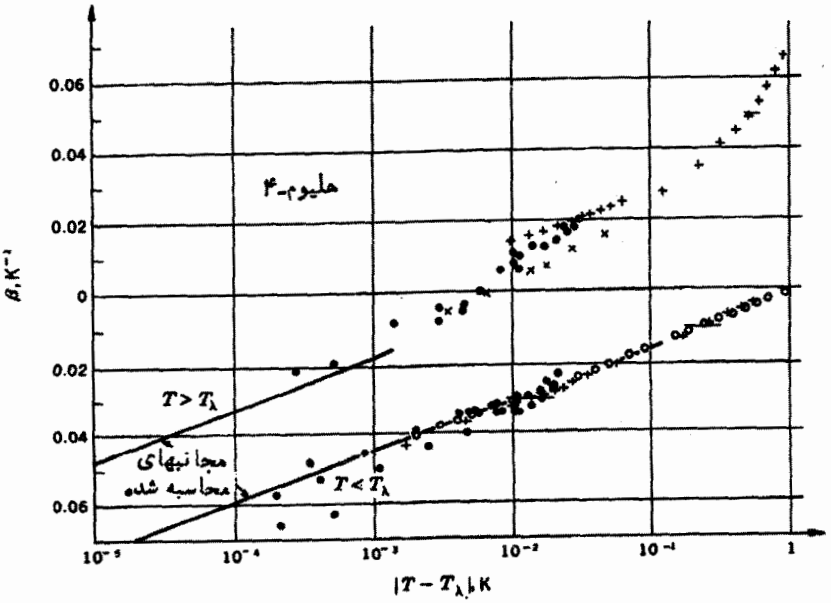
$$\frac{c_P}{T}=s'_\lambda+v\,\beta P'_\lambda \qquad (۱۳\text{-}۱۳)$$

این معادله خواه $T<T_\lambda$ یا $T>T_\lambda$ باشد صحیح است و نشان می‌دهدکه با نزدیك شدن به گذار (از بالا یا از پایین)، c_P/T باید با $v\beta$ به صورت خطی با شیبی مساوی P'_λ، تغییرکند. با به‌کاربردن t به‌عنوان یك پارامترمناسب، وقتی اندازه‌گیریهای‌تجربی c_P و β به صورت تابعی از t باهم ترکیب شوند، باید منجر به یك رابطهٔ خطی بین c_P/T و $v\beta$ شوند. چون اندازه‌گیری c_Pی مربوط به هلیوم مایع آسان نیست، معمولاً ظرفیت‌گرمایی مولی دراشباع ثابت، c_S، اندازه‌گیری می‌شود و c_P از یك رابطهٔ ساده که می‌توان آن را در مسائل انتهای این فصل پیدا کرد محاسبه می‌شود. در مورد هلیوم مایع، تصحیح کاملاً کوچك است.

تغییر c_S (که معادل c_P است) هلیوم مایع II با t در شکل ۲۱.۱۳ نشان داده شده است، وتغییر βی هلیوم‌مایع II با t را درشکل ۲۲.۱۳ می‌بینیم، که درآن وابستگی به لگاریتم t، که مشخصهٔ گذارهای λ است، حتی تا حد پایین $t=10^{-6}K$ نیز مشاهده

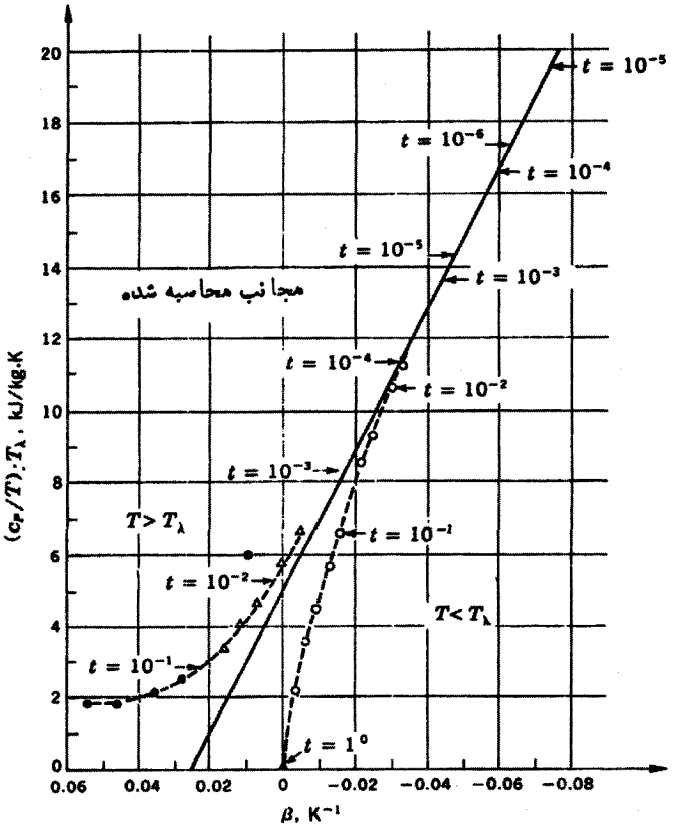


شکل ۲۱۰۱۳ گرمای ویژهٔ هلیوم مایع II برحسب $\log|T-T_\lambda|$.



شکل ۲۲۰۱۳ ضریب انبساط حجمی هلیوم مایع II برحسب $\log|T-T_\lambda|$.

می‌شود. رابطهٔ خطی مورد انتظار بین c_p/T و $v\beta$ در شکل ۲۳.۱۳ نشان داده شده است. چند مقدار عددی درسه نقطهٔ واقع برروی خط λ درجدول ۵.۱۳ آورده شده‌اند.



شکل ۲۳.۱۳ رابطهٔ خطی بین c_p/T و βی هلیوم مایع II.

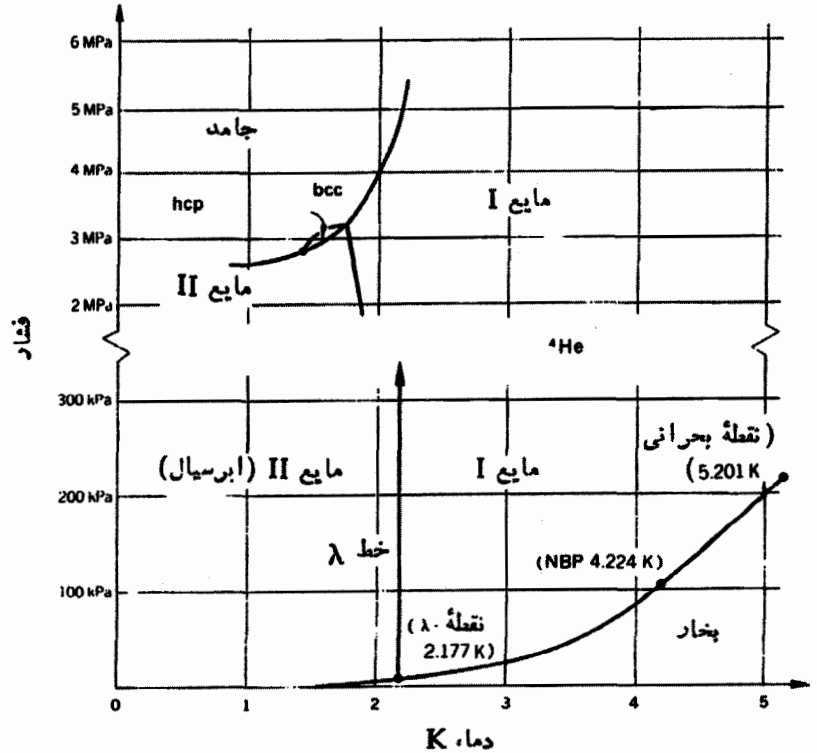
جدول ۵.۱۳ کمیتهای مربوط به سه نقطهٔ واقع برخط λی ^4He

$(\partial s/\partial T)_\lambda$, kJ/mol · K	$(\partial v/\partial T)_\lambda$, ۱/kmol · K	$(dP/dT)_\lambda$, MPa/K	ρ_λ, kg/m^3	T_λ, K	P_λ, kPa
۱۰٫۹	۵۱٫۱	−۱۱٫۲۵	۱۴۶٫۲	۲٫۱۷۷	۵٫۰۳۵
۳٫۸	۱۱٫۰	−۷٫۱	۱۶۷	۲٫۰۰	۱۴۸۷
۲٫۷	۵٫۳	−۵٫۵۸	۱۸۰٫۴	۱٫۷۶۳	۳۰۱۳

۷.۱۳ هلیوم مایع و جامد

هر دما و فشاری که درآن سه فاز از یك ماده بتوانند با هم در تعادل بسر برند، یك نقطهٔ سه‌گانه است. آب و خیلی از مواد دیگر چندین نقطهٔ سه‌گانه دارند، ولی فقط یك نقطهٔ سه‌گانه به‌تعادل‌فازهای جامد، مایع و بخار مربوط می‌شود. تمام موادی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، به استثنای هلیوم، دارای چنین نقطهٔ سه‌گانه هستند. وقتی بخار ^4He را با تلمبه خارج کنیم، مایع باقی‌مانده خنکتر می‌شود؛ و درنقطهٔ λ، هلیوم مایع II تشکیل می‌شود، به‌طوری که، مطابق شکل ۲۴.۱۳، نقطهٔ λ را می‌توان نقطهٔ سه‌گانهٔ مایع I، مایع II، و بخار تلقی کرد.

انرژی‌نقطهٔ صفر هلیوم مایع حدود ۲۱۰ J/mol، یا تقریباً سه برابر گرمای‌تبخیر است. چنانچه قرار بود بلوری تشکیل شود، تحت فشار بخار خودش ناپایدار می‌بود؛ بنابراین وقتی که بخاربالای هلیوم مایع تخلیه شود، هلیوم تا پایینترین دمایی که تا به‌حال

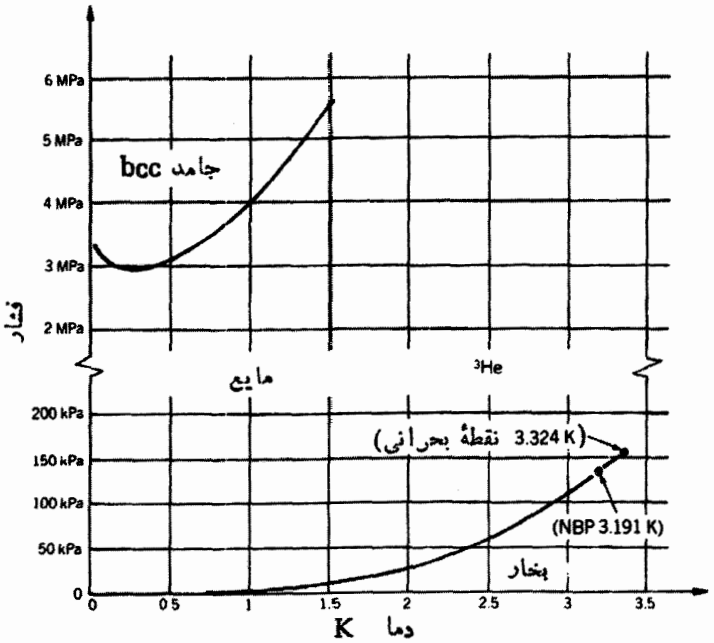


شکل ۲۴.۱۳ نمودار فاز ^4He.

به دست‌آمده است (10^{-6} K ثانیه) به صورت مایع باقی می‌مانند. برای تهیهٔ هلیوم جامد، لازم‌است اتمهای هلیوم را، تا حدی که نیروهای جاذبه بتوانند ایجاد همدوسش[1] کنند، به یکدیگر نزدیك کنیم. این عمل نیاز به افزایش فشار تا بیش از ۲۵ atm دارد، بنابراین نقطهٔ سه‌گانهٔ بالاتری، که درآن دومایع و یك جامد بتوانند باهم در تعادل باشند، وجود دارد. درحقیقت، نمودار فاز شکل ۲۴.۱۳ حضور دوساختار بلوری مختلف را برای ^{4}He نشان می‌دهد، یکی، تنگچین ششگوشی[2] و دیگری مکعبی مرکز حجم‌پر[3].

تقریباً یك قسمت در میلیون از ^{4}He، ایزوتوپ سبکتر ^{3}He است که در شکل ۲۵.۱۳، به‌همراه ^{4}He نشان داده شده است. سه مشخصه کاملاً به‌چشم می‌خورند:

۱. نقطهٔ جوش متعارف ^{3}He (که در آن فشار بخار برابر است با ۱۰۱ kPa) ۳٫۲ K است، به طوری‌که با تخلیهٔ بخار ^{3}He دماهایی را می‌توان ایجاد کرد که پایینتر از دماهای قابل حصول توسط ^{4}He هستند. بنابراین، با پایین آوردن فشار بخار ^{3}He



شکل ۲۵.۱۳ نمودار فاز ^{3}He.

1. cohesion 2. hexagonal close-packed (hcp)
3. body-centered cubic (bcc)

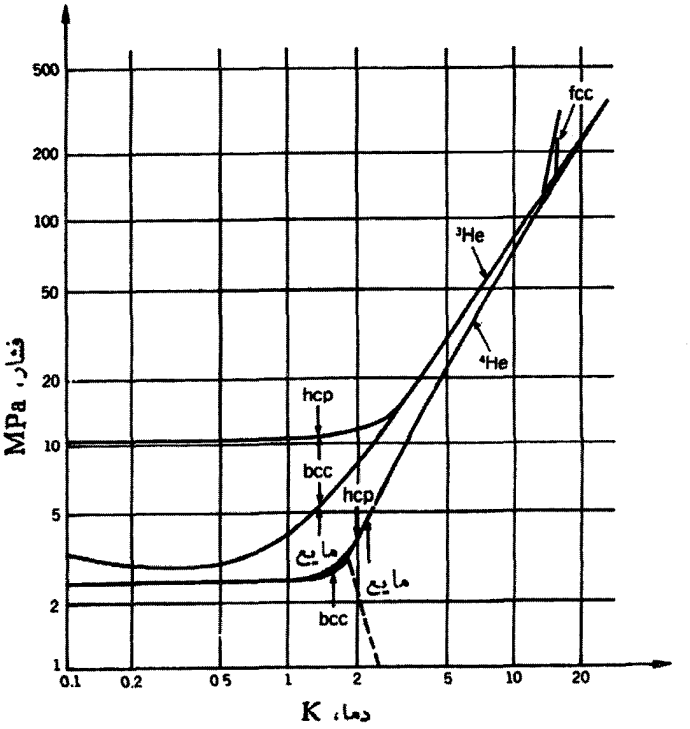
تا ۳٫۲ Pa می‌توان به‌دمایی برابر ۰٫۴ K رسید. برای‌رسیدن به‌همین دما با ^{4}He، نیاز به‌پایین آوردن فشار بخار تا $3{,}6 \times 10^{-5}$ Pa داریم که ممکن نیست.

۲. ^{3}He اصلاً* نقطهٔ سه‌گانه ندارد.

۳. منحنی ذوب، که مکان هندسی نقاط معرف دماها و فشارهایی است که در آن ^{3}He ی جامد و مایع باهم درتعادلند، در دمای تقریباً ۰٫۳ K، یك بیشینه نشان می‌دهد.

^{4}He مایع و ^{3}He ی مایع، هردو، در دماهای‌بالای حدود ۱ K ازخود یك‌ضریب انبساط منفی نشان می‌دهند.

درناحیهٔ فشارهای بالا، از ۱۰ تا ۵۰۰ MPa، مطابق شکل ۲۶.۱۳، ساختارهای بلوری دیگری نیز در ^{4}He و ^{3}He تشکیل می‌شوند. ظرفیت گرمایی این جامدات را



شکل ۲۶.۱۳ نمودارهای فاز ^{4}He و ^{3}He درفشارهای بالا (بنمان و کترسون*).

* K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, *The Physics of Liquid and Solid Helium*, Interscience, 1976.

اندازه‌گرفته‌اند و معلوم شده است که ازقانون T^3ی دبی پیروی می‌کند، دراین حال Θی دبی به T وحجم‌مولیv، هردو وابسته است. وابستگی دما طوری‌است‌که برون‌یابی‌منحنی تا دمای صفر را میسر می‌سازد، به طوری‌که وابستگی حجمی Θ_0 را می‌توان بررسی‌کرد. این بررسی درشکل ۲۷.۱۳ نشان داده شده است. این‌منحنیها به‌دومنظور ترسیم شده‌اند:

۱. با به کاربردن نتیجهٔ مسألهٔ ۱۲-۲ ، یعنی اینکه انرژی نقطهٔ صفر یك بلور مساوی $\frac{9}{8} R\Theta_0$ است ، می‌توان انرژی نقطهٔ صفر هلیوم جامد را محاسبه و آن را با انرژی نقطهٔ صفر هلیوم مایع مقایسه کرد. در $\Theta_0 = ۳۰\,K$ داریم ، $\frac{9}{8} R\Theta \sim ۲۷۰\,J/mol$ ؛ و در $\Theta_0 = ۱۱۰\,K$ داریم

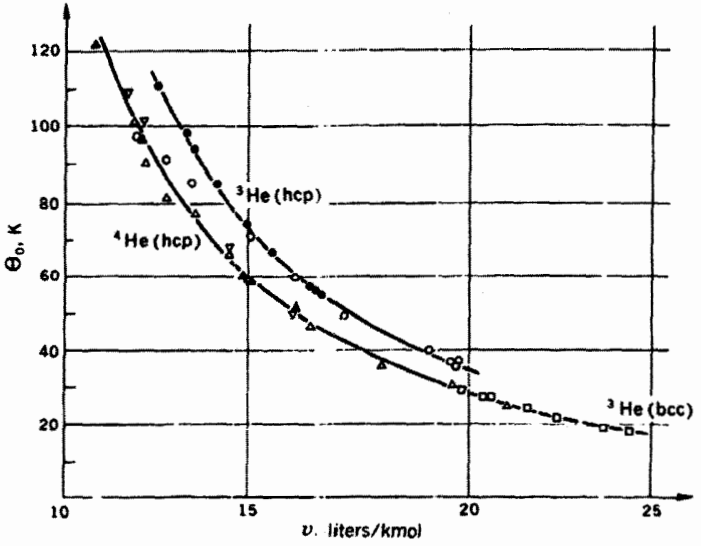
$$\frac{9}{8} R\Theta_0 \sim ۱۰۰۰\,J/mol$$

هردوی این مقادیر حدی، از انرژی نقطهٔ صفر مایع بیشتراند.

۲. با به‌کارگرفتن نتیجهٔ مسألهٔ ۱۲-۵ درمورد منحنیهای شکل ۲۷.۱۳، یعنی

$$\Gamma = -\frac{d \ln \Theta_0}{d \ln v}$$

این نتیجه به‌دست می‌آیدکه $\Gamma \sim ۲٫۵$.



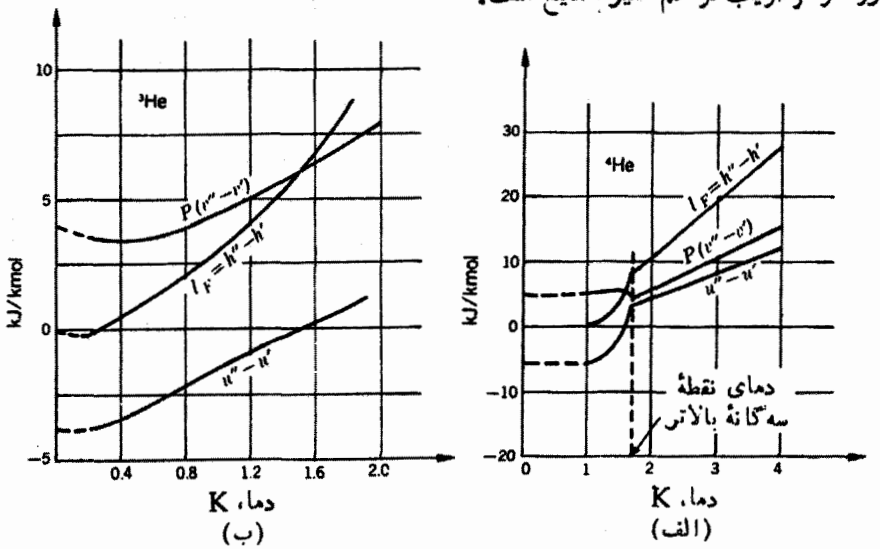
شکل ۲۷.۱۳ Θ_0 دبی به‌صورت تابعی از حجم برای ^{4}He و ^{3}Heی جامد.

گذار بین فازهای جامد و مایع ^{4}He و ^{3}He، بخصوص جالب توجه است. گرمای نهان ذوب را می‌توان با به‌کاربردن معادلهٔ کلاپیرون از مقادیر تجربی $v'-v''$ و dP/dT محاسبه کرد. نتایج چنین محاسباتی را برای ^{4}He و ^{3}He در شکل ۲۸.۱۳ می‌بینیم. توجه داشته باشید که، درهر دومورد، گرمای نهان عملاً در دماهای پایین‌صفر است، درصورتی که $P(v''-v')$ چنین نیست. درنتیجه، تفاضل انرژی

$$u''-u'=l_F-P(v''-v')$$

منفی می‌شود و نشان می‌دهد که انرژی هلیوم جامد، بزرگتر از انرژی هلیوم مایع در دمای مشابه است. ذوب هلیوم جامد درچنین دماهایی صرفاً یک‌فرایند مکانیکی است، چون‌عملاً دراین‌ناحیه ازدما، گرمای نهانی وجود ندارد. کاهش همدما درفشار، باعث ذوب می‌شود؛ و برعکس، افزایش همدمای فشار، باعث انجماد می‌شود.

یکی دیگر از مشخصه‌های جالب توجه هلیوم جامد آن است که ضریب تراکم آن بزرگتر ازضریب تراکم هلیوم مایع است.



شکل ۲۸.۱۳ روابط انرژی برای هلیوم مایع و جامدکه به‌کمک معادلهٔ کلاپیرون و قانون اول ترمودینامیک محاسبه شده‌اند. (الف) ^{4}He، (ب) ^{3}He.

مسائل

۱-۱۳ (الف) نشان دهید که در یک انبساط ژول-کلوین اگر $(\partial v/\partial T)_p=v/T$ باشد، دما تغییر نمی‌کند.

(ب) نشان دهیدکه

$$\mu c_P = T^2\left(\frac{\partial(v/T)}{\partial T}\right)_P$$

درناحیهٔ فشارهای متوسط، معادلهٔ حالت ۱ مول ازگاز را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$Pv = RT + B'P + C'P^2$$

که ضرایب ویریال دوم و سوم B' و C' توابعی خطی فقط از T هستند.

(ج) نشان دهیدکه با نزدیك شدن فشار به‌صفر

$$\mu c_P \to T\frac{dB'}{dT} - B'$$

(د) نشان دهیدکه معادلهٔ منحنی وارونی عبارت است از

$$P = -\frac{B' - T\left(\frac{dB'}{dT}\right)}{C' - T\left(\frac{dC'}{dT}\right)}$$

۱۳-۲ ضریب ژول ـ کلوین μ میزانی ازتغییر دما درحین‌فرایند خفانشی به‌دست می‌دهد. ضریب μ_S میزان مشابه دیگری ازتغییر دماست‌که توسط یك تغییرفشار هم‌انتروپی حاصل می‌شود، و

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

ثابت کنید

$$\mu_S - \mu = \frac{V}{C_P}$$

۱۳-۳ برطبق نظر هیل[1] و لونازما[2]، معادلهٔ منحنی وارونی هلیوم عبارت است از

$$P = -۲۱٫۰ + ۵٫۴۴T - ۰٫۱۳۲T^2$$

که P برحسب اتمسفر است.

(الف) دمای وارونی بیشینه چقدر است؟

(ب) چه نقطه‌ای برروی منحنی وارونی دارای فشار بیشینه است؟

---

1. Hill 2. Lounasmaa

۱۳-۴ ماده‌ای در دماها و فشارهایی که توسط نقاط روی منحنیهای شکلهای ۱۳.۲۰ الف، ب، و ج نشان داده شده‌اند، دستخوش گذار فاز می‌شود. یك نقطهٔ دلخواه را در محلی که شیب در (الف) برابر $(dP/dT)_\lambda$، در (ب) برابر $(ds/dT)_\lambda$؛ و در (ج) برابر $(dv/dT)_\lambda$ است اختیار کنید. نشان دهید در نزدیکی این نقطه، که $T=T_\lambda+t$ داریم

$$\frac{c_v}{T}=\left(\frac{ds}{dT}\right)_\lambda-\frac{\beta}{\kappa}\left(\frac{dv}{dT}\right)_\lambda \qquad \text{(الف)}$$

$$\beta=\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_\lambda-\kappa\left(\frac{dP}{dT}\right)_\lambda \qquad \text{(ب)}$$

۱۳-۵ دریك گذار فاز مرتبهٔ دوم، در $(T\ ,\ P)$ داریم $s^{(i)}=s^{(f)}$ و در $(T+dT$ و $P+dP)$ داریم $s^{(i)}+ds^{(i)}=s^{(f)}+ds^{(f)}$.

(الف) ثابت کنید

$$\frac{dP}{dT}=\frac{1}{Tv}\cdot\frac{c_P^{(f)}-c_P^{(i)}}{\beta^{(f)}-\beta^{(i)}}$$

دریك گذار فازمرتبهٔ دوم، در $(T\ ,\ P)$ داریم $v^{(i)}=v^{(f)}$ و در $(T+dT\ ,\ P+dP)$. داریم $v^{(i)}+dv^{(i)}=v^{(f)}+dv^{(f)}$

(ب) ثابت کنید

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\beta^{(f)}-\beta^{(i)}}{\kappa^{(f)}-\kappa^{(i)}}$$

این معادلات، معادلات اهرنفست هستند.

۱۳-۶ برای یك سیستم دوفازی درحال تعادل، P تابعی از T است، بنابراین

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s=\frac{dP}{dT}$$

برای چنین سیستمی نشان دهیدکه، بدون توجه به‌نوع گذار بین فازها، داریم

$$\frac{C_v}{\kappa_s}=TV\left(\frac{dP}{dT}\right)^2$$

۱۴

تعادل شیمیایی

۱۰۱۴ قانون دالتـون

مخلوط همگنی‌ازچندگاز کامل بی‌اثر را دریك دمای T ، فشار P ، وحجم V درنظربگیرید. فرض کنیدکه تعداد n_1 مول ازگاز A_1 ، n_2 مول ازگاز A_2، وهمین‌طورالی آخرتا n_c مول ازگاز A_c وجود دارند. چون هیچگونه واکنش شیمیایی وجود ندارد، مخلوط دریك‌حالت تعادل شیمیایی بامعادلهٔ حالت

$$PV=(n_1+n_2+\cdots+n_c)RT$$

یـا

$$P=\frac{n_1}{V}RT+\frac{n_2}{V}RT+\cdots+\frac{n_c}{V}RT$$

قرار دارد. روشن است که عبارت

$$\frac{n_k}{V}RT$$

فشاری رابیان می‌کندکه گاز kام ، اگر به‌تنهایی حجم V را اشغال می‌کرد، وارد می‌نمود.

این فشار موسوم است به‌فشار جزئی[1] گاز kام و با p_k نشان داده می‌شود. بنابراین

$$p_1=\frac{n_1}{V}RT, \qquad p_2=\frac{n_2}{V}RT, \cdots, p_c=\frac{n_c}{V}RT$$

و

$$P=p_1+p_2+\cdots+p_c \qquad (۱-۱۴)$$

معادلهٔ (۱-۱۴) این واقعیت را بیان می‌کند که فشار کلی مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر مساوی است باحاصل جمع فشارهای جزئی و این قانون دالتون است.

اکنون

$$V=(n_1+n_2+\cdots+n_c)\frac{RT}{P}$$

$$=\sum n_k\frac{RT}{P}$$

وفشارجزئی گاز kام عبارت است از

$$p_k=\frac{n_k}{V}RT$$

با جایگزینی مقدار V داریم

$$p_k=\frac{n_k}{\sum n_k}P$$

نسبت $n_k/\sum n_k$ موسوم است به‌کسر مولی[2] مربوط به‌گاز kام وبا x_k نشان داده می‌شود. بنابراین

$$x_1=\frac{n_1}{\sum n_k}, x_2=\frac{n_2}{\sum n_k}, \cdots, x_c=\frac{n_c}{\sum n_k}$$

و

$$p_1=x_1P, p_2=x_2P, \cdots, p_c=x_cP$$

کسرهای مولی کمیتهای بدون بعد مناسبی هستند که به‌وسیلهٔ آنها می‌توان ترکیب یك مخلوط را بیان کرد. روشن است که

$$x_1+x_2+\cdots+x_c=\frac{n_1}{\sum n_k}+\frac{n_2}{\sum n_k}+\cdots+\frac{n_c}{\sum n_k}=1$$

---

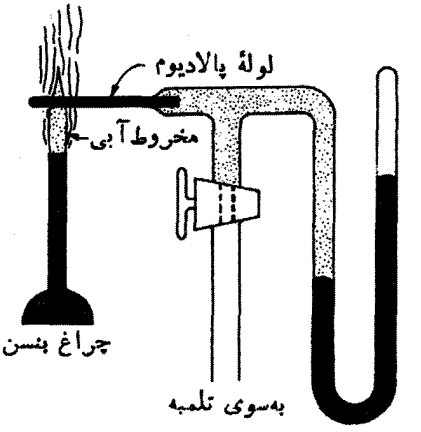
1. partial pressure 2. mole fraction

بنابراین، اگرتمام‌کسرهای مولی به‌غیر ازیکی‌ازآنها معین باشند،کسر مجهول رامی‌توان از معادلهٔ بالا محاسبه‌کرد.

۲.۱۴ غشاء نیمه تراوا[1]

اگر مطابق شکل ۱.۱۴، یك انتهای یك لـولهٔ باریك از جنس پالادیـوم مسدود باشد و انتهای بازآن در داخل یك لولهٔ شیشه‌ای جوش خورده باشد، در سیستم حاصل می‌توان خلأ خیلی بالایی ایجادکرد. اگر پالادیـوم در دمای اتـاق باقـی بمانـد، خلأحاصل را می‌توان برای همیشه حفظ‌کرد. اما، اگریك چراغ بنسن معمولی طوری قرارداده شودکه مخروط آبی‌رنگ شعلهٔ آن بخشی از لوله را دربرگیرد، و بقیهٔ شعله باعث شودکه لولهٔ پالادیوم از شدت حرارت سرخ شود، هیدروژن موجود درمخروط آبی ازلوله عبورخواهد کرد، اما سایرگازها ازآن عبور نخواهندکرد. اصطلاحاً گفته می‌شودکه پالادیوم سرخ‌شده یك غشاء نیمه تراواست، به‌این معنی‌که فقط نسبت به‌هیدروژن تراوا می‌باشد. این روش، ساده‌ترین روش آزمایشگاهی برای به‌دست‌آوردن هیدروژن خالص خشك است.

آزمایش نشان می‌دهدکه هیدروژن به‌عبور ازلولهٔ پالادیوم سرخ شده ادامه می‌دهد تا اینکه فشار هیدروژن داخـل ظـرف، مساوی فشار جـزئی هیدروژن داخل شعله شود. وقتی‌که جریان هیدروژن متوقف می‌شود، اصطلاحاً می‌گویندکه تعادل غشائی[2] به‌وجـود آمده است. تعادل غشائی هنگامی حاصل می‌شودکه فشار جزئی گازی‌که غشاء نسبت‌به‌آن



شکل ۱.۱۴ لولهٔ پالادیوم، که نسبت به‌هیدروژن تراواست.

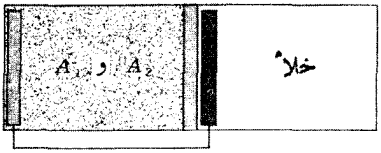
1. semipermeable membrane
2. membrane equilibrium

تراواست، در دوطرف غشاء یکسان باشد. فرض خواهیم کردکه برای هرگازی‌که با آن سروکار داریم، یك غشاء تراوای مخصوص وجود دارد. اینکه آیا درعمل هم چنین است یانه مهم نیست. اصل غشاء نیمه تراوا را به‌عنوان وسیله‌ای ایده‌آل برای مقاصد نظری به‌کار خواهیم گرفت.

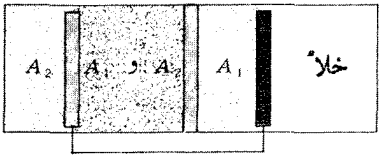
۳.۱۴ قضیهٔ گیبس

به‌کمك یك‌وسیلهٔ مجهز به‌دو غشاء نیمه‌تراوا، می‌توان مخلوطی از دوگازکامل بی‌اثر را به‌گونه‌ای برگشت‌پذیر از یکدیگر جدا کرد. ظرف نشان داده شده در شکل ۲.۱۴ توسط یك دیوارهٔ صلب‌که فقط نسبت به‌گاز A_1 تـراواست به‌دوقسمت مساوی تقسیم می‌شود. دو پیستون طوری باهم جفت شده‌اندکه همواره با هم و به‌فاصلهٔ ثابتی از یکدیگر حرکت می‌کنند، و از موادی ساخته شده‌اندکه یکی ازآنها نسبت به‌تمام‌گازها ناتراوا و دیگـری فقط نسبت به‌گاز A_2 تراواست. حـالت اولیه درشکل ۲.۱۴ الف نشان داده شده است. دراتاقك دست چپ مخلوطی از A_1 و A_2 قراردارد، واتاقك دست راست تخلیه شده‌است.

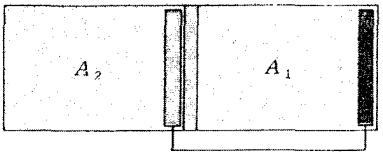
حالا فرض‌کنیدکه پیستونهای جفت شده طوری به‌راست رانده شوند که شرایط زیر برقرار شوند:



(الف) حالت تعادل اولیه



(ب) حالت تعادل میانی



(ج) حالت تعادل نهایی

شکل ۲.۱۴ جداسازی برگشت‌پذیر وهمدمای دوگاز کامل بی‌اثر.

۱. حرکت بینهایت آهسته است، به‌گونه‌ای که درتمام اوقات تعادل غشائی وجود دارد.
۲. هیچ اصطکاکی وجود ندارد.
۳. تمام سیستم در دمای ثابت نگهداشته می‌شود.

ایـن شرایط، یك فرایند همدمای برگشت‌پذیر را تعـریف می‌کنند. سیستم را در یك حالت میانی، نظیرآنچه‌که درشکل ۲.۱۴ ب نشان داده شده است، درنظـر بگیرید. اگر p_1 و p_2 بترتیب فشارهای جزئی A_1 و A_2 درمخلوط، P_1 فشار A_1 به‌تنهایی و P_2 فشار A_2 به‌تنهایی باشند، نیروهای وارده برپیستونهای جفت شده عبارتنداز:

$$\text{نیروی وارده به‌چپ} = (p_1 + p_2) \times \text{سطح}$$

و

$$\text{حاصل جمع نیروهای وارده به‌سمت راست} = (P_1 + P_2) \times \text{سطح}$$

چون تعادل غشائی وجود دارد، $p_1 = P_1$ و $p_2 = P_2$ ، بنابرایـن نیروی بـرایند وارده بر پیستونهای جفت شده صفراست. پس از اینکه پیستونهـا تمـام مسیر را به‌سمت راست پیمودند، همان‌طورکـه در شکل ۲.۱۴ ج نشان داده شده است، گازها کاملاً از یکدیگر جدا خواهند شد.

چون نیروی برایند درآغازبینهایت کوچك‌ودرخلال بقیهٔ فرایند صفراست، $W = 0$. همچنین، چون فرایند همدما است و انرژی داخلـی یك‌گاز کامل فقط تابعـی از T است، $U_f = U_i$. بالاخره، چون فرایند هم برگشت‌پذیر است و هم همدما، حرارت انتقال یافتهٔ Q مساوی است با $T(S_f - S_i)$. بنابراین، به‌این نتیجه می‌رسیم که

$$T(S_f - S_i) = 0$$

وچون T صفر نیست

$$S_i = S_f$$

اکنون S_i عبارت است از انتروپی مخلوط در دمای T وحجم V ، درحالـی‌که S_f حاصل جمع انتروپی دوگاز است، که دمای هردو یکسان است و حجم هریك به‌تنهایی V است. اگر انتروپی جزئی[1] یکی ازگازهای یك مخلوط را به‌صورت انتروپـی آن، به‌هنگامی که آن‌گاز به‌تنهایی تمام حجم را درهمان دما اشغال کرده‌است، تعریف کنیم، این نتیجه به‌دست می‌آیـد که انتروپی مخلوطی از گازهای کامل، عبارت است از حاصل جمـع انتروپی‌های جزئی. این بیان، معروف است به قضیهٔ گیبس. تعمیم این قضیه به‌هـر تعداد گاز، بآسانی انجام می‌پذیرد.

---

1. partial entropy

۴۰۱۴ انتروپی مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر

تعدادی گاز کامل بی‌اثر را که توسط دیواره‌های مناسبی از یکدیگر جدا شده‌اند در نظر بگیرید، تمام گازها در دمای T و فشار P قرار دارند. فرض کنید که تعداد n_1 مول از گاز A_1، n_2 مول از گاز A_2، و همین‌طور الی آخر تا n_e مول از گاز A_e وجود دارند. پیش از اینکه دیواره‌ها برداشته شوند، انتروپی تمام سیستم، S_i، عبارت است از حاصل جمع انتروپی‌های جزئی. انتروپی ۱ مول از گاز kام در دمای T و فشار P عبارت است از

$$s_k = \int c_{Pk}\frac{dT}{T} + s_{0k} - R\ln P$$

بنابراین

$$S_i = \sum n_k\left(\int c_{Pk}\frac{dT}{T} + s_{0k} - R\ln P\right)$$

$$= R\sum n_k\left(\frac{1}{R}\int c_{Pk}\frac{dT}{T} + \frac{s_{0k}}{R} - \ln P\right)$$

بهتر است که دوجملهٔ اول داخل پرانتز را با σ نمایش دهیم، بنابراین

$$\sigma_k = \frac{1}{R}\int c_{Pk}\frac{dT}{T} + \frac{s_{0k}}{R} \qquad (۲-۱۴)$$

پس

$$S_i = R\sum n_k(\sigma_k - \ln P) \qquad (۳-۱۴)$$

پس از اینکه دیواره‌ها برداشته شدند، دما و فشار ثابت باقی می‌مانند زیرا هیچ واکنش شیمیایی وجود ندارد، اما گازها در یکدیگر نفوذ می‌کنند و، بنابه‌قضیهٔ گیبس، انتروپی مخلوط حاصل جمع انتروپی‌های جزئی است. انتروپی جزئی گاز kام عبارت است از انتروپی آن گاز درصورتی که خود به‌تنهایی و در همان دما تمام حجم را اشغال کند. که در آن صورت گاز مذکور، فشاری مساوی فشار جزئی p_k وارد می‌کند. بنابراین، انتروپی کل مخلوط عبارت است از

$$S_f = R\sum n_k(\sigma_k - \ln p_k)$$

چون $p_k = x_k P$، داریم

$$\boxed{S_f = R\sum n_k(\sigma_k - \ln P - \ln x_k)} \qquad (۴-۱۴)$$

بنابراین، تغییر انتروپی ناشی از پخش تعدادی از گازهای بی‌اثر دریکدیگرمساوی است با

$$\boxed{S_f - S_i = -R\sum n_k \ln x_k} \qquad (۵-۱۴)$$

هریك ازکسرهای مولی عددی است کوچکتر از واحد ودرنتیجه لگاریتم آن منفی است. بنابراین، همان‌گونه که انتظار می‌رود کل عبارت فوق مثبت است. چون

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n} = \frac{n_k RT}{\sum nRT} = \frac{n_k Pv}{PV} = \frac{n_k v}{V}$$

می‌توان نوشت

$$S_f - S_i = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 v} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 v} + \cdots$$

نتیجهٔ بالانشان می‌دهدکه تغییر انتروپی ناشی ازپخش تعدادی ازگازهای بی‌اثر دریکدیگر مساوی است باتغییری‌که درانتروپی دراثر انبساط آزاد هریك ازگازها از حجمی که‌آن گاز به‌تنهایی در T و P اشغال می‌کند به‌حجم مخلوط در همان T و P ، رخ می‌دهد. نتیجهٔ اخیررا درفصل ۸ برای محاسبهٔ تغییر انتروپی جهان به‌هنگام پخش دوگاز در یکدیگر، پیشاپیش معتبر فرض‌کرده بودیم. بنابراین، اکنون فرض پیش‌گفته موجه به‌نظر می‌آید.

به‌عنوان نمونه، پخش ۱مول هایوم و۱مول نئون را دریکدیگر درنظر بگیرید. در این حال داریم

$$S_f - S_i = -R\left(1 \ln \frac{1}{2} + 1 \ln \frac{1}{2}\right)$$

$$= 2R \ln 2$$

دراین عبارت، هیچ‌کمیتی مانند ظرفیتهای حرارتی یا ثابتهای انتروپی‌که‌گازی را ازگاز دیگر متمایز سازد وجود ندارد، نتیجه برای پخش هر «دوگاز» دیگری، صرفنظر از اینکه آن دوگاز چقدر به‌هم شبیه یا باهم متفاوت باشند، یکسان است. اما، اگر دوگاز کاملاً همانند باشند، مفهوم پخش، دیگر بی‌معنی است وتغییر انتروپی وجود ندارد. از دیدگاه میکروسکوپیکی، این بدان معناست‌که پخش هردوگاز متفاوت در یکدیگر، به‌یك اندازه بی‌نظمی به‌بار می‌آورد، و حال آن‌که پخش دوگاز همانند، هیچ نوع بی‌نظمی را باعث نمی‌شود.

کاربرد ریاضیات درمورد فرایندهای ماکروسکوپیکی طبیعت، معمولاً به نتایج «پیوسته» منتهی می‌شود. آزمایش به‌ما می‌گوید که وقتی دو گاز پخش‌شونده، بیشتر و بیشتر به‌هم شبیه می‌شوند، تغییر انتروپی ناشی از پخش آنها دریکدیگر باید کوچکتر شود، و هنگامی که گازها همانند می‌شوند، این تغییر باید به‌صفر نزدیك شود. این واقعیت که چنین امری رخ نمی‌دهد، اصطلاحاً به‌پاطلنمای گیبس[1] معروف است. پاطلنما را بریجمن به‌روش زیر حل کرده است: تشخیص اینکه دو گاز ازهم متفاوت‌اند انجام یك رشته عملیات آزمایشی را ایجاب می‌کند. این عملیات هنگامی که شباهت گازها به‌یکدیگر بیشتر می‌شود، مشکلتر می‌شوند؛ اما لااقل ازلحاظ اصولی، این عملیات امکان‌پذیر هستند. درحد، هنگامی که دو گازهمانند می‌شوند، یك ناپیوستگی درانجام عملیات با ابزارآزمایشگاهی به‌وجود می‌آید، به‌گونه‌ای که، هیچ عملی با ابزارآزمایشگاهی وجود ندارد که بتوان توسط آن، گازها را تمیز داد. بنابراین پیدایش یك ناپیوستگی درتابع، مثل ناپیوستگی ناشی ازتغییر انتروپی، دور از انتظار نیست.

۵.۱۴ تابع گیبس مخلوطی ازگازهای کامل بی‌اثر

انتالپی وانتروپی ۱ مول گازکامل در دمای T وفشار P بترتیب عبارتند از

$$h=h_0+\int c_P\,dT$$

و

$$s=\int c_P\frac{dT}{T}+s_0-R\ln P$$

بنابراین تابع گیبس مولی $g=h-Ts$ مساوی است با

$$g=h_0+\int c_P\,dT-T\int c_P\frac{dT}{T}-Ts_0+RT\ln P$$

با به‌کاربردن قاعدهٔ انتگرال‌گیری جزء به‌جزء

$$\int c_P\,dT-T\int c_P\frac{dT}{T}=-T\int\frac{\int c_P\,dT}{T^2}\,dT$$

داریم

---

1. Gibbs' paradox

$$g=h_{\circ}-T\int\frac{\int c_P\,dT}{T^{۲}}\,dT-Ts_{\circ}+RT\ln P$$

$$=RT\left(\frac{h_{\circ}}{RT}-\frac{۱}{R}\int\frac{\int c_P\,dT}{T^{۲}}\,dT-\frac{s_{\circ}}{R}+\ln P\right)$$

بهتر است که سه جملهٔ اول داخل پرانتز را با ϕ نشان دهیم، بنابراین

$$\phi=\frac{h_{\circ}}{RT}-\frac{۱}{R}\int\frac{\int c_P\,dT}{T^{۲}}\,dT-\frac{s_{\circ}}{R} \qquad (۶-۱۴)$$

بنابراین تابع گیبس مولی یک گاز کامل را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$\boxed{g=RT(\phi+\ln P)} \qquad (۷-۱۴)$$

که در آن ϕ فقط تابعی است از T.

تعدادی گاز کامل بی‌اثر جدا ازهم را، که همه در دما و فشار یکسانی قرار دارند، درنظر بگیرید. فرض کنید که $n_۱$ مول از گاز $A_۱$، $n_۲$ مول از گاز $A_۲$، و همین طور الی آخر تا n_c مول از گاز A_c وجود دارند. قبل ازاینکه گازها با یکدیگر مخلوط شوند، تابع گیبس سیستم، G، عبارت است از حاصل‌جمع توابع گیبس جزئی، یا

$$G_i=\sum n_k g_k$$

$$=RT\sum n_k(\phi_k+\ln P)$$

که عمل‌جمع از $k=۱$ تا $k=c$ ادامه می‌یابد. برای بیان تابع گیبس، G_f، پس‌ازمخلوط شدن گازها بایکدیگر فقط لازم است که به‌جای فشار کلی P فشار جزئی p_k را قرار دهیم (چرا؟) بنابراین

$$G_f=RT\sum n_k(\phi_k+\ln p_k)$$

$$=RT\sum n_k(\phi_k+\ln P+\ln x_k)$$

و در نتیجه

$$G_f-G_i=RT\sum n_k\ln x_k$$

که عبارت سمت راست یک کمیت منفی است. بنابراین مشاهده می‌شود که تابع گیبس پس‌از پخش، کوچکتر ازتابع پیش‌از پخش است. بعدها نشان خواهیم داد که این امرصورتی است ازیک قانون عمومی که برای تمام فرایندهای برگشت‌ناپذیری که در دما وفشارثابت T و P

رخ می‌دهند، برقرار است.

نشان دادیم که تابع گیبس مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر در دمای T و فشار P عبارت است از

$$G = RT \sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k) \qquad (۸-۱۴)$$

که درآن ϕ را معادلهٔ (۱۴-۶) تعیین می‌کند.

۱۴-۶ تعادل شیمیایی

مخلوط همگنی از ۱مول هیدروژن و ۱مول اکسیژن را در دمای اتاق و فشار اتمسفری درنظر بگیرید. این را خوب می‌دانیم که این مخلوط برای همیشه در همان دما، فشار و ترکیب باقی خواهد ماند. دقیقترین اندازه‌گیریها دریك دورهٔ زمانی طولانی هم هیچ تغییر حالت خودبه‌خودی قابل ملاحظه‌ای را نشان نخواهند داد. ممکن است بخواهیم از این امر چنین نتیجه بگیریم که این مخلوط معرف یك سیستم ترمودینامیکی در حال تعادل است. اماحقیقت امرچنین نیست. اگر یك قطعهٔ کوچك ازپنبهٔ نسوز راکه باپلاتین روکش شده است داخل مخلوط کنیم ویا اگر یك جرقهٔ الکتریکی در بین دوالکترود داخل مخلوط ایجادکنیم، انفجاری رخ می‌دهدکه باعث یك تغییر ناگهانی در دما، فشاروترکیب‌مخلوط خواهد شد. اگر بعد از انفجار سیستم به‌دما وفشار قبلی بازگردانده شود، معلوم خواهد شدکه اکنون ترکیب عبارت است از ۲/۱مول اکسیژن و ۱مول بخارآب و مقدار بسیار ناچیزی هیدروژن، به‌گونه‌ای‌که مقدار اخیر اصلاً قابل اندازه‌گیری نیست.

قطعه‌ای از یك ماده نظیر پنبهٔ نسوز با روکش پلاتین، که باعث شروع یك واکنش شیمیایی می‌شود یك کاتالیزور است. اگر درمخلوطی از ۱مول هیدروژن و۱مول اکسیژن واکنش شیمیایی بامقادیر وانواع مختلفی ازکاتالیزورها شروع شود، واگر ترکیب نهایی مخلوط در هر مورد اندازه‌گرفته شود، معلوم می‌شود که: ۱) ترکیب نهایی به‌مقدار کاتالیزور به‌کاربرده شده بستگی ندارد، ۲) ترکیب نهایی به‌نوع کاتالیزور به‌کاربرده شده بستگی ندارد، ۳) کاتالیزور، خود، در پایان واکنش همان است که درآغاز بود. این نتایج به‌برداشتهای زیر منتهی می‌شوند:

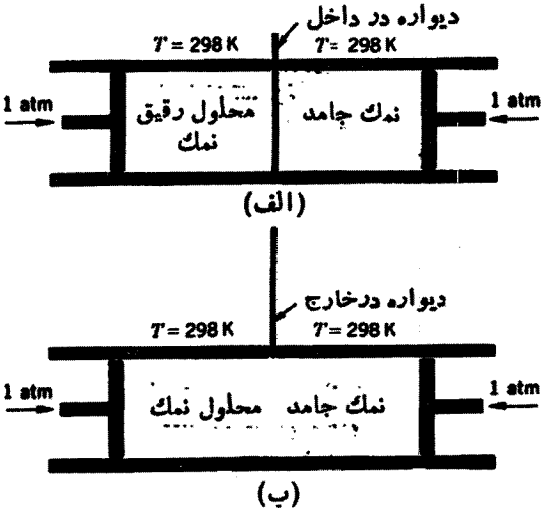
۱. حالت اولیهٔ مخلوط، حالتی است ازتعادل مکانیکی وحرارتی اما نه ازتعادل شیمیایی.
۲. حالت نهایی، حالتی است ازتعادل ترمودینامیکی.
۳. انتقال ازحالت غیرتعادل اولیه به‌حالت تعادل نهایی، با یك واکنش شیمیایی همراه

است که وقتی خودبه‌خود انجام می‌گیرد آهسته‌تر از آن است که قابل اندازه‌گیری باشد. حضور کاتالیزور باعث می‌شود که واکنش به‌سرعت انجام گیرد.

مطابق شکل ۳.۱۴ الف، ظرفی را درنظر بگیرید که توسط دیواره‌ای که قابل‌برداشتن است به‌دوقسمت تقسیم شود. فرض کنید که یك قسمت حاوی محلول رقیقی ازآب وکلرید سدیم در فشار یك اتمسفر ودمای ۲۹۸ K است ـ کسرمولی نمك، مثلاً، ۰۱ر۰ است. تحت این شرایط، محلول درحال تعادل ترمودینامیکی است. فرض کنید که قسمت دیگر حاوی نمك جامد درحال تعادل هم درفشار یك اتمسفر ودمای ۲۹۸ K است. حالا تصور کنیدکه دیواره را بردارند (شکل ۳.۱۴ب) و فشار ودمای تمام سیستم را برابر مقادیر اولیه‌شان نگهدارند. آزمایش نشان می‌دهدکه مقداری از نمك جامد حل می‌شود، یعنی کسرمولی نمك در درون محلول خودبه‌خود درفشار و دمای ثابت افزایش می‌یابد. پس‌از مدتی، تغییر متوقف شده ومعلوم می‌شودکه کسر مولی تقریباً مساوی ۱ر۰ است.

اگر توجهمان را برمحلول، از لحظه‌ای‌که در تماس با نمك جامد قرار داده شد، معطوف کنیم به‌نتایج زیر می‌رسیم:

۱. حالت اولیهٔ محلول (درلحظه‌ای‌که درتماس بانمك جامد قرارداده شد) حالتی است از تعادل مکانیکی وحرارتی اما نه از تعادل شیمیایی.
۲. حالت نهایی محلول، یك حالت تعادل ترمودینامیکی است.



شکل ۳.۱۴ انتقال ماده ازمرز بین دوفاز.

۳. انتقال از حالت عدم تعادل اولیه به‌حالت تعادل نهایی، با انتقال یك مادهٔ شیمیایی به‌درون محلول همراه است.

۷.۱۴ توصیف ترمودینامیکی حالتهای عدم تعادل

فازعبارت است ازیك سیستم یابخشی‌ازیك سیستم که متشکل ازتعداد نامشخصی از اجزای شیمیایی است‌وشرایط زیر درآن‌برقراراست: ۱) سیستم همگن است، ۲) سیستم دارای‌مرز معینی است. مخلوط «هیدروژن ـ اکسیژن» که دربخش ۶.۱۴ شرح داده شد، عبارت است ازیك فازگازی متشکل از دوجزء شیمیایی وبا جرم ثابت. محلول نمك عبارت است ازیك فاز مایع متشکل ازدوجزء شیمیایی که جرم آن، هنگامی که درتماس با فازنمك جامداست، متغیر می‌باشد. هرچند حالتهای اولیهٔ هردو فاز مذکور، حالتهای غیر تعادلی هستند، ولی توصیف آنها برحسب مختصات ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. چون هریك از فازها در تعادل مکانیکی و حرارتی است، می‌توان یك P و T معین به‌آن نسبت داد؛ چون هریك دارای مرز معینی است، پس حجم هریك نیز معین می‌باشد؛ وچون هریك از فازها همگن است، ترکیب هرفاز را می‌توان با مشخص‌کردن تعداد مول‌های هریك از اجزای تشکیل‌دهندهٔ آن توصیف‌کرد. عموماً، فازی را که شامل تعداد c جزء تشکیل دهندهٔ شیمیایی است ودرحال تعادل مکانیکی وحرارتی بسرمی‌برد، می‌توان به‌کمك مختصات P ، V ، T، n_1 ، n_2 ، ... ، n_c توصیف‌کرد.

تحت مجموعه‌ای ازشرایط مفروض، یك فاز می‌تواند دستخوش تغییرحالتی شودکه درنتیجهٔ آن‌تمام یابخشی ازاین مختصات تغییرکند.هنگامی که‌این عمل درحال انجام است، فاز ازحالتهایی عبور می‌کندکه درتعادل ترمودینامیکی نیستند بلکه فقط در تعادل مکانیکی وحرارتی بسرمی‌برند. این حالتها توسط یك معادلهٔ حالت،که رابطه‌ای است بین P ، V ، T ، و n ها، به‌هم مربوط می‌شوند. یك فاز چه درتعادل شیمیایی باشد وچه نباشد، دارای انرژی داخلی وانتالپی معین است. U و H هردو را می‌توان به‌صورت توابعی از P ، V ، T ، و n ها درنظرگرفت، وبا حذف یکی ازمختصات به‌کمك معادلهٔ حالت، U و H را می‌توان به‌صورت تابعی از دوتا از مختصات P ، V ، T وتمام n ها، بیان‌کرد. ازآنجاکه انتروپی میزان بی‌نظمی مولکولی سیستم‌را به‌دست می‌دهد، انتروپی فازی‌که درحال تعادل شیمیایی نیست باید دارای معنایی باشد. ما فرض خواهیم‌کرد که انتروپی یك فاز، و بنابراین توابع هلمهولتز وگیبس هم می‌توانند به‌صورت توابعی از هر مجموعهٔ دوتایی از P ، V ، و T وتمام nها، بیان شوند.

درخلال یك تغییر حالت، nها که ترکیب فاز را تعیین می‌کنند، یا به‌سبب یك

واکنش شیمیایی یا بـه سبب انتقال ماده از مرزهای بین فازها، و یا بـه‌هردو علت، تغییر می‌کنند. عموماً، تحت‌شرایط مفروضی، مجموعه‌ای‌ازمقادیر nها وجود داردکه برای‌آنها، فاز در تعادل ترمودینامیکی است. توابعی‌که خواص یك فاز را هنگامی‌که فـاز در تعادل شیمیایی نیست، بیان می‌کنند، باید مسلماً هنگامی‌که مقادیر تعادلی nها درآنها جایگزین می‌شوند، به‌توابع مربوط به‌تعادل ترمودینامیکی تبدیل شوند. بنابرایـن، مابه‌این فـرض می‌رسیم‌که هریك از ویژگیهای یك فاز در تعادل مکانیکی و حرارتی را می‌تـوان به‌وسیلهٔ تابعی‌از هرگروه دوتایی از P، V، T و nها، به‌همان شکلی که این تابع برای نشان‌دادن همان ویژگی به‌هنگامی که فاز در تعادل ترمودینامیکی است به‌خود می‌گیرد، نمایش داد.

به‌عنوان مثال، فازی را درنظر بگیریدکه شامـل مخلوطی ازگازهـای کامل است. وقتی‌گازها بی‌اثر باشند، معادلهٔ حالت عبارت است از

$$PV = \sum n_k RT$$

انتروپی برابر است با

$$S = R \sum n_k(\sigma_k - \ln P - \ln x_k)$$

وتابع‌گیبس مساوی است با

$$G = RT \sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

طبق فرضی‌که دربالا اتخاذ شد، عین همین معادلات را می‌توان در مورد یك فـازگازکامل که درتعادل مکانیکی وحرارتی‌است، هنگامی‌که‌گازها ازنظرشیمیایی فعال باشند، یاهنگامی که فاز موردنظر درتماس با فازهای دیگری باشد، یا تحت هردوی ایـن شرایط به‌کاربرد، خواه تعادل شیمیایی برقرارباشد وخواه‌نباشد. تحت این شرایط، nها و xها متغیرهستند. اینکه آیا تمام این متغیرها مستقل هستند یانه، سؤالـی است‌که تا شرایطی‌کـه درآن یك تغییر حالت صورت می‌گیرد مشخص نشود نمی‌توان به‌آن پاسخ داد. روشن است‌که، اگر جرم فاز ثابت باقی بماند وگازها بی‌اثر باشند، nها و xها ثابت خواهند بود. اگر جـرم فاز ثابت باقـی بمانـد وگازها ازنظر شیمیایی فعال باشند، نشان داده خواهد شدکه هر n (وبنابراین هر x) فقط تابعی است ازیك متغیر مستقل، که عبارت است از درجهٔ واکنش. اگر جرم فـاز متغیر باشد، تعداد nهایی‌که مستقل هستند، بستگی به‌تعداد فازهای دیگری که با فاز اولیه درتماس هستند، و نیز بستگی به‌اجزای‌شیمیایی تشکیل دهندهٔ این فازهای دیگر دارد.

سیستمی‌که متشکل از دو یا تعداد بیشتری فاز است، اصطلاحاً یك سیستم ناهمگن

خوانده می‌شود. هرویژگی فزونور نظیر V ، H ، S ، U ، F ، یا Gی مربوط به‌هریك از فازها را می‌توان به‌صورت تابعی از، مثلاً، T ، P ، و nهای آن فاز بیان کرد. بنابراین، برای تابع گیبس فاز اولیه داریم

$$G^{(1)}=(T,\ P,\ n_1^{(1)},\ n_2^{(1)},\cdots)$$ تابعی از

برای فاز دوم داریم

$$G^{(2)}=(T,\ P,\ n_1^{(2)},\ n_2^{(2)},\ \cdots)$$ تابعی از

وغیره. بنابراین تابع گیبس کل سیستم ناهمگن عبارت است از

$$\mathrm{G}=G^{(1)}+G^{(2)}+\cdots$$

این نتیجه، برای هر ویژگی فزونور یك سیستم ناهمگن برقرار است.

۸.۱۴ شرایط تعادل شیمیایی

یك سیستم هیدروستاتیکی باجرم ثابت، همگن یا ناهمگن، راکه‌درتعادل مکانیکی وحرارتی قرار دارد ولی در تعادل شیمیایی نیست، درنظر بگیرید. فرض‌کنیدکه سیستم با یك منبع واقع در دمای T درتماس باشد و دستخوش یك فرایند بینهایت‌کوچك برگشت‌ناپذیر که شامل تبادل حرارت $đQ$ بامنبع است، شود. فرایند ممکن است شامل یك واکنش شیمیایی یا یك انتقال ماده بین فازها و یا هردوی اینها باشد. فرض‌کنید dS تغییر انتروپی سیستم و dS_0 تغییر انتروپی‌منبع باشد. بنابراین، تغییر انتروپی کل جهان مساوی با dS_0+dS خواهد بود، وچون انجام فرایند برگشت‌ناپذیر، با افزایش درانتروپی جهان همراه است، می‌توانیم بنویسیم

$$dS_0+dS>0$$

چون

$$dS_0=-\frac{đQ}{T}$$

داریم

$$-\frac{đQ}{T}+dS>0$$

یا

$$đQ-T\,dS<0$$

طی فرایند بینهایت کوچك برگشت‌ناپذیر، انرژی داخلی سیستم به‌اندازهٔ dU تغییر می‌کند و به‌مقدار $P\,dV$ کار انجام می‌شود. بنابراین، قانون اول را می‌توان به‌شکل معمولی آن

$$đQ = dU + P\,dV$$

نوشت و نامساوی به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{dU + P\,dV - T\,dS < 0} \qquad (۹-۱۴)$$

این نامساوی، درطی هرقسمت بینهایت کوچك، و بنابراین، درطی تمام قسمتهای بینهایت کوچك فرایند برگشت‌ناپذیر، برقرار است. طبق فرضی که دربخش پیش اتخاذ شد، U، V، و S همه می‌توانند به‌عنوان توابعی ازمختصات ترمودینامیکی درنظرگرفته شوند.

طی فرایند برگشت‌ناپذیری که برای آن نامساوی بالا برقرار است، ممکن است‌تمام یا بخشی ازمختصات تغییرکنند. اگر فرایند برگشت‌ناپذیر را با اعمال این قید که دوتا از مختصات ترمودینامیکی ثابت باقی بمانند، محدودکنیم، نامساوی را می‌توانیم به‌شکل ساده‌تری درآوریم. مثلاً، فرض‌کنید که انرژی داخلی و حجم ثابت باقی بمانند. دراین صورت نامساوی به $dS > 0$ تبدیل می‌شود، که به‌این معناست‌که انتروپی یك سیستم در U و Vی ثابت، درطی یك فرایند برگشت‌ناپذیر، افزایش می‌یابد و در حالت تعادل نهایی به‌یك مقدار بیشینه می‌رسد. با این همه، این نتیجه از اصل انتروپی بآسانی‌به‌دست می‌آید چراکه یك سیستم با U و Vی ثابت، منزوی است وبنابراین، به‌اصطلاح، خود دنیای خویش است. دومجموعه از شرایط‌که دارای بیشترین اهمیت هستند عبارتند از:

۱. اگر T و V ثابت باشند، نامساوی به

$$d(U - TS) < 0$$

یا

$$dF < 0 \qquad (۱۰-۱۴)$$

تبدیل می‌شود که‌بیانگر این امر است‌که تابع هلمهولتز یك سیستم در T و Vی ثابت در طی یك فرایند برگشت‌ناپذیر کاهش یافته ودرحالت تعادل نهایی کمینه می‌شود.

۲. اگر T و P ثابت باشند، نامساوی به

$$d(U + PV - TS) < 0$$

یا

$$dG < 0 \qquad (۱۱-۱۴)$$

تبدیل می‌شود که بیانگر این امر است که تابع گیبس یك سیستم در T و Pی ثابت در طی یك فرایند برگشت‌ناپذیر کاهش یافته ودرحالت تعادل نهایی کمینه می‌شود.

دانشجو به‌خاطر می‌آورد که شرط تعادل یك سیستم مکانیکی پایستار[1] این است که انرژی پتانسیل آن کمینه باشد. بنابراین مشاهده می‌شود که توابع هلمهولتز و گیبس نقشی مشابه انرژی پتانسیل درترمودینامیك ایفا می‌کنند. به‌این دلیل، گیبس تابع F را پتانسیل ترمودینامیکی درحجم ثابت وتابع G را پتانسیل ترمودینامیکی درفشار ثابت نامید.

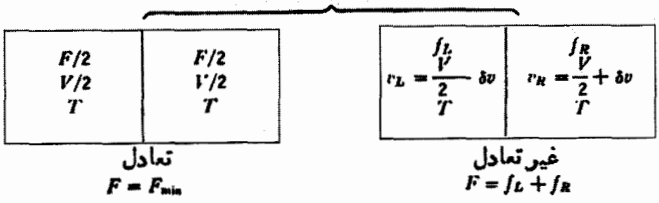
۹.۱۴ شرط پایداری مکانیکی

هنگام بحث پیرامون معادلهٔ مهم

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

در بخش ۷.۹ گفته شد که $(\partial P/\partial V)_T$ همواره منفی است. اکنون این موضوع را برای یك سیستم باجرم ثابت اثبات‌می‌کنیم. سیستمی‌را که به‌طور نمادی‌درشکل ۴.۱۴رسم شده است، درنظر بگیرید. درآغاز، هرنیمه ازسیستم وهمچنین تمام سیستم درحال تعادل است. اکنون فرض کنید که نیمهٔ سمت چپ به‌اندازهٔ δv متراکم ونیمهٔ سمت راست به‌همان اندازه منبسط شود، درحالی که دمای هرنیمه ثابت باقی می‌ماند وحجم‌کلی نیز همین‌طور.

اکنون تابع هلمهولتز نیمهٔ سمت چپ، یعنی f_L ، را می‌توان حول مقدار تعادلش، یعنی $F_{min}/2$ ، به‌صورت یك رشتهٔ تیلور به‌شکل زیر بسط داد



شکل ۴.۱۴ انتقال ازیك حالت تعادل ترمودینامیکی به‌حالتی که فاقد تعادل مکانیکی است.

1. conservative

$$f_L = \frac{F_{min}}{۲} - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \delta v + \frac{۱}{۲}\left(\frac{\partial^۲ f}{\partial v^۲}\right)_T (\delta v)^۲ - \cdots$$

که اگر δv به‌اندازهٔ کافی کوچك باشد، ازجملهٔ مربعی به‌بعد آن می‌توان صرفنظر کرد. اما هیچ تفاوتی بین رفتار نیمی ازسیستم و رفتار کل سیستم وجود ندارد، یعنی

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

بنابراین

$$f_L = \frac{F_{min}}{۲} - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{۱}{۲}\left(\frac{\partial^۲ F}{\partial V^۲}\right)_T (\delta v)^۲$$

همچنین، برای طرف راست داریم

$$f_R = \frac{F_{min}}{۲} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{۱}{۲}\left(\frac{\partial^۲ F}{\partial V^۲}\right)_T (\delta v)^۲$$

با افزودن این‌دو معادله به‌یکدیگر، تابع هلمهولتز کل سیستم در حالت غیر تعادل عبارت می‌شود از

$$f_L + f_R = F_{min} + \left(\frac{\partial^۲ F}{\partial V^۲}\right)_T (\delta v)^۲$$

یا

$$f_L + f_R - F_{min} = \delta F_{T,V} = \left(\frac{\partial^۲ F}{\partial V^۲}\right)_T (\delta v)^۲$$

رابطهٔ بین F وحجم vی یکی از نیمه‌های سیستم، هنگامی‌که سیستم در T و Vی ثابت قراردارد، درشکل ۵.۱۴ نشان داده‌شده‌است. چون $\delta F_{T,V}$ مثبت است، نتیجه می‌شودکه

$$\left(\frac{\partial^۲ F}{\partial V^۲}\right)_T > ۰$$

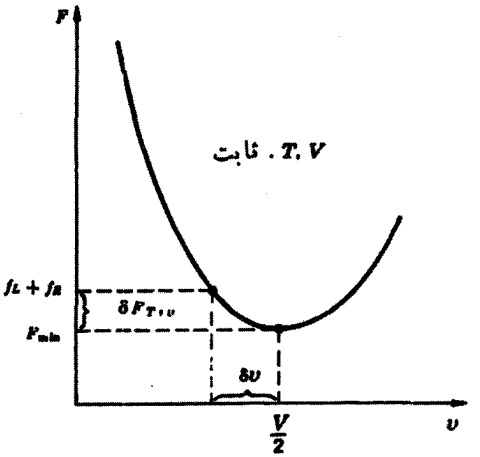
اما

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

ولذا نهایتاً داریم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < ۰$$

این، شرط پایداری مکانیکی است.



شکل ۵.۱۴ وابستگی تابع هلمهولتز کل سیستم به‌حجم نیمه‌ای از آن، هنگامی‌که حجم‌کل و دما ثابت هستند.

۱۰.۱۴ معادلات ترمودینامیکی برای یك فاز

فازی را درنظر بگیریدکه متشکل از c جزء شیمیایی است، به‌این ترتیب که n_1 مول از مادهٔ A_1، n_2 مول از A_2، همین‌طور الی آخر تا n_c مول از A_c را شامل است. این فاز، در دمای T درتعادل حرارتی و در فشار P درتعادل مکانیکی می‌باشد. تابع گیبس فاز را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$G = \text{تابعی از } (T, P, n_1, n_2, \cdots, n_c)$$

اگراجزای تشکیل دهندهٔ فاز بی‌اثر باشند، فاز درتعادل شیمیایی وبنابراین درتعادل ترمودینامیکی است. انجام فرایند بینهایت‌کوچك برگشت‌پذیری را درنظر بگیریدکه درآن دما وفشاربترتیب به‌اندازهٔ dT و dP، وتعداد مول‌های اجزای گوناگون، به‌اندازه‌های dn_1، dn_2، $\cdots$، dn_c تغییر یابند. چون فرض کرده‌ایم که اجزای تشکیل دهنده بی‌اثر هستند، تغییرات حاصله در nها باید نتیجه‌ای از داخل یا خارج شدن برگشت‌پذیر اجزای تشکیل‌دهندهٔ فاز، به‌کمك غشاهای نیمه‌تراوای مناسب، تلقی شوند. تغییرحاصل در تابع گیبس فاز عبارت است از

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \cdots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c$$

واضح است که دراین رابطه G تابعی‌است از T، P، و nها، وهرمشتق جزئی دلالت‌به‌این

نکته دارد که تمام متغیرها به‌غیر از متغیر مورد اشاره باید ثابت نگهداشته شوند.

به‌عنوان یك مورد خاص، فرایند بینهایت کوچك برگشت‌پذیری را درنظر بگیرید که درآن تمام dnها صفر هستند. تحت این شرایط، ترکیب وجرم فاز ثابت باقی می‌مانند ومعادله تبدیل می‌شود به

$$dG=\frac{\partial G}{\partial T}dT+\frac{\partial G}{\partial P}dP \qquad \text{(برای ترکیب وجرم ثابت)}$$

اما، برای این مورد، قبلاً نشان داده شدکه

$$dG=-S\,dT+V\,dP$$

بنابراین نتیجه می‌شود

$$\frac{\partial G}{\partial T}=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,\ldots,n_c}=-S \qquad (۱۲-۱۴)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P}=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots,n_c}=V \qquad (۱۳-۱۴)$$

و

$$dG=-S\,dT+V\,dP+\frac{\partial G}{\partial n_1}dn_1+\frac{\partial G}{\partial n_2}dn_2+\cdots+\frac{\partial G}{\partial n_c}dn_c$$

اکنون اثرحاصل برتابع گیبس را، هنگامی که مقدار اندکی ازیکی‌از اجزای تشکیل‌دهنده (مثلاً جزء kام ، A_k) به‌داخل فاز وارد می‌شود، درحالی‌که T ، P وسایر nها ثابت باقی می‌مانند، درنظر بگیرید. اگر تعداد dn_k مول از A_k داخل شود، اثر حاصل برتابع گیبس توسط مشتق جزئی زیر بیان می‌شود

$$\mu_k=\frac{\partial G}{\partial n_k} \qquad (۱۴-۱۴)$$

که درآن μ_k موسوم است به پتانسیل شیمیایی جزء kام فاز مورد نظر. پتانسیل شیمیایی یك جزء تشکیل‌دهندهٔ فاز تابعی است از T ، P ، و تمام nها. اگر ماده‌ای دریك فاز وجود نداشته‌باشد، این به‌معنای‌آن نیست که پتانسیل شیمیایی‌آن‌ماده صفراست. پتانسیل شیمیایی اندازه‌ای به‌دست می‌دهد از اثری که واردکردن یك‌ماده برتابع گیبس می‌گذارد. اگرچه ماده در داخل فاز حضور ندارد، ولی همواره امکان داخل‌کردن آن وجوددارد که درآن‌صورت تابع گیبس تغییرمی‌کند ومقدار μ متناهی خواهدبود.* اکنون می‌توانیم برای

* دراینجا متناهی بودن به‌معنای غیر صفربودن است.ـم.

تغییر بینهایت‌کوچك تابع گیبس متعلق به هرفاز متشکل از اجزای بی‌اثر، رابطهٔ زیر را بنویسیم

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2 + \cdots + \mu_c\,dn_c$$

اکنون فرض کنید که اجزای تشکیل‌دهنده ازنظر شیمیایی فعال باشند. درآن‌صورت، دراثر یك واکنش شیمیایی ممکن است تغییری در nها به‌وجود آید. اگرچه فرض براین است که‌فاز همواره درتعادل‌حرارتی ومکانیکی باقی‌می‌ماند،ولی یك‌فرایندبینهایت کوچك که شامل تغییری در T ، P ، و nهاست، عموماً برگشت‌ناپذیر خواهد بود، زیرا ممکن است تعادل‌شیمیایی وجود نداشته باشد.مطابق فرض قبلی‌مان درمورد شکل عبارتهایی که‌خواص یك فاز را درتعادل حرارتی و مکانیکی، ولی نه درتعادل شیمیایی، بیان می‌کنند، فرض خواهیم کرد که معادلهٔ

$$\boxed{\begin{aligned} dG &= -S\,dT + V\,dP + \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2 + \cdots + \mu_c\,dn_c \\ &= -S\,dT + V\,dP + \sum \mu_k\,dn_k \end{aligned}} \qquad (۱۵-۱۴)$$

برای هرفرایند بینهایت‌کوچك که درآن بتوان یا باانتقال اجزای تشکیل‌دهنده به‌داخل یا خارج فاز و یا توسط یك واکنش شیمیایی، و یا هردوی اینها، nها را تغییر داد، به‌گونهٔ صحیحی تغییر تابع گیبس را بیان می‌کند.

فازی را در T و Pی ثابت درنظر بگیریدوفرض کنید که تمام اجزای‌آن به‌یك‌نسبت افزایش داده شوند. چون تابع گیبس یك‌کمیت فزونور است، آن نیز به‌همان نسبت افزایش خواهد یافت. تغییرات بینهایت‌کوچك درتعداد مول‌ها، اگر به‌یك نسبت باشند، عبارتند از

$$dn_1 = n_1\,d\lambda, \qquad dn_2 = n_2\,d\lambda, \qquad \cdots, \qquad dn_c = n_c\,d\lambda$$

وتغییر متناظر در G مساوی است با

$$dG = G\,d\lambda$$

که درآنها $d\lambda$ ضریب تناسب است. چون

$$dG_{T,P} = \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2 + \cdots + \mu_c\,dn_c$$

داریم

$$G\,d\lambda = \mu_1 n_1\,d\lambda + \mu_2 n_2\,d\lambda + \cdots + \mu_c n_c\,d\lambda$$

یا

$$G=\mu_1 n_1+\mu_2 n_2+\cdots+\mu_c n_c = \sum \mu_k n_k \qquad (۱۶-۱۴)$$

معادلهٔ (۱۴-۱۶) نشان می‌دهدکه پتانسیلهای شیمیایی، کمیتهایی نافزونود هستند، چرا که اگر تمام nها در T و Pی ثابت به‌یك نسبت افزایش داده شوند، μها باید ثابت باقی بمانند تا G به‌همان نسبت افزایش یابد.

۱۱.۱۴ پتانسیلهای شیمیایی

پتانسیلهای شیمیایی، نقشی اساسی درترمودینامیك شیمیایی ایفا می‌کنند. پتانسیل‌شیمیایی kامین جزء تشکیل دهندهٔ یك فاز، به‌صورت زیر تعریف می‌شود

$$\mu_k=\frac{\partial G}{\partial n_k}$$

که تابعی است از T ، P ، وتمام nها. برای اینکه μ_k بتواند یك‌کمیت نافزونـور باشد، روشن است‌که nها باید طوری باهم ترکیب شوندکه وقتی تمام آنها در یك ضریب ضرب می‌شوند، مقدار μ_k ثابت باقی بماند. کسرمولی جزء تشکیل دهندهٔ kام، یعنی

$$x_k=\frac{n_k}{\sum n}$$

این شرط را برآورده می‌کند، لذا باید انتظار داشت‌که μ_k تابعی باشد از T ، P ، و x_k. البته، شکل واقعی تابع بستگی به‌طبیعت فاز دارد. فازهای زیر را درنظر بگیرید:

۱. فازی که فقط متشکل از یك جزء است. دراین مورد ساده ولی غیر بدیهی داریم

$$G=\mu n$$

و

$$\mu=\frac{G}{n}=g \qquad (۱۷-۱۴)$$

یعنی، پتانسیل شیمیایی عبارت است از تابع‌گیبس مولی وفقط تابعی است از T و P.

۲. فازی‌که متشکل ازمخلوطی‌ازگازهای‌کامل است. دراین مورد، ازبخش ۵.۱۴ داریم

$$G=RT\sum n_k(\phi_k+\ln P+\ln x_k)$$

که وقتی با معادلهٔ عمومی

$$G=\sum n_k \mu_k$$

مقایسه شود، نشان می‌دهدکه پتانسیل شیمیایی گاز کاملی کـه در مخلوطی از گازهای کامل قرار دارد عبارت است از

$$\mu=RT(\phi+\ln P+\ln x) \qquad (۱۸-۱۴)$$

که می‌تواند به‌دوشکل مترادف زیر نوشته شود

$$\mu=RT(\phi+\ln P) \qquad (۱۹-۱۴)$$

و

$$\mu=g+RT\ln x$$

۳. فازی که متشکل از یك محلول کامل است. یك محلول کامل به‌صورت مخلوطی تعریف می‌شودکه درآن پتانسیل شیمیایی هرجزء به‌شکل زیر است

$$\mu_k=g_k+RT\ln x_k \qquad (۲۰-۱۴)$$

در این رابطه g_k تابع گیبس ۱ مول از جزء kام در حالت خالص[1] است کـه به‌صورت تابعی از T و P بیان می‌شود.

۴. فازی که متشکل از یك محلول دقیق است. درمورد محلول رقیقی که درآن کسر مولی حلال، x_0، خیلی بزرگتر ازهریك ازکسرهای مولی اجسام حل شده، x_1، x_2، ...، باشد، می‌توان نشان دادکه برای حلال رابطهٔ زیر را داریم

$$\mu_0=g_0+RT\ln x_0 \qquad (۲۱-۱۴)$$

که g_0 تابع گیبس مولی حلال درحالت خالص است وبه‌صورت تابعی از T و P بیان شده است. برای هریك از اجسام حل شده داریم

$$\mu_k=g_{0k}+RT\ln x_k \qquad (۲۲-۱۴)$$

کـه g_{0k} فقط تابعی است از T و P ولی بـه‌ماهیت حلال و جسمهـای حل شده نیز بستگی دارد.

۵. سایر فازها. با تعریف توابعی موسوم به‌توابع زودگذری[2] و ضرایب فعالیت، این امکان وجود دارد که پتانسیلهای شیمیایی اجزای تشکیل دهندهٔ مخلوطی از گازهای حقیقی وهمچنین پتانسیلهای شیمیایی محلولهای غلیظ را بیان کنیم. اما شرح این موضوع از

---

1. pure state 2. fugacity

سطح کتاب خارج است.

فرض خواهیم کرد که هماوده بتوان پتانسیل شیمیایی هر جزء تشکیل دهنده ازهرفازی را به‌صورت تابعی از T ، P ، و x آن جزء بیان کرد. اگر دانشجو بداندکه بدون‌دانستن عبارات دقیق برای پتانسیلهای اجزای تشکیل دهندهٔ یك فاز، چه مقدار اطلاعات گرانبها به‌کمك این فرض، به‌دست می‌آید تعجب خواهدکرد.

۱۲.۱۴ درجهٔ واکنش[1]

اگر مخلوطی از تعدادی دلخواه از مول‌های بخارآب، هیدروژن، و اکسیژن را واردظرفی کنیم، واکنش شیمیایی‌ای که می‌تواند رخ دهد عبارت است از

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

که درآن، کمیت طرف چپ موسوم است به‌جزء اولیه وکمیتهای طرف راست موسوم‌هستند به‌اجزای نهایی. اعدادی‌که درجلوعلایم شیمیایی می‌آیند ومعادله را «توازن» می‌بخشند (بدیهی است‌که H_2O و H_2 ، هردو، ضریب «واحد» را در جلو خود دارند.) موسوم به ضرایب ثابت استوکیومتری هستند ومتناسب‌باتعداد مول‌های‌اجزای تشکیل دهنده می‌باشند که درخلال واکنش تغییر می‌کنند. بنابراین اگر۱مول بخارآب تجزیه شود ۱مول‌هیدروژن و ۱/۲ مول اکسیژن تشکیل می‌شود؛ یا اگر ۱ره مول بخارآب تجزیه شود، درپی‌آن آن ۱ره مول هیدروژن و ۵ره مول اکسیژن تشکیل می‌شود؛ یا اگر n_0 مول بخارآب تجزیه شود (n_0 می‌تواند هرعددی باشد)، در پی آن n_0 مول هیدروژن و $n_0/2$ مول اکسیژن‌تشکیل می‌شود. همچنین، اگر واکنش به‌سوی‌چپ انجام شود، و n_0' مول هیدروژن با $n_0'/2$ مول اکسیژن ترکیب گردد، n_0' مول بخار آب تشکیل می‌شود.

به‌طورکلی، فرض کنیدکه مخلوطی داریم از چهار جسم‌که نمادهای شیمیایی آنها عبارتند از A_1، A_2، A_3، و A_4. همچنین، فرض کنیدکه A_1 و A_2 اجزای اولیه و A_3 و A_4 اجزای نهایی باشند و واکنش عبارت باشد از

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

ما فقط برای سهولت چهار ماده انتخاب‌کرده‌ایم. معادلاتی‌که به دست می‌آیند دارای ویژگیهایی هستندکه به‌سادگی می‌توانند برای واکنشهایی‌که در آنها تعداد دلخواهی از مواد شرکت دارند نیز به‌کارگرفته شوند. νها عبارتند از ضرایب ثابت استوکیومتری، که

1. degree of reaction

همواره اعداد صحیح یا کسرهای مثبتی هستند.

عملیات را بامقادیر دلخواهی از اجزای اولیه ونهایی آغازمی کنیم. اگر فرض کنیم که واکنش کاملاً به‌سوی راست انجام بگیرد، حداقل یکی از اجزای اولیه (مثلاً A_1) کاملاً ازبین خواهد رفت. آنگاه، امکان داردکه عددی مثبت مثل n_0 به‌گونه‌ای پیدا کنیم که تعداد مول‌های ابتدایی اجزای اولیه به‌شکل زیر بیان شوند

$$n_1(\text{اولیه}) = n_0 \nu_1$$

و

$$n_2(\text{اولیه}) = n_0 \nu_2 + N_2$$

که N_2 عدد ثابتی‌است‌که تعداد مول‌های A_2 راکه نمی‌توانند ترکیب شوند نشان می‌دهد. اگر فرض‌کنیم که واکنش کاملاً به‌سوی چپ انجام شود، حداقل یکی از اجزای نهایی (مثلاً A_3) کاملاً از بین خواهد رفت. دراین صورت، می‌توان عدد مثبت دیگری مثل n'_0 پیداکرد، به‌گونه‌ای‌که تعداد مول‌های اولیهٔ اجزای نهایی به‌شکل زیر بیان شوند

$$n_3(\text{اولیه}) = n'_0 \nu_3$$

و

$$n_4(\text{اولیه}) = n'_0 \nu_4 + N_4$$

اگر فرض شودکه واکنش کاملاً به‌سوی چپ انجام می‌پذیرد، مقادیر بیشینهٔ ممکن اجزای اولیه، و مقادیرکمینهٔ اجزای نهایی، عبارت خواهند بود از

$$n_1(\max) = (n_0 + n'_0)\nu_1, \qquad n_3(\min) = 0$$
$$n_2(\max) = (n_0 + n'_0)\nu_2 + N_2, \qquad n_4(\min) = N_4$$

اگر فرض شودکه واکنش کاملاً به‌سوی راست انجام می‌شود، مقادیرکمینهٔ ممکن اجزای اولیه، و مقادیر بیشینهٔ اجزای نهایی عبارتند از

$$n_1(\min) = 0, \qquad n_3(\max) = (n_0 + n'_0)\nu_3$$
$$n_2(\min) = N_2, \qquad n_4(\max) = (n_0 + n'_0)\nu_4 + N_4$$

فرض‌کنیدکه واکنش، تاحدودی به‌سوی چپ یا تا حدودی به‌سوی راست، انجام شود، به‌گونه‌ای‌که در یك لحظهٔ مفروض، تعداد n_1 مول از A_1 ، n_2 مول از A_2 ، n_3 مول از A_3 ، و n_4 مول از A_4 حضور داشته باشند. درجهٔ واکنش ϵ را برحسب هرکدام از اجزای اولیه (مثلاً A_1) به‌صورت کسر زیر تعریف می‌کنیم

$$\epsilon = \frac{n_1(\max) - n_1}{n_1(\max) - n_1(\min)} \qquad (۱۴-۲۳)$$

از این تعریف نتیجه می‌شود که وقتی واکنش کاملاً به‌سوی چپ است، $\epsilon = 0$ و وقتی واکنش کاملاً به‌سوی راست است، $\epsilon = 1$. وقتی که واکنش عبارت از تجزیهٔ یك جزء اولیه باشد، ϵ را درجهٔ تفکیك[1] می‌گویند؛ هنگامی که واکنش شامل یونش یك جزء اولیه باشد، به موسوم است به درجهٔ یونش[2]. با بیان $n_1(\max)$ و $n_1(\min)$ برحسب ثابتهایی که مقادیر اولیهٔ اجزا را بیان می‌کنند، داریم

$$\epsilon = \frac{(n_0 + n_0')\nu_1 - n_1}{(n_0 + n_0')\nu_1}$$

واگر این معادله را برای n_1 حل کنیم، خواهیم داشت

$$n_1 = (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \epsilon)$$

بنابراین، تعداد مول‌های اجزا، توسط عبارات زیر بیان می‌شوند

$$\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n_0')\nu_1(1-\epsilon), & n_2 &= (n_0 + n')\nu_2\epsilon \\ n_3 &= (n_0 + n_0')\nu_3(1-\epsilon) + N_3, & n_4 &= (n_0 + n_0')\nu_4\epsilon + N_4 \end{aligned} \qquad (۱۴-۲۴)$$

هنگامی که یك واکنش شیمیایی رخ می‌دهد، تمام nها تغییر می‌کنند، اما نه به‌طور مستقل. محدودیتهای اعمال شده بر روی nها از روابط (۱۴-۲۴) به‌دست می‌آیند. لذا، این معادلات، مثالهایی از معادلات قیدی[3] هستند.

معادلات قیدی، چه سیستم ناهمگن باشد وچه همگن معتبراند. اگر هر جزء تشکیل‌دهنده، مثلاً، در ϕ فاز مختلف با $n_1^{(1)}$ مول ازجزء A_1 درفاز ۱ و $n_1^{(2)}$ مول از همان‌جزء درفاز ۲، و غیره حضور داشته باشد، تعدادکل مول‌های جزء A_1 مساوی است با

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\phi)} = (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \epsilon)$$

برای سایراجزا نیزرابطهٔ مشابهی داریم. با این همه، درحال حاضر، ما به‌بررسی سیستمهای همگن اکتفا می‌کنیم و پرداختن به‌سیستمهای ناهمگن را برای فصل ۱۶ می‌گذاریم.

چون تمام nها فقط توابعی از ϵ هستند، نتیجه می‌شودکه در یك سیستم همگن تمام کسرهای مولی فقط توابعی از ϵ می‌باشند. یك مثال نشان خواهد دادکه وقتی شرایط اولیه ساده باشند، چقدر این عبارات ساده خواهند بود. ظرفی را درنظر بگیرید که فقط حاوی n_0 مول بخارآب‌است وهیدروژن‌واکسیژن‌درآن حضور ندارد. اگر تجزیه تا رسیدن درجهٔ تجزیه به ϵ ادامه یابد، nها و xها به صورت توابعی از ϵ خواهند بودکه در جدول ۱۰۱۴ آورده شده‌اند. چون پتانسیل شیمیایی هر گاز درون مخلوط تابعی است از T ، P و x ، نتیجه می‌شودکه هر پتانسیل شیمیایی تابعی است از T ، P ، و ϵ.

---

1. degree of dissociation
2. degree of ionization
3. equations of constraint

جدول ۱۰۱۴ $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$

A	ν	n	x
$A_1 = H_2O$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1-\epsilon)$	$x_1 = \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon/2}$
$A_2 = H_2$	$\nu_2 = 1$	$n_2 = n_0\epsilon$	$x_2 = \frac{\epsilon}{1+\epsilon/2}$
$A_3 = O_2$	$\nu_3 = \frac{1}{2}$	$n_3 = \frac{n_0\epsilon}{2}$	$x_3 = \frac{\epsilon/2}{1+\epsilon/2}$
		$\sum n = n_0\left(1+\frac{\epsilon}{2}\right)$	

اگر فرض شودکه واکنش به‌مقدار بینهایت کوچکی انجام پذیرد و درجهٔ واکنش از ϵ به $\epsilon + d\epsilon$ تغییر کند، nهای گوناگون به‌اندازهٔ مقادیر زیر تغییرخواهندکرد

$$dn_1 = -(n_0 + n_0')\nu_1\, d\epsilon, \qquad dn_2 = (n_0 + n_0')\nu_2\, d\epsilon$$
$$dn_2 = -(n_0 + n_0')\nu_2\, d\epsilon, \qquad dn_3 = (n_0 + n_0')\nu_3\, d\epsilon$$

این معادلات نشان می‌دهندکه تغییرات nها متناسب با νها هستند، وضرایب تناسب برای اجزای اولیه مساوی $-(n_0 + n_0')\, d\epsilon$، وبرای اجزای نهایی مساوی $+(n_0 + n_0')\, d\epsilon$ می‌باشند. روش دیگر نوشتن این معادلات، به‌گونهٔ زیر است

$$\frac{dn_1}{-1} = \frac{dn_2}{-1} = \frac{dn_3}{1} = \frac{dn_4}{1} = (n_0 + n_0')\, d\epsilon \qquad (۲۵\text{-}۱۴)$$

که شاید به‌نحو روشنتری نشان دهدکه dnها متناسب با νها هستند.

۱۳.۱۴ معادلهٔ تعادل واکنش

فاز همگنی راکه متشکل از مقادیر دلخواهی از چهار جزء A_1 ، A_2 ، A_3 ، و A_4 استو می‌تواند دستخوش واکنش زیر شود درنظر بگیرید

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

فرض‌کنیدکه فاز در دما و فشار یکنواخت T و P است. اگر n_1 ، n_2 ، n_3 ، و n_4 معرف

تعداد مول‌های موجود ازهرجزء درهرلحظه، و μ_1 ، μ_2 ، μ_3 ، و μ_4 بترتیب پتانسیلهای آنها باشند، تابع گیبس مخلوط عبارت خواهد بود از

$$G=\mu_1 n_1+\mu_2 n_2+\mu_3 n_3+\mu_4 n_4$$

nها را معادلات قیدی تعیین می‌کنند

$$n_1=(n_0+n_0')\nu_1(1-\epsilon), \qquad n_3=(n_0+n_0')\nu_3\epsilon$$
$$n_2=(n_0+n_0')\nu_2(1-\epsilon)+N_2, \quad n_4=(n_0+n_0')\nu_4\epsilon+N_4$$

μها توابعی از T ، P ، و ϵ هستند. بنابراین، نتیجه می‌شود که G تابعی است از T ، P و ϵ.

فرض کنید که واکنش بتواندر دما وفشار ثابت T و P رخ دهد. تحت این‌شرایط تابع گیبس کاهش پیدا می‌کند، یعنی درخلال یك‌تغییر بینهایت کوچك‌در ϵ از ϵ به $\epsilon+d\epsilon$، داریم

$$dG_{T,P}<0$$

پیش از این نشان دادیم که برای هرتغییر بینهایت کوچکی که به‌آن یك فاز درحال تعادل حرارتی ومکانیکی نسبت داده می‌شود، داریم

$$dG=-S\,dT+V\,dP+\mu_1\,dn_1+\mu_2\,dn_2+\cdots$$

بنابراین، برای این مخلوط چهار جزئی داریم

$$dG_{T,P}=\mu_1\,dn_1+\mu_2\,dn_2+\mu_3\,dn_3+\mu_4\,dn_4$$

ومعادلات قید به‌صورت دیفرانسیل عبارتند از

$$dn_1=-(n_0+n_0')\nu_1\,d\epsilon, \qquad dn_3=(n_0+n_0')\nu_3\,d\epsilon$$
$$dn_2=-(n_0+n_0')\nu_2\,d\epsilon, \qquad dn_4=(n_0+n_0')\nu_4\,d\epsilon$$

باجایگزین کردن این مقادیر درمعادلهٔ پیش، یك عبارت کلی برای تغییر بینهایت کوچك‌تابع گیبس در دما وفشار ثابت T و P به‌دست می‌آید. بنابراین

$$dG_{T,P}=(n_0+n_0')(-\nu_1\mu_1-\nu_2\mu_2+\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4)\,d\epsilon \qquad (۲۶\text{-}۱۴)$$

از این معادله نتیجه می‌شود که وقتی واکنش خود به‌خود به‌سوی راست انجام گیرد، به‌طوری که $d\epsilon$ مثبت باشد، برای اینکه $dG_{T,P}<0$ باشد، باید داشته باشیم

$$\nu_1\mu_1+\nu_2\mu_2>\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4 \qquad \text{(واکنش به‌طرف راست)}$$

برعکس، اگرواکنش خودبه‌خود به‌سوی چپ انجام گیرد، داریم

$$\nu_1\mu_1+\nu_2\mu_2<\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4 \qquad \text{(واکنش به‌طرف چپ)}$$

مخلوط دریك T و Pی مفروض هنگامی در حال تعادل خواهد بودکه تابع گیبس بیشینه باشدکه درآن صورت یك تغییر بینهایت کوچك در ϵ هیچ تغییری را در تابع گیبس ایجاد نمی‌کند. بنابراین، برای $dG_{T,P} = 0$ درحال تعادل، خواهیم داشت

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 \qquad \text{(درتعادل)} \qquad (۱۴-۲۷)$$

که موسوم به‌معادلهٔ تعادل واکنش[1] است. بایدتوجه کرد که‌این‌معادله فقط شامل متغیرهای نافزونور است. مسلماً، برای تعیین ترکیب یك مخلوط همگن پس ازاینکه واکنش به‌حال تعادل درآمد، صرفاً لازم است که در معادلهٔ تعادل واکنش عبارات مناسب را برای پتانسیلهای شیمیایی جایگزین کنیم. در فصل بعد این امر در موردگازهای کامل انجام خواهد شد.

مسائل

۱-۱۴ با استفاده از دستگاهی که در شکل ۲.۱۴ نشان داده شده است، قضیهٔ گیبس را طوری اثبات کنیدکه گازها به‌صورت برگشت‌پذیر و بی‌دررو از یکدیگر جدا شوند.

۲-۱۴ حداقل کار لازم برای جداکردن ۱ مول هوای $27°C$ و فشار ۱ اتمسفر (با فرض اینکه، هوا متشکل است از $1/5 O_2$ و $4/5 N_2$) وتبدیل آن به O_2 و N_2ی $27°C$ و فشار ۱ atm چقدر است؟

۳-۱۴ تغییر انتروپی جهان دراثر پخش دوگازکامل (۱ مول از هرکدام)، در دما و فشار یکسان را با محاسبهٔ $\int dQ/T$ برروی یك رشته از فرایندهای برگشت‌پذیری که شامل کاربرد دستگاه شکل ۲.۱۴ است، حساب کنید.

۴-۱۴ تعداد n_1 مول از یك گازکامل تك‌اتمی با دمای T_1 و فشار P در یك قسمت از یك‌ظرف عایق‌بندی شده قراردارد. درقسمت مجاور، که‌توسط یك دیوارهٔ عایق جدامی‌شود، تعداد n_2 مول از یك گازکامل تك‌اتمی دیگر در دمای T_2 وفشار P قراردارد. اگر دیوارهٔ جداکننده برداشته شود

(الف) نشان دهیدکه فشارنهایی مخلوط P است.
(ب) تغییر انتروپی را هنگامی که گازها همانند هستند محاسبه کنید.
(ج) تغییر انتروپی را هنگامی که گازها مختلف هستند محاسبه کنید.

۵-۱۴ تعداد n_1 مول ازیك گازکامل بافشار P_1 ودمای T دریك قسمت ازیك‌ظرف عایق-

1. equation of reaction equilibrium

بندی شده قراردارد. درقسمت مجاور، که با یك دیواره جدا می‌شود، تعداد n_2 مول از یك گازکامل با فشار P_2 ودمای T قرار دارد. هنگامی که دیوارهٔ جداکننده برداشته می‌شود

(الف) فشار نهایی مخلوط را محاسبه کنید.

(ب) تغییر انتروپی را هنگامی که گازها همانند هستند محاسبه کنید.

(ج) تغییر انتروپی را هنگامی که گازها مختلف هستند محاسبه کنید.

(د) ثابت کنیدکه تغییر انتروپی قسمت (ج) مساوی تغییر انتروپی ناشی از دو انبساط آزاد مستقل ازهم است.

۶-۱۴ فرض کنید که ۱ مول از یك گاز تك‌اتمی A که هسته‌های آن در پایینترین حالت انرژیشان قراردارند، ونیز ۱ مول از یك گاز تك‌اتمی B دراختیار داشته باشیم که اتمهای آن درست همان اتمهای A هستند با این تفاوت که هسته‌هایشان در یك حالت برانگیخته قراردارندکه انرژی ϵ آنها خیلی بزرگتر از kT ، وطول عمرآنها خیلی بیشتر از زمانی است که درطی‌آن پخش صورت می‌گیرد. فشار هردوگاز یکی است و هردو توسط یك منبع گرمای واحد در دمای T نگهداشته می‌شوند.

(الف) بلافاصله پس‌ازاینکه هسته‌های گاز B برانگیخته‌شدند پخش صورت می‌گیرد. تغییر انتروپی جهان را محاسبه کنید.

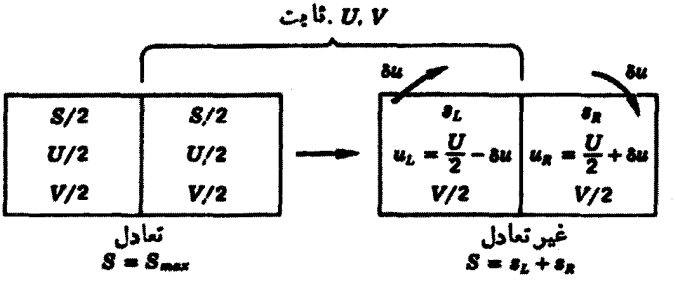
(ب) پس از اینکه هسته‌های گاز B برانگیخته شدند، و بعد ازگذشت مدت زمانی خیلی بیش از طول عمر حالت برانگیخته، پخش صورت می‌گیرد. تغییر انتروپی جهان را محاسبه کنید.

(ج) نشان دهیدکه جواب قسمت (ب) از جواب قسمت (الف) بزرگتر است (این مسأله را کلین طرح کرده است).

۷-۱۴ سیستم نشان داده شده درشکل م ۱۴-۱ راکه تمام سیستم و همچنین هرنیمهٔ آن درحال تعادل است، درنظر بگیرید. فرایندی را تصورکنیدکه درآن حجم هرنیمهٔ سیستم $V/2$ باقی بماند ولی، همان‌طورکه در شکل م ۱۴-۱ نشان داده شده است، گرمای اندك δu (درحجم ثابت، $\delta Q = dU$) ازنیمهٔ چپ خارج شود و به‌نیمهٔ راست انتقال یابد. با توجه به‌اینکه داریم

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

(الف) انتروپی s_L نیمهٔ چپ را به‌صورت رشتهٔ تیلور در حول مقدار تعادل آن $S_{max}/2$ بسط دهید و پس از جملهٔ مربعی از بقیهٔ جملات رشته صرفنظرکنید. همین کار را



شکل م۱۴-۱ انتقال ازیك حالت ترمودینامیکی به‌حالتی‌که فاقد تعادل حرارتی است.

برای s_R نیز انجام دهید.

(ب) نشان دهیدکه

$$\delta S_{U,V} = s_L + s_R - S_{max} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V (\delta u)^2$$

(ج) نشان دهید $C_V > 0$ ، که شرط پایداری حرارتی است.

۸-۱۴ (الف) نشان دهیدکه تابع هلمهولتز مخلوطی ازگازهای کامل بی‌اثر عبارت است از

$$f = u_0 - T\int \frac{\int c_V\, dT}{T^2} dT - Ts_0 - RT \ln v$$

(ب) نشان دهید که تابع هلمهولتز مخلوطی ازگازهای‌کامل بی‌اثر عبارت است از

$$F = \sum n_k (f_k + RT \ln x_k)$$

(ج) نشان دهیدکه تغییر حاصله درتابع هلمهولتز براثر پخش عبارت است از

$$F_f - F_i = RT \sum n_k \ln x_k$$

۹-۱۴ یك سیستم هیدروستاتیکی راکه باجرم ثابت درحال تعادل حرارتی ومکانیکی است درنظر بگیرید. این سیستم به‌علت وجود واکنشهای شیمیایی وانتقال ماده دربین فازها در حال تعادل شیمیایی نیست. تحت این شرایط، سیستم دستخوش یك چرخهٔ برگشت‌ناپذیر می‌شود. ثابت کنیدکه

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

۱۰-۱۴ با استفاده ازمعادلات $G=\sum \mu_k n_k$ و $dG=-S\,dT+V\,dP+\sum \mu_k\,dn_k$ ثابت کنید که:

$$-S\,dT+V\,dP=\sum n_k\,d\mu_k \qquad \text{(الف)}$$

$$-s\,dT+v\,dP=\sum x_k\,d\mu_k \qquad \text{(ب)}$$

۱۱-۱۴ نشان دهیدکه اگر انرژی داخلی یك فاز به صورت تابعی از S ، V ، n_1 ، n_2، ... ، n_c بیان شود، داریم

$$dU=T\,dS-P\,dV+\sum \mu_k\,dn_k \qquad \text{(الف)}$$

که درآن

$$\mu_k=\left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{\text{سایرها},S,V}$$

$$U=TS-PV+\sum \mu_k n_k \qquad \text{(ب)}$$

$$-S\,dT+V\,dP=\sum n_k\,d\mu_k \qquad \text{(ج)}$$

۱۲-۱۴ نشان دهید که اگر تابع هلمهولتز یك فاز به‌صورت تابعی از T ، V ، n_1 ، n_2، ... ، n_c بیان شود، داریم

$$dF=-S\,dT-P\,dV+\sum \mu_k n_k \qquad \text{(الف)}$$

که درآن

$$\mu_k=\left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{\text{سایرها},T,V}$$

$$F=-PV+\sum \mu_k n_k \qquad \text{(ب)}$$

$$-S\,dT+V\,dP=\sum n_k\,d\mu_k \qquad \text{(ج)}$$

۱۳-۱۴ ثابت کنید که

$$T\,d\left(\frac{F}{T}\right)=-\frac{U}{T}\,dT-P\,dV+\sum \mu_k\,dn_k \qquad \text{(الف)}$$

$$d(PV)=S\,dT+P\,dV+\sum n_k\,d\mu_k \qquad \text{(ب)}$$

۱۴-۱۴ نشان دهیدکه برای یك گاز کامل درون مخلوطی از گازهای کامل داریم

$$d\mu_k = \frac{\mu_k - h_k}{T} dT + v_k dP + RT d \ln x_k$$

۱۴-۱۵ جسم یکنواختی را باجرم متغیر در نظر بگیرید. فرض کنیدکه در هرلحظه تعداد n مول از جسم وجـود دارد و سیستم دستخوش فـرایند بینهایت کوچك برگشت‌پذیـری می‌شودکه درآن n به‌اندازهٔ dn تغییر می‌کند. برای هر ۱ مول ازجسم داریم

$$đq = T\,ds = du + P\,dv$$

وکل حرارت انتقال یافته عبارت است از

$$đQ = n\,đq = nT\,ds$$

(الف) ثابت کنید

$$đQ = dU + P\,dV - h\,dn$$

که U و V مربوط به‌تمام سیستم هستند اما h انتالپی مولی است.

(ب) درمسألهٔ ۱۴-۱۱الف نشان دهیدکه

$$T\,dS = dU + P\,dV - g\,dn$$

(ج) تفاوت $T\,dS$ و $đQ$ درچیست؟

(د) نشان دهید کـه اگر T و P ثابت باقی بمانند، $đQ = 0$ ولـی $T\,dS$ صفـر نمی‌شود.

۱۴-۱۶ بـا n_0 مول CO و n_0 مول H_2O کـه می‌تـوانند در یك فازگازی دستخوش واکنش زیر شوند

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

شروع کنید و جدولی شبیه جدول ۱.۱۴ از مقادیر A ، v ، n و x تهیه کنید.

۱۴-۱۷ با n_0 مول H_2S و $2n_0$ مول H_2O کـه می‌توانند در یك فازگازی دستخوش واکنش زیرشوند

$$H_2S + 2\,H_2O \rightleftharpoons 3\,H_2 + SO_2$$

شروع کنید وجدولی شبیه جدول ۱.۱۴ ازمقادیر A ، v ، n و x بسازید.

۱۵

واکنشهای گاز کامل

۱۰۱۵ قانون کنش جرم[1]

پیش از این نشان دادیم که وقتی چهار جسم که می‌توانند دستخوش واکنش

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

شوند و فاز همگنی را در دما و فشار ثابت تشکیل می‌دهند، سرانجام با یکدیگر به تعادل می‌رسند، ومعادلهٔ تعادل واکنش

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4$$

باید درموردآنها برقرارباشد. اگراجزای تشکیل‌دهندهٔ فازهمگنی گاز کامل‌باشند، پتانسیلهای شیمیایی را عباراتی ازنوع زیرتعیین می کنند

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

که ϕها توابعی فقط ازدما هستند. با جایگزینی این‌عبارات درمعادلهٔ تعادل واکنش، داریم

$$\nu_1(\phi_1 + \ln P + \ln x_1) + \nu_2(\phi_2 + \ln P + \ln x_2)$$
$$= \nu_3(\phi_3 + \ln P + \ln x_3) + \nu_4(\phi_3 + \ln P + \ln x_4)$$

---

1. law of mass action

و با مرتب کردن جملات خواهیم داشت

$$\nu_۳ \ln x_۳ + \nu_۴ \ln x_۴ - \nu_۱ \ln x_۱ - \nu_۲ \ln x_۲ + (\nu_۳ + \nu_۴ - \nu_۱ - \nu_۲) \ln P = -(\nu_۳\phi_۳ + \nu_۴\phi_۴ - \nu_۱\phi_۱ - \nu_۲\phi_۲)$$

یا

$$\ln \frac{x_۳^{\nu_۳} \cdot x_۴^{\nu_۴}}{x_۱^{\nu_۱} \cdot x_۲^{\nu_۲}} P^{\nu_۳+\nu_۴-\nu_۱-\nu_۲} = -(\nu_۳\phi_۳ + \nu_۴\phi_۴ - \nu_۱\phi_۱ - \nu_۲\phi_۲)$$

طرف راست کمیتی است که مقدار آن فقط به‌دما بستگی دارد. اگر این عبارت را با $\ln K$ نشان دهیم، که در آن K موسوم به ثابت تعادل[1] است، داریم

$$\ln K = -(\nu_۳\phi_۳ + \nu_۴\phi_۴ - \nu_۱\phi_۱ - \nu_۲\phi_۲) \qquad (۱-۱۵)$$

و نهایتاً خواهیم داشت

$$\boxed{\left(\frac{x_۳^{\nu_۳} \cdot x_۴^{\nu_۴}}{x_۱^{\nu_۱} \cdot x_۲^{\nu_۲}}\right)_{\epsilon=\epsilon_e} P^{\nu_۳+\nu_۴-\nu_۱-\nu_۲} = K} \qquad (۲-۱۵)$$

این شکل معادلهٔ واکنش را برای نخستین بار درسال ۱۸۶۳/۱۲۴۲ دوشیمیدان نروژی به‌نامهای گلدبرگ[2] و واگ[3] ارائه کردند. به دلیل نـامعلومی این معادله را قانون کنش جرم می‌خوانند. کسری که شامل مقادیر تعادلی x هاست، تابعی است از مقدار تعادلی ϵ، یعنی ϵ_e، وبنابراین می‌بینیم که قانون کنش جرم رابطه‌ای است بین ϵ_e، P و T.

واضح است که اگربیش از دوجزء اولیه و دوجزء نهایی وجود داشته باشند، قانون کنش جرم تبدیل می‌شود به

$$\left(\frac{x_۳^{\nu_۳} \cdot x_۴^{\nu_۴} \cdots}{x_۱^{\nu_۱} \cdot x_۲^{\nu_۲} \cdots}\right)_{\epsilon=\epsilon_e} P^{\nu_۳+\nu_۴+\cdots-\nu_۱-\nu_۲-\cdots} = K$$

که K از رابطهٔ زیر بدست می‌آید

$$\ln K = -(\nu_۳\phi_۳ + \nu_۴\phi_۴ + \cdots - \nu_۱\phi_۱ - \nu_۲\phi_۲ - \cdots)$$

۲۰۱۵ تعیین تجربی ثابتهای تعادل

پیش از ایـن نشان دادیم کـه مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن برای مدت نامحدودی در فشار جو و دمای اتاق بدون انجام هیچگونه واکنشی باقی می‌ماند. اما اگر دمـا به‌مقدار

---

1. equilibrium constant 2. Guldberg 3. Waage

زیادی بالا برده شود، بخار آب تشکیل می‌شود و تعادل سریعاً به‌وجود می‌آید. اگر پس‌از آن، مخلوط را به‌طور ناگهانی سرد کنیم، به گونه‌ای که تعادل برهم نخورد، ازتجزیه وتحلیل ترکیبات مخلوط می‌توان مقادیر کسرهای مولی مربوط به‌تعادل در دمای زیاد را به دست آورد. گویی، تعادل «میخکوب» شده است. گاهی اوقات روشی که موسوم به «روش شارش»[1] است به‌کار گرفته می‌شود. دریک‌دمای پایین، گازهای واکنشگررا به‌نسبتهای معلومی باهم مخلوط می‌کنند و مخلوط را بآهستگی، در دمای مطلوب، ازمیان یك لولهٔ دراز واکنشگر عبور می‌دهند. گازها به‌اندازهٔ کافی دراین دما باقی می‌مانند تا تعادل به‌وجود آید. پس از آن، مخلوط از میان یـك لولهٔ مویین عبور داده می‌شود و درآنجا بـه‌طور ناگهانی سرد می‌شود. آنگاه به کمك روشهای تجزیهٔ شیمیایی، مقادیر کسرهای مولی اندازه گرفته می‌شوند.

یکی ازنتایج قانون کنش جرم این است که ثابت تعادل متناظر با یك دمای مفروض، مستقل ازمقادیر فرآورده‌هایی است که درابتدا باهم مخلوط می‌شوند. مثلاً درمورد واکنش «آب-گاز»

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

قانون کنش جرم ایجاب می‌کند که درحالت تعادل و دریك دمـای ثابت و مستقل ازشرایط شروع کار رابطهٔ زیر برقرار باشد

$$\frac{x_{CO} \cdot x_{H_2O}}{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}} p^{1+1-1-1} = K$$

یا

$$\frac{x_{CO} \cdot x_{H_2O}}{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}} = \text{const.}$$

اگر در آغاز مقادیـر دلخواهی از CO_2 و H_2 وجود داشته بـاشد و دمـا در ۱۲۵۹ K ثابت باقی بماند، مقادیر تعادلی کسرهای مولی درآن شرایط مطابق جدول ۱.۱۵ خواهند بود،که می‌بینیم درآن K کاملاً ثابت است.

واکنش آب-گاز نمونه‌ای‌است از واکنشی که شامل هیچ تغییری درتعداد کل مول‌ها نمی‌شود. اگرقرار بودکه چنین واکنشی در دما و فشارثابت رخ دهد، هیچ تغییری درحجم به‌وجود نمی‌آمد. باوجود این، واکنشهای‌بسیاری وجود دارندکه درآنها تعدادکل‌مول‌ها تغییرمی‌کند. درچنین‌مواردی می‌توان درجهٔ واکنش درحالت تعادل را صرفاً با اندازه‌گیری حجم (یا چگالی) مخلوط در حال تعادل اندازه گرفت. اگر ϵ_i معلوم باشد، ثابت تعادل را

---

1. flow method

جدول ۱۰۱۵ داده‌های تعادلی برای واکنش آب‌گاز

$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ در دمای ۱۲۵۹ K

مخلوط اولیه		مخلوط تعادل			$K = \frac{x_{CO}\,x_{H_2O}}{x_{CO_2}\,x_{H_2}}$
x_{CO_2}	x_{H_2}	x_{CO_2}	$x_{CO} = x_{H_2O}$	x_{H_2}	
۰٫۱۰۱	۰٫۸۹۹	۰٫۰۰۶۹	۰٫۰۹۴	۰٫۸۰۵	۱٫۶۰
۰٫۳۱۰	۰٫۶۹۹	۰٫۰۷۱۵	۰٫۲۲۹۶	۰٫۴۶۹۳	۱٫۵۸
۰٫۴۹۱	۰٫۵۰۹	۰٫۲۱۲۲	۰٫۲۷۹۰	۰٫۲۲۹۵	۱٫۶۰
۰٫۶۰۹	۰٫۳۹۱	۰٫۳۴۴۳	۰٫۲۶۴۵	۰٫۱۲۶۷	۱٫۶۰
۰٫۷۰۳	۰٫۲۹۷	۰٫۴۷۵۰	۰٫۲۲۸۲	۰٫۰۶۸۵	۱٫۶۰

می‌توان محاسبه کرد. به‌عنوان نمونه‌ای ازاین‌روش، تفکیک تترااکسید ازت را طبق‌معادلهٔ زیر درنظر بگیرید

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

اگر واکنش با n_0 مول N_2O_4 در دمای T و فشار P شروع شود، حجم اولیه به‌صورت زیربیان می‌شود

$$V_0 = n_0 \frac{RT}{P}$$

اگر حجم حالت تعادل را با V_e نشان دهیم، با ثابت ماندن دما و فشار، داریم

$$V_e = [n_0(1-\epsilon_e) + 2n_0\epsilon_e]\frac{RT}{P}$$

که ϵ_e مقدار درجهٔ تفکیک درحال تعادل است. این رابطه را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$V_e = (1+\epsilon_e)V_0$$

یا

$$\epsilon_e = \frac{V_e}{V_0} - 1$$

چون چگالی ρ با معکوس حجم متناسب است، نهایتاً خواهیم داشت

$$\epsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - ۱$$

اکنون، درحال تعادل

$$x_{N_۲O_۴} = \frac{n_0(۱-\epsilon_e)}{n_0(۱+\epsilon_e)}, \qquad x_{NO_۲} = \frac{۲n_0\epsilon_e}{n_0(۱+\epsilon_e)}$$

بنابراین، قانون کنش جرم تبدیل می‌شود به

$$\frac{[۲\epsilon_e/(۱+\epsilon_e)]^۲}{(۱-\epsilon_e)/(۱+\epsilon_e)} P = K$$

یا

$$\frac{۴\epsilon_e^۲}{۱-\epsilon_e^۲} P = K$$

بنابرمعمول، فشار برحسب اتمسفر اندازه گرفته می‌شود، هرچندکه «اتمسفر» یك واحد SI نیست. داده‌های عددی برای این واکنش درجدول ۲.۱۵ آمده‌اند. دراین جدول می‌بینیم کـه در دمـای ثابت ۳۲۳K ، ثابت تعادل تقریباً بـرای سه مقدار مختلف فشار، ثـابت باقی می‌ماند.

جدول ۲.۱۵ $N_۲O_۴ \rightleftharpoons ۲NO_۲$

دما، K	P, atm	ρ_0, kg/m^۳	ρ_e, kg/m^۳	$\epsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - ۱$	$K = \frac{۴\epsilon_e^۲}{۱-\epsilon_e^۲} P$, atm
۳۲۳	۰٫۱۲۴	۱٫۰۹۳	۰٫۶۱۵	۰٫۷۷۷	۰٫۷۵۶
	۰٫۲۴۱	۱٫۰۹۳	۰٫۶۵۱	۰٫۶۷۹	۰٫۸۲۵
	۰٫۶۵۵	۱٫۰۹۳	۰٫۷۳۷	۰٫۴۸۳	۰٫۷۹۷

روشهای بسیار دیگری برای اندازه‌گیری ثابتهای تعادل وجود دارند. بـرای

اطلاع کامل از این شاخهٔ مهم شیمی-فیزیک، دانشجو می‌تواند به کتابهای جامعتر مراجعه کند.

۳.۱۵ گرمای واکنش[1]

ثابت تعادل با معادلهٔ زیرتعریف می‌شود

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2)$$

با انتگرال‌گیری از $\ln K$ نسبت به T، خواهیم داشت

$$\frac{d}{dT}\ln K = -\left(\nu_3\frac{d\phi_3}{dT} + \nu_4\frac{d\phi_4}{dT} - \nu_1\frac{d\phi_1}{dT} - \nu_2\frac{d\phi_2}{dT}\right)$$

چون

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{\int c_P\,dT}{T^2}\,dT - \frac{s_0}{R}$$

داریم

$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h_0}{RT^2} - \frac{\int c_P\,dT}{RT^2}$$

$$= -\frac{1}{RT^2}\left(h_0 + \int c_P\,dT\right)$$

و

$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h}{RT^2} \qquad (۳\text{-}۱۵)$$

بنابراین

$$\frac{d}{dT}\ln K = \frac{1}{RT^2}(\nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2)$$

که تمام h ها مربوط به دمای واحد T و فشار واحد P هستند. جملهٔ دست راست دارای تعبیر ساده‌ای است. اگر ν_1 مول از A_1 و ν_2 مول از A_2 در دما و فشار ثابت به ν_3 مول از A_3 و ν_4 مول از A_4 تبدیل شوند، گرمای انتقال‌یافته مساوی است با انتالپی نهایی $(\nu_3 h_3 + \nu_4 h_4)$ منهای انتالپی اولیهٔ $(\nu_1 h_1 + \nu_2 h_2)$. اگر این گرما را گرمای واکنش

1. heat of reaction

بنامیم وآن را با ΔH نشان دهیم، داریم

$$\Delta H = \nu_۳ h_۳ + \nu_۴ h_۴ - \nu_۱ h_۱ - \nu_۲ h_۲ \qquad (۴-۱۵)$$

و

$$\boxed{\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\Delta H}{RT^۲}} \qquad (۵-۱۵)$$

این معادله که موسوم به همفشار وانت‌هف[1] است، یکی ازمهمترین معادلات درترمودینامیك شیمیایی است.

اگرمعادله را به‌صورت زیربنویسیم

$$\frac{d \ln K}{dT/T^۲} = \frac{\Delta H}{R}$$

یا

$$\frac{d \ln K}{d(۱/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

خواهیم داشت

$$\Delta H = -۲٫۳۰ R \frac{d \log K}{d(۱/T)} \qquad (۶-۱۵)$$

به‌کمك همفشار وانت‌هف می‌توانیم، اگرتغییرات ثابت تعادل نسبت به دما معلوم باشد، گرمای واکنش را درهردمای مطلوب و یا در هر گسترهٔ دمایی مطلوب محاسبه کنیم. شیب منحنی به‌دست آمده از رسم $\log K$ برحسب $۱/T$، ضربدر $۲٫۳۰R$ برابراست با گرمای واکنش در دمای متناظر با نقطهٔ انتخاب شده. معمولاً $\log K$ را می‌توان فقط دریك گسترهٔ کوچك دما، که درآن منحنی معمولاً یك خط مستقیم است، اندازه‌گرفت.

به‌عنوان مثالی از این روش، تفکیك بخار آب را طبق واکنش زیر درنظربگیرید

$$H_۲O \rightleftharpoons H_۲ + \frac{۱}{۲} O_۲$$

اگرواکنش با $n_۰$ مول بخارآب وبدون حضورهیچگونه هیدروژن یا اکسیژن شروع شود، کسرهای مولی متناظر با مقادیر مختلف درجهٔ تفکیك، ε، مطابق جدول ۱.۱۴ هستند.

---

1. van't Hoff isobar

درحالت تعادل داریم

$$\left(\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}}\right)_{\epsilon=\epsilon_e} P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1} = K$$

یا

$$\frac{\epsilon_e}{1+\epsilon_e/2}\left(\frac{\epsilon_e/2}{1+\epsilon_e/2}\right)^{1/2} \frac{1}{\frac{1-\epsilon_e}{1+\epsilon_e/2}} P^{1/2} = K$$

یا

$$\frac{\epsilon_e^{3/2}}{(2+\epsilon_e)^{1/2}(1-\epsilon_e)} P^{1/2} = K$$

هنگامی که ϵ_e خیلی کوچکتر از واحد است، این معادله به‌معادلهٔ زیرتبدیل می‌شود

$$K = \sqrt{\frac{\epsilon_e^3 P}{2}}$$

درجدول ۳.۱۵ مقادیر تجربی ϵ_e درتعدادی‌از دماهای‌مختلف‌ودرفشار ثابت‌اتمسفری، همراه بامقادیرمتناظر K، $\log K$، و $1/T$ درج شده‌اند. نمودار $\log K$ برحسب $1/T$

جدول ۳.۱۵ $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2 \; (P = 1 \text{ atm})$

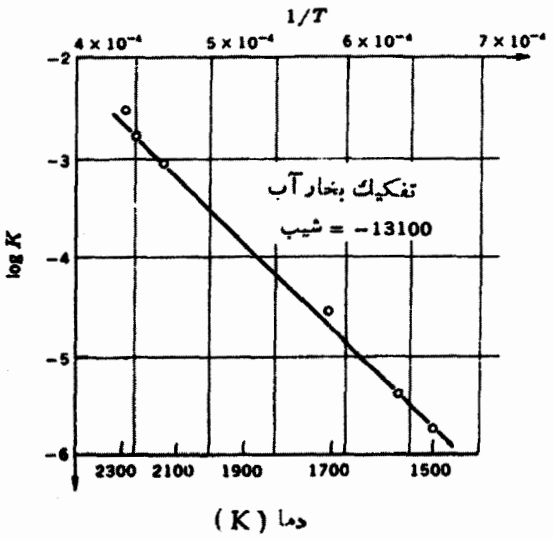
دما، K	ϵ_e (تجربی)	$K = \frac{\epsilon_e^{3/2} P^{1/2}}{(2+\epsilon_e)^{1/2}(1-\epsilon_e)}$ $(\text{atm})^{1/2}$	$\log K$	$\frac{1}{T}$
۱۵۰۰	۱٫۹۷ × ۱۰⁻⁴	۱٫۹۵ × ۱۰⁻⁶	−۵٫۷۱	۶٫۶۷ × ۱۰⁻⁴
۱۵۶۱	۳٫۴ × ۱۰⁻⁴	۴٫۴۸ × ۱۰⁻⁵	−۵٫۳۶	۶٫۴۱ × ۱۰⁻⁴
۱۷۰۵	۱٫۲ × ۱۰⁻³	۲٫۹۵ × ۱۰⁻⁵	−۴٫۵۳	۵٫۸۷ × ۱۰⁻⁴
۲۱۵۵	۱٫۲ × ۱۰⁻²	۹٫۰ × ۱۰⁻⁴	−۳٫۰۵	۴٫۶۴ × ۱۰⁻⁴
۲۲۵۷	۱٫۷۷ × ۱۰⁻²	۱٫۶۷ × ۱۰⁻³	−۲٫۷۸	۴٫۴۳ × ۱۰⁻⁴
۲۳۰۰	۲٫۶ × ۱۰⁻²	۲٫۹۵ × ۱۰⁻³	−۲٫۵۳	۴٫۳۵ × ۱۰⁻⁴

درشکل ۱.۱۵ نشان داده شده است. درشکل می‌بینیم که نقطه‌ها برروی خط مستقیمی به‌شیب ۱۳۱۰۰ — قراردارند. بنابراین‌ملاحظه می‌شود که گرمای تفکیك در دمای‌متوسط حدود ۱۹۰۰ K ، مساوی است با

$$\Delta H = -۲٫۳۰R \times (-۱۳۱۰۰)$$

$$= ۲۵۰ \text{ kJ/mol}$$

اندازه‌گیری دقیق گرمای واکنش با روش مستقیم کالریمتری کار نسبتاً مشکلی است. بیشتر گرماهای واکنش یا به‌کمك همفشار وانت‌هف به‌دست می‌آیند و یا توسط یك باتری برگشت‌پذیر. درموارد معدودی که بتوان ثابت تعادل را در یك گسترهٔ خیلی وسیع دما اندازه‌گرفت نمودار $\log K$ برحسب $1/T$ دارای شیب متغیری است واین دال برآن است که گرمای واکنش به‌دما بستگی‌دارد. اما دربیشترموارد به‌دست‌آوردن چنین نموداری غیرممکن‌است، چرا که در دماهای پایین یا واکنشی رخ نمی‌دهد یا اگرهم رخ دهد، مقدار تعادلی درجهٔ واکنش کوچکتر ازآن است که بتوان آن را اندازه‌گرفت. بنابراین، در مورد تفکیك بخار آب، درجهٔ تفکیك در دمای اتاق و فشار اتمسفر تقریباً $۱۰^{-۲۷}$ است، یعنی تحت این شرایط حتی یك مولکول از بخار $H_۲O$ هم تفکیك نمی‌شود.



شکل ۱.۱۵ نمودار $\log K$ برحسب $1/T$ برای تفکیك بخار آب.

برای به‌دست آوردن گرمای واکنش در هردمای دلخواه، لازم است که وابستگی ظرفیتهای حرارتی تمام گازهای واکنشگر را به‌دما بدانیم. چون

$$\Delta H = \nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2$$

و

$$h = h_0 + \int c_P \, dT$$

درآن‌صورت

$$\Delta H = \nu_3 h_{0,3} + \nu_4 h_{0,4} - \nu_1 h_{0,1} - \nu_2 h_{0,2} + \int (\nu_3 c_{P3} + \nu_4 c_{P4} - \nu_1 c_{P1} - \nu_2 c_{P2}) \, dT$$

اگرقسمت ثابت را با ΔH_0 نشان دهیم، داریم

$$\Delta H_0 = \nu_3 h_{0,3} + \nu_4 h_{0,4} - \nu_1 h_{0,1} - \nu_2 h_{0,2} \qquad (۷-۱۵)$$

و با تعریف

$$\Delta C_P = \nu_3 c_{P3} + \nu_4 c_{P4} - \nu_1 c_{P1} - \nu_2 c_{P2} \qquad (۸-۱۵)$$

داریم

$$\boxed{\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_P \, dT} \qquad (۹-۱۵)$$

اگر به جای c_P ها معادلات تجربی‌ای که وابستگی آنها را به‌دما بیان می‌کنند قرار دهیم، انتگرال را می‌توان تعیین کرد. بنابراین، اگر ΔH دریک دما معلوم باشد، ΔH_0 را می‌توان محاسبه کرد و درنتیجه معادله را می‌توان برای به‌دست‌آوردن ΔH در هردمایی به‌کاربرد.

۴.۱۵ معادلهٔ نرنست[1]

ثابت تعادل با معادلهٔ زیرتعریف می‌شود

$$\ln K = -(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2)$$

که درآن

1. Nernst's equation

$$\phi=\frac{h_\circ}{RT}-\frac{۱}{R}\int\frac{\int c_p\,dT}{T^۲}\,dT-\frac{s_\circ}{R}$$

بنابراین داریم

$$\ln K=-\frac{۱}{RT}(\nu_۳h_{\circ۳}+\nu_۴h_{\circ۴}-\nu_۱h_{\circ۱}-\nu_۲h_{\circ۲})$$
$$+\frac{۱}{R}\int\frac{\int(\nu_۳c_{p۳}+\nu_۴c_{p۴}-\nu_۱c_{p۱}-\nu_۲c_{p۲})\,dT}{T^۲}\,dT$$
$$+\frac{۱}{R}(\nu_۳s_{\circ۳}+\nu_۴s_{\circ۴}-\nu_۱s_{\circ۱}-\nu_۲s_{\circ۲})$$

با تعریف

$$\Delta S_\circ=\nu_۳s_{\circ۳}+\nu_۴s_{\circ۴}-\nu_۱s_{\circ۱}-\nu_۲s_{\circ۲})$$

معادله تبدیل می‌شود به

$$\boxed{\ln K=-\frac{\Delta H_\circ}{RT}+\frac{۱}{R}\int\frac{\int\Delta C_p\,dT}{T^۲}\,dT+\frac{\Delta S_\circ}{R}}\qquad(۱۰\text{-}۱۵)$$

که موسوم است به معادلهٔ نرنست.

یکی از کاربردهای جالب‌توجه معادلهٔ نرنست را مق ناد ساها[1] درمورد یونش‌حرارتی یك گاز تك‌اتمی ابداع کرد. اگر یك گاز تك‌اتمی حرارت داده شود تا دمای آن به اندازهٔ کافی بالارود، یونش‌صورت می‌گیرد و دراین‌صورت اتمها، یونها، و الکترونها را می‌توان به‌عنوان مخلوطی ازسه گاز کامل تك‌اتمی که دستخوش واکنش

$$A\rightleftharpoons A^+ + e$$

می‌شوند تلقی کرد. اگر تنها با $n_\circ$ مول اتم شروع کنیم، وضعیت به هنگام تعادل مطابق جدول ۴.۱۵ خواهد بود. برای این واکنش

$$\ln K=\ln\frac{x_۳^{\nu_۳}\cdot x_۴^{\nu_۴}}{x_۱^{\nu_۱}}P^{\nu_۳+\nu_۴-\nu_۱}$$
$$=\ln\frac{[\epsilon_e/۱+\epsilon_e][\epsilon_e/۱+\epsilon_e]}{(۱-\epsilon_e)/(۱+\epsilon_e)}P$$

---

1. Megh Nad Saha

جدول ۴۰۱۵ $A \rightleftharpoons A^+ + e$

A	ν	n	x
$A_1 = A$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1-\epsilon_e)$	$x_1 = \frac{1-\epsilon_e}{1+\epsilon_e}$
$A_2 = A^+$	$\nu_2 = 1$	$n_2 = n_0\epsilon_e$	$x_2 = \frac{\epsilon_e}{1+\epsilon_e}$
$A_3 = e$	$\nu_3 = 1$	$n_3 = n_0\epsilon_e$	$x_3 = \frac{\epsilon_e}{1+\epsilon_e}$
	$\nu_2+\nu_3-\nu_1 = 1$	$\sum n = n_0(1+\epsilon_e)$	

یا

$$\ln K = \ln \frac{\epsilon_e^2}{1-\epsilon_e^2} P$$

ΔH_0 مقدار انرژی لازم برای یونش ۱ مول اتم است. اگرپتانسیل یونش اتم را، برحسب ولت، با E نشان دهیم خواهیم داشت $\Delta H_0 = N_F E$ ، که N_F ثابت فاراده است. چون هرسه‌گاز تك اتمی هستند، هریك از c_pها مساوی $5/2R$ است. بنابراین $\Delta C_p = 5/2R$ ، و

$$\frac{1}{R}\int \frac{\int \Delta C_p\, dT}{T^2} dT = \frac{5}{2}\ln T$$

اگرقراردهیم

$$\frac{\Delta S_0}{R} = \ln B$$

و این نتایج را درمعادلهٔ نرنست واردکنیم، خواهیم داشت

$$\ln \frac{\epsilon_e^2}{1-\epsilon_e^2} P = -\frac{N_F E}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \ln B$$

سرانجام ساها پس از بیان P برحسب اتمسفر و تبدیل لگاریتم اعشاری، و واردکردن

مقدار B ازمکانیك آماری معادلهٔ زیررا بهدست‌آورد

$$\log \frac{\epsilon_e^2}{1-\epsilon_e^2} P(\text{atm}) = -\left(5050 \frac{\text{K}}{\text{V}}\right) \frac{E}{T} + \frac{5}{2} \log T + \log \frac{\omega_i \omega_e}{\omega_a} - 6{,}491 \quad (11\text{-}15)$$

که ω_i ، ω_e و ω_a ثابتهایی هستندکه بترتیب بهیون، الکترون، و اتم مربوطاند.

برای به‌کارگرفتن‌معادلهٔ ساها درمورد یك مسألهٔ خاص، لازم‌است‌که پتانسیل یونش و ωها را بدانیم. بحث‌کامل این‌کمیتها خارج ازحوصلهٔ این‌کتاب است. مقادیر این ثابتها برای چند عنصر درجدول ۵.۱۵ درج شده‌اند. ثابت ω برای الکترون مساوی ۲ است.

جدول ۵.۱۵ مقادیر E و ω

عنصر	E, V	ω_a	ω_i
Na	۵٫۱۲	۲	۱
Cs	۳٫۸۷	۲	۱
Ca	۶٫۰۹	۱	۲
Cd	۸٫۹۶	۱	۲
Zn	۹٫۳۶	۱	۲
Tl	۶٫۰۷	۲	۱

ساها معادله‌اش را برای تعیین دمای جو ستاره‌ای[1] به کاربرد. طیف یك ستاره شامل خطوطی است‌که از اتمها سرچشمه می‌گیرند (خطوط کمانی[2])، و همچنین خطوطی‌که از یونها سرچشمه می‌گیرند (خطوط جرقه‌ای[3]). مقایسهٔ شدت یك خط جرقه‌ای و شدت یك خط‌کمانی، درصورتی‌که هردومربوط به‌یك عنصر باشند، مقدار درجهٔ یونش ϵ_e را بهدست می‌دهد. اگر ستاره را کره‌ای از گازکامل درنظربگیریم، می‌توانیم تخمینی ازفشار یك جو ستاره‌ای بهدست‌آوریم. چون سایر کمیتها تماماً معلوم هستند، دما را می‌توان محاسبه‌کرد.

1. stellar atmosphere 2. arc lines 3. spark lines

۵.۱۵ میل ترکیبی[1]

دربخش ۵.۱۴ نشان داده شد که تابع گیبس مولی یک گاز کامل در دمای T و فشار P مساوی است با

$$g = RT(\phi + \ln P)$$

اگر چهار گاز داشته باشیم که بتوانند دستخوش واکنش زیر شوند

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

کمیت $\sum \nu g$ را با عبارت زیر تعریف می‌کنیم

$$\sum \nu g = \nu_3 g_3 + \nu_4 g_4 - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2 \qquad (۱۲\text{-}۱۵)$$

که gها مربوط به گازهای کاملاً جدا ازهم در T و P هستند. باید تأکید شود که $\sum \nu g$ برحسب تابع گیبس هریك از گازها تعریف می‌شود، نه برحسب تابع گیبس مخلوط. ارتباط بین $\sum \nu g$ و رفتار گازها وقتی که مخلوط هستند با واردکردن مقادیر gها نشان داده می‌شود. بنابراین

$$\sum \nu g = RT(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2) + RT \ln P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}$$

اما

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2)$$

بنابراین

$$\sum \nu g = -RT \ln K + RT \ln P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2} \qquad (۱۳\text{-}۱۵)$$

دانشجو به‌خاطرمی‌آورد که K نیز شامل ضریب P به‌توان $(\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2)$ است. بنابراین، نتیجه می‌شود که معادلهٔ بالا هنگامی برقرار خواهد بود که هردو P برحسب واحدهای یکسانی اندازه‌گرفته شوند، حال آن واحدها هرچه می‌خواهند باشند. اگرطبق معمول P را برحسب اتمسفر بیان کنیم و $\sum \nu g$ را هنگامی که هریك ازگازها درفشار ۱ atm است محاسبه کنیم، جملهٔ دوم طرف راست حذف می‌شود. تحت این‌شرایط $\sum \nu g$ را با $\sum (\nu g)^\circ$ نشان می‌دهند. بنابراین

$$\boxed{\sum (\nu g)^\circ = -RT \ln K} \qquad (۱۴\text{-}۱۵)$$

---

1. Affinity

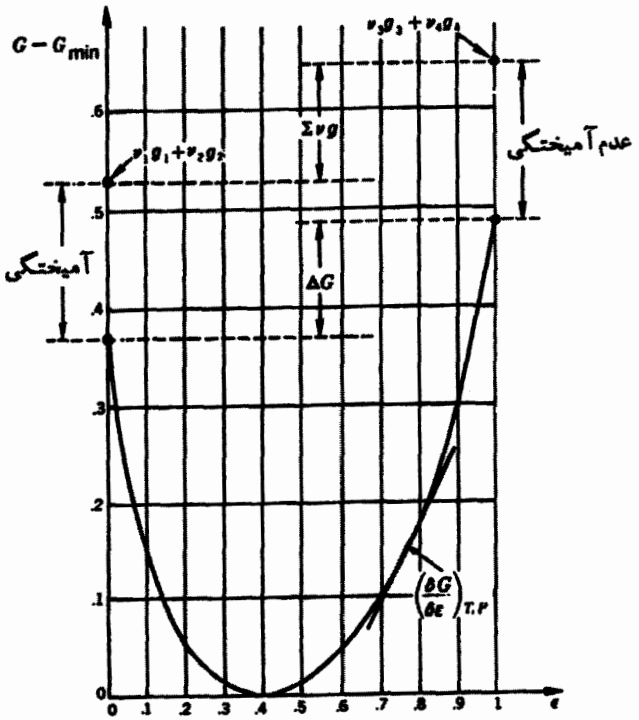
فرض کنیم که ν_1 مول از A_1 و ν_2 مول از A_2 در دما وفشاریکنواخت T و P باهم مخلوط شوند و واکنش شیمیایی رخ دهد و دراثرآن اجزای A_3 و A_4 تشکیل شوند. اگر درهرلحظه درجهٔ واکنش ϵ باشد، تابع گیبس مخلوط عبارت می‌شود از

$$G=\mu_1 n_1+\mu_2 n_2+\mu_3 n_3+\mu_4 n_4$$

که درآن

$$n_1=\nu_1(1-\epsilon), \qquad n_3=\nu_3\epsilon$$
$$n_2=\nu_2(1-\epsilon), \qquad n_4=\nu_4\epsilon$$

و هرپتانسیل شیمیایی تابعی است از T ، P و ϵ. پس نتیجه می‌شود که G تابعی است از T ، P و ϵ؛ بنابراین، در T و Pی ثابت، G فقط تابعی است از ϵ. منحنی G نسبت به ϵ تقریباً شکل ۲.۱۵ را داراست.



شکل ۲.۱۵ منحنی G نسبت به ϵ در T و Pی ثابت.

درنقطهٔ تعادل که $\epsilon=\epsilon_e$ ، منحنی دارای کمینه است که درآن نقطه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P}=0 \qquad (\epsilon=\epsilon_e \text{ در})$$

شیب منحنی درنقاط $\epsilon=0$ و $\epsilon=1$ را می‌توان ازمعادله‌ای که دربخش ۱۳.۱۴ به دست آمد، یعنی

$$dG_{T,P}=(n_0+n_0')(\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4-\nu_1\mu_1-\nu_2\mu_2)\,d\epsilon$$

محاسبه کرد، که دراین مورد تبدیل می‌شود به

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P}=\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4-\nu_1\mu_1-\nu_2\mu_2 \qquad (۱۵\text{-}۱۵)$$

چون

$$\mu_k=RT(\phi_k+\ln P+\ln x_k)$$

و

$$g_k=RT(\phi_k+\ln P)$$

پتانسیل شیمیایی را می‌توان به‌شکل مناسب زیرنوشت

$$\mu_k=g_k+RT\ln x_k$$

بنابراین

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P}=\nu_3 g_3+\nu_4 g_4-\nu_1 g_1-\nu_2 g_2$$
$$+RT(\nu_3\ln x_3+\nu_4\ln x_4-\nu_1\ln x_1-\nu_2\ln x_2)$$

یا

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P}=\sum \nu g+RT\ln\frac{x_3^{\nu_3}\cdot x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}\cdot x_2^{\nu_2}} \qquad (۱۶\text{-}۱۵)$$

باید به خاطر داشت که برها دراین معادله مقادیر تعادلی نیستند بلکه متناظر با هر مقدار ϵ می‌باشند. حال اگر $\epsilon=0$ باشد، اجزای نهایی وجود ندارند و بنابراین x_3 و x_4 هردو صفراند. لذا

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P}=-\infty \qquad (\epsilon=0 \text{ در})$$

از سوی دیگر اگر $\epsilon=1$ باشد، اجزای اولیه وجود ندارند و بنابراین x_1 و x_2

صفراند. لذا

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = +\infty \qquad (\epsilon = ۱ \text{ در})$$

منحنی شکل ۲.۱۵ دارای این خواص است.

نقطهٔ $\epsilon = ۱/۲$ را که درآن تعداد $\nu_۱/۲$ مول از $A_۱$ ؛ $\nu_۲/۲$ مول از $A_۲$ ؛ $\nu_۳/۲$ مول از $A_۳$ ؛ و $\nu_۴/۲$ مول از $A_۴$ وجود دارد، درنظربگیرید. دراین نقطه اجزای‌تشکیل‌دهنده به‌نسبت ضرایب استوکیومتریشان وجود دارند، وکسرهای مولی عبارتند از

$$x_۱ = \frac{\nu_۱}{\sum \nu} \qquad x_۳ = \frac{\nu_۳}{\sum \nu}$$

$$x_۲ = \frac{\nu_۲}{\sum \nu} \qquad x_۴ = \frac{\nu_۴}{\sum \nu}$$

شیب منحنی دراین نقطه نشان می‌دهدکه آیا مخلوط درحال تعادل است یا خیر. اگرشیب مثبت باشد نقطهٔ تعادل درطرف چپ است، یعنی هنگامی‌که اجزای اولیه و نهایی هردو مخلوط می‌شوند، این میل به‌وجود خواهد آمد که واکنش به‌سوی چپ انجام‌گیرد وباعث تشکیل اجزای اولیه شود. برعکس، اگرشیب منحنی درنقطهٔ $\epsilon = ۱/۲$ منفی‌باشد، نقطهٔ تعادل درطرف راست است، یعنی هنگامی‌که اجزای اولیه و نهایی هردومخلوط می‌شوند، این تمایل به وجود خواهد آمدکه واکنش به‌سوی راست انجام شود و اجزای نهایی را تشکیل دهد. بالاخره، اگر این شیب صفر باشد، مخلوطی از اجزای اولیه ونهایی درحال تعادل است و هیچ تمایلی به‌انجام‌گرفتن واکنشی وجود ندارد.

بنابراین، مشاهده می‌شودکه علامت شیب‌منحنی $G\epsilon$ در $\epsilon = ۱/۲$ نشانه‌ای ازرفتار سیستمی است که متشکل از اجزای اولیه و نهایی است و این اجزا به نسبت ضرایب استوکیومتریشان باهم مخلوط شده‌اند. علاوه براین، ازمنحنی‌پیدا است‌که اندازهٔ این‌شیب میزان دوری و نزدیکی چنین مخلوطی را نسبت به‌حالت تعادل بیان‌می‌کند. شیب منحنی $G\epsilon$ درنقطهٔ $\epsilon = ۱/۲$ را، میل ترکیبی واکنش می‌نامیم‌که مساوی است با

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P}\left(\epsilon = \frac{۱}{۲}\right) = \sum \nu g + RT \ln \frac{\left(\frac{\nu_۳}{\sum \nu}\right)^{\nu_۳} \left(\frac{\nu_۴}{\sum \nu}\right)^{\nu_۴}}{\left(\frac{\nu_۱}{\sum \nu}\right)^{\nu_۱} \left(\frac{\nu_۲}{\sum \nu}\right)^{\nu_۲}} \qquad (۱۷\text{-}۱۵)$$

این معادله برای تمام دماها و فشارها صحیح است. فرض کنید $T = ۲۹۸\,K$ و $P = ۱\,atm$. برای هر واکنش آخرین جملهٔ طرف راست ثابت است. اگر تمام νها مساوی واحد باشند این جمله صفر است. درحالت عمومی مقدار آن خیلی کمتر از $\sum(\nu g)^\circ_{۲۹۸}$ است. درنتیجه، $\sum(\nu g)^\circ_{۲۹۸}$ برروی $\partial G/\partial\epsilon$ بیشتر تأثیر دارد تا برروی هر جملهٔ دیگر. بنابراین می‌توان نوشت

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{\substack{\epsilon=\frac{۱}{۲}\\ T=۲۹۸\,K\\ P=۱\,atm}} \sim \sum(\nu g)^\circ_{۲۹۸} \qquad (۱۵\text{-}۱۸)$$

از این‌رو کمیت $\sum(\nu g)^\circ_{۲۹۸}$ نشانه‌ای است از جهت و مقداری که واکنش در این دما پیشرفت می‌کند. به عنوان مثال، $\sum(\nu g)^\circ_{۲۹۸}$ برای واکنش آب‌ـبخار عددی است بزرگ و مثبت، یعنی نقطهٔ تعادل به‌فاصلهٔ زیادی در طرف چپ $\epsilon = ۱/۲$ قرار دارد و بنابراین ϵ_e خیلی کوچک است. از سوی دیگر $\sum(\nu g)^\circ_{۲۹۸}$ برای واکنش $NO \rightleftharpoons ۱/۲N_۲ + ۱/۲O_۲$، عددی است بزرگ و منفی؛ بنابراین، نقطهٔ تعادل به‌فاصلهٔ زیادی در طرف راست $\epsilon = ۱/۲$ قرار می‌گیرد و ϵ_e تقریباً مساوی واحد است.

۶.۱۵ جابجایی تعادل

مقدار تعادلی درجهٔ واکنش با صفرقراردادن $(\partial G/\partial\epsilon)_{T,P}$ بدست آمد. اما این شرط هم شرط بیشینه‌بودن G است و هم‌شرط کمینه بودن‌آن. برای تحقیق کمینه بودن G لازم‌است نشان‌دهیم که $(\partial^۲G/\partial\epsilon^۲)_{T,P}$ درنقطهٔ تعادل مثبت است. برای مخلوطی ازمقادیردلخواهی ازچهار گاز کامل که از نظر شیمیایی فعال هستند به‌ازای تمام مقادیر ϵ داریم

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = (n_\circ + n'_\circ)\left(\sum \nu g + RT \ln \frac{x_۳^{\nu_۳} \cdot x_۴^{\nu_۴}}{x_۱^{\nu_۱} \cdot x_۲^{\nu_۲}}\right)$$

بنابراین، چون $\sum(\nu g)$ فقط تابعی است از T و P، داریم

$$\left(\frac{\partial^۲ G}{\partial \epsilon^۲}\right)_{T,P} = (n_\circ + n'_\circ) RT \frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_۳^{\nu_۳} \cdot x_۴^{\nu_۴}}{x_۱^{\nu_۱} \cdot x_۲^{\nu_۲}} \qquad (۱۵\text{-}۱۹)$$

طرف راست این‌معادله را می‌توان بسادگی برای هرمقدار ϵ محاسبه کرد (جزئیات این محاسبه موضوع مسألهٔ ۱۵-۱۲ الف است)، نتیجه عبارت است از

$$\frac{d}{d\epsilon}\ln\frac{x_3^{\nu_3}\cdot x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}\cdot x_2^{\nu_2}}=\frac{n_0+n_0'}{\sum n_k}\left[\frac{\nu_1^2}{x_1}+\frac{\nu_2^2}{x_2}+\frac{\nu_3^2}{x_3}+\frac{\nu_4^2}{x_4}-(\Delta\nu)^2\right] \qquad (۱۵-۲۰)$$

که درآن $\Delta\nu=\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2$. دقیقاً می‌توان ثابت کرد که عبارت داخل‌قلاب برای تمام مقادیر νها و xها مثبت است. ولی این اثبات نسبتاً طولانی است. اگر ما اصراری نداشته باشیم که حالت کلی را درنظربگیریم و به‌عنوان شرایط اولیه، $n_0\nu_1$ مول از A_1 و $n_0\nu_2$ مول از A_2 را بدون حضور A_3 و A_4 انتخاب کنیم، معادلهٔ پیش به‌شکل سادهٔ زیر درمی‌آید (این محاسبه موضوع مسألهٔ ۱۵-۱۴ ب را تشکیل می‌دهد)

$$\frac{d}{d\epsilon}\ln\frac{x_3^{\nu_3}\cdot x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}\cdot x_2^{\nu_2}}=\frac{n_0}{\sum n_k}\frac{(\nu_1+\nu_2)(\nu_3+\nu_4)}{\epsilon(1-\epsilon)} \qquad (۱۵-۲۱)$$

چون طرف راست این معادله به‌ازای تمام مقادیر νها وتمام مقادیر ϵ همواره مثبت است، نتیجه می‌شود که $(\partial^2G/\partial\epsilon^2)_{T,P}$ همیشه مثبت است؛ بنابراین، هنگامی که G ، $\epsilon=\epsilon_e$ کمینه است نه بیشینه. خواهیم دید که این امر نقش مهمی را درتعیین جابجایی تعادل، هنگامی که دما یا فشار تغییرداده می‌شود، ایفا می‌کند.

ابتدا اثر یك تغییر دما را درفشار ثابت برروی مقدار تعادلی درجهٔ واکنش درنظر می‌گیریم. می‌دانیم که به‌هنگام تعادل، قانون‌کنش جرم رابطه‌ای بین T ، ϵ_e و P به‌دست می‌دهد که این رابطه را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$\ln K=\ln\left(\frac{x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2}}\right)_{\epsilon=\epsilon_e}+(\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2)\ln P$$

که درآن $\ln K$ تابعی‌است فقط از T ، و اولین جملهٔ طرف راست تابعی‌است فقط از ϵ_e . اکنون داریم

$$\left(\frac{\partial\epsilon_e}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial\epsilon_e}{\partial\ln K}\right)_P\left(\frac{\partial\ln K}{\partial T}\right)_P$$

$$=\frac{(d\ln K)/dT}{(\partial\ln K/\partial\epsilon_e)_P}$$

اگر همفشار وانت‌هف را برای محاسبهٔ صورت‌کسر و قانون کنش جرم را برای محاسبهٔ مخرج آن به‌کاربریم، خواهیم داشت

$$\boxed{\left(\frac{\partial\epsilon_e}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta H}{RT^2\,d[\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})]/d\epsilon_e}} \qquad (۱۵-۲۲)$$

چون پیش از این دیدیم که مخرج طرف راست مثبت است، نتیجه می‌شود که علامت $(\partial\epsilon_e/\partial T)_P$ را علامت ΔH تعیین می‌کند. بنابراین، افزایش دما در فشار ثابت، باعث تغییر مقدار تعادلی درجهٔ واکنش درجهتی می‌شود که درآن گرمای واکنش جذب می‌شود.

برای تعیین اثریك تغییر فشار در دمای ثابت، داریم

$$\left(\frac{\partial\epsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\epsilon_e}{\partial \ln K}\right)_P \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{\epsilon_e}$$

$$= -\frac{(\partial \ln K/\partial P)_{\epsilon_e}}{(\partial \ln K/\partial\epsilon_e)_P}$$

با به‌کاربردن قانون کنش جرم برای محاسبهٔ صورت و مخرج داریم

$$\boxed{\left(\frac{\partial\epsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}{P\, d[\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})]/d\epsilon_e}} \qquad (۲۳\text{-}۱۵)$$

هنگامی که واکنش به سوی راست صورت می‌گیرد، صورت کسر طرف راست متناسب با تغییر تعداد مول‌های اجزای تشکیل دهنده است. اگر صورت کسر مثبت باشد معنای آن این است که در دما و فشار ثابت T و P، حجم افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، افزایش فشار در دمای ثابت، باعث تغییر مقدار تعادلی درجهٔ واکنش درجهتی می‌شود که در آن حجم کاهش می‌یابد.

۷.۱۵ ظرفیت گرمایی گازهای واکنشگر به هنگام تعادل

طبق معمول، مخلوطی ازمقادیردلخواهی ازچهار گاز کامل راکه می‌توانند دستخوش واکنش

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

شوند درنظربگیرید. به‌هنگام تعادل، انتالپی مخلوط عبارت است از

$$H = \sum n_k h_k$$

که درآن

$$n_1 = (n_0 + n_0')\nu_1(1-\epsilon_e) \qquad n_3 = (n_0 + n_0')\nu_3\epsilon_e$$

$$n_2 = (n_0 + n_0')\nu_2(1-\epsilon_e) + N_2 \qquad n_4 = (n_0 + n_0')\nu_4\epsilon_e + N_4$$

و ϵ_e مقدار تعادلی درجهٔ واکنش است. فرض کنیدکه یك تغییر بینهایت کوچك دما در فشار ثابت به‌گونه‌ای رخ دهدکه تعادل برهم نخورد. درآن صورت، ϵ_e به‌مقدارجدید $\epsilon_e + d\epsilon_e$

می‌رسد و انتالپی به‌اندازهٔ

$$dH_P=\sum n_k\,dh_k+\sum h_k\,dn_k$$

تغییرخواهدکرد. چون $dh_k=c_{Pk}$ و $dn_k=\pm(n_\circ+n'_\circ)\nu_k\,d\epsilon_e$ ، داریم

$$dH_P=\sum n_k c_{Pk}\,dT+(n_\circ+n'_\circ)(\nu_3h_3+\nu_4h_4-\nu_1h_1-\nu_2h_2)\,d\epsilon_e$$

و ظرفیت گرمایی مخلوط گاز واکنشگر عبارت است از

$$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=\sum n_k c_{Pk}+(n_\circ+n'_\circ)\Delta H\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T}\right)_P$$

از بخش پیش، داریم

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta H}{RT^2\,d[\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})]/d\epsilon_e}$$

در نتیجه

$$C_P=\sum n_k c_{Pk}+(n_\circ+n'_\circ)\frac{(\Delta H)^2}{RT^2\,d[\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})]/d\epsilon_e}\qquad(۲۴\text{-}۱۵)$$

به عنوان مثال، مخلوط درحال تعادل بخار H_2O ، H_2 و O_2 راکه براثر تجزیهٔ ۱ مول H_2O در ۱ atm و ۱۹۰۰ K به‌وجود می‌آید، درنظربگیرید. دراین‌مورد داریم $n_\circ=1$ ، $n'_\circ=0$ ، $\Delta H=250\ \mathrm{kJ/mol}$ ، $R=8{,}31\ \mathrm{J/mol\cdot K}$ ، $\epsilon_e=3{,}2\times10^{-3}$ ، $\sum n_k=n_\circ(1+\epsilon_e/2)$ ، $\nu_1=1$ ، $\nu_2=0$ ، $\nu_3=1$ ، $\nu_4=1/2$ ، و

$$\frac{d}{d\epsilon_e}\ln\frac{x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2}}=\frac{n_\circ}{\sum n_k}\frac{(\nu_1+\nu_2)(\nu_3+\nu_4)}{\epsilon_e(1-\epsilon_e)}$$

بنابراین

$$\begin{aligned}C_P-\sum n_k c_{Pk}&=\frac{(\Delta H)^2(1+\epsilon_e/2)\epsilon_e(1-\epsilon_e)}{RT^2(\nu_1+\nu_2)(\nu_3+\nu_4)}\\&=\frac{(250\,000)^2\times3{,}2\times10^{-3}}{8{,}31\times(1900)^2\times\frac{3}{2}}\\&=4{,}32\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\end{aligned}$$

مسائل

۱-۱۵ نشان دهیدکه قانون‌کنش جرم را می‌توان به‌صورت زیرنوشت

$$\frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} = K$$

که درآن pها مقادیرتعادلی فشارهای جزئی هستند.

۲-۱۵ اگر n_0 مول NH_3، که طبق معادلهٔ $NH_3 \rightleftharpoons 1/2N_2 + 3/2H_2$ تفکیک می‌شود داشته باشیم، نشان دهیدکه به‌هنگام تعادل داریم

$$K = \sqrt{\frac{27}{4}} \frac{\epsilon_e^2}{1-\epsilon_e^2} P$$

۳-۱۵ اگر n_0 مول CO و $3n_0$ مول H_2، که طبق معادلهٔ

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

واکنش می‌کنند داشته باشیم، نشان دهیدکه به‌هنگام تعادل داریم

$$K = \frac{4\epsilon_e^2(2-\epsilon_e^2)}{27(1-\epsilon_e)^4 P^2}$$

۴-۱۵ مخلوطی از $n_0\nu_1$ مول A_1 و $n_0\nu_2$ مول A_2 در دمای T و فشار P دارای حجمی مساوی V_0 است. هنگامی‌که واکنش

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

درهمان T و P به‌تعادل می‌رسد، حجم عبارت است از V_e، نشان دهیدکه

$$\epsilon_e = \frac{V_e - V_0}{V_0} \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}$$

۵-۱۵ در ۳۵°C و ۱ اتمسفر، درجهٔ تفکیک N_2O_4 به‌هنگام تعادل مساوی است با ۰٫۲۷.

(الف) K را محاسبه کنید.

(ب) ϵ_e را در همان دما، هنگامی که فشار مساوی ۱۰۰ میلیمتر جیوه است محاسبه کنید.

(ج) ثابت تعادل برای تفکیک N_2O_4 در دماهای ۳۱۸ K و ۲۹۸ K بترتیب مقادیر ۰٫۶۶۴ و ۰٫۱۴۱ را داراست. میانگین گرمای واکنش را دراین گستره از دما

محاسبه کنید.

۱۵-۶ ثابت تعادل واکنش $SO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_3$ ، مقادیر زیر را داراست:

دمای کلوین	۸۰۰	۹۰۰	۱۰۰۰	۱۱۰۵
ثابت تعادل	۰٫۰۳۱۹	۰٫۱۵۳	۰٫۵۴۰	۱٫۵۹

میانگین حرارت تفکیک را به‌وسیلهٔ رسم منحنی تعیین کنید.

۱۵-۷ درجهٔ یونش بخار سزیوم را در 10^{-6} اتمسفر و در دماهای ۲۲۶۰ K و ۲۵۲۰ K محاسبه کنید.

۱۵-۸ درجهٔ یونش بخار کلسیم را در فام سپهر[1] خورشید محاسبه کنید. دما و فشار فام سپهر خورشید بترتیب عبارتند از ۶۰۰۰ K و 10^{-10} atm.

۱۵-۹ (الف) نشان دهید

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

(ب) نشان دهید

$$\Delta G = -RT \ln \frac{x_3'^{2}\, x_4'^{4}}{x_1'^{2}\, x_2'^{2}}$$

که در آن xها مقادیر تعادلی هستند.

۱۵-۱۰ ظرفیت گرمایی مخلوط در حال تعادل مسألهٔ ۱۵-۷ را در دمای ۲۲۶۰ K محاسبه کنید.

۱۵-۱۱ هنگامی که ۱ مول HI طبق واکنش

$$HI \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$$

در دمای $T = 675$ K تفکیک می‌شود، $K = 0.132$ و $\Delta H = 2950$ J/mol است.

---

۱. فام سپهر یا chromosphere جو خورشید است که متشکل از هیدروژن، هلیوم و کلسیم می‌باشد.

$(\partial\epsilon_e/\partial T)_p$ را دراین دما محاسبه کنید.

۱۲-۱۵ اگر r_1 مول A_1 و r_2 مول A_2 داشته باشیم، نشان دهیدکه:

(الف) به‌ازای هرمقداری از ϵ داریم

$$G=\epsilon(r_3\mu_3+r_4\mu_4-r_1\mu_1-r_2\mu_2)+r_1\mu_1+r_2\mu_2$$

(ب) به‌هنگام تعادل داریم

$$G(\min)=r_1\mu_{1e}+r_2\mu_{2e}$$

که شاخص پایین، e، یك مقدار تعادلی را نشان می‌دهد

$$\frac{G-G(\min)}{RT}=\epsilon\left(\ln\frac{x_3^{r_3}x_4^{r_4}}{x_1^{r_1}x_2^{r_2}}-\ln\frac{x_{3e}^{r_3}x_{4e}^{r_4}}{x_{1e}^{r_1}x_{2e}^{r_2}}\right) \qquad (ج)$$

$$+\ln x_1^{r_1}x_2^{r_2}-\ln x_{1e}^{r_1}x_{2e}^{r_2}$$

(د) در $\epsilon=0$

$$\frac{G_0-G(\min)}{RT}=\ln\left(\frac{r_1}{r_1+r_2}\right)^{r_1}\left(\frac{r_2}{r_1+r_2}\right)^{r_2}-\ln x_{1e}^{r_1}x_{2e}^{r_2}$$

(ه) در $\epsilon=1$

$$\frac{G_1-G(\min)}{RT}=\ln\left(\frac{r_3}{r_3+r_4}\right)^{r_3}\left(\frac{r_4}{r_3+r_4}\right)^{r_4}-\ln x_{3e}^{r_3}x_{4e}^{r_4}$$

۱۳-۱۵ درمورد یونش یك گاز تك‌اتمی، نشان دهید

$$\frac{G-G(\min)}{RT}=\epsilon\left(\ln\frac{\epsilon^2}{1-\epsilon^2}-\ln\frac{\epsilon_e^2}{1+\epsilon_e^2}\right) \qquad (الف)$$

$$+\ln\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}-\ln\frac{1-\epsilon_e}{1+\epsilon_e}$$

(ب) در $\epsilon=0$

$$\frac{G_0-G(\min)}{RT}=-\ln\frac{1-\epsilon_e}{1+\epsilon_e}$$

(ج) در $\epsilon=1$

$$\frac{G_1-G(\min)}{RT}=\ln\frac{1}{4}-\ln\frac{\epsilon_e^2}{(1+\epsilon_e)^2}$$

(د) با به‌کاربردن نتایج مسألهٔ ۱۵-۷، $[G-G(\min)]/2.30RT$ را برحسب ϵ برای یونش بخار سزیوم در ۲۲۶۰ K و 10^{-6} atm رسم کنید.

۱۵-۱۴ (الف) ثابت کنید که برای مخلوطی از گازهای کامل واکنشگر داریم

$$\frac{d}{d\epsilon}\ln\frac{x_3^{\nu_3}\,x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}\,x_2^{\nu_2}}=\frac{n_0+n_0'}{\sum n_k}\frac{1}{\psi}$$

که در آن

$$\frac{1}{\psi}=\frac{\nu_1^2}{x_1}+\frac{\nu_2^2}{x_2}+\frac{\nu_3^2}{x_3}+\frac{\nu_4^2}{x_4}-(\Delta\nu)^2$$

و

$$\Delta\nu=\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2$$

(ب) اگر بدون حضور A_3 یا A_4 تعداد $n_0\nu_1$ مول A_1 و $n_0\nu_2$ مول A_2 داشته باشیم، نشان دهید که

$$\psi=\frac{\epsilon(1-\epsilon)}{(\nu_1+\nu_2)(\nu_3+\nu_4)}$$

۱۵-۱۵ ثابت کنید که برای مخلوطی از گازهای کامل واکنشگر، به هنگام تعادل، داریم

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\frac{V}{P}-\frac{(n_c+n_0')RT(\Delta\nu)^2}{P^2(d/d\epsilon_e)\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})} \qquad \text{(الف)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{V}{T}+\frac{(n_0+n_0')\Delta\nu\,\Delta H}{PT(d/d\epsilon_e)\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})} \qquad \text{(ب)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\epsilon_e}=-\frac{P\Delta H}{RT^2\Delta\nu} \qquad \text{(ج)}$$

۱۵-۱۶ ثابت کنید که برای مخلوطی از گازهای کامل واکنشگر، به هنگام تعادل، داریم

$$dS=\sum n_k\left[\sum x_k c_{Pk}+\frac{\psi(\Delta H)^2}{RT^2}\right]\frac{dT}{T}-R\sum n_k\left[1+\frac{\psi\,\Delta H\,\Delta\nu}{RT}\right]\frac{dP}{P}$$

۱۶

سیستمهای ناهمگن[1]

۱۰۱۶ معادلات ترمودینامیکی برای یك سیستم ناهمگن

دربخش ۱۰.۱۴ نشان داده شدکه تابع گیبس هرفاز همگن که متشکل از c جزء است و در دمای T و فشار P درتعادل حرارتی و مکانیکی بسر می‌برد، برابر است با

$$G=\sum \mu_k n_k$$

که هریك ازپتانسیلهای شیمیایی تابعی از T، P، وکسر مولی جزء مربوطه است، وجمع برروی تمام اجزا صورت می‌گیرد. علاوه براین، اگر فاز دستخوش یك فرایند بینهایت کوچك شامل تغییر دمای dT، تغییر فشار dP، و تغییراتی در هریك از nها شود، تغییر حاصل درتابع گیبس عبارت خواهد بود از

$$dG=-S\,dT+V\,dP+\sum \mu_k\,dn_k$$

فرض کنیدکه سیستمی ناهمگن متشکل از φ فاز دراختیار داریم که‌همگی همگن‌اندو در دما و فشار یکنواخت T و P بسر می‌برند. طبق معمول اجزا را با شاخص پایینی و فازها را با شاخص بالایی نشان می‌دهیم. تابع گیبس کلی سیستم ناهمگن، $\mathbf{G}$، عبارت است ازحاصل جمع توابع گیبس تمام فازها، یعنی

---

1. heterogeneous systems

$$\mathbf{G}=\sum\mu_k^{(1)}n_k^{(1)} \qquad \text{(روی کلیهٔ اجزای اولین فاز)}$$

$$+\sum\mu_k^{(2)}n_k^{(2)} \qquad \text{(روی کلیهٔ اجزای دومین فاز)}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (۱-۱۶)$$

$$+\sum\mu_k^{(\varphi)}n_k^{(\varphi)} \qquad \text{(روی کلیهٔ اجزای } \varphi\text{امین فاز)}$$

اگر یك تغییرفرایند بینهایت‌کوچك رخ دهدکه درآن تمام فازها دستخوش تغییر دمای dT و تغییر فشار dP شوند، تغییر حاصل درتابع گیبس عبارت می‌شود از

$$d\mathbf{G}=-S^{(1)}\,dT+V^{(1)}\,dP+\sum\mu_k^{(1)}dn_k^{(1)} \qquad \text{(برای اولین فاز)}$$

$$-S^{(2)}\,dT+V^{(2)}\,dP+\sum\mu_k^{(2)}\,dn_k^{(2)} \qquad \text{(برای دومین فاز)}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$-S^{(\varphi)}\,dT+V^{(\varphi)}\,dP+\sum\mu_k^{(\varphi)}\,dn_k^{(\varphi)} \qquad \text{(برای } \varphi\text{امین فاز)}$$

این معادله بسادگی به‌معادلهٔ زیر تبدیل می‌شود

$$d\mathbf{G}=-\mathbf{S}\,dT+\mathbf{V}\,dP+\sum\mu_k^{(1)}dn_k^{(1)}+\sum\mu_k^{(2)}dn_k^{(2)}+\cdots+\sum\mu_k^{(\varphi)}dn_k^{(\varphi)} \qquad (۲-۱۶)$$

که $\mathbf{S}$ و $\mathbf{V}$ بترتیب، انتروپی و حجم تمامی سیستم ناهمگن هستند.

مسألهٔ تعادل یك سیستم ناهمگن عبارت ازاین است‌که یك معادله یا مجموعه‌ای از معادلات بین μها به دست آوریم که وقتی تمام فازها در تعادل شیمیایی بسر می‌برند، آن معادله یا معادلات برقرار باشند. اگر فرض شود که سیستم در T و Pی ثابت به تعادل نزدیك می‌شود، درآن صورت $\mathbf{G}$ درهنگام تعادل یك‌کمینه است و لذا مسأله به‌این‌صورت درمی‌آید: کمینه کردن $\mathbf{G}$ در T و Pی ثابت تحت هرشرطی که قیود سیستم بر nها اعمال کنند. شرط ریاضی‌کمینه بودن $\mathbf{G}$ در T و Pی ثابت عبارت است از

$$d\mathbf{G}_{T,P}=0$$

بنابراین، معادله‌ای‌که به‌هنگام تعادل باید برقرار باشد عبارت است از

$$d\mathbf{G}_{T,P}=\sum\mu_k^{(1)}dn_k^{(1)}+\sum\mu_k^{(2)}dn_k^{(2)}+\cdots+\sum\mu_k^{(\varphi)}dn_k^{(\varphi)}=0 \qquad (۳-۱۶)$$

که dnها همه مستقل ازهم نیستند بلکه توسط معادلات قیدی به‌یکدیگر مربوط می‌شوند.

برای یك لحظه به سیستمی كـه درفصل ۱۴ مورد بحث قرارگرفت، یعنی یك فـاز شامل مخلوطی از موادی كه از نظر شیمیایی فعال هستند، باز می‌گردیم. دیدیم كه درآن مورد معادلات‌قیدی دارای چنان شكل ساده‌ای هستندكه می‌توان با جایگزینی مستقیم $\mathbf{G}$ آنها را به‌صورت‌تابعی از T، P، و فقط یك متغیر مستقل دیگر ϵ بیان‌كرد، ونیز $dG_{T,P}$ را می‌توان برحسب فقط یك دیفرانسیل $d\epsilon$ بیان‌كرد. دراین صورت

$$dG_{T,P}=(n_{\circ}+n'_{\circ})(۱۲\mu_{۳}+۱۴\mu_{۴}-\nu_{۱}\mu_{۱}-۱۲\mu_{۲})\,d\epsilon$$

به هنگام تعادل، وقتی كه $dG_{T,P}=\circ$ ، فقط یك معادله، یعنی معادلهٔ تعادل واكنش، به دست می‌آید.

اما، در مورد یك سیستم ناهمگن وضعیت پیچیده‌تر است. اولاً، معمولاً علاوه بر T و P ، بیش ازیك متغیر مستقل دیگر وجود دارد. ثانیاً، معادلات قیدی معمولاً دارای چنـان طبیعتی هستند كـه بیـان G فقـط برحسب متغیرهـای مستقل، و dG بـرحسب دیفرانسیلهای این متغیرهای مستقل بـا جایگـزینی مستقیم یـا غیرممكن است یـا بسیار پرزحمت. بالاخره، به‌جای فقط یك‌معادلهٔ تعادل ممكن‌است، بسته به‌نوع سیستم ناهمگن، چندین معادلهٔ تعادل وجود داشته باشد.

بنابراین دراینجا با آن نوع ازمسائل مواجه هستیم‌كه كاربرد روش ضرایب نامعین لاگرانژ را ضروری می‌سازد.

۲.۱۶ قاعدهٔ فاز[1] بدون واكنش شیمیایی

سیستم نـاهمگنی متشكل از c جزء شیمیایی را كـه از نظر شیمیایی بـا یكدیگر تـركیب نمی‌شوند، درنظربگیرید. فرض‌كنیدكه‌تعداد φ فاز وجود دارندكه هریك‌ازآنها به‌گونه‌ای با سایر فازها درتماس است به طوری‌كه هیچ مانعی برسر راه انتقال هریك از اجزا از یك فاز به فاز دیگر وجود ندارد. موقتاً فرض می‌كنیم كه در هرفاز تمام اجزای تشكیل دهنده حضور دارنـد. طبق معمول، اجـزای تشكیل دهنده بـا شاخصهای پایینی، و فازها بـا شاخصهای بالایی نمایش داده خواهند شد. همان طور كـه قبلاً نشان دادیم، تابع گیبس تمامی سیستم ناهمگن عبارت است از

$$\mathbf{G}=\sum_{۱}^{c}n_k^{(۱)}\mu_k^{(۱)}+\sum_{۱}^{c}n_k^{(۲)}\mu_k^{(۲)}+\cdots+\sum_{۱}^{c}n_k^{(\varphi)}\mu_k^{(\varphi)}$$

---

1. phase rule

که عمل جمع در تمام جملات از $k=1$ تا $k=c$ است، زیرا تمام اجزای تشکیل دهنده درتمام فازها حضور دارند. $\mathbf{G}$ تابعی است از T ، P ، و nها، که تعدادشان مساوی $c\varphi$ است. اما، تمام nهـا مستقل نیستند. چون هیچ واکنش شیمیایی وجود ندارد، تنها راهی کـه از طریق آن nها می‌توانند تغییر کنند عبارت است از انتقال اجزای تشکیل دهنده از یك فاز به فاز دیگر، کـه در آن حال تعدادکل مول‌های هر جزء تشکیل دهنده ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، معادلات قیدی عبارتند از

$$n_1^{(1)}+n_1^{(2)}+\cdots+n_1^{(\varphi)}=\text{const.}$$
$$n_2^{(1)}+n_2^{(2)}+\cdots+n_2^{(\varphi)}=\text{const.}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$n_c^{(1)}+n_c^{(2)}+\cdots+n_c^{(\varphi)}=\text{const.}$$

برای پیداکردن معادلات تعادل شیمیایی، لازم است‌که با درنظرگرفتن این معادلات قیدی، $\mathbf{G}$ را در T و Pی ثابت‌کمینه بسازیم. با به‌کاربردن روش لاگرانژ، داریم

$$d\mathbf{G}=\mu_1^{(1)}dn_1^{(1)}+\cdots+\mu_c^{(1)}dn_c^{(1)}+\cdots+\mu_1^{(\varphi)}dn_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}dn_c^{(\varphi)}=0$$
$$\lambda_1 dn_1^{(1)} \qquad +\cdots+\lambda_1 dn_1^{(\varphi)} \qquad =0$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$\lambda_c dn_c^{(1)}+\cdots \qquad +\lambda_c dn_c^{(\varphi)}=0$$

که c تا ، ضریب لاگرانژ ، یعنی برای هرمعادلهٔ قیدی یك ضریب، وجود دارد. باجمع‌کردن و مساوی صفر قرار دادن هریك از ضرایب dn ، داریم

$$\mu_1^{(1)}=-\lambda_1 \qquad \mu_1^{(2)}=-\lambda_1 \qquad \cdots \qquad \mu_1^{(\varphi)}=-\lambda_1$$
$$\mu_2^{(1)}=-\lambda_2 \qquad \mu_2^{(2)}=-\lambda_2 \qquad \cdots \qquad \mu_2^{(\varphi)}=-\lambda_2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\mu_c^{(1)}=-\lambda_c \qquad \mu_c^{(2)}=-\lambda_c \qquad \cdots \qquad \mu_c^{(\varphi)}=-\lambda_c$$

یا

$$\begin{aligned}
&\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}=\cdots=\mu_1^{(\phi)}\\
&\mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)}=\cdots=\mu_2^{(\phi)}\\
&\cdots\cdots\cdots\\
&\mu_c^{(1)}=\mu_c^{(2)}=\cdots=\mu_c^{(\phi)}
\end{aligned} \qquad (۴-۱۶)$$

اینها معادلات تعادل فاز هستند، که بیانگر این واقعیت مهم‌اندکه به‌هنگام تعادل، پتانسیل شیمیایی یك جزء تشکیل دهنده در داخل یك فاز باید مساوی پتانسیل شیمیایی همان جزء درسایر فازها باشد.

یك مثال ساده را در نظر می‌گیریم؛ فرض‌کنید که فقط یك جزء داشته باشیم که در دوفاز حضور دارد. درآن صورت

$$dG_{T,P}=\mu_1^{(1)}\,dn_1^{(1)}+\mu_1^{(2)}\,dn_1^{(2)}$$

و چون $dn_1^{(2)}=-dn_1^{(1)}$ ، داریم

$$dG_{T,P}=(\mu_1^{(1)}-\mu_1^{(2)})\,dn_1^{(1)}$$

اکنون، فرض‌کنیدکه پیش ازحصول تعادل، جریانی ازماده، از فاز ۱ به‌فاز ۲ وجود دارد. پس $dn_1^{(1)}$ منفی است؛ و چون این جریان برگشت‌ناپذیر است، $dG_{T,P}$ باید منفی باشد. بنابراین، مادامی که جریان ماده وجود دارد، داریم

$$\mu_1^{(1)}>\mu_1^{(2)} \qquad \text{(جریان ماده از فاز ۱ به‌فاز ۲)}$$

مسلماً، هنگامی‌که دوپتانسیل شیمیایی مساوی یکدیگرشوند، جریان ماده متوقف می‌شود. پتانسیلهای‌شیمیایی یك جزء تشکیل‌دهنده در دوفاز مجاور را می‌توان با دماها وفشارهای این فازها مقایسه‌کرد، لذا:

۱. اگر دمای فاز ۱ از دمای فاز ۲ بیشتر باشد، جریانی از حرارت وجود دارد که وقتی دماها مساوی یکدیگر شوند، یعنی هنگامی کـه تعادل گرمایی برقرار شود، متوقف می‌شود.

۲. اگـر فشار فاز ۱ از فشار فاز ۲ بیشتر باشد، یك «جریان» کار وجود دارد کـه وقتی فشارها مساوی یکدیگر شوند، یعنی هنگامی که تعادل مکانیکی برقرار شود، متوقف می‌شود.

۳. اگر پتانسیل شیمیایی یك جزء تشکیل دهندهٔ فاز ۱ بیش از پتانسیل شیمیایی آن جزء در فاز ۲ باشد، جریانی از آن جزء وجود داردکه وقتی پتانسیلهای شیمیایی مساوی

یکدیگر شوند، یعنی هنگامی که تعادل شیمیایی برقرار شود، متوقف می‌شود.

تعداد معادلات تعادل فازکه تساوی پتانسیلهای شیمیایی هریك از اجزا را درتمام φ فاز بیان می‌کنند، مسلماً مساوی $c(\varphi-1)$ است. بنابراین، برای تعداد c جزء تشکیل دهنده، برروی هم تعداد $c(\varphi-1)$ معادله بین φها وجود دارد.

مطابق روش لاگرانژ باید حل مسأله را با حل $c(\varphi-1)$ معادلهٔ تعادل فاز و c معادلهٔ قیدی برای $c\varphi$ مقدار مختلف n که G راکمینه می‌سازند، کامل کنیم. این‌مقادیر، البته، باید توابعی ازپارامترهای T و P باشند. با این‌همه معلوم می‌شودکه این معادلات به‌صورتی شامل nها نیستندکه بتوانند مقادیر آنها را تعیین کنند، و دلیل آن این واقعیت است‌که معادلات تعادل معادلاتی هستند بین پتانسیلهای شیمیایی که کمیتهایی فزونوراند و به xها بستگی دارند. xها به‌نوبهٔ خود به‌صورت زیر شامل nها هستند

$$x_k=\frac{n_k}{\sum n}$$

این راه دیگری است برای گفتن اینکه پتانسیل شیمیایی برای یك جزء در یك فاز بستگی به‌ترکیب آن فاز دارد ولی به‌جرم کل آن بستگی ندارد.

مجموعه‌های مختلف بسیاری از nها وجود دارند که در معادلات تعادل فاز صدق می‌کنند و همگی منجر به یك مقدار کمینهٔ واحد از تابع گیبس می‌شوند. این موضوع را می‌توان از اینکه داریم

$$\mathbf{G}=\mu_1^{(1)}n_1^{(1)}+\cdots+\mu_c^{(1)}n_c^{(1)}+\cdots+\mu_1^{(\varphi)}n_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}n_c^{(\varphi)}$$

دریافت،اما به‌هنگام تعادل، پتانسیلهای یك جزء تشکیل‌دهنده درتمام فازها یکسان هستند ولذا می‌توان‌آنها را بدون شاخص بالایی نوشت. با فاکتورگرفتن از μها خواهیم داشت

$$\mathbf{G(min)}=\mu_1(n_1^{(1)}+\cdots+n_1^{(\varphi)})+\cdots+\mu_c(n_c^{(1)}+\cdots+n_c^{(\varphi)})$$

بنابراین، کمینهٔ تابع گیبس در ازای توزیعهای مختلف و متعددی از جرم کل در میان فازها، یکی است. پس چون نمی‌توانیم مقادیر n را به‌هنگام تعادل پیدا کنیم، ممکن است بپرسیم آیا اصلاً می‌توانیم اطلاع دقیقی در مورد یك سیستم ناهمگن به هنگام تعادل به دست آوریم یا خیر.

همان‌گونه که پیش از این دیدیم، حالت سیستم به هنگام تعادل توسط دما، فشار و $c\varphi$ عددکسر مولی تعیین می‌شود، بنابراین

$$\text{تعدادکل متغیرها}=c\varphi+2$$

در میان این متغیرها دو نوع معادله وجود دارد: ۱) معادلات تعادل فاز، که تعدادشان مساوی $c(\varphi-1)$ است؛ ۲) معادلات از نوع $\sum x=1$ برای هرفاز، که برروی هم تعدادشان φ تاست. بنابراین

$$\text{تعداد کل معادلات}=c(\varphi-1)+\varphi$$

اگر تعداد معادلات مساوی تعداد متغیرها باشد، دما، فشار و ترکیب تمام سیستم به‌هنگام تعادل تعیین می‌شوند. چنین سیستمی به‌سیستم غیر آزاد[1] موسوم است و اصطلاحاً گفته می‌شود که درجهٔ آزادی[2] آن صفر است. اگر تعداد متغیرها یکی بیش از تعداد معادلات باشد، درآن‌صورت‌تعادل سیستم تعیین نمی‌شود مگر اینکه یکی ازمتغیرها به‌طور دلخواه انتخاب شود. چنین‌سیستمی موسوم است به‌سیستم با یك‌درجهٔ آزادی[3] و اصطلاحاً گفته می‌شودکه‌درجهٔ آزادی‌آن۱ است. به‌طورکلی، فزونی‌تعداد متغیرها برتعداد معادلات، درجهٔ آزادی f نامیده می‌شود. بنابراین

$$\text{(تعداد معادلات)}-\text{(تعداد متغیرها)}=\text{درجهٔ آزادی}$$

یا

$$f=(c\varphi+2)\qquad-[c(\varphi-1)+\varphi]$$

پس

$$\boxed{f=c-\varphi+2} \qquad (۵-۱۶)$$

این رابطه معروف است به قاعدهٔ فاز، که اول بار درسال ۱۸۷۵/۱۲۵۴ توسط گیبس[4]، که در آن هنگام استاد فیزیك ریاضی در دانشگاه ییل بود، به دست آمد. قاعدهٔ فاز از یك نظریهٔ عمومی دربارهٔ تعادل سیستمهای ناهمگن نتیجه می‌شود که گیبس آن را در سالهای ۱۸۷۵ تا ۱۸۷۸ پرداخت و در مجله‌ای گمنام[5] به چاپ رساند. مقالهٔ اصلی، تحت عنوان «تعادل مواد ناهمگن»[6]، تقریباً ۳۰۰ صفحه بود. دراین مقاله، گیبس نه تنها آثار شیمیایی بلکه آثار ناشی از قوهٔ جاذبه، خاصیت مویینگی[7]، و مسائل ناهمگن بودن سیستم را نیز درنظر گرفته بود. این‌مقاله امروزه ازجمله مقالاتی‌است‌که سهم بسیاربزرگی در عرصهٔ تفکر بشری دارد و همراه با تحقیقات گیبس در آنالیز برداری و مکانیك آماری،

---

1. nonvariant 2. variance 3. monovariant
4. Josiah Willard Gibbs
5. *The Transactions of the Connecticut Academy*
6. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances
7. capillarity

او را در شمار بزرگترین نوابغ جهان قرار می‌دهد.

از میان برداشتن این محدودیت که هرجزء تشکیل دهنده بایستی در هرفازی حضور داشته باشد کار ساده‌ای است. فرض کنید که جزء تشکیل‌دهندهٔ A_1 درفاز ۱ حضور ندارد. درآن صورت معادلهٔ تعادلی که هنگام حضور جزء مزبور داشتیم، یعنی

$$\mu_1^{(1)} = -\lambda_1$$

اکنون دیگر وجود ندارد. با این‌حال، برای توصیف ترکیب فاز اول، نسبت به‌قبل، به‌یك کسر مولی کمتر نیاز داریم. بنابراین، چون تعداد معادلات و تعداد متغیرها هردو به‌اندازهٔ یك واحد کاسته شده‌اند، اختلاف آنها همان است که قبلاً بود، و قاعدهٔ فاز بدون تغییر باقی می‌ماند.

از میان برداشتن محدودیت دوم ـ اینکه هیچ واکنش شیمیایی رخ ندهد ـ مشکلتر است و منوط به حل مجدد مسأله است. اما، پیش از انجام این کار بهتر است چندکاربرد ساده قاعدهٔ فاز را درشکل فعلی آن، مطالعه کنیم.

۳.۱۶ چندکاربرد سادهٔ قاعدهٔ فاز

به عنوان چند مثال ساده از کاربرد قاعدهٔ فاز، یك مادهٔ خالص، یك اوتکتیك ساده، و یك مخلوط سردکننده[1] را درنظر می‌گیریم.

۱. **مادهٔ خالص.** در مورد یك مادهٔ خالص مثل آب، قاعدهٔ فاز صرفاً آنچه را که قبلاً می‌دانستیم، تأیید می‌کند. اگر دو فاز در حال تعادل وجود داشته باشند (مثلاً جامد وبخار)، درجهٔ آزادی ۱ است و یك معادلهٔ تعادل وجود دارد، یعنی

$$\mu'(T, P) = \mu'''(T, P)$$

که μ' معرف جامد و μ''' معرف بخار است. قبلاً نشان دادیم که وقتی فاز فقط شامل یك جزء تشکیل‌دهنده باشد، پتانسیل شیمیایی مساوی تابع گیبس مولی است، لذا

$$g' = g'''$$

عبارت است ازمعادلهٔ تعادل بین دو مختصهٔ T و P، که آن را به عنوان معادلهٔ منحنی تصعید می‌شناسیم. اگر سه فاز درتعادل باشند، سیستم غیرآزاد است و دو معادلهٔ تعادل

$$g' = g''', \qquad g'' = g'''$$

برای تعیین T و P به‌کار می‌روند. قاعدهٔ فاز نشان می‌دهد که بیشینهٔ تعداد فازهای یك

---

1. freezing mixture

سیستم تك‌جزئی[1] که می‌توانند درتعادل بسر برند مساوی سه است. نقاط سه‌گانهٔ گوناگون آب این نتیجه را تأیید می‌کنند.

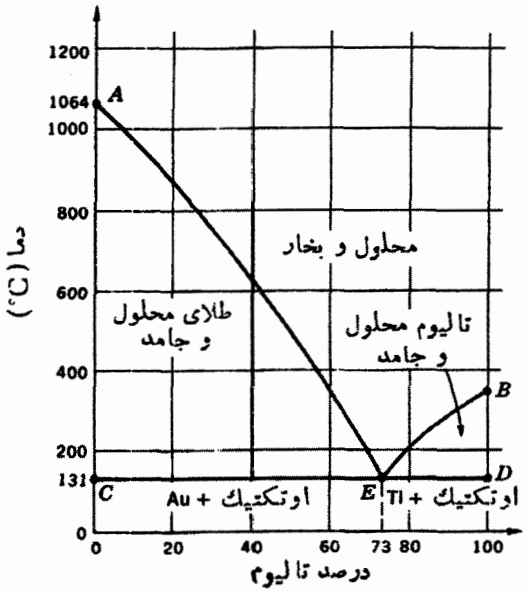
۲. اوتکتیك ساده. سیستمی متشکل از دو جزء را درنظر می‌گیریم که این دوجزء نه باهم ترکیب می‌شوند تا جسم مرکبی را تولید کنند و نه تشکیل یك محلول معمولی را می‌دهند، بلکه در فاز مایع به‌هرنسبتی با یکدیگر قابل امتزاج‌اند. مخلوطی از طلا و تالیوم دارای این خواص است. فرض کنید که در یك اتاقك تخلیه شده که دمای اولیهٔ آن حدود ۱۰۰۰ °C است، آلیاژ مایعی داشته باشیم که شامل ۴۰ درصد تالیوم و ۶۰ درصد طلا باشد. مخلوطی از بخارهای تالیوم و طلا فاز بخار را تشکیل می‌دهند، و خواهیم داشت $c = ۲$ و $\varphi = ۲$. ازاینجا نتیجه می‌شود که درجهٔ آزادی مساوی ۲ است؛ بنابراین، با انتخاب دما و اجزای مخلوط، فشار بخارتعیین می‌شود. اکنون اگر دما رفته رفته کاهش داده شود ، یك فاز جامد طلای خالص در دمایی حدود ۶۰۰ °C از مایع جدا خواهد شد وبه‌این ترتیب درصد تالیوم درمحلول افزایش می‌یابد. درهرغلظت مفروض، تنها یك دمای واحد وجود خواهد داشت که در آن سه فاز ـ مخلوط بخار، محلول مایع و طلای جامد ـ با یکدیگر درتعادل خواهند بود، چون اکنون $c = ۲$ و $\varphi = ۳$؛ بنابراین، $f = ۱$.

با قرار دادن یك پیستون بر روی فلزات، که اعمال هرفشار مطلوبی برآنها را امکان‌پذیر می‌سازد، می‌توانیم فاز بخار را حذف کنیم و درجهٔ آزادی سیستم را هنگامی که فقط فازهای جامد و مایع حضور دارند مطالعه کنیم. از این راه، دماها و ترکیباتی را که به ازای آنها در بین فازهای گوناگون تعادل وجود دارد، می‌توان اندازه گرفت. نتایج حاصل نظیر آنچه که درشکل ۱.۱۶ برروی یك نمودار فاز رسم شده است خواهند بود.

نقطهٔ A عبارت است از نقطهٔ ذوب (دقیقتر بگوییم، نقطهٔ سه‌گانه) طلای خالص، و B عبارت است ازنقطهٔ ذوب تالیوم خالص. هنگامی که دو فاز، محلول و بخار، حضور دارند، سیستم دارای ۲ درجهٔ آزادی است؛ و تعادل می‌تواند در هردما و با هرترکیبی که توسط نقطه‌ای در ناحیهٔ بالای AEB نشان داده می‌شود، برقرار باشد. وقتی که سه فاز (طلای‌محلول ، بخار ، و جامد) حضور دارند، سیستم یك درجهٔ آزادی دارد و تعادل می‌تواند فقط در دماها و با ترکیباتی که توسط نقاط واقع برروی منحنی AE نشان داده می‌شوند، برقرار باشد. همچنین، منحنی BE معرف دماها و ترکیباتی است که در آنها، سیستم با یك درجه‌آزادی، شامل سه‌فاز ـ تالیوم محلول، بخار، و جامد ـ درتعادل بسر می‌برد. منحنی کامل AEB معروف به منحنی میعان[2] است.

---

1. one constituent system 2 liquidus



شکل ۱۰۱۶ نمودار فـاز برای سیستم اوتکتیک طلا و تالیوم.

در E چهار فاز حضور دارند: محلول، بخار، طلای جامد و تالیوم جامد. بنابراین $c=۲$ ، $\varphi=۴$ و $f=۰$ ، یعنی سیستم غیرآزاد است. این نقطه معروف است به نقطهٔ اوتکتیک[1] و ترکیب در این نقطه معروف است به ترکیب اوتکتیک[2].

طلای محلول وطلای جامد می‌توانند درتمام دماها و ترکیباتی که توسط نقاط واقع درناحیهٔ ACE نشان داده می‌شوند، توأماً وجود داشته باشند. اما در زیر خط CE هیچ مایعی نمی‌تواند وجود داشته باشد و سیستم مشتمل است بر یك جامد با مخلوط اوتکتیك بعلاوهٔ طلای آزاد. تالیوم محلول و تالیوم جامد در ناحیهٔ BED توأماً وجود دارند و در زیر ED اوتکتیك و تالیوم آزاد داریم. خط CED معروف است به خط انجماد[3].

انواع بسیاری از سیستمهای اوتکتیك وجود دارندکه هریك دارای نمودارهای فاز بامشخصات متفاوتی‌است. اما به‌کمك قاعدهٔ فاز می‌توان کاملاً به‌ماهیت تمام‌آنها پی برد.

۳. مخلوط سردکننده. سالها پیش، یعنی قبل ازتجارتی شدن دی‌اکسیدکربن‌جامد («یخ خشك») به عنوان یك عامل سردکننده، خوراکیهایی نظیر بستنی را در ظرفی‌کـه با

---

1. eutectic point 2. eutectic composition 3. solidus

مخلوطی از یخ و نمك طعام احاطه شده بود، نگهداری می‌کردند. اگر مخلوط را از نظر حرارتی عایق‌بندی می‌کردند و می‌پوشاندند، در دمای ثابتی در حدود ۲۱ °C — باقی می‌ماند. کار دیگری که هنوز هم معمول است، ذوب‌کردن یخ پیاده‌روها با پراکندن ذرات نمك برروی آنهاست. این پدیده‌ها را می‌توان برپایهٔ قاعدهٔ فاز، بروشنی فهمید.

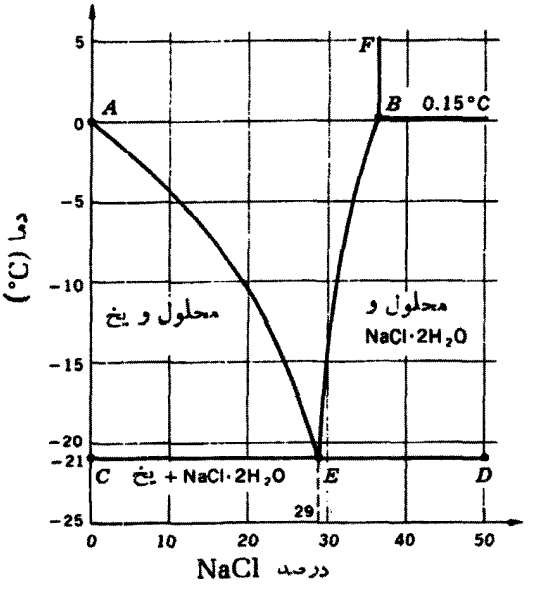
نمودارفاز NaCl وآب راکه درشکل ۲.۱۶ نشان داده شده است، درنظربگیرید. A نقطهٔ سه‌گانهٔ آب خالص است، و B نقطهٔ انتقال، که در آن دی هیدرات $NaCl \cdot 2H_2O$ به NaCl تبدیل می‌شود. بجزقسمت بالای طرف‌راست شکل، نمودار از هرحیث شبیه نمودار شکل ۱.۱۶ اوتکتیك ساده است. در تمام نقاط واقع بر AE، سیستم دارای یك درجهٔ آزادی است وشامل سه فاز، محلول، بخار، و یخ است. همچنین، بر روی EB محلول، بخار، و دی هیدرات وجود دارند. نقطهٔ E عبارت است از نقطهٔ اوتکتیك، که چون در این مورد سیستم شامل آب است، نقطهٔ کرایوهایدریك[1] خوانده می‌شود. مخلوط دی‌هیدرات و آب که در نقطهٔ کرایوهایدریك تشکیل می‌شود موسوم به کرایوهیدرات است.

فقط در نقاط زیر خط انجماد CED یخ و $NaCl \cdot 2H_2O$ می‌توانند به صورت جامد درکنار هم وجود داشته باشند. در نتیجه اگر آنها را در دمایی بالای ۲۱ °C — (مثل دمای سطح پیاده‌روها) باهم مخلوط‌کنیم، دیگر درتعادل نیستند و درنتیجه یخ ذوب و نمك حل می‌شود. در اینجا باید یادآور شویم که اگر سیستم به‌فضای آزاد درفشار جو راه داشته باشد، یك جزء تشکیل‌دهندهٔ اضافی (هوا) وجود خواهد داشت که طبق معمول درجهٔ آزادی را یك واحد افزایش می‌دهد. اما، چون فشار ثابت است این درجهٔ آزادی اضافی به‌مصرف می‌رسد و سیستم مثل پیش عمل می‌کند.

اگر در ۰ °C، یخ، نمك، آب، و بخار درظرفی‌که از نظر حرارتی عایق‌بندی شده است در کنارهم قرار داشته باشند، با یکدیگر در تعادل نخواهند بود و قدری یخ ذوب می‌شود و مقداری از نمك را حل می‌کند. اما این محلول اشباع شده خیلی غلیظتر از آن خواهد بودکه بتواند با یخ درتعادل باشد. بنابراین، یخ ذوب خواهد شد و درنتیجه‌غلظت محلول‌را پایین خواهد آورد، که این به‌نوبهٔ خود نمك بیشتری را حل خواهدکرد. درحین این کار دمای تمامی سیستم‌خود به خود تا ۲۱ °C — کاهش می‌یابد. چنین سیستمی را یك مخلوط سردکننده می‌نامند.

درنقطهٔ انتقال B، که درآن NaCl تشکیل‌می‌شود، سه‌جزء تشکیل‌دهنده حضور دارند؛ لذا می‌توان انتظار داشت که حداکثر پنج فاز درکنار هم وجود داشته باشند. اما،

1. cryohydric point



شکل ۲۰۱۶ نمودار فاز برای مخلوط NaCl و H_2O.

جدول ۱۰۱۶ مخلوطهای سردکننده

جزء اول	جزء دوم	کمترین دما °C
NH_4Cl	یخ	—۱۵٫۴
NaCl	یخ	—۲۱
الکل	یخ	—۳۰
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	یخ	—۵۵
الکل	CO_2 جامد	—۷۲
اتر	CO_2 جامد	—۷۷

واقعیت امر چنین نیست، زیرا واکنش شیمیایی زیر رخ می‌دهد

$$NaCl \cdot 2H_2O \rightleftharpoons NaCl + \text{محلول}$$

دربخش بعد خواهیم دید که حضور این واکنش باعث می‌شود که سیستم طوری عمل کند که گویی فقط دو جزء تشکیل‌دهنده وجود دارند، به‌گونه‌ای که در نقطهٔ B فقط چهار فاز باهم وجود دارند: NaCl جامد، محلول، وبخار.

تعدادی مخلوط سرد کننده وجود دارند که اغلب برای نگهداری اجسام در دماهای پایین به‌کار می‌روند. این مخلوطها درجدول ۱.۱۶ درج شده‌اند.

۴.۱۶ قاعدهٔ فاز همراه با واکنش شیمیایی

سیستم ناهمگنی را درنظر می‌گیریم که شامل مقادیر دلخواهی از c جزء است. به منظور سهولت فرض می‌کنیم که چهار جزء از اجزای تشکیل‌دهنده ازنظر شیمیایی فعال باشند و بتوانند واکنش زیر را انجام دهند

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

فرض کنید که تعداد φ فاز وجود داشته باشند وهمچنین موقتاً فرض می‌کنیم که تمام اجزای تشکیل‌دهنده درتمام فازها حضور دارند. مثل قبل، تابع گیبس سیستم عبارت است از

$$\mathbf{G} = \sum_1^c \mu_k^{(1)} n_k^{(1)} + \sum_1^c \mu_k^{(2)} n_k^{(2)} + \cdots + \sum_1^c \mu_k^{(\varphi)} n_k^{(\varphi)}$$

معادلات قیدی برای آن اجزایی که واکنش انجام نمی‌دهند از نوع معادلات پیشین هستند؛ یعنی این واقعیت را بیان می‌کنند که تعدادکل مول‌های هرجزء بی‌اثر ثابت است. اما، در مورد اجزایی که از نظر شیمیایی فعال هستند، تعدادکل مول‌های هریك ثابت نیست بلکه تابعی است از درجهٔ واکنش. بنابراین، معادلات قیدی عبارتند از

$$\begin{aligned}
n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} &= (n_0 + n_0')\nu_1(1-\epsilon) \\
n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \cdots + n_2^{(\varphi)} &= (n_0 + n_0')\nu_2(1-\epsilon) + N_2 \\
n_3^{(1)} + n_3^{(2)} + \cdots + n_3^{(\varphi)} &= (n_0 + n_0')\nu_3\epsilon \\
n_4^{(1)} + n_4^{(2)} + \cdots + n_4^{(\varphi)} &= (n_0 + n_0')\nu_4\epsilon + N_4 \\
n_5^{(1)} + n_5^{(2)} + \cdots + n_5^{(\varphi)} &= \text{const.} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \cdots + n_c^{(\varphi)} &= \text{const.}
\end{aligned}$$

که در آنها n_0 ، n_0' ، N_2 ، و N_4 معنای همیشگی خود را دارند. با به‌کار بردن روش لاگرانژ، معادلات صفحهٔ بعد را به‌دست خواهیم آورد

$$\mu_1^{(1)}\,dn_1^{(1)}+\cdots+\mu_4^{(1)}\,dn_4^{(1)}+\cdots+\mu_c^{(1)}\,dn_c^{(1)}+\cdots+\mu_1^{(\varphi)}\,dn_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_4^{(\varphi)}\,dn_4^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}\,dn_c^{(\varphi)} = 0$$

$$\lambda_1\,dn_1^{(1)} \qquad +\cdots+\lambda_1\,dn_1^{(\varphi)} \qquad +\lambda_1(n_0+n_0')v_1\,d\epsilon = 0$$

$$\lambda_2\,dn_2^{(1)} \qquad +\cdots+ \qquad \lambda_2\,dn_2^{(\varphi)} \qquad +\lambda_2(n_0+n_0')v_2\,d\epsilon = 0$$

$$\lambda_3\,dn_3^{(1)} \qquad +\cdots+ \qquad \lambda_3\,dn_3^{(\varphi)} \qquad -\lambda_3(n_0+n_0')v_3\,d\epsilon = 0$$

$$\lambda_4\,dn_4^{(1)} \qquad +\cdots+ \qquad \lambda_4\,dn_4^{(\varphi)} \qquad -\lambda_4(n_0+n_0')v_4\,d\epsilon = 0$$

$$\lambda_5\,dn_5^{(1)} \qquad +\cdots+ \qquad \lambda_5\,dn_5^{(\varphi)} \qquad = 0$$

$$\lambda_c\,dn_c^{(1)}+\cdots+ \qquad \lambda_c\,dn_c^{(\varphi)} \qquad = 0$$

با جمع کردن و مساوی صفر قرار دادن ضرایب dnها، $c(\varphi-1)$ عدد «معادلهٔ تعادل فاز» معمول را به‌دست می‌آوریم

$$\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}=\cdots=\mu_1^{(\varphi)}$$
$$\mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)}=\cdots=\mu_2^{(\varphi)}$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\mu_c^{(1)}=\mu_c^{(2)}=\cdots=\mu_c^{(\varphi)}$$

با مساوی صفر قراردادن ضرایب $d\epsilon$ ، یك معادلهٔ تعادلی اضافی، یعنی

$$\lambda_1\nu_1+\lambda_2\nu_2-\lambda_3\nu_3-\lambda_4\nu_4=0$$

به دست می‌آوریم که چون برای هر فاز $\lambda_1=-\mu_1$ ، $\lambda_2=-\mu_2$ ، و غیره، معادله به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\nu_1\mu_1+\nu_2\mu_2=\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4$$

این معادله را به‌عنوان معادلهٔ تعادل می‌شناسیم، همان معادله‌ای که درمورد گازهای کامل معلوم شدکه منجر به‌قانون «کنش جرم» می‌شود.

بقیهٔ استدلال از همان طریق قبلی صورت می‌گیرد. تعداد $c(\varphi-1)$ معادلهٔ تعادل فاز، یك‌معادلهٔ تعادل‌واکنش و φ معادله ازنوع $\sum x=1$ وجود دارند. بنابراین، تعداد کل معادلات برابر است با

$$c(\varphi-1)+1+\varphi$$

چون متغیرها همان متغیرهای سابق، یعنی T ، P ، و xها هستند، و تعداد آنها مساوی $c\varphi+2$ است، درجهٔ آزادی برابر است با

$$f=c\varphi+2-[c(\varphi-1)+1+\varphi]$$

یا

$$f=(c-1)-\varphi+2 \qquad (۶-۱۶)$$

می‌بینیم که «قاعدهٔ فاز» دراین‌مورد متفاوت است، به‌این ترتیب که اکنون به‌جای آنچه که قبلاً c بود، $(c-1)$ قرار می‌گیرد. به دلیلی که قبلاً ذکر شد، این شکل «قاعدهٔ فاز»، هنگامی که تمام جزءهای تشکیل‌دهنده در تك تك فازها حضور ندارند، بدون تغییر باقی می‌ماند. بنابراین مشاهده می‌کنیم که هنگامی که c جزء تشکیل‌دهنده با مقادیری دلخواه حضور دارند و فقط یك واکنش شیمیایی وجود دارد ، یك معادلهٔ تعادل اضافی داریم و درجهٔ آزادی به اندازهٔ یك واحد کاهش می‌یابد. واضح است که اگر دو واکنش شیمیایی

مستقل وجود داشته باشند، دومعادلهٔ تعادل اضافی وجود خواهند داشت؛ درنتیجه «قاعدهٔ فاز» به $f=(c-2)-\varphi+2$ تبدیل می‌شود. برای تعداد r واکنش مستقل خواهیم داشت

$$f=(c-r)-\varphi+2 \qquad (۷-۱۶)$$

تاکنون مبنای استدلال براین واقعیت استوار بوده است که فقط سه‌نوع معادله بین متغیرهای T ، P ، و xها وجود دارد. معادلات تعادل فاز ، معادلات تعادل واکنش و معادلات از نوع $\sum x=1$. اما، اغلب اتفاق می‌افتدکه یك واکنش شیمیایی به‌گونه‌ای رخ می‌دهد که یك رشته معادلات اضافی، که بیانگر محدودیتهای بیشتری بر xها هستند، به‌وجود می‌آیند. مثلاً فرض‌کنیدکه مقدار دلخواهی از NH_4HS جامد را در داخل یك اتاقك تخلیه شده قرار دهیم و دو جزء تشکیل‌دهندهٔ جدید طبق واکنش

$$NH_4HS \rightleftharpoons NH_3+H_2S$$

به وجود آیند. چون گازهای NH_3 و H_2S در یك فاز هستند، محدودیت زیر همواره وجود دارد

$$x_{NH_3}=x_{H_2S}$$

این‌رابطه، معادلهٔ نوع‌چهارمی‌است که باید به‌سه‌نوع معادله‌ای که درابتدای این‌پاراگراف ذکر شدند اضافه شود.

نمونهٔ دیگری از معادلات اضافی محدود کنندهٔ بین xها را پدیدهٔ تفکیك در داخل محلول عرضه می‌کند. فرض‌کنیدکه سیستم ناهمگنی داریم که یکی از فازهای آن عبارت است ازمحلولی از نمك ۲ در داخل حلال ۱. همچنین فرض‌کنید که نمك طبق طرح‌نشان‌داده شده در شکل ۳.۱۶ الف تفکیك می‌شود. البته تمام یونها در داخل فاز مایع باقی می‌مانند و هیچ رسوبی به‌وجود نمی‌آید. درنتیجه، معادلهٔ زیر را داریم

$$x_3=x_4$$

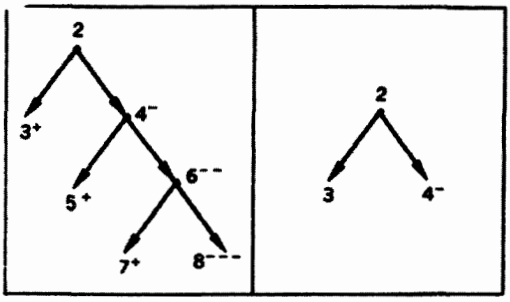
که این واقعیت را می‌گویدکه محلول ازنظر الکتریکی خنثی است. اگر، طبق طرح‌نشان‌داده شده درشکل ۳.۱۶ ب تفکیك چندگانه رخ دهد، سه معادلهٔ محدودکنندهٔ مستقل بین xها وجود خواهد داشت که عبارتند از

$$x_3=x_8+x_6+x_4$$

$$x_5=x_8+x_6$$

و

$$x_7=x_8$$



(ب) (الف)

شکل ۳.۱۶ تفکیک نمک که منجر به معادلات محدودکنندهٔ اضافی بین کسرهای مولی می‌شود. (الف) تفکیک یگانه. (ب) تفکیک چندگانه.

با افزودن این معادلات به‌یکدیگر، معادلهٔ غیرمستقل زیر را به‌دست می‌آوریم

$$x_۲+x_۵+x_۷=۳x_۸+۲x_۶+x_۴$$

که واقعیت خنثی بودن الکتریکی را بیان می‌کند.

معادلات ازنوع بالا را معادلات محدودکننده[1] می‌نامیم وفرض می‌کنیم که z تای‌آنها مستقل ازیکدیگر هستند. بنابراین‌می‌توانیم چهارنوع معادله بین T ، P و xها به‌صورت زیر، بنویسیم:

۱. معادلات تعادل فاز [به‌تعداد $c(\varphi-۱)$].
۲. معادلات تعادل واکنش (به‌تعداد r).
۳. معادلات ازنوع $\sum' x=۱$ (به‌تعداد φ).
۴. معادلات محدودکننده (به‌تعداد z).

بنابراین، تعدادکل معادلات برابر است با

$$c(\varphi-۱)+r+\varphi+z$$

و طبق معمول تعدادکل متغیرها مساوی است با $c\varphi+۲$. بنابراین

$$f=c\varphi+۲-[c(\varphi-۱)+r+\varphi+z]$$

یا

$$f=(c-r-z)-\varphi+۲$$

---

1. restricting equations

اگر تعداد مؤلفه‌ها، c' ، را به صورت تعداد کل اجزای تشکیل دهنده منهای تعداد واکنشهای مستقل منهای تعداد معادلات محدودکنندهٔ مستقل تعریف کنیم، یعنی

$$c' = c - r - z \qquad (۸-۱۶)$$

می‌توانیم همواره قاعدهٔ فاز را به همان شکل پیش بنویسیم، بدین ترتیب

$$f = c' - \varphi + ۲ \qquad (۹-۱۶)$$

۵.۱۶ تعیین تعداد مؤلفه‌ها

برای یك شخص مبتدی ، مسألهٔ تعیین مؤلفه‌ها در یك سیستم ناهمگن ممکن است قدری مشکل باشد. برپایهٔ تجربه‌ای که از رفتار سیستمهای ناهمگن متداول به دست می‌آید، یك متخصص شیمی ـ فیزیك می‌تواند با شمارش کمترین تعداد اجزای تشکیل‌دهنده‌ای که خصوصیات آنها برای تعیین ترکیب یك فاز کافی است، تعداد مؤلفه‌ها را تعیین کند. اعتبار این قاعدهٔ عملی بسته به چند واقعیت اساسی است که ماهیت آنها را با دقت در این بخش نشان خواهیم داد.

مثال ۱. ابتدا سیستم ناهمگنی را در نظر می‌گیریم که عبارت از مایعی متشکل از محلول نمك NaH_2PO_4 در آب و یك فاز بخار متشکل از بخار آب باشد. باید نشان داد که مادامی که هیچ دسوبی بر اثر واکنش بین نمك و آب تشکیل نشود، هرگونه واکنش دیگری هم که درمحلول روی دهد، تعداد مؤلفه‌ها مساوی ۲ است.

۱. تمام تفکیکها را نادیده می‌گیریم. دو جزء تشکیل‌دهنده داریم و هیچ گونه واکنش شیمیایی و هیچ معادلهٔ محدودکننده‌ای وجود ندارد. بنابراین

$$c' = ۲ - ۰ - ۰ = ۲$$

۲. تفکیك یگانهٔ نمك را در نظر می‌گیریم. چهار جزء تشکیل‌دهنده، NaH_2PO_4 ، H_2O ، Na^+ ، $H_2PO_4^-$ ، و یك واکنش شیمیایی

$$NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$$

و نیز یك معادلهٔ محدودکنندهٔ

$$x_{Na^+} = x_{H_2PO_4^-}$$

وجود دارند. بنابراین، $c' = ۴ - ۱ - ۱ = ۲$.

۳. تفکیک چندگانهٔ نمک (۱) در نظر می‌گیریم. هفت جزء تشکیل‌دهنده و سه‌واکنش شیمیایی مستقل، همان‌گونه که در شکل ۴.۱۶ الف نشان داده شده است، و دومعادلهٔ محدودکنندهٔ مستقل به‌صورت

$$x_{Na^+} = x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}} + x_{H_2PO_4^-}$$

و

$$x_{H^+} = 2x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}}$$

وجود دارند. (با افزودن این دو معادله به‌یکدیگر، معادلهٔ مستقلی بـه دست می‌آیدکه بیان‌کنندهٔ خنثی بودن الکتریکی محلول است.) بنابراین

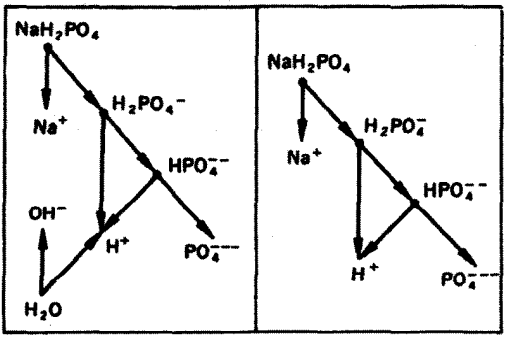
$$c' = ۷ - ۳ - ۲ = ۲$$

۴. آب نیز تفکیک می‌شود. هشت‌جزء تشکیل‌دهنده وچهار واکنش‌شیمیایی‌مستقل، همان‌گونه‌که درشکل ۴.۱۶ب نشان داده شده است، و دومعادلهٔ‌محدودکنندهٔ مستقل به‌صورت

$$x_{Na^+} = x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}} + x_{H_2PO_4^-}$$

و

$$x_{H^+} = 2x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}} + x_{OH^-}$$



شکل ۴.۱۶ تفکیک چندگانهٔ NaH_2PO_4. (الف) بدون تفکیک آب؛ (ب) با تفکیک آب.

وجود دارند. بنابراین، $c' = ۸ - ۴ - ۲ = ۲$.

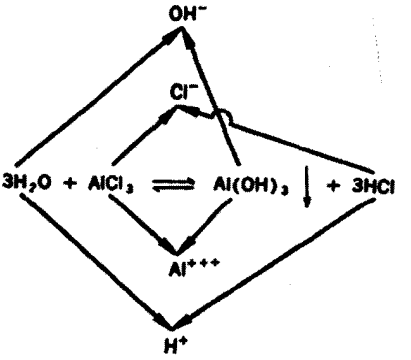
۵. آب تشکیل می‌شود. جزء تشکیل‌دهندهٔ نهم، $(H_۲O)_۲$، در اثر پنجمین واکنش مستقل، یعنی واکنش زیر، به‌وجود می‌آید

$$H_۲O \rightleftharpoons \frac{۱}{۲}(H_۲O)_۲$$

باز هم همان دو معادلهٔ محدودکنندهٔ مستقل وجود دارند، و لذا $c' = ۹ - ۵ - ۲ = ۲$.

بنابراین، روشن است که نوع تغییرات شیمیایی که در محلول رخ می‌دهد مهم نیست. تعداد مؤلفه‌ها همواره مساوی ۲ است، مشروط براینکه هیچ رسوبی به وجود نیاید.

مثال ۲. برای بررسی اثر رسوب، مخلوطی از $AlCl_۳$ و آب را درنظر می‌گیریم. دراین مورد، $AlCl_۳$ با آب ترکیب می‌شود و $Al(OH)_۳$ را تشکیل می‌دهد که مقداری ازآن، طبق واکنش نشان داده شده درشکل ۵.۱۶، ازمحلول جدا می‌شود و رسوب می‌کند. هشت جزء تشکیل‌دهنده و فقط چهار واکنش مستقل وجود دارند. در نظر اول، ممکن است تصور شود که پنج واکنش مستقل وجود دارد، اما اگر



شکل ۵.۱۶ تفکیک، واکنش، و رسوبی که به هنگام حل شدن $AlCl_۳$ در آب به وجود می‌آید.

معادلات تعادل واکنش مربوط به‌چهار تفکیک را به‌گونهٔ زیر بنویسیم

$$۳\mu_{H_۲O} = ۳\mu_{H^+} + ۳\mu_{OH^-}$$

$$\mu_{AlCl_۳} = \mu_{Al^{۳+}} + ۳\mu_{Cl^-}$$

$$\mu_{Al(OH)_۳} = \mu_{Al^{۳+}} + ۳\mu_{OH^-}$$

و

$$۳\mu_{HCl} = ۳\mu_{H^+} + ۳\mu_{Cl^-}$$

و دو معادلهٔ اول را با هم جمع کنیم و حاصل جمع دو معادلهٔ آخر را ازآن کم کنیم داریم

$$۳\mu_{H_۲O} + \mu_{AlCl_۳} = \mu_{Al(OH)_۳} + ۳\mu_{HCl}$$

که عبارت است ازمعادلهٔ تعادل واکنش مربوط به‌واکنش

$$۳H_۲O + AlCl_۳ \rightleftharpoons Al(OH)_۳ + ۳HCl$$

که می‌بینیم واکنشی است غیرمستقل.

چون قسمتی از $Al(OH)_۳$ رسوب‌کرده است، تنها یك معادلهٔ محدودکننده وجود دارد که آن هم معادله‌ای است که خنثی بودن محلول را از نظر الکتریکی بیان می‌کند، یعنی

$$۳x_{Al^{۳+}} + x_{H^+} = x_{OH^-} + x_{Cl^-}$$

درنتیجه، $c' = ۸ - ۴ - ۱ = ۳$ وبا وضعیت جالب توجهی روبرو هستیم که درآن یك سیستم ناهمگن که در ابتدا با مخلوط‌کردن دو ماده به وجود آمده بود، دارای سه مؤلفه است.

مثال ۳. به‌عنوان‌آخرین مثال، سیستمی‌را درنظر می‌گیریم که مشتمل است بربخار آب و محلولی‌که شامل مقادیر دلخواهی از $NaCl$ و $KNO_۳$ است.

۱. تمام تفکیکها را نادیده می‌گیریم. تعداد پنج جزء، یعنی $H_۲O$ ، $NaCl$ ، $KNO_۳$ ، $NaNO_۳$ ، KCl ؛ یك واکنش

$$NaCl + KNO_۳ \rightleftharpoons NaNO_۳ + KCl$$

و یك معادلهٔ محدودکنندهٔ

$$x_{NaNO_۳} = x_{KCl}$$

وجود دارند. بنابراین، $c' = ۵ - ۱ - ۱ = ۳$.

۲. تمام واکنشها را در نظر می‌گیریم. تعداد یازده جزء وجود دارد که واکنشهای زیر را انجام می‌دهند

$$H_۲O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$KNO_۳ \rightleftharpoons K^+ + NO_۳^-$$

$$NaNO_۳ \rightleftharpoons Na^+ + NO_۳^-$$

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$

باید یادآور شد که واکنش

$$NaCl + KNO_۳ \rightleftharpoons NaNO_۳ + KCl$$

مستقل از پنج معادلهٔ پیش نیست بلکه معادلهٔ تعادل واکنش آن را می‌توان با جمع‌کردن معادلات دوم و سوم و کم‌کردن حاصل جمع معادلات چهارم و پنجم ازآن به‌دست آورد.

تعداد سه معادلهٔ محدودکننده وجود دارند. اولین آنها، یعنی

$$x_{Na^+} + x_{NaNO_۳} = x_{Cl^-} + x_{KCl}$$

این واقعیت را بیان می‌کند که مقدار سدیمی که NaCl (برای تشکیل Na^+ و $NaNO_۳$) از دست می‌دهد مساوی است با مقدار کلری که NaCl (برای تشکیل Cl^- و KCl) از دست می‌دهد. دومین معادله، یعنی

$$x_{K^+} + x_{KCl} = x_{NO_۳^-} + x_{NaNO_۳}$$

به‌گونه‌ای مشابه از دست‌دادن پتاسیم و نیترات توسط $KNO_۳$ را بیان‌می‌کند. سومین معادله عبارت است از

$$x_{H^+} = x_{OH^-}$$

(معادلهٔ غیرمستقل خنثی بودن الکتریکی با افزودن این سه معادله به یکدیگر به‌دست می‌آید). بنابراین $c' = ۱۱ - ۵ - ۳ = ۳$.

اگر با مقادیر دلخواهی از همهٔ پنج ماده ($H_۲O$ ، NaCl ، $KNO_۳$ ، $NaNO_۳$ ، و KCl) شروع کنیم، بازهم یازده جزء و پنج واکنش مستقل

وجود دارند، اما فقط ۲ معادلهٔ محدودکننده داریم که عبارتند از

$$x_{Na^+}+x_{K^+}+x_{H^+}=x_{Cl^-}+x_{NO_3^-}+x_{OH^-}$$

که بیانگر خنثی بودن الکتریکی است، و

$$x_{H^+}=x_{OH^-}$$

بنابراین، $c'=۱۱-۵-۲=۴$.

۶.۱۶ جابجایی تعادل

یك سیستم ناهمگن متشکل از φ فاز و c جزء راکه چهارتای آن دستخوش واکنش

$$\nu_1A_1+\nu_2A_2 \rightleftharpoons \nu_3A_3+\nu_4A_4$$

می‌شوند در نظر می‌گیریم. هر فرایند بینهایت‌کوچکی کـه شامل تغییری در دما، فشار، و ترکیب فازها باشد، با تغییری درتابع گیبس برابر با

$$dG=-S\,dT+V\,dP+\mu_1^{(1)}\,dn_1^{(1)}+\cdots+\mu_c^{(1)}\,dn_c^{(1)}$$
$$+\cdots+\mu_1^{(\varphi)}\,dn_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}\,dn_c^{(\varphi)}$$

همراه است. عموماً، درخلال چنین‌تغییرات بینهایت‌کوچکی، نه دربین فازها تعادلی وجود دارد و نه ازنظر واکنش شیمیایی تعادل برقرار است. لازمهٔ تعادل شیمیایی کامل هم تعادل فاز و هم‌تعادل واکنش‌است. فرض‌کنید که ما فقط تعادل فاز را درنظر بگیریم، درآن‌صورت

$$\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}=\cdots=\mu_1^{(\varphi)}$$
$$\mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)}=\cdots=\mu_2^{(\varphi)}$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\mu_c^{(1)}=\mu_c^{(2)}=\cdots=\mu_c^{(\varphi)}$$

و تغییر تابع گیبس خواهد شد

$$dG=-\varphi S\,dT+V\,dP+\mu_1(dn_1^{(1)}+\cdots+dn_1^{(\varphi)})$$
$$+\cdots+\mu_4(dn_4^{(1)}+\cdots+dn_4^{(\varphi)})+\mu_5(dn_5^{(1)}+\cdots+dn_5^{(\varphi)})$$
$$+\cdots+\mu_c(dn_c^{(1)}+\cdots+dn_c^{(\varphi)})$$

اما

$$dn_1^{(1)}+\cdots+dn_1^{(\varphi)}=-(n_\circ+n'_\circ)\nu_1 d\epsilon$$
$$dn_2^{(1)}+\cdots+dn_2^{(\varphi)}=-(n_\circ+n'_\circ)\nu_2 d\epsilon$$
$$dn_3^{(1)}+\cdots+dn_3^{(\varphi)}=+(n_\circ+n'_\circ)\nu_3 d\epsilon$$
$$dn_4^{(1)}+\cdots+dn_4^{(\varphi)}=+(n_\circ+n'_\circ)\nu_4 d\epsilon$$
$$dn_5^{(1)}+\cdots+dn_5^{(\varphi)}=\circ$$
$$dn_c^{(1)}+\cdots+dn_c^{(\varphi)}=\circ$$

بنابراین، تغییر حاصل در تابع گیبس در خلال یك فرایند بینهایت کوچك، که درآن تعادل فاز وجود دارد اما تعادل واکنش وجود ندارد، عبارت است از

$$d\mathbf{G}=-\mathbf{S}\,dT+\mathbf{V}\,dP+(n_\circ+n'_\circ)(\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4-\nu_1\mu_1-\nu_2\mu_2)d\epsilon$$

چون تحت این شرایط $\mathbf{G}$ تابعی است از T ، P ، و ϵ ، نتیجه می‌شود که

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial T}=-\mathbf{S}$$
$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial P}=\mathbf{V}$$

و

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \epsilon}=(n_\circ+n'_\circ)(\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4-\nu_1\mu_1-\nu_2\mu_2)$$

هنگامی که در دمای T و فشار P تعادل واکنش وجود دارد، باید به‌ازای $\epsilon=\epsilon_e$ داشته باشیم $\partial\mathbf{G}/\partial\epsilon=\circ$. اگر به‌حالت تعادل اندك متفاوتی در دمای $T+dT$ وفشار $P+dP$ برویم، درجهٔ جدید واکنش‌مساوی خواهد بود با $\epsilon_e+d\epsilon_e$ ، و تغییر حاصل در $\partial\mathbf{G}/\partial\epsilon$ درخلال این فرایند صفر خواهد بود. بنابراین

$$d\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \epsilon}\right)=\circ$$

اما

$$d\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \epsilon}\right)=\frac{\partial^2 \mathbf{G}}{\partial T\,\partial \epsilon}\,dT+\frac{\partial^2 \mathbf{G}}{\partial P\,\partial \epsilon}\,dP+\frac{\partial^2 \mathbf{G}}{\partial \epsilon^2}\,d\epsilon=\circ$$
$$=\frac{\partial}{\partial \epsilon}\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial T}\right)dT+\frac{\partial}{\partial \epsilon}\left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial P}\right)dP+\frac{\partial^2 \mathbf{G}}{\partial \epsilon^2}\,d\epsilon=\circ$$
$$=-\frac{-\partial \mathbf{S}}{\partial \epsilon}\,dT+\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \epsilon}\,dP+\frac{\partial^2 \mathbf{G}}{\partial \epsilon^2}\,d\epsilon=\circ$$

از حل این معادله به‌ازای $d\epsilon = d\epsilon_e$ ، داریم

$$d\epsilon_e = \frac{\partial S/\partial \epsilon}{\partial^2 G/\partial \epsilon^2} dT - \frac{\partial V/\partial \epsilon}{\partial^2 G/\partial \epsilon^2} dP \qquad (۱۰-۱۶)$$

با درنظرگرفتن اینکه درتعادل ترمودینامیکی، $đQ = T\,dS$، یا

$$\left(\frac{đQ}{d\epsilon}\right)_{T,P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} \qquad (۱۱-۱۶)$$

خواهیم داشت

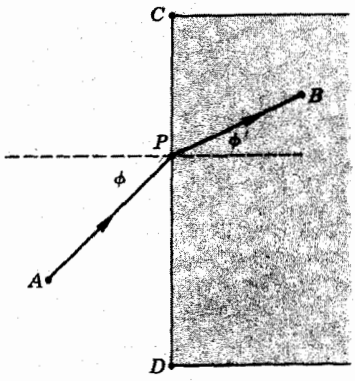
$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T}\right)_P = \frac{(đQ/d\epsilon)_{T,P}}{T(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,P}} \qquad (۱۲-۱۶)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \epsilon)_{T,P}}{(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,P}} \qquad (۱۳-۱۶)$$

چون به هنگام تعادل ترمودینامیکی، $\mathbf{G}$ کمینه است ، پس $\partial^2 G/\partial \epsilon^2$ مثبت است. بنابراین، معادلهٔ (۱۶-۱۲) می‌گوید که افزایش دما درفشار ثابت همواره باعث می‌شود که واکنش درجهتی انجام گیرد که درآن، به‌هنگام ثابت‌بودن T و P، حرارت جذب می‌شود؛ درحالی‌که ازمعادلهٔ (۱۶-۱۳) پیداست که افزایش فشار در دمای ثابت باعث می‌شود که واکنش درجهتی انجام گیرد که درآن، به‌هنگام ثابت بودن T و P ، حجم کاهش می‌یابد.

مسائل

۱-۱۶ تمام نقاطی‌که درشکل م ۱۶-۱ با حروف مشخص شده‌اند، دریك صفحه واقع‌اند.



شکل م ۱۶-۱

خط CD صفحه را به دوناحیه تقسیم می‌کند؛ موجی در طرف چپ دارای سرعت v و در طرف راست دارای سرعت v' است. به روش لاگرانژ نشان دهید که زمانی‌که موج برای طی مسیر APB لازم دارد هنگامی کمینه است که $v/v' = \sin\phi/\sin\phi'$ باشد.

۲-۱۶ یك فلز داغ به‌جرم m، گرمای ویژهٔ c_p و دمای T_i را به داخل مایع سردتری به جرم m'، گرمای ویژهٔ c'_p، و دمای T'_i می‌کنیم. تمامی سیستم از نظر حرارتی عایق‌بندی شده است. اگر دمای نهایی فلز T_f و ازآن مایع T'_f باشد، به‌روش لاگرانژ نشان دهیدکه شرط بیشینه بودن تغییر انتروپی جهان عبارت است از $T_f = T'_f$.

۳-۱۶ یك مخلوط همگن از چهارگازکامل راکه می‌توانند دستخوش واکنش

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

شوند، درنظر بگیرید. اگر درآغاز

(الف) مقادیر دلخواهی ازفقط A_1 و A_2

(ب) مقادیر دلخواهی از هرچهارگاز

(ج) فقط تعداد ν_1 مول از A_1 و ν_2 مول از A_2

داشته باشیم، چند مؤلفه وجود دارد؟

۴-۱۶ یك سیستم متشکل از یك فـاز جامدکـربنات کلسیم ($CaCO_3$)، یك فـاز جامد اکسیدکلسیم (CaO) و یك فازگازی مـرکب از مخلوطی از بخار CO_2 و $CaCO_3$ و بخار CaO را در نظر بگیریـد. مقادیر هر سه جزء در ابتدا دلخواه است. مواد یاد شده آنهایی هستندکه در یك‌کورهٔ آهك‌پزی، که واکنش

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

درآن رخ می‌دهد، حضور دارند.

(الف) چند مؤلفه وجود دارد ودرجهٔ آزادی چندر است؟

(ب) با فرض اینکه فازگازی مخلوطی باشد ازگازهای کامل، نشان دهید

$$\frac{p_{NH_3} p_{H_2S}}{p_{NH_4HS}} = K$$

(ج) اگر $CaCO_3$ی جامد به درون یك اتاقك تخلیه‌شده از هوا وارد شود، چند مؤلفه وجود خواهد داشت و درجهٔ آزادی چه خواهد بود؟

۵-۱۶ هیدروسولفورآمونیوم جامد (NH_4HS) با مقادیر دلخواهی‌ازگازهای NH_3 و

H_2S مخلوط می‌شود و تولید یك سیستم ۲ فازی سه‌جزئی می‌کندکه دستخوش واکنش زیر می‌شود

$$NH_4HS \rightleftharpoons NH_3 + H_2S$$

(الف) چند مؤلفه وجود دارد و درجهٔ آزادی چقدر است؟

(ب) با فرض اینکه فازگازی مخلوطی باشد ازگازهای‌کامل، نشان دهید

$$\frac{p_{NH_3}p_{H_2S}}{p_{NH_4HS}} = K$$

(ج) اگر NH_4HS جامد در داخل یك اتاقك تخلیه‌شده از هوا قرار داده شود، چند مؤلفه وجود خواهد داشت و درجهٔ آزادی چقدر خواهد بود؟

۱۶-۶ در سیستمی که متشکل از مقادیر دلخواهی‌آب، کلرورسدیم، وکلروربا‌ریوم است، چند مؤلفه وجود دارد؟

۱۶-۷ در دمای زیاد، واکنشهای زیر رخ می‌دهند

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

و

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

اگر درآغاز

(الف) مقادیر دلخواهی از C ، CO_2 ، و H_2

(ب) مقادیر دلخواهی از C ، CO_2 ، H_2 ، CO و H_2O

داشته باشیم چند مؤلفه وجود دارد؟

۱۶-۸ سیستمی متشکل ازیك فاز مایع خالص درتعادل با یك فازگازی را درنظربگیرید. فاز گازی خود از مخلوطی از بخار همین مایع و یك‌گاز بی‌اثر غیرقابل حل در این مایع تشکیل شده است. فرض‌کنید که گاز بی‌اثر (گاهی اوقات گاز بیگانه هم خوانده می‌شود) بتواند وارد فازگازی‌شود ویا ازآن خارج گردد، به‌گونه‌ای که‌فشارکلی‌را بتوان به‌دلخواه تغییر داد.

(الف) چند مؤلفه وجود دارد و درجهٔ آزادی چقدر است؟

(ب) با فرض اینکه فازگازی مخلوطی باشد ازگازهای‌کامل، نشان دهید

$$g'' = RT(\phi - \ln p)$$

که درآن g تابع گیبس مولی مایع است و ϕ و p مربوط به‌بخارند.

(ج) فرض کنید که مقدار بیشتری گاز بی‌اثر افزوده شود و به این ترتیب فشار در دمای ثابت افزایش یابد و از P به $P+dP$ برسد. نشان دهید

$$v''dP = RT\frac{dp}{p}$$

که درآن v'' حجم مولی مایع است که عملا ثابت است.

(د) با انتگرال‌گیری، در دمای ثابت، از یك حالت اولیه، که درآن هیچ گاز بیگانه وجود ندارد، تا یك حالت نهایی که در آن فشار کلی و فشار جزئی بخار بترتیب P و p هستند، نشان دهید

$$\ln\frac{p}{P_0} = \frac{v''}{RT}(P-P_0) \qquad \text{(معادلهٔ گیبس)}$$

که درآن P_0 فشار بخار به‌هنگامی است که گاز بیگانه حضور ندارد.

(ه) در مورد آب در $0\,^\circ C$ که درآن $P_0 = 4.57\ mm\,Hg$، نشان دهید که هنگامی که آن قدر هوا در بالای آب وجود داشته باشد که فشار کلی مساوی $10\ atm$ شود، داریم $p = 4.61\ mm\,Hg$.

۹-۱۶ تابع گیبس Gی یك فاز مایع که شامل یك حلال و مقادیر بسیار کمی از چند جسم حل‌شده درآن است عبارت است از

$$G = \mu_0 n_0 + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \cdots$$

که شاخص پایینی صفر اشاره به‌حلال دارد، و

$$\mu_k = g_k + RT\ln x_k$$

(الف) با به‌کار گرفتن رابطهٔ $V = (\partial G/\partial P)_T$، نشان دهید

$$V = \sum n_k v_k$$

(ب) با به‌کار گرفتن رابطهٔ $H = G - T(\partial G/\partial T)_P$، نشان دهید

$$H = \sum n_k h_k$$

که به‌معنای این است که گرمای ترقیق[1] وجود ندارد.

---

1. heat of dilution

۱۰-۱۶ مقداربسیارکمی شکر در داخل آب حل شده ومحلول حاصل با بخار آب خالص درحال تعادل است.

(الف) نشان دهیدکه معادلهٔ تعادل فاز عبارت است از

$$g''' = g'' + RT \ln(1-x)$$

که درآن g''' تابع گیبس مولی بخار آب، g'' تابع گیبس مولی آب خالص و x کسرمولی شکر درمحلول است.

(ب) نشان دهیدکه برای یك تغییر بینهایت‌کوچك x در دمای ثابت

$$(v''' - v'')\,dP = RT\,d\ln(1-x)$$

(ج) با فرض اینکه بخار نظیر یك‌گازکامل عمل می‌کند و v'' ثابت است، ازمعادلهٔ قبلی در دمای ثابت از یك حالت اولیهٔ $x=0$ ، $P=P_0$ تـا یك حالت نهایی $x=x$ و $P=P_x$ انتگرال بگیرید و رابطهٔ زیر را بدست آورید

$$\ln\frac{P_x}{P_0} = \ln(1-x) + \frac{v''}{RT}(P_x - P_0)$$

P_0 فشار بخار مایع خالص و P_x فشار بخار محلول رقیق است.

(د) صرفنظرکردن ازآخرین جملهٔ سمت راست را توجیه‌کنید و نشان دهید که

$$P_x = P_0(1-x) \qquad \text{(قانون رائول}^1\text{)}$$

یا

$$\frac{P_0 - P_x}{P_0} = x$$

۱۱-۱۶ سیستم یاد شده درمسألهٔ ۱۶-۱۰ را درنظر بگیرید وفرض‌کنیدکه x معرف‌کسر مولی شکر باشد.

(الف) برای یك تغییر بینهایت‌کوچك x درفشار ثابت، نشان دهید

$$-s'''\,dT = -s''\,dT + R\ln(1-x)\,dT + RT\,d\ln(1-x)$$

(ب) با جایگزینی مقدار به دست آمده ازمعادلهٔ تعادل فاز برای $R\ln(1-x)$ ، نشان دهیدکه (الف) تبدیل می‌شود به

$$0 = \frac{h''' - h''}{T}\,dT + RT\,d\ln(1-x)$$

---

1. Raoult's law

(ج) با درنظرگرفتن اینکه $x \ll 1$ ، و $h''' - h''$ گرمای نهان تبخیر l_F است، نشان دهیدکه افزایش نقطهٔ جوش عبارت است از

$$\Delta T = \frac{RT^2}{l_F} x$$

۱۶-۱۲ مقدار بسیارکمی شکر درآب حل شده است ومحلول حاصل با یخ خالص درحال تعادل است. معادلهٔ تعادل فاز عبارت است از

$$g' = g'' + RT \ln(1-x)$$

که درآن

$g' =$ تابع گیبس مولی یخ خالص
$g'' =$ تابع گیبس مولی آب خالص
$x =$ کسر مولی شکر درمحلول

(الف) برای یك تغییر بینهایت‌کوچك x ، درفشار ثابت، نشان دهید

$$-s'\,dT = -s''\,dT + R \ln(1-x)\,dT + RT\,d\ln(1-x)$$

(ب) با جایگزینی مقدار به‌دست آمده از معادلهٔ تعادل فاز برای $R\ln(1-x)$ ، نشان دهیدکه (الف) تبدیل می‌شود به

$$\frac{h'' - h'}{T}\,dT = RT\,d\ln(1-x)$$

(ج) بـا در نظرگرفتن اینکه $x \ll 1$ ، و $h'' - h'$ گـرمای ذوب l_F است، نشان دهیدکه کاهش نقطهٔ انجماد برابر است با

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{l_F} x$$

۱۶-۱۳ در دستگاه فشار اسمزی نشان داده شده در شکل ۱۶-۲، فرض‌کنید کـه فشار حلال خالص P_0 ، و فشار محلول رقیق P ، و دما در همه‌جا T باشد. تابـع گیبس مولی حلال خالص عبارت است از g''.

(الف) نشان دهیدکه به‌هنگام تعادل

$$g''(T, P_0) = g''(T, P) + RT \ln(1-x)$$

که درآن x عبارت ازکسر مولی جسم حل شده است.

۱۷

مباحث ویژه

۱۰۱۷ سیم تحت‌کشش

در مورد یك فرایند بینهایت کوچك برگشت‌پذیر مربوط به‌یك سیم تحت‌کشش، دو قانون ترمودینامیك معادلهٔ زیر را به‌دست می‌دهند

$$T\,dS = dU - \mathcal{J}\,dL$$

بنابراین، برای به‌دست‌آوردن یك معادلهٔ مطلوب برای سیم تحت‌کشش، فقط لازم است معادلهٔ مربوط به‌یك سیستم هیدروستاتیکی را انتخاب‌کنیم ودرآن $-\mathcal{J}$ را جایگزین P و L را جایگزین V کنیم. بدین ترتیب، دومین معادلهٔ $T\,dS$ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$T_{,}dS = C_{\mathcal{J}}dT + T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{,}d\mathcal{J} \qquad (۱۰۱۷)$$

کاربرد این معادله در فرایندهای بی‌دررو و همدما در چند مسأله در پایان فصل نشان داده خواهد شد.

۲۰۱۷ فیلم سطحی

برای به‌دست‌آوردن هرمعادلهٔ مطلوبی برای یك فیلم سطحی، فقط لازم است که در معادلهٔ

نشان داد، که σ_0 کشش‌سطحی در ۰°C ، t_c دمای‌بحرانی و n مقدار ثابتی بین ۱ و ۲ است. برای مثال در مورد آب داریم، $\sigma_0 = ۷۵٫۵$ dyn/cm، $t_c = ۳۷۴$ °C و $n = ۱٫۲$. چون $d\sigma/dT$ همان $d\sigma/dt$ است، تمام کمیتهای لازم برای محاسبهٔ $(U-U_0)/A$ در دسترس هستند. داده‌های مربوط به‌آب درجدول ۱۰۱۷ درج شده‌اند.

جدول ۱۰۱۷ کشش سطحی، انرژی سطحی، وگرمای تبخیر آب*

T, K	σ, dyn/cm	$\frac{U-U_0}{A}$ ergs/cm^2	l_r, kJ/kg
۲۷۳	۷۵٫۵۰	۱۴۳	۲۵۰۱
۳۷۳	۵۸٫۹۱	۱۳۸	۲۲۵۷
۴۷۳	۳۷٫۷۷	۱۲۹	۱۹۳۹
۵۲۳	۲۶٫۱۳	۱۲۲	۱۷۱۴
۵۷۳	۱۴٫۲۹	۱۱۱	۱۴۰۳
۶۲۳	۳٫۶۴	۸۰	۸۹۳
۶۴۷	۰	۰	۰

* $1\ \text{dyn/cm} = 10^{-3}\frac{\text{N}}{\text{m}}$; $1\ \text{erg/cm}^2 = 10^{-3}\frac{\text{J}}{\text{m}^2}$

۳۰۱۷ پیل برگشت‌پذیر

معادلات مربوط به‌پیل برگشت‌پذیری راکه فقط مرکب ازجامدات ومایعات است می‌توان ازمعادلات مربوط به‌یك سیستم شیمیایی، با جایگزینی V با Z و P با $\mathcal{E}$ — به‌دست‌آورد. بدین ترتیب، اولین معادلهٔ $T\,dS$ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$T\,dS = C_z\,dT - T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_z dS \qquad (۴-۱۷)$$

وبرای یك پیل برگشت‌پذیر اشباع شده‌که نیروی محرکهٔ الکتریکی‌آن فقط به‌دما بستگی

متناظر مربوط بـه‌یـك سیستم هیدروستاتیکی، A را جایگزین V و γ — را جایگزین P کنیم. بدین‌ترتیب، اولین معادلهٔ $T\,dS$ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$T\,dS = C_A\,dT - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A dA \qquad (۲-۱۷)$$

مقدار بسیار کمی مایع راکه به‌صورت قطره‌ای بایك فیلم سطحی خیلی کوچك درآمده است درنظربگیرید. فرض کنیدکه به‌کمك یك قاب سیمی مناسب، فیلم سطحی به‌طورهمدما منبسط شود تا اینکه مساحت آن، A ، ازمقداراولیه خیلی بزرگترشود. اگر کشش سطحی فقط تابعی از دما باشد، گرمای منتقل شده برابر خواهد بود با

$$Q = -T\frac{d\gamma}{dT}(A - ۰)$$

وکارانجام شده برابر است با

$$W = \gamma(A - ۰)$$

ازقانون اول داریم

$$U - U_۰ = \left(\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}\right)A$$

که $U_۰$ انرژی مایعی است‌که مساحت آن عملاً صفر است، و U انرژی مایع بامساحت A است. بنابراین داریم

$$\boxed{\frac{U - U_۰}{A} = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT}} \qquad (۳-۱۷)$$

طرف چپ معادله را به‌عنوان انرژی بر واحد مساحت‌که فقط به‌سطح وابسته است، یعنی انرژی سطحی بر واحد مساحت تعبیرمی‌کنند. این نکته‌قابل‌ملاحظه‌است‌که $(U - U_۰)/A$ دارای همان ابعاد γ ، یعنی ژول برمترمربع، معادل با نیوتون برمتر، می‌باشد. بـه‌کمك معادلهٔ (۱۷-۳) می‌توان انرژی سطحی برواحد مساحت فیلم را پس از آنکه کشش سطحی به‌صورت تابعی از دما اندازه‌گرفته شد، محاسبه‌کرد.

در دمای بحرانی، کشش سطحی تمام مایعات صفراست. کشش سطحی یك مایع خالص که با بخار خود درحال تعادل است را معمولاً می‌توان با فرمولی از نوع

$$\gamma = \gamma_۰\left(۱ - \frac{t}{t_c}\right)^n$$

نشان داد، که σ_0 کشش‌سطحی در ۰°C ، t_c دمای‌بحرانی و n مقدار ثابتی بین ۱ و ۲ است. برای مثال در مورد آب داریم، $\sigma_0 = ۷۵٫۵$ dyn/cm، $t_c = ۳۷۴$ °C و $n = ۱٫۲$. چون $d\sigma/dT$ همان $d\sigma/dt$ است، تمام کمیتهای لازم برای محاسبهٔ $(U-U_0)/A$ در دسترس هستند. داده‌های مربوط به‌آب درجدول ۱۰۱۷ درج شده‌اند.

جدول ۱۰۱۷ کشش سطحی، انرژی سطحی، وگرمای تبخیر آب*

$l_{۲۰}$, kJ/kg	$\frac{U-U_0}{A}$ ergs/cm²	σ, dyn/cm	T, K
۲۵۰۱	۱۴۳	۷۵٫۵۰	۲۷۳
۲۲۵۷	۱۳۸	۵۸٫۹۱	۳۷۳
۱۹۳۹	۱۲۹	۳۷٫۷۷	۴۷۳
۱۷۱۴	۱۲۲	۲۶٫۱۳	۵۲۳
۱۴۰۳	۱۱۱	۱۴٫۲۹	۵۷۳
۸۹۳	۸۰	۳٫۶۴	۶۲۳
۰	۰	۰	۶۴۷

* 1 dyn/cm $= ۱۰^{-۳} \frac{N}{m}$; 1 erg/cm² $= ۱۰^{-۳} \frac{J}{m^۲}$

۳۰۱۷ پیل برگشت‌پذیر

معادلات مربوط به‌پیل برگشت‌پذیری راکه فقط مرکب ازجامدات ومایعات است می‌توان ازمعادلات مربوط به‌یك سیستم شیمیایی، با جایگزینی V با Z و P با $\mathcal{E}$ — به‌دست‌آورد. بدین ترتیب، اولین معادلهٔ $T\,dS$ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$T\,dS = C_z\,dT - T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_z dS \qquad (۴-۱۷)$$

وبرای یك پیل برگشت‌پذیر اشباع شده‌که نیروی محرکهٔ الکتریکی‌آن فقط به‌دما بستگی

دارد، معادله تبدیل می‌شود به

$$T\,dS = C_z\,dT - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\,dZ$$

درمورد انتقال همدمای برگشت‌پذیر مقداری الکتریسیته برابر با $Z_f - Z_i$، داریم

$$Q = -T\frac{d\mathcal{E}}{dT}(Z_f - Z_i)$$

کـه وقتی الکتریسیتهٔ مثبت در مدار خارجی از الکترود مثبت بـه‌الکترود منفی می‌رود، $Z_f - Z_i$ منفی است. درخلال این فرایند، پیل کاری برابر با

$$W = \mathcal{E}(Z_f - Z_i)$$

تحویل می‌دهد. اگر درمدار خارجی، jN_F کولن الکتریسیتهٔ مثبت از مثبت به‌منفی برود ـ j ظرفیت و N_F ثابت فاراده است ـ داریم

$$Z_f - Z_i = -jN_F$$

که ازآنجا

$$Q = jN_F T\frac{d\mathcal{E}}{dT}$$

و

$$W = -jN_F\mathcal{E}$$

از قانون اول، تغییر انرژی داخلی برابر است با

$$U_f - U_i = -jN_F\left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)$$

هنگامی‌کـه فرایندی درفشار ثابت بـا یك تغییر حجم نـاچیز روی می‌دهد، تغییر انـرژی داخلی برابر تغییر انتالپی است. زیرا

$$H = U + PV$$

و

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

لذا، تحت شرایط مذکور، داریم

$$dH = dU$$

بنابراین، برای انتقال برگشت‌پذیر jN_F کولن الکتریسیته ازداخل پیل برگشت‌پذیری‌که

حجم آن درفشار ثابت اتمسفری تغییر چندانی نمی‌کند، می‌توانیم بنویسیم

$$H_f - H_i = -jN_F\left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)$$

برای تعبیر این تغییر در انتالپی، مورد خاص پیل دانیل را اختیار می‌کنیم. انتقال الکتریسیتهٔ مثبت درمدار خارجی از الکترود مس به‌الکترود روی، باواکنش‌زیر همراه است

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4$$

وقتی jN_F کولن الکتریسیته منتقل می‌شود، یك مول از هـریك از اجزای اولیه از بین می‌رود و یك مول ازهریك از اجزای نهایی تشکیل می‌شود. تغییر انتالپی در این مـورد برابر است با انتالپی یك مول از هریك از اجزای نهایی منهای انتالپی یك مول از هریك از اجزای اولیه درهمان دما و فشار. ایـن تفاضل اصطلاحاً گرمای واکنش نامیده می‌شود وآن را با ΔH نشان می‌دهند. از این‌رو داریم

$$\Delta H = -jN_F\left(\mathcal{E} - T\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right) \qquad (۵-۱۷)$$

درمورد یك پیل برگشت‌پذیر اشباع شده‌که درآن گازهایی آزاد می‌شوند، می‌توان به‌روش دقیق نشان داد (ر ك مسألهٔ ۱۷-۲۰)

$$\boxed{\Delta H = -jN_F\left[\mathcal{E} - T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P\right]} \qquad (۶-۱۷)$$

خصوصیت مهم این معادله آن است کـه بدون توسل به‌کالری سنجی، روشی برای اندازه‌گیری گرمای واکنش یك فعل و انفعال شیمیایی به‌دست می‌دهد. اگر واکنش بتواند دریك پیل الکتریکی صورت گیرد، آنچه‌که لازم است این است‌که نیروی محرکهٔ‌الکتریکی پیل را درفشار اتمسفری برحسب تابعی از دما اندازه بگیریم. بنابراین، گـرمای واکنش توسط یك پتانسیل‌سنج و یك دماسنج اندازه‌گرفته می‌شود. هردو اندازه‌گیری را می‌توان بادقت خیلی زیاد انجام داد، بنابراین روش فوق مقادیرگرمای واکنش را بادقتی به‌مراتب بیش از روشهای دیگربه‌دست می‌دهد. خوب است‌که مقادیر ΔH راکه به‌طریق‌الکتریکی اندازه‌گرفته شده‌اند بامقادیری‌که ازطریق کالری سنجی به‌دست آمده‌اند، مقایسه کنیم. این مقایسه بـرای چندین پیل درجدول ۲.۱۷ نشان داده شده است. اکثر مقادیـر ΔH منفی هستند. ΔH منفی دلالت بر رانده شدن گرما، یعنی یك واکنش گرمازا[1] دارد.

---

1. exothermic

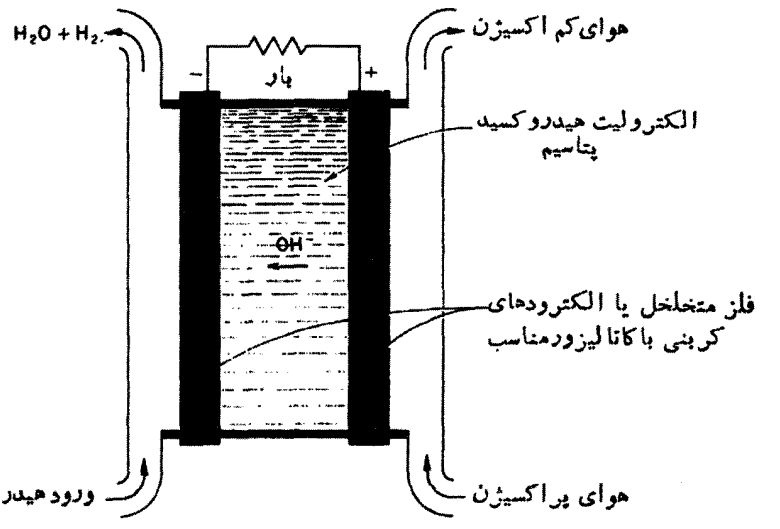
جدول ۲۰۱۷ پیلهای برگشت‌پذیر $(N_A = ۹۶۵۰۰ C/mol)$

واکنش	T,K	ظرفیت j	Emf $\mathcal{E}$, V	$\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ mV/K	ΔH روش الکتریکی kJ/mol	ΔH روش گرماسنجی kJ/mol
$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$	۲۷۳	۲	۱٫۰۹۳۴	−۰٫۴۵۳	−۲۳۵	−۲۳۲
$Zn + 2AgCl = 2Ag + ZnCl_2$	۲۷۳	۲	۱٫۰۱۷۱	−۰٫۲۱۰	−۲۰۷	−۲۰۶
$Cd + 2AgCl = 2Ag + CdCl_2$	۲۹۸	۲	۰٫۶۷۵۳	−۰٫۶۵۰	−۱۶۸	−۱۶۵
$Pb + 2AgI = 2Ag + PbI_2$	۲۹۸	۲	۰٫۲۱۳۵	−۰٫۱۷۳	− ۵۱٫۱	− ۵۱٫۱
$Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 = Hg + AgCl$	۲۹۸	۱	۰٫۰۴۵۵	+۰٫۳۳۸	+ ۵٫۴۵	+ ۳٫۷۷
$Pb + Hg_2Cl_2 = 2Hg + PbCl_2$	۲۹۸	۲	۰٫۵۳۵۶	+۰٫۱۴۵	− ۹۶٫۰	− ۹۸٫۰
$Pb + 2AgCl = 2Ag + PbCl_2$	۲۹۸	۲	۰٫۴۹۰۰	−۰٫۱۸۶	−۱۰۵	−۱۰۴

۴.۱۷ پیل سوختی[1]

درپیلهای برگشت‌پذیری که درجدول ۲.۱۷ آمده‌اند وهمچنین در باتری مشهور اتومبیل، مواد واکنشگر و محصولات واکنش در داخل خود پیل جای دارند. در انواع جدید، که اصطلاحاً پیل سوختی نامیده می‌شوند، مواد واکنشگربایك جریان‌ثابت وارد پیل می‌شوند و محصولات مدام از آن خارج می‌گردند و در همین حال پیل جریان ثابتی را به‌یك بار خارجی تحویل می‌دهد. یك نمونه از پیل سوختی طرح‌وار درشکل ۱.۱۷ رسم شده‌است. الکترولیت مورد استفاده، محلول آبی هیدروکسید پتاسیم است که به‌منظور تأمین منبعی غنی از یونهای هیدروکسیل، انتخاب شده است. الکترودها از جنس فلز یا کربن‌اند که به‌طور مخصوصی پخته وپرورده شده‌اند و درآنها خلل و فرج متعددی، هریك به‌قطر چند میکرون، ایجاد شده است. این خلل و فرج آنقدرکوچك هستندکه عمل جذب الکترولیت را براساس خاصیت مویینگی میسر می‌سازند و از حرکت هیدروژن موجود دریك الکترود وهوای موجود درالکترود دیگرجلوگیری می‌کنند.

در داخل خلل وفرج الکترود منفی، گاز هیدروژن به‌صورت اتمهای هیدروژن‌جذب می‌شود تا با یونهای OH^- ترکیب شود و تولید آب و الکترون کند. الکترونها از داخل



شکل ۱.۱۷ نمودار طرح‌وار یك پیل سوختی هیدروژن‌اکسیژن.

1. fuel cell

الکترودها به‌مدار خارجی می‌روند، درحالی‌که آب با جریان هیدروژن مخلوط می‌شود و به‌خارج می‌رود. در داخل خلل وفرج الکترود مثبت، مولکولهای جذب شدهٔ اکسیژن با آب و الکترونها ترکیب می‌شود تا یونهای هیدروکسیل و یونهای پرهیدروکسیل O_2H^- را تولیدکند. بایك کاتالیزورمناسب، یونهای پرهیدروکسیل به‌یك یون اضافی هیدروکسیل و یك اتم اکسیژن تجزیه می‌شوند. اتمهای اکسیژنی که به‌این ترتیب تشکیل می‌شوند با یکدیگر متحد می‌شوند ومولکولهای اکسیژن را می‌سازند. اثرخالص واکنشهای انجام‌شده در داخل خلل وفرج دوالکترود، به‌صورت واکنش زیر است

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$$

که کمیتهای زیر درآن دخیل‌اند: گرمای واکنش ΔH در ۱ atm و ۲۹۸ K، عبارت‌است از $-۲۸۶\ kJ/mol$ — برای حفظ شرایط همدمایی در ۲۹۸ K، $Q=-۴۸kJ/mol$ گرما باید بین پیل ومحیط مجاور آن انتقال یابد. بنابراین کار خروجی W ($W=jN_F\mathcal{E}$)ی پیل سوختی عبارت است از

$$jN_F\mathcal{E}=Q-\Delta H$$
$$=(-۴۸+۲۸۶)kJ/mol$$

بنابراین

$$\mathcal{E}=\frac{۲۳۸۰۰۰\quad J/mol}{۲\times۹۶۵۰۰\ C/mol}$$
$$=۱٫۲۳\ V$$

ولتاژ خروجی واقعی این پیل هنگام تحویل جریان، کمتر از ۱٫۲۳ V است، واین نه‌تنها به‌خاطر افت Ir در داخل پیل است بلکه به‌خاطر عدم حصول شرایط همدمایی نیز هست. کار مداوم پیل مستلزم این است که الکترودها دارای خلل وفرجی درست به‌اندازهٔ مناسب باشند واین‌الکترودها باکاتالیزورمناسبی آمیخته شده باشند تاتجزیهٔ یونهای پرهیدروکسیل را شروع کنند، و بالاخره اینکه هیچ ناخالصیی سطوح تماس را آلوده نسازد، چه این امر باعث توقف واکنش می‌شود. حل تمام این مسائل، کار بسیار مشکلی است، و تا حل آنها راه زیادی درپیش است.

۵.۱۷ دی‌الکتریك

معادلات ترمودینامیکی مناسب برای یك دی‌الکتریک را می‌توان بسادگی از معادلات مربوط به‌یك سیستم هیدروستاتیکی، از طریق جایگزینی P با $E-$، و V با Π، به‌دست

آورد. بنابراین، دومین معادلهٔ $T\,dS$ به‌صورت زیر درمی‌آید

$$T\,dS=C_E\,dT+T\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_E dE \qquad (۷-۱۷)$$

این معادله‌را می‌توان درمورد ۱) تغییر همدمای برگشت‌پذیر میدان الکتریکی، یا ۲) تغییر بی‌دررو ی برگشت‌پذیر میدان الکتریکی، به‌کار برد. تغییر دمای ناشی از فرایند دوم، به اثر الکترو کالریک[1] معروف است.

مختصات ترمودینامیکی یك دی‌الکتریك عبارتند از E ، Π ، و T ، و یك معادلهٔ حالت رابطه‌ای است بین این مختصات. اگر دما خیلی پایین نباشد، یك معادلهٔ حالت نمونه برای گاز رقیق بامولکولهای قطبی عبارت است از

$$\frac{\Pi}{V}=\left(a+\frac{b}{T}\right)E \qquad (۸-۱۷)$$

که در آن، a و b مقادیر ثابتی هستند. تغییرات قطبی شدن را که به دنبال تغییرات دما می‌آیند اثر تف الکتریك[2] می‌نامند.

بعضی از اجسام درغیاب میدان الکتریکی E ، دارای قطبش دائمی Π هستند. این اثر به سبب شباهتش با فرومغناطیس، فروالکتریسیته[3] نامیده می‌شود. ساده‌ترین جسم فروالکتریك تیتانات باریم یا $BaTiO_3$ است که در دمای اتاق دارای یك قطبش خودبه‌خود است. با بالابردن دمای فروالکتریك، جسم ازیك دمای گذار T_c عبور می‌کند که اصطلاحاً دمای فروالکتریك کوری خوانده می‌شود. این دما، حالت قطبی شدهٔ دمای پایین[4] را از حالت قطبی نشدهٔ دمای بالا[5] جدا می‌سازد. معادلهٔ حالت برای یك جسم فروالکتریك در دمایی بالای T_c عبارت است از

$$\frac{\Pi}{V}=\frac{\alpha'}{T-T_c} \qquad (۹-۱۷)$$

که درآن α' مقداری است ثابت. معادلهٔ (۹-۱۷) گاهی اوقات، به‌خاطر شباهتش بامعادلهٔ (۱۱-۱۳)، قانون کوری - ویس[6] برای فروالکتریکها خوانده می‌شود. رفتار فروالکتریکی درنزدیکی دمای گذار T_c را می‌توان با روشهایی که در بخش ۵.۱۳ مورد بحث قرار گرفتند، بررسی کرد. دماهای کوری برای فروالکتریکها درجدول ۳.۱۷ درج شده است.

یك جسم کشسان که به کمك مختصات $\mathcal{F}$ ، L ، و T قابل توصیف است، به‌هنگام

---

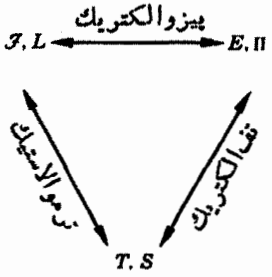
1. electrocaloric effect
2. pyroelectric
3. ferroelectricity
4. low-temperature polarized state
5. high-temperature unpolarized state
6. Curie-Weiss law

جدول ۳.۱۷ دماهای کوری برای فروالکتریکها

جسم فروالکتریک	دمای فروالکتریک کوری T_c,K
KH_2AsO_4	۹۶
PbH_2AsO_4	۱۱۱
KH_2PO_4	۱۲۳
RbH_2PO_4	۱۴۷
KD_2PO_4	۲۱۳
$BaTiO_3$	۳۹۳
$KNbO_3$	۷۱۲
$PbTiO_3$	۷۶۳
$LiTaO_3$	۸۹۰
$LiNbO_3$	۱۴۷۰

تغییر تنش یا تغییر طول، دستخوش تغییرات بی‌درروی دما یا تغییرات همدمای انتروپی می‌شود. این اثرها را می‌توان ترموالاستیک خواند. یك دی‌الکتریك همسانگرد که مختصات آن عبارتند از E ، Π ، و T ، به‌هنگام تغییرشدت الکتریکی یا تغییر قطبش، دستخوش تغییرات بی‌درروی دما یا تغییرات همدمای انتروپی می‌شود. این اثرها را می‌توان تف‌الکتریك خواند. اگریك سیستم واقع درمیدان الکتریکی، به‌هنگام تغییرتنش‌دستخوش تغییرات همدما یا بی‌درروی قطبش شود، یابه‌هنگام تغییرشدت‌الکتریکی دستخوش‌تغییرات همدما یا بی‌درروی تنش شود، می‌گوییم که‌سیستم پیزوالکتریك است. این پدیده‌ها، موسوم به‌اثر پیزو الکتریك هستند.

از شکل ۲.۱۷ پیداست که اثرهای پیزوالکتریك در حقیقت ترکیبی از اثرهای ترموالاستیك وتف‌الکتریك هستند. ساده‌ترین نوع جسم پیزوالکتریك تحت ساده‌ترین نوع فشار ـ مثلاً ، تحت یك تنش خالص که‌فقط در یك راستا اعمال‌می‌شود ویك میدان‌الکتریکی یکنواخت درآن راستا ـ به‌کمك پنج مختصهٔ $\mathcal{G}$ ، L ، E ، Π ، و T قابل توصیف است.



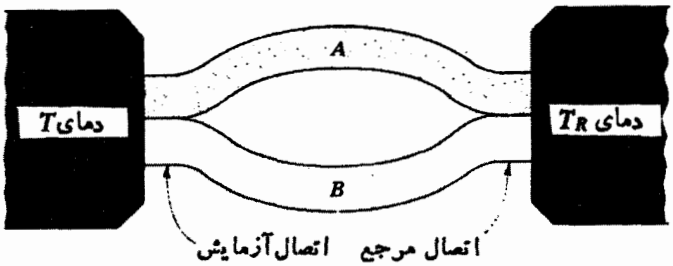
شکل ۲.۱۷ رابطهٔ بین اثرهای پیزوالکتریك، ترموالاستیك وتف‌الکتریك.

درمورد بلورهای واقعی، نظیر نمك رشل[1]،کوارتز، ودی‌هیدروژن فسفات‌آمونیوم،باچندین مؤلفهٔ تنش[2] وکرنش[3] سروکار داریم که هر مؤلفه به‌میدان و چندین مؤلفهٔ دیگر وابسته است، از این‌رو، معادلات مربوطه خیلی پیچیده خواهند بود.

۶.۱۷ پدیده‌های ترموالکتریك

وقتی دو فلز یا نیمه‌رسانای غیرمشابه را به‌یکدیگر متصل کنند و پیوندگاهها در دماهای متفاوتی نگهداشته شوند، پنج پدیده به‌طور همزمان رخ می‌دهند: اثر زبك[4]، اثر ژول[5]، اثر فوریه[6]، اثر پلتیه[7]، واثر تامسون[8]. ما هریك ازاین اثرها را اجمالاً بررسی می‌کنیم.

۱. **اثر زبك** . در شکل ۳.۱۷، پیوندگاههای یك ترموکوپل، که متشکل از دو



شکل ۳.۱۷ ترموکوپل متشکل از رساناهای A و B ، باپیوندگاههای واقع در T و T_R.

---

1. rochelle salt
2. stress
3. strain
4. Seebeck effect
5. Joule effect
6. Fourier effect
7. Peltier effect
8. Thomson effect

رسانای A و B است، در تماس بامنبعهای گرمایی متفاوتی قراردارند. پیوندگاه گرمتر در دمای T را پیوندگاه آزمون، و پیوندگاه دیگر در دمای T_R را پیوندگاه مرجع می‌نامیم. وجود یك نیروی محرکهٔ حرارتی $\mathcal{E}_{AB}$ در مدار به‌اثر زبك مشهور است. وقتی دمای پیوندگاه مرجع را ثابت نگه‌می‌داریم، می‌بینیم که نیروی محرکهٔ حرارتی تابعی است از دمای Tی مربوط به‌پیوندگاه مرجع. این امر، همان‌طورکه درفصل ۱ تشریح شد، باعث شده است که از ترموکوپل به‌عنوان یك دماسنج استفاده شود.

اثر زبك، ازاین امرناشی می‌شودکه چگالی حاملهای بار (الکترونها دریك فلز) از یك رسانا به‌رسانای دیگر متفاوت است و بستگی به دما دارد. وقتی دو رسانای مختلف طوری به‌یکدیگر متصل شوندکه تشکیل دو پیوندگاه دهند و آن دو پیوندگاه در دماهای متفاوتی نگهداشته شوند، پخش حاملهای بار درآنها باسرعتهای متفاوتی انجام می‌گیرد. این‌امر باعث ایجاد حرکت کلی در حاملهای بار می‌گردد و وضعیت طوری است که گویی حاملها توسط یك میدان غیرالکتروستاتیکی به‌حرکت درمی‌آیند. انتگرال خطی این میدان روی محیط ترموکوپل، عبارت است از نیروی محرکهٔ زبك.

برای یك T_R مفروض، $\mathcal{E}_{AB}$ تابعی است از T. چنانچه مقدار T_R را عوض کنیم و به‌آن مقدار ثابت دیگری بدهیم، رابطهٔ بین $\mathcal{E}_{AB}$ و T، به‌جز اضافه شدن یك مقدار ثابت جمعی، مانند قبل‌است. بنابراین، نتیجه می‌شودکه مقدار $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ مستقل از T_R است وفقط بستگی به‌ماهیت A و B، وبستگی به T دارد. عبارت‌مشتقی $d\mathcal{E}_{AB}/dT$، به‌ازای هرمقدار T_R، به توان ترموالکتریکی ترموکوپل معروف است.

۲. اثر ژول. چنانچه نیروی محرکهٔ حرارتی $\mathcal{E}_{AB}$ را یك نیروی محرکهٔ خارجی خنثی نکند، یك جریان I وجود خواهد داشت که مقدار آن را می‌توان با تغییر نیروی محرکهٔ خارجی تنظیم کرد. مادامی‌که جریان وجود داشته باشد انرژی الکتریکی به‌مقدار I^2R در داخل مدار تلف می‌شود. این همان اثر ژول معروف است.

۳. اثر فوریه. ترموکوپلی را درنظر بگیریدکه پیوندگاههای‌آن بترتیب در دماهای T و T_R ($T > T_R$) قرارداشته باشند وخود ترموکوپل درنقطه‌ای بریده شده باشد و دو انتهای آن توسط یك منبع عایق‌کننده، دریك دمای حد واسط، T_i، نگهداری شود. هیچ جریان ترموالکتریکی وجود ندارد و لذا اثر ژول هم وجود ندارد؛ ولی منبع T براثر رسانش،گرما پس می‌دهدکه در امتداد هر دو سیم انتقال می‌یابد ومنبع T_R گرما را کسب می‌کند، واین درحالی‌است که‌منبع T_i نه‌گرمایی پس می‌دهد ونه‌گرمایی می‌گیرد. می‌توان فرض کرد که سیمها به‌طور مناسبی روکش شده‌اند، به‌گونه‌ای که انتقال گرمای قابل ملاحظه‌ای به‌اطراف‌ازسطح‌سیمهاوجود ندارد. پدیدهٔ رسانش گرما، اثر فوریه خوانده‌می‌شود.

۴. اثر پلتیه. ترموکوپلی را درنظر بگیرید که دوپیوندگاه آن در دمای یکسانی قرارگرفته باشند. اگر، توسط یك باتری خارجی، جریانی در ترموکوپل برقرار شود، دماهای پیوندگاهها به‌مقداری تغییر می‌کنندکه همهٔ آن نمی‌تواند ناشی از اثر ژول باشد. این تغییر دمای اضافی همان اثر پلتیه است. بامنظور داشتن اثر ژول، گرمایی راکه باید برای بازگرداندن یك پیوندگاه به‌دمای اولیه‌اش به‌آن داد ویا ازآن گرفت، گرمای پلتیه می‌خوانند. اثر پلتیه، خواه جریان توسط یك منبع خارجی تأمین شود خواه توسط خود ترکوموپل، همواره رخ می‌دهد.

گرمای پلتیه، با ایجاد یك جریان معلوم درپیوندگاهی‌که ابتدائاً در دمای معلومی قرار داشته است، و اندازه‌گیری آهنگ تغییر دمای پیوندگاه اندازه‌گرفته می‌شود. خود پیوندگاه به‌عنوان نوعی گرماسنج به‌کار می‌رود. با استفاده از آهنگ تغییر دما و ظرفیت گرمایی پیوندگاه، آهنگ انتقال گرما اندازه‌گرفته می‌شود. سرانجام بعد ازکاستن مقدار اتلافی I^2R واحتساب گرمای‌هدایت شده، که ازآزمایشهای پیشین تعیین شده است، گرمای پلتیه را به‌دست می‌آوریم. اندازه‌گیریهای گسترده، نتایج زیر را به‌دست داده‌اند:

الف. آهنگ انتقال گرمای پلتیه متناسب است با توان اول جریان، یا πI. کمیت π، ضریب پلتیه نام دارد وبرابراست‌باگرمای منتقل‌شده هنگامی‌که یك واحدالکتریسیته از پیوندگاه عبورکند.

ب. گرمای پلتیه برگشت‌پذیر است. وقتی که جهت جریان معکوس می‌شود، به‌شرطی که قدر مطلق آن تغییر نکند، گرمای پلتیه یکسان می‌ماند ولی در جهت مخالف جریان می‌یابد.

ج. ضریب پلتیه به‌دما وجنس فلزهای پیوندگاه بستگی دارد ومستقل از دمای پیوندگاه دیگر است.

د. این یك امر قراردادی است‌که وقتی یك جریان الکتریکی از A به B، باعث جذب گرما توسط پیوندگاه شود، π_{AB} مثبت درنظرگرفته می‌شود.

۵. اثر تامسون. رسانش‌گرما درطول سیمهای ترموکوپلی‌که حامل هیچ جریانی نیستند، باعث توزیع یکنواخت دما در هر سیم می‌شود. چنانچه جریانی در سیمها وجود داشته باشد، توزیع دما درهرسیم به‌مقداری تغییرمی‌کندکه تماماً ناشی از اثر ژول نیست. این تغییر اضافی درتوزیع دما، اثر تامسون نام دارد. با منظور داشتن اثر ژول، گرمایی‌که باید ازطریق سطح جانبی در تمام طول سیمها به‌آنها داد ویا ازآنها گرفت تا توزیع دمای اولیه حفظ شود، گرمای تامسون نام دارد.

برای اندازه‌گیری گرمای تامسون درناحیهٔ کوچکی از هریك از سیمها لازم است که درآن ناحیه یك گرادیان دمای معلوم ایجادکنیم وجریان معلومی را درجهت گرادیان و یا در خلاف آن جهت عبور دهیم. آهنگ انتقال گرمای تامسون برابر است با آهنگ اتلاف انرژی الکتریکی منهای آهنگ هدایت گرما. چون اثر ژول را می‌توان محاسبه کرد و گرمای هدایت شده از آزمایشهای قبلی معلوم است، گرمای تامسون را می‌توان بـه‌دست آورد. نتایج زیر از این اندازه‌گیریها حاصل می‌شوند:

الف. آهنگی کـه با آن گرمای تامسون به‌ناحیهٔ کوچکی از سیم حامل یك جریان I منتقل می‌شود واختلاف دمای dT را تداوم می‌بخشد، برابراست با $\sigma I\, dT$ ؛ که درآن σ ضریب تامسون خوانده می‌شود.

ب. گرمای تامسون برگشت‌پذیر است.

ج. ضریب تامسون به‌جنس سیم ودمای متوسط ناحیهٔ کوچك تحت بررسی بستگی دارد.

د. این موضوع را به‌عنوان قرارداد می‌پذیریم که وقتی جریانی در جهت عکس گرادیان دما (از دمای پایین بـه‌دمای بـالا) باعث جذب گـرما توسط رسانـا شود، σ مثبت به‌حساب می‌آید.

۷.۱۷ جریانهای گرمایی و الکتریکی همزمان در یك رسانا

به‌کاربردن ترمودینامیك در مورد ترموکوپل تاریخچهٔ طولانی و جالبی دارد. لردکلوین، اولین کسی بودکه دریافت که دواثر برگشت‌ناپذیر، یعنی اثر ژول ورسانش گرمارا نمی‌توان صرفاً با انتخاب سیمهایی با ابعاد مناسب حذف کرد. زیـرا، چنانچه سیمها به‌منظور پایین آوردن رسانش گرمایی خیلی نازك ساخته شوند، مقاومت الکتریکی آنها افزایش می‌یابد؛ و اگـر سیمها ضخیم انتخاب شوند تـا مقاومت الکتریکی آنهاکاهش یابد، رسانش گرمایی آنها افزایش می‌یابد. با وجود این، کلوین فرض کردکـه اثرهای برگشت‌ناپذیر را، چـون مستقل از اثرهای برگشت‌پذیر پلتیه و تامسون به‌نظر می‌رسیدند، می‌توان نادیده گرفت. کلوین با بررسی انتقال کاملا برگشت‌پذیر یك واحـد الکتریسیته در یك مدار ترموکوپل، حاصل جمع تمام تغییرات انتروپی را برابر صفر قرارداد وروابطی به‌دست‌آوردکه به‌اندازهٔ کافی امتحان شده‌اند و بدون شك صحیح‌اند. اما، این واقعیت انکارناپذیر باقی می‌ماند که اثرهای زبك، پلتیه، وتامسون به‌طور جداناپذیری با اثرهای برگشت‌ناپذیر پیوند دارند.

برای حل این مشکلات، بریجمن[1]، تالمن[2]، و فاین[3]، وهمچنین میکسنر[4] کوششهایی به‌عمل آوردند، ولی نتایج حاصل کاملا خالی از اشکال نبودند. جواب را باید در بررسی

1. Bridgman 2. Tolman 3. Fine 4. Meixner

ماکروسکوپیکی شارشهای جفت شده[1] برگشت‌ناپذیر که توسط انزاگر[2] انجام شد و به‌طور خلاصه درفصل ۸ معرفی گردید، جستجو کنیم. مطلب زیرشکل ساده‌شده‌ای ازروش انزاگر است که براساس کار کالن[3] قرار دارد.

اختلاف دمای اندك ΔT ، که در دو سر سیم برقرار می‌شود، تعادل گرمایی سیم را برهم می‌زند و باعث بروز جریان گرمایی I_Q می‌شود. چون آهنگ کسب انتروپی از سیم، توسط یك منبع سرد واقع دریك انتهای آن، بیش از آهنگی است که با آن منبع گرم واقع درانتهای دیگرسیم، به‌سیم انتروپی پس می‌دهد، می‌گوییم که در سیم، انتروپی با آهنگ

$$\frac{dS}{d\tau}=I_Q\frac{\Delta T}{T^2}=I_s\frac{\Delta T}{T}$$

تولید می‌شود، که I_s جریان انتروپی است وبرابر با I_Q/T می‌باشد.

اختلاف پتانسیل اندك $\Delta\mathcal{E}$ ، که در دوسر یك سیم برقرار می‌شود، تعادل الکتریکی سیم را برهم می‌زند وباعث بروز جریان الکتریکی I می‌شود. چون منبع‌واقع در دمای T که‌سیم را در دمای یکنواخت نگه می‌دارد، انتروپی کسب می‌کند و هیچ انتروپی به‌سیم وارد نمی‌شود، می‌گوییم که در سیم، انتروپی با آهنگ

$$\frac{dS}{d\tau}=I\frac{\Delta\mathcal{E}}{T}$$

تولید می‌شود.

هنگامی که در دوسر سیم، هم اختلاف دمای ΔT و هم اختلاف پتانسیل $\Delta\mathcal{E}$ وجود دارد، آهنگ تولید انتروپی عبارت است ازحاصل جمع این‌دو، یعنی

$$\frac{dS}{d\tau}=I_s\frac{\Delta T}{T}+I\frac{\Delta\mathcal{E}}{T}$$

چنانچه‌انحراف ازتعادل خیلی زیادنباشد، جریانهای انتروپی والکتریسیته به‌صورت ساده‌ای باهم جفت می‌شوند، به‌این معنی که هر دو جریان به‌طور خطی به $\Delta T/T$ و $\Delta\mathcal{E}/T$ بستگی دارند. بنابراین

$$\boxed{I_s=L_{11}\frac{\Delta T}{T}+L_{12}\frac{\Delta\mathcal{E}}{T}} \qquad (۱۵-۱۷)$$

و

---

1. coupled flows 2. Onsager 3. H. B. Callen

$$\boxed{I=L_{۲۱}\frac{\Delta T}{T}+L_{۲۲}\frac{\Delta \mathcal{E}}{T}} \qquad (۱۱-۱۷)$$

ضرایب $L_{۱۱}$ و $L_{۲۲}$ ، برحسب رسانایی گرمایی و رسانایی الکتریکی، تغییرات ساده‌ای دارند. کمیتهای $L_{۱۲}$ و $L_{۲۱}$ عبارتند ازضرایب جفت‌شدگی[1]. این ضرایب، بترتیب،معرف تأثیر اختلاف پتانسیل برروی جریان انتروپی و تأثیر اختلاف دما بر روی جریان الکتریکی‌اند. انزاگر از دیدگاه میکروسکوپیکی ثابت‌کرد

$$\boxed{L_{۱۲}=L_{۲۱}} \qquad (۱۲-۱۷)$$

رابطهٔ فوق، معروف به‌رابطهٔ دوجانبهٔ انزاگر است.

چنانچه ΔT را درهردومعادلهٔ (۱۷-۱۰) و (۱۷-۱۱) مساوی صفر قرار دهیم و آنگاه معادلات را برهم تقسیم‌کنیم، داریم

$$\left(\frac{I_S}{I}\right)_{\Delta T=۰}=\frac{L_{۱۲}}{L_{۲۲}}$$

همچنین، درغیاب جریان الکتریکی، معادلهٔ (۱۷-۱۱) رابطهٔ زیر را به‌دست می‌دهد

$$-\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T}\right)_{I=۰}=\frac{L_{۲۱}}{L_{۲۲}}$$

چون طبق رابطهٔ دوجانبهٔ انزاگر داریم $L_{۱۲}=L_{۲۱}$ ، می‌توانیم بنویسیم

$$\epsilon=\frac{L_{۱۲}}{L_{۲۲}}=\frac{L_{۲۱}}{L_{۲۲}}$$

درنتیجه، برای کمیت ϵ دوتعبیر فیزیکی متفاوت داریم

$$\epsilon=\begin{cases}\left(\frac{I_S}{I}\right)_{\Delta T=۰}=\left(\frac{I_Q/T}{I}\right)_{\Delta T=۰}\\ -\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T}\right)_{I=۰}=-\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)_{I=۰}\end{cases} \qquad (۱۳-۱۷)$$

از این‌رو، ϵ را می‌توان به‌عنوان جریان انتروپی بر واحد جریان الکتریکی در یك دمای معلوم و یا به‌عنوان تغییر اختلاف پتانسیل بر واحد تغییر دما در جریان الکتریکی صفر، تلقی‌کرد. به‌علت تعبیر فیزیکی دوم، ϵ را ضریب زبك ماده می‌نامندکه تابعی است از دما وماهیت ماده.

---

1. coupling coefficients

۸.۱۷ اثرهای زبك و پلتیه

ترموکوپل شکل ۴.۱۷ را درنظربگیرید. پیوندگاه آزمون رساناهای A و B ، یعنی e ، در دمای T قراردارد، درحالی‌که دو پیوندگاه c و d که هردو با مس مرتبطاند در دمای T_R (معمولا دمای‌حمام یخ) باقی می‌مانند.دوسیم مسی که‌با C مشخص شده‌اند به‌پایه‌های برنجی یك پتانسیل‌سنج متصل می‌شوند وبه‌این ترتیب ایجاد دو پیوندگاه دیگر می‌کنندکه هرکدام از آنها در دمای T_0 اتاق قرار دارد. پتانسیل‌سنج را متوازن فرض می‌کنیم، به‌گونه‌ای‌که $I = 0$ و $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b$ عبارت ازنیروی محرکهٔ زبك، $\mathcal{E}_{AB}$ ، است.

رابطهٔ دوم در معادلهٔ (۱۷-۱۳)، یعنی

$$\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)_{I=0} = -\epsilon$$

را می‌توان برای هریك از رساناهای A ، B ، و C، با ضرایب زبك ϵ_A ، ϵ_B ، و ϵ_C به‌کاربرد. با انتگرال‌گیری از یك انتهای سیم تا انتهای دیگر، داریم

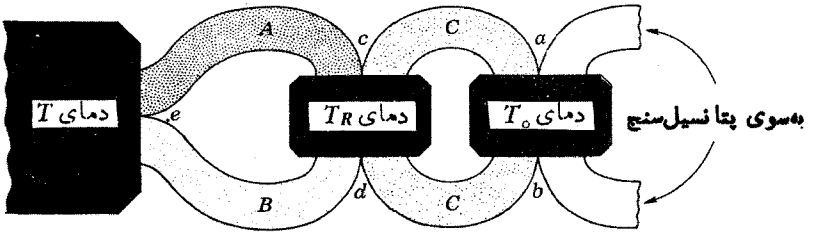
$$\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_c = \int_{T_0}^{T_R} \epsilon_C \, dT$$

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e = \int_{T_R}^{T} \epsilon_A \, dT$$

$$\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_d = \int_{T}^{T_R} \epsilon_B \, dT$$

و

$$\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_b = \int_{T_R}^{T_0} \epsilon_C \, dT$$



شکل ۴.۱۷ ترموکوپل متشکل از سیمهای A و B که به‌سیمهای مسی C و C ، وپس ازآن به‌پایه‌های اتصالی یك پتانسیل سنج وصل شده است (رك شکل ۱۰.۱).

وقتی این معادلات را باهم جمع کنیم، طرف چپ تبدیل بـه $\mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a$ می‌شود. در طرف راست، جمله‌های اول وآخر باهم حذف می‌شوند به‌گونه‌ای‌که

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T} (\epsilon_A - \epsilon_B)\, dT \qquad (۱۴-۱۷)$$

اگرضرایب زبك A و B، به‌صورت توابعی از T معلوم باشند،نیروی محرکه‌ای راکه از پیوندگاه A و B و نگهـداری پیوندگاهها در T_R و T ، حاصل می‌شود، می‌تـوان بـا انتگرال‌گیری ازمعادلهٔ (۱۷-۱۴)، محاسبه‌کرد.

یك ترموکوپل متشکل ازدو فلز برای دماسنجی خیلـی مناسب است. در دماهـای پایین، باید پتانسیل‌سنجهای خیلی حساس به‌کار رود، و در دماهای بالا حتماً باید ازفلزات بانقطهٔ ذوب بالا استفاده‌کرد. پیوندگاهها را می‌توان باظرفیت‌گرمایی خیلی پایین ساخت، تا درمقابل تغییرات دما سریعاً واکنش نشان دهند. در نتیجه، «دماسنجی»، کاربـرد اصلی ترموالکتریسیته از زمان کشف آن توسط زبك در سال ۱۸۲۱/۱۲۰۰ بوده است. چون داریم

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T} (\epsilon_A - \epsilon_B)\, dT$$

نتیجه می‌شودکه

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T} (\epsilon_A - \epsilon_C)\, dT - \int_{T_R}^{T} (\epsilon_B - \epsilon_C)\, dT$$

یا

$$\mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_{AC} - \mathcal{E}_{BC} \qquad (۱۵-۱۷)$$

بنابراین، چنانچه C ازجنس پلاتین انتخاب‌شود، به‌کمك دوجدول ازمقادیرنیروی محرکهٔ گرمایی ـ یکی برای فلز A و پلاتین و دیگری برای فلز B و پلاتین ـ می‌توانیم $\mathcal{E}_{AB}$ را پیداکنیم. چنین جدولهایی را می‌توان در کتاب راهنمای *AIP* بـرای بسیاری از فلـزات گوناگون، پیداکرد.

وقتی یك جریان الکتریکی ازپیوندگاه متشکل از دو رسانای متفاوت،که در دمای یکنواختی قرار دارد، می‌گذرد، گرمایی‌که علاوه‌برگرمای ژول باید داد یاگرفت تا دمای پیوندگاه ثابت باقی بماند همان چیزی است‌که ما قبلا تحت عنوان اثرپلتیه تشریح‌کردیم. این گرما را می‌توان به‌طریق زیر برحسب ضرایب زبك محاسبه کـرد. پیوندگاه‌گرمایی e متعلق به‌ترموکوپل شکل۴.۱۷را،که با جزئیات‌بیشتری‌درشکل۵.۱۷ رسم شده است، در

نظر بگیرید. حتی اگر پیوندگاه در دمای یکنواختی قرار داشته باشد، جریان گرمایی I_{QA} به‌پیوندگاه وارد، و جریان گرمایی متفاوت I_{QB} ازآن خارج می‌شود؛ این دو جریان با جریان الکتریکی I که جهت آن را به‌طور دلخواه از A به B اختیار می‌کنیم، همراه هستند. برای اینکه دما ثابت بماند، بایداختلاف بین I_{QA} و I_{QB} ، به‌همراه I^2R_j (که R_j مقاومت پیوندگاه است) انتقال یابد. چنانچه این جریان گرمایی را I'_Q بنامیم، داریم

$$I'_Q = I^2R_j + (I_{QA})_{\Delta T=0} - (I_{QB})_{\Delta T=0}$$

بنابه‌تعریف، گرمای پلتیه عبارت است از

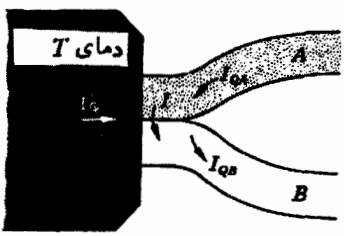
$$\pi_{AB}I = I'_Q - I^2R_j = (I_{QA})_{\Delta T=0} - (I_{QB})_{\Delta T=0}$$

چون اولین قسمت معادلهٔ (۱۷-۱۳)، ϵ را برابر با $(I_S/I)_{\Delta T=0}$ تعریف می‌کند، و چون $I_S = I_Q/T$ ، نتیجه می‌شود

$$I_{QA} = IT\epsilon_A \,, \qquad I_{QA} = IT\epsilon_B$$

بنابراین، ضرایب پلتیه به‌صورت زیر درمی‌آید

$$\boxed{\pi_{AB} = T(\epsilon_A - \epsilon_B)} \qquad (۱۷-۱۶)$$

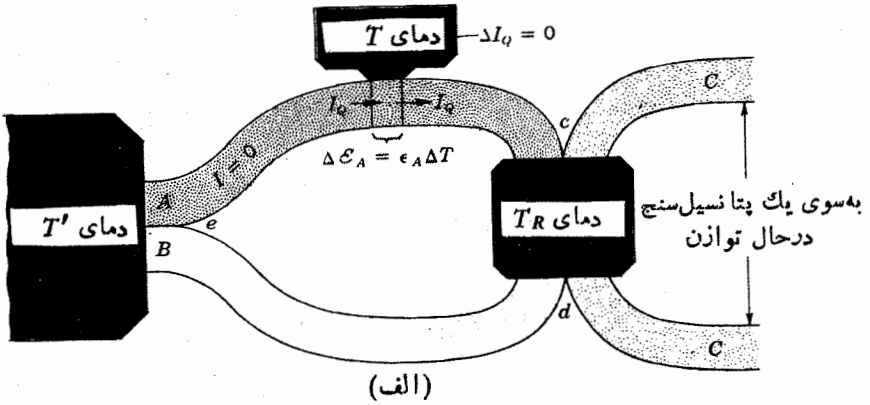


شکل ۵.۱۷ پیوندگاه گرمایی متشکل از رساناهای A و B در دمای ثابت ویکنواخت T. گرمای پلتیه عبارت است ازاختلاف بین I'_Q و I^2R_j.

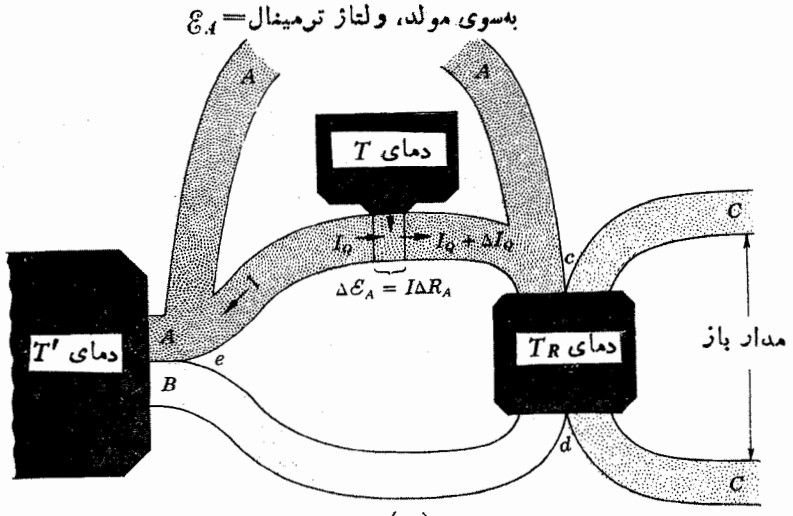
۹.۱۷ اثر تامسون و معادلات کلوین

ترموکوپل شکل ۶.۱۷ راکه از سیمهای A و B تشکیل شده و پیوندگاه آزمون آن در دمای T' و پیوندگاه مرجع آن در T_R است، درنظر بگیرید. چنانچه ترموکوپل در یك مدار باز قرارداشته یا به‌پتانسیل‌سنج درحال توازنی متصل باشد، هیچ جریان الکتریکی وجود نخواهد داشت. ولی یك جریان گرمایی و یك توزیع دما در طول سیمها موجود

خواهد بود. فرض کنید که اکنون سیم A در هرنقطه‌اش بایك منبع گرمایی واقع در دمای همان نقطه در تماس قرار گیرد، به‌گونه‌ای که هیچ تبادل گرمایی بین A و منبعهای مورد اشاره، صورت نگیرد. این وضعیت در شکل ۶.۱۷ الف تصویر شده است، ولی تنها یکی ازمنبعها نشان داده شده است، منبعی که در دمای T واقع است و با بخش کوچکی از سیم



(الف)



(ب)

شکل ۶.۱۷ (الف) در غیاب جریان الکتریکی، هیچ جریان گرمایی بین بخشی از سیم A که در دمای T قرار دارد و منبع گرمایی آن که در دمای T است وجود ندارد. (ب) در حضور جریان الکتریکی، انتقال گرما بین بخشی ازسیم A که در دمای T قرار دارد ومنبع گرمایی آن که در دمای T است، برابراست با $\Delta I_Q = I^2 \Delta R - I\sigma_A \Delta T$.

A ، که در دوسرآن اختلاف دمای ΔT واختلاف پتانسیل $\Delta\mathcal{E}_A = \epsilon_A \Delta T$ وجود دارد، در تماس است. جریان گرمایی که وارد این بخش ازسیم می‌شود برابر است با جریان گرمایی که ازآن خارج می‌شود.

حال فرض کنید که مدار پتانسیل‌سنج باز باشد و یك مولد خارجی (به‌کمك سیمهای رابطی‌از جنس سیم A) به‌سیم A متصل شود. وهمچنین ولتاژ دو سر مولد به‌نحوی تنظیم شود کـه مقدار آن دقیقاً $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_c = \int_{T_c}^{T'} \epsilon_A \, dT$ گردد. اکنون جریانی بـه‌اندازهٔ $I = \mathcal{E}_A / R_A$ درسیم A وجود خواهد داشت وتوزیع دما درسیم A توسط دوعامل اتلاف ژول و اثر تامسون هردو تغییر خواهدکرد. با مراجعه به‌شکل ۶.۱۷ ب مشاهده می‌کنیم که آن بخش‌کوچك از سیم A که بامنبع واقع در دمای T تماس دارد، دارای خصوصیات زیر است:

۱. اختلاف دمای ΔT درآن وجود دارد.
۲. اختلاف پتانسیل $\Delta\mathcal{E}_A = \epsilon_A \Delta T$ درآن وجود دارد.
۳. جریان الکتریکی $I = \Delta\mathcal{E}_A / \Delta R_A$ درآن وجود دارد.
۴. جریان گرمایی I_Q به‌آن وارد می‌شود.
۵. یك جریان گرمایی متفاوت، برابر با $I_Q + \Delta I_Q$ ، ازآن خارج می‌شود.
۶. گرمای $I^2 \Delta R_A$ (اثر ژول) و $I\sigma_A \Delta T$ (اثر تامسون) را با منبع گرمایی‌ای کـه در تماس‌اند، مبادله می‌کند. بنابراین

$$\Delta I_Q = I^2 \Delta R_A - I\sigma_A \Delta T$$
$$= I\Delta\mathcal{E}_A - I\sigma_A \Delta T$$

یا

$$\Delta I_Q = I\epsilon_A \Delta T - I\sigma_A \Delta T \qquad (۱۷\text{-}۱۷)$$

مانند قبل، $I_Q = IT\epsilon_A$ ، و لذا تغییرات کوچك از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آیند

$$\Delta I_Q = I\epsilon_A \Delta T + IT\Delta\epsilon_A \qquad (۱۷\text{-}۱۸)$$

از معادلات (۱۷-۱۷) و (۱۷-۱۸) نتیجه می‌شود

$$-I\sigma_A \Delta T = IT\Delta\epsilon_A$$

یا

$$\sigma_A = -T\frac{d\epsilon_A}{dT}$$

همچنین، درنقطه‌ای ازسیم B که در دمای T واقع است، داریم

$$\sigma_B = -T\frac{d\epsilon_B}{dT}$$

وبالاخره

$$\boxed{\sigma_A - \sigma_B = -T\frac{d}{dT}(\epsilon_A - \epsilon_B)} \qquad (۱۹-۱۷)$$

سه معادلهٔ مربوط به‌سه پدیدهٔ ترموالکتریکی برگشت‌پذیررا در زیر باهم می‌آوریم

اثر زبك

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T} (\epsilon_A - \epsilon_B)\, dT \qquad (۴-۱۷)$$

اثر پلتیه

$$\pi_{BA} = T(\epsilon_A - \epsilon_B) \qquad (۱۶-۱۷)$$

اثر تامسون

$$\sigma_A - \sigma_B = -T\frac{d}{dT}(\epsilon_A - \epsilon_B) \qquad (۱۹-۱۷)$$

توجه داشته باشیدکه همهٔ این معادلات‌برحسب تفاضل بین دوضریب زبك بیان می‌شوند، به‌گونه‌ای که اگر ϵ_A و ϵ_B را به صورت توابعی از T بدانیم، می‌توانیم $\mathcal{E}_{AB}$ را با انتگرال‌گیری، π_{AB}/T را بدون محاسبهٔ بیشتر، و $\sigma_A - \sigma_B/T$ را بامشتق‌گیری‌به‌دست آوریم.

چنانچه با ثابت‌گرفتن T_R ، ازمعادلهٔ (۱۷-۱۴) نسبت به T مشتق بگیریم داریم، $d\mathcal{E}_{AB}/dT = \epsilon_A - \epsilon_B$. ازمقایسهٔ این عبارت با معادلهٔ (۱۷-۱۶) می‌بینیم

$$\boxed{\frac{\pi_{AB}}{T} = \frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dT}} \qquad (۲۰-۱۷)$$

که معادلهٔ اول کلوین است.

چنانچه درمعادلهٔ (۱۷-۱۹) به‌جای $\epsilon_B - \epsilon_A$ ، مقدار $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ را قرار دهیم، داریم

$$\boxed{\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = -\frac{d^2\mathcal{E}_{AB}}{dT^2}} \qquad (۲۱-۱۷)$$

که عبارت است از معادلهٔ دوم کلوین. معادلات کلوین را اغلب تجربه مورد تأیید قرار داده است.

۱۰.۱۷ سردکردن به روش ترموالکتریکی

ترموکوپلهای فلزی برای جذب گرما ازطریق اثر پلتیه مناسب نیستند، زیرا اختلاف در ضرایب زبک آنها خیلی کوچك است. برای تولید قطعات کوچك یخ، T باید در حدود ۲۷۰K باشد. با به‌کارگرفتن جریانی در حدود ۲۰A و درحدود ۱۰ ترموکوپل که به‌طور سری‌به‌هم بسته شده باشند، می‌توانیم یك جریان گرمای پلتیه معادل با

$$\dot{Q} = ۲۷۰\text{K}(\epsilon_A - \epsilon_B) \times ۲۰\text{A} \times ۱۰$$

بدست آوریم. چنانچه پیوندگاههای گرمایی از جنس Cu و Fe باشند خواهیم داشت $\epsilon_{Cu} - \epsilon_{Fe} = ۱۳٫۷\,\mu\text{V/K}$ و $\dot{Q}$ فقط ۷۴٫۵ W می‌شود.

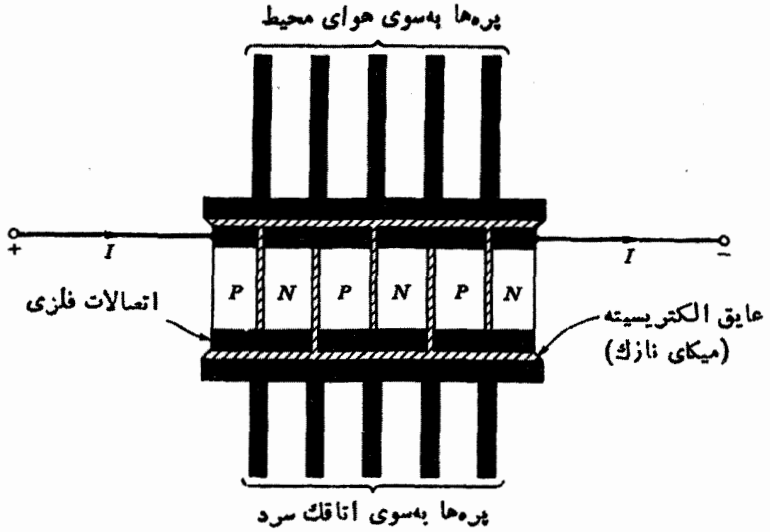
در سال ۱۸۳۸/۱۲۱۷، لنز[1] ترموکوپلی متشکل از Sb و Bi راکه درآن

$$\epsilon_{Sb} - \epsilon_{Bi} = ۱۰۹\ \mu\text{V/K}$$

بود، آزمایش کرد و به‌این‌ترتیب موفق شد یك قطره‌آب را به‌یخ تبدیل کند. نیازبه‌جریانهای بزرگ، زیاد بودن مقدار رسانایی فوریه، و اتلاف گرمای بسیار زیاد از طریق اثر ژول، باعث می‌شدند که ضریب کارآیی خیلی پایین باشد، به‌گونه‌ای که بعد از آزمایش لنز، بیش از یك قرن طول کشید تا یخچال تجارتی پلتیه به‌بازار آمد. این مانع هنگامی برطرف شد که دریافتند ترکیبات نیمه رسانا دارای ضرایب زبك بزرگ، رسانایی الکتریکی خوب و رسانایی گرمایی ضعیف‌اند. بنابراین برای یك ترموکوپل $Si_{۰٫۷۸}Ge_{۰٫۲۲}$ از نوع p که به‌یك ترموکوپل $Si_{۰٫۷۸}Ge_{۰٫۲۲}$ از نوع n متصل است، $\epsilon_A - \epsilon_B$ مساوی ۶۴۶ $\mu\text{V/K}$ است، به گونه‌ای که ۱۰ جفت از آن در ۲۷۰K و با جریان ۲۰ آمپر، ایجاد یك جریان گرمایی پلتیه برابر با ۳۵ W ایجاد می‌کند. این مقادیر، یخچال پلتیه را از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه می‌سازند. این یخچال، طرح‌وار درشکل ۷.۱۷ رسم شده است. پیشرفتهایی که درسردکردن به‌روش پلتیه از سال ۱۸۲۱/۱۲۰۰ به‌بعد حاصل شده است، درجدول ۴.۱۷ آورده شده‌اند.

---

1. Lenz



شکل ۷.۱۷ نمودار نمایشی یك یخچال ترموالکتریکی.

جدول ۴.۱۷ سردکردن به‌روش پلتیه

اتصال گرمایی	T_c, K	I, A	تعداد زوجها	$\epsilon_A - \epsilon_B$ μV/K	توان گرمایی پلتیه W
Fe-Cu (۱۸۲۱)	۲۷۰	۲۰	۱۰	۱۳٫۷	۰٫۷۴
Sb-Bi (۱۸۳۸)	۲۷۰	۲۰	۱۰	۱۰۹	۵٫۹
$Bi_2Te_3(p)$-$Bi_2Te_3(n)$ (۱۹۶۳)	۲۷۰	۲۰	۱۰	۴۲۳	۲۳
$Si_{0.78}Ge_{0.22}(p)$-$Si_{0.78}Ge_{0.22}(n)$ (۱۹۷۸)	۲۷۰	۲۰	۱۰	۶۴۶	۳۵

۱۱۰۱۷ خواص سیستم فوتونی

تابش الکترومغناطیسی موجود دریک کاواك تخلیه شده را اگر بادیواره‌های داخلی آن در تعادل باشد، تابش جسم سیاه می‌گویند. چنانچه دیواره‌ها در یك دمای یکنواخت قرار داشته باشند، توزیع بسامدها وانرژی هرنوار بسامد، مستقل ازجنس دیواره‌ها است وفقط بستگی به‌دما وحجم دارد. تصویر کوانتومی تابش داخل کاواك عبارت است از یك سیستم فوتونی با تعداد بیشماری بسامدهای مختلف که همگی باسرعت ثابت c وکاملا مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند. تمام فوتونهایی که دارای بسامد یکسان‌اند، مجموعه‌ای ازذرات را تشکیل می‌دهندکه (درغیاب برهم کنش) شرایط تمیز ناپذیری و مستقل بودن درموردآن بهتراز هرسیستم مولکولی یا الکترونی دیگر صدق می‌کنند.

برجسته‌ترین خصوصیت یك سیستم فوتونی این است که تعدادکل فوتونها بابسامدهای مختلف، ثابت نیست. با نزدیك شدن تعادل، بعضی از فوتونها را اتمها جذب می‌کنند و فوتونهای دیگری، شاید با بسامدهای متفاوت، گسیل می‌شوند. بنابراین، در حین رسیدن به‌تعادل، اگرچه ممکن است که انرژی کل فوتونها ثابت بماند، ولی تعداد کل آنها ثابت باقی نمی‌ماند.

تعداد حالتهای کوانتومی وابسته به‌انرژی جنبشی انتقالی مولکولهای یك گاز، بسیار بسیار بیشتر از تعداد مولکولهایی است که می‌توانند این حالتها را اشغال کنند. در هرلحظه، تعداد بسیارکمی ازحالتهای قابل دسترس می‌توانند تحت اشغال درآیند، و وقتی حالتی اشغال شد، خیلی بعید است که شامل بیش از یك مولکول باشد. اما، در مورد الکترونها، تعداد حالتهای کوانتومی و تعداد الکترونها به‌یکدیگر نزدیك‌اند. بنابراین، اجرای اصل طرد پائولی که به‌موجب آن هرحالت حداکثر می‌تواند حاوی دو الکترون باشد، پرکردن کامل تمام حالتهای پایینی راتا ترازی موسوم به‌تراز فرمی[1]، میسرمی‌سازد. در مورد فوتونها، وضعیت متفاوت است. چون تعداد کل فوتونها ثابت نیست، رابطهٔ مشخص وتعیین کننده‌ای بین تعداد فوتونهای بابسامد ν و تعداد حالتهای کوانتومی قابل دسترس برای این فوتونها، g_ν ، وجودندارد. اصل پائولی درمورد فوتونها صادق نیست، به گونه‌ای که ممکن است هر تعداد فوتونی که بخواهیم در یك حالت انرژی واحد قرار گیرند.

انرژی جنبشی انتقالی مولکول یا الکترونی که در یك جعبهٔ مکعبی به‌ابعاد L حرکت می‌کند، ازعبارت آشنای (۱۱-۱) به‌دست می‌آید

---

1. Fermi level

$$\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

که nها اعداد صحیح بزرگی هستند. چنانچه nها را به‌صورت مختصات متعامد بگیریم، دراین فضا مکان هندسی تمام نقاط متناظر با یك مقدار واحد از انرژی، ϵ_i، عبارت است از سطح کرهٔ

$$n_x^2+n_y^2+n_z^2 = \frac{8mL^2\epsilon_i}{h^2}$$

باشعاع $r = 2L(2m\epsilon_i)^{1/2}/h$. چون nها اعداد صحیحی هستند، یك واحد ازحجم در این فضا شامل یك حالت کوانتومی است. تعداد حالتهای کوانتومی، $g_i d\epsilon_i$، که متناظر با انرژیهای بین ϵ_i و $\epsilon_i + d\epsilon_i$ است، برابر با $1/8$ حجم یك لایهٔ کروی به شعاع r و به ضخامت dr است. بنابراین

$$g_i d\epsilon_i = \frac{1}{8} \times 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{1}{8} \times 4\pi \frac{4L^2}{h^2} 2m\epsilon_i \frac{2L}{h}(2m)^{1/2} \frac{1}{2}\epsilon_i^{-1/2} d\epsilon_i$$

$$= 2\pi L^3 \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i$$

این نتیجه درمورد الکترونهای آزاد موجود درفلزات، که درمعادلهٔ (۱۲-۲۲) بیان شد، نیز ظاهر گردید.

این معادله باید برای فوتونها نیز برقرار باشد، ولی شکل آن شکل مناسبی نیست زیرا جرم درحال سکون فوتونها صفراست. برای به‌کاربردن این معادله درمورد فوتونها، آن را برحسب اندازه حرکت p می‌نویسیم، که درآن $\epsilon = p^2/2m$. فرض کنید $g_p dp$ معرف تعداد حالتهای کوانتومی متناظر با اندازه حرکتهای بین p و $p+dp$ باشد، چون $L^3 = V$، داریم

$$g_p dp = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{p}{(2m)^{1/2}} \frac{1}{2m} 2p\, dp$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

حال که از دست m راحت شده‌ایم، نتیجه را با به‌کاربردن معادلهٔ دوبروی، یعنی

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$$

برحسب بسامد ν می‌نویسیم. فرض کنید $g_s\, d\nu$ تعداد حالتهای کوانتومی واقع بین ν و $\nu+d\nu$ باشد. دراین صورت

$$g_s\, d\nu = \frac{4\pi V}{h^3}\frac{h^2\nu^2}{c^2}\frac{h}{c}d\nu$$

بالاخره، این نتیجه را دوبرابر می‌کنیم تا فوتونهای باهردونوع قطبش راشامل شود، داریم

$$\boxed{g_s\, d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2\, d\nu} \qquad (۲۲-۱۷)$$

۱۲.۱۷ کاربرد آمار بوز-اینشتین در مورد فوتونها

یك کاواك تخلیه شده با دیواره‌های کاملاً بازتابنده را که کلاً شامل N فوتون است و از میان آنها N_s فوتون دارای بسامد ν هستند، درنظر بگیرید. فرض کنید که در داخل کاواك تکهٔ کوچکی زغال با ظرفیت گرمایی ناچیز وجود دارد. هنگامی که تکهٔ زغال فوتونها را جذب ودوباره گسیل می‌کند، هرتغییری در انرژی آنقدر کوچك خواهد بود که انرژی کل تابش را می‌توان ثابت انگاشت. دراینجا ما احتیاج به‌عبارتی برای تعیین تعداد راههایی داریم که ازآنها N_s فوتون می‌توانند ـ بدون هیچگونه محدودیت در تعداد فوتونهای موجود در یك حالت معین ـ بین g_s حالت کوانتومی توزیع شوند. فوتونهای همانند تمیزناپذیر را باعلامتهای ضربدر، $\times\times\times$، وحالتهای کوانتومی را باقراردادن آنها بین خطوط عمودی، $\times\times|\times|\times\times\times$، وغیره، مشخص می‌کنیم. بنابراین، یك نمونه از توزیع فوتونها دربین حالتها، عبارت خواهد بود از:

$$\times\times\times|\times|\times\times|\times\times\times\times\times|\times\times|\times\times\times$$

این نمایش نمادین، سه فوتون را درحالت اول، یك فوتون را در حالت دوم، دو فوتون را در حالت سوم، والخ، نشان می‌دهد. توجه داشته باشیدکه برای معرفی ۶ حالت، فقط ۵ خط عمودی لازم است، بنابراین، تعدادکل نمادهای لازم برای معرفی N_s فوتون و g_s حالت عبارت است از N_s+g_s-1. تعدادکل جایگشتهای (N_s+g_s-1) نماد عبارت است از $!(N_s+g_s-1)$، ولی این‌عبارت خیلی بزرگ است. برای ملحوظ داشتن این واقعیت‌که فوتونها تمیزناپذیر هستند، باید عبارت پیش‌گفته را بر $!N_s$ تقسیم کنیم، وبرای اینکه نشان دهیم خطوط عمودی جداکنندهٔ حالتها، تمیزناپذیرند، باید آن‌را بر $!(g_s-1)$ تقسیم کنیم. باگذاشتن g_s به‌جای (g_s-1)، مرتکب اشتباه کوچکی می‌شویم، بنابراین، پس از جمعبندی برروی همهٔ بسامدها، احتمال ترمودینامیکی عبارت

خواهد بود از

$$\Omega_{BE}=\prod_{r}\frac{(N_r+g_r)!}{N_r!\,g_r!} \qquad (۲۳-۱۷)$$

این، احتمالی است که برای آمار بوز-اینشتین مناسب است.

برای پیدا کردن توزیع فوتونها دربین بسامدها، بـه هنگام تعادل، $\ln\Omega_{BE}$ را بـا فقط یك قید، یعنی $\sum N_r h\nu = U = \text{const.}$ ، بیشینه می‌سازیم. داریم

$$\ln\Omega_{BE}=\sum\ln(N_r+g_r)!-\sum\ln N_r!-\sum\ln g_r!$$

وبا به‌کاربردن تقریب استرلینگ، $\ln x!=x\ln x-x$ ، داریم

$$\ln\Omega_{BE}=\sum(N_r+g_r)\ln(N_r+g_r)-\sum(N_r+g_r)$$
$$-\sum N_r\ln N_r+\sum N_r-\sum g_r\ln g_r+\sum g_r$$

پس از حذف‌شدن برخی از عبارات داریم

$$\ln\Omega_{BE}=\sum(N_r+g_r)\ln(N_r+g_r)-\sum N_r\ln N_r-\sum g_r\ln g_r$$

و

$$U=\sum N_r h\nu$$

بابه‌کاربردن روش ضرایب لاگرانژ، قرار می‌دهیم

$$d\ln\Omega_{BE}=\sum[1+\ln(N_r+g_r)]dN_r-\sum(1+\ln N_r)\,dN_r=0$$

یا

$$d\ln\Omega_{BE}=\sum\ln\frac{N_r+g_r}{N_r}\,dN_r=0 \qquad (۲۴-۱۷)$$

بایك قید، یعنی

$$dU=\sum h\nu\,dN_r=0$$

ازضرب آخرین معادله در $\beta-$ وجمع آن بامعادلهٔ قبل داریم

$$\ln\left(1+\frac{g_r}{N_r}\right)-\beta h\nu=0 \qquad (۲۵-۱۷)$$

$$1+\frac{g_r}{N_r}=e^{\beta h\nu}$$

و

$$\boxed{N_\nu = \frac{g_\nu}{e^{\beta h\nu} - ۱}} \qquad (۱۷-۲۶)$$

برای پی بردن به‌اهمیت فیزیکی β ، سیستم فوتونی را به‌عنوان یک سیستم ترمودینامیکی با انتروپی $S = k \ln \Omega_{BE}$ در نظر می‌گیریم. آنگاه از معادلهٔ (۱۷-۲۴) داریم

$$dS = k\, d \ln \Omega_{BE} = k \sum \ln \left(۱ + \frac{g_\nu}{N_\nu} \right) dN_\nu$$

واز معادلهٔ (۱۷-۲۵)، در حالت تعادل، داریم

$$\ln \left(۱ + \frac{g_\nu}{N_\nu} \right) = \beta h\nu$$

با جایگزینی این عبارت درمعادلهٔ پیش، خواهیم داشت

$$dS = k \sum \beta h\nu\, dN_\nu$$

اما چون $U = \sum N_\nu h\nu$ و $dU = \sum h\nu\, dN_\nu$ ، داریم

$$dS = k\beta\, dU$$

اگر حجم ثابت باشد، داریم $dS/dU = ۱/T$ ومثل همیشه

$$\beta = \frac{۱}{kT}$$

با قراردادن مقادیر g_ν و β درمعادلهٔ (۱۷-۲۶) داریم

$$N_\nu = \frac{۸\pi V}{c^۳} \frac{\nu^۲}{e^{h\nu/kT} - ۱}$$

اگرانرژی واقع درگسترهٔ بسامد بین ν و $\nu + d\nu$ را با $U_\nu\, d\nu$ نشان دهیم، داریم

$$U_\nu\, d\nu = N_\nu\, h\nu\, d\nu$$
$$= \frac{۸\pi V h}{c^۳} \frac{\nu^۳\, d\nu}{e^{h\nu/kT} - ۱}$$

چگالی انرژی طیفی u_ν ، بنابه تعریف، برابر با U_ν/V است، به‌گونه‌ای که نهایتاً

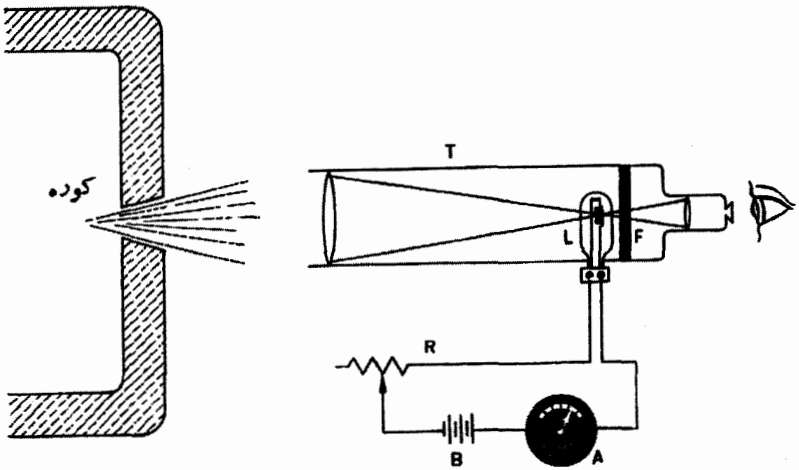
$$\boxed{u_\nu = \frac{۸\pi h}{c^۳} \frac{\nu^۳}{e^{h\nu/kT} - ۱}} \qquad (۱۷-۲۷)$$

که عبارت است از معادلهٔ تابشی پلانك.

۱۳.۱۷ تف‌سنج نوری[1]

برای اندازه‌گیری دماهایی که در ورای گسترهٔ ترموکوپل ودماسنجهای مقاومتی قراردارند، تف‌سنج نوری به‌کار می‌رود. این وسیله، همانگونه که درشکل ۸.۱۷ می‌بینیم، اساساً از یك تلسکوپ T ، که در لولهٔ آن یك صافی از شیشهٔ قرمز ویك لامپ الکتریکی کوچك L تعبیه شده، تشکیل شده‌است. اگرتف‌سنج به‌طرف کوره گرفته شده باشد، ناظری که به‌درون تلسکوپ می‌نگرد، رشتهٔ تیرهٔ لامپ رابر روی زمینهٔ روشن کوره، خواهدید. رشتهٔ لامپ، بـه‌باتری B و رئوستای R متصل است. با حرکت دادن پیچ رئوستا، جریان موجـود در رشته وبنابراین روشنایی آن را می‌توان بتدریج افزایش داد تا روشنایی رشته درست‌برابر با روشنایی زمینه شود. با استفاده از دستگاهی که قبلاً در دماهای معلوم درجه‌بندی شده است، آمپرسنج A درمدار را می‌توان درجه‌بندی کرد تامستقیماً دمای نامعلوم رابخواند. چون لازم نیست که هیچ قسمتی از دستگاه بـا جسم داغ تماس پیداکند، تف‌سنج نوری را می‌توان در دماهایی بالاتر از نقاط ذوب اکثر فلزات به‌کاربرد.

برای اینکه بفهمیم چگونه تف‌سنج نوری را در دماهای بالاتر از نقطهٔ طلا مدرج می‌کنند معادلهٔ پلانك، یعنی معادلهٔ (۱۷-۲۷) را به‌جای اینکه برحسب بسامد بنویسیم برحسب طول موج می‌نویسیم. فرض کنید کـه $u_\lambda\, d\lambda$ ، چگالی انـرژی تابشی درگسترهٔ



شکل ۸.۱۷ قسمتهای اصلی تف‌سنج نوری.

1. optical pyrometer

طول موج بین λ و $\lambda+d\lambda$ باشد. پس چون $\nu=c/\lambda$ و $|d\nu|=(c/\lambda^2)\,|d\lambda|$، داریم

$$u_\lambda\,d\lambda=8\pi hc\frac{\lambda^{-5}d\lambda}{e^{hc/\lambda kT}-1} \qquad (۲۸-۱۷)$$

فرض کنید که یک تفسنج نوری را به‌طرف یک جسم سیاه واقع در نقطهٔ ذوب متعارف طلا (۱۳۳۷٫۵۸K)، که اصطلاحاً به‌نقطهٔ طلا معروف است، بگیرند و جریان لازم برای ناپدیدشدن رشتهٔ لامپ را یادداشت کنند. حال فرض کنید که یک جسم سیاه دیگر را که در دمای بالاتر T قراردارد، باهمان تفسنج و با همان جریان، ولی این‌بار از میان یک قرص مجهز به روزنهٔ قطاعی‌شکل که زاویهٔ θی آن را می‌توان به‌دلخواه تغییر داد نظاره کنند. هنگامی که این قرص سریعاً می‌چرخد، کسری معادل $\theta/2\pi$ از تابش تمام طول موجها را عبورمی‌دهد. با کوچکتر ساختن θ، تابش ضعیف وضعیفتر می‌شود تا اینکه تابش حاصل ازجسم سیاه نقطهٔ طلا یکسان شود. دراین حالت داریم

$$\frac{u_\lambda(T_{Au})}{u_\lambda(T)}=\frac{\theta}{2\pi}$$

وبابه‌کاربردن معادلهٔ پلانک، نتیجه می‌شود

$$\frac{e^{c_2/\lambda T}-1}{e^{c_2/\lambda T_{Au}}-1}=\frac{\theta}{2\pi} \qquad (۲۹-۱۷)$$

که $c_2=hc/k=0{,}014388\ \mathrm{m/K}$. طول موجی که ازصافی عبور می‌کند، اغلب از ناحیهٔ قرمزکه درآن $\lambda=6{,}5\times10^{-7}\mathrm{m}$، انتخاب می‌شود و، همان طورکه قبلاً ذکر شد، $T_{Au}=1337{,}58\ \mathrm{K}$. حل معادلهٔ (۲۹-۱۷) برای T، دمای جسم سیاه نامعلوم را به‌دست می‌دهد.

چنانچه صافی قرمز، فقط یک نوار خیلی باریک از طول موجها را از خود عبور می‌داد واگر تمام اجسام نامعلومی که باید دماهای آنها اندازه‌گرفته شود، اجسام سیاه می‌بودند، همه چیز بر وفق مراد می‌شد. دیگر به‌هیچ نظر فیزیکی یا دستگاه دیگری‌احتیاج نداشتیم. لیکن، واقعیت امر چنین نیست. تصحیحات مشکل و پیچیده‌ای باید انجام‌گیرد تا پهنای متناهی نوار مورد نیاز برای تطبیق بصری، و نیز انحراف از شرایط جسم سیاه به‌حساب‌آورده شوند. البته رعایت این جزئیات، برعهدهٔ متخصصین است.

۱۷.۴ قوانین وین[1] و استفان-بولتزمن[2]

معادلهٔ پلانک برحسب طول موج به‌صورت زیر درمی‌آید

1. Wien 2. Stefan-Boltzmann

$$u_\lambda\, d\lambda = 8\pi hc \frac{\lambda^{-5}\, d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

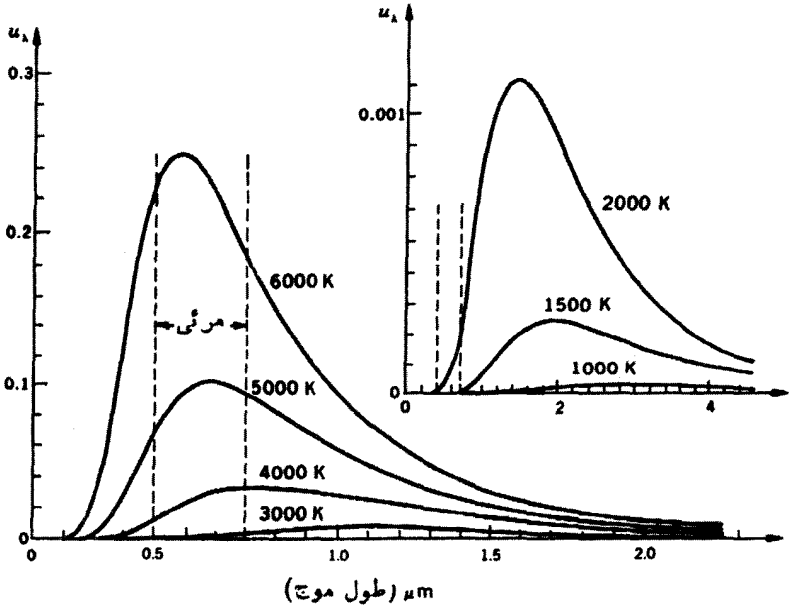
در شکل ۹.۱۷، این معادله برای هفت دمای مختلف رسم شده است. می‌بینیم که هرچه دما بیشتر باشد، طول موج λ_m که در آن چگالی انرژی بیشینه است کوچکتر است. برای مشاهدهٔ چگونگی وابستگی λ_m به T، ملاحظه می‌کنیم که وقتی $\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)$ کمینه است، u_λ بیشینه است. بنابراین

$$\frac{d}{d\lambda}[\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)] = 0$$

یا

$$5\lambda^4(e^{hc/\lambda kT} - 1) + \lambda^5 e^{hc/\lambda kT}\left(-\frac{hc}{kT}\frac{1}{\lambda^2}\right) = 0$$

درنتیجه، λی بیشینه باید درمعادلهٔ زیر صدق کند



شکل ۹.۱۷ تغییر چگالی انرژی طیفی تابش جسم سیاه در دماهای مختلف، برطبق معادلهٔ پلانک.

$$۱-e^{-hc/\lambda kT}=\frac{۱}{۵}\frac{hc}{\lambda kT}$$

یا

$$۱-e^{-x}=\frac{x}{۵}$$

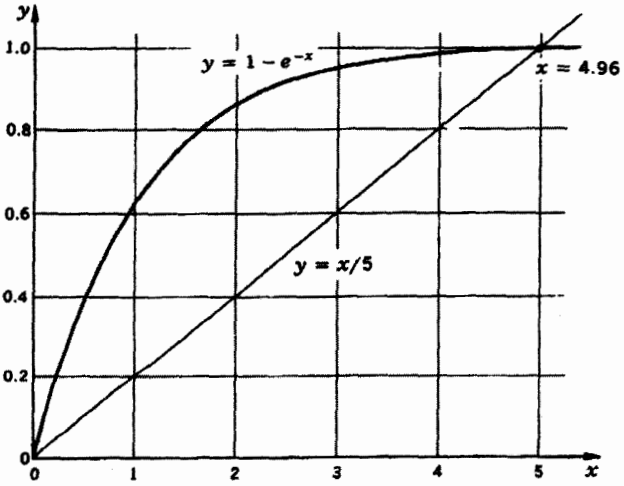
این یك معادلهٔ غیر جبری[1] است که حل‌آن بسادگی از رسم دو منحنی $y=۱-e^{-x}$ و $y=x/۵$، و تعیین نقطهٔ تلاقی آنها، x_m ، بـه‌دست می‌آیـد. این‌کار در شکل ۱۰.۱۷ انجام شده و نقطهٔ تلاقی برابر با ۴٫۹۶ است. بنابراین

$$x_m=\frac{hc}{\lambda_m kT}=۴٫۹۶$$

یا

$$\lambda_m T=\frac{hc}{۴٫۹۶k}=\frac{۶٫۶۳\times ۱۰^{-۳۴}\mathrm{J\cdot s}\times ۳\times ۱۰^{۸}\mathrm{m/s}}{۴٫۹۶\times ۱٫۳۸\times ۱۰^{-۲۳}\mathrm{J/K}}$$

و لذا



شکل ۱۰.۱۷ حل ترسیمی معادلهٔ $x/۵=e^{-x}-۱$.

1. transcendental equation

$$\boxed{\lambda_m T = ۲۹۰۰ \mu m \cdot K} \qquad (۱۷-۳۰)$$

که به‌قانون وین موسوم است. در $T = ۲۰۰۰ K$ ، داریم $\lambda_m = ۱۴۵ \mu m$ ، درحالی که در $T = ۶۰۰۰ K$، داریم $\lambda_m \approx ۵۰۰ \mu m$ ، که درشکل ۹.۱۷ نشان داده شده است.

اکنون بازمی‌گردیم به‌معادلهٔ پلانک برحسب بسامد

$$u_\nu = \frac{۸\pi h}{c^۳} \frac{\nu^۳}{e^{h\nu/kT} - ۱} \qquad (۱۷-۲۷)$$

چگالی انرژی کل u عبارت است از

$$u = \int_۰^\infty u_\nu \, d\nu = \frac{۸\pi h}{c^۳} \int_۰^\infty \frac{\nu^۳ \, d\nu}{e^{h\nu/kT} - ۱}$$

چنانچه $x = h\nu/kT$ اختیار شود، داریم

$$u = \frac{۸\pi k^۴ T^۴}{h^۳ c^۳} \int_۰^\infty \frac{x^۳ \, dx}{e^x - ۱}$$

دربخش ۲.۱۲ توضیح دادیم که در تعیین مقدار ظرفیت گرمایی یك بلور درحالت حدی، یعنی هنگامی که T به‌سمت صفر میل می‌کند، داریم

$$\int_۰^\infty \frac{x^۳ \, dx}{e^x - ۱} = ۳! \, \zeta(۴)$$

$$= ۶ \frac{\pi^۴}{۹۰} = \frac{\pi^۴}{۱۵}$$

بنابراین

$$u = \frac{۸\pi^۵ k^۴}{۱۵ h^۳ c^۳} T^۴ \qquad (۱۷-۳۱)$$

بدون اثبات می‌پذیریم که گسیلندگی تابشی[1] دیواره‌های یك کاواك، $\mathcal{R}_B$ ، که درآن تابش جسم سیاه درحال تعادل است، طبق رابطهٔ زیر باچگالی انرژی کل u مربوط می‌شود

$$\mathcal{R}_B = \frac{c}{۴} u = \frac{۲\pi^۵ k^۴}{۱۵ h^۳ c^۲} T^۴$$

این، قانون مشهور استفان-بولتزمن است که درفصل ۴ ذکر شد و به‌صورت $\mathcal{R}_B = \sigma T^۴$

1. radiant emittance

نوشته شد. لذا داریم

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2}$$

$$= \frac{2 \times (3{,}14)^5 \times (1{,}38)^4 \times 10^{-92}(\mathrm{J/K})^4}{15 \times (6{,}63)^3 \times 10^{-102}(\mathrm{J \cdot s})^3 \times 9 \times 10^{16}(\mathrm{m/s})^2}$$

$$= 56{,}3 \frac{\mathrm{nW}}{\mathrm{m^2 \cdot K^4}}$$

که با مقادیر تجربی توافق خوبی دارد.

۱۵.۱۷ فشارتابش؛ تابش جسم سیاه به‌عنوان یك سیستم ترمودینامیکی

تصویر کوانتومی تابش دریك محفظهٔ بسته، شباهت زیادی به‌تصویر کوانتومی یك گازدارد. چنانچه حجم برابر با V باشد، تعدادی فوتون را با بسامدهای بسیار گوناگون درنظر می‌گیریم ویك نمونهٔ N_νتایی با بسامد ν ازمیان آنها انتخاب می‌کنیم. هر فوتون دارای انرژی $h\nu$ وسرعت ثابت c است. فوتون جرم سکون ندارد. جرم آن تماماً ناشی‌ازسرعتش است، به‌گونه‌ای‌که $mc^2 = h\nu$ ، یا

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$

درنظریهٔ جنبشی گاز کامل‌که درفصل ۵ بررسی شد، نشان دادیم‌که فشار وارد از طرف N مولکول برروی دیواره‌ای ازمحفظه با حجم V ، عبارت است از [رك معادلهٔ (۵-۲۱)]

$$P = \frac{1}{3}\left(\frac{N}{V}\right) m \langle w^2 \rangle$$

که $\langle w^2 \rangle$ میانگین مربع سرعت است. چون تمام فوتونها دارای سرعت c هستند، عبارت زیر را برای فشار P_ν ، که مربوط به‌سهم فوتونهای با بسامد ν است، به‌دست می‌آوریم

$$P_\nu = \frac{1}{3}\frac{N_\nu}{V} \cdot \frac{h\nu}{c^2} c^2$$

$$= \frac{1}{3}\frac{N_\nu h\nu}{V} = \frac{1}{3}u_\nu$$

و برای فشار کل داریم

$$P = \frac{1}{3}\sum u_\nu$$

یا

$$\boxed{P=\frac{u}{۳}} \qquad (۳۲-۱۷)$$

بنابراین تابش جسم سیاه به‌طور کامل توسط فشار تابش، حجم تابش، و دمای دیواره‌هایی که تابش با آنها درتعادل است، مشخص می‌شود. این دما گاهی برای سهولت، دمای تابش خوانده می‌شود. توضیح اینکه، دما نه به‌تابش بلکه به‌ماده‌ای که با تابش در تعادل است، مربوط است.

چون تابش جسم سیاه توسط مختصات P ، V ، و T توصیف می‌شود، می‌توان آن را به‌عنوان یك سیستم هیدروستاتیکی بررسی کرد، وهریك ازمعادلات به‌دست‌آمده درفصل ۹ را دربارهٔ آن به‌کاربرد. می‌توان از معادلهٔ انرژی نتیجه‌ای به‌دست آورد که از اهمیت خاصی برخوردار است

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P \qquad (۱۸-۹)$$

چون $U=Vu$ و $P=u/۳$ ، و u تابعی است فقط از T ، معادلهٔ انرژی تبدیل به‌معادلهٔ زیر می‌شود

$$u=\frac{T}{۳}\frac{du}{dT}-\frac{u}{۳}$$

یا

$$\frac{du}{u}=۴\frac{dT}{T}$$

با انتگرال‌گیری از رابطهٔ بالا، داریم

$$\ln u=\ln T^۴+\ln b$$

یا

$$u=bT^۴$$

که درتوافق با معادلهٔ (۱۷-۳۱) است.

چون $P=u/۳$ و $u=bT^۴$ ، معادلهٔ حالت تابش جسم سیاه ، شکل جالب توجه زیر را پیدا می‌کند

$$P=\frac{b}{۳}T^۴ \qquad (۳۳-۱۷)$$

و

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}=\frac{dP}{dT}=\frac{۴}{۳}bT^{۳}$$

همچنین، چون $U=VbT^{۴}$

$$C_{V}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V}=۴VbT^{۳}$$

بنابراین، اولین معادلهٔ $T\,dS$ ، یعنی

$$T\,dS=C_{V}\,dT+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}dV$$

به‌صورت زیر درمی‌آید

$$T\,dS=۴VbT^{۳}\,dT+\frac{۴}{۳}bT^{۴}\,dV \qquad (۳۵-۱۷)$$

که می‌توان آن را به‌دو طریق به‌کاربرد.

۱. تغییر حجم همدمای برگشت‌پذیر. چنانچه تابش جسم سیاه، که با دیواره‌های واقع در دمای Tی یک‌کاواک در تعادل است، به‌طور همدما وادار بـه‌انبساط شود، برای ثابت نگاهداشتن دما باید به‌دیواره‌ها گرما داده شود. بنابراین داریم

$$T\,dS=\frac{۴}{۳}bT^{۴}\,dV$$

و

$$Q=\frac{۴}{۳}bT^{۴}(V_{f}-V_{i})$$

۲. تغییر حجم بی‌دررِوی برگشت‌پذیر. فرض کنید تابش جسم سیاه، کـه بـایک نقطهٔ مادی خیلی‌خیلی کوچک نظیریک‌ذرهٔ زغال درتعادل‌است، دراستوانه‌ای بادیواره‌های کاملاً بازتابنده قرارداشته باشد. چنانچه تابش را در مقابل حرکت یک پیستون وادار بـه‌انبساط کنیم، چون هیچ تبادل انـرژی بین دیواره‌هـا و تابش وجود ندارد، ایـن انبساط بی‌دررو خواهد بود. کارانجام شده برروی محیط مجاور، از انرژی داخلی ذرهٔ زغال و تابش تأمین می‌شود. چنانچه ذرهٔ زغال دارای جرم فوق‌العاده کوچکی باشد می‌توان از ظرفیت گرمایی آن درمقایسه با ظرفیت گرمایی تابش صرفنظر کرد. در خلال انبساط، تابش همواره با زغال در تعادل است، ولـی چون چگالی انرژی تابش در حال کاهش است، دمای زغال نیز کاهش می‌یابـد. دمای نهایی زغـال را می‌توان بـا قراردادن $dS=۰$ در اولین معادلهٔ $T\,dS$

به‌دست‌آورد. بنابراین

$$\frac{۴}{۳}bT^{۳}\,dV=-۴VbT^{۳}\,dT$$

یا

$$\frac{dV}{V}=-۳\frac{dT}{T}$$

و بعد از انتگرال‌گیری داریم

$$VT^{۳}=\text{const.} \qquad (۳۶-۱۷)$$

معادلهٔ بالا نشان می‌دهد که اگر حجم تابش جسم سیاه به‌طور بی‌دررو تا ۸ برابر افزایش یابد، تابش قادر است در دمایی‌که نصف دمای اولیه است، با ماده درتعادل باشد.

مسائل

۱-۱۷ کشش موجود دریك سیم فولادی‌که طول آن ۱m، قطر آن ۱mm، و دمای آن ۳۰۰K است، را به‌طور همدما ازصفر به $۱۰^{۳}$N می‌رسانیم. فرض‌کنیدکمیتهای زیر ثابت بمانند

$$\rho=۷٫۸۶\times۱۰^{۳}\,\text{kg/m}^{۳};\ \alpha=۱۲٫۰\times۱۰^{-۶}\,\text{K}^{-۱}$$

$$Y=۲٫۰۰\times۱۰^{۱۱}\,\text{N/m}^{۲},\ C_{v}=۰٫۴۸۲\,\text{J/g}\cdot\text{K}$$

(الف) چه مقدارگرما برحسب ژول منتقل می‌شود؟

(ب) چه مقدارکار برحسب ژول انجام می‌گیرد؟

(ج) تغییر انرژی داخلی چقدر است؟

(د) اگر فرایند به‌طور هم‌انتروپی انجام می‌شد، تغییر دما چقدر می‌بود؟

۲-۱۷ معادلهٔ حالت یك استوانهٔ‌کشسان کامل عبارت است از

$$\mathcal{F}=KT\left(\frac{L}{L_{۰}}-\frac{L_{۰}^{۲}}{L^{۲}}\right)$$

که K مقداری ثابت و $L_{۰}$، یعنی طول درکشش صفر، تابعی است فقط از T. چنانچه استوانه به‌طور برگشت‌پذیر وهمدما از $L=L_{۰}$ تا $L=۲L_{۰}$ کشیده شود، نشان دهیدکه

(الف) گرمای منتقل‌شده برابر است با

$$Q=-KTL_{۰}\left(۱-\frac{۵}{۲}\alpha_{۰}T\right)$$

که α_0 ، ضریب انبساط خطی در کشش صفر، به‌صورت زیر بیان می‌شود

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\frac{dL_0}{dT}$$

(ب) تغییر انتروپی داخلی عبارت است از

$$\Delta U = +\frac{5}{2}KT^2L_0\alpha_0$$

۱۷-۳ در مورد مادهٔ کشسان کامل، که معادلهٔ حالت آن در مسألهٔ ۱۷-۲ آمده است، ثابت کنید

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = AY\alpha_0 T \qquad \text{(الف)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{T}}\right)_T = L\alpha_0 T \qquad \text{(ب)}$$

۱۷-۴ یك استوانهٔ کشسان کامل دارای معادلهٔ حالتی است که درمسألهٔ ۱۷-۲ آمده‌است. وقتی طول به طور هم‌انتروپی تغییر می‌کند، یك تغییر در دما رخ می‌دهد. این اثر، اثر الاستوکالریك[1] نامیده می‌شود. اندازهٔ این اثر، باکمیت $(\partial T/\partial L)_S$ بیان می‌شود.
(الف) عبارت زیر را به‌دست‌آورید

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{KT}{C_L}\left[\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right)-\alpha_0 T\left(\frac{L}{L_0}+\frac{2L_0^2}{L^2}\right)\right]$$

که در آن، C_L ظرفیت گرمایی درطول ثابت تمام استوانه است.
(ب) برای یك نمونهٔ معین از لاستیك، مقادیر زیر را درنظر بگیرید $C_L = 2\,\mathrm{J/K}$، $\alpha_0 = 5\times10^{-4}\,\mathrm{K^{-1}}$ ، $K = 1{,}33\times10^{-2}\,\mathrm{N/K}$ ، $T = 300\,\mathrm{K}$ (عملاً ثابت). با درنظرگرفتن مقادیر ذکر شده، $(\partial T/\partial L)_S$ را به‌ازای مقادیر L/L_0 مساوی با ۱، ۱٫۱، ۱٫۵ ، و ۲ محاسبه کنید.

۱۷-۵ وقتی لاستیك کشیده نباشد، آزمایشهای پراشی اشعهٔ X ، ساختارنامنظمی را برای آن نشان می‌دهند. وقتی آن را به‌طور همدما می‌کشیم، ساختاری بلوری پدید می‌آید که نشان می‌دهد مولکولهای زنجیروار بزرگ، جهت‌دار شده‌اند.
(الف) $(\partial S/\partial \mathcal{T})_T$ مثبت است یا منفی؟

---

1. elastocaloric effect

(ب) ثابت کنید که ضریب انبساط لاستیک کشیده شده، منفی است.

۱۷-۶ یك پیل برگشت‌پذیر که نیروی محرکهٔ آن فقط بستگی به T دارد، دستخوش یك انتقال همدمای jN_F کولن الکتریسیته می‌شود

(الف) نشان دهید $$\Delta S = jN_F \frac{d\mathcal{E}}{dT}$$

(ب) نشان دهید $$\Delta G = -jN_F\mathcal{E}$$

(ج) چنانچه با نزدیك شدن T به‌صفر، معلوم شود که ΔG و ΔH به‌سمت یك مقدار واحد میل می‌کنند، چه نتیجه‌ای از $\lim_{T\to 0} \Delta S$ استنباط می‌شود؟

۱۷-۷ وقتی که سولفات روی (ظرفیت ۲) به طور شیمیایی در دمای ۲۷۳K و فشار جو، با مس واکنش می‌کند، گرمای آزاد شده در این واکنش عبارت است از $۲ر۳۱ \times ۱۰^۸ \text{J/kmol}$. نیروی محرکهٔ یك پیل دانیل در ۲۷۳ K، برابربا ۱ر۰۹۳۴V است وبا دما باآهنگ $۴ر۵۳۳ \times ۱۰^{-۴} \text{V/K}$ کاهش می‌یابد. گرمای محاسبه شدهٔ واکنش را با مقدار اندازه‌گیری شدهٔ آن، مقایسه کنید.

۱۷-۸ نیروی‌محرکهٔ پیل Zn، $ZnCl_۲$، $Hg_۲Cl_۲$، Hg، از معادلهٔ‌زیر به‌دست‌می‌آید

$$\mathcal{E} = ۱ر۰۰۰۰ + ۰ر۰۰۰۰۹۴(t - ۱۵)$$

واکنش مربوطه را نوشته، وگرمای واکنش را در دمای ۱۰۰°C حساب کنید.

۱۷-۹ (الف) ثابت کنید که برای یك دی‌الکتریك، رابطهٔ زیر برقرار است

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = T\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_E + E\left(\frac{\partial \Pi}{\partial E}\right)_T$$

(ب) با فرض اینکه معادلهٔ حالت، به‌شکل زیر باشد

$$\Pi = \epsilon_۰ \chi V E$$

که در آن خودگیری[1]، χ، فقط تابعی است از T، و حجم V ثابت است. نشان دهید که انرژی برواحد حجم دی‌الکتریك برابر است با

$$\frac{U}{V} = f(T) + \frac{\epsilon_۰ E^۲}{۲}\left(\chi + T\frac{d\chi}{dT}\right)$$

---

1. susceptibility

که $f(T)$ ، تابعی نامعین از دماست.

(ج) نشان دهیدکه انرژی برواحد حجم یك میدان الکتریکی درخلا*، برابراست با

$$\frac{\epsilon_0 E^2}{2}$$

(د) بابه‌کاربردن رابطهٔ $\epsilon = \epsilon_0(1+\chi)$ ، نشان دهیدکه انرژی کل برواحد حجم، برابر است با

$$\frac{U}{V}(\text{دی‌الکتریك} + \text{میدان}) = f(T) + \frac{\epsilon E^2}{2}\left(1 + \frac{T}{\epsilon}\frac{d\epsilon}{dT}\right)$$

۱۰-۱۷ (الف) نشان دهیدکه برای یك دی‌الکتریك، تفاضل ظرفیتهای گرمایی، بارابطهٔ زیر معین می‌شود

$$C_E - C_\Pi = T\frac{(\partial\Pi/\partial T)_E^2}{(\partial\Pi/\partial E)_T}$$

(ب) اگر $\Pi = \epsilon_0 \chi V E$ باشد، نشان دهید

$$\frac{C_E - C_\Pi}{V} = \frac{\epsilon_0 T}{\chi}\left(\frac{d\chi}{dT}\right)^2 E^2$$

(ج) اگر $\chi = C/T$ باشد، نشان دهید

$$\frac{C_E - C_\Pi}{V} = \frac{\epsilon_0 \chi}{T} E^2$$

۱۱-۱۷ درمورد یك دی‌الکتریك‌که معادلهٔ حالت آن عبارت است از $\Pi = CVE/T$ ، نشان دهید

(الف) گرمای منتقل‌شده دریك تغییر میدان همدمای برگشت‌پذیر، برابر است با

$$Q = -\frac{CV}{2T}(E_f^2 - E_i^2)$$

(ب) تغییردمای بسیارکمی‌که بایك تغییرمیدان بی‌درروی برگشت‌پذیرهمراه باشد، برابر است با

$$\Delta T = \frac{CV}{2C_E T}(E_f^2 - E_i^2)$$

۱۲-۱۷ یك بلور KCl که درآن یونهای Li به‌صورت ناخالصی وارد شده‌اند، دارای ظرفیت‌گرمایی برابر با AT^3 ، وقطبش $\Pi = (N\mu^2/3kT)E$ است، که درآن N غلظت

یونهای Li ، μ گشتاور دوقطبی الکتریکی هر یون Li ، و k ثابت بولتزمن است. اگر میدان الکتریکی اولیهٔ E_i به‌طور بی‌دررو به‌صفر رسانده شود، نشان دهیدکه تغییردمای ΔT ($\Delta T \ll T_i$) را عبارت زیر معین می‌کند

$$\Delta T = \frac{N\mu^2 E_i^2}{6kAT^2}$$

این نتیجه، که اثر الکتروکالریک[1] خوانده می‌شود، توسط لمباردو[2] و پوهل[3] درسال ۱۳۴۴/۱۹۶۵ مشاهده شد. چنانچه $T = 2\ \mathrm{K}$ و $N\mu^2/6kA = 1.6 \times 10^{-12}\ \mathrm{m^2 \cdot K^5/V^2}$، ΔT رابه‌ازای مقادیر E_i برابربا $5 \times 10^4\ \mathrm{V/m}$ ، $1 \times 10^5\ \mathrm{V/m}$ ، $5 \times 10^5\ \mathrm{V/m}$ و $1 \times 10^6\ \mathrm{V/m}$، حساب کنید.

۱۳-۱۷ دریك بلور پیزوالکتریك جهتی وجود دارد که در آن تغییر درکشش $\mathcal{T}$ ، باعث تغییر درطول L می‌شود. در همین امتداد، تغییر شدت میدان الکتریکی E ، بـا یك تغییر قطبش Π همراه است. قوانین اول و دوم، معادلهٔ زیررا به‌دست می‌دهند

$$T\,dS = dU - \mathcal{T}\,dL - E\,d\Pi$$

با فرض اینکه انتروپی تابعی از T ، $\mathcal{T}$ ، و E باشد، می‌توان نوشت

$$T\,dS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{T},E} dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{T}}\right)_{E,T} d\mathcal{T} + T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,\mathcal{T}} dE$$

تابع گیبس پیزوالکتریك G' را به‌صورت زیر تعریف کنید

$$G' = U - TS - \mathcal{T}L - E\Pi$$

ونشان دهید

$$dG' = -S\,dT - L\,d\mathcal{T} - \Pi\,dE$$

همچنین، ثابت کنید

(الف) در $\mathcal{T}$ ثابت $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,\mathcal{T}} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_{E,\mathcal{T}}$

(ب) در Eی ثابت $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{T}}\right)_{T,E} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{T},E}$

(ج) در Tی ثابت $\quad \left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,\mathcal{T}} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mathcal{T}}\right)_{T,E}$

---

1. electrocaloric 2. G. Lombardo 3. R. O. Pohl

$$T\,dS = C_{\mathcal{J},E}\,dT + T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{J},E} d\mathcal{J} + T\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_{\mathcal{J},E} dE \qquad (د)$$

۱۴-۱۷ تفاضل بین ضرایب زبك برای Bi و Pb ، برابر است با $(۰٫۴۷\ \mu V/K^2)t - 43٫7\ \mu V/K$ ، که در آن t دمای سلسیوس است.

(الف) نیروی محرکهٔ گرمایی یك ترموکوپل Bi-Pb راکه پیوندگاه مرجع آن در ۰°C و پیوندگاه آزمون آن در ۱۰۰°C است، محاسبه کنید.

(ب) ضریب پلتیهٔ پیوندگاه آزمون در ۱۰۰°C چقدر است؟ دراین پیوندگاه، چه مقدار گرمای پلتیه توسط جریان‌الکتریکی ۱۰ A ، درمدت ۵ دقیقه، منتقل می‌شود؟ این گرما به‌پیوندگاه وارد می‌شود، یا ازآن خارج می‌شود؟

(ج) تفاضل بین ضرایب تامسون در نقاط واقع بر سیمهای Bi و Pb ، که هر دو در ۵۰°C هستند، چقدر است؟

۱۵-۱۷ نیروی محرکهٔ گرمایی یك ترموکوپل Ni-Pb ، هنگامی‌که پیوندگاه مرجع آن در ۰°C است، از رابطهٔ $(۰٫۰۳۰\ \mu V/K^2)t^2 - (۱۹٫۱\ \mu V/K)t$ به‌دست می‌آید.

(الف) در ۱۲۷°C ، π چقدر است؟

(ب) در ۵۷°C ، $\sigma_{Ni} - \sigma_{Pb}$ چقدر است؟

۱۶-۱۷ (الف) مشخصات ترموکوپلی‌که در آن $\sigma_A - \sigma_B = 0$ ، چیست؟

(ب) آیا این ترموکوپل می‌تواند دماسنج خوبی باشد؟

۱۷-۱۷ انتگرال معادلهٔ (۱۷-۱۹) را ازدمای مرجع T_R تادمای نامشخص T حساب کنید،و معادلهٔ زیر را به‌دست آورید

$$\mathcal{E}_{AB} = (\pi_{AB})_T - (\pi_{AB})_{T_R} + \int_{T_R}^{T} (\sigma_A - \sigma_B)\,dT$$

(الف) این معادله را برحسب یك نیروی محرکهٔ زبك، دونیروی محرکهٔ پلتیه، و دونیروی محرکهٔ تامسون، تعبیرکنید.

(ب) با صرفنظرکردن از اثرهای برگشت‌ناپذیر، این معادله را برحسب قانون اول ترمودینامیك تفسیرکنید.

(ج) چنانچه ۳ سیم مختلف A ، B ، و C به‌صورت سری به‌هم متصل شوند، در حالی‌که تمام پیوندگاهها در دمای یکسانی هستند، ثابت‌کنید

$$(\pi_{AB})_T+(\pi_{BC})_T+(\pi_{CA})_T=0$$

(د) دو سیم A و B ، پیوندگاهی را در دمای T تشکیل می‌دهند. سرهای دیگر A و B ، توسط سیم C به‌هم متصل شده‌اند وتشکیل دوپیوندگاه می‌دهندکه هردو در T_R قرار دارند. ثابت کنید

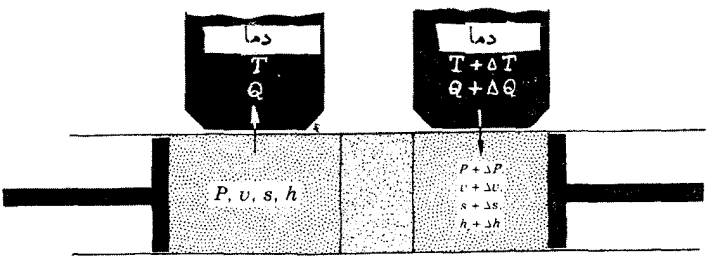
$$\mathcal{E}_{ABC}=\mathcal{E}_{AB}$$

اهمیت این نتیجه، چیست؟

۱۷-۱۸ در شکل م ۱۷-۱، یك دستگاه ایده‌آل، شبیه آنچه کـه بـرای تشریح فـرایند خفانشی به‌کاررفت، ترسیم شده است. اما، یك اختلاف بزرگ وجود دارد. فرایندخفانشی دقیقاً بی‌دررو است، درحالی که گازی که‌از توپی متخلخل شکل م۱۷-۱ می گذرد، درسمت چپ‌دریك دما وفشار ثابت، ودر سمت راست دریك دمای ثابت بالاتر نگهداشته می‌شود. چنانچه خلل وفرج توپی متخلخل به‌حدکافی کوچك باشند، معلوم خواهد شدکـه فشار در سمت راست، بیشتر از سمت چپ است. این فرایند، نشت گرمایی[1] یا اثر نودسن[2] خوانده می‌شود.

فرض کنیدکـه هر دو پیستون، به‌طور همزمان به‌سمت راست رانده شوند، و به‌این وسیله فشار ثابت P را درسمت چپ وفشار $P+dP$ را در سمت راست ایجادکنند. تحت این شرایط، فرض کنیدکه n مول گاز در مدت زمان τ انتقال یابد، همچنین فرض کنیدکه در خلال ایـن مدت، گازگرمای Q را در دمـای T از دست بدهد وگرمای $Q+\Delta Q$ را در $T+\Delta T$ به‌دست آورد.

(الف) نشان دهیدکه انتروپی ایجاد شده درمدت τ برابر است با



شکل م ۱۷-۱

1. thermal effusion 2. Knudsen effect

$$\Delta S = Q\frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Delta Q}{T} + n\Delta s$$

(ب) قانون اول را به‌کاربرید و رابطهٔ زیر را به‌دست آورید

$$\Delta Q = n\Delta h$$

(ج) نشان دهید

$$\frac{\Delta S}{\tau} = \frac{Q}{\tau}\frac{\Delta T}{T^2} - \frac{n}{\tau}\frac{v}{T}\Delta P$$

$$= I_S\frac{\Delta T}{T} - I_n v\frac{\Delta P}{T}$$

(د) I_S و $-I_n$ را برحسب توابعی خطی از $\Delta T/T$ و $\Delta P/T$ بیان‌کنید.

(ه) نشان دهید

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = -\left(\frac{I}{I_n v}\right)_{\Delta T=0}$$

و

$$\frac{L_{21}}{L_{22}} = -\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{I_n=0}$$

(و) نشان دهید

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{I_n=0} = \frac{(I_S/I_n)_{\Delta T=0}}{v} = \frac{S^\circ}{v}$$

(ز) کمیت S° عبارت است از انتروپی مربوط به‌عبور یك مول‌گاز از توپی. از نظریهٔ جنبشی، معلوم می‌شودکه مقدار این کمیت برابر است با $R/2$. ثابت‌کنید

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

که نمادهای ۱ و۲، مربوط به‌دوطرف توپی است.

(ح) معادلهٔ پیش را بابه‌کاربردن نتیجهٔ مسألهٔ ۱۱-۱۵ب، به‌دست آورید.

۱۹-۱۷ یك سیستم ترمودینامیکی به‌کمك ۵ مختصهٔ P ، V ، T ، $\mathcal{Y}$ ، و X توصیف می‌شود، که درآن

$$T\,dS = dU + P\,dV - \mathcal{Y}\,dX$$

ثابت کنید که، اگر، طبق معمول، $G=U+PV-TS$ ، داریم

(الف) $$dG=-S\,dT+V\,dP+\mathcal{Y}dX$$

(ب) $$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{X,T}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{X,P}$$

(ج) $$-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T}=\left(\frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial T}\right)_{P,X}$$

(د) $$\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial P}\right)_{T,X}$$

۱۷-۲۰ با به‌کاربردن ۵ مختصهٔ P ، V ، T ، $\mathcal{E}$ و Z برای توصیف یک پیل برگشت‌پذیر، که در آن چند گاز نیز آزاد می‌شوند، نشان دهید که

(الف) $$dG=-S\,dT+V\,dP+\mathcal{E}\,dZ$$

(ب) $$-\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{P,Z}$$

(ج) $$dH=T\,dS+V\,dP+\mathcal{E}\,dZ$$

(د) $$\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{T,P}=\mathcal{E}-T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{P,Z}$$

(ه) برای یک پیل اشباع شده، $$\Delta H=-\frac{jN_F}{J}\left[\mathcal{E}-T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P\right].$$

۱۷-۲۱ ۵ مختصهٔ P ، V ، T ، $\mathcal{J}$ ، و A را برای توصیف یک فیلم سطحی و مایع همراه با آن به‌کاربرید و نشان دهید

(الف) $$dG=-S\,dT+V\,dP+\mathcal{J}\,dA$$

(ب) $$\left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial P}\right)_{T,A}=\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P}$$

۱۷-۲۲ جاهای خالی را درجدول زیر پرکنید

	مولکولهای گاز کامل	الکترونهای رسانشی	فوتونهای واقع در یك کاواك تخلیه‌شده
N_i درمقایسه با g_i چگونه است؟			
عبارت مربوط به g_i چیست؟			
چه کسری از این حالتها پر است؟			
در هرحالت پر چند ذره وجود دارد؟			
آیا $\sum N_i = \text{const.}$؟			
چه نوع آماری مناسب است؟			

۱۷-۲۳ (الف) منحنی انرژی طیفی نور خورشید دارای بیشینه‌ای در طول موج $۴٫۸۴ \times ۱۰^{-۷}\,m$ است. با فرض اینکه خورشید یك جسم سیاه باشد، دمای سطح تابندهٔ آن چقدر است؟

(ب) چگالی انرژی تابشی خورشید چقدر است؟

(ج) فشار تابش خورشید چقدر است؟

۱۷-۲۴ حجم تابش جسم سیاه واقع دریك کاواك راکه دیواره‌های آن در دمای $۲۰۰۰\,K$ قرار دارد به‌طور برگشت‌پذیر و همدما از ۱۰ به $۱۰۰۰\,cm^۳$ می‌رسانند.

(الف) چقدر گرما منتقل می‌شود؟

(ب) تغییر انرژی تابشی چقدر است؟

(ج) چقدر کار انجام می‌شود؟

(د) چنانچه انبساط به طور برگشت‌پذیر و بی‌دررو انجام گیرد، دمای نهایی

چقدر می‌شود؟

۱۷-۲۵ ثابت کنید که برای تابش جسم سیاه

(الف) دریك فرایند هم‌انتروپی $PV^{4/3} = \text{const.}$

(ب) $$\frac{S}{V} = \frac{4}{3} bT^3$$

(ب) $$C_P = \infty$$

(د) $$G = 0$$

۱۸

پارامغناطیس یونی و سرمازاها[1]

۱۰۱۸ مغناطیس اتمی

یك اتم یا مولکول، در پایینترین حالت انرژی و به‌هنگامی که تحت تأثیر همسایگان خود یا یك میدان مغناطیسی خارجی نیست، می‌تواند به‌سبب بروز دو نوع فرایند الکترونی، دارای گشتاور مغناطیسی شود: ۱) حرکت مداری یك یا چند الکترون، و ۲) اسپینهای خنثی‌نشدهٔ یك یا چند الکترون. این دواثر، با عدد کوانتومی برایند مداری L و عدد کوانتومی اسپین کل S مشخص می‌شوند. برایند L و S با J نشان داده می‌شود. غالباً چنین اتفاق می‌افتدکه عددکوانتومی مداری L مساوی صفر است، که دراین مورد، مغناطیس اتمی کلاً از اسپین الکترونی ناشی می‌شود، زیرا $J = S$.

هنگامی که اتمها یا مولکولها آزادانه در فاز گازی درحال حرکت هستند، گشتاور مغناطیسی گاز را مقادیر L و S هراتم یامولکول خنثی تعیین می‌کند. بنابراین، گازاکسیژن پارامغناطیس است، زیرا برای هرمولکول خنثای اکسیژن درحالت پایه، عدد کوانتومی برایند مداری صفر و $S = ۱$ است. در دماهای پایینتر، هنگامی که ذرات اتمی برای تشکیل بلورها به‌هم‌متصل می‌شوند، ساختارهای اتمی‌ای که جایگاههای شبکه‌ای مختلف را اشغال

---

1. cryogenics

می‌کنند، بندرت خنثی هستند. دربلور کلرور سدیم، جایگاههای شبکه‌ای را یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلر اشغال می‌کنند. هریك از این یونها دارای پیکربندی[1] یك گاز بی‌اثر با پوسته‌های الکترونی بسته است، با $L=0$، $S=0$ و $J=0$. دربلوری که دویا چند الکترون ظرفیت ازیك اتم رها شده وتوسط اتم دیگری گرفته شده باشد، ساختارهای حاصل بازهم ممکن است دارای پیکربندی گاز بی‌اثر بدون هیچ گشتاور مغناطیسی برایند باشند.

با این‌همه، اتمهایی نظیر Cr و Fe وجود دارند که هریك با سه الکترون ظرفیت به‌صورت یونهای سه‌ظرفیتی درفاز بلوری ظاهر می‌شوند و دارای ساختار گاز بی‌اثر نیستند زیرا سومین پوستهٔ الکترونی آنها ناکامل است. این یونهای سه‌ظرفیتی Cr^{3+} و Fe^{3+} دارای گشتاور مغناطیسی هستند. اصطلاحاً گفته می‌شود که اثرحرکات مداری، توسط میدانهای یونهای مجاور «کویسته»[2] شده است، ولی بازهم یك اسپین الکترونی خالص S باقی می‌ماند، به‌گونه‌ای که $J=S$. اتمهای خاکهای نادر[3] به‌ویژه جالب توجه هستند، زیرا وقتی الکترونهای ظرفیت آنها رها می‌شود، یون حاصل فاقد پیکربندی گاز بی‌اثراست. زیرا لایهٔ $4f$ کاملاً پرنشده است. درمورد خاص گادولینیوم، که درحالت بلوری به‌شکل یون سه‌ظرفیتی Gd^{3+} است، مقدار L حالت پایه صفر است، به‌طوری که این‌بارهم داریم $J=S$.

هنگامی که یك اتم، مولکول، یایون درپایینترین ترازانرژی خود دارای یك گشتاور مغناطیسی برایند است و از همسایگان خود بقدری دور شده است که فقط به‌طور خیلی ضعیف تحت تأثیر میدانهای مغناطیسی مجاورش قرار می‌گیرد، اگر یك میدان مغناطیسی خارجی برآن اعمال شود به‌گونهٔ ساده‌ای عمل می‌کند. به‌این ترتیب که تراز انرژی می‌شکافد و به‌تعدادی حالت جدا از هم، که هریك را یك عدد کوانتومی مغناطیسی m مشخص می‌کند، تقسیم می‌شود. مقادیر مجاز وگسستهٔ m، متناظر با جهت‌گیریهای گسستهٔ بردار گشتاور مغناطیسی، نسبت به‌میدان مغناطیسی خارجی هستند. m می‌تواند باگامهایی که هرکدام یك «عدد صحیح» است از $J-$ تا J را طی کند. بنابراین، هنگامی که Fe^{3+} در پایینترین تراز انرژی خود، که درآن $J=5/2$، تحت تأثیر یك میدان مغناطیسی $\mathcal{H}$ قرار می‌گیرد، این تراز می‌شکافد و به‌شش حالت مختلف انرژی تقسیم می‌شود که mهای آنها عبارتند از

$$-\frac{5}{2},\ -\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2},\ +\frac{1}{2},\ +\frac{3}{2},\ +\frac{5}{2}$$

هنگامی که $\mathcal{H}=0$، این شش حالت همگی دارای انرژی یکسانی هستند، و لذا پایینترین

---

1. configuration 2. quenched 3. rare-earth atoms

تراز انرژی Fe^{3+} دارای واگنی[1] ۶، یا $2J+1$ است. اثریك میدان مغناطیسی خارجی این است که این واگنی را ازبین می‌برد.

اگربه‌طور دلخواه، انرژی پایینترین تراز را مساوی صفرفرض کنیم، انرژی پتانسیل مغناطیسی یون درهریك ازحالتهای مغناطیسی مساوی خواهد بود با

$$\epsilon_i = -g\mu_B\mu_0 \mathcal{H} m_i \qquad (۱-۱۸)$$

که درآن μ_B، ماگنتون بوهراست

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m^*} = ۹٫۲۷۴ \times ۱۰^{-۲۴}\ \mathrm{J/T}$$

μ_0 تراوایی فضای آزاد، و $\mathcal{H}$ میدان مغناطیسی خارجی به‌هنگامی است که نمونهٔ بلور به‌شکل یك استوانهٔ طویل است و به‌موازات $\mathcal{H}$ قراردارد. کمیت g به‌نام ضریب شکافتگی لاندہ[2] خوانده می‌شود. درمورد بلوری که میدان مغناطیسی داخلی آن (که توسط سایر یونهای مغناطیسی ایجاد می‌شود) همسانگرد است، به‌هنگام صفربودن L، داریم $g = ۲$. علامت منفی درمعادلهٔ (۱۸-۱) صرفاً دلالت براین داردکه مقادیر مثبت m به‌آن‌جهتهایی ازبردارگشتاور مغناطیسی مربوط هستندکه مؤلفه‌ای درجهت $\mathcal{H}$ دارند، و این‌جهت‌گیریها باعث‌کاهش‌درانرژی می‌شوند. وقتی‌که جهتهای یون‌طوری‌هستندکه مؤلفه‌هایی پادموازی با میدان دارند، m منفی است، و انرژی پتانسیل یون افزایش می‌یابد. یون مغناطیسی را به‌صورت یك عقربهٔ قطب‌نما درنظربگیرید. اگرعقربه را عمود بریك میدان مغناطیسی قراردهیم و بگذاریم به‌طور ایستاوار بچرخد تا گشتاور مغناطیسی آن به‌موازات میدان درآید، عقربه برروی محیط اطراف خود کار انجام می‌دهد و انرژی آن کاهش می‌یابد. برای اینکه عقربهٔ قطب‌نما درجهت پاد موازی با یك میدان مغناطیسی قرارگیرد، باید به‌هنگام چرخاندن عقربه در مقابل یك گشتاور مخالف، بر روی آن‌کار انجام گیرد، و لذا، انرژی پتانسیل آن افزایش می‌یابد.

شکافت مغناطیسی، که متناسب با میدان مغناطیسی خارجی $\mathcal{H}$ است، برای Fe^{3+} درشکل ۱.۱۸ نشان داده شده است، و برخی از داده‌های الکترونی برای پایینترین تراز انرژی چهار یون مغناطیسی سه‌ظرفیتی مهم که در داخل یك شبکهٔ بلوری وجود دارند، درجدول ۱.۱۸ درج شده‌اند.

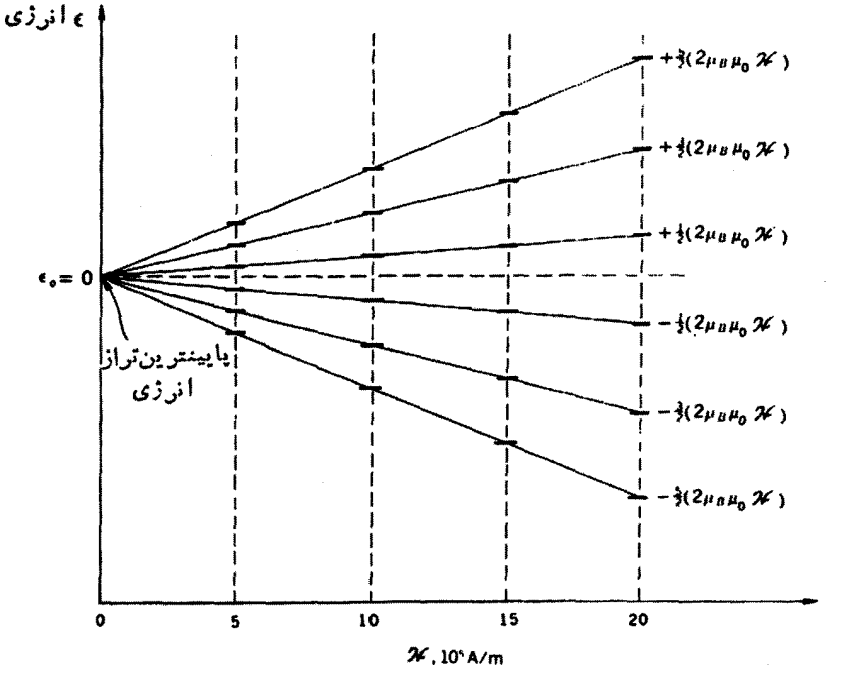
ترازهای انرژی بالاتر یك اتم یا یون نیزتوسط یك میدان مغناطیسی خارجی‌شکافته

---

1. degeneracy

* c، سرعت نور، برابر واحد فرض شده است.ـــو.

2. Landé splitting factor



شکل ۱۰۱۸ شکافتن پایینترین تراز انرژی یون Fe^{3+} دریک میدان مغناطیسی و تقسیم آن به‌شش حالت انرژی جدا ازهم.

و به‌چند حالت انرژی مغناطیسی جدا ازهم، تقسیم می‌شوند. درمورد گازی که دریک لولهٔ باریك، تحت تأثیر تخلیهٔ الکتریکی است ودربین قطبهای یك آهنربای قوی قرار داده شده است، می‌توان گفت که اتمهای واقع دریکی ازحالتهای انرژی مغناطیسی دریك تراز انرژی بالاتر ممکن است به‌یك حالت مغناطیسی از یك تراز انرژی پایینتر انتقال یابند و یك خط طیفی[1] گسیل کنند. آنچه که درغیاب میدان مغناطیسی به‌صورت یك خط طیفی واحد بود، اکنون تبدیل به چند خط طیفی می‌شود. این شکافت آشکار یك خط طیفی و تقسیم آن به‌مجموعه‌ای از خطوط، اثر زیمن خوانده می‌شود.

درشکل ۱۰۱۸ می‌توان مشاهده کرد که به‌ازای یك مقدار پایین $\mathcal{H}$، هرشش حالت مغناطیسی نزدیك به‌یکدیگر هستند، به‌گونه‌ای که، اگر $\Delta\epsilon$ اختلاف بین دوحالت مجاور

1. spectral line

جدول ۱۰۱۸ یونهای مغناطیسی موجود درنمکهای پارامغناطیسی

نمک پارامغناطیسی	یون مغناطیسی	S	L	J	g
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ زاج پتاسیم ـ کروم	Cr^{3+}	$\frac{3}{2}$	۰ (کویسته)	$\frac{3}{2}$	۲
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ زاج آمونیم ـ آهن	Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	۰ (کویسته)	$\frac{5}{2}$	۲
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ سولفات گادولینیوم	Gd^{3+}	$\frac{7}{2}$	۰	$\frac{7}{2}$	۲
$2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ (CMN نیترات منیزیم ـ سریم)	Ce^{3+}	$\frac{1}{2}$	۳	$\frac{5}{2}$	۱٫۸۴ ($\perp$) ۰٫۰۲ ($\parallel$)

باشد، این اختلاف خیلی جزئی است. اگر $\mathcal{H}$ معادل $10^5 A/m$ باشد داریم

$$\Delta\epsilon = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H} = 2 \times 9{,}27 \times 10^{-24} J/T \times 4\pi \times 10^{-7} H/m \times 10^5 A/m$$
$$= 0{,}23 \times 10^{-23} J$$

در دمای $1 K$ داریم

$$kT = 1{,}38 \times 10^{-24} J/K \times 1 K$$
$$= 1{,}38 \times 10^{-23} J$$

بنابراین، در $T = 1 K$ و به‌ازای $\mathcal{H} = 10^5 A/m$ داریم

$$\Delta\epsilon < kT \qquad (\text{برای } \mathcal{H} = 10^5 A/m)$$

اما، در یک میدان مغناطیسی قوی، مثلاً $\mathcal{H} = 2 \times 10^6 A/m$، $\Delta\epsilon$ برابر با $4{,}66 \times 10^{-23} J$ است و kT در دمای $1 K$، بازهم $1{,}38 \times 10^{-23} J$ است، بنابراین

$$\Delta\epsilon > kT \qquad (\text{برای } \mathcal{H} = 2 \times 10^6 A/m)$$

در بلورهای پارامغناطیسی مندرج درجدول ۱.۱۸، توزیع یونهای مغناطیسی بین حالتهای مغناطیسی گوناگون، توسط معادلهٔ بولتزمن

$$N_i \propto e^{\epsilon_i/kT}$$

تعیین می‌شود. بنابراین، هنگامی که $\Delta\epsilon < kT$، تمام شش حالت نزدیک به‌یکدیگری که در یک میدان ضعیف وجود دارند، می‌توانند تقریباً به طور یکسانی اشغال شوند. چون هرحالت، متناظر با یک جهت‌گیری متفاوت نسبت به میدان مغناطیسی خارجی است، قطبش مغناطیسی کلی، یا آهنربایش متعلق به‌بلور، خیلی کوچک خواهد بود. اما، هنگامی که میدان آن‌قدر قوی باشد که $\Delta\epsilon > kT$ شود، فقط پایینترین حالت، با انرژی $-J \times 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$ —، اشغال‌خواهد بود. چون این‌حالت متناظراست بایونهایی‌که به‌موازات میدان مغناطیسی خارجی قرارگرفته‌اند، آهنربایش M بزرگترین مقدار خود، یعنی مقدار اشباع M_{sat} را خواهد داشت.

۲.۱۸ مکانیک آماری یک زیرسیستم یون مغناطیسی[1]

یونهای اشغال‌کنندهٔ جایگاههای شبکه‌ای دریک بلورنمونه، نظیر کلرورسدیم، درجایگاههای خود قرار می‌گیرند (و لذا تمیزپذیر از یکدیگرند) و شدیداً تحت تأثیر همسایگان خود

1. magnetic-ion subsystem

قراردارند. هنگامی که مشخصات ارتعاشی بلور را به‌صورت یک کل مورد تحلیل قرارمی‌دهیم، معلوم می‌شود که تعداد مدهای بهنجار، سه برابر نقاط شبکه‌ای است و همچنین این $3N$ مد بهنجار را می‌توان از نظر آماری به‌صورت $3N$ نوسان‌کنندهٔ هماهنگ تمیزپذیر، اما با برهم‌کنش ضعیف، بررسی کرد. با به‌کاربردن عبارت مناسب برای احتمال ترمودینامیکی (رك بخش ۱.۱۲) و انجام عملیات معمول، معلوم شده است که دراین مورد، معادلهٔ بولتزمن را می‌توان به‌کاربرد.

همان‌گونه‌که درجدول ۱.۱۸ نشان داده شده است، بلورهای پارامغناطیسی‌ای که بیشترین مورد استعمال را در ترمودینامیك عملی دارند، شامل یونهای پارامغناطیسی‌ای هستند که توسط تعداد زیادی ذرات غیرمغناطیسی احاطه شده‌اند. هریون کروم در $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ را یك اتم پتاسیم، ۲ اتم گوگرد، ۲۰ اتم اکسیژن و ۲۴ اتم هیدروژن ـ کلاً ۴۷ ذرهٔ غیرمغناطیسی ـ احاطه می‌کند. به‌عبارت‌دیگر، یونهای کروم خیلی رقیق‌اند و ازهم دور، به‌گونه‌ای‌که برهم‌کنش مغناطیسی بین‌آنها خیلی ضعیف است. همین مطلب در مورد یونهای مغناطیسی موجود در سه نمك دیگر مندرج درجدول ۱.۱۸ نیز صادق است. رفتار یونهای مغناطیسی در یك نمك پارامغناطیسی رقیق از نظر ضعیف بودن برهم‌کنش، نظیر گازهاست، اما، البته، یونها به‌کمك مواضعشان از یکدیگر تمیزپذیرند. بنابراین، می‌توانیم روش آماری مناسب حال این ذرات تمیزپذیر با واکنش ضعیف را، به‌کاربریم.

یك قطعهٔ بلور را که شامل N یون مغناطیسی و تقریباً ۵۰ برابر این تعداد، ذرات غیرمغناطیسی است، درنظربگیرید. فرض‌کنیدکه دمای بلور آن‌قدر پایین (درحوالی ۱ K) باشد که بتوان از انرژی ارتعاشی و ظرفیت گرمایی تمام اجزا به‌غیر از یونهای مغناطیسی صرفنظرکرد. این N یون مغناطیسی، یك زیرسیستم ایجاد می‌کنندکه دمای sT مخصوص به‌خود را داراست، و ممکن است که این دما با دمای بقیهٔ بلور یکسان یا با آن متفاوت باشد. آهنربایش M (یا گشتاور مغناطیسی کل) مربوط به یونها، هیچ ربطی به بقیهٔ بلور ندارد، و میدان مغناطیسی خارجی $\mathcal{H}$ هیچ اثری برروی بقیهٔ بلور ایجاد نمی‌کند. به‌عبارت دیگر، یونهای مغناطیسی، تولید زیرسیستمی با هویت مخصوص به‌خود می‌کنند که به‌کمك مختصات $\mathcal{H}$ ، M ، و T قابل توصیف است، و بقیهٔ بلور حکم یك ظرف را برای آن دارد. انرژی پتانسیل مغناطیسی ϵ_iی هریون، مساوی است با $-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i$ ، اما این تنها انرژی متعلق به‌یون نیست.

قبلاً مشاهده کردیم که پایینترین تراز انرژی یك یون مغناطیسی درغیاب میدان مغناطیسی خارجی، واگن از مرتبهٔ $(2J+1)$ است که با شکافت ناشی ازمیدان مغناطیسی

از بین می‌رود. حتی درغیاب میدان مغناطیسی خارجی، میدانهای داخلی‌ای وجود دارند که شکافتی در پایینترین تراز انرژی ایجاد می‌کنند. البته، میدانهای مغناطیسی خیلی‌ضعیفی نیز وجود دارندکه توسط سایر یونهای مغناطیسی نسبتاً دور ایجاد می‌شوند، اما اثر این میدانها ناچیز است وگاهی می‌توان از آن درمقایسه با اثر خیلی قویتر میدان الکتریکی داخل بلور، صرفنظرکرد. این میدان، ناشی از بارهای مثبت و منفی یونهای درون شبکه است، و برهم‌کنش بین یك اتم یا یون و یك میدان الکتریکی، که به اثر استارك مشهور است، شبیه اثر زیمن است، به این ترتیب که تمام یا قسمتی از واگنی یك تراز انرژی می‌تواند براثر شکافتن الکتریکی تراز به‌تعدادی حالت الکتریکی، ازبین‌برود.

پیش‌از این دیدیم که‌یك میدان مغناطیسی $\mathcal{H}$ ، باعث پیدایش حالتهای مغناطیسی‌ای می‌شود که فاصلهٔ آنها از یکدیگر توسط رابطهٔ $\Delta\epsilon = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$ تعیین می‌شود. اغلب بهتر است که این «انرژی شکافتگی» را برحسب دمای T بیان کنیم، که درآن $kT = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$. شکافتگی مغناطیسی میدانی برابر با، مثلاً ، $2\times10^6\,\mathrm{A/m}$ متناظر است با دمای

$$T = \frac{2\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{k}$$

$$= \frac{2\times9{,}27\times10^{-24}\,\mathrm{J/T}\times4\pi\times10^{-7}\,\mathrm{H/m}\times2\times10^6\,\mathrm{A/m}}{1{,}38\times10^{-23}\,\mathrm{J/K}}$$

یا

$$T \approx 3\,\mathrm{K}$$

شکافتگی اثر استارك دراغلب بلورها، درحدود یکدهم یا یکصدم درجه یاکمتر است. گاهی اوقات میدان بلوری‌تمام‌واگنی متعلق به‌پایینترین تراز انرژی را کاملاً از بین نمی‌برد،و تراز فقط به‌تعداد کمی‌حالت‌الکتریکی تقسیم می‌شود. این شکافتگی،خیلی کوچکتر ازآن‌است که‌بتوان آن را در شکل ۱.۱۸ و درنقطه‌ای‌که $\mathcal{H}$ صفر است نمایش داد. برای سهولت، فرض‌کنیدکه اثرمیدان بلوری این باشدکه فقط ۲ حالت ایجادکندکه انرژیهای‌آنها عبارت از صفر و δ_1 و واگنیهای آنها مساوی با g_0 و g_1 باشد. در میدان مغناطیسی صفر و در دماهای خیلی پایینتر از δ_1/k ، اغلب یونها درحالت انرژی پایینتر قرار خواهندگرفت، درحالی که در دماهای خیلی‌بالاتر از δ_1/k ، دوحالت پیش‌گفته دارای جمعیتهایی متناسب با g_0/g_1 خواهند بود.

به‌کارگرفتن دقیق مکانیك آماری درمورد بلور پارامغناطیسی، با درنظرگرفتن

۱) زیرسیستم یون مغناطیسی دریك میدان $\mathcal{H}$ ، ۲) برهم‌کنش مغناطیسی و الکتریکی آن با شبکه به‌هنگامی‌که $\mathcal{H}$ صفر است، و ۳) برهم‌کنش مکانیکی‌و گرمایی‌آن با شبکه، مسئلهٔ پیچیده‌ای است. اما با به‌کاربردن روش سادهٔ بررسی ذرات جایگزیده با برهم‌کنش ضعیف، کـه درفصل ۱۲ بـرای یـك بلور به‌کار رفته است، می‌تـوان خیلی‌کارهـا کرد و مطالب بسیاری آموخت.

فرض‌کنید ϵ_i نمایـانگر انرژی کل یك یون پارامغناطیسی، مساوی بـا حاصل جمع انـرژی δ_i ناشی از شکافتگی حاصل از شکافتگی بلوری میدان و انرژی پتانسیل مغناطیسی $-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i$ ناشی ازحضور یك میدان مغناطیسی خارجی، باشد. بنابراین

$$\epsilon_i=\delta_i-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i \qquad (۲-۱۸)$$

که δ_i فقط دومقدارصفر و δ_1 رامی‌پذیرد، و m_i باگامهایی‌که هریك برابریك «عدد صحیح» است از $-J$ تا J را طی می‌کند. فـرض‌کنید N_1 ، N_2 ، ... ، N_i ، ... ، جمعیتهای لحظه‌ای و غیرتعادلی‌حالتهای گوناگون انرژی باشند. درسیستمهایی‌که ما تاکنون مطالعه کرده‌ایم، یعنی، گازکامل، بلور غیرفلزی، بلور فلزی و یك‌گاز فوتونی، معلوم شده است که می‌توان‌حاصل‌جمع $\sum N_i\epsilon_i$ را بدون هیچ ابهامی به‌عنوان انرژی داخلی U تعبیر کرد. اما، درمورد یك زیرسیستم یون پارامغناطیسی واقع در میدان مغناطیسی که درآن

$$\sum N_i\epsilon_i=\sum N_i\delta_i-\mu_0\mathcal{H}\sum N_ig\mu_Bm_i$$

ایـن امرصادق نیست. می‌بینیم کـه درجملهٔ دوم طرف راست، حاصل‌جمع عبارت است از آهنربایش M ، به‌گونه‌ای که تمامی جملهٔ دوم، یعنی $-\mu_0\mathcal{H}M$ عبارت است از انرژی پتانسیل مغناطیسی یك سیستم پارامغناطیسی با آهنربایش M دریك میدان $\mathcal{H}$ ، که نمی‌توان آن را دریك عبارت مربوط به‌انرژی داخلی گنجاند. بنابراین، ناچارهستیم نتیجه بگیریم‌که نخستین حاصل‌جمع درطرف راست عبارت است از انرژی داخلی، یعنی

$$U=\sum N_i\delta_i$$

بنابراین، حاصل‌جمع $\sum N_i\epsilon_i$ عبارت است از

$$\sum N_i\epsilon_i=U=\mu_0\mathcal{H}M \qquad (۳-۱۸)$$

کـه مـانستهٔ انتالپی است و لـذا انتالپی مغناطیسی H^* می‌باشد. اگـر سیستم یـونهای پارامغناطیسی مورد نظرمـان ۱) بـه‌صورت بی‌دررو ($dQ=0$) و ۲) در میدان ثـابت ($d\mathcal{H}=0$)، به‌سوی تعادل میل‌کند، داریم

$$d\sum N_i\epsilon_i = dU - \mu_\circ \mathcal{H} dM - M\mu_\circ d\mathcal{H}$$
$$= đQ - M\mu_\circ\, d\mathcal{H}$$
$$= \circ$$

یعنی، $\sum N_i\epsilon_i$ ثابت باقی می‌ماند.

برای سیستمی که متشکل از N یون جایگزیده با برهم‌کنش ضعیف است، انتروپی توسط رابطهٔ زیر تعیین می‌شود

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1!\, N_2! \cdots}$$

که درآن $\sum N_i = N = \text{const}$. با به‌کاربردن تقریب استرلینگ و گرفتن دیفرانسیل خواهیم داشت

$$dS = -k \sum \ln N_i dN_i$$

اگر تعادل، در $\mathcal{H}$ و N ثابت، به طور بی دررو حاصل شود، سه معادلهٔ زیر باید برقرار باشند

$$-k \sum \ln N_i\, dN_i = \circ$$
$$\sum \epsilon_i\, dN_i = \circ$$
$$\sum dN_i = \circ$$

با اعمال روش لاگرانژ خواهیم داشت

$$N_i = Ae^{-\beta\epsilon_i}$$

که درآن

$$A = \frac{N}{Z}$$

و

$$Z = \sum e^{-\beta\epsilon_i}$$

با قراردادن مقادیر تعادلی Nها درعبارت مربوط به dS ، بسادگی می‌توان نشان دادکه

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

و لذا

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i / kT}$$

با جایگزین کردن مقادیر تعادلی Nها درعبارت انتروپی، داریم

$$S = Nk \ln Z + \frac{\sum N_i \epsilon_i}{T}$$

چون $\sum N_i \epsilon_i = U - \mu_0 \mathcal{H} M$ ، داریم

$$S = Nk \ln Z + \frac{U - \mu_0 \mathcal{H} M}{T}$$

یا

$$U - TS - \mu_0 \mathcal{H} M = -NkT \ln Z$$

تابع طرف چپ مانستهٔ تابع گیبس است و لذا تابع گیبس مغناطیسی است

$$G^* = U - TS - \mu_0 \mathcal{H} M \qquad (۴-۱۸)$$

و بالاخره داریم

$$\boxed{G^* = -NkT \ln Z} \qquad (۵-۱۸)$$

اکنون

$$dG^* = dU - T\,dS - \mu_0 \mathcal{H}\,dM - S\,dT - M\mu_0\,d\mathcal{H}$$

و چون

$$T\,dS = dU - \mu_0 \mathcal{H}\,dM$$

$$dG^* = -S\,dT - M\mu_0\,d\mathcal{H}$$

بنابراین

$$M = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\partial G^*}{\partial \mathcal{H}}\right)_T$$

درنتیجه

$$\boxed{M = \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}}\right)_T} \qquad (۶-۱۸)$$

همچنین

$$S=-\left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}$$

و بنابراین

$$\boxed{S=NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}+Nk\ln Z} \qquad (۷-۱۸)$$

بالاخره

$$U=G^*+TS+\mu_0\mathcal{H}M$$
$$=-NkT\ln Z+NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}+NkT\ln Z+\mu_0\mathcal{H}M$$

و

$$\boxed{U=NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}+\mu_0\mathcal{H}M} \qquad (۸-۱۸)$$

به کمك چهار معادلهٔ داخل کادر می‌توانیم تمام اطلاعات مطلوب دربارهٔ زیر سیستم یون مغناطیسی را، پس ازاینکه تابع افراز[1] به‌صورت تابعی از T و $\mathcal{H}$ بیان شد، پیدا کنیم. چون $\epsilon_i=\delta_i-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i$ ، داریم

$$Z=\sum g_i e^{-(\delta_i-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i)/kT}$$
$$=\sum g_i e^{-\delta_i/kT}\sum e^{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i/kT}$$

یا

$$Z=Z_{\text{int}}Z_{\mathcal{H}} \qquad (۹-۱۸)$$

باید یادآوری کنیم که کارها را با این فرض ساده کرده‌ایم که شکافتگی بلوری میدان فقط دوحالت: یکی با انرژی صفر و واگنی g_0 ، و دیگری با انرژی δ_1 و واگنی g_1 ، ایجاد می‌کند. پس

$$Z_{\text{int}}=g_0+g_1e^{-\delta_1/kT} \qquad (۱۰-۱۸)$$

که فقط تابعی است از T.

---

1. partition function

در بخش بعد، Z_ν را ارزشیابی خواهیم کرد، و معلوم خواهد شد که تابعی است از $\mathcal{H}/T$.

۳.۱۸ گشتاور مغناطیسی یك زیر سیستم یون مغناطیسی

قسمت مغناطیسی تابع افراز یك زیرسیستم یون مغناطیسی از رابطهٔ زیربه‌دست می‌آید

$$Z_\nu = \sum e^{g\mu_B\mu_0 \mathcal{H} m_i/kT} \qquad (۱۱-۱۸)$$

اگر قراردهیم

$$a = \frac{g\mu_B\mu_0 \mathcal{H}}{kT} \qquad (۱۲-۱۸)$$

آنگاه، چون m_i می‌تواند مقادیر J ، $J-۱$ ، ... ، $-J+۱$ ، $-J$ را بپذیرد، خواهیم داشت

$$Z_\nu = \sum_{m_i=-J}^{m_i=+J} e^{am_i} = e^{-aJ} + e^{-a(J-۱)} + \cdots + e^{aJ}$$

این یك تصاعد هندسی متناهی با قدر نسبت e^a است، بنابراین

$$Z_\nu = \frac{e^{-aJ} - e^{a(J+۱)}}{۱ - e^a}$$

با ضرب‌کردن صورت و مخرج در $e^{-a/۲}$ داریم

$$Z_\nu = \frac{e^{-a(J+۱/۲)} - e^{a(J+۱/۲)}}{e^{-a/۲} - e^{a/۲}}$$

یا

$$Z_\nu = \frac{\sinh\left(J+\frac{۱}{۲}\right)a}{\sinh\frac{۱}{۲}a} \qquad (۱۳-۱۸)$$

بنابراین

$$\boxed{\ln Z = \ln\sinh\left(J+\frac{۱}{۲}\right)a - \ln\sinh\frac{a}{۲} + \ln\left(g_۰ + g_۱ e^{-\delta_{۱}/kT}\right)} \qquad (۱۴-۱۸)$$

چون $a = g\mu_B\mu_\circ \mathcal{H}/kT$ ، می‌بینیم که $\ln Z$ تابعی است از $\mathcal{H}$ و T.
اکنون درموقعیتی هستیم که بتوانیم M را به‌کمك معادلهٔ (۱۸-۶) ارزشیابی کنیم

$$M = \frac{NkT}{\mu_\circ}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = \frac{NkT}{\mu_\circ}\left(\frac{\partial \ln Z^N}{\partial \mathcal{H}}\right)_T$$

$$= \frac{NkT}{\mu_\circ}\left[\frac{d \ln Z^N}{da}\left(\frac{\partial a}{\partial \mathcal{H}}\right)_T\right] = \frac{NkT}{\mu_\circ}\left(\frac{g\mu_B\mu_\circ}{kT}\frac{d \ln Z}{da}\right)$$

$$= Ng\mu_B \frac{d}{da}\left[\ln \sinh\left(J+\tfrac{1}{2}\right)a - \ln \sinh \tfrac{1}{2}a\right]$$

$$= Ng\mu_B\left[\frac{\left(J+\frac{1}{2}\right)\cosh\left(J+\frac{1}{2}\right)a}{\sinh\left(J+\frac{1}{2}\right)a} - \frac{\frac{1}{2}\cosh\frac{1}{2}a}{\sinh\frac{1}{2}a}\right]$$

و بالاخره

$$M = Ng\mu_B J\left\{\frac{1}{J}\left[\left(J+\tfrac{1}{2}\right)\coth\left(J+\tfrac{1}{2}\right)a - \tfrac{1}{2}\coth\tfrac{1}{2}a\right]\right\}$$

(۱۸-۱۵)

کمیت داخل آکلاد، به احترام بریلوئن[1]، که برای نخستین بار نظریهٔ کلاسیك پارامغناطیس (متعلق به‌لانژون[2]) را بسط داد تا نظرات کوانتومی را نیز دربر بگیرد، تابع بریلوئن خوانده می‌شود و آن را با $B_J(a)$ نمایش می‌دهند. بنابراین

$$\boxed{M = Ng\mu_B J B_J(a)} \qquad (۱۸-۱۶)$$

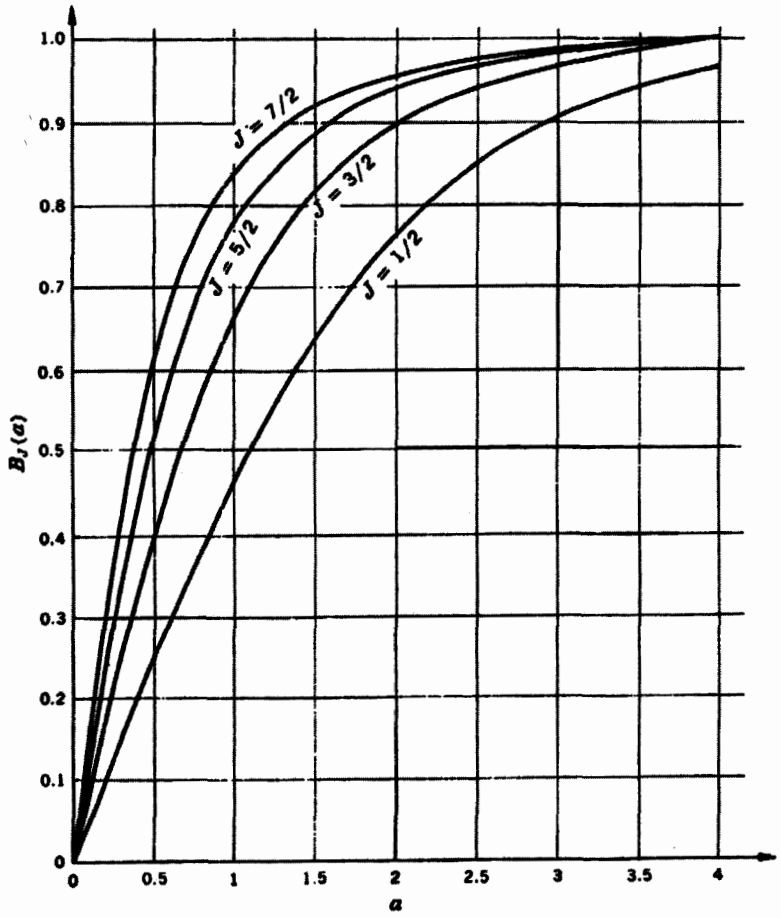
که درآن

$$B_J(a) = \frac{1}{J}\left[\left(J+\tfrac{1}{2}\right)\coth\left(J+\tfrac{1}{2}\right)a - \tfrac{1}{2}\coth\tfrac{1}{2}a\right] \qquad (۱۸-۱۷)$$

قبل ازاینکه نتایج معادلهٔ بریلوئن برای M را بررسی کنیم، جنبه‌های ریاضی تابع بریلوئن را که درشکل ۲.۱۸ برای تعدادی از مقادیر J رسم شده است، مورد مطالعه قرار می‌دهیم. بنابه‌تعریف

---

1. Brillouin 2. Langevin



شکل ۲۰۱۸ تابع بریلوئن

$$\coth x=\frac{\cosh x}{\sinh x}=\frac{e^{x}+e^{-x}}{e^{x}-e^{-x}}$$

و برای $x\gg 1$ داریم $e^{x}\gg e^{-x}$ ، به‌گونه‌ای‌که $\coth x=1$ ، بنابراین، بـرای مقادیر بزرگ a داریم

$$B_J(a)=\frac{1}{J}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{2}\right]=1 \qquad (a\gg 1 \text{ برای})$$

چون $a = g\mu_B\mu_0\mathcal{H}/kT$، مقادیر بزرگ a هنگامی‌حاصل می‌شوندکه‌داشته باشیم

$$\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT} \gg ۱$$

یا

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \gg \frac{k}{g\mu_B\mu_0} \gg \frac{۱٫۳۸ \times ۱۰^{-۲۳}\,\mathrm{J/K}}{۲ \times ۹٫۲۷ \times ۱۰^{-۲۴}\,\mathrm{J/T} \times ۴\pi \times ۱۰^{-۷}\,\mathrm{H/m}}$$

یا

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \gg ۶ \times ۱۰^{۵}\,\mathrm{A/m/K}$$

چون $M = N\mu_B g J B_J(a)$ ، نتیجه می‌شودکه برای مقادیری از $\mathcal{H}/T$ که خیلی بزرگتر از $۶ \times ۱۰^{۵}\mathrm{A/m/K}$ هستند، آهنربایش M مقدار اشباع خود، یعنی $M_{sat} = Ng\mu_B J$ را خواهدداشت، وآهنربایش بریون مغناطیسی برحسب ماگنتون بوهر، یعنی $M_{sat}/N\mu_B$ ، تبدیل می‌شود به

$$\frac{M_{sat}}{N\mu_B} = gJ \qquad (\text{برای } \mathcal{H}/T \gg ۶ \times ۱۰^{۵}\,\mathrm{A/m/K})$$

درستی این نتیجه را هنری[1] در مورد سه نمك اول مندرج درجدول ۱.۱۸ آزمایش کرد. نتایج تجربی‌رسم شده درشکل ۳.۱۸، بامعادلهٔ بریلوئن و با مقدارحدی $M/N\mu_B$ بخوبی توافق دارند.

هنگامی‌که $x \ll ۱$ ، بسادگی می‌توان نشان داد

$$\coth x = \frac{۱}{x} + \frac{x}{۳}$$

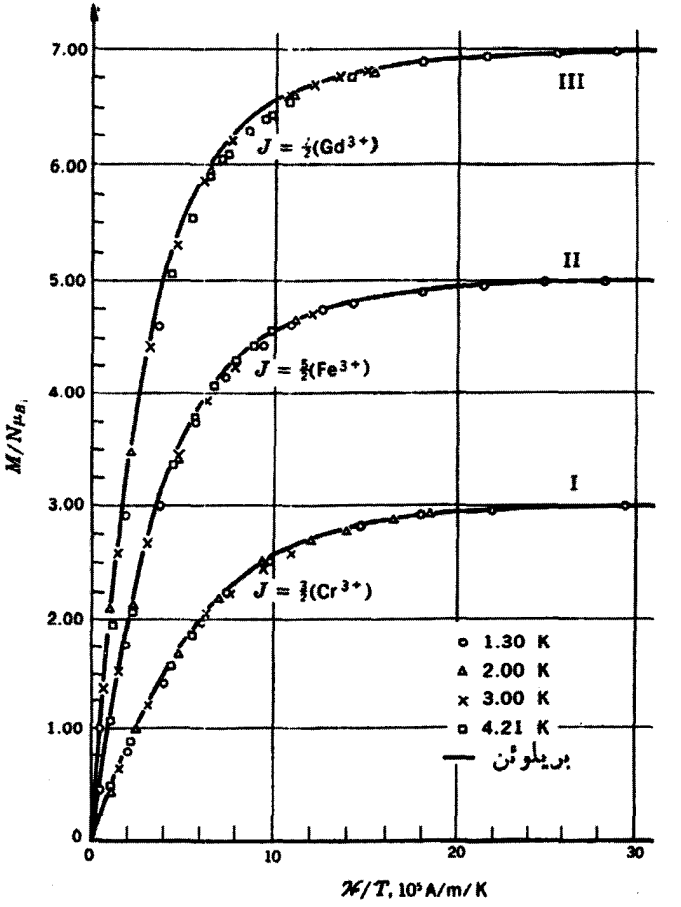
بنابراین، برای مقادیرکوچك a ، داریم

$$B_J(a) = \frac{۱}{J}\left\{\left(J+\frac{۱}{۲}\right)\left[\frac{۱}{\left(J+\frac{۱}{۲}\right)a} + \frac{۱}{۳}\left(J+\frac{۱}{۲}\right)a\right] - \frac{۱}{۲}\left[\frac{۲}{a} + \frac{a}{۶}\right]\right\}$$

$$= \frac{۱}{J}\left\{\frac{۱}{۳}\left(J+\frac{۱}{۲}\right)^{۲}a - \frac{a}{۱۲}\right\}$$

$$= \frac{a}{۳J}\left(J^{۲} + J + \frac{۱}{۴} - \frac{۱}{۴}\right)$$

1. W. E. Henry



شکل ۳۰۱۸ منحنی آهنربایش تقسیم بر تعداد ماگنتون‌های بوهر، برحسب $\mathcal{H}/T$ ، برای (I) زاج پتاسیم‌کروم ($J=3/2$) ، (II) زاج آمونیوم آهن ($J=5/2$) ، و (III) سولفات‌گادولینیم ($J=7/2$). (نقطه‌ها نتایج تجربی هنری (۱۹۵۲/۱۳۳۱) هستند و منحنیهای پر نمودارهای معادلهٔ بریلوئن.)

و سرانجام

$$B_J(a)=\frac{J+1}{3}a \qquad (\text{برای } a\ll 1)$$

مقادیر کوچك a هنگامی حاصل می‌شوند که

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \ll ۶ \times ۱۰^{۵} \mathrm{A/m/K}$$

هنگامی که چنین حالتی برقرار است، داریم

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+۱}{۳} a = \frac{Ng^{۲}\mu_B^{۲}\mu_۰ J(J+۱)\mathcal{H}}{۳kT}$$

یا

$$\boxed{M = \frac{Ng^{۲}\mu_B^{۲}\mu_۰ J(J+۱)}{۳k}\frac{\mathcal{H}}{T}} \qquad \left(\text{برای } \frac{\mathcal{H}}{T} \ll ۶ \times ۱۰^{۵} \mathrm{A/m/K}\right)$$

(۱۸-۱۸)

این معادلهٔ کوری است که قبلاً دربخش ۱۲.۲ از آن سخن‌رفت، و می‌بینیم که ثابت کوری، C_C'، عبارت است از

$$\boxed{C_C' = \frac{N\mu_B^{۲}\mu_۰ g^{۲} J(J+۱)}{۳k}} \qquad (۱۹-۱۸)$$

مقدار جرمی از بلور که دقیقاً شامل تعداد N_A (عدد آووگادرو) یون مغناطیسی است به جرم مولی $\mathcal{M}$ مشهور است. جرمهای مولی چهار بلور مندرج درجدول ۱.۱۸، درجدول ۲.۱۸ آمده است. ثابت کوری برمول از رابطهٔ

$$C_C' = \frac{۶\text{ر}۰۲ \times ۱۰^{۲۳}\ /\mathrm{mol} \times (۹\text{ر}۲۷)^{۲} \times ۱۰^{-۴۸}\,\mathrm{J^{۲}/T^{۲}} \times ۴\pi \times ۱۰^{-۷}\,\mathrm{H/m}}{۳ \times ۱\text{ر}۳۸ \times ۱۰^{-۲۳}\,\mathrm{J/K}} g^{۲} J(J+۱)$$

$$C_C' = ۱\text{ر}۵۷ \times ۱۰^{-۶} \frac{\mathrm{m^{۳}\,K}}{\mathrm{mol}} g^{۲} J(J+۱) \qquad (۲۰-۱۸)$$

به‌دست می‌آید ومقادیرمحاسبه شدهٔ مندرج درجدول ۲.۱۸ ازآن حاصل‌می‌شود. این‌مقادیر با مقادیراندازه‌گرفته شده بخوبی وفق می‌کنند.

۴.۱۸ خواص گرمایی یك زیرسیستم یون مغناطیسی

انرژی داخلی یك زیرسیستم یون مغناطیسی را معادلهٔ (۱۸-۸)، یعنی

جدول ۲۰۱۸ ثابتهای کوری و ثابتهای ظرفیت گرمایی

نمك پارامغناطیسی	m kg	$J(J+1)$	C'_c (تجربی) $10^{-5}\ \frac{m^3 \cdot K}{mol}$	C'_c (نظری) $10^{-5}\ \frac{m^3 \cdot K}{mol}$	A/R K^2
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	۰٫۴۹۹	۳٫۷۵	۲٫۳۱	۲٫۳۶	۰٫۰۱۸
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$	۰٫۴۸۲	۸٫۷۵	۵٫۵۲	۵٫۵۰	۰٫۰۱۳
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	۰٫۳۷۳	۱۵٫۷۵	۹٫۸۰	۹٫۸۹	۰٫۳۵
$2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$	۰٫۷۶۵		~ 0 (∥) ۰٫۳۹۸ (⊥)		$1{,}6 \times 10^{-6}$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_x + \mu_0 \mathcal{H} M$$

تعیین می‌کند. ازطرفی

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_x = \frac{d \ln Z_x}{da}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_x + \frac{d \ln Z_{\text{int}}}{dT}$$

$$= JB_J(a)\left(-\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT^2}\right) + \frac{d}{dT}[\ln(g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT})]$$

$$= -\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT^2} JB_J(a) + \frac{(g_1\delta_1/kT^2)e^{-\delta_1/kT}}{g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}}$$

بنابراین

$$U = -Ng\mu_B\mu_0\mathcal{H}JB_J(a) + \frac{N\delta_1}{1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}} + \mu_0\mathcal{H}M \qquad (۲۱-۱۸)$$

بنابرمعادلهٔ (۱۸-۱۶)، جملهٔ اول طرف راست عبارت است از $-\mu_0\mathcal{H}M$، که با جملهٔ سوم حذف می‌شود، به‌گونه‌ای که

$$\boxed{U = \frac{N\delta_1}{1 + \left(\frac{g_0}{g_1}\right)e^{\delta_1/kT}}} \qquad (۲۲-۱۸)$$

چون

$$T\,dS = dU - \mu_0\mathcal{H}\,dM$$

$$T\frac{dS}{dT} = \frac{dU}{dT} - \mu_0\mathcal{H}\frac{dM}{dT} \qquad (۲۳-۱۸)$$

اگر M ثابت باشد، عضو طرف چپ تبدیل به C_M می‌شود، وچون U فقط تابعی است از T، dU/dT نیز فقط تابعی از T خواهد بود. بنابراین

$$C_M = \frac{dU}{dT} \qquad (۲۴-۱۸)$$

و ازعبارت متعلق به U درمعادلهٔ (۱۸-۲۲) داریم

$$C_M = \frac{-N\delta_1(g_0/g_1)(-\delta_1/kT^2)e^{\delta_1/kT}}{[1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}]^2}$$

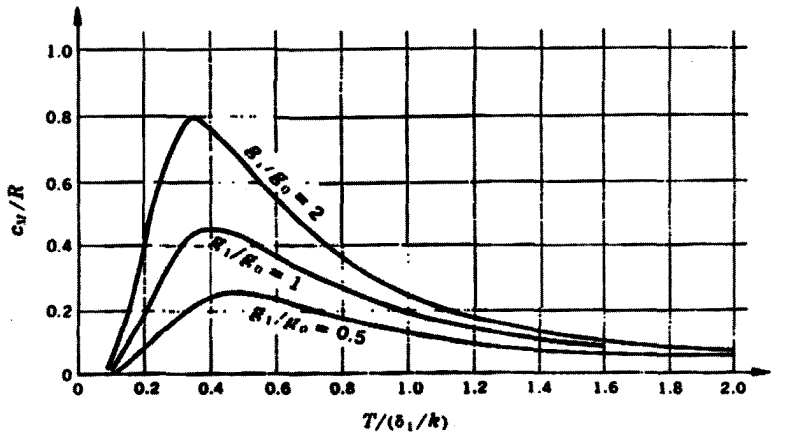
اگر $N=N_A$ باشد، چون $N_Ak=R$ ، ظرفیت گرمایی برمول، c_M ، از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\frac{c_M}{R}=\frac{\delta_1^2}{k^2T^2}\cdot\frac{(g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}}{[1+(g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}]^2} \qquad (۲۵-۱۸)$$

این معادله موسوم به‌معادلهٔ شاتکی[1] است و برای سه مقدار مختلف نسبت g_1/g_0 ، در شکل ۴.۱۸ رسم شده است.

برای پی‌بردن به‌اهمیت جنبه‌های‌عددی معادلهٔ شاتکی، یك‌زیرسیستم یون‌مغناطیسی را که درآن $\delta_1/k=0.1\ \mathrm{K}$ و $g_0/g_1=1$ ، درنظربگیرید. ازمنحنی‌میانی شکل ۴.۱۸ پیداست که در دمای $T=\delta_1/k=0.1\ \mathrm{K}$ ، داریم $c_M/R=0.2$. چون $R=8.3\ \mathrm{J/mol\cdot K}$ ، داریم $c_M\approx 1700\ \mathrm{mJ/mol\cdot K}$. اگر دمای دبی بقیهٔ بلور حدود $\Theta\approx 250\ \mathrm{K}$ باشد و مثلاً تعداد ذرات آن ۱۰۰ برابر بیشتر باشد، با استفاده ازمعادلهٔ (۱۲-۲۱)، ظرفیت گرمایی برابر می‌شود با

$$c\approx 100\left(\frac{125}{\Theta}\right)^3T^3\approx 100\times\frac{1}{8}\times(0.1)^3\approx 0.013\ \mathrm{mJ/mol\cdot K}$$



شکل ۴.۱۸ ظرفیت گرمایی شاتکی یك زیرسیستم یون مغناطیسی که پایینترین تراز انرژی آن درغیاب یك میدان مغناطیسی خارجی می‌شکافد و به‌دوحالت با واگنیهای g_0 و g_1 تبدیل می‌شود. منحنیها به‌ازای چند مقدار g_1/g_0 رسم شده‌اند.

1. Schottky's equation

بنابراین، ظرفیت گرمایی زیرسیستم یون مغناطیسی، بیش از ۱۰۰۰۰۰ مرتبه بزرگتر از ظرفیت بقیهٔ بلور است.

مقادیر δ_1/kی بسیاری از زیرسیستمها کمتر از ۰٫۱ K است. اما در دماهایی بالاتر از این مفید هستند و به کار گرفته می‌شوند. هنگامی که $T \gg \delta_1/k$ ، معادلهٔ (۱۸-۲۵) به‌رابطهٔ زیر تبدیل می‌شود

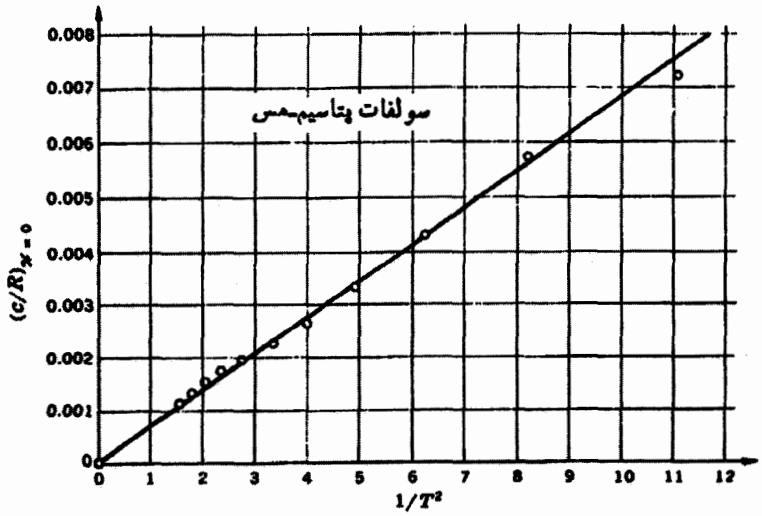
$$\frac{c_M}{R} = \frac{g_0/g_1}{(1+g_0/g_1)^2} \frac{(\delta_1/k)^2}{T^2} = \frac{\text{const.}}{T^2}$$

بنابراین، «دنبالهٔ» منحنی شاتکی یك منحنی عکس مجذوری است. واقعیت جالب توجه و مهم این است که این رفتار عکس مجذوری در دماهای بالاتر، نه‌تنها موقعی که شکافت ناشی از اثر استارك منجر به‌دو تراز واگن می‌شود، بلکه هنگامی که ترازهای نزدیك‌به‌هم، به هر تعداد، نیزوجود داشته باشد، بروز می‌کند. همچنین، معلوم می‌شود که وقتی $\mathcal{H} = 0$ ، سایرعوامل ایجاد شکافت، نظیر برهم‌کنشهای مغناطیسی بین یونها نیز منجر به یك منحنی $1/T^2$ می‌شوند. بنابراین، رسم براین است که در دماهایی بالاتر ازبیشینهٔ شاتکی، ظرفیت گرمایی بر یون-گرم یك نمك پارامغناطیسی را با معادلهٔ زیرنمایش دهند

$$\frac{c_M}{R} = \frac{A/R}{T^2} \qquad (۱۸-۲۶)$$

مقادیر A/R برای چهار نمك پارامغناطیسی درآخرین ستون جدول ۲.۱۸ درج شده و در شکل ۵.۱۸ درستی قانون $1/T^2$ درمورد سولفات پتاسیم-مس نشان داده شده است.

آخرین نمك، یعنی نیترات منیزیم-سریم (که به CMN خلاصه می‌شود) در فیزیك دماهای پایین نقش مهمی ایفا می‌کند. این نمك، بلور پیچیده‌ای است با یك ساختار بسیار ناهمسانگرد. ضریب شکافت لانده (g) در راستای موازی با محور تقارن (موسوم به‌محور مثلثی) آن قدر کوچك است که ثابت کوری تقریباً صفر است. اما در راستای عمود براین محور، مقدار ثابت کوری قابل ملاحظه است. اگریك بلور مجرد طوری قرار داده شود که محور مثلثی‌آن به‌موازات یك میدان خارجی باشد، آهنربایش‌آن خیلی کوچك خواهد بود. برای آهنربا کردن بلور فقط کافی است یك چرخش ساده به اندازهٔ ۹۰ درجه انجام شود. علاوه براین، ثابت ظرفیت گرمایی A/R به‌اندازهٔ قابل‌توجهی کوچك‌است، که نشان‌می‌دهد درغیاب میدان مغناطیسی خارجی، عوامل گوناگونی که پایینترین تراز انرژی یون سریم را می‌شکافند، دارای مقادیر کوچکی هستند. عقیده براین است که این‌شکافت نه ناشی ازاثر استارك بلکه نتیجه‌ای از برهم‌کنش یونی است.



شکل ۵.۱۸ آزمون رابطهٔ $c/R \propto 1/T^2$

مهمترین خاصیت گرمایی یك زیرسیستم یون مغناطیسی انتروپی آن است. بنابر معادلهٔ (۱۸-۷) داریم

$$S = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} + Nk \ln Z$$

و از معادلهٔ (۱۸-۱۴) داریم

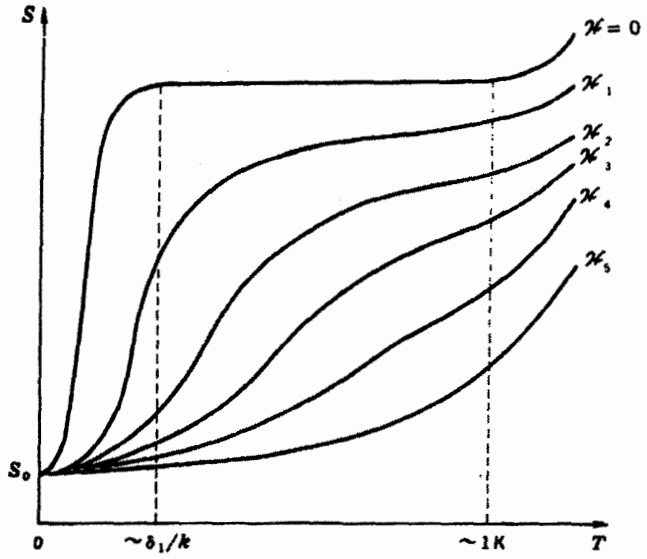
$$\ln Z = \ln \sinh\left(J+\tfrac{1}{2}\right)a - \ln \sinh \frac{a}{2} + \ln\left(g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}\right)$$

وقتی $\ln Z$ را درعبارت مربوط به S وارد می‌کنیم، معادلهٔ حاصل قدری پیچیده به نظر می‌رسد. اما اگر گسترهٔ دما را به‌دو قسمت تقسیم کنیم، این معادله خواص ساده‌ای خواهد داشت

$$(۱) \quad T \gg \delta_1/k \quad و \quad S = S_1(\mathcal{H}/T) \qquad (۱۸-۲۷)$$

$$(۲) \quad T \ll \delta_1/k \quad و \quad S = S_2(T, \mathcal{H})$$

اگر S به‌ازای مقادیر مختلفی از $\mathcal{H}$، به صورت تابعی از T رسم شود، منحنیهای حاصل شبیه منحنیهای شکل ۶.۱۸ خواهند بود. منحنی ST به‌ازای $\mathcal{H}=0$ بویژه حائز اهمیت است. در داخل گستره‌ای که با خط چین عمودی مشخص شده است، $S_{\mathcal{H}=0}$ ثابت



شکل ۶.۱۸ انتروپی یك زیرسیستم یون مغناطیسی به‌صورت تـابعی از دما به ازای مقادیر مختلف میدان مغناطیسی. در ناحیهٔ بین دوخط چین، $S\mathcal{H}=0$ و U ثابت‌اند و $C_M=0$.

است زیرا دما پایینتر ازآن است که بتواند ظرفیت گرمایی قابل‌توجهی ازذرات غیرمغناطیسی ایجادکند و درعین حال بالاتر ازآن است که اجازه دهد شکافت ناشی از میدان بلوری یـا بـرهم‌کنش یـون مغناطیسی نمود قـابل ملاحظه‌ای داشته بـاشند. چون تنها جملهٔ شامل وابستگی انرژی داخلی به‌دما (معادلهٔ (۱۸-۲۲)) را برهم‌کنش یونها با میدان بلوری، یا برهم‌کنش یونها با یکدیگر ایجاد می‌کنند، انرژی داخلی نیز دراین ناحیه از دمـا ثابت است. سرانجام‌چون $C_M=T\,dS/dT=dU/dT$ ، چنین‌نتیجه می‌شودکه دراین‌گستره، C_M مساوی صفر است.

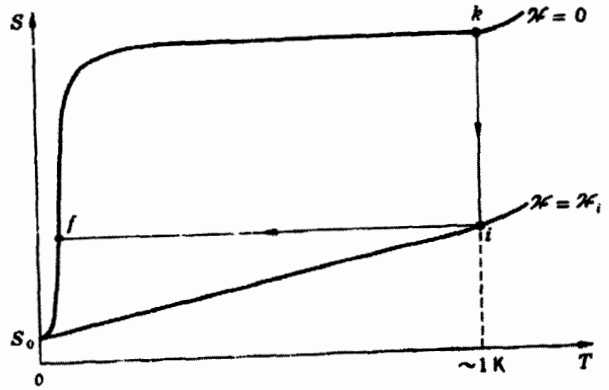
۵.۱۸ ایجاد دماهای هزارم درجه‌ای از طریق کاهش بی‌دررروی میدان مغناطیسی

تقریباً تمام خاصیتهای ماده، در دماهای زیر ۲۰ K از خود تغییرات قـابل توجهی نشان می‌دهند. دماهای پایین، تا حدود ۱ K ، را بسادگی بـا تبخیرکردن سریع ^4He بـه دست

می‌آورند. با ^3He ، می‌توان به‌حدود $0.3\,K$ نیز رسید. درسال ۱۹۲۶/۱۳۰۵ ژیاك[1] و دبی مستقل از یکدیگر عنوان کردند که به‌کمك نمکهای پارامغناطیسی به دماهای خیلی پایینتر از این‌هم می‌توان رسید. اساس روش پیشنهادی آنها به صورت نموداری درشکل ۷.۱۸ ارائه شده است، در این شکل انتروپی یك زیرسیستم یون مغناطیسی برحسب دما برای دومقدار مختلف میدان مغناطیسی خارجی، صفر و $\mathcal{H}_i$ ، رسم شده است. در دمای حدود $1\,K$ ، که ظرفیت گرمایی شبکه‌ای ذرات غیرمغناطیسی فوق‌العاده ناچیز است، نمك مورد نظر به‌طور همدما درفرایند $k \longrightarrow i$ آهنربا می‌شود. برای این‌فرایند، دومین معادلهٔ $T\,dS$ ، رابطهٔ زیررا به‌دست می‌دهد

$$T\,dS = 0 + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

جملهٔ مشتقی $(\partial M/\partial T)$ بیانگرمیزان تغییر درآرایش یك‌آهنرباست که همراه با افزایش دما (عامل برهم‌زنندهٔ نظم)، هنگامی که میدان خارجی (عامل ایجاد نظم) ثابت نگهداشته می‌شود، رخ می‌دهد. بنابراین، جملهٔ ذکر شده برای تمام موادی کـه دراین فصل با آنها سروکار داریم منفی است. چـون $(\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}}$ منفی است، در حین آهنربـا شدن همدما، حرارت خارج می‌شود.



شکل ۷.۱۸ براثرافزایش همدمـای میدان مغناطیسی $k \longrightarrow i$ انتروپی کاهش می‌یـابد. درکاهش بـی‌دررروی میدان مغناطیسی $i \longrightarrow f$ دما کاهش می‌یابد.

---

1. Giauque

دومین گام، $f \leftarrow i$، کاهش برگشت‌پذیر و بی‌دررو‌ی $\mathcal{H}$ است که در آن

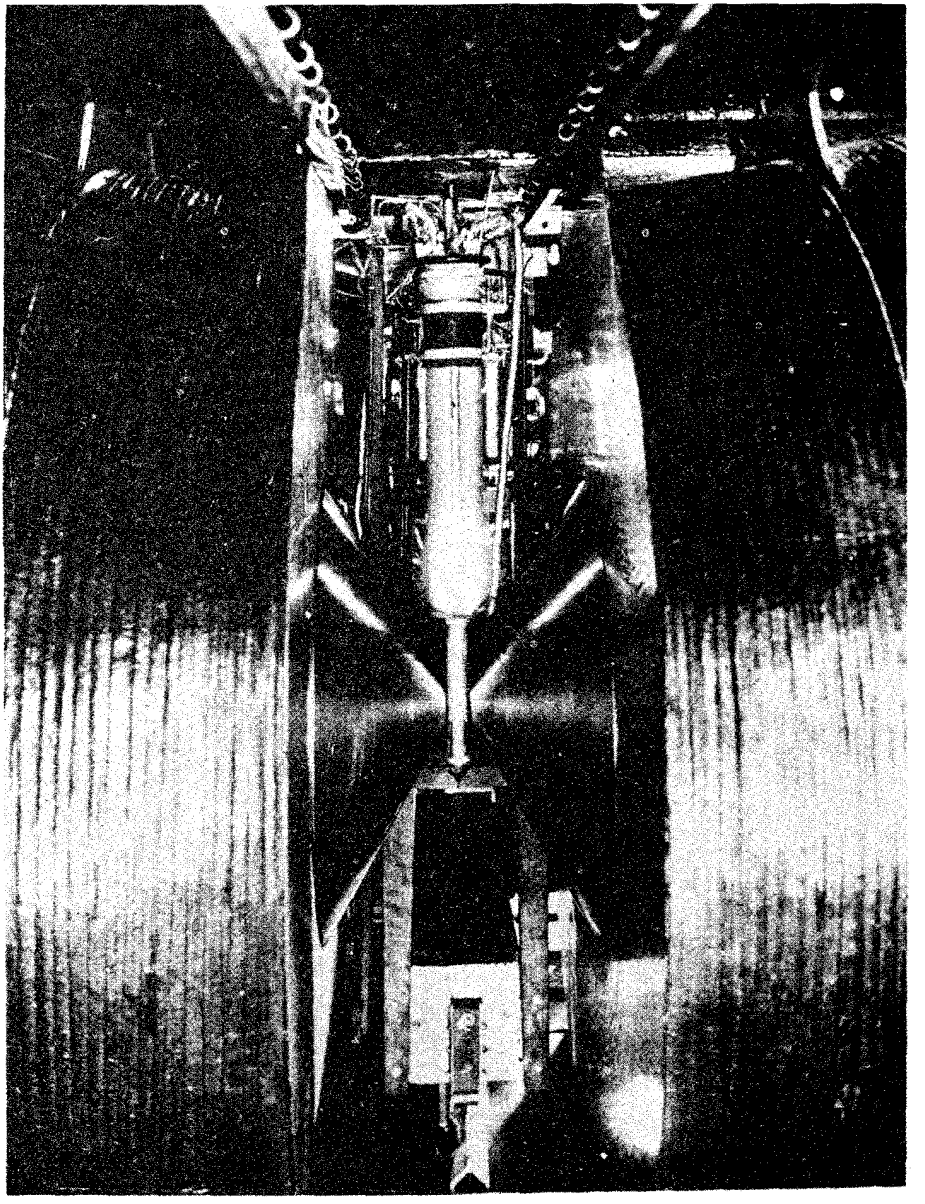
$$0 = C_{\mathcal{H}}\, dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

چون $(\partial M/\partial T)_{\mathcal{H}}$ و $d\mathcal{H}$ هردو منفی هستند، نتیجه می‌شود که dT منفی است. این تغییر دما، اثر ماگنتوکالریک[1] نامیده می‌شود. این نوع آزمایشها را برای نخستین بار در آمریکا ژیاك انجام داد و سپس در انگلستان کورتی[2] و سایمون[3]، و در هلند دهاس[4] و ویرسما[5] این کار را ادامه دادند. در این آزمایشها یك نمك پارامغناطیسی به کمك هلیوم مایع تا سرحد امکان سرد می‌شود سپس، یك میدان مغناطیسی قوی اعمال می‌شود، که سبب افزایش دما در جسم و درنتیجه ایجاد جریان گرما به هلیوم اطراف می‌شود، و درنتیجه بخشی از هلیوم تبخیر می‌شود. پس از مدتی، جسم هم قویاً آهنربا می‌شود و هم تا سرحد امکان سرد می‌شود. در این هنگام، فضای اطراف جسم از هوا تخلیه می‌شود. آنگاه میدان مغناطیسی را کاهش می‌دهند و به صفر می‌رسانند، و دمای نمك پارامغناطیسی افت می‌کند و به مقدار خیلی پایینی می‌رسد.

نمك پارامغناطیسی، یا به صورت یك بلور مجرد است، مثل پودر فشرده، یا به صورت مخلوطی است از بلورهای کوچك کروی، استوانه‌ای یا بیضوی دوار. نمك مورد نظر در فضایی قرارداده می‌شود که می‌توان آن را دریك نوبت به تلمبه، و در نوبتی دیگر به منبع گاز متصل کرد. این فضا را هلیوم مایع احاطه کرده است که فشار (و درنتیجه دمای آن) قابل تنظیم است. در اطراف هلیوم مایع از قرارداد وفضای حد فاصل از هوا تخلیه می‌شود. پیش از اینکه میدان مغناطیسی برقرار شود، مقداری گاز هلیوم به فضای حاوی نمك پارامغناطیسی وارد می‌شود. افزایش دمای حاصل از برقراری میدان مغناطیسی باعث ایجاد جریان گرما از طریق این گاز هلیوم به درون هلیوم مایع می‌شود. به عبارت دیگر، گاز هلیوم به صورت یك رسانای گرما به کار می‌رود تا به کمك آن نمك پارامغناطیسی بتواند بسرعت به تعادل دمایی برسد. بنابراین، گاز هلیوم اصطلاحاً گاز تبادلی[6] نامیده می‌شود. به محض حصول تعادل دمایی، گاز تبادلی توسط تلمبه خارج می‌شود و نمك پارامغناطیسی را درحالی که از نظر گرمایی عایق شده است برجای می‌گذارد. در گذشته در بسیاری از آزمایشها، کاهش بی‌دررو‌ی میدان با تاب دادن[7] تمامی بلور و خارج کردن آن از میدان مغناطیسی حاصل از یك آهنربای الکتریکی بزرگ، نظیر آنچه که در شکل ۸.۱۸

---

1. magnetocaloric effect
2. Kurti
3. Simon
4. de Haas
5. Wiersma
6. exchange gas
7. swinging out



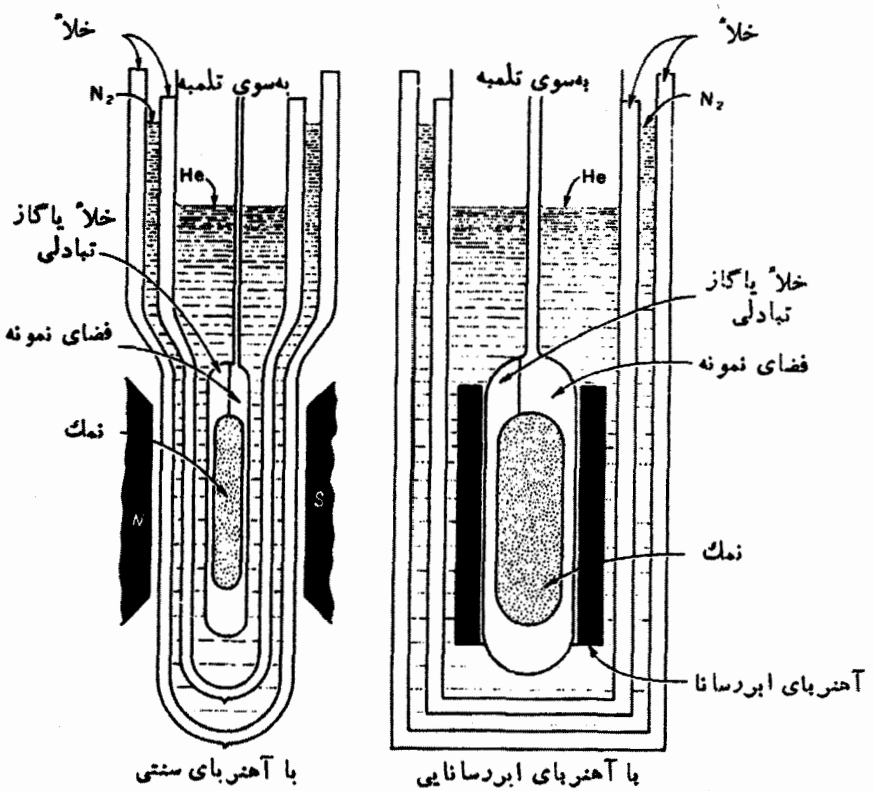
شکل ۸.۱۸ آهنربای الکتریکی مشهور امه‌کاتن[1] در بل‌وو[2] نزدیک پاریس، که سایمون وکودتی در برخی از آزمایشهای اولیه‌شان آن را به‌کار گرفتند.

---

1. Aimé Cotton 2. Bellevue

می‌بینیم، صورت می‌گرفت. درسالهای اخیر، سیم‌پیچهایی متشکل از چندین هزار دور سیم ظریف‌ابررسانا ساخته‌شده‌اندکه می‌توانند جریانهایی بین۱۰ تا ۱۰۰ آمپر را از خود عبور دهند. مادامی‌که سیم‌پیچ در دمایی قرار داشته باشدکه زیر آن دمـا سیم ابـر رسانا است، هیچگونه اتلاف انرژی درآن مشاهده نمی‌شود.درشکل ۹.۱۸ نوع سنتی ابزار آزمایش با نوع جدیدتر آن به‌طور سطحی مقایسه شده است. بـا یك آهنربای ابر رسانا ۱) می‌توان فضای نمونه را بزرگتر ساخت و، ۲) میدان مغناطیسی را قویترکرد و، ۳) قیمت آهنربـا را به یك چهارم قیمت آهنربـای معمولی رساند؛ بعلاوه ۴) تـوان مصرفی آن نیز قـابل چشم‌پوشی است.

گام بعدی این است‌که دما را تخمین بزنیم. بدین‌منظور از سیم‌پیچهای جداگانه‌ای



شکل ۹.۱۸ آزمایشهای مربوط به‌کاهش بی‌دررروی میدان مغناطیسی، بایك آهنربای ابررسانا خیلی آسانتر انجام می‌گیرند.

کـه نمك پارامغناطیسی را احـاطه می‌کنند استفاده می‌کنیم. خودگیری پـارامغناطیسی[1] $M/\mathcal{H}$ ، که تابعی از دمـاست، توسط یك مدار پلی[2] ویژه، اندازه‌گرفته می‌شود. اکنون به‌کمك معادلهٔ کوری، مقیاس جدیدی برای دما تعریف می‌کنیم. دمای جدید T^* را، کـه دمای مغناطیسی نام دارد، به‌شکل زیر تعریف می‌کنیم

$$T^* = \frac{\text{ثابت کوری}}{\text{خودگیری}} = \frac{C'_c \mathcal{H}}{M}$$

می‌بینیم که درناحیه‌ای که قانون کوری برقراراست، T^* درحقیقت همان دمای کلوین است، درصورتی که درناحیهٔ اطراف صفر مطلق، انتظار می‌رود که T^* تااندازه‌ای با دمای کلوین تفاوت داشته باشد.

نتایج اولیهٔ بـه دست آمده توسط پیشگامان بـزرگ دراین زمینه، درجدول ۳.۱۸ درج شده است (این جدول را برتن[3]، گری‌سن-اسمیت[4] و ویلهلم[5] تنظیم کرده‌اند).

مجموعه‌ای از شرایط وجود دارندکه بسادگی درآزمایشگاه قابل حصول‌اند وتحت آن شرایط ممکن است دمای نهایی را پس از یك آهنربازدایی بی‌دررو محاسبه‌کنیم. ایـن شرایط عبارتند از:

۱. دمای اولیه آن‌قدر پایین باشدکه سهم ذرات غیرمغناطیسی قابل صرفنظرشود.

۲. دما، هرگز پایینتر از دنبالهٔ منحنی شاتکی، که درآن $C_M = A/T^2$ ، نرود.

۳. مقادیر $\mathcal{H}/T$ همواره آن قدرکوچك باشندکه قانون کوری، یعنی $M/\mathcal{H} = C'_c/T$ ، برقرار باشد.

۴. میدان مغناطیسی خارجی کاهش داده شود تا به‌مقدار نازلی که درآن آهنربایش مساوی M_f است، برسد. $\mathcal{H}_f$ و M_f ، هردو را می‌توان به‌صفر رساند.

تحت این شرایط، می‌توانیم اولین معادلهٔ $T\,dS$ را به‌طریق زیربه‌کاربریم

$$T\,dS = C_M\,dT - T\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M dM$$

ازمعادلهٔ کوری داریم

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M = \frac{M}{C'_c}$$

---

1. paramagnetic susceptibility
2. bridge circuit
3. Burton
4. Grayson-Smith
5. Wilhelm

جدول ۳۰۱۸ نتایج اولیه درایجاد دماهای پایین

آزمایشگران	تاریخ	نمك پارامغناطیسی	میدان اولیه $10^6 A/m$	دمای اولیه K	دمای مغناطیسی نهایی T^*
ژیاك و مك‌دوگال	۱۹۳۳/۱۳۱۲	سولفات گادولینیوم	۰ر۶۴	۱ر۵	۰ر۲۵
دهاس، ویرسما، کرامرز	۱۹۳۳/۱۳۱۲	فلوئوریدسریم	۲ر۲۰	۱ر۳۵	۰ر۱۳
		سولفات اتیل دیپروزیم	۱ر۵۵	۱ر۳۵	۰ر۱۲
		سولفات اتیل‌سریم	۲ر۲۰	۱ر۳۵	۰ر۰۸۵
دهاس و ویرسما	۱۹۳۴/۱۳۱۳	زاج پتاسیم-کروم	۱ر۹۶	۱ر۱۶	۰ر۰۳۱
	۱۹۳۵/۱۳۱۴	زاج آمونیم-آهن	۱ر۹۲	۱ر۲۰	۰ر۰۱۸
		مخلوط زاج	۱ر۹۲	۱ر۲۹	۰ر۰۰۲۴
		زاج تانتانیم-سزیم	۱ر۹۲	۱ر۳۱	۰ر۰۰۵۵
کورتی و سایمون	۱۹۳۵/۱۳۱۴	سولفات گادولینیوم	۰ر۴۳	۱ر۱۵	۰ر۳۵
		سولفات آمونیم-منگنز	۰ر۶۴	۱ر۲۳	۰ر۰۹
		زاج آمونیم-آهن	۱ر۱۲	۱ر۲۳	۰ر۰۳۸
		زاج آمونیم-آهن	۰ر۶۶	۱ر۲۳	۰ر۰۷۲
		زاج آمونیم-آهن	۰ر۳۹	۱ر۲۳	۰ر۱۱۴

و همچنین داریم

$$C_M = \frac{A}{T^2}$$

با جایگزینی این مقادیر دراولین معادلهٔ $T\,dS$ ، و قراردادن $dS = 0$ برای یك آهنربا-زدایی بی‌دررو، خواهیم داشت

$$0 = \frac{A}{T^2}\,dT - T\mu_0 \frac{M}{C'_c}\,dM$$

یا

$$A\int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T^{۲}}=\frac{\mu_{۰}}{C'_{C}}\int_{M_i}^{M_f}MdM$$

که درآن، ماده وامغناطیده می‌شود تا مغناطیدگی آن به M_f برسد. با محاسبهٔ انتگرالها نتیجه می‌شود

$$\frac{A}{۲}\left(\frac{۱}{T_f^{۲}}-\frac{۱}{T_i^{۲}}\right)=\frac{\mu_{۰}}{۲C'_{C}}(M_i^{۲}-M_f^{۲})$$

و با به‌کاربردن معادلهٔ کوری داریم

$$\frac{۱}{T_f^{۲}}-\frac{۱}{T_i^{۲}}=\frac{\mu_{۰}C'_{C}}{A}\left(\frac{\mathcal{H}_i^{۲}}{T_i^{۲}}-\frac{\mathcal{H}_f^{۲}}{T_f^{۲}}\right)$$

یا

$$\frac{T_f}{T_i}=\sqrt{\frac{\mu_{۰}(C'_{C}/A)\mathcal{H}_f^{۲}+۱}{\mu_{۰}(C'_{C}/A)\mathcal{H}_i^{۲}+۱}} \qquad (۲۸-۱۸)$$

هنگامی‌که $\mathcal{H}_f=۰$ ، داریم

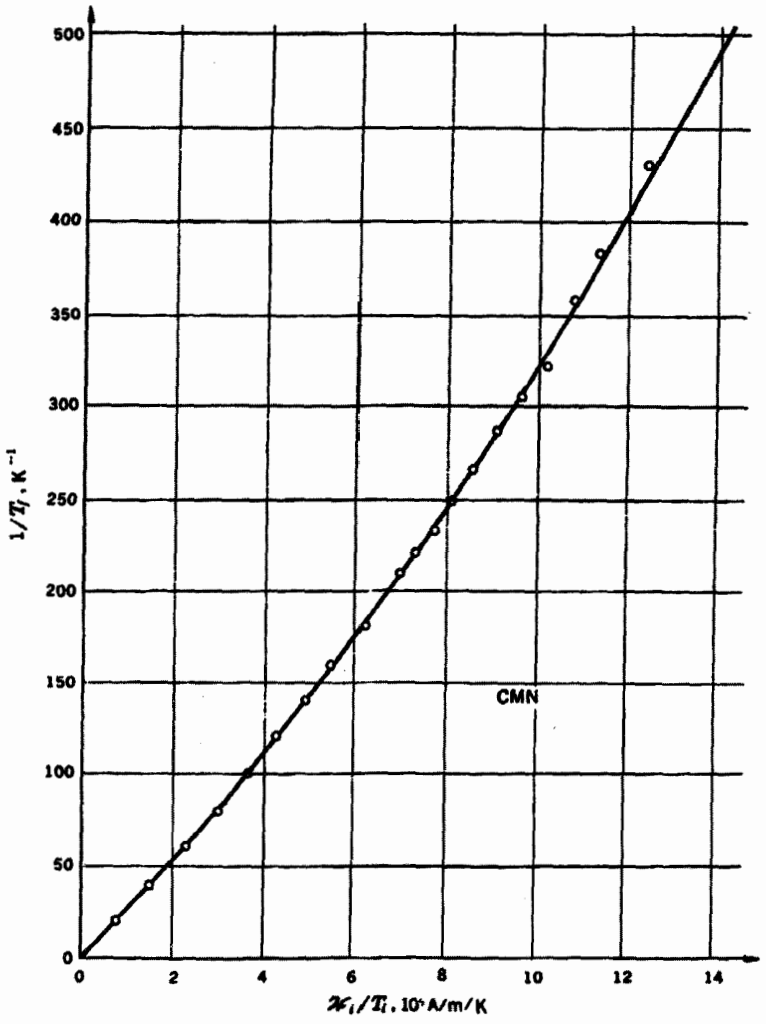
$$\left(\frac{T_i}{T_f}\right)^{۲}=۱+\frac{\mu_{۰}C'_{C}}{A}\mathcal{H}_i^{۲} \qquad (۲۹-۱۸)$$

که نشان می‌دهد پایینترین دماها توسط نمکهایی به دست می‌آیندکه درآنها A کوچك و C'_{C} بزرگ است. ازمقادیر A/R و C'_{C} درجدول ۲.۱۸ می‌توان دریافت که برای این‌کار نیترات منیزیم‌سریم، با ضریبی بیش از ۱۰۰، مطلوبترین نمك است. منحنی‌شکل ۱۰.۱۸ نشان می‌دهدکه برای CMN شرایطی‌که تحت آن معادلهٔ (۱۸-۲۹) به‌دست‌آمد، بخوبی تا ۰٫۰۱ K برقرار هستند. باقیماندهٔ منحنی (تا ۰٫۰۰۲ K) نتیجهٔ آزمایشهای دانیلز[1] و رابینسون[2]، هودسن[3]، رادفورد[4] وکایزر[5]، و دکلرك[6]، همراه باآزمایشها ومحاسبات نظری فرانکل[7]، شرلی[8]، و استون[9] است. تمام منحنی این امکان را به‌وجود می‌آوردکه CMN به‌عنوان یك دماسنج، تا دمای ۰٫۰۰۲ K ، به‌کار گرفته شود.

بیشترین‌آزمایشهای مربوط به‌کاهش‌بی‌درروی میدان، به‌منظور دستیابی به‌پایینترین

---

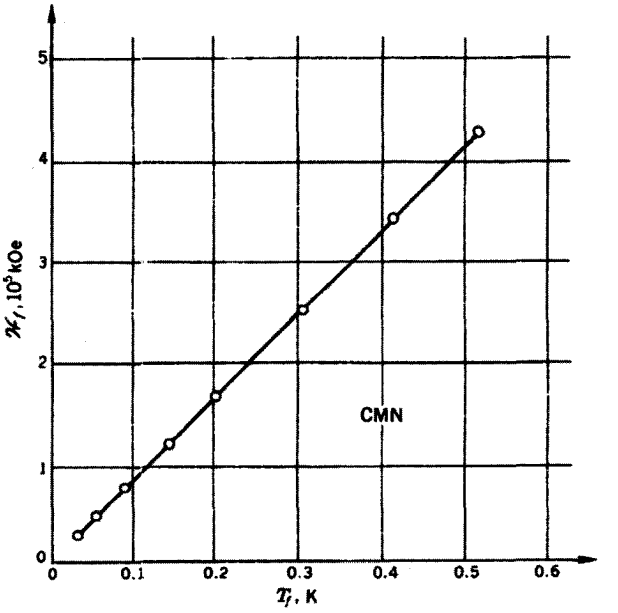
1. Daniels 2. Robinson 3. Hudson
4. Radford 5. Kaeser 6. de Klerk
7. Frankel 8. Shirley 9. Stone



شکل ۱۰.۱۸ کاهش بی‌دررویِ میدان مغناطیسی تا میدان صفر، برای نیترات منیزیم-سریم (۱۹۶۵/۱۳۴۴، فرانکل، شرلی و استون).

دمای ممکن، که درآن کاهش میدان تا $\mathcal{H}_f = 0$ ادامه می‌یابد، انجام‌می‌گیرند. اگربه‌جای کاهش دادن میدان و رساندن آن به‌صفر، درناحیه‌ای از میدان و دما که توسط فضای بین خطوط عمودی خط چین شکل ۶.۱۸ مشخص‌شده است (مثل $\mathcal{H}_2 \to \mathcal{H}_5$ یا $\mathcal{H}_3 \to \mathcal{H}_1$) توقف‌کنیم، نتایج غریبی به‌دست می‌آوریم. اولاً انتروپی تابعی است فقط از $\mathcal{H}/T$، بنابراین، درحین کاهش هم انتروپی $\mathcal{H}$ (به طووری‌که به صفر نرسد)، چون S ثابت است،

نسبت $\mathcal{H}/T$ باید ثابت باقی بماند. صحت این امرتحت شرایط گفته شده را نتایج تجربی هیل[1] و میلنر[2]، که درشکل ۱۱.۱۸ نشان داده شده‌اند، تأیید می‌کنند. ثانیاً، اگر $\mathcal{H}/T$ ثابت باشد، چون M تابعی‌است فقط از $\mathcal{H}/T$، مقدار آن نیز ثابت خواهد بود! بنابراین، اگرآهنربایش تغییر نکند، جملهٔ «وامغناطش» بی‌دررو، اسم بی‌مسمایی است. درنتیجه به‌جای‌آن‌کلمهٔ «گاؤس‌زدایی[3]» پیشنهاد شده‌است. چون‌گاؤس یك یکای cgs است، فرایند بی‌درورویی را که به غلط «وامغناطش» نامگذاری شده است، دراین‌کتاب کاهش بی‌دررو میدان مغناطیسی خواهیم‌نامید. اگر M تغییرنکند (و این امررا دهاس، وبرسما وکازیمیر[4] درسالهای ۱۹۳۶/۱۳۱۵ و ۱۹۴۰/۱۳۱۹ به‌طور تجربی بررسی و اثبات‌کرده‌اند)، کار $\mu_0 \int \mathcal{H} dM$ مساوی صفر است. اما دریك فرایند بی‌دررو، کرانجام شده مساوی تغییرانرژی داخلی است، به‌گونه‌ای‌که ΔU صفر است. چون ظرفیت گرمایی در مغناطش ثابت، یعنی



شکل۱۱.۱۸ نسبت $\mathcal{H}_f/T_f$ درحین کاهش بی‌دررو میدان مغناطیسی CMN از T_i (که همیشه ثابت باقی می‌ماند) و $\mathcal{H}_i$ به T_f و $\mathcal{H}_f$، ثابت است. (هیل و میلنر، ۱۹۵۷/۱۳۳۶)

1. Hill 2. Milner 3. degaussing 4. Casimir

C_M ، مساوی $(\partial U/\partial T)_M$ می‌باشد، C_M نیز مساوی صفر است. اگر نخستین معادلهٔ $T\,dS$ را برای این فرایند به‌کار گیریم

$$T\,dS = C_M\,dT - T\mu_0\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M dM$$

به‌این‌نتیجه می‌رسیم که dS ، C_M و dM همه مساوی صفرهستند. البته باید درنظرداشت که این نتایج فقط هنگامی‌که دما خیلی پایین نباشد و میدان نیز به صفر نرسیده باشد، برقرارند. بعداً معلوم خواهد شد که این شرایط دربعضی از آزمایشهای مربوط به زیر-سیستمهای مغناطیسی-هسته‌ای دارای اهمیت‌اند.

فرض‌کنید ϵ_i انرژی یك یون با عددکل‌کوانتومی m_i درمیدان $\mathcal{H}$ باشد. هنگامی که میدان به‌اندازهٔ اندك $d\mathcal{H}$ تغییر می‌کند، تغییر انرژی $d\epsilon_i$ عبارت است از

$$d\epsilon_i = -g\mu_B\mu_0 m_i d\mathcal{H}$$

و اگر N_i جمعیت m_iامین حالت باشد، داریم

$$\sum N_i\,d\epsilon_i = -\left(\sum N_i g\mu_B m_i\right)\mu_0\,d\mathcal{H}$$

یا

$$\sum N_i\,d\epsilon_i = -M\mu_0\,d\mathcal{H} \qquad (۳۰-۱۸)$$

$\sum N_i\epsilon_i$ عبارت است از انرژی کل یونها، یعنی حاصل جمع انرژی داخلی U و انرژی پتانسیل مغناطیسی $-\mu_0\mathcal{H}M$. بنابراین

$$\sum N_i\epsilon_i = U - \mu_0\mathcal{H}M$$

و

$$\sum \epsilon_i\,dN_i + \sum N_i\,d\epsilon_i = dU - \mu_0\mathcal{H}\,dM - M\mu_0\,d\mathcal{H}$$

چون $\sum N_i\,d\epsilon_i = -M\mu_0\,d\mathcal{H}$، رابطهٔ بالا تبدیل به‌رابطهٔ زیر می‌شود

$$\sum \epsilon_i\,dN_i = dU - \mu_0\mathcal{H}\,dM$$

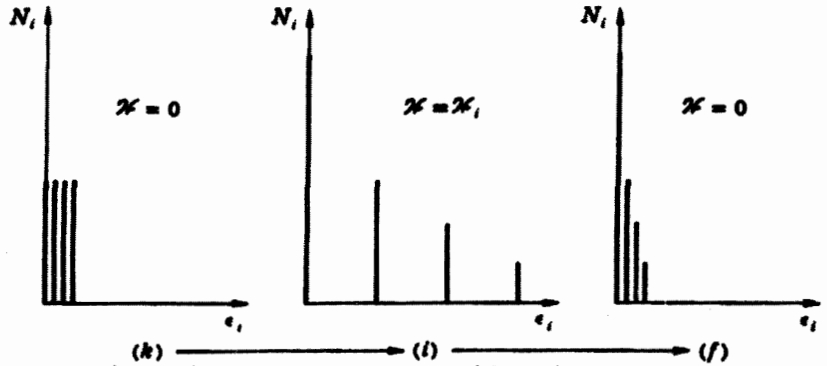
یا

$$\boxed{\sum \epsilon_i\,dN_i = T\,dS} \qquad (۳۱-۱۸)$$

نتیجتاً کاهش همدمای انتروپی، که درنخستین گام تمام آزمایشهای مربوط به ایجاد دماهای

پایین صورت می‌گیرد، باید شامل تغییراتی در N_i ، یعنی تغییر درجمعیت شود. امـا، در دومین گام، که یك کاهش بی‌دررووی میدان مغناطیسی رخ می‌دهد، dS صفراست و بنابراین dN_iها همه صفراند، یعنی جمعیتها بدون تغییر باقی‌می‌مانند.

درشکل ۱۲.۱۸-k ، زیرسیستم یون مغناطیسی درمیدان صفر قراردارد، و بنابراین حالتهای انرژی مغناطیسی خیلی به‌هم نزدیك‌اند و بخشی از واگنی توسط آثار الکتریکی و مغناطیسی داخلی ازبین می‌رود. چون حالتها خیلی به‌هم نزدیك‌اند، جمعیتهای موجود درآنها باهم مساوی هستند. از $i \longrightarrow k$ ، جمعیتها تغییرمی‌کنند، بـه‌طوری‌کـه حالتهای کم انـرژی، همان‌گونـه‌کـه در شکل ۱۲.۱۸-i نشان داده شده است، جمعیتشان زیـاد می‌شود. درآخرین گام، $f \longrightarrow i$ ، جمعیتها ثابت‌باقی‌می‌مانند تا انتروپی‌را ثابت نگهدارند.



شکل ۱۲.۱۸ تغییرات حاصل در حالتهای انـرژی و جمعیتهای یونی درخلال ایجاد همدمای میدان مغناطیسی $i \longrightarrow k$ وکاهش بی‌دررووی میدان مغناطیسی $f \longrightarrow i$.

۶.۱۸ دماسنجی دماهای پایین

هنگامی‌که یك گاز به‌مایع تبدیل می‌شود، نقطهٔ جوش‌متعارف (یا، درمورد بی‌اکسیدکربن، نقطهٔ تصعید متعارف) و دماها و فشارهای نقطهٔ سه‌گانه باید با دقت زیادی تعیین شوند. دماها معمولاً به‌کمك دماسنج گاز هلیوم، طبق اصول مشروحه درفصل یـك، اندازه‌گرفته می‌شوند. حباب دماسنج گازی، غـالباً در داخل دستگاه مـابعساز تعبیه می‌شود. فشارهـا معمولاً به‌کمك‌یك فشارسنج جیوه‌ای، که‌از درون تلسکوپ کاتتومتر[1] نظاره می‌شود، اندازه گرفته می‌شوند. پس از اینکه این دماها و فشارها انـدازه‌گرفته شدند، می‌تـوان آنها را

1. cathetometer

به‌عنوان نقاط ثابتی برای درجه بندی دماسنجهای گازی با ساختمان ساده‌تر، به‌کاربرد. برخی از مهمترین نقاط ثابت فیزیك دماهای پایین، درجدول ۴.۱۸ درج شده‌اند.

جدول ۴.۱۸ نقاط ثابت مفید درفیزیك دماهای پایین

گاز	نقطهٔ بحرانی	نقطهٔ جوش متعارف	نقطهٔ سه‌گانه	نقطهٔ تصعید متعارف
بی‌اکسیدکربن	۳۰۴ K		۲۱۶٫۶ K	۱۹۴٫۷ K
	۷٫۴ MPa		۰٫۵۱۸ MPa	۱۰۱ kPa
ازت	۱۲۶٫۲۶ K	۷۷٫۳۵ K	۶۳٫۱۴ K	
	۳٫۳۹۸ MPa	۱۰۱ kPa	۱۲٫۵ kPa	
هیدروژن متعارف	۳۳ K	۲۰٫۳۹ K	۱۳٫۹۶ K	
	۱٫۲۹۷ MPa	۱۰۱ kPa	۷٫۲۱ kPa	
هلیوم ۴	۵٫۲۰ K	۴٫۲۲۴ K	۲٫۱۷۲ K	
	۲۲۹ kPa	۱۰۱ kPa	۵٫۰۵ kPa	
هلیوم ۳	۳٫۳۲K	۳٫۱۹۵ K	۰٫۰۲۶ K	
	۱۱۶ kPa	۱۰۱ kPa	۳٫۴ MPa	

پایینترین دمایی‌که می‌توان بآسانی توسط ^4He مایع به‌آن دست یافت، درحدود ۱ K است. برای این‌کار بخار را با بیشترین سرعت ممکن از طریق لوله‌ای‌که تا سرحد امکان قطور انتخاب شده است، با تلمبه تخلیه می‌کنند. با استفاده از تلمبه‌های سریع مخصوص به‌دماهایی تا ۰٫۷ K رسیده‌اند، هرچند این امربندرت اتفاق‌افتاده است. دماهای پایینتر از ۰٫۷K را نمی‌توان با تخلیهٔ ^4He مایع به‌دست آورد، زیرا قشر نازکی‌از هلیوم مایع II از دیواره‌های‌لولهٔ تخلیه بالا می‌رود، تبخیر می‌شود وسپس‌بار دیگرتقطیر می‌شود.

یکی از روشهای اصلی‌رسیدن به‌دماهای خیلی پایینتر از ۱K، به‌کارگرفتن سرماپای تبخیری ^3He،[1] است. حد پایین دمایی‌که بتوان درآن یك‌ظرف ^4He مایع را از هوا تخلیه

1. ^{3}He evaporation cryostat

کرد دمایی درحدود ۷ر۰K است، اما در مورد ^3He این حد اندکی کمتر از ۳ر۰K است. دو دلیل بـرای بالاتر بودن کارآیی ^3He وجود دارد. اول اینکه، فشار بخار ^3He در هر دمایی، بیشتر از فشار بخار ^4He درهمان دماست. دوم اینکه، دراین دماها هیچ تشری از ^3Heی ابرشاره تشکیل نمی‌شود تا مثل مورد فاز IIای هلیوم مایع ^4He از دیواره‌ها بالا رود. بنابراین برای جلوگیری از بالارفتن قشرهلیوم، می‌توان ظرف ^3He را بابه‌کاربردن یك لولهٔ قطور، و بدون توسل بـه‌لوله‌های باریك از هوا تخلیه کرد. دمای بحرانی ^3He برابر با ۳ر۳۲ K وفشار بحرانی آن ۱۱۶ kPa است. بنابراین، انجام عمل تخلیه‌برروی ^3Heی مایع، گستره‌ای از دماهای مناسب، از ۳ر۳ تا ۳ر۰K ، برای سرمـاپای تبخیری ^3He ایجاد می‌کند.

درمطالعهٔ خواص ماده در دماهای پایین،معمولاً ابزار آزمایش را درظرفی از هلیوم مایع ^4He قرار می‌دهند، سپس فشار بخاری که درحال تعادل با خود ظرف مایع است، یـا فشار بخاری‌که با هلیوم مایع موجود دریـك حباب جداگانه درحال تعادل است، انـدازه گرفته می‌شود، آنگاه بـا استفاده از یك جدول «دما-فشار-بخار»، دمـای ابزار آزمایش و هردماسنج ثانویهٔ دیگری‌که برروی ابزار آزمایش نصب شده باشد، تعیین می‌شود.

دماسنج گازی و دماسنج «فشار-بخار» وسایلی هستند پیچیده وکند وکارکردن با آنها مشکل است. برای اندازه‌گیری ظرفیتهای گرمایی، ضریب رسانایی‌هایی گرمایی، و چندین کمیت فیزیکی مورد توجه دیگر در دماهـای پایین، باید اندازه‌گیریهای بسیاری از تغییر دماهای کوچك با سرعت و دقت زیاد بعمل آید. بدین منظور لازم است که از دماسنجهای ثانویه استفاده کنیم.

یکی از اولین دماسنجهایی که به‌کاررفت، دماسنج مقاومتی ساخته شده ازکربن بود. قطعاتی ازکاغذکه باکربن پوشیده شده باشند،یا نوارهایی‌ازکربن‌که با تعلیق کلوئیدی‌رنگ شده باشند، دارای دو مزیت هستند. این دماسنجها دارای ظرفیتهای گرمایی بسیارکوچکی هستند و بنابراین می‌توانند تغییرات دما را سریعاً نشان دهند و مقاومت الکتریکی‌آنها،که با کاهش دما سریعاً افزایش می‌یابد، نسبت به‌حضور میدان مغناطیسی حساس نیست. اشکال عمدهٔ این‌دماسنجها این‌است که‌نمی‌توان به‌دفعات‌آنها را به‌کار گرفت؛ هربارکه این‌دماسنجها مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید مجدداً درجه‌بندی شوند.

درسال ۱۹۵۱/۱۳۳۰ ،کلمان وکینل[1] متوجه شدند کـه مقاومتهای رادیـویی بـا ترکیب کربن، ساختهٔ آلن-برادلی[2] با توانهایی بین ۱/۲ تا ۱ وات، تمام خواص مطلوب

---

1. Quinell 2. Allen-Bradley

یك دماسنج ثانویهٔ دمای‌پایین ـ نظیر حساسیت زیاد، تجدیدپذیری وعدم حساسیت نسبت به‌میدانهای مغناطیسی ـ را دارند. دلایل وجودی این خواص مطلوب معلوم نیست، اما دقت موجود دراغلب کارهایی‌راکه درفیزیك دماهای پایین از سال ۱۳۳۰/۱۹۵۱ تاکنون انجام‌گرفته، به‌این دماسنجها نسبت می‌دهند. برای استفاده از مقاومتهای کوچك رادیویی به‌عنوان دماسنج، ابتدا پوشش پلاستیکی آنها را برداشته و به جای آن پوشش نازکی از لاك قرار می‌دهند. سپس، دماسنج را به‌ابزار آزمایش متصل می‌کنند ویا در داخل حفره‌ای که بدین منظور ایجاد شده است قرارمی‌دهند. مقدارمقاومت را به‌ازای چند دمای معلوم، که از اندازه‌گیریهای فشار بخار هلیوم به‌دست آمده‌اند، اندازه می‌گیرند. بیشترین تعداد از این نوع اندازه‌گیریها را کلمان، کـه چند معادلهٔ تجربی را بـرای نشان دادن رابطهٔ بین مقاومت R' و T آزمود، انجام داده است. یکی از رضایتبخش‌ترین معادلات عبارت است از

$$\sqrt{\log R'/T} = a + b \log R' \qquad (۳۲-۱۸)$$

که با تقریب چند هزارم درجه با نتایج تجربی سازگار است. اگـر یـك دماسنج مقاومتی کربنی درگسترهٔ هلیوم مـایع مدرج شده و سپس در زیر ۲۰ K نگهداشته شود، درجه بندی خود را برای همیشه حفظ خواهدکرد. اما اگر تـا دمای اتاق گرم شود، باید هنگامی‌کـه به‌دماهای هلیوم برگردانده می‌شود مجدداً درجه‌بندی شود.

قابلیت تجدیدپذیـری را می‌توان بـه‌کمك دمـاسنجهای مقاومتی ژرمانیوم کـه در آزمایشگاههای شرکت تلفن بل توسط کونزلر[1]، گبال[2] وهال[3] ساخته شده‌اند، افزایش داد. ژرمانیوم را به‌اتمهای ارسنیك می‌آلایند[4] و سپس آن را درکپسولهای پر از هلیوم، قـرار می‌دهند وکپسولها را آب‌بندی می‌کنند. لیندنفلد[5] پس از تحلیل تعدادی از این‌دماسنجهای نیمه‌رسانا و نیز دماسنجهای مقاومت رادیویی، حد بالایی برای تغییرپذیـری دما، متناظر با یك مقاومت مفروض، برابر با $\pm$ ۰٫۴ mK بـه‌دست داد. ایـن مقدار از تغییرپذیـری دمـای ممکن در مقاومتهای کـربنی بهتر است. مزیت اصلی دمـاسنجهای ژرمانیومی در تجدیدپذیر بـودن آنهاست. این دمـاسنجها درجه‌بندی خود را پس از رفت‌وبـرگشت بین دماهای هلیوم و دمای اتاق، تعداد دفعات آن هرچه باشد، حفظ می‌کنند.

بعضی از نمکهای پارامغناطیسی، تقریباً تـا دمای ۱ K و حتی پـایینتر، بخوبی از قانون کوری پیروی می‌کنند. اگرثابت کوری درچند دمـای معلوم از طریق انـدازه‌گیری

---

1. Kunzler 2. Geballe 3. Hull 4. dope,to
5. Lindenfeld

تعیین شود، نمك پارامغناطیسی‌را می‌توان به‌عنوان یك دماسنج به‌کاربرد. درگسترهٔ هلیوم مایع، تغییر آهنربایش تمامی نمکهای پارامغناطیسی نسبتاً کم است. برای اندازه‌گیری دما تا یکهزارم درجه، باید آهنربایش به‌کمك یك مغناطیس‌سنج اسکوئید[1]، با دقت بسیار زیاد اندازه‌گرفته شود. ابررسانای تداخل‌کوانتومی (اسکوئید) را، که برمبنای کوانتش‌شاری[2] در ابر رساناها و تونل‌زنی ژوزفسون[3] ازطریق «اتصال ضعیف» بین دوابررسانا قرار دارد، می‌توان به‌عنوان یك مغناطیس‌سنج فوق‌العاده حساس در دماهای پایین به‌کاربرد. دماسنج مغناطیسی درگسترهٔ دمایی زیر K ۱ حائز اهمیت بسیاراست، زیرا در این گستره آهنربایش آن براثر تغییر اندك دما، به‌مقدار زیادتری تغییرمی‌کند.

در دماهای پایینتر از ناحیه‌ای‌که قانون‌کوری درآن برقراراست وتوسط به‌اصطلاح دمای مغناطیسی $T^* = C'_c\mathcal{H}/M$ نشان داده شده‌اند، دماهای‌کلوین متناظر باید تعیین شوند. برای پی‌بردن به‌چگونگی انجام این عمل، منحنیهای شکل ۱۳.۱۸ را که نشانگر تعدادی از افزایشهای همدمای میدان مغناطیسی (۲ ← ۱ ، ۴ ← ۱ ، یا ۶ ← ۱ وغیره) وتعدادی ازکاهشهای‌بی‌درروی میدان مغناطیسی (۳ ← ۲ ، ۵ ← ۴ ، یا ۷ ← ۶ وغیره) است، درنظربگیرید. می‌توانیم با اندازه‌گرفتن خودگیری مغناطیسی درهریك از نقاطی‌که با اعداد ۳، ۵، ۷ وغیره مشخص‌شده‌اند، و با به‌کاربردن مقدارمعلوم ثابت‌کوری، مقادیر T^* دراین نقاط را بـه‌دست آوریم. با درنظرگرفتن فرایند ۲ ← ۱ بـه‌عنوان یك افزایش همدمای نمونه‌ای $\mathcal{H}$ ، می‌توانیم تغییر انتروپی $S_۲ - S_۱$ را با به‌کاربردن دومین‌معادلهٔ $T\,dS$ محاسبه‌کنیم

$$T\,dS = C_{\mathcal{H}}\,dT + \mu_0 T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

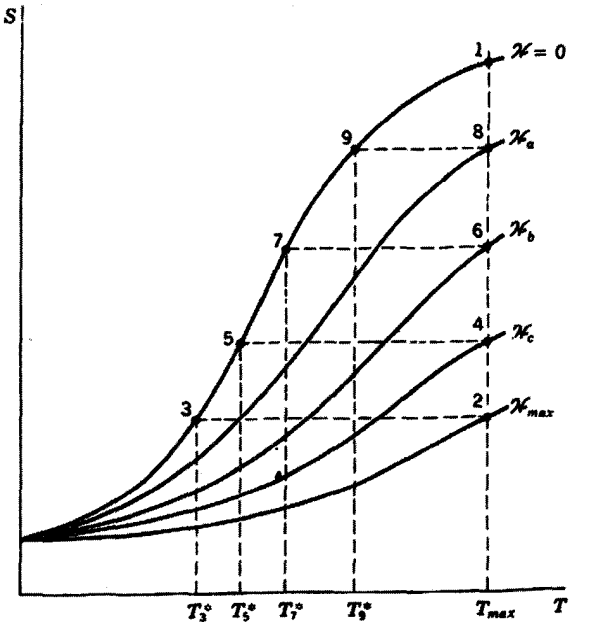
با محاسبهٔ انتگرال از ۱ تا ۲ داریم

$$S_۱ - S_۲ = -\mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \qquad (۱۸-۳۳)$$

چون نمك پـارامغناطیسی مورد سؤال دقیقاً از معادلهٔ بـریلوئن پیروی می‌کند، انتگرال طرف راست را می‌توان محاسبه‌کرد، وبنابراین پس از انجام یك‌رشته محاسبات ازاین‌نوع، می‌توانیم مقادیر $(S_۴ - S_۲)$ ، $(S_۶ - S_۲)$ ، $(S_۸ - S_۲)$ و غیره را بـه‌دست آوریم. اما این تغییرات انتروپی، مساوی با $(S_۵ - S_۳)$ ، $(S_۷ - S_۳)$ ، $(S_۹ - S_۳)$ و غیره هستند.

---

1. SQUID; Superconducting Quantum Interference Device
2. fluxoid quantization
3. Josephson tunneling



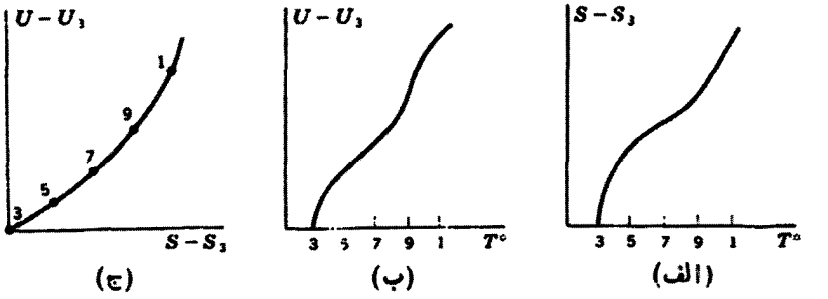
شکل ۱۳.۱۸ افزایشهای همدمـا و کاهشهای بی‌دررویِ میدان مغناطیسی، برروی یك نمودار انتروپی ـ دمـا. در بالای T_{max} ، دماهای کلوین و درزیر آن دماهای مغناطیسی قرار دارند.

چون مقادیر T^* درنقاط ۳ ، ۵ ، ۷ و غیره معلوم‌هستند، همان‌گونه‌که شکل ۱۴.۱۸الف نشان می‌دهد، می‌توان منحنی $S-S_3$ را برحسب T^* رسم کرد.

حال فرض‌کنید کـه کاهش بی‌دررویِ میدان مغناطیسی ۳ ← ۲ را انجام داده‌ایم و در دمای کمینه هستیم که با دمای مغناطیسی T_3^* مشخص شده است. بـه‌کمك یـك پیچك گرمکن مناسب (مثل پیچك‌گرمکن طلایی‌که توسط ژیاك به‌کاررفت، یا جذب اشعهٔ γ که توسط‌کورتی و سایمون مورد استفاده قرارگرفت، یا پسماند مغناطیسی[1] که توسط دوکلرك به‌کاررفت)، گرمـای جذب شده درمیدان مغناطیسی صفر را در طی مسیرهـای ۳ بـه ۵ ، ۳ به ۷ ، ۳ به ۹ ، و ۳ به ۱ اندازه می‌گیریم. چون این‌مقادیرگرما، درمیدان مغناطیسی‌صفر اندازه‌گرفته می‌شوند، کاری صورت نمی‌گیرد و بنابراین گرما مساوی با تغییرانرژی داخلی $U-U_3$ است. ایـن تغییرات انـرژی داخلی در شکل ۱۴.۱۸ب بـرحسب T^* رسم شده است.

---

1. magnetic hysteresis



شکل ۱۴.۱۸ دمه‌های کلوین در نقاط ۳ ، ۵ ، ۷ و غیره با اندازه‌گیری شیب منحنی (ج) در نقاط مشخص شده به‌دست می‌آیند.

از ترکیب منحنی (الف) و (ب)، منحنی شکل ۱۴.۱۸ج را به‌دست می‌آوریم، که درآن $U-U_3$ برحسب $S-S_3$ رسم شده است. چون نقطهٔ ۳ تغییر نمی‌کند، U_3 و S_3 ثابت هستند، و لذا شیب منحنی در هر نقطه عبارت است از $(\partial U/\partial S)_{\mathcal{H}}$. چون $T\,dS = dU - \mu_0 \mathcal{H}\,dM$ و $\mathcal{H}=0$ ، داریم

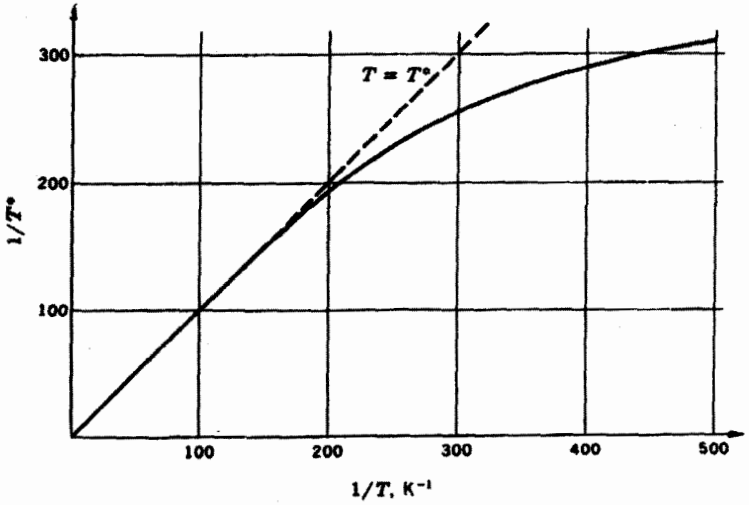
$$(\partial U/\partial S)_{\mathcal{H}} = T$$

پس از اینکه این روش دنبال شد، و جدولی از مقادیر T° و T نظیر جدول ۵.۱۸.

جدول ۵.۱۸ داده‌های درجه‌بندی. برای کره‌ای از CMN

$1/T$, K^{-1}	$1/T^\circ$	S/R (نظری)	$\mathcal{H}_i/T_i$, $10^5 A/m \cdot K$	$1/T$, K^{-1}	$1/T^\circ$	S/R (نظری)	$\mathcal{H}_i/T_i$, $10^5 A/m \cdot K$
۱۸۱	۱۸۰	۰٫۵۹۰	۶٫۲۱	۲۰	۲۰	۰٫۶۹۱	۰٫۸۰
۲۱۰	۲۰۰	۰٫۵۶۷	۶٫۹۶	۴۰	۴۰	۰٫۶۸۶	۱٫۵۱
۲۴۹	۲۳۰	۰٫۵۲۹	۸٫۱۱	۶۰	۶۰	۰٫۶۷۸	۲٫۳۱
۳۰۵	۲۶۰	۰٫۴۷۷	۹٫۶۳	۸۰	۸۰	۰٫۶۶۷	۳٫۰۲
۳۸۳	۲۹۰	۰٫۴۲۰	۱۱٫۳۰	۱۰۰	۱۰۰	۰٫۶۵۴	۳٫۷۰
۴۳۰	۳۰۰	۰٫۳۸۴	۱۲٫۳۳	۱۲۰	۱۲۰	۰٫۶۴۰	۴٫۳۰
۵۰۰	۳۱۰	۰٫۳۲۱	۱۴٫۳۲	۱۴۰	۱۴۰	۰٫۶۲۵	۴٫۹۳
				۱۶۰	۱۶۰	۰٫۶۱۰	۵٫۴۹

به‌دست آمد، سایر دماسنجها مثل‌مقاومتهای رادیویی، بلورهای ژرمانیوم، یا سایرنمکهای پارامغناطیسی را می‌توان درجه‌بندی کرد. متداولترین نمك دماسنجی عبارت از تك‌بلوری از CMN است‌که به‌شکل‌کرهٔ تراشیده شده است. منحنی درجه‌بندی بین T^* و T ، که درشکل ۱۵.۱۸ نشان داده شده است، نتیجهٔ کوشش مشترك بسیاری از فیزیکدانهاست، ولی تصحیحات نهایی را فرانکل، شرلی و استون به‌عمل آوردند و برای این‌کار یونهای سریم پرتوزای جهت‌داری را که دمای آنها با اندازه‌گیری خروج از تقارن‌گسیل اشعهٔ γ تعیین می‌شد، به‌کاربردند.



شکل ۱۵.۱۸ رابطهٔ بین T^* و T برای کره‌ای از CMN (فرانکل، شرلی و استون ۱۳۴۴/۱۹۶۵)

۷.۱۸ یخچال ترقیقی[1] $^3He/^4He$

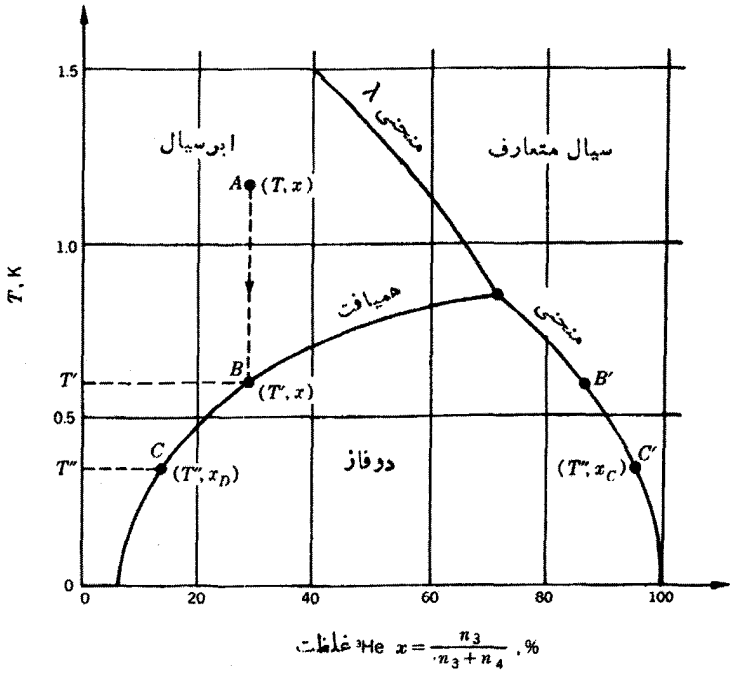
اصول یخچال ترقیقی را لندن برای نخستین بار درسال ۱۳۳۰/۱۹۵۱ ارائه‌کرد و در سال ۱۳۴۴/۱۹۶۵ این یخچال توسط داس[2]، دبروین ابوته[3]، و تاکونیس[4] ساخته شد. درسال ۱۳۵۷/۱۹۷۸ ، یخچال ترقیقی می‌توانست دائماً کارکند و دمای ۲ mK را حفظ

1. Dilution refrigerator
2. Das
3. De Bruyn Ouboter
4. Taconis

کند، و درنتیجه دربسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی جایگزین یخچالهایی‌شدکه مبتنی برکاهش بی‌دررویِ میدان مغناطیسی درنمکهای پارامغناطیسی یونی بودند.

نحوهٔ کار یخچال ترقیقی، مبتنی برویژگیهای مخلوطهای مایع ^3He و ^4He درزیر نقطهٔ لاندای ^4He است. شکل ۱۶.۱۸، نمودارفاز درفشار بخار اشباع را نشان می‌دهد، کـه درآن $x = n_3/n_3+n_4$ غلظت ^3He، و n_3 و n_4 بترتیب تعـداد اتمهای ^3He و ^4He هستند.

نقطهٔ $A(T, x)$ را درناحیهٔ ابررسانای تك‌فاز، که در آن ^3He و ^4He باهم مخلوط هستند، درنظربگیرید و سپس فرض کنید درحالی‌که غلظت x ثابت باقی می‌ماند، دما کاهش داده شود. درنقطهٔ $B(T', x)$ واقع برمنحنی همیافت[1]، مخلوط خود به‌خود به دوفازتجزیه می‌شود، که یکی‌نسبت به ^3He غلیظ است (نقطهٔ B') ودیگری نسبت به ^3He رقیق است (نقطهٔ B). فازی‌که نسبت به ^3He غلیظ است به‌سبب چگالی کمتر برسطح فاز رقیق ^3He



شکل ۱۶.۱۸ نمودار فاز مخلوطهای $^3He/^4He$.

---

1. coexistence curve

(نه نسبت به ^4He غلیظ است) شناور می‌شود. اگر بازهم دما کاهش داده شود، مثلاً از T' به T'' برسد، فاز بالاتر ازنظر ^3He غلیظتر می‌شود حال آنکه فاز پایینتر از نظر ^3He رقیقترمی‌شود. نقطه‌ای‌که معرف فاز غلیظ است نزول می‌کند وبه‌نقطهٔ (T'', x_C) درشاخهٔ طرف راست منحنی همیافت می‌رسد، و حال آنکه نقطه‌ای‌کـه معرف فاز رقیق است پایین می‌رود و به نقطهٔ (T'', x_D) در شاخهٔ طرف چپ منحنی همیافت می‌رسد. هنگامی‌که دمـا افت می‌کند و به‌زیر ۱۰۰ mK می‌رسد، غلظت فاز بالاتر، یعنی فازغلیظ x_C ، به‌صددرصد نـزدیک می‌شود، و حال آنکه غلظت فاز پایینتر یـا فاز رقیقتر، یعنی x_D ، به ۶ر۴ درصد نزدیک می‌شود. به عبارت دیگر، فاز بالاتر، یعنی فاز شناور، تقریباً ^3Heی خـالص است درحالی‌کـه فاز پایینتر، یعنی فاز فـرو رفته، متشکل از ۶ر۴ درصد ^3He و ۹۳ر۶ درصد ^4He است.

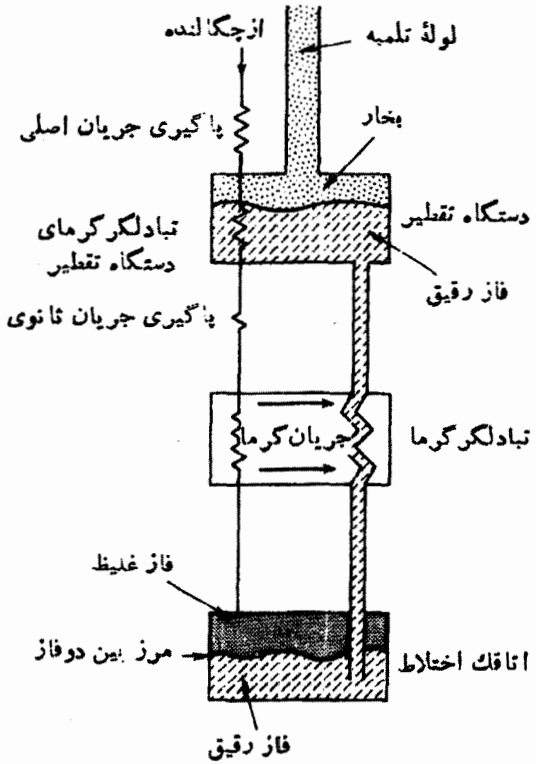
ویژگیهای گرمایی ^3Heی مایع و ^4He مسایع در دماهای پـایین، به علت متفاوت بودن‌آمار کوانتومی دومایع، باهم فرق می‌کنند. اتم ^4He دارای اسپین هسته‌ای صفراست و لذا از آمار بوز-اینشتین پیروی می‌کند. در نتیجه، در دماهـای زیر ۵۰۰ mK ، ^4He مایع در واقع درحالت پایهٔ مکانیک‌کوانتومی خود قراردارد (این پدیده، اصطلاحاً «چگالش بوز[1]» خوانده می‌شود). تعداد اندکی فوتون برانگیخته می‌شوند، بنابراین ^4He مایع از نظر ترمودینامیکی بی‌اثراست. ایزوتوپ سبکتر ^3He، دارای اسپین‌هسته ۱/۲ است ولذا از آمار فرمی-دیراك پیروی می‌کند. از این ایزوتوپ، چگالش بوز بروز نمی‌کند و رفتار آن بسیار متفاوت است. گرمای ویژه و انتروپی ^3He درگسترهٔ دمای یخچالهای‌ترقیقی، نسبتاً بزرگ هستند. بنابراین، امکان این هست‌که مقدار زیادی از ^3He را از فاز بالاتر، یعنی فاز غلیظ، به‌فاز پایینتر، یعنی فاز رقیق، انتقال دهیم. درنتیجه، ^4He موجود درفاز رقیق همانند یك «خلأ مکانیکی» برای «گاز رقیق» اتمهای فعال ^3He است.

نحوهٔ کار یخچال ترقیقی را می‌توان با مقایسهٔ آن بـا یخچال تبخیری معمولی یـا سرماپا، فهمید. فاز بالاتر، یعنی فاز غلیظ اتمهای نزدیك به‌هم ^3He، مشابه فـاز مایع در یخچال تبخیری است. فاز پایینتر، یعنی فاز رقیق اتمهای ^3He، که درمیان اتمهای ^4He پراکنده هستند، شبیه فازبخار دریخچال تبخیری است. سرما هنگامی‌ایجاد می‌شودکه ^3He از فاز غلیظ، از مرز بین دوفاز عبور می‌کند و وارد فـاز رقیق می‌شود، که این شبیه است به‌ایجاد سرما دریخچال تبخیری، هنگامی‌که مولکولها از فاز مایع تبخیر و وارد فاز بخار می‌شوند. اتمهای ^3He دائماً توسط یك تلمبهٔ تخلیه از فاز رقیق دور می‌شوند و به ایـن وسیله سیستم واقع دریخچال ترقیقی را سرد می‌کنند. برخلاف یخچال تبخیری، که درآن

1. Bose condensation

وقتی دما کاهش داده می‌شود فشار بخار سریعاً به صفر نزدیک می‌شود، انتقال ^3He ازمرز بین‌دوفاز، به‌علت قابلیت‌انحلال ۶ر۴ درصد ^3He در ^4He، حتی درحالت حدی صفرمطلق نیز ادامه خواهد یافت.

شکل ۱۷.۱۸ یك‌طرح ساده‌شده ازیخچال ترقیقی نمونه است. گاز ^3Heی ورودی، ابتدا تا ۲ر۴ K سرد می‌شود و سپس با تماس با یك تبخیرگر ^4He، که متصل بـه تلمبه است درتقریباً ۳ر۱ K چگالیده می‌شود. فشار ^3He، توسط یك‌تنگنای محدودکنندهٔ جریان که موسوم به‌پاگیری جریان اصلی‌است، به‌اندازهٔ‌کافی‌برای چگالش‌بالا نگهداشته می‌شود. پس از آن، مایع وارد تبادلگرگرمایی دستگاه تقطیر می‌شود، و درآنجا تـا دمای دستگاه تقطیرسرد می‌شود. سپس، مایع‌ازمیان پاگیری‌جریان‌گذشته و وارد تبادلگردیگری می‌شود



شکل ۱۷.۱۸ نمودار نمایشی یخچال تبخیری‌کـه داخل سرماپای دمای پایین، فروبرده شده است.

تا ^3He را پیش از اینکه وارد اتاقك اختلاط شود، سردتر کند.

جدا شدن فاز و «سرد شدن ترقیقی»، در اتاقك اختلاط انجام می‌گیرد. کار مداوم دستگاه، که نتیجهٔ جدا شدن مداوم ^3He از فازغلیظ درقسمت فوقانی اتاقك اختلاط و ورود آن به فاز رقیق در قسمت تحتانی آن است، از به‌گردش درآوردن ^3He در سیستم تأمین می‌شود. پس ازگذشتن از مرز بین دوفاز و ورود به‌اتاقك اختلاط، اتمهای ^3He توسط یك گرادیان فشار اسمزی، درامتداد یك لوله رانده می‌شوند و به‌دستگاه تقطیر بازگردانده می‌شوند. گرمکنی که در دستگاه تقطیر قرار دارد، دما را تا تقریباً ۰٫۵ K بالامی‌برد تا ^3He را تبخیر کند و به داخل لوله‌ای که متصل به تلمبه است بفرستد. درآنجا، ^3He چگالیده می‌شود و به‌داخل یخچال ترقیقی بازگردانده می‌شود و به‌این ترتیب کار دائم در مدار بسته را ایجاد می‌کند.

مسائل

۱۸-۱ درمیدان مغناطیسی $\mathcal{H}$، که درآن انرژی کل یك یون برابراست با

$$\epsilon_i = -g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i + \delta_i$$

تعداد یونهای N_i با عدد کوانتومی مغناطیسی m_i توسط معادلهٔ بولتزمن بیان می‌شود. آهنربایش کلی M عبارت است از

$$M = \sum N_i g\mu_B\mu_0 m_i$$

نشان دهید

$$M = \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}}\right)_T$$

۱۸-۲ (الف) معادلهٔ (۱۸-۲۲) را مستقیماً از رابطهٔ $U = \sum N_i\delta_i$ و معادلهٔ بولتزمن به‌دست آورید.

(ب) ثابت کنید وقتی $J = ۱/۲$، داریم

$$B_J(a) = \tanh\frac{a}{۲}$$

۱۸-۳ ثابت کنید که اگر از شکافت پایینترین تراز انرژی توسط میدان بلوری صرفنظر کنیم، داریم

$$\frac{S}{R}=\ln\frac{e^{(J+1/2)a}-e^{-(J+1/2)a}}{e^{(1/2)a}-e^{-(1/2)a}}-JaB_J(a) \qquad \text{(الف)}$$

(ب) وقتی $a\ll 1$

$$\frac{S}{R}=\ln(2J+1)-\frac{J(J+1)a^2}{3}$$

$$=\ln(2J+1)-\frac{C'_C}{R}\frac{\mathcal{H}^2}{T^2}$$

که در آن C'_C ثابت کوری است.

۱۸-۴ معادلهٔ دوم انرژی (فصل ۹) را به‌صورتی درآورید که برای مختصات $\mathcal{H}$ ، M ، و T مناسب باشد. ثابت کنید که چون $M=f(\mathcal{H}/T)$ ، U ی یك زیرسیستم یون مغناطیسی باید فقط تابعی از T باشد.

۱۸-۵ ثابت کنید برای یك‌نمك پارامغناطیسی، که ازمعادلهٔ بریلوئن‌پیروی می‌کند، داریم

$$C_{\mathcal{H}}-C_M=-\mu_0\mathcal{H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \qquad \text{(الف)}$$

(ب) هنگامی که T در $\mathcal{H}$ ثابت به‌سوی صفر میل می‌کند، $C_{\mathcal{H}}$ به‌سوی C_M میل می‌کند.

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial\mathcal{H}}\right)_T=T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}-M \qquad \text{(ج)}$$

۱۸-۶ بین صفرمطلق و نقطهٔ کوری T_C ، اکسید پاد فرومغناطیسی[1] دارای ضریب‌خودگیری مغناطیسی است که تقریباً متناسب با دما است؛ بنابراین

$$\frac{M}{\mathcal{H}}=C''_CT$$

نشان دهید که (الف) انتالپی مغناطیسی فقط تابعی است از دما، (ب) ظرفیت گرمایی در میدان ثابت فقط تابعی از دماست.

۱۸-۷ (الف) ثابت کنید که برای یك گاز پارامغناطیسی داریم

$$T\,dS=C_{V,M}\,dT+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,M}dV+T\mu_0\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial T}\right)_{V,M}dM$$

(ب) اگر گاز کامل باشد و ازقانون کوری پیروی کند، نشان دهید

---

1. antiferromagnetic

$$T\,dS = C_{V,M}\,dT + nRT\frac{dV}{V} - \frac{T}{C_C}M\,dM$$

(ج) یك سطح بی‌درروی برگشت‌پذیر را بـرروی نمودار TVM، بـا فرض اینکه $C_{V,M}$ ثابت است، رسم کنید.

۱۸-۸ یك نمك پارامغناطیسی از قانون کوری پیروی می‌کند و همچنین $C_M = A/T^2$. نشان دهید

$$S = -\frac{1}{2}\frac{A}{T^2} - \frac{M^2}{2C_C} + \text{const.} \qquad \text{(الف)}$$

$$C_H - C_M = C_C\frac{\mathcal{H}^2}{T^2} \qquad \text{(ب)}$$

(ج) معادلهٔ یك منحنی بی‌دررو عبارت است از

$$M = \text{const.}\frac{\mathcal{H}}{\sqrt{1+(C_C/A)\mathcal{H}^2}}$$

۱۸-۹ منحنی ظرفیت گرمایی سولفات گادولینیوم‌را برحسب تابعی از T، از $1.5\,K$ تـا $0.5\,K$ و بـه ازای مقـادیـر $\mathcal{H}$ برابر بـا $1.6\times10^5\,A/m$، $4\times10^5\,A/m$، و $8\times10^5\,A/m$، رسم کنید.

۱۸-۱۰ یك جسم جامد پارامغناطیسی را کـه درطی یـك چرخهٔ کارنـو از قانون کوری پیروی می‌کند درنظربگیرید و ثابت کنید

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

۱۸-۱۱ از دیدگاه میکروسکوپیکی، بی‌نظمی یـك جسم پـارامغناطیسی را می‌تـوان از دو راه افزایش داد: از طریق افزایش دما و یا کاهش میدان. از ایـن دیدگاه شرح دهیدکه چرا کاهش بی‌دررروی برگشت‌پذیر میدان مغناطیسی باید با کاهش دما همراه باشد.

۱۸-۱۲ با به‌کاربردن معادلهٔ شاتکی (۱۸-۲۵)، و قراردادن $\delta_1/kT = x$

(الف) نشان دهیدکه ظرفیت گرمایی هنگامی بیشینه است‌که داشته باشیم

$$\frac{\frac{x}{2}-1}{\frac{x}{2}+1} = \frac{g_1}{g_0}e^{-x}$$

و مقدار بیشینه‌ساز x را به ازای $g_1/g_0 = 3/2$ پیدا کنید.

(ب) بیشینهٔ C_M/R به‌ازای $g_1/g_0 = 3/2$ چیست؟

۱۸-۱۳ ۲ مول ازسولفات گادولینیوم که‌ازقانون کوری پیروی می‌کند درمیدان مغناطیسی $15 \times 10^5\ A/m$ و در دمای $15\ K$ قراردارد. میدان به‌طوربرگشت‌پذیر وهمدما به‌صفر کاهش داده می‌شود.

(الف) چقدر گرما انتقال می‌یابد؟

(ب) چقدر کار انجام می‌شود؟

(ج) تغییر انرژی داخلی چقدراست؟

(د) اگرفرایند به‌طوربرگشت‌پذیر وبی‌دررو انجام می‌شد، دمای نهایی چه می‌بود؟

۱۸-۱۴ زاج آهن-آمونیم باید در چه دمای اولیه‌ای باشد تا کاهش بی‌دررو‌ی میدان مغناطیسی از مقدار اولیهٔ $8 \times 10^5\ A/m$ به مقدار نهایی صفر، دمای نهایی $0.2\ K$ را به‌بارآورد؟

۱۸-۱۵ مقداری CMN که ابتدا در دمای $1.5\ K$ قرار دارد به طور همدما مغناطیسی می‌شود و میدان آن ازصفر به $4 \times 10^5\ A/m$ می‌رسد.

(الف) گرمای آهنربایش برمول چقدر است؟

(ب) میدان مغناطیسی کاهش داده می‌شود تا به $8 \times 10^4 A/m$ برسد، دمای نهایی چیست؟

۱۸-۱۶ به ازای چه میدان اولیه‌ای با استفاده از مواد ذیل، کاهش بی‌دررو‌ی میدان تا صفر، دما را از $1\ K$ به $10^{-2}\ K$ می‌رساند؟

(الف) زاج کروم-پتاسیم،

(ب) CMN.

۱۸-۱۷ جسم جامدی با دمای T درمیدان مغناطیسی خارجی $2.4 \times 10^6\ A/m$ قرار گرفته است.

(الف) اگرجسم جامد شامل یونهای مغناطیسی با برهم‌کنش ضعیف با $J = 1/2$ و $g = 1$ باشد، تا چه دمایی باید جسم را سردکنیم تا ۷۵ درصد از اتمهای آن قطبی شود وگشتاورهای مغناطیسی آنها به‌موازات میدان خارجی درآیند؟

(ب) اگر از سوی دیگر، جسم جامد قطعهٔ پارافینی باشد با تعداد زیادی پروتون (ولی بدون یون مغناطیسی) با $I = 1/2$ ، $g_N = 2$ ، وگشتاور مغناطیسی آن مساوی

$1{,}77 \times 10^{-32}\ \mathrm{J \cdot m/A}$ باشد، تا چه دمایی باید آن را سرد کنیم تا قطبش هسته‌ای آن ۷۵ درصد شود؟

۱۸-۱۸ یک نمونه از روغن معدنی در میدان مغناطیسی خارجی $\mathcal{H}$ قرار داده شده است. هر پروتون دارای گشتاور مغناطیسی μ است و برای آن $I = 1/2$. اگر یک میدان بسامد رادیویی دارای بسامد $2\mu_0\mathcal{H}$ باشد، می‌تواند انتقال بین دو حالت انرژی را القا کند. توان جذب شده از این میدان تابشی، متناسب با تفاضل تعداد هسته‌های موجود در دو تراز انرژی است. با فرض اینکه $kT \gg 2\mu_0\mathcal{H}$، بستگی این توان جذب‌شده به T چگونه است؟

۱۸-۱۹ (الف) یک مول از زاج کروم-پتاسیم در دمای $1\ \mathrm{K}$ و میدان $8 \times 10^5\ \mathrm{A/m}$ قرار دارد. پس از اینکه میدان مغناطیسی آن کاهش یافت و به صفر رسید، زاج به داخل ۳۶ مول $^4\mathrm{He}$ مایع با دمای $2{,}4\ \mathrm{K}$، که ظرفیت گرمایی ویژهٔ آن $2{,}5\ \mathrm{kJ/kg \cdot K}$ است، فرو برده می‌شود، دمای نهایی مجموعه چیست؟

(ب) اگر در پایان کاهش میدان مغناطیسی در فرایند قسمت (الف)، زاج به‌داخل ۳۶ مول $^4\mathrm{He}$ مایع با دمای $2\ \mathrm{K}$ که ظرفیت گرمایی آن $1{,}04T^{3{,}2}\ \mathrm{kJ/kg \cdot K}$ است، فرو برده شود، دمای نهایی مجموعه چقدر است؟

۱۸-۲۰ در یک یخچال ترقیقی تک‌چرخه‌ای، آهنگ سردکنندگی در زیر $40\ \mathrm{mK}$ از رابطهٔ $\dot{Q} = 84\,\dot{n}_3 T_M^2\ \mathrm{J/mol \cdot K^2}$ به‌دست می‌آید، که در آن $\dot{n}_3$ آهنگ جریان مولی $^3\mathrm{He}$ و T_M دمای اتاقک اختلاط است. آهنگ سردکنندگی برای گردش $30\ \mu\mathrm{mol}$ برثانیه از $^3\mathrm{He}$ درصورتی که دمای اتاقک اختلاط $12\ \mathrm{mK}$ باشد، چقدر است؟

۱۹

مغناطیس هسته‌ای، دماهای منفی، و قانون سوم ترمودینامیک

۱۰۱۹ قطبش هسته‌های مغناطیسی

گشتاورهای مغناطیسی یونهای کروم، آهن و گادولینیوم، از اسپینهای خنثی‌نشدهٔ الکترونهایی که هسته‌های این یونها را احاطه می‌کنند ناشی می‌شود. هنگامی که یك نمك پارامغناطیسی شامل مثلاً یون کروم با $J = ۳/۲$، در یك میدان مغناطیسی از مرتبهٔ $۱۰^۶ \mathrm{A/m}$ قرار بگیرد و دما تا حدود $۱\,\mathrm{K}$ پایین آورده شود (به گونه‌ای که نسبت $\mathcal{H}/T$ از مرتبهٔ $۱۰^۶ \mathrm{A/m/K}$ باشد)، مغناطیسهای یونی به‌طور نسبی در امتداد میدان قرار می‌گیرند. اندازهٔ مناسبی برای این جهت‌گیری نسبی را می‌توان از نسبت بین گشتاور مغناطیسی M و مقدار بیشینه یا مقدار اشباع آن، M_{sat}، به دست آورد. وقتی این نسبت به‌درصد بیان شود، غالباً آن را قطبش مغناطیسی می‌نامند. ازمعادلهٔ (۱۸-۱۶) داریم

$$\frac{M}{M_{\mathrm{sat}}} = B_J\left(\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT}\right)$$

و تحت شرایط ذکر شده داریم

$$\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT}\approx\frac{۲\times۹\text{ر}۳\times۱۰^{-۲۴}\times۴\pi\times۱۰^{-۷}\times۱۰^{۶}}{۱\text{ر}۴\times۱۰^{-۲۳}\times۱}\approx۱\text{ر}۷$$

درشکل ۲.۱۸، $B_{۳/۲}(۱\text{ر}۷)=۰\text{ر}۸۶$ ، یعنی مغناطیسهای یونی ۸۶ درصد قطبی هستند.

ذرات درون هستهٔ یك اتم نیز دارای اسپینهایی هستند که باعث پیدایش مغناطیس هسته‌ای می‌شوند. برایند اسپین هسته‌ای توسط عدد کوانتومی I مشخص می‌شود که همان نقش عدد کوانتومی اتمی J را ایفا می‌کند. گشتاور مغناطیسی هسته‌ای تقریباً ۲۰۰۰ برابر کوچکتر از گشتاور مغناطیسی اتمی است. در عبارت مربوط به ماگنتون بوهر، $\mu_B=eh/۴\pi m$ ، اگر جرم یك پروتون را جایگزین m کنیم، یك ماگنتون هسته‌ای به دست می‌آوریم که عبارت است از

$$\mu_N=\frac{\mu_B}{m_p/m_e}=\frac{۹\times۱۰^{-۲۴}}{۱۸۴۰}$$

$$\approx۵\times۱۰^{-۲۷}\,\mathrm{J/T}$$

هنگامی که مغناطیسهای هسته‌ای تحت تأثیر یك میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند، پایینترین تراز انرژی هسته می‌شکافد و به‌تعدادی‌حالتهای جدا ازهم تقسیم می‌شود. هریك از آنها با یك عدد کوانتومی مغناطیسی هسته‌ای مشخص می‌شود. که می‌تواند مقادیر گسسته‌ای متناظر با جهت‌گیریهای گسستهٔ گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای نسبت به‌میدان مغناطیسی خارجی اختیارکند. این مقادیر بین $I-$ تا $I+$ قرار دارند وعبارتند از $I-$ ، $I+۱-$ ، $I+۲-$ ، ۱ $-I$ و I ، درست مثل وضعیت اتم ، که درآن m ، مقادیری بین $J-$ تا $J+$ را که اختلاف آنها اعداد صحیح است اختیار می‌کرد.

محاسبهٔ گشتاور مغناطیسی هسته‌ای M_N کاملاً شبیه محاسبهٔ گشتاور مغناطیسی اتمی است، به‌گونه‌ای که

$$M_N=N\mu_N g_N I B_I\left(\frac{g_N\mu_N\mu_0\mathcal{H}}{T}\right)\qquad(۱-۱۹)$$

در این عبارت g_N ضریب تفکیکی هسته‌ای است و ما آن را مساوی ۲ اختیار می‌کنیم. فرض‌کنید هسته‌ای دراختیار داریم با $I=۳/۲$ ، و می‌خواهیم ۸۶ درصد قطبش هسته‌ای ایجادکنیم، دراین صورت

$$B_I(g_N\mu_N\mu_0\mathcal{H}/kT)=۰\text{ر}۸۶$$

و

$$\frac{g_N\mu_N\mu_0\mathcal{H}}{kT}=۱\text{ر}۷$$

یا

$$\frac{\mathcal{H}}{T}=\frac{۱٫۷\times ۱٫۴\times ۱۰^{-۲۳}}{۲\times ۵\times ۱۰^{-۲۷}\times ۴\pi\times ۱۰^{-۷}}\approx ۲\times ۱۰^{۹}\,\mathrm{A/m/K}$$

بنابراین، اگر میدانی به‌شدت $۲\times ۱۰^{۶}\,\mathrm{A/m}$ به کار ببریم، سیستم اسپین ـ هسته‌ای باید در دمای $۱۰^{-۳}\,\mathrm{K}$ باشد تا قطبش هسته‌ای ۸۶ درصدی را ایجاد کند. اگر می‌خواستیم به قطبش کمتری بسنده کنیم، می‌توانستیم از، مثلاً، $۱۰^{-۲}\,\mathrm{K}$ شروع کنیم. ردیف کردن هسته‌ها در یك راستا برای فیزیکدانان کار بسیار باارزشی است. اگر هسته پرتوزا باشد و ذرات آلفا، یا بتا یا پرتوی γ گسیل دارد، دانستن اینکه آیا این تشعشعات به‌همان‌فراوانی که دریکی ازجهات نسبت به‌گشتاور مغناطیسی گسیل می‌شوند در دیگر جهات نیز گسیل می‌شوند، حائز اهمیت است. اگر آنها در تمام امتدادها به طور مساوی گسیل شوند، می‌گوییم تقارن یا همسانگردی وجود دارد. وجود یك امتداد مرجع که دال بر عدم تقارن یا ناهمسانگردی است، باعث می‌شود که فیزیکدان هسته‌ای بتواند به‌هدفهای زیر دست یابد:

۱. قوانین پایستاری گوناگونی را که انتظار می‌رود درخلال فروپاشیهای هسته‌ای برقرار بمانند بیازماید.

۲. درمورد شکل هسته اطلاعاتی کسب کند.

۳. مقادیر عددی برخی از ثابتها را که در نظریهٔ فرایندهای هسته‌ای مورد نیاز هستند به دست بیاورد.

توانسته‌اند قطبش هسته‌ای را با به کاربردن دمای خیلی پایین و میدان خیلی قوی به‌دست‌آورند، ولی این‌روش، که معروف به اعمال زور[1] است، دربسیاری ازآزمایشگاهها مقدور نیست.

پرثمرترین روش قطبش هسته‌ای را برای اولین‌بار گورتر[2] و رز[3] پیشنهاد کردند. این روش، شامل رفتاری است که هسته در یك میدان مغناطیسی موضعی خیلی قوی (بیش از $۸\times ۱۰^{۶}\,\mathrm{A/m}$) که ساختار الکترونی خود هسته ایجاد می‌کند، ازخود بروز می‌دهد. برای درك این مطلب، تبعات نتیجه‌ای را که از نظریه به دست آمده و از راه تجربه نیز محقق شده در نظر می‌گیریم، و آن اینکه آهنربایش یك سیستم اسپین منزوی (خواه اتمی باشد و خواه هسته‌ای، مشروط براینکه نه $\mathcal{H}$ و نه T هیچکدام نزدیك صفرنباشند) فقط تابعی است از $\mathcal{H}/T$. به‌عنوان مثال، اگر به‌کمك یك نمك پارامغناطیسی ویژه در

---

1. brute-force method 2. Gorter 3. Rose

دمای ۱ K و میدانی به شدت 8×10^5 A/m به اندازهٔ ۵۰ درصد اشباع مغناطیسی حاصل شده باشد، برای ایجاد همان قطبش مغناطیسی در دمای ۰٫۱ K فقط میدانی به شدت 8×10^3 A/m مورد نیاز خواهد بود. به عبارت دیگر، اگر مادهٔ مناسب به‌کار برده می‌شد و در ابتدا دما ۱ K بود، در اثر کاهش میدان از 8×10^5 A/m به 8×10^3 A/m، دما افت می‌کرد و به حدود ۰٫۱ K می‌رسید ($\mathcal{H}/T=\text{const.}$)، ولی مقدار قطبش مغناطیسی تغییر نمی‌کرد. همچنین می‌توانستیم آهنربازدایی را ادامه دهیم تا میدان به‌صفر برسد و به‌این وسیله به‌دمای پایینتری دست یابیم، و سپس میدان را افزایش‌دهیم و به 8×10^3 A/m برسانیم و بازهم تقریباً ۵۰ درصد قطبش داشته باشیم. گورتر و رز دریافتند که این یونهای مغناطیسی قطبی شده، یك میدان موضعی تك‌جهتی در هستهٔ هر یون به‌وجود می‌آورند که (پیش از اختراع آهنرباهای ابررسانایی) از تمام میدانهای قابل حصول در آزمایشگاههای آن روز بزرگتر بود. این میدان از مرتبهٔ 8×10^6 A/m یا بیشتر است.

این آزمایش‌را چندین‌بار ربرتز وهمکارانش درآزمایشگاههای اوك ریج[1] انجام دادند. آنها، هسته‌های Mn و Sm را قطبی کردند و قطبش آنها را با اندازه‌گیری میزان توانایی‌شان درپراکندن نوترونهای‌کند قطبی‌شدهٔ حاصل از واکنشگر اوك‌ریج، ثبت‌کردند.

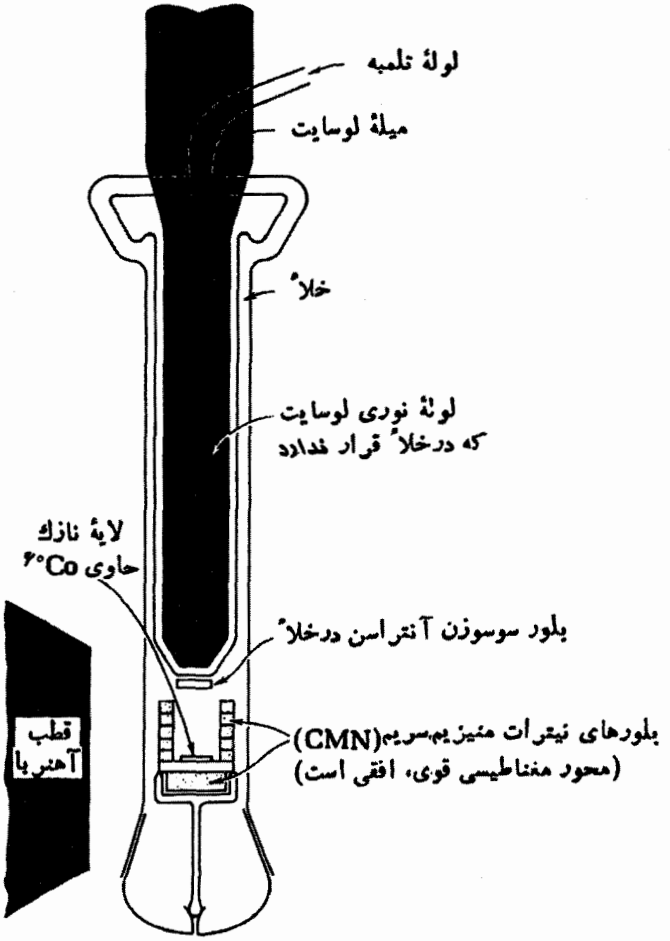
هنگامی‌که هسته‌های‌پرتوزای‌کبالت ^{60}Co قطبی می‌شوند، پرتوهای γ با شدتهای متفاوتی در راستاهای مختلف‌گسیل می‌شوند. با مقایسهٔ شدت در یك راستا و در راستای عمود برآن، کمیتی موسوم به ناهمسانگردی[2] تعریف می‌شود. آزمایش نشان می‌دهد که ناهمسانگردی، تابع حساسی از دماست، به‌گونه‌ای‌که اگر این‌تابع را ازطریق‌آزمایشهای قبلی به دست آورده باشیم، می‌توانیم با اندازه‌گیری ناهمسانگردی پرتوی γ دما را تعیین کنیم.

یکی از تماشایی‌ترین‌آزمایشها درمورد سرمازاهای هسته‌ای را آمبلر[3]، هودسن[4]، و وو[5] درسال ۱۹۵۷/۱۳۳۶ در ادارهٔ ملی استاندارد آمریکا در شهر واشنگتن انجام دادند. لی[6] و یانگ[7]، که بعداً برندهٔ جایزهٔ نوبل‌شدند، پیش‌بینی‌کرده بودندکه هسته‌های ^{60}Co، هنگامی که دستخوش واپاشی پرتوزا می‌شوند، ممکن است به سوی یك قطب مغناطیسی تعداد بیشتری ذرهٔ بتا (الکترون)گسیل دارند تا به سوی قطب دیگر. برای آزمودن این فرضیه، قطبش هسته‌های‌کبالت ضروری بود. در آن زمان، برای نشان دادن اینکه آیا اختلافی در شمارش ذرات ثبت‌شده در راستای قطبهای شمال و راستای خلاف آن وجود

---

1. Oak Ridge 2. anisotropy 3. Ambler
4. Hudson 5. Wu 6. Lee 7. Yang

دارد یا نه از شمارگرهای ذرات بتا استفاده می‌شد. وسیلهٔ آزمایش در شکل ۱۰۱۹ نشان داده شده است. ^{60}Co، که از بمباران ^{59}Co ناپرتوزا توسط نوترون به دست می‌آید، به صورت لایهٔ نازکی درآورده می‌شود و در تـه یك جایگاه فنجانی‌شکل از جنس نیترات منیزیم-سریم که یك شبکهٔ بلوری را تشکیل می‌دهد، قرار می‌گیرد. ذرات بتای گسیل شده



شکل ۱۰۱۹ وسیلهٔ آزمایش آهلر، هودسن، و وو بـرای اندازه‌گیری گسیل ذرهٔ بتا از هسته‌های قطبی‌شدهٔ ^{60}Co (دوارهای He و N_2 و شمارگـرهـای ذرهٔ بتـا نشان داده نشده‌اند).

از ^{60}Co (در نتیجهٔ واپاشی و تبدیل آن به ^{60}Ni) در یك بلـور کوچك آنتراسن تولید «سوسوزنی» می‌کنند. پرتوهای نور به‌بالای یك لولهٔ نوری منتقل می‌شوند که متشکل از یك مینهٔ لوسایت[1] به‌طول تقریباً ۱٫۲۵ متر است و به انتهای فوقانی آن یك لامپ تکثیر-کنندهٔ فوتون[2] و یك شمارگر متصل است.

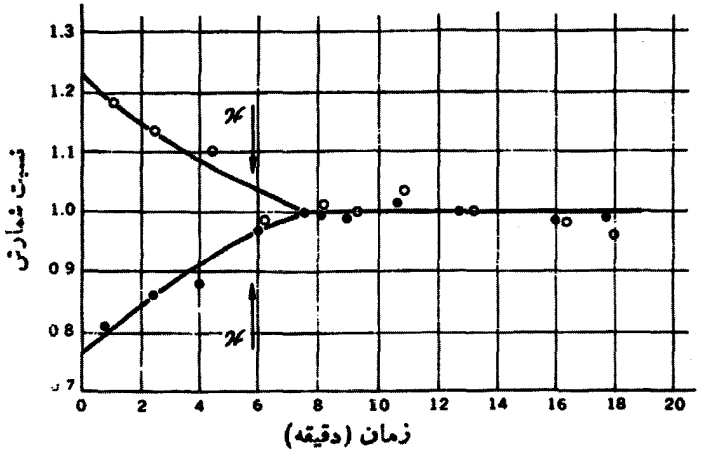
محور مغناطیسی قوی بلورهای CMN افقی است، به‌گونه‌ای‌که آهنربایش همدما و کاهش بی‌دررویِ میدان تا رسیدن آن بـه صفر را می‌توان با یك میدان مغناطیسی افقی انجـام داد. به این وسیله، جایگاه CMN و لایـهٔ ^{60}Co تا زیـر دمای ۰٫۰۱ K سرد می‌شوند. سپس یك سیم پیچ بر روی «دوار»* خارجی سوار می‌کنند، و یك میدان عمودی درحدود $8 \times 10^3 A/m$ به‌کارگرفته می‌شود تا یونهای ^{60}Co بدون اینکه CMN را به‌طور قابل ملاحظه‌ای گرم کنند، قطبی شوند. میدانهای موضعی قوی درهسته‌های یونها، هسته‌های ^{60}Co را قطبی می‌کنند. راستای قطبش بستگی به جهت جریـان داخل سیم‌پیچ دارد. بنابراین، قطبهای شمال می‌توانند یـا رو به سوی بلـور آنتراسن قـرار گیرنـد یا پشت به آن.

گسیل ذرهٔ بتا از ^{60}Co، با گسیل پرتوی γ همراه است. اگرچه در شکل ۱۰۱۹ این‌حالت نشان داده نشده است ولی، دوشمارگر پرتوی γ حضور دارند تا ناهمسانگردی پرتوی γ را ثبت کنند و اندازه بگیرند. چـون ناهمسانگردی پرتوی γ قبلاً به صورت تابعی از θ اندازه‌گرفته شده است، می‌توان ازآن به عنوان یك دماسنج مناسب استفاده کرد. منحنی شکل ۲۰۱۹ نشان می‌دهد که در خلاف راستای میدان سیم‌پیچ، تعداد بسیار زیادتری ذرهٔ بتا گسیل می‌شود، به این معنی که، قطبهای جنوب هسته‌های ^{60}Co بیش از قطبهای شمـال آن ذرهٔ بتـا گسیل می‌کنند. این نتیجه، در تضاد آشکار بـا اصل هسته‌ای معروف به اصل پایستاری پاریته است. این اصل می‌گوید رفتار برخی‌فرایندهای هسته‌ای باید برای هرپیکربندی هسته وتصویر آیینه‌ای‌آن یکسان‌باشد. اثبات عملی ناپایستاربودن پاریته در واپاشی بتا تأثیر عمیقی برفیزیك نظری و تجربی داشته است.

---

1. Lucite rod 2. photomultiplier tube

* فلاسك دوجداره‌ای‌که فضای بین دوجدار آن تخلیه شده است. این‌فلاسك توسط J. Dewar درسال ۱۹۲۳ طرح‌ریزی شد. ــ و.

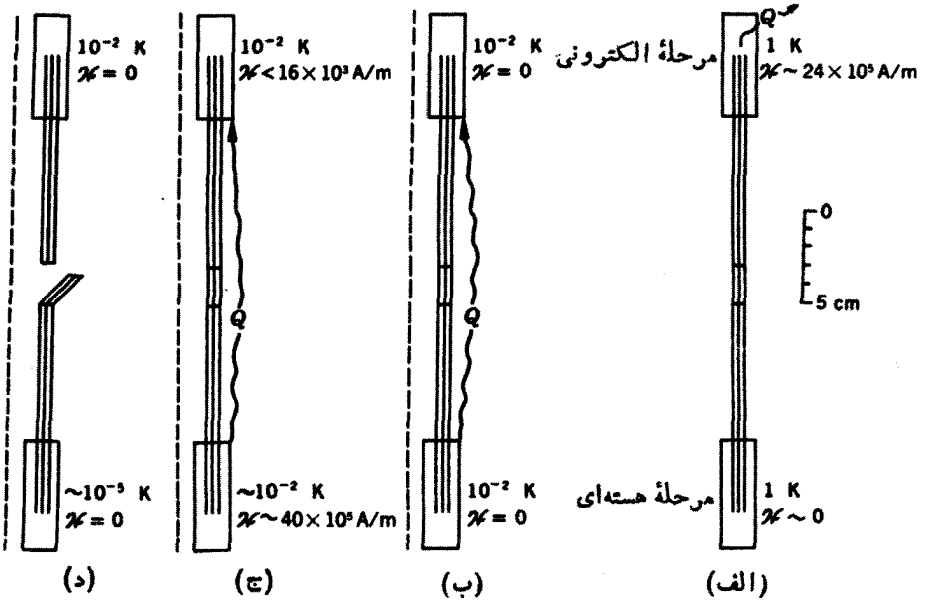


شکل ۲۰۱۹ عدم تقارن در گسیل ذرهٔ بتا از هسته‌های قطبی‌شده. افزایش زمان، مبین افزایش دماست. بیشینهٔ قطبش، در پایینترین دماست.

۲۰۱۹ ایجاد دماهای میلیاردم درجه‌ای با استفاده از کاهش میدان مغناطیسی هسته‌ای

چون قدرت مغناطیسهای هسته‌ای فقط حدود یکهزارم قدرت مغناطیسهای یونی است، قطبش آنها مستلزم دماهایی حدود ۰٫۰۱ K و میدانهایی از $4\times10^{6}\ A/m$ تا $8\times10^{6}\ A/m$ است. پیش از این دیده‌ایم که چگونه میدانهای موضعی از این مرتبه را می‌توان توسط اسپینهای خنثی نشدهٔ الکترونهایی که در خارج هرهسته دوران می‌کنند، ایجادکرد. اگر پس از آن بتوانیم این هسته‌های قطبی شده را دستخوش کاهش بی‌دررو برگشت‌پذیر میدان کنیم، سرد خواهند شد و دمای آنها به حدود 10^{-5} K خواهد رسید. اما، چون این هسته‌ها در لایهٔ نازکی بر روی یك بلور بزرگ در دمای ۰٫۰۱ K قرار دارند، هرگونه کاهشی در قطبش آنها، بیشتر به صورت همدما خواهد بود تا بی‌دررو. نمی‌توان انتظار داشت که تعداد اندکی هسته، بلور بزرگی را سردکنند.

یکی از روشهایی که تاکنون برای دستیابی به‌دماهای زیر 10^{-3} K به‌کار رفته‌است شامل فرایندی دوگانه، متشکل از یك کاهش میدان یونی و سپس یك کاهش میدان هسته‌ای بوده است. بدین منظور دو میدان مغناطیسی جداگانه که توسط دو آهنربای جدا از هم ایجاد می‌شوند، و طرح آن درشکل ۳.۱۹ نشان داده شده است به‌کار می‌روند؛ این نمودار را کورتی از دانشگاه آکسفورد، که درآزمایشگاه او این آزمایشها صورت گرفته‌اند، تهیه



شکل ۳.۱۹ چهار مرحلهٔ سردکردن هسته‌ای (ن. کودتی).

کـرده است. مرحلهٔ الکترونی هر یك از قسمتهای چهارگانهٔ این شکل، تـوده‌ای از زاج پتاسیم-کروم را نشان می‌دهدکه درآن، تعداد ۱۵۰۰ سیم لعاب داده شدهٔ مسی، هریك به قطرتقریبی ۰٫۰۷۵ میلیمتر، فرو برده شده‌اند. انتهای دیگر سیمهای مسی به‌فاصلهٔ تقریباً ۲۰ سانتیمتر ازمرحلهٔ الکترونی خم‌شده و به‌هم بسته شده‌اند و مرحلهٔ هسته‌ای را تشکیل می‌دهند. بخش اول عمـل فـرایند سردکردن، به‌کمك یونهای کروم ، و بخش دوم توسط هسته‌های مس انجام می‌گیرد. سیمهای ظـریف عایق پوش ، سه منظور زیـر را برآورده می‌سازند :

۱. ایجاد یك محیط رسانای گرما بین مراحل هسته‌ای و الکترونی.
۲. کمینه ساختن جریانهای گردابی[1] که براثرکاهش میدان مغناطیسی القا می‌شوند.
۳. ایجاد یك دمای پایین ازطریق کاهش هسته‌ای میدان مغناطیسی.

چهار مرحلهٔ شکل ۳.۱۹، به‌ترتیب زیر هستند :

(الف) آهنربایش همدمای مرحلهٔ الکترونی.

---

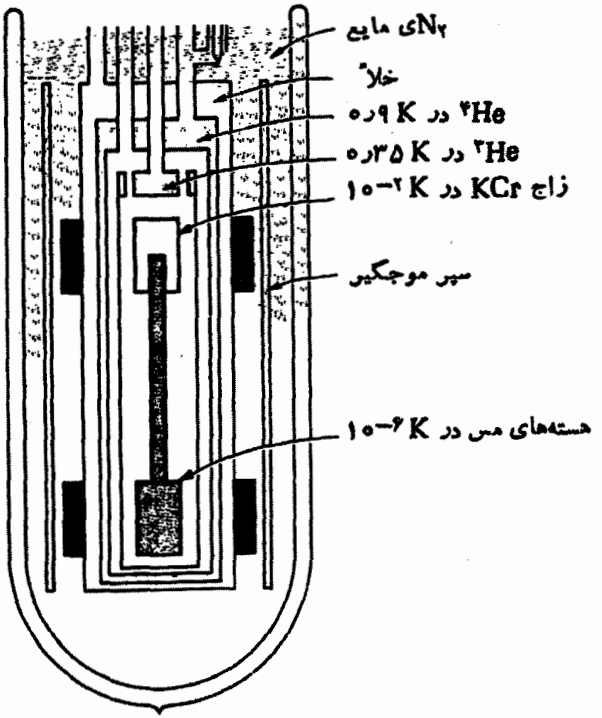
1. eddy currents

(ب) کاهش بی‌دررویِ مرحلهٔ الکترونی و سردکردن مرحلهٔ هسته‌ای تا 10^{-2} K.

(ج) آهنربایش همدمای مرحلهٔ هسته‌ای.

(د) کاهش بی‌دررویِ میدان مرحلهٔ هسته‌ای، همراه با افت دما تا حدود 10^{-5} K.

این آزمایش، آنقدرها هم که به نظر می‌رسد ساده نیست. به گفتهٔ کورتی، «سختی شرایطی که باید برقرار باشد ازاینجا معلوم می‌شود که حتی مقدار اندکی گرما، مثل گرمای حاصل از سقوط یک سنجاق کوچک از ارتفاع ۳ میلیمتری، می‌تواند دمای یک کپهٔ چندصد گرمی از نمونهٔ مورد نظر را از یک میلیونیوم درجه به دمای اولیهٔ آن، یعنی یکصدم درجه برساند و در نتیجه آزمایش را خراب کند». حتی از جریانهای گردابی القا شده در سیمهای مسی توسط تغییرات خفیف جریان (که موج[1] خوانده می‌شود) درسیم‌پیچهای آهنربا، باید به کمک حفاظ فلزی موج، که در شکل ۴.۱۹ نشان داده شده است، جلوگیری کرد.



شکل ۴.۱۹ طرح سرمایا برای سردکردن هسته‌ای.

1. ripple

میدانهای مغناطیسی را سیم‌پیچهایی کـه از آنها جریانهای چندین هزار آمپری می‌گـذرد ایجاد می‌کنند.

یکی از بزرگترین مشکلات آزمایش که باید برآن فائق آمد انتقال گرما بین مراحل هسته‌ای و الکترونی است. در طی افزایش همدمـای $\mathcal{H}$ مرحلهٔ هسته‌ای، این انتقال باید بخوبی صورت گیرد. درحین کاهش میدان که متعاقباً صورت می‌گیرد این انتقال باید ضعیف باشد. در آزمایشهای گروه کورتی، سیمهای ظریف مسی نمایانگر نوعی سازش بین این دو هدف هستندکه هردو منظور را فقط تا حدودی تأمین می‌سازد. مشکل دیگر عبارت از جدا کردن مرحلهٔ الکترونی از مرحلهٔ هسته‌ای است. فاصلهٔ این دو باید آنقدر باشد تا برد هر میدان مغناطیسی را به ذرات پارامغناطیسی خـودش محـدود کند. هردوی این مسائل را می‌توان تاحدودی بـه کمك روش ماهرانه‌ای که بلیس[1] ابداع کرده است، حل کرد. فرض کنیدکه مرحلهٔ هسته‌ای شامل یك «مغزی»[2] باشدکه کاملاً توسط یك بلور (یا یك دسته از بلورهای هم جهت) نیترات منیزیم-سریم، که محور مغناطیسی قوی آن، مثلاً، در جهت محور xهاست، احاطه شده است. همچنین فرض کنیدکه مراحل زیر طی شده باشند:

۱. آهنربایی کردن همدما در دمای K ۱ در امتداد محور xها.

۲. عایق‌بندی گرمایی.

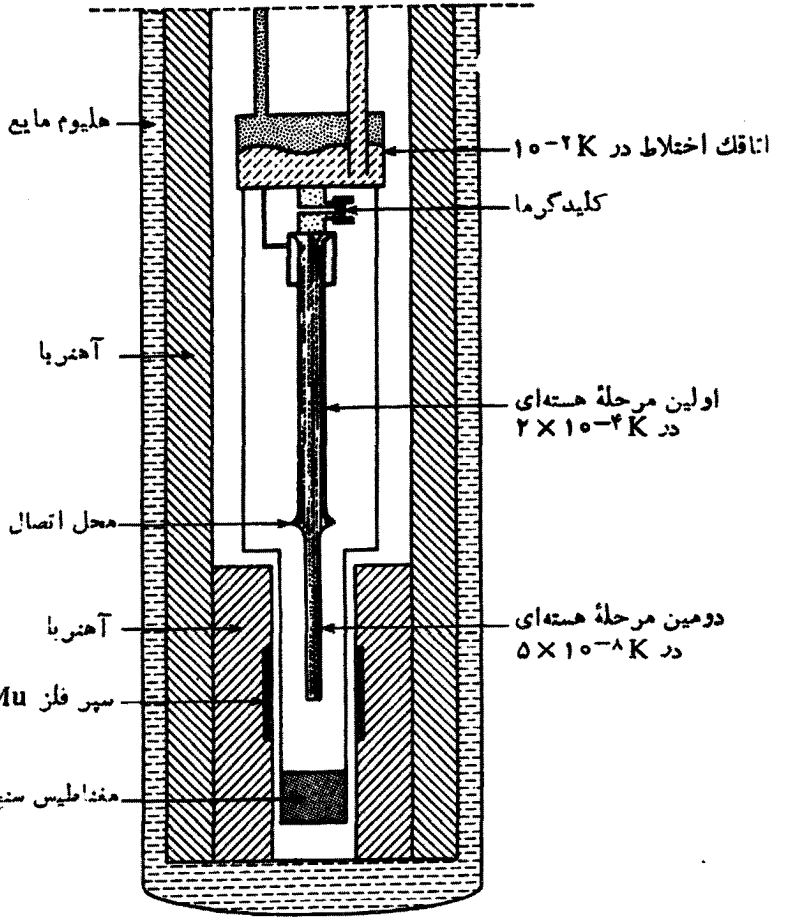
۳. چرخاندن میدان و قرار دادن آن در امتداد محور yها. چـون CMN عملاً در این امتداد، غیرمغناطیسی است، لذا دستخوش کاهش بی‌دررروی میدان‌مغناطیسی می‌شود و دمای آن افت می‌کند، گرچه میدان هنوز وجود دارد.

۴. انـدکـی تأمل می‌کنیم تـا CMN سرد، مغزی هسته‌ای را سرد کند، و سپس میدان مغناطیسی را کاهش می‌دهیم و به صفر می‌رسانیم ، و در نتیجه مغزی از طریق کاهش بی‌دررروی میدان مغناطیسی خودش سرد می‌شود.

برای به دست آوردن دماهای بازهم پایینتر، باید دو مرحلهٔ هسته‌ای، یا بیشتر، به دنبال هم صورت گیرنـد. انهلم[3]، اکشتروم[4]، ژاکینو[5]، لوپونن[6]، لونازما[7]، و سوینی[8] در دانشگاه صنعتی هلسینکی، سرماپایی بـا دو مرحلهٔ سردکنندگی هسته‌ای کـه متصل به اتاقك اختلاط یخچال ترقیقی $^3He/^4He$ بـود ، مطابق شکل ۵.۱۹، ساختند. آنهـا در

---

1. Blaisse 2. core 3. Ehnholm
4. Ekström 5. Jacquinot 6. Loponen
7. Lounasmaa 8. Soini



شکل ۵.۱۹ طرح یخچال هسته‌ای.

مطالعاتشان بر روی ویژگیهای مغناطیسی هسته‌های مس، به دمای ۵۰ نانوکلوین[1] دست یافتند.

پایینترین دمایی که تاکنون به دست آمده (۱۹۷۹/۱۳۵۸) برابر $5\times10^{-8}K$ است.

---

1. nanokelvin $=10^{-9}K$

۳۰۱۹ دماهای منفی کلوین

تعریف اصلی مقیاس دمای کلوین را یادآور می‌شویم: نسبت دو دمای کلوین به یکدیگر، مثل نسبت گرماهای انتقال‌یافته درخلال فرایندهای همدما در ین دماهاست، مشروط براینکه این فرایندهای همدما هردو به‌یك سطح بی‌دررو واحد ختم شوند. اگر Q و Q_r بترتیب مقادیر مطلق گرماهای انتقال‌یافته در دماهای T و T_r باشند، تعریف اولیهٔ کلوین رابطهٔ زیر را به‌دست می‌دهد

$$T = T_r \frac{Q}{Q_r}$$

اگر T_r مربوط به یك استاندارد دلخواه باشد، انتخاب یك عدد برای T_r نیز اختیاری است. اگر T_r منفی اختیار شود، تمام دماها با اعداد منفی بیان خواهند شد. خواه T_r مثبت انتخاب شده باشد خواه منفی، بتدریج که Q به‌طور نامنظم کاهش‌داده می‌شود، مقدار حدی‌آن صفر خواهد بود (یعنی کمترین مقدار گرمایی که می‌تواند انتقال یابد وقتی است که اصلاً گرمایی منتقل نشود)، و بنابراین کمترین مقدار T صفر است. به عبارت دیگر، پایینترین دما صفرمطلق است و اگر اصلاً دماهای منفی دارای معنایی باشند، معنای آنها این نیست که این دماها سردتر از صفر مطلق‌اند. پس‌مراد ازتعریف متداول مقیاس کلوین یعنی $T_r = +۲۷۳٫۱۶\ \mathrm{K}$، چیست؟

سرنخی برای درك معنای دماهای کلوین را می‌توان در عبارتی که در ترمودینامیك آماری برای دما به‌کار می‌رود، یعنی

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

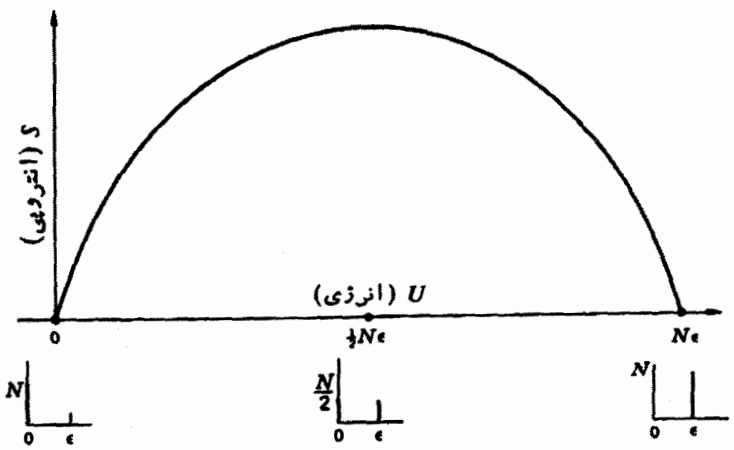
یافت. آشناترین‌سیستمهای ترمودینامیکی، مثل یك‌مول گاز کامل، یا یك مول بلور، دارای بینهایت تراز انرژی هستند. هنگامی که دما افزایش‌داده می‌شود، اتمهای‌بیشتری به‌ترازهای بالاتر رانده می‌شوند. برای این کار انرژی بیشتر و بیشتری لازم است و وقتی اتمها برروی تعداد بیشتری حالت توزیع می‌شوند، بی‌نظمی بیشتر و بیشتر می‌شود. هنگامی که انرژی افزایش می‌یابد (یعنی dU مثبت است)، انتروپی نیز بالا می‌رود (یعنی dS مثبت است)، بنابراین نسبت dU/dS مثبت است. برای اینکه T منفی باشد، افزایش انرژی باید با کاهش انتروپی همراه باشد. مسلماً هنگامی که یك‌سیستم بینهایت تراز انرژی دارد، چنین امری نمی‌تواند رخ دهد.

راه دیگر نگرش به‌موضوع، استفاده ازمعادلهٔ بولتزمن است، یعنی

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}$$

اگر سیستم دارای تعداد بینهایت تراز انرژی باشد، افزایش دما سبب افزایش جمعیت ترازهای بالاتر انرژی می‌شود. اما هیچگاه یك تراز انرژی، پرجمعیت‌تر از تراز زیرین خود نمی‌شود، به‌گونه‌ای‌که‌نسبت N_2/N_1 همواره‌کوچکتر از واحد، و T مثبت است. به‌ازای $T=\infty$، N_2 مساوی N_1 است. اما چون‌تعداد ترازهای انرژی‌بینهایت است، برای این‌کار بینهایت انرژی لازم است. بدیهی است، برای اینکه T منفی‌باشد، باید N_2 بزرگتر از N_1 باشد، یعنی ترازهای بالاتر انرژی باید پرجمعیت‌تر از ترازهای پایینتر باشند و این حتی مستلزم بیش از بینهایت انرژی است‌که کاملاً نامعقول است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که در مورد یك سیستم معمولی که بینهایت تراز انرژی دارد، وجود دماهای منفی فاقد معنا ست.

اما در مورد سیستمی که فقط دارای تعداد محدودی تراز انرژی است چه می‌توان گفت؟ برای ادامهٔ بحث، فرض‌کنید یك سیستم بتواند فقط دو تراز انرژی داشته باشد. همچنین فرض‌کنیدکه این سیستم شامل N ذره، و دو تراز گفته شده دارای انرژیهای صفر و ϵ، مستقل از هرمیدان خارجی، باشند؛ ϵ یك ثابت اتمی است. منحنی نشان دهندهٔ رابطهٔ بین انتروپی S و انرژی داخلی U درشکل ۶.۱۹ رسم شده است. درانرژی صفر،



شکل ۶.۱۹ رابطهٔ بین انتروپی و انرژی سیستمی از ذرات‌که می‌تواند فقط دارای دو تراز انرژی باشد.

تمام N اتم در تراز پایینتر انرژی قرار دارند، که حالتی با کمینهٔ بی‌نظمی، یا انتروپی صفراست. وقتی‌که جمعیتهای دوتراز انرژی متساوی باشند، انرژی داخلی سیستم مساوی با $N\epsilon/2$ است وحداکثر بی‌نظمی وجود دارد و، درنتیجه، انتروپی بیشینه است. هنگامی که تمام N اتم درتراز بالاتر انرژی قرار دارند، $U=N\epsilon$ و بار دیگر بی‌نظمی کمینه، و انتروپی صفر، نیمهٔ چپ منحنی دارای شیب مثبت است، و بنابراین $(\partial U/\partial S)$ مثبت است. نیمهٔ راست، با شیب منفی، ناحیهٔ دماهای منفی است.

برای دست‌یافتن به‌دماهای منفی کلوین، باید سیستمی با تعداد محدودی تراز انرژی پیدا کنیم و، به نحوی موفق شویم درآنها «وانی جمعیت[1] ایجاد کنیم، یعنی، حالت تعادلی (یا نزدیك به تعادلی) که در آن تعداد بیشتری ذره در ترازهای بالاتر قرارگرفته باشند تا درترازهای پایینتر.

برای کاهش دمای یك‌ماده تا خیلی پایینتر از ۱ K ، ویژگیهای مغناطیسی وگرمایی یك زیرسیستم مغناطیسی (یونی یا هسته‌ای) به‌کار گرفته شدند. منظور ازچنین آزمایشهایی این بودکه تمامی ماده سرد شود، و نه فقط زیرسیستم. برای حصول به این منظور، لازم بود شرایط زیر برقرار شوند:

۱. یونهای مغناطیسی باید بین خود با قدرت و سرعت کافی برهم‌کنش کنند تا (مانند مورد مولکولهای گاز) بتوان فرض کرد که به تعادل آماری می‌رسند و بتوان یك دمای معین به زیرسیستم نسبت داد.
۲. ذرات غیر مغناطیسی (که برای سادگی، شبکه خوانده می‌شوند) باید عملاً در ناحیهٔ «کم‌دما»ی[2] پایین مورد نظر، فاقد ظرفیت گرمایی باشند.
۳. تعادل بین زیرسیستم یون مغناطیسی و شبکه باید نسبتاً سریع حاصل شود.

برای دست‌یافتن به‌دماهای منفی باید، تحت شرایط زیر، از ویژگیهای مغناطیسی و گرمایی یك زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای استفاده کنیم (یکی از شرایط همان است که در بالا به‌آن اشاره شد، درحالیکه دوشرط دیگر کاملاً متفاوتند):

۱. زیرسیستم یون مغناطیسی سریعاً با خودش به‌تعادل برسد.
۲. شبکه در دمای اتاق باشد و دارای ظرفیت گرمایی بالایی باشد.
۳. تعادل بین زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای و شبکه آنقدر آهسته صورت گیرد (مثلاً، از ۲ دقیقه تا چند ساعت طول بکشد)، که در این فاصلهٔ زمانی بتوان آزمایشهایی

---

1. population inversion 2. low-temperature

برروی زیرسیستم هسته‌ای انجام داد، چنانکه گویی زیرسیستم منزوی است.

سیستمی راکه درسال ۱۹۵۱/۱۳۳۰، پاوند[1]، پرسل[2]، و رمزی[3] ساختند تا شرایط ایجاد دماهای منفی را برقرار سازد، زیرسیستمی است متشکل از هسته‌های یون لیتیم در یك بلور LiF. معلوم شده است که این یونها درمدت 10^{-5} ثانیه با یکدیگر، و درمدت ۲ دقیقه یا بیشتر با شبکه به‌تعادل می‌رسند، وپایینترین‌تراز انرژی هرکدام طوری است که وقتی توسط یك میدان مغناطیسی خارجی شکافته می‌شود، فقط به چهارحالت مغناطیسی هسته‌ای ($I=3/2$) منشعب می‌گردد. برهم‌کنشهای ضعیف بین این‌هسته‌های مغناطیسی شامل گسیل و جذب فوتونهایی است که در انتقالهای بین بعضی از این چهارحالت ایجاد می‌شوند. یعنی هسته باگسیل یك‌فوتون ازحالت بالاتر به‌حالت پایینتر می‌رود، وهسته‌ای که این‌فوتون‌را جذب می‌کند، ازحالت پایینتر به‌حالت بالاترمی‌رود. نقش این برهم‌کنشها درایجاد وتداوم بخشیدن به‌حالت تعادل مانند نقش برخورد بین مولکولهای گاز است.

آزمایشها برروی زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای LiF، درناحیه‌ای از دما و میدان صورت می‌گیرندکه شبیه به‌ناحیه‌ای است که بین خطوط خطچین عمودی در شکل ۶.۱۸ محصور شده است. در این ناحیه، S و M هردو توابعی فقط از $\mathcal{H}/T$ هستند؛ بنابراین، در کاهش بی‌دررروی میدان، چون S ثابت است، $\mathcal{H}/T$ و M هر دوثابت‌اند. انرژی داخلی فقط تابعی از T است وتنها به‌ازای دماهایی خیلی پایینتر ازدمای آزمایشها مقدار و تغییراتش قابل توجه است. درخلال یك تغییر بی‌دررروی میدان، dU و dS هردو صفر هستند، و بنابراین عبارت مربوط به دما، یعنی dU/dS، نامعین می‌شود. تحلیل پیشین درمورد دماهای منفی،براین‌فرض استوار بودکه فاصلهٔ بین ترازهای‌انرژی، یك ثابت‌اتمی است. اما، دریك زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای (یا یونی)، فاصلهٔ بین ترازها، یعنی $\Delta\epsilon$، به $\mathcal{H}$ بستگی دارد و انرژی مغناطیسی $g\mu\mu_0\mathcal{H}$ یك انرژی پتانسیل خارجی است نه داخلی. برای به‌دست آوردن یك عبارت مفید ومناسب جهت T، ما از انتالپی مغناطیسی H^*، که عبارت است از

$$H^* = U - \mu_0 \mathcal{H} M \qquad (۲-۱۹)$$

کمك می‌گیریم. چون

$$dH^* = dU - \mu_0 \mathcal{H}\, dM - M\mu_0\, d\mathcal{H}$$
$$= T\, dS - M\mu_0\, d\mathcal{H}$$

خواهیم داشت

---

1. Pound 2. Purcell 3. Ramsey

$$T=\left(\frac{\partial H^{\circ}}{\partial S}\right)_{\mathcal{H}} \qquad (۳-۱۹)$$

با صفر قراردادن U، داریم $H^{\circ}=-\mu_{\circ}\mathcal{H}M$. چون M و S هردو توابعی از $\mathcal{H}/T$ هستند، M تابعی است از S، و $-\mu_{\circ}\mathcal{H}M$ تابعی است از S و $\mathcal{H}$ هر دو. در شکل ۷.۱۹، نیمهٔ تحتانی منحنی عبارت است از منحنی $-\mu_{\circ}\mathcal{H}M$ برحسب S به ازای پنج مقدار مختلف $\mathcal{H}$، که پایینترین منحنی (به ازای $\mathcal{H}_{۱}$) مربوط به بزرگترین میدان است. توجه داشته باشید که $(\partial H^{\circ}/\partial S)_{\mathcal{H}}$، یعنی شیب هرمنحنی درمیدان ثابت، عبارت است از دمای T، و اینکه خط عمودی $a\rightarrow b$، در S ثابت، معرف کاهش بی‌دررو از یك میدان بزرگ $\mathcal{H}_{۱}$ به یك میدان کوچك $\mathcal{H}_{۵}$ است که در طی آن M و $\mathcal{H}/T$ ثابت باقی می‌مانند. در نیمهٔ فوقانی شکل ۷.۱۹، منحنی $+\mu_{\circ}\mathcal{H}M$ برحسب S برای میدانهای معکوس، یعنی برای مقادیر منفی $\mathcal{H}$، رسم شده است. شیب هر منحنی فوقانی در تمام نقاط منفی است، و فرایند $c\rightarrow d$ معرف یك افزایش بی‌دررو ی $\mathcal{H}$ است که در خلال آن، زیرسیستم هسته‌ای سرد می‌شود و از ۱۰ — به ۴۰۰ K — می‌رسد.

۴.۱۹ آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی

در آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی، بلور مورد نظر را در یك میدان مغناطیسی حدود $۵\times۱۰^{۵}\ \mathrm{A/m}$ قرارمی‌دهند و به‌آن‌فرصت می‌دهند تا در دمای‌اتاق، ۳۰۰ K، به‌تعادل گرمایی برسد. تحت این شرایط داریم

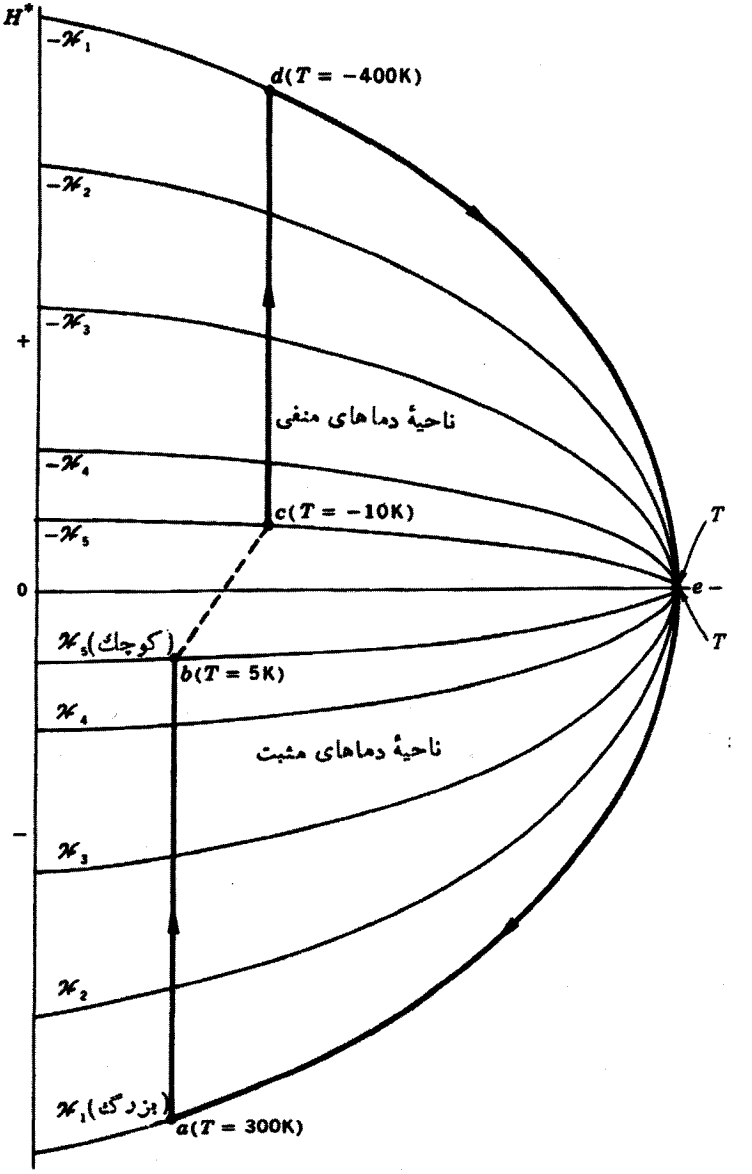
$$a=\frac{g_N\mu_N\mu_{\circ}\mathcal{H}}{kT}=\frac{۲\times۵\times۱۰^{-۲۷}\times۴\pi\times۱۰^{-۷}\times۵\times۱۰^{۵}}{۱٫۴\times۱۰^{-۲۳}\times۳۰۰}$$
$$=۱٫۵\times۱۰^{-۶}$$

به‌ازای چنین مقادیری از a، تابع بریلوئن به‌شکل سادهٔ زیر درمی‌آید

$$B_I(a)=\frac{I+۱}{۳}a$$

و قطبش نسبی برابر است با

$$\frac{M}{M_{\mathrm{sat}}}=\frac{\frac{۳}{۲}+۱}{۳}\times۱٫۵\times۱۰^{-۶}$$
$$=۱٫۳\times۱۰^{-۶}$$



شکل ۷.۱۹ انتالپی مغناطیسی H^* یك زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای برحسب انتروپی آن S، به ازای پنج مقدار مختلف میدان مغناطیسی و عکس همان میدانها. $a \longrightarrow b$، کاهش بی‌دررو‌ی میدان؛ $b \longrightarrow c$، معکوس‌شدن سریع میدان مغناطیسی؛ $c \longrightarrow d$، افزایش بی‌دررو‌ی میدان؛ $d \longrightarrow e \longrightarrow a$، سرد شدن از طریق عبور از بینهایت درمیدان بزرگ مغناطیسی ثابت.

گرچه این مقدار خیلی اندك است، اما با وجود این روشهای تشدید مغناطیسی هسته‌ای[1] (nmr) قادرند تفاضل بین تعداد هسته‌هایی که گشتاورهای مغناطیسی آنها در راستای میدانند و هسته‌هایی که گشتاورهای آنها درخلاف راستای میدان قرار دارند، را نشان دهند. بلور در داخل یك سیم‌پیچ کوچك که با یك خازن متغیر به‌طور سری بسته شده است قرار داده می‌شود. سیم‌پیچ و خازن یك مدار تشدیدی در نوسانگر بسامد ـ رادیویی تشکیل می‌دهند که بسامد آن را می‌توان با تنظیم خازن متغیر تغییر داد. خروجی نوسانگر را با یك گیرندهٔ معمولی AM تحت‌نظر می‌گیرند. اگر بسامد نوسانگر در $\nu_{\text{ر}}$ تنظیم شود، به‌طوری که داشته باشیم

$$h\nu_{\text{ر}} = \Delta\epsilon = g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}$$

و

$$\nu(\mathcal{H} = ۵ \times ۱۰^{۵}\,\text{A/m}) \approx \frac{۲ \times ۵ \times ۱۰^{-۲۷} \times ۴\pi \times ۱۰^{-۷} \times ۵ \times ۱۰^{۵}}{۶{,}۶ \times ۱۰^{-۳۴}}$$

$$\approx ۱۰^{۷}\,\text{Hz}$$

دراین صورت بعضی از هسته‌های Li که اسپین آنها موازی میدان است، با جذب انرژی وارونه می‌شوند و اسپینهای آنها پاد موازی با میدان می‌شود، و بعضی ازهسته‌های Li که اسپین آنها پاد موازی با میدان است ، با گسیل انرژی وارونه می‌شوند و به وضعیت موازی درمی‌آیند. اما چون این دوفرایند با احتمال مساوی رخ می‌دهند، و چون تعداد هسته‌های با اسپین موازی، اندکی بیش از تعداد هسته‌های با اسپین پاد موازی است، یك جذب خالص انرژی وجود خواهد داشت که به صورت افت در دامنهٔ خروجی نوسانگر، و درنتیجه به صورت افت در خروجی گیرندهٔ AM ، مشاهده می‌شود. این افت در خروجی متناظر است با دمای مثبت برای زیرسیستم هسته‌ای در ۳۰۰ K.

گام بعدی، یعنی $a \rightarrow b$ در شکل ۷.۱۹ ، عبارت است از انتقال برگشت‌پذیر (آهسته) و بی‌دررروی بلور از میدان مغناطیسی $۵ \times ۱۰^{۵}\,\text{A/m}$ به یك سیم‌پیچ واقع در میدانی در حدود $۸ \times ۱۰^{۳}\,\text{A/m}$ ، که در خلال آن قطبش (موازی میدان) ثابت باقی می‌ماند و ازقرار معلوم دما افت می‌کند و به‌حدود ۵ K می‌رسد، گرچه هیچ کوششی برای اندازه‌گرفتن این‌دمای اسپین‌ـهسته‌ای به‌عمل نیامده است. دریك میدان $۸ \times ۱۰^{۳}\,\text{A/m}$ ، یك «فرفرهٔ مغناطیسی[2]» هسته‌ای لیتیم ، دستخوش چرخشی با زمان تناوب حدود $۱\,\mu s$

---

1. nuclear magnetic resonance
2. magnetic top

می‌شود. با تخلیهٔ خازن از طریق سیم‌پیچ حاوی بلور LiF ، میدان مغناطیسی در مدت μs ۲ر۰ معکوس می‌شود و به‌مقداری درحدود $-۸ \times ۱۰^۳ A/m$ می‌رسد، و در طی این زمان، مغناطیسهای هسته‌ای نمی‌توانند تغییرات میدان را دنبال کنند. (معکوس‌شدن میدان به‌صورتی که ذکر شد، بسیار برگشت‌ناپذیر است.) دراین فرایند، $b \rightarrow c$ درشکل ۷.۱۹، قطبش ناچیز موازی میدان درنقطهٔ b (که ناشی از وجود تعداد بیشتری مغناطیس‌هسته‌ای درحالتهای پایینتر نسبت به‌حالتهای بالاتر است)، تبدیل به‌قطبشی در خلاف جهت میدان می‌شود (تعداد بیشتری هسته درحالتهای بالاتر نسبت به‌حالتهای پایینتر وجود دارند)، و دما به‌حدود $-۱۰ K$ می‌رسد. فرایند بعدی، $c \rightarrow d$، نشان‌دهندهٔ افزایش بی‌دررویمیدان مغناطیسی است که ازبازگرداندن بلور به‌داخل میدان معکوسی به‌اندازهٔ $۵ \times ۱۰^۵ A/m$ حاصل می‌شود و در طی آن دما از -۱۰ به $-۴۰۰ K$ کاهش می‌یابد. آخرین گام، $d \rightarrow e \rightarrow a$ ، سردشدن اجتناب‌ناپذیر ناشی از برهم‌کنش با شبکه است، که درآن، دما از $-۴۰۰ K$ به $-\infty$ (که مثل $+\infty$ است) کاهش می‌یابد و سپس به $۳۰۰ K$ باز می‌گردد.

موفقیت آزمایش بستگی دارد به‌معکوس شدن میدان در زمانی کمتر از زمان تناوب حرکت تقدیمی لارمور[1]، و بازگرداندن بلور به سرجایش در زمانی کمتر از زمان واهلش[2] برای تعادل بین زیرسیستم هسته‌ای و شبکه. یك منحنی نمادی میدان برحسب زمان، همراه با مقایسه‌ای بین نتیجهٔ حاصل از گذر تند[3] (دمای منفی) و نتیجهٔ حاصل از گذر کند، درشکل ۸.۱۹ نشان داده شده است. پیکانهای کوچك، نمایانگرقطبش مغناطیسی زیرسیستم هسته‌ای Li هستند.

درمدت ۲ دقیقه‌ای که زیرسیستم هسته‌ای در دماهای‌منفی قرار دارد، گیرندهٔ AM دستگاه nmr ، در ν_{ω} افزایش سیگنال نشان می‌دهدکه حاکی ازیك‌گسیل خالص انرژی ازهسته‌های Li است و درنتیجه، وجود دماهای منفی را اثبات می‌کند.

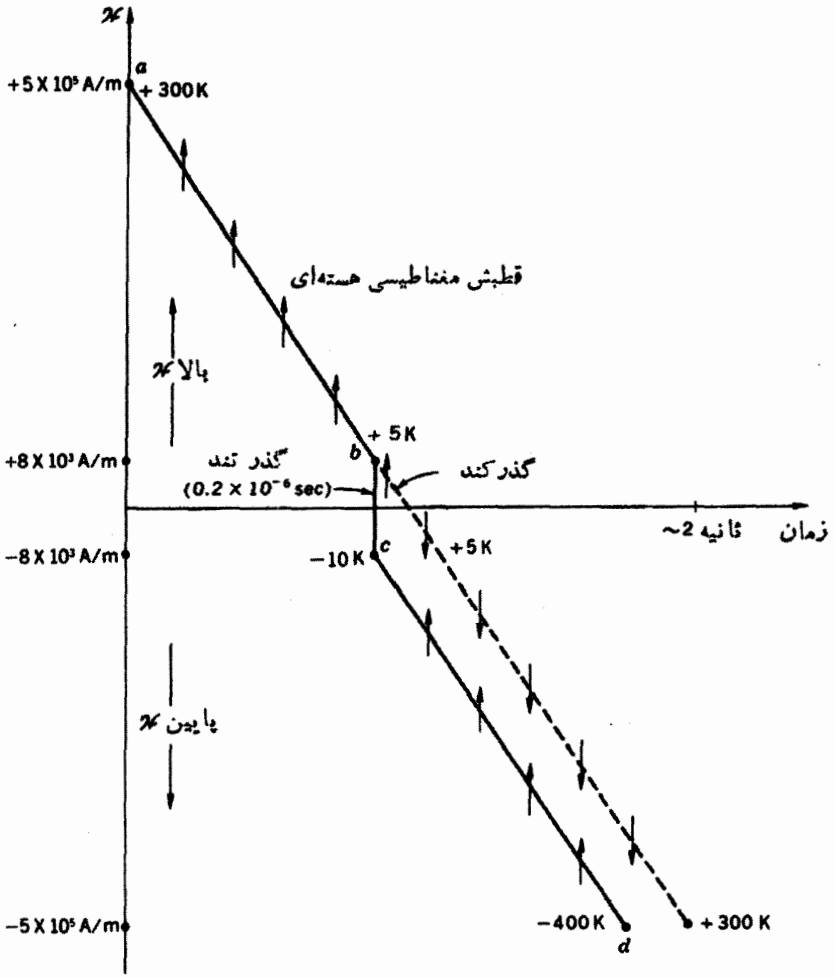
شکل ۹.۱۹ ، تغییرات فاصله و جمعیت ترازهای انرژی را درحین آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی، که به عقیدهٔ مؤلفین این‌کتاب یکی از مهمترین آزمایشهای عصر جدید است، نشان می‌دهد.

۵.۱۹ ترمودینامیك در دماهای منفی

در دماهای منفی، ترمودینامیك کلاسیك دچار برخی پیچیدگیهای غیرعادی می‌شود، اما

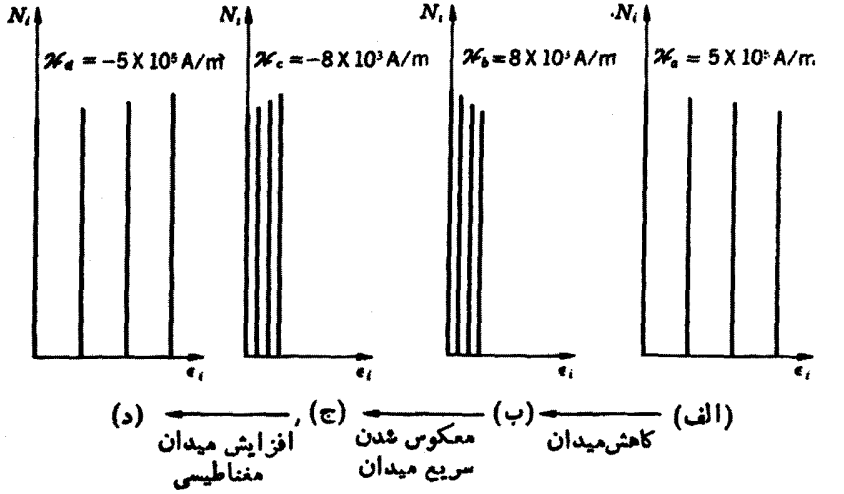
---

1. Larmor precession
2. relaxation time
3. fast passage



شکل ۸.۱۹ رابطهٔ بین قطبش مغناطیسی هسته‌ای و میدان مغناطیسی برای گذر کند که با همان رابطه برای گذر تند مقایسه شده است.

قسمت اعظم آن به‌همان شکلی که در دماهای مثبت دارد، باقی می‌ماند. به‌عنوان مثال، اصل انتروپی را درنظربگیرید که می‌گوید مجموع تمام تغییرات انتروپی حاصل ازیك فرایند طبیعی برگشت‌ناپذیر، مثبت است. فرض کنید مطابق شکل ۱۰.۱۹الف، Q واحد گرما ازیك منبع داغ در دمای، مثلاً، ۵۰ K — وارد یك منبع سردتر در دمای، مثلاً، ۱۰۰ K — شود. (به خاطرآورید که گرمترین دمای منفی ۰ —، و سردترین آن ∞— است.) چون گرما ازمنبع‌داغترخارج می‌شود، لذا تغییرانتروپی عبارت است از $Q/$ ۵۰ —، درحالی



شکل ۹.۱۹ مراحل مختلف آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی.

که تغییر انتروپی منبع سردتر عبارت است از $-Q/۱۰۰$. بنابراین، تغییر انتروپی کل مساوی است با

$$\frac{-Q}{-۵۰}+\frac{Q}{-۱۰۰}=\frac{Q}{۱۰۰}$$

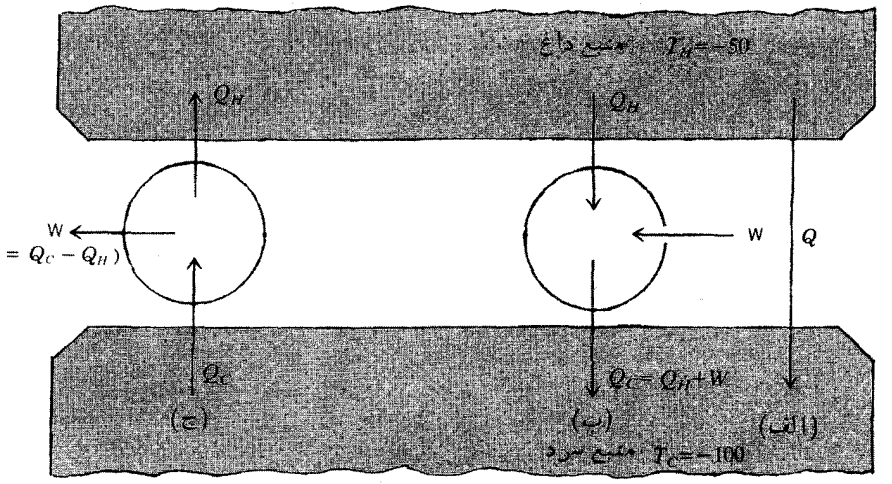
که درست نظیرحالتی که با دماهای مثبت سروکارداریم، مقداری است مثبت.

درشکل ۱۰.۱۹ب، روشی برای نمایش نحوهٔ عمل ماشین گرمایی، اما در دماهای منفی، نشان داده شده است. چون بنابه‌تعریف مقیاس کلوین

$$\frac{Q_H}{Q_C}=\frac{T_H}{T_C}=\frac{-۵۰}{-۱۰۰}=\frac{۱}{۲}$$

لذا، هنگامی که Q_H واحدگرما، از منبع داغتر خارج می‌شود، دو برابر آن مقدارگرما باید به‌منبع سردتر داخل شود. بنابراین، به‌جای اینکه کار W توسط ماشین انجام شود، باید کار بر روی آن صورت گیرد تا اصل پایستاری انرژی نقض نشود. اما دستگاهی که درشکل ۱۰.۱۹ب رسم شده است برای کاری که انجام آن اصولاً مستلزم هیچ دستگاهی نیست، بازیچه‌ای است گرانقیمت. اگرآنچه ما می‌خواهیم انجام دهیم، راندن گرما به داخل منبع سرد باشد، صرفاً کافی است بگذاریم Q_H به‌طور طبیعی ازمنبع داغ به‌منبع‌سرد جریان‌یابد.

برای به‌دست آوردن W واحدکار از یك ماشین گرمایی که بین دومنبع در دماهای منفی کار می‌کند، ناچاریم از دستگاهی که در شکل ۱۰.۱۹ج نشان داده شده است استفاده



شکل ۱۰۰۱۹ (الف) جریان خود به‌خودی گرما درجهت کاهش دما. (ب) یك دستگاه گرانقیمت برای انجام‌کاری‌که به هیچ دستگاهی احتیاج ندارد. (ج) یك ماشین گرمایی که می‌تواندگرمای $Q_C - Q_H$ را از یك منبع سرد، تماماً تبدیل به‌کارکند.

کنیم. دراین دستگاه Q_C واحدگرما از منبع سرد گرفته می‌شود (گویی آن منبع یك یخچال است)، سپس یك مقدار کوچکتر Q_H به‌منبع داغتر می‌رود؛ و بقیه قابل تبدیل به‌کار است. اما می‌توان ازمنبع داغ صرفنظر کرد، زیـرا Q_H واحدگرما می‌تواند به‌طور طبیعی به‌منبع سردتر برگردد. نتیجهٔ نهایی این است‌که $Q_C - Q_H$ واحدگرما از منبع سردترگرفته شده و تماماً به‌کار تبدیل شده است، که این با قانون دوم به‌بیان کلوین-پلانك درتضاد است. این تنها اصل‌فیزیك‌کلاسیك ـ ودرعین‌حال اصلی‌مهم وجالب توجه ـ است‌که توسط سیستمهای واقع در دماهای منفی، نقض می‌شود.

تـاکنون، تنها مورد استعمال واقعی سیستمهای واقع در دماهـای منفی، در حوزهٔ سریعاً روبه‌گسترش لیزرها و میزرها بـوده است. شاید درآینده، آزمایشهایی در دماهـای منفی برروی ماشینهای‌گرمـایی و یخچالها انجام‌گیرند. درآن صورت متخصص ایـن‌کار بودن، خالی از لطف نخواهد بود!

۶.۱۹ قانون سوم ترمودینامیك

دیدیم‌که چگونه اثر ژول-کلوین برای تهیهٔ هلیوم‌مایع در دمایی‌کمتراز ۵ K به‌کارمی‌رود. پس از آن تبخیر بی‌دررو و سریع هلیوم مایع منجر به‌ایجاد دمای بازهم پایینتری می‌شود

که درمورد ^4He به‌حدود ۱ K، و درمورد ^3He به‌حدود ۰٫۳ K، می‌رسد. سپس، اثر ماگنتوکالریك را به‌کار می‌گیرند تا دمای یك ترکیب پارامغناطیسی (زیرسیستم یون مغناطیسی به اضافهٔ شبکه) را پایین آورند و به‌حدود ۰٫۰۰۱ K برسانند. علی‌الاصول، ممکن است با به‌کارگرفتن پیاپی اثر ماگنتوکالریك، به دماهای بازهم پایینتر ماده دست یافت. بنابراین، پس از افزایش همدمای اولیهٔ میدان مغناطیسی، می‌توان نخستین کاهش بی‌دررو ی میدان مغناطیسی را برای فراهم ساختن مقدار زیادی ماده در دمای T_{f1} به‌کار گرفت، و سپس از این ماده، برای افزایش همدمای بعدی میدان مغناطیسی مقدار کمتری ازماده، به‌عنوان منبع گرمایی استفاده کرد. آنوقت دومین کاهش بی‌دررو ی میدان مغناطیسی می‌تواند منجر به دمای پایینتر T_{f2} شود، والخ. سؤالی که به‌طور طبیعی در اینجا پیش می‌آید این است که آیا می‌توان اثر ماگنتوکالریك را برای سردکردن اجسام تا صفر مطلق به‌کاربرد یا خیر.

آزمایش نشان می‌دهد که خصلت عمدهٔ تمام فرایندهای سردکننده این است که هرچه دما پایینتر برود، کارمشکلتر می‌شود. مثلاً هرچه یك مایع سردتر باشد، فشار بخار آن پایینتر است، و درنتیجه، ایجاد سرمای بیشتر از راه انتقال بخار به بیرون، مشکلتر است. همین مطلب درمورد اثر ماگنتوکالریك نیز صادق است. اگر کاهش درمیدان مغناطیسی، دمای T_{f1} را، که مثلاً یکدهم دمای اولیهٔ T_i است، ایجادکند، کاهش دوم درهمان میدان اولیه، دمای T_{f2} را ایجاد خواهدکرد که باز تقریباً یکدهم T_{f1} است. تحت این شرایط، بینهایت بارکاهش بی‌دررو درمیدان لازم است تا به‌صفرمطلق برسیم. با تعمیم این استدلال به‌کمك تجربه، می‌توان گفت:

ممکن نیست از طریق یك سلسله فرایند متناهی به صفر مطلق دست یافت.

این گفته معروف است به اصل غیرقابل دسترسی بودن صفر مطلق یا بیان غیرقابل دسترسی بودن قانون سوم ترمودینامیك. قانون‌سوم نیز درست مثل قانون‌دوم ترمودینامیك، دارای چند بیان معادل یا مترادف با یکدیگر است. بیان دیگری برای قانون سوم، نتیجهٔ آزمایشهایی است که به‌محاسبات چگونگی تغییر انتروپی ΔS_Tی یك سیستم‌چگال درخلال یك فرایند برگشت‌پذیر همدما به‌هنگام نزدیك شدن T به صفر، منجر می‌شود. مثلاً، تغییر انتروپی یك جسم جامد درخلال یك تراکم برگشت‌پذیر همدما را می‌توان یا در دماهای مختلف اندازه‌گیری کرد و یا از دومین معادلهٔ $T\,dS$ محاسبه کرد. نتیجه عبارت است از

$$\Delta S_T = S(T, P_1) - S(T, 0) = -\int_0^{P_1} \left\{\frac{\partial V}{\partial T}\right\}_P dP$$

چون β هم با کاهش T کاهش می‌یابد، دراین مورد، ΔS_T با کاهش T تنزل پیدا می‌کند.

تغییر انتروپی یک نمک پارامغناطیسی در خلال یک کاهش همدمای برگشت‌پذیر میدان مغناطیسی نیز با T کاهش می‌یابد، زیرا

$$\Delta S_T = S(T, \mathcal{H}_1) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_1} \left\{\frac{\partial M}{\partial T}\right\} d\mathcal{H}$$

و $\mu_0(\partial M/\partial T)$ با T کاهش می‌یابد. شواهد تجربی این نظر را قویاً تأیید می‌کنند که به‌هنگام کاهش T ، ΔS_T نیز، مشروط براینکه سیستم عبارت از یک جامد یا یک مایع ـ یعنی یک سیستم چگالیده ـ باشد، کاهش می‌یابد. بنابراین اصل زیر پذیرفته شده است:

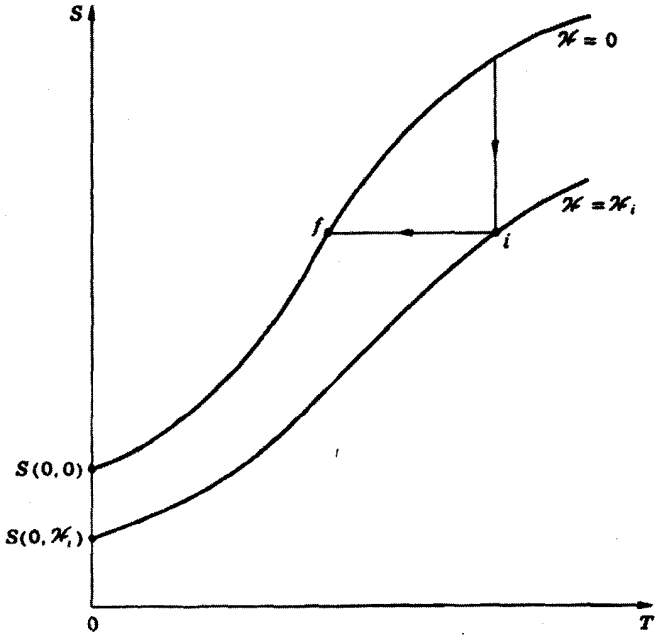
تغییر انتروپی وابسته به‌تمام فرایندهای برگشت‌پذیر همدمای یک سیستم چگال، با نزدیک شدن دما به‌صفر، به‌صفر نزدیک می‌شود.

این قضیه را قانون سوم ترمودینامیک به‌بیان نرنست‌ـسایمون[1] می‌خوانیم. این بیان و بیان «غیرقابل‌دسترسی بودن» ازهنگام‌انتشار نخستین‌مقالهٔ نرنست درسال ۱۲۸۶/۱۹۰۷، دوران پرماجرایی را پشت‌سرگذاشته‌اند. ۳۰ سال طول کشید تا به‌کمک تحقیقات عملی و نظری، تمام اختلاف‌نظرها ازبین‌رفت و برسراین بیان توافق حاصل شد، دراین مدت‌گاهی دوره‌هایی وجود داشتندکه باسردرگمی بسیار همراه بودند. نرنست درآغاز، قانون سوم را این‌گونه بیان‌کرد: مشتق تغییر تابع هلمهولتز درخلال یک فرایند همدما، نسبت به‌دما، به‌هنگام نزدیک شدن دما به صفر، به‌صفر میل می‌کند. وی به‌انتروپی فکر نکرد و، علاوه برآن، براین عقیده بود که بیان اخیر وهمچنین بیان «غیرقابل دسترسی بودن» را می‌توان با این فرض اضافی که ظرفیتهای گرمایی تمام اجسام با نزدیک شدن دما به‌صفر، به صفر میل می‌کنند، از قانون دوم به‌دست آورد. نرنست، همچنین عقیده داشت که هردو بیان برای تمام فرایندها، خواه برگشت‌پذیر و خواه برگشت‌ناپذیر، صادق هستند. آزمایشها و بحثهای سایمون درخلال سالهای ۱۳۰۶ تا ۱۳۱۶ (۱۹۲۷ تا ۱۹۳۷) درشمار عمده‌ترین عواملی بودندکه محدودهٔ قانون سوم را دقیقاً مشخص ساختند.

برای نشان دادن اینکه بیان نرنست‌ـسایمون و بیان «غیرقابل دسترسی بودن» معادل یکدیگر هستند، لازم است معادله‌ای را برای مقدار حدی تغییر انتروپی ناشی از یک فرایند برگشت‌پذیرهمدما، به‌دست‌آوریم. باز هم می‌رویم سراغ یک نمک پارامغناطیسی و یک افزایش هم‌انتروپی[2]. میدان مغناطیسی $\mathcal{H} \to i$ را مطابق شکل ۱۱.۱۹ در نظر می‌گیریم. تغییر انتروپی بین نقطهٔ $(T = 0, \mathcal{H} = \mathcal{H}_i)$ و حالت i عبارت است از

$$S_i - S(0, \mathcal{H}_i) = \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_i}}{T} dT$$

1. Nernst-Simon statement 2. isentropic



شکل ۱۱.۱۹ نموداری برای به‌دست‌آوردن معادلهٔ (۱۹ـ۴).

که درآن $C_{\mathcal{H}}$ ظرفیت گرمایی درمیدان ثابت‌است که برای تمام‌مقادیر $\mathcal{H}$ کمیتی‌است مثبت. تغییر انتروپی بین نقطهٔ $(T=0, \mathcal{H}=0)$ و f عبارت است از

$$S_f - S(0,0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T}\, dT$$

چون $S_i = S_f$ و $S(0,\mathcal{H}_i) - S(0,0) = \lim_{T\to 0}[S(T,\mathcal{H}_i) - S(T,0)]$ ، داریم

$$\lim_{T\to 0}[S(T,\mathcal{H}_i) - S(T,0)] = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{H}=0}}{T}\, dT - \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_i}}{T}\, dT \qquad (۱۹\text{-}۴)$$

برای اثبات معادل بودن قانون سوم بـه بیان «غیرقابل دسترسی بودن» و بـه بیان نرنست‌ـسایمون، به‌همان طریقی که درمورد بیان کلوین‌ـپلانك و بیان کلاؤسیوس از قانون دوم عمل کردیم اقدام می‌کنیم.

فرض کنید که

U = «بیان غیرقابل دسترسی بودن» درست است؛

$-U$ = بیان غیرقابل دسترسی بودن درست نیست؛

N = بیان نرنست-سایمون درست است؛

$-N$ = بیان نرنست-سایمون درست نیست.

مثل حالت قبل، هنگامی که $N- \supset -U$ و $U- \supset -N$، خواهیم داشت

$$U \equiv N$$

۱. برای اثبات اینکه $N- \supset -U$، فرض می‌کنیم بتوان مقداری برای T_1 پیدا کرد که T_f را مساوی صفر کند، و به‌این‌وسیله «بیان غیرقابل دسترسی‌بودن» را نقض کند. دراین صورت، از معادلهٔ (۱۹-۴) نتیجه می‌شود که طرف چپ منفی است، که این امر باعث نقض بیان نرنست-سایمون می‌شود.

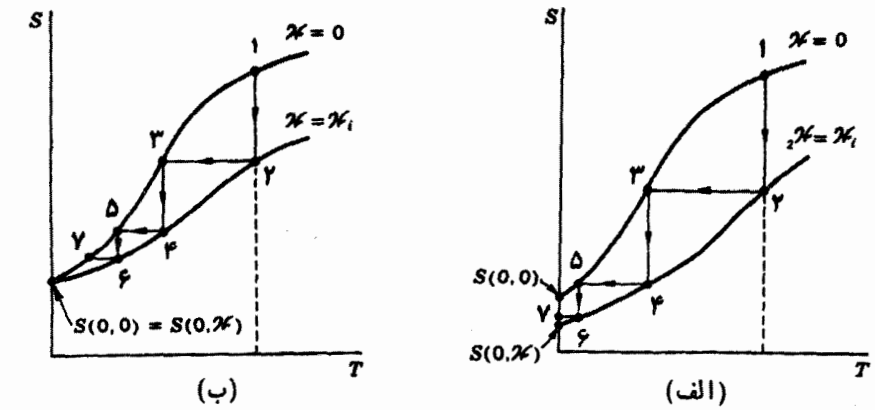
۲. برای اثبات اینکه $U- \supset -N$، فرض می‌کنیم که طرف چپ معادلهٔ (۱۹-۴) منفی است و درنتیجه بیان نرنست-سایمون را نقض می‌کند. دراین‌صورت باید بتوان در معادلهٔ (۱۹-۴) برای T_1 مقداری پیدا کرد که انتگرال دوم را مساوی این عدد منفی کند. درنتیجه، اولین انتگرال صفر می‌شود و T_f نیز صفر می‌گردد و از آنجا، بیان غیرقابل دسترسی بودن نقض می‌شود.

این واقعیت که $U- \supset -N$، را می‌توان بسادگی از شکل ۱۲.۱۹ الف هم‌مشاهده کرد. اگر نقطهٔ $(0, \mathcal{H}_i)$ زیر نقطهٔ $(0, 0)$ قرار داشته باشد، می‌توان کاهش بی‌دررو‌ی میدان مغناطیسی ۷ ← ۶ را برای پایین بردن دمای سیستم به صفر مطلق به‌کار برد.

برای تکمیل اثبات معادل بودن قانون سوم به‌بیان غیرقابل دسترسی بودن و به‌بیان نرنست-سایمون، باید یک‌سیستم، مثلاً یک ابررسانا در حالت میانه[1]، را درنظر بگیریم که درخلال کاهش همدمای میدان مغناطیسی، دستخوش کاهش انتروپی شود و درخلال کاهش بی‌دررو‌ی میدان مغناطیسی، دستخوش کاهش دما شود. اما، چون اثبات این امرهم درست مثل حالت پیش است، از تکرار جزئیات چیزی عاید ما نمی‌شود.

به‌کار گرفتن مادهٔ پارامغناطیسی برای اثبات معادل بودن U و N فقط به سبب سهولت و ملموس بودن آن است. با یک تغییر جزئی در نمادها، می‌توان درمورد تمام سیستمها همین‌استدلال را به‌کاربرد، زیرا تمام‌سیستمها می‌توانند دستخوش کاهش برگشت‌پذیر

1. superconductor in the intermediate state



شکل ۱۲.۱۹ (الف) اگر قانون‌سوم به‌بیان نرنست-سایمون صحیح نمی‌بود، می‌توانستیم فرایندهای ۶ ← ۵ و ۷ ← ۶ را برای دست‌یابی به‌صفرمطلق به‌کاربریم. (ب) نمودار نشان دهندهٔ معادل بودن سه نحوهٔ بیان قانون سوم.

همدمای انتروپی، و متعاقب آن دستخوش کاهش برگشت‌پذیر و بی‌دررو دما شوند. علاوه‌براین، بیان نرنست-سایمون درمورد موادی که درتعادل نیمه‌پایدار[1] منجمد شده هستند، نیز صادق است، مشروط برآنکه فرایندهای همدمای مورد نظر، این تعادل منجمد شده را برهم نزنند.

با مراجعه به‌شکل ۱۲.۱۹ب مشاهده می‌کنیم که درفرایند همدمای ۲ ← ۱، یك کاهش انتروپی و درفرایند ۴ ← ۳ نیز یك کاهش دیگر، والخ، وجود دارد. اگر انتروپی سیستم درصفر مطلق، انتروپی نقطهٔ صفر[2] نامیده شود، می‌بینیم که سومین بیان قانون سوم که با دوبیان دیگر معادل است، به‌قرار زیر است:

ممکن نیست بتوان بایك سلسله فرایند متناهی، انتروپی یك سیستم را به‌مقدار نقطهٔ صفر آن رساند.

معادل بودن هر سه بیان قانون سوم، به وضوح درشکل ۱۲.۱۹ب نشان داده شده است.

واقعیتهای فیزیکی و شیمیایی بسیاری وجود دارندکه قانون‌سوم را اثبات می‌کنند. مثلاً اگرمعادلهٔ کلاپیرون، یعنی

$$\frac{dP}{dT}=\frac{s^{(f)}-s^{(i)}}{v^{(f)}-v^{(i)}}$$

1. metastable 2. zero-point entropy

جدول ۱۰۱۹ حرکت به‌سوی صفرمطلق

تاریخ	نام محقق	کشور	کیفیت پیشرفت	دما K
۱۸۶۰/۱۲۳۹	کرک[۱]	اسکاتلند	اولین گام در راه سردسازی شدید: به دماهایی کمتر از نقطهٔ انجماد Hg دست یافته شد.	۲۳۴٫۰
۱۸۷۷/۱۲۵۶	کایوته[۲]	فرانسه	اولین اکسیژن مایع شده: ازفرایند خفانشی یک‌ظرف تحت فشار استفاده شد و فقط غبار مایع به‌دست آمد.	۹۰٫۲
۱۸۸۴/۱۲۶۳	روبلیوسکی[۳] و اولزیسکی[۴]	لهستان	اولین اندازه‌گیری ویژگیهای ماده در دماهای پایین: ازمقادیر اندکی N_2 و O_2ی مایع استفاده شد.	۷۷٫۳
۱۸۹۸/۱۲۷۷	دوار[۵]	انگلستان	اولین هیدروژن مایع شده: اثر ژول-کلوین و تبادلگر گرمایی جریان معکوس به‌کار گرفته شدند.	۲۰٫۴
۱۹۰۸/۱۲۸۷	کامرلینگ اونس[۶]	هلند	اولین هلیوم مایع شده: از روش دوار استفاده شد؛ اندکی پس از این آزمایش با پایین‌آوردن فشار روی مایع، دمای ۱ K به‌دست‌آمد.	۴٫۲
۱۹۲۷/۱۳۰۶	سایمون	آلمان و انگلستان	پیشرفت در دستگاه مایع‌کنندهٔ هلیوم: این‌بار ازانبساط بی‌دررو از یک ظرف تحت فشار، با H_2ی مایع به عنوان پیش سرد-کننده استفاده به‌عمل‌آمد.	۴٫۲

۱۹۳۳/۱۳۱۲	ژیاك و مك‌دوگال[7]	ایالات متحده	اولین کاهش بی‌دررروی میدان: این اصل را برای اولین‌بار در سال ۱۳۰۵/۱۹۲۶ ژیاك ودبی پیشنهادکردند.	۰٫۲۵
۱۹۳۴/۱۳۱۳	کاپیتزا[8]	انگلستان و شوروی	دستگاه مایع‌کنندهٔ پیشرفتهٔ هلیوم، با استفاده ازماشین انبساطی: امکان مایع ساختن هلیوم بدون H_2ای مایع به عنوان پیش‌سردکننده فراهم‌آمد.	۴٫۲
۱۹۴۶/۱۳۲۵	کالینز[9]	ایالات متحده	دستگاه مایع‌کنندهٔ تجارتی هلیوم ساخته شد: برای این‌کار از ماشینهای انبساطی و تبادلگرهای گرمایی جریان معکوس استفاده شد.	۲٫۰
۱۹۵۶/۱۳۳۵	سایمون و کورتی	انگلستان	اولین آزمایشهای هسته‌ای: با استفاده ازکاهش بی‌دررروی میدان مرحلهٔ هسته‌ای نمك پارامغناطیسی.	10^{-5}
۱۹۷۹/۱۳۵۸	انهلم و دیگران	فنلاند	رسیدن به پایینترین دما تا به امروز: با استفاده از یخچال هسته‌ای.	5×10^{-8}

1. Kirk 2. Cailletet 3. Wroblewski 4. Olzewski 5. Dewar 6. Onnes
7. MacDougall 8. Kapitza 9. Collins

را درمورد یك تغییر فازکه در دمای پایین رخ می‌دهد درنظرداشته باشیم، گفتن اینکه

$$\lim_{T\to 0}(s^{(f)}-s^{(i)})=0$$

به‌معنای آن است که

$$\lim_{T\to 0}\frac{dP}{dT}=0$$

زیرا $P^{(i)}-P^{(f)}$ برای یك انتقال فازمرتبهٔ اول، صفرنیست. این ادعا را منحنی ذوب هلیوم جامد در شکلهای ۲۴.۱۳ و ۲۶.۱۳ اثبات می‌کند. در حقیقت، sdP/dT ${}^4He$ جامد، همان‌گونه‌که نتایج تجربی سایمون و سونسون[1] نشان می‌دهد، سریعاً به‌صفر میل می‌کند. این نتیجه عبارت است از

$$\frac{dP}{dT}=0{,}4250T^7$$

قانون سوم، کاربردهای بسیاردیگری درزمینه‌های شیمی-فیزیك ومکانیك‌آماری دارد. برای مطالعهٔ بیشتر، به‌نوشته‌های سایمون وگاگنهایم مراجعه‌کنید.

این واقعیت‌که صفر قابل حصول نیست، نباید ایجاد دلسردی کند. دمایی برابر با $5\times10^{-8}\,K$ کسری است از دمای اتاق ($300\,K$) برابر با

$$\frac{5\times10^{-8}}{3\times10^{2}}\approx10^{-10}$$

بنابراین، سرمازاها ما را قادر ساخته‌اندکه به یك ده میلیاردم دمـای اتـاق برسیم. دمای سطح خورشید، که $6000\,K$ است، فقط ۲۰ برابردمای اتاق است، و دمای‌داخلی داغترین ستاره، که درحدود $3\times10^9\,K$ است، ۱۰ میلیون برابر دمـای اتاق می‌باشد. می‌بینیم‌که سرمازاها بازهم ۱۰۰۰ بارجلو هستند.

گزارشی بترتیب تـاریخ از پیشرفت به سوی دماهای پایین، درجدول ۱.۱۹ درج شده است.

مسائل

۱-۱۹ چرخهٔ ماشین‌کارنو را برروی نمودار $\mathcal{HM}$ ، درحالتهای زیر رسم‌کنید:
(الف) در دماهای مثبت.
(ب) در دماهای منفی.

---

1. Swenson

(ج) چرا ممکن نیست بتوان ماشین کارنو را بین منبعی در دماهای منفی ومنبعی در دمای مثبت به‌کار انداخت؟

۱۹-۲ فرض کنیدکه آهنربایش یك جسم جامد پارامغناطیسی از رابطهٔ زیر به‌دست‌آید

$$M = M_{sat} f(a)$$

که درآن، $a = g\mu\mu_0 \mathcal{H}/kT$، ودر ازای $a = 0$ داشته باشیم $f(a) = 0$، و هنگامی که $a \to \infty$، $f(a) \to 1$. تغییر انتروپی درخلال افزایش برگشت‌پذیر همدمای میدان از صفر به $\mathcal{H}_i$ را رابطهٔ زیرتعیین می‌کند

$$\Delta S_T = \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

$$= \mu_0 \int_0^{a_1} M_{sat} f'(a) \left(\frac{-g\mu\mu_0 \mathcal{H}}{kT^2}\right) \frac{kT}{g\mu\mu_0} da$$

$$= -\frac{M_{sat} k}{g\mu} \int_0^{a_1} a f'(a)\, da$$

تعیین کنیدکه آیا قانون سوم به‌بیان نرنست-سایمون، درموارد زیرصادق است یا خیر

(الف) معادلهٔ کوری: $f(a) = a$،

(ب) معادلهٔ لانژون: $f(a) = \coth a - 1/a$،

(ج) معادلهٔ بریلوئن، با $J = 1/2$: $f(a) = \tanh a/2$،

(د) معادلهٔ بریلوئن، به‌ازای تمام مقادیر J: $f(a) = B_J(a)$.

۱۹-۳ با به‌کاربردن قانون سوم به‌بیان نرنست-سایمون، ثابت کنیدکه:

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right) = 0$$

(ب) برای یك فیلم سطحی از ^4He یا ^3Heی مایع

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{d\mathcal{J}}{dT}\right) = 0$$

۱۹-۴ (الف) در $T = 0$، $(\partial S/\partial V)_{T=0} = 0$ و همچنین

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_{T=0} = 0$$

با استفاده از این روابط، ثابت کنیدکه

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial(1/\kappa)}{\partial T}\right]_v = 0$$

که درآن، κ ضریب تراکم همدما است.

(ب) درمورد جسم جامدی که معادلهٔ حالت آن عبارت است از

$$Pv+G(v)=Tu$$

و درآن $G(v)$ تابعی است فقط از حجم و T یك ثابت است، ثابت کنید که با نزدیك شدن T به‌صفر، c_v نیز به‌صفر میل می‌کند.

پیوست الف

ثابتهای فیزیکی

نام ثابت فیزیکی	نماد	مقدار گرد شده
بار الکتریکی	e	$۱٫۶۰۲ \times ۱۰^{-۱۹}\,C$
جرم سکون الکترون	m	$۹٫۱۰۹ \times ۱۰^{-۳۱}\,kg$
سرعت نور در خلأ	c	$۲٫۹۹۸ \times ۱۰^{۸}\,m/s$
تراوایی خلأ	μ_0	$۱٫۲۵۷ \times ۱۰^{-۶}\,H/m$
نفوذپذیری الکتریکی خلأ	ϵ_0	$۸٫۸۵۴ \times ۱۰^{-۱۲}\,F/m$
ثابت پلانك	h	$۶٫۶۲۶ \times ۱۰^{-۳۴}\,J \cdot s$
ثابت بولتزمن	k	$۱٫۳۸۱ \times ۱۰^{-۲۳}\,J/K$
عدد آووگادرو	N_A	$۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}\,mol^{-۱}$
ثابت فاراده	N_F	$۹٫۶۴۸ \times ۱۰^{۴}\,C/mol$
ماگنتون بوهر	μ_B	$۹٫۲۷۴ \times ۱۰^{-۲۴}\,J/T$
ماگنتون هسته‌ای	μ_N	$۵٫۰۵۱ \times ۱۰^{-۲۷}\,J/T$
جرم سکون پروتون	m_P	$۱٫۶۷۳ \times ۱۰^{-۲۷}\,kg$
ثابت جهانی گاز	$R = N_A k$	$۸٫۳۱۴\,J/molK$
ثابت استفان-بولتزمن	σ	$۵٫۶۷۰ \times ۱۰^{-۸}\,W/m^۲K^۴$
یك الکترون ولت	$۱\,eV$	$۱٫۶۰۲ \times ۱۰^{-۱۹}\,J$
واحد جرم اتمی	$۱\,u$	$۱٫۶۶۰ \times ۱۰^{-۲۷}\,kg$
یك اتمسفر	$۱\,atm$	$۱٫۰۱۳ \times ۱۰^{۵}\,Pa$
یك میلیمتر جیوه	$۱\,mm\,Hg$	$۱۳۳٫۳\,Pa$

پیوست ب

روش ضرایب لاگرانژ

به‌منظور سهولت، تابع f را که فقط تابعی از چهار متغیر y_1 ، y_2 ، y_3 ، و y_4 است و باید با توجه به‌وجود معادلات قیدی

$$\psi_1(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0$$

$$\psi_2(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0$$

فرینه شود، درنظرمی‌گیریم. چون دومعادلهٔ قیدی وجود دارند، فقط دو تـا از چهار y ، مستقل هستند. ازتابع f دیفرانسیل می‌گیریم و حاصل را مساوی با صفرقـرار می‌دهیم؛ داریم

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 = 0$$

ازمعادلات قیدی هم دیفرانسیل می‌گیریم؛ خواهیم داشت

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \psi_1}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial \psi_1}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial \psi_1}{\partial y_4} dy_4 = 0$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \psi_2}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial \psi_2}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial \psi_2}{\partial y_4} dy_4 = 0$$

اولین معادله از دو معادلهٔ بـالا را در λ_1 و دومین معادلـه را در λ_2 ضرب می‌کنیم، سه معادلهٔ زیر را خواهیم داشت

$$\frac{\partial f}{\partial y_1}dy_1+\frac{\partial f}{\partial y_2}dy_2+\frac{\partial f}{\partial y_3}dy_3+\frac{\partial f}{\partial y_4}dy_4=0$$

$$\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1}dy_1+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_2}dy_2+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}dy_3+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}dy_4=0$$

$$\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1}dy_1+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_2}dy_2+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}dy_3+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}dy_4=0$$

λ_1 و λ_2 توابع دلخواه نامعلومی از y_1 ، y_2 ، y_3 ، و y_4 اند موسوم به‌ضرایب لاگرانژی. سه معادلهٔ فوق را به‌یکدیگر می‌افزاییم؛ داریم

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y_1}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1}\right)dy_1+\left(\frac{\partial f}{\partial y_2}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_2}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_2}\right)dy_2$$

$$+\left(\frac{\partial f}{\partial y_3}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}\right)dy_3+\left(\frac{\partial f}{\partial y_4}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}\right)dy_4=0$$

مقادیری که باید به‌ضرایب λ_1 و λ_2 تعلق گیرند را می‌توان به‌دلخواه انتخاب کرد. λ_1 و λ_2 را به‌گونه‌ای انتخاب می‌کنیم که دو پرانتز اول صفر شوند. این انتخاب، دو معادلهٔ زیر را فراهم می‌آورد

$$\frac{\partial f}{\partial y_1}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1}=0$$

$$\frac{\partial f}{\partial y_2}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_2}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_2}=0$$

که برای تعیین مقادیر λ_1 و λ_2 به‌کار می‌روند. پس از انتخاب فوق، با معادلهٔ زیر سروکار خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y_3}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}\right)dy_3+\left(\frac{\partial f}{\partial y_4}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}\right)dy_4=0$$

چون دوتا از چهار y مستقل هستند، ما y_3 و y_4 را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر می‌گیریم. دراین‌صورت باید داشته باشیم

$$\frac{\partial f}{\partial y_3}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}=0$$

$$\frac{\partial f}{\partial y_4}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}=0$$

این دومعادله، همراه بـا دومعادلهٔ قیدی، چهار معادله تشکیل می‌دهند کـه متادیر فرینهٔ y_1 ، y_2 ، y_3 ، و y_4 را تعیین می کنند.

واضح است که می‌توان این‌روش را درمورد تابعی با هرتعداد مختصات و با هرتعداد معادلهٔ قیدی به‌کاربرد. روش ضرایب لاگرانژی را می‌توان به‌طریق زیرخلاصه کرد:

۱. دیفرانسیل تابع را بنویسید و آن را مساوی صفرقراردهید.
۲. دیفرانسیل معادلات قیدی را حساب کنید و هـریـك را درضریب لاگـرانژی متفاوتی ضرب کنید.
۳. تمام معادلات را با هم جمع کنید، ازحاصل‌جمع به‌گونه‌ای فاکتورگیری کنید کـه هـر دیفرانسیل فقط یك بار ظاهرشود.
۴. ضریب هریك از دیفرانسیلها را مساوی صفر قراردهید.

پیوست ج

محاسبهٔ انتگرال $\int_0^\infty e^{-ax^2}dx$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}\,dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (1)$$

برای به‌دست آوردن معادلهٔ (۱)، ابتدا باید توجه داشته باشیم که انتگرال نامعین $\int e^{-ax^2}dx$ را نمی‌توان برحسب توابع مقدماتی محاسبه کرد. اما بایك تغییر متغیرمناسب می‌توان انتگرال معین را محاسبه کرد. معادلهٔ (۱) را مسلماً می‌توانیم به‌صورت

$$I=\int_0^\infty e^{-ay^2}\,dy \qquad (2)$$

نیز بنویسیم، به‌طوری که حاصلضرب معادلات (۱) و (۲) عبارت شود از

$$I^2=\int_0^\infty e^{-ax^2}\,dx\int_0^\infty e^{-ay^2}\,dy$$

$$=\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-a(x^2+y^2)}\,dx\,dy \qquad (3)$$

اکنون متغیرهای انتگرال‌گیری را به‌مختصات قطبی r و θ تغییر دهید. در آن صورت، $x^2+y^2=r^2$ و $dx\,dy=r\,dr\,d\theta$. سطحی که بر روی آن انتگرال گرفته می‌شود عبارت از ربع اول است. بنابراین معادلهٔ (۳) تبدیل می‌شود به

$$I^2 = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-ar^2} r\, dr\, d\theta$$

$$= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty e^{-ar^2} r\, dr$$

$$= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty \left(-\frac{1}{2a}\right) d\left(e^{-ar^2}\right)$$

$$= -\frac{\pi}{4a} e^{-ar^2} \Big|_0^\infty$$

$$= \frac{\pi}{4a} \qquad (۴)$$

معادلهٔ (۴) مربع انتگرال معین است وبنابراین مقدار آن مساوی است با

$$I = \int_0^\infty e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

پیوست د

توابع زتای ریمن

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12} \qquad (1)$$

$$\zeta(2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \qquad (2)$$

$$\zeta(4) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90} \qquad (3)$$

برای به‌دست‌آوردن معادلات (۱) و (۲)، تابع

$$f(x) = x^2 \qquad (-\pi \leqslant x \leqslant \pi)$$

را به‌صورت یك رشتهٔ فوریه بسط دهید

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos nx$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} x^2\, dx = \frac{\pi^2}{3}$$

$$a_n = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} x^2 \cos nx\, dx = (-1)^n \frac{4}{n^2}$$

بنابراین

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx$$

به‌ازای $x=0$ معادلهٔ (۱)، و به‌ازای $x=\pi$ معادلهٔ (۲) به‌دست می‌آید.

برای به‌دست‌آوردن معادلهٔ (۳)، تابع

$$f(x)=x^4 \qquad (-\pi \leqslant x \leqslant \pi)$$

را به‌صورت یك رشتهٔ فوریه بسط دهید

$$a_0=\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} x^4\,dx=\frac{\pi^4}{5}$$

$$a_n=\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} x^4 \cos nx\,dx=-(-1)^n\frac{8\pi^2}{n^2}-(-1)^n\frac{48}{n^4}$$

بنابراین

$$x^4=\frac{\pi^4}{5}+8\pi^2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\cos nx-48\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^4}\cos nx$$

با قرار دادن $x=\pi$ ، رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\pi^4=\frac{\pi^4}{5}+8\pi^2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}-48\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}$$

باقراردادن معادلهٔ (۲) دراین رابطه ومحاسبهٔ $\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}$ ، معادلهٔ (۳) به‌دست می‌آید.

نمادگذاری

ایتالیك بزرگ

A مساحت؛ ثابت ظرفیت گرمایی مغناطیسی

B دومین ضریب ویریال؛ تابع بریلوئن

C ظرفیت گرمایی؛ نقطهٔ بحرانی

D تابع دبی؛ جابجایی الکتریکی

E شدت الکتریکی؛ انرژی

F تابع هلمهولتز

G تابع گیبس

H انتالپی

I جریان؛ عدد کوانتومی هسته‌ای

J عدد کوانتومی الکترونی

K رسانایی گرمایی

L طول؛ گرمای نهان؛ ضریبهای ثابت جفت‌شدگی

M آهنربایش؛ جرم

N تعداد مولکولها

P فشار

Q گرما

R ثابت عمومی گازها؛ مقاومت الکتریکی؛ شعاع

S انتروپی

T دمای کلوین

U انرژی داخلی

V حجم

W کار

X تغییرمکان تعمیم‌یافته

Y نیروی تعمیم‌یافته؛ مدول یانگ

Z بار الکتریکی؛ تابع افراز؛ ضریب تراکم‌پذیری

ایتالیك کوچك

a یك بعد؛ $g\mu_B\mu_0\mathcal{H}/kT$

b یك بعد؛ یك مقدار ثابت

c ظرفیت گرمایی مولی؛ سرعت نور

d علامت دیفرانسیل

e پایهٔ لگاریتم نپری؛ بار الکترون

f تابع هلمهولتز مولی؛ واریانس

g تابع گیبس مولی؛ ضریب gی لانده؛ درجهٔ واگنی

h انتالپی مولی؛ ثابت پلانك
i ثابت فشار ـ بخار
j ظرفیت
k ثابت بولتزمن
l گرمای نهان برکیلوگرم یا برمول
m جرم یك مولکول یا الکترون
n تعداد مولها؛ عدد کوانتومی
p فشار جزئی؛ اندازه حرکت
q گرما برمول
r شعاع؛ تعداد واکنشهای منفرد
s انتروپی مولی
t دمای سلسیوس؛ دمای تجربی
u انرژی مولی؛ چگالی انرژی تابنده
v حجم مولی
w سرعت یك موج یا یك مولکول
x مختصهٔ فضایی؛ کسرمولی
y مختصهٔ فضایی؛ کسر
z مختصهٔ فضایی

حروف تحریری

$\mathcal{B}$ القای مغناطیسی
$\mathcal{E}$ نیروی الکتروموتوری
$\mathcal{F}$ تنش؛ نیرو
$\mathcal{H}$ شدت مغناطیسی
$\mathcal{M}$ جرم مولی یا وزن مولکولی
$\mathcal{R}$ تابندگی
$\mathcal{S}$ تنش سطحی

نمادهای خاص

N_A عدد آووگادرو
d دیفرانسیل ناقص
N_F ثابت فاراده
T^* دمای مغناطیسی
C'_C ثابت کوری

نمادهای رومی برای یکاها

m متر
kg کیلوگرم
s ثانیه
atm اتمسفر
A آمپر
A/m آمپر دور برمتر
C کولن
Hz هرتز (سیکل برثانیه)
J ژول
N نیوتون
Pa پاسکال
T تسلا
V ولت
W وات

حروف یونانی

α انبساط پذیری خطی؛ نمای نقطهٔ بحرانی
β انبساط پذیری حجمی؛ $1/kT$؛ نمای نقطهٔ بحرانی
γ نسبت ظرفیتهای گرمایی؛ جملهٔ الکترونی در ظرفیت گرمایی؛ نمای نقطهٔ بحرانی
Ω احتمال ترمودینامیکی؛ زاویهٔ فضایی

δ انرژی یک یون مغناطیسی؛ نمای نقطهٔ بحرانی

Δ اختلاف متناهی

ϵ درجهٔ واکنش؛ انرژی مولکولی؛ اختلاف دمای کاهش یافته؛ ضریب زبک

η کارآیی

θ دمای گاز کامل؛ زاویه

Θ دمای دبی

κ تراکم‌پذیری

λ طول موج؛ ضریب لاگرانژ؛ عامل انتگرال‌گیری

μ ضریب ژول ـ کلوین؛ گشتاور مغناطیسی؛ پتانسیل شیمیایی

μ_0 تراوایی خلأ

ν چگالی مولکولی؛ بسامد؛ ضرایب

n ثابت استوکیومتری

Π قطبش

π ضریب ثابت پلتیه

ρ چگالی (جرم برواحد حجم)

σ ضریب ثابت تامسون؛ ثابت استفان ـ بولتزمن؛ تابع برای سطح هم‌انتروپی

τ زمان؛ تناوب

ϕ زاویه؛ تابع دما

φ تعداد فازها

ω ضریب عملکرد، سرعت زاویه‌ای

χ خودگیری مغناطیسی

کتابشناسی

دما

Plumb, H. H.: "Temperature_Its Measurement and Control in Sciences and Industry," Instrument Society of America, Washington, D. C. 1973.

فیزیك حرارت (ترمودینامیك و مکانیك آماری)

Girifalco, L. A.: "Statistical Physics of Materials." John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

Kelly, D. C.: "Thermodynamics and Statistical Physics." Academic Press, Inc., New York, 1973.

Kittel, C., and H. Kroemer: "Thermal Physics," W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.

Landsberg, P. T.: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," Oxford University Press, New York, 1978.

Mandl, F.: "Statistical Physics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.

Sears, F. W.,and G. L. Salinger: "Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Mechanics," Addison_Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1975.

فیزیك حرارت (کاربردهای مهندسی و شیمی)

Guggenheim, E. A.: "Thermodynamics," North_Holland Publishing

Co., Amsterdam, 1967.

Haywood, R. W.: "Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientist," John Wiley & Sons Inc., New York, 1980.

Kestin, J.: "A Course in Thermodynamics," 2 vols. Blaisdell Publishing Company, Lexington, Mass., 1968.

Reynolds, W. C., and H. C. Perkins: "Engineering Thermodynamics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

Rock, P. A.: "Chemical Thermodynamics," Macmillan Publishing Co. Inc., New York. 1969.

Zemansky, M. W., M. M. Abbott, and H. C. Van Ness: "Basic Engineering Thermodynamics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1975.

فیزیك آماری

Baierlein, R.: "Atoms and Information Theory," W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1971.

Reed, R. D., and R. R. Roy: "Statistical Physics for Students of Science and Engineering," Intext Education Publishers, Scranton, Pa., 1971.

Rapp, D.: "Statistical Mechanics," Holt, Rinehart and Winston, New York, 1972.

فیزیك دماهای پایین

Lounasmaa, O. V.: "Principles and Methods below 1 K." Academic Press, Inc., New York, 1974.

White, G. K.: "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics," Oxford University Press, Inc., New York, 1979.

Wilks, J: "Introduction to Liquid Helium," Oxford University Press, Inc., New York, 1970.

جواب مسائل انتخابی

فصل ۱

۱-۱ (الف) $P(V-nb)$ ؛ $\frac{P'V'}{۱-nB'/V'}$ ؛ $P''V''$

(ب) $P(V-nb)=\frac{P'V'}{۱-nB'/V'}$

۱-۲ (الف) $\frac{C\mathcal{H}}{M}$ ؛ $\frac{C'\mathcal{H}'}{M'}+\Theta$ ؛ $\frac{PV}{nR}$

(ب) معادلهٔ کوری، $\frac{M}{\mathcal{H}}=\frac{C}{\theta}$

معادلهٔ ویس، $\frac{M'}{\mathcal{H}'}=\frac{C'}{\theta-\Theta}$

معادلهٔ گاز کامل، $PV=nR\theta$

۱-۳ ۴۱۹٫۵۷ K

۱-۴ (الف) ۴٫۰۰ K

۱-۵ (الف) ۴٫۰۰ K

فصل ۲

۲-۴ (الف) $۵٫۰۷۶\times ۱۰^{۷}$ Pa ؛ (ب) ۴۸٫۸ °C

۲-۵ $۴٫۲۳۵\times ۱۰^{۷}$ Pa

۲-۱۱ ۵۰٫۶ N

۲-۱۲ ۲۱٫۳ Hz ، ۳۳٫۸ Hz

۲-۱۳ ۳۳٫۶ N

فصل ۳

۳-۳ −۹۲۹ J

۳-۶ ۰٫۳۴ J

۳-۷ (ب) ۰٫۱۹۸ J

۳-۱۲ (الف) ۱۲۵٫۷ J

(ب) ۰٫۸ J در ۳۰۰ K ؛ ۲۳۶٫۹ J در ۱ K

(ج) ۱۲۶٫۵ J در ۳۰۰ K ؛ ۳۶۲٫۶ J در ۱ K

فصل ۴

۴-۷ ۱٫۲۳ V

۴-۱۳ $۳٫۷۵ \times ۱۰^{-۸} a\Theta + ۱٫۵۰ \times ۱۰^{-۴} b\Theta^{۲}$

۴-۲۳ ۲۳۰ mV/m · K

۴-۲۶ ۰٫۰۰۴۶ K

۴-۲۷ ۷٫۱۶ g

۴-۲۸ $۱٫۳۸ \times ۱۰^{-۴}\ m^{۲}$

۴-۲۹ ۱۳۶۰ K

۴-۳۰ ۵۷۵۰ K

۴-۳۱ ۲٫۳۲ (ج)

۴-۳۲ ۱۳ min

فصل ۵

۵-۱ ۴۹٫۸ K (ب)

۵-۲ ۰٫۷۶ m

۵-۳ ۱٫۲۵ m

۵-۴ ۱٫۷ g

۵-۵ سه برابر حجم اولیه

۵-۱۱ (ب) ۰٫۲۲۱ ft^3 ؛ ۱۰۲۰ ft · lb

۵-۱۲ (ب) ۵۰۰ ft

۵-۱۳ (ب) ۵۷۱ K

۵-۱۴ (الف) ۱۰٫۲ kJ ؛ (ب) ۶۱۴ K ؛ (ج) ۳۵۳۰ K ؛ (د) ۱۰۷٫۵ kJ

۵-۱۷ (ج) −۹٫۵ K/km

۵-۱۸ (الف) ۱٫۱۸ s ؛ (ب) ۰٫۶۹ m

۵-۱۹ (الف) ۰٫۹۶۶ s ؛ (ب) ۰٫۴۷۱ m

۵-۲۰ ۱٫۲۷

۵-۲۳ ۳۲۰ m/s

۵-۲۴ ۱٫۲۷

۵-۲۵ ۸۰ درصد He ؛ ۲۰ درصد Ne

۵-۲۶ دو اتمی

۵-۲۷ ۱۳٫۸۰۵۷ K

فصل ۶

۶-۵ (الف) ۱۴۸٫۵ J ؛ ۱۴۸٫۵ J

(ب) −۱۴۸٫۵ J ؛ ۰

(ج) ۶٫۹ J ؛ −۶٫۹ J ؛ ۹۵٫۴ درصد

۶-۱۱ (الف) $\theta=\frac{a}{nR}V^2+\frac{b}{nR}V$

(ب) $V(\theta=\theta_{max}$ در$)=۳۲٫۵\ m^3$

(ج) $\theta_1=۷۷\ K$ ؛ $\theta_{max}=۷۲۰\ K$ ؛ $\theta_0=۳۰۸\ K$

(د) $Q(V_0$ تا $V)=۴a\left(\frac{V^2}{۲}-۳۲\right)+\frac{۵}{۲}b(V-۸)$

(ه) $Q=\max : P=۱۳٫۷\ \mathrm{Pa}\ ;\ V=۴۱٫۲\ \mathrm{m}^۳$

(و) (داخل) $V(Q=Q_{max})$ تا $V_۰$ از $Q=۱۲۱۵\ \mathrm{J}$

(ز) (خارج) $V(Q=Q_{max})$ از $Q=-۵۷۹\ \mathrm{J}$ تا $V_۱$

۶-۱۲ (الف) ۲۸۸ J ؛ (ب) ۶۳۶ J ؛ (ج) ۶۸۹ J ؛ (د) ۰٫۵۰ ؛ (ه) ۰٫۹۰

فصل ۷

۷-۱۱ $\frac{R}{p}(c_p-c'_p)=۰$

فصل ۸

۸-۶ (الف) ۰ ؛ (ب) ۸٫۳۳ J/K ؛ (ج) ۵٫۸ J/K ؛ (د) ۵٫۸ J/K

۸-۷ (الف) ۱۳۱۰ J/K ؛ −۱۱۲۰ J/K ؛ ۱۹۰ J/K

(ب) ۱۳۱۰ J/K ؛ −۱۲۱۰ J/K ؛ ۱۰۰ J/K

۸-۹ ۰٫۰۳۰۰ R

۸-۱۰ (الف) ۶٫۳ J/K ؛ (ب) ۱٫۳۹ J/K ؛ (ج) ۳٫۸۰ J/K

۸-۱۱ (الف) ۰ ؛ (ب) $۱٫۸۳\times۱۰^{-۵}\ \mathrm{J/K}$

۸-۱۲ ۲۷۷ J/K

۸-۱۳ −۱۶٫۰ J/K

۸-۱۴ $۱٫۵\times۱۰^{۵}\ \mathrm{Pa}$ ؛ ۳۰۰ K ؛ ۰٫۰۵۷۰ J/K

۸-۱۵ (الف) $۴V_۰/۹$ ؛ (ب) $۳T_۰/۲$ ؛ (ج) $۲۱T_۰/۴$ ؛ (د) $(۱۹/۴)nC_vT_۰$

(ه) $\frac{۱}{۲}nC_vT_۰$ ؛ (و) ۰ ؛ (ز) $nC_p\ln\frac{۲۱}{۴}-nR\ln\frac{۲۷}{۸}$

(ح) $nC_p\ln\frac{۶۳}{۸}-۲nR\ln\frac{۲۷}{۸}$

۸-۲۳ (الف) ۳۷۴۰ J/mol ؛ (ب) ۳۷۴۰ J/mol ؛

(د) −۲۲۹۶ J/mol ؛ (ه) −۱۴۴۴ J/mol ؛

(و) ۳٫۸۲ J/mol · K

۸-۲۶ تقریباً ۲۰۰ K

فصل ۹

۹-۶ (الف) $-۸۷٫۵\ \mathrm{J}$ ؛ (ب) $۵۰٫۶\ \mathrm{J}$ ؛ (ج) $-۳۶٫۹\ \mathrm{J}$ ؛ (د) $۰٫۶۸۴\ \mathrm{K}$

۹-۷ (الف) $۱٫۱۱\ \mathrm{kJ}$ ؛ (ب) $۴٫۵۸\ \mathrm{kJ}$ ؛ (ج) $۵٫۶۹\ \mathrm{kJ}$

۹-۸ $-۰٫۴۳۶\ \mathrm{K}$ ؛ $+۰٫۰۹۹\ \mathrm{K}$ ؛ $+۳٫۶۳\ \mathrm{K}$

فصل ۱۰

۱۰-۳ $۶۰۰٫۸\ \mathrm{K}$

۱۰-۴ (ج) ۶٫۷ درصد

۱۰-۵ (ب) $۴٫۳۴\times۱۰^{۷}\ \mathrm{Pa/K}$ ؛ (ج) $-۲٫۲۹\ ^{\circ}\mathrm{C}$ ، $۳٫۱\times۱۰^{۷}\ \mathrm{Pa}$

۱۰-۶ (د) ۰٫۷۷ درصد

۱۰-۷ (ج) $۸٫۲۶\ \mu\mathrm{/s}$

۱۰-۸ ۷٫۲

۱۰-۱۳ (الف) $۶۳٫۶\ \mathrm{kJ/mol}$ ؛ (ب) $۶۹٫۵\ \mathrm{kJ/mol}$ ؛ (ج) $۶۵٫۴\ \mathrm{kJ/mol}$

۱۰-۱۴ (الف) $۱۳۲\ \mathrm{kJ/mol}$ ؛ (ب) ۱٫۲۱

۱۰-۱۵ (الف) $۱۹۵\ \mathrm{K}$ ؛ (ب) $l_{SU}=۳۱٫۲\ \mathrm{kJ/mol}$ ؛ $l_{FU}=۵٫۸۰\ \mathrm{kJ/mol}$ ؛ $l_{VA}=۲۵٫۴\ \mathrm{kJ/mol}$

۱۰-۱۶ (الف) $l_{SU}/R=۱۳۷\ \mathrm{K}$ ؛ $l_{FU}/R=۱۹٫۲\ \mathrm{K}$ ؛ $l_{VA}/R=۱۱۸\ \mathrm{K}$ ؛ (ب) $۴٫۶۹\times۱۰^{۳}\ \mathrm{Pa/K}$

فصل ۱۱

۱۱-۱ ۲×۱۰^{۱۱}

۱۱-۱۱ لامپ کریپتون ۸۶ در $۷۷\ \mathrm{K}$

۱۱-۱۲ (الف) $۷۷۳۰\ \mathrm{K}$ ؛ (ب) $۷٫۷۳\times۱۰^{۶}\ \mathrm{K}$ ؛ (ج) $۷٫۷۳\times۱۰^{۹}\ \mathrm{K}$

۱۱-۱۳ $۲٫۴۱\times۱۰^{۱۵}\ \mathrm{atoms/s}$

۱۱-۱۴ $k'=A\langle w\rangle/۴V$

۱۱-۱۵ $۳٫۲۵\ \mathrm{s}$

۱۱-۱۶ $۲٫۴۷\times۱۰^{-۲}\ \mathrm{Pa}$

فصل ۱۳

۳-۱۳ (الف) ۳۷ K ؛ (ب) $T = ۲۰ر۶\ K$ ، $P = ۳۴ر۹\ atm$

فصل ۱۴

۲-۱۴ ۱۲۵۰ J

فصل ۱۵

۵-۱۵ (الف) ۰ر۳۱۵ atm ؛ (ب) ۰ر۶۱۳ ؛ (ج) ۶۱ر۲ kJ/mol

۶-۱۵ ۹۴ر۶ kJ/mol

۷-۱۵ ۳۹ درصد ؛ ۸۱ درصد

۸-۱۵ ۱۰۰ درصد

۱۰-۱۵ ۷۰۹ J/K

۱۱-۱۵ $۰ر۰۰۱۲۹\ K^{-۱}$

فصل ۱۷

۱-۱۷ (الف) ۳ر۶ J ؛ (ب) ۳ر۱۸ J ؛ (ج) ۶ر۷۸ J ؛ (د) $-۱ر۲۱\ K$

۴-۱۷ (ب) $-۰ر۹۰۰\ K/m$ ، $-۰ر۳۳۶\ K/m$ ، $+۱ر۴۰\ K/m$ ، $+۱ر۳۷\ K/m$

۷-۱۷ $-۲۱۴\ kJ$

۸-۱۷ $-۱۸۸\ kJ$

۱۲-۱۷ ۰ر۲۵ mK ، ۱ر۰۰ mK ، ۲۵ر۰ mK ، ۱۰۰ mK

۱۴-۱۷ (الف) $-۶ر۶۷\ mV$ ؛ (ب) $-۳۳ر۸\ mV$ ، $-۱۰۱\ J$ ، خارج ؛ (ج) $+۰ر۱۵۲\ mV/K$

۲۳-۱۷ (الف) ۶۰۰۰ K ؛ (ب) ۰ر۹۸۴ $J/m^۳$ ؛ ۰ر۳۲۸ $N/m^۲$

۲۴-۱۷ (الف) $۱ر۶ \times ۱۰^{-۵}\ J$ ؛ (ب) $۱ر۲ \times ۱۰^{-۵}\ J$ ؛ (ج) $۴ر۰ \times ۱۰^{-۶}\ J$ ؛ (د) ۴۳۱ K

فصل ۱۸

۱۸-۱۳ (الف) $18{,}5\,J$ ؛ (ب) $-18{,}5\,J$ ؛ (ج) ۰ ؛ (د) $1{,}53\,K$

۱۸-۱۴ $4{,}06\,K$

۱۸-۱۵ (الف) $-0{,}267\,J$ ؛ (ب) $0{,}3\,K$

۱۸-۱۶ (الف) $7{,}17\times10^{6}\,A/m$ ؛ (ب) $3{,}18\times10^{5}\,A/m$

۱۸-۱۷ (الف) $1{,}03\,K$ ؛ (ب) $0{,}00315\,K$

۱۸-۱۹ (الف) $2{,}00\,K$ ؛ (ب) $0{,}14\,K$

۱۸-۲۰ $0{,}363\,\mu W$

واژه‌نامهٔ انگلیسی به فارسی

Absorptivity	درآشامندگی
Adsorption	برآشامی
Afterperiod	پس ـ لحظه
Coefficient of performance	ضریب عملکرد
Compressibility	تراکم‌پذیری
Compression stroke	ضربهٔ تراکم
Condenser	چگالنده
Configuration	پیکربندی
Countercurrent heat exchanger	مبادله‌گر گرمای دوجریانه
Cryostate	زمپا
Degradation of energy	پست شدن انرژی
Demagnetization	وامغناطش
Diathermal	گرمابر
Diffusion	پخش
Dilution	ترقیق
Disorder	بی‌نظمی
Effusion	برون‌پخشی

Equipartition	همپاری
Exhaust stroke	ضربهٔ خروج
Exothermic	گرماده
Explosion	احتراق
Extensive	فزونور
External combustion	برونسوز
Flow work	کار جریان
Foreperiod	پیش ـ لحظه
Frostline	خط سرماریزه
Fuel cell	پیل سوختی
Heterogeneous	ناهمگن
Hysteresis	پسماند
Intake	مَکش
Intensive	نافزونور
Internal combustion	درونسوز
Irradiance	تابیدگی
Isenthalpic	هم‌انتالپی
Isentropic	هم‌انتروپی
Isobaric	همفشار
Isochoric	هم‌حجم
Isolated	منزوی
Isotherm	همدما
Laminar flow	جریان آرام (لایه‌ای)
Latent heat	گرمای نهان
Liquefaction	میعان

Magnetocaloric	گرمامغناطیسی
Magnetothermal	دمامغناطیسی
Maxwell's demon	شیطانك ماکسول
Mixing	اختلاط
Monovariant	با یك درجهٔ آزادی
Partition function	تابع افراز
Permeability	تراوایی
Porous plug	توپی متخلخل
Power stroke	ضربهٔ قدرت
Pyroelectric	تف‌الکتریك
Pyrometer	تفسنج
Quasistatic	ایستاوار
Quenched	کویسته
Radiant exitance	تابندگی
Rarefaction	رقت
Restricting equations	معادلات محدودکننده
Saturation	اشباع
Spontaneous	خودبخود
Stiffness	سفتی
Strain	کرنش
Stretched wire	سیم کشیده (تحت کشش)
Sublimation	تصعید
Surface film	فیلم سطحی
Susceptibility	خودگیری
Throttling	خفانشی

Transition	گذار
Ultrasonic	فراصوتی
Variance	درجهٔ آزادی

واژه‌نامهٔ فارسی به انگلیسی

احتراق	Explosion
اختلاط	Mixing
اشباع	Saturation
ایستاوار	Quasistatic
با یك درجهٔ آزادی	Monovariant
برآشامی	Adsorption
برون پخشی	Effusion
برونسوز	External combustion
بی‌نظمی	Disorder
پخش	Diffusion
پست شدن انرژی	Degradation of energy
پس ـ لحظه	Afterperiod
پسماند	Hysteresis
پیش ـ لحظه	Foreperiod
پیکربندی	Configuration
پیل سوختی	Fuel cell
تابع افراز	Partition function

Radiant exitance	تابندگی
Irradiance	تابیدگی
Permeability	تراوایی
Dilution	ترقیق
Compressibility	تراکم‌پذیری
Sublimation	تصعید
Pyroelectric	تف‌الکتریك
Pyrometer	تف‌سنج
Porous plug	توپی متخلخل
Laminar flow	جریان آرام (لایه‌ای)
Condenser	چگالنده
Frost line	خط سرماریزه
Throttling	خفانشی
Spontaneous	خودبخود
Susceptibility	خودگیری
Absorptivity	درآشامندگی
Variance	درجهٔ آزادی
Internal combustion	درونسوز
Magnetothermal	دمای مغناطیسی
Rarefaction	رقت
Cryostate	زمپا
Stretched wire	سیم کشیده (تحت کشش)
Stiffness	سفتی

Maxwell's demon	شیطانک ماکسول
Compression stroke	ضربهٔ تراکم
Exhaust stroke	ضربهٔ خروج
Power stroke	ضربهٔ قدرت
Coefficient of performance	ضریب عملکرد
Ultrasonic	فراصوتی
Extensive	فزونور
Surface film	فیلم‌سطحی
Flow work	کار جریان
Strain	کرنش
Quenched	کویسته
Transition	گذار
Diathermal	گرمابر
Exothermic	گرماده
Magnetocaloric	گرمامغناطیسی
Latent heat	گرمای نهان
Countercurrent heat exchanger	مبادله‌گر گرمای دوجریانه
Intensive variable	متغیر نافزونور
Restricting equations	معادلات محدودکننده
Intake	مکش
Isolated	منزوی
Liquefaction	میعان
Heterogeneous	ناهمگن

Demagnetization	وامغناطش
Isenthalpic	هم‌انتالپی
Isentropic	هم‌انتروپی
Equipartition	همپاری
Isochoric	هم‌حجم
Isotherm	هم‌دما
Isobaric	هم‌فشار

فهرست راهنما

آثار اتلافی ۲۰۸
آزمایش توپی متخلخل ۴۲۱
آمار
- بوز - اینشتین برای فوتون ۳۸۸
- فرمی - دیراك ۴۱۳
آهنربای ابررسانا ۶۲۶
آهنربایش ۵۸، ۶۰۴
- خودبه‌خود ۴۴۳

اثر
- استارك ۶۰۶
- الاستوکالریك ۵۸۹
- الکتروکالریك ۵۵۹
- پلتیه ۱۲۵، ۵۶۳
- پیزوالکتریك ۵۶۰
- تامسون ۵۶۳
- زیك ۵۶۱
- زیمن ۶۰۲
- ژول ۵۶۲
- - کلوین ۴۲۱
- فوریه ۵۶۲
- ماگنتوکالریك ۶۲۴
- نودسن ۲۰، ۵۹۴
احتمال ترمودینامیکی ۲۶۱
اختلاط ۲۱۰
اشباع
- بخار ۴۰
- مایع ۴۰
اطلاعات ۳۸۴
افزایش
- نقطهٔ جوش ۵۴۸
- انتروپی، اصل ۲۵۲
القای مغناطیسی ۵۸
الگوی آیزینگ ۴۴۹
انبساط
- آزاد ۸۸
- - ژول ۳۱۶
- ژول - تامسون ۱۹۴، ۳۱۶
- گرمایی ۲۹۹
انتالپی ۲۷۵

- مغناطیسی ۶۰۷، ۶۰۹
انتروپی ۲۳۳
- ، اصل ۲۵۲
- ، تغییر ۴۶۷
- جزئی ۴۶۵
- مطلق ۲۶۲
- نقطهٔ صفر ۶۷۵
- و احتمال ترمودینامیکی ۳۶۸
- و برگشت‌پذیری ۲۴۳
- و برگشت‌ناپذیری ۲۴۵
- و بی‌نظمی ۲۶۰
- و جهت ۲۶۱
- و حالتهای عدم‌تعادل ۲۴۸
- یك گاز کامل ۲۳۶
انجماد ۵۲۸
- مجدد ۳۴۸
اندازه‌گیری
- دما ۱۴
- ظرفیت گرمایی ۱۰۴
- فشار بخار ۳۴۳
انرژی
- آزاد گیبس ۲۸۱
- آزاد هلمهولتز ۲۷۹
- پتانسیل مغناطیسی ۶۰۷
- ، پست شدن ۲۶۰
- ، تراز ۳۵۹
- داخلی ۹۷، ۲۸۴
-- یك زیرسیستم یون مغناطیسی ۶۱۶
-- یك گاز کامل ۱۳۸
- دسترسی ناپذیر ۲۵۷
- سطحی ۵۵۲
- فرمی ۴۱۲
- نقطهٔ صفر ۲۴، ۴۱۲، ۴۵۳، ۴۵۶
اوتکتیك ۵۲۷

باتری ۵۴، ۵۵۳
- برگشت‌پذیر ۵۴، ۷۶
بازده گرمایی ۱۷۸، ۲۴۲
بازمولد ۱۸۰
باطلنمای گیبس ۴۶۸
بحرانی
- ، تیرگی ۴۳۴
- ، حالت ۴۳۲
- ، دما ۴۰
- ، نقطه ۴۰
- ، نما ۴۳۷
- ، همدما ۱۱
بخار ۴۰، ۴۳
- اشباع نشده ۳۹
برگشت‌پذیری
- و انتروپی ۲۴۳
- و برگشت‌ناپذیری ۲۰۵
برگشت‌ناپذیری
- شیمیایی ۲۱۰، ۲۴۸
- گرمایی
-- خارجی ۲۰۹، ۲۴۷
-- داخلی ۲۰۹
- مکانیکی
-- خارجی ۲۰۶
-- داخلی ۲۰۸

ـ و انتروپی ۲۴۵
برون‌پخشی ۱۶۱
بسط ویریال ۱۳۳، ۱۷۰
بولتزمن، ثابت ۱۲۳، ۱۶۷، ۳۶۹
بی‌دررو، کار ۹۴
بی‌نظمی ۲۶۰، ۳۸۴

پادفرومغناطیسی ۶۴۵
پارامترنظم ۴۳۴
ـ تقلیل‌یافته ۴۳۶
پاسکال (یکا) ۲۲، ۳۸
پایداری
ـ حرارتی ۴۹۰
ـ مکانیکی ۴۷۶
پتانسیل
ـ ترمودینامیکی ۴۷۶
ـ شیمیایی ۴۷۹
پخش ۱۶۱
پدیدهٔ ترموالکتریك ۵۶۱
پست شدن انرژی ۲۶۰
پمپ گرمایی ۱۹۶
پیل
ـ دانیل ۵۵۵
ـ سوختی ۵۵۷
پیوندگاه گرمایی ۱۲۵

تابش
ـ جسم سیاه ۱۲۰
ـ خروجی ۱۱۸
ـ ، فشار ۵۸۵
ـ گرمایی ۱۱۸، ۱۲۲
تابع
ـ افراز ۲۸۱
ـ ـ مغناطیسی ۶۱۱
ـ بریلوئن ۶۱۲
ـ پلانك ۳۱۱
ـ دماسنجی ۱۴
ـ زتای ریمن ۴۰۲، ۶۸۷
ـ گیبس ۲۶۲، ۲۸۱، ۲۸۵
ـ ـ پیزوالکتریك ۵۹۲
ـ ـ مغناطیسی ۶۰۷، ۶۰۹
ـ ماسیو ۳۱۰
ـ هلمهولتز ۲۷۹، ۲۸۵
تابیدگی ۱۲۰
تبخیر ۴۰، ۳۲۶
تراز فرمی ۵۷۵
تراکم، نسبت ۱۸۸
تراکم‌پذیری (ضریب)
ـ بی‌دررو ۱۵۷، ۲۶۹، ۳۰۴
ـ همدما ۴۸
ترموالاستیك ۵۶۰
ترمودینامیکی
ـ ، احتمال ۲۶۱
ـ ، پتانسیل ۴۷۶
ـ ، تعادل ۳۵، ۶۶
ـ ، تعریف
ـ ـ گرما ۷۴، ۷۵
ـ ـ محیط ۳، ۲۰۵
ترموکوپل ۲۶، ۵۶۸، ۵۷۳
تصعید ۴۱، ۳۳۵

تعادل ۴۵
ـ ترمودینامیکی ۳۵، ۶۶
ـ ، ثابت ۴۹۴
ـ ، جابجایی ۵۱۰
ـ شیمیایی ۳۷، ۶۷، ۴۷۰
ـ غشایی ۴۶۳
ـ فاز ۵۲۳
ـ گرمایی ۱۰، ۱۵، ۳۶، ۶۷
ـ مکانیکی ۳۶، ۶۶
ـ واکنش ۴۸۶
تعداد مؤلفه‌ها ۳۶د
تغییر
ـ انتروپی ناشی از پخش ۴۶۷
ـ حالت ۳۶
ـ مکان تعمیم‌یافته ۸۲
تف الکتریك ۵۵۹، ۵۶۰
تفاضل تقلیل‌یافتهٔ دما ۴۳۶
تفسنج نوری ۵۸۰
تقریب استرلینگ ۳۶۳، ۶۰۸
تقسیم مساوی انرژی ۳۷۵
توان ترموالکتریکی ۵۶۲
توزیع ماکسول ۳۷۸
تیرگی بحرانی ۴۳۴

ثابت
ـ استفان‌ـبولتزمن ۱۲۳، ۱۶۷، ۳۶۹
ـ تعادل ۴۹۴
ـ جهانی گازها ۴۶
ـ خورشیدی ۱۳۱
ـ فاراده ۵۵۴
ـ فشار بخار ۳۳۹
ـ کوری ۵۹، ۶۱۶

جابجایی
ـ الکتریکی ۵۷
ـ تعادل ۵۱۰
جامد پارامغناطیسی ۵۸
جرم مولی ۱۰۵، ۱۶۲ـ۱۶۳
جریان
ـ آرام (لایه‌ای) ۱۶۱
ـ انتروپی و تولید انتروپی ۲۶۳
ـ ایستاوارگرما ۱۱۲
جسم سیاه ۱۹۱
جمع برروی حالتها ۳۶۵
جهان (محیط ترمودینامیکی) ۳، ۲۰۵
جهت و انتروپی ۲۶۱

چرخه ۱۷۸
ـ اتو ۱۸۶، ۲۴۲
ـ استرلینگ ۱۹۲
ـ دیزل ۱۸۹
ـ رانکین ۱۸۴
ـ ژول برای گازکامل ۲۰۰
ـ سارجنت برای گازکامل ۲۰۱
ـ کارنو ۲۱۲
چسبندگی ۱۶۱
چشم‌انداز ترمودینامیك ۸
چگالش بور ۶۴۲
چگالی
ـ مولکولی ۱۶۳

- تقلیل‌یافته ۴۳۵

حالت
- بحرانی ۴۳۲
- ماکروسکوپیك ۳۶۲
حالتهای
- عدم تعادل ۳۶، ۴۷۲
- - و انتروپی ۲۴۸
- متناظر، قانون ۳۰۹
- میکروسکوپیکی ۳۶۲
حرارتی، پایداری ۴۹۰
حرکت براونی ۱۶۱

خازن ۷۷
خروجی، تابشی ۱۱۸
خط
- بخار آب ۴۱
- سرماریزه ۴۱
- نقطهٔ سه‌گانه ۴۳
- یخ ۴۱
خودگیری دیفرانسیلی همدما ۴۴۴

درآشامندگی ۱۱۹
درجهٔ
- آزادی ۵۲۵
- تفکیك ۴۸۵
- واکنش ۴۸۴
- یونش ۴۸۵
دما(ی) ۶، ۱۱، ۱۲
- ، اندازه‌گیری ۱۴
- بحرانی ۴۰
- تجربی ۱۴، ۱۹
- سلسیوس ۲۴
- صفرمطلق ۲۴، ۲۲۶
- فرمی ۴۱۲
- کلوین ۲۴، ۲۲۳، ۳۶۸
- گازکامل ۲۴، ۲۲۵
- مشخصهٔ
- - اینشتین ۴۳۹
- - دبی ۴۰۱
- مغناطیسی ۶۲۷
- - کوری ۶۲۷
- منفی‌کلوین ۶۶۰
- وارونی بیشینه ۴۲۵، ۴۲۹
دماسنج ۱۴
- اسکوئید ۶۳۷
- ترموکوپل ۲۶
- ژرمانیوم ۶۳۶
- صوتی ۱۵۸
- فشار - بخار ۶۳۵
- کربنی ۶۳۵
- گاز ۱۹
- مقاومت ۲۵
- CMN ۶۴۰
دماسنجی دماهای پایین ۶۳۳
دولون‌وپتی، قانون ۳۰۹
دی‌الکتریك ۵۶، ۷۷، ۵۵۸
دیدگاه
- ماکروسکوپیکی ۵
- میکروسکوپیکی ۶، ۱۶۰

دیفرانسیل
- غیرکامل ۴۸
- کامل ۴۸
- - ، شرط ۲۸۳
دیوارهٔ
- بی‌دررو ۹
- گرمابر ۹

ذوب ۳۲۱

رابطهٔ دوجانبهٔ انزاگر ۲۶۵، ۵۶۶
رسانش گرما ۱۱۳
روابط ماکسول ۲۸۴
روش
- روخ‌هارت ۱۴۹
- ضرایب لاگرانژ ۳۶۴، ۵۲۲، ۵۷۸، ۶۰۸، ۶۸۲

سردکردن به‌روش ترموالکتریک ۵۷۳
سرماپای تبخیر ^3He ۶۳۴
سطحی، فیلم ۵۳، ۷۵، ۵۵۱
سطوح بی‌درروی برگشت‌پذیر ۲۱۴
سیستم ۵، ۲۰۵
- مرکب ۸۳
- ناهمگن ۴۷۳، ۴۷۴، ۵۱۹
- هیدروستاتیکی ۳۸، ۶۸
سیم ۶۲، ۷۴، ۵۵۲
- تحت‌کشش ۵۲، ۵۵۱
سیماها ۳۶۲
سینتیک شیمیایی ۱۶۱
شدت مغناطیسی ۵۷-۵۸
شیطانک ماکسول ۳۸۶

صفرمطلق ۲۴، ۲۲۵، ۶۷۱، ۶۷۶
صورت دیفرانسیلی
- فاف ۱۰۳، ۲۱۹
- خطی ۲۱۹

ضریب
- استوکیومتری ۴۸۳
- انبساط
- - حجمی ۴۷
- - دراشباع ثابت ۳۵۱
- - طولی ۵۲، ۲۹۹
- - گرمایی ۴۷
- انتقال گرمایی کلی ۱۳۰
- تراکم ۱۳۷
- - بی‌دررو ۱۵۷، ۲۹۶، ۳۰۴
- رسانش گرمایی ۱۱۴
- زیک ۵۶۶
- ژول ۱۳۸، ۳۱۶
- - کلوین ۳۱۶
- شکافتگی لانده ۶۰۱
- عملکرد ۱۹۵
- میانگین انبساط حجمی ۴۷
- همرفت ۱۱۷

ظرف مربوط به‌نقطهٔ سه‌گانه ۱۷
ظرفیت گرمایی ۱۰۴
- آب ۱۰۹
- الکترونهای رسانا ۴۱۵

ـ اندازه‌گیری ۱۰۴
ـ اینشتین ۳۹۹-۴۰۱
ـ ، تعریف ۱۰۴
ـ دبی ۲۶۸، ۴۰۱
ـ زیرسیستم پارامغناطیسی ۶۱۹
ـ گازها ۱۴۴
ـ مخلوط‌گاز واکنشگر ۵۱۳
ـ مولی ۱۰۵
ـ ویژه ۱۰۴

عامل انتگرال‌گیری ۱۰۳، ۲۱۹، ۲۲۳
عدد
ـ آوو گادرو ۱۶۲
ـ کوانتومی مغناطیسی ۶۰۰
علامت قراردادی کار و گرما ۶۶، ۹۷، ۱۰۰

غشاء نیمه تراوا ۴۶۳
غیرقابل دسترسی بودن صفرمطلق ۶۷۱

فاز ۳۹، ۴۲۱، ۴۷۲، ۴۷۸
ـ گاز ۴۰
ـ مایع ۴۰
فرایند
ـ ایستاوار ۶۶، ۷۲
ـ ـ بی‌دررو ۱۴۷
ـ برگشت‌پذیر ۲۰۶-۲۰۸، ۲۱۲
ـ برگشت‌ناپذیر ۲۱۱
ـ خفانشی ۱۹۴، ۲۷۷
ـ همانتروپی ۲۳۸
فرمی
ـ ، انرژی ۴۱۲
ـ ، تراز ۵۷۵
ـ ، دما ۴۱۲
فشار
ـ بخار ۴۰
ـ ـ، اندازه‌گیری ۳۴۳
ـ ـ، فرمولهای ۳۴۴
ـ تابش ۵۸۵
ـ تقلیل‌یافته ۴۳۵
ـ جزئی ۴۶۲
ـ سطحی ۵۴
فروالکتریسیته ۵۵۹
فرومغناطیس ۴۴۴
فیلم سطحی ۵۳، ۵۵۱

قاعدهٔ
ـ تروتون ۳۳۴
ـ فاز ۵۲۵، ۵۳۶
قانون
ـ استفان ـ بولتزمن ۱۲۳، ۵۸۱
ـ اول ترمودینامیک ۹۷
ـ ـ برای سیستم ساده ۱۰۴
ـ ـ برای سیستم مرکب ۸۳
ـ بویل ۱۳
ـ حالتهای متناظر ۳۰۹
ـ دالتون ۴۶۲
ـ دولون‌وپتی ۳۰۹
ـ دوم ترمودینامیک
ـ ـ بیان پلانک ۱۹۱
ـ ـ بیان کاراتئودوری ۲۱۳

ـ ـ بیان کلاوْسیوس ۱۹۸، ۲۷۱
ـ ـ بیان کلوین ۱۹۰، ۲۷۱
ـ ـ بیان کلوین ـ پلانك ۱۹۱، ۶۷۰
ـ رائول ۵۴۷
ـ سوم ترمودینامیك ۶۷۰
ـ ـ بیان نرنست ـ سایمون ۶۷۲،
۶۷۴، ۶۷۹
ـ صفرم ترمودینامیك ۱۱
ـ کنش جرم ۴۹۴
ـ کیرشهف ۱۲۰
ـ وین ۵۸۱
ـ هوك ۵۲
قضیه (قضایای)
ـ ریاضی ۴۹، ۲۸۲
ـ کلاوْسیوس ۲۳۵
ـ گیبس ۴۶۴
قطبش
ـ الکتریکی ۵۷
ـ مغناطیسی (آهنربایش) ۶۰۴، ۶۴۹
قطرمستقیم‌الخط ۴۳۴
قوانین فاراده درمورد الکترولیز ۵۵

کاتالیزور ۴۷۰
کار ۶۵
ـ باتری برگشت‌پذیر ۷۶
ـ بی‌دررو ۹۴
ـ جامد
ـ ـ دی‌الکتریك ۷۷
ـ ـ مغناطیسی ۷۹
ـ جریان ۲۷۸
ـ درفرایندهای ایستاوار ۷۲
ـ دیفرانسیل غیرکامل ۷۲
ـ سیستم هیدروستاتیکی ۶۸
ـ سیم ۷۴
ـ ، علامت قراردادی ۶۶، ۹۷، ۱۰۰
ـ فیلم سطحی ۷۵
کالری ۱۰۹
کالریك ۹۳
کاهش نقطهٔ انجماد ۵۴۸
کسرمولی ۴۶۲
کشش سطحی ۵۳، ۵۵۳
کمیت
ـ فزونور ۵۹
ـ نافزونور ۶۰
کنش جرم، قانون ۴۹۴

گاز ۴۳
ـ کامل ۱۴۱
ـ ـ ، انتروپی ۲۳۶
ـ ـ ، تابع افراز ۳۷۲
ـ ـ ، دمای ۱۳، ۲۲۵
ـ ـ ، معادلهٔ ۴۵
گذار
ـ فاز مرتبهٔ اول ۳۱۷
ـ فاز مرتبهٔ بالاتر ۴۴۶
ـ فاز مرتبهٔ دوم ۴۴۶
ـ لاندا ۴۴۷، ۴۴۸
گرما ۱۰۰
ـ ، تعریف ترمودینامیکی ۷۴،۷۵
ـ ، تعریف گرماسنجی ۹۳

ـ درنقطهٔ جوش متعارف ۳۳۴
ـ ، قانون حالتهای متناظربرای۳۳۳
ـ ، منبع ۱۱۲
گرماسنجی ۹۳، ۱۰۷
گرمای
ـ پلتیه ۵۶۹
ـ تبخیر ۳۲۶
ـ تصعید ۳۳۶
ـ ـ درصفرمطلق ۳۳۹
ـ تعادل ۱۰، ۱۵، ۳۶، ۶۷
ـ ذوب ۳۲۱
ـ نهان ۲۷۶
ـ واکنش ۴۹۸، ۵۵۵
گرمایی، ضریب رسانشی ۱۱۴
گشتاور الکتریکی کامل ۵۷
گیبس
ـ ، انرژی آزاد ۲۸۱
ـ ، باطلنمای ۴۶۸
ـ ، تابع
ـ ـ پیزوالکتریك ۵۹۲
ـ ـ مغناطیسی ۶۰۷، ۶۰۹
ـ ، معادلهٔ ۵۴۶

لایه‌ای ۱۶۱
لولهٔ کنت ۱۵۸

ماشین
ـ استرلینگ ۱۷۹، ۱۸۰
ـ بخار ۱۷۹، ۱۸۳
ـ برونسوز ۱۷۹
ـ بنزینی ۱۷۹
ـ حرکت دائمی ۱۹۱، ۱۹۲
ـ درونسوز ۱۷۹، ۱۸۵
ـ دیزل ۱۷۹
ـ کارنو ۲۵۶
ـ گرمایی ۱۷۸
ماگنتون
ـ هسته‌ای ۶۵۰
ـ بور ۶۰۱
مایع کنندهٔ هلیوم کالینز ۴۳۲
مدول یانگ ۵۳
محیط ۵، ۲۰۵
مختصات
ـ ترمودینامیکی ۸
ـ مکانیکی ۸
مخلوط سردکننده ۵۲۹
معادل مکانیکی گرما ۱۰۹
معادله(های)
ـ انرژی، اولین ۲۹۲
ـ انرژی، دومین ۲۹۳
ـ انزاگر ۲۶۵
ـ اهرنفست ۴۵۹
ـ بتی- بریجمن ۴۵، ۱۷۰
ـ بریلوئن ۶۳، ۶۱۲، ۶۷۹
ـ بولتزمن ۶۰۴
ـ تابشی پلانك ۵۷۹
ـ ترموالکتریکی کلوین ۵۷۲، ۵۷۳
ـ تعادل فاز ۵۲۳
ـ تعادل واکنش ۴۸۶
ـ حالت ۳۷، ۴۵

- دیتریچی ۱۷۰، ۳۵۱
- ساها ۵۰۳
- سایمون و گلاتزل ۳۲۳
- شاتکی ۶۱۹
- ظرفیت گرمایی ۲۹۳
- قیدی ۴۸۵
- کلاپیرون ۳۱۷، ۶۷۵
- کوری ۵۹، ۶۳، ۴۴۳
- کیرشهوف برای تصعید ۳۳۵، ۳۳۹
- گاز ۱۳۳
- گاز کامل ۴۵
- گیبس ۵۴۶
- گیبس ـ هلمهولتز ۳۱۱
- لانژون ۶۷۹
- لیندمن ۳۲۵
- محدودکننده ۵۳۴
- نرنست ۵۰۲
- وان‌دروالس ۴۶، ۱۷۰
- TdS ۲۸۷، ۲۸۸، ۳۱۱

مقایسهٔ دماسنجها ۱۷

مقیاس
- دما(ی)
  - سلسیوس ۲۴
  - کلوین ۲۴، ۲۲۳
  - ومکانیک آماری ۳۶۸
- عملی بین‌المللی ۱۹۶۸/۱۳۴۷، ۲۸

مکانیک‌آماری ۶، ۱۶۱

منحنی
- اشباع ۴۰
  - مایع ۴۰
- تصعید ۴۱
- شاتکی ۶۲۷
- گداز ۴۱
- وارونی ۴۲۴
  - ازت ۴۲۳
  - هلیوم ۴۲۷
  - هیدروژن ۴۲۶
- هم‌انتالپی
  - ازت ۴۲۳
  - هیدروژن ۴۲۶

مول ۱۰۵

مؤلفه‌ها، تعداد ۵۳۶

میعان ۵۲۷
- گاز ۴۲۵

میل ترکیبی ۵۰۹

نامساوی
- راش‌بروک ۴۴۱
- گریفیتث ۴۴۱

نسبت
- انرژی سردکنندگی ۱۹۵
- انبساط ۱۸۸

نشت گرمایی ۵۹۴

نظریهٔ جنبشی ۱۶۱

نقطه
- انجماد، کاهش ۵۴۸
- بحرانی ۴۰
  - ، نما ۴۳۷
- تصعید متعارف ۱۹

ـ ثابت ۱۶
ـ ـ استاندارد ۲۹
ـ ـ درفیزیك دماهای پایین ۶۳۴
ـ جوش
ـ ـ ، افزایش ۵۴۸
ـ ذوب متعارف ۱۹
ـ سه گانه ۱۶
ـ ـ آب ۱۶، ۴۲
ـ ـ ، داده ۴۲
ـ کرایوهایدریك ۵۲۹
ـ کوری ۴۴۱
نمای بحرانی ۴۳۷
نمودار
ـ دما ـ انتروپی ۲۳۸
ـ ـ برای دی‌اکسیدکربن ۲۴۱
ـ ـ برای هلیوم ۳۴۱
ـ ـ برای هیدروژن ۴۳۰
ـ نشانگر ۷۰
نوسانگر هماهنگ ۳۹۵
نیترات منیزیم ـ سریم ۶۲۰، ۶۴۰
نیروهای تعمیم‌یافته ۸۲

وارونی ۴۲۴
ـ ، دمای بیشینه ۴۲۵
ـ جمعیت ۶۶۰
واکنش
ـ آب ـ گاز ۴۹۶
ـ ، تعادل ۴۸۶
واگنی ۳۵۹
وامغناطش بی‌دررو ۶۳۱
وزن مولکولی ۱۰۵، ۱۶۲
ویژگی دماسنجی ۱۴

هلیوم مایع و جامد ۴۵۳
همدما ۱۱
ـ بحرانی ۴۰
همرفت گرما ۱۱۶

یخچال ۱۹۲
ـ استرلینگ ۴۳۲
ـ ترقیقی ۶۴۰
ـ ـ $^3He/^4He$ ۶۴
یکا(های)
ـ پاسکال ۲۲، ۳۸
ـ SI ۳۸
یون مغناطیسی ۶۰۴

نامنامه

آبت ۱۳۱
آبه ۳۰۰
آروت، آنتونی ۲۷۲
آمبلر، ارنست ۶۵۲
آندرز، کلاؤس ۳۰۲

اسپنسر، هوگو ۱۴۶
استرلینگ، رابرت ۱۸۰
استرمن، امانوئل ۳۸۲
استفان، ژوزف ۱۲۳
استون ۶۲۹، ۶۴۰
اشترن ۳۸۲
اشمیت ۹۱
اکشتروم ۶۵۸
اگرتون ۳۴۳
انزاگر، لارز ۵۶۵
انهلم ۶۵۸، ۶۷۷
اولزیسکی، کارول ۶۷۶
اهرنفست، پاؤل ۲۱۳

باتوکاس، توماس ۱۳۶، ۱۵۹
برتون ۶۲۷
بریجمن، پرسی ۴۲، ۲۹۰، ۴۶۸
بریلوئن، لئون ۳۸۵
بلاکمن، موزه ۴۰۰، ۴۰۴
بلیس ۶۵۸
بورن، ماکس ۲۱۳
بولتزمن، لودویگ ۱۲۳

پالفریچ ۳۰۰
پاوند، روبرت ۶۶۳، ۶۶۴، ۶۶۷
پتی، آلکسیس ۲۳۵
پرسل، ادوارد ۶۶۳، ۶۶۴، ۶۶۷
پلاه، هارمون ۱۵۹
پلانك، ماکس ۱۹۱، ۲۶۲
پوهل، ربرت ۵۹۲
پی‌پارد، آلفرد ۲۱۳

تاکونیس ۶۴۰
تالمن ۵۶۴

تامپسون، بنیامین ۱۰۵
تترود ۳۷۵
ترنر، لوئیز ۲۱۳
تمان ۴۲
تیندال، جان ۱۲۳

جانستون، هریك ۱۳۴
جونز ۳۵۲
جیمز ۳۵۰

داس ۶۴۰
دانیلز ۶۲۹
دبربین ابوته ۶۴۰
دبی، پیتر ۶۲۳
دزرم، چارلز ۲۳۵
دکلرك ۶۲۹، ۶۳۸
دوار، جیمز ۶۷۶
دولون، پی‌یر ۳۰۹
دهاس ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۱
دیوی، سرهمفری ۱۰۵

رابینسون ۶۲۹
راد، فیلیپ ۳۸۶
رادرفورد، لورن ۶۲۹
راله ۳۴۳
ربرتز، لوئیز ۶۵۲
رز، فرد ۶۵۱
رمزی، نورمن ۶۶۳، ۶۶۴، ۶۶۷
روبلیوسکی، زیگموند ۶۷۶
روخهارت، ادوارد ۱۴۹
روسینی، فردریك ۱۳۹

زومرفلد، آرنولد ۴۱۴

ژاکینو ۶۵۸
ژول ۱۰۵، ۱۳۸
ژیاك، ویلیام ۶۲۳، ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۸، ۶۷۷

ساکور، اتو ۳۷۵
سایمون، فرانسیس ۳۲۳
ساها، مق‌ناد ۵۰۳
سگوئن ۱۰۵
سیرز، فرانسیس ۲۱۳
سیمپسون، الیور ۳۸۲
سوینی ۶۵۸

شرلی، دیوید ۶۲۹، ۶۴۰

فاؤلر ۱۱، ۲۶۲
فاین، پاؤل ۵۶۴
فاینمن، ریچارد ۳۸۷
فراندسن، مایکل ۱۳۹
فرانکل، ریچارد ۶۲۹، ۶۴۰
فریدمن، ابراهام ۱۳۴

کاپیتزا، پیتر ۴۳۲
کاتالند، جورج ۱۵۹
کادانوف ۴۳۸

کاراتئودوری، کنستانتین ۲۱۲
کارنو، نیکلاس‌لئونارد سادی ۲۱۲، ۲۳۵، ۲۴۱
کازیمیر ۶۳۱
کالن، هربرت ۵۶۵
کالینز، ساموئل ۶۷۷
کامرلینگ، اونس ۶۷۶
کایزر، ربرت ۶۲۹
کایوته ۶۷۶
کرامرز ۶۲۸
کربی، ریچارد ۳۰۱
کرك ۶۷۶
کروان، دونالد ۲۰۴
کلاپیرون، امیل ۲۳۵
کلاؤسیوس، رودلف ۲۱۳
کلمان، جان ۶۳۵
کلمان، نیکلاس ۲۳۵
کلوین ۱۹۰، ۱۹۱، ۱۹۶، ۲۱۲، ۲۶۰
کلین ۴۸۹
کنت رومفورد (بنیامین تامپسون) ۱۰۰
کورتی، نیکلاس ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۸، ۶۵۶، ۶۷۷
کونزار، جان ۶۳۶
کیتل ۶۳۵

گاگنهایم، ادوارد ۲۶۲
گبال، تئودور ۶۳۶
گراهام، جورج ۲۹۹
گرونسین، ادوارد ۱۲۹
گری‌سن، اسمیت ۶۲۷
گلاتزل ۳۲۳
گلادن ۳۱۴
گلدبرگ ۴۹۴
گیبس ۴۷۶، ۵۲۵

لانده، آلفرد ۲۱۳
لانژون، پل ۶۱۲
لمباردو ۵۹۲
لندن، فریتز ۶۴۰
لنز ۵۷۳
لوپونن ۶۵۸
لونازما ۴۵۸، ۶۵۸
لی، تسونگ دائو ۶۵۲

ماکسول، جیمز کلارك ۳۸۶
مایر، جولیس ۱۰۰
مك‌دوگال ۶۲۸
مندوزا، اریك ۲۳۵
میکسنر، جوزف ۵۶۴
میلنر ۶۳۱
مینك، پیتر ۲۹۹

نرنست، هرمان والتر ۶۷۲
نسمیانوف، آلکسی ۳۴۴

وارکاف‌تیك ۳۲۸
واگ، پیتر ۴۹۴
وانت هف ۴۹۹
وایت، دیوید ۱۳۴
وایت، گویك ۳۰۲

ورویب ۴۴
وو، چین‌شانگ ۶۵۲
ویرسما ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۱
ویلس، جك ۲۰۴
ویلهلم ۶۲۷

هال ۶۳۶
هالدین، جان ۱۹۶
هلر، پیتر ۴۳۸-۴۴۱
هلمهولتز، هرمن ۱۰۰
هودسن، رالف ۶۲۹
هیل، ر. و ۴۵۸
هیل، ج. س ۶۳۱

یانگ، چینگ ۶۵۲
یتس، برنارد ۳۰۰