

وزارت علوم، ٹکنالوجی و ایتھنز

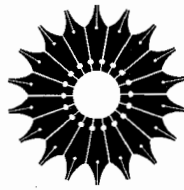


مرکز نشر و اشاعت

حرارت و ترمودینامیک

مارک والدو زیمانسکی
ریچارد ڈیٹمن

ترجمہ حسین توتونچی
حسن شریفیان عطار
محمد ہادی ہادیزادہ



حرارت و ترمودینامیک

مارک والدو زیمانسکی

ریچارد دیتمن

ترجمه

حسین توتونچی، حسن شریفیان عطار، محمدهادی هادیزاده

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



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

حرارت و ترمودینامیک

تألیف مارک والدو زیمانسکی، ریچارد دیتمن

ترجمه حسین توتونچی، حسن شریفیان عطار، محمدهادی هادیزاده

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

نشانی فروشگاه مرکزی: خیابان انقلاب، رویه‌روی سینما سپیده، پاساژ خیبری، تلفن: ۶۶۴۱۰۶۸۶، ۶۶۴۰۸۱۹۱

فروش اینترنتی: www.bookiup.ir

حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است

فهرست‌نویسی پیش از انتشار کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

Zemansky, Mark Waldo

زیمانسکی، مارک والدو، ۱۹۰۰ - حرارت و ترمودینامیک / مارک والدو زیمانسکی، ریچارد دیتمن؛ ترجمه حسین توتونچی، حسن شریفیان عطار، محمدهادی هادیزاده. - تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۴.

یازده، ۷۲۶ ص: مصور، جدول، نمودار. - (مرکز نشر دانشگاهی؛ ۲۰۰. فیزیک: ۲۲) فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

Heat and thermodynamics: an intermediate textbook.

عنوان اصلی:
واژه‌نامه.

کتابنامه: ص. ۶۹۳-۶۹۴.
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 - مترجم، ج. شریفیان عطار، حسن، مترجم، د. هادیزاده، محمدهادی، ۱۳۲۶ - مترجم، ه. مرکز نشر دانشگاهی. و. عنوان.

۵۳۶ QC ۲۵۴/۲:۹ح۴
۱۳۶۴

۶۵-۲۰۹۳

کتابخانه ملی ایران

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
بخش اول مفاهیم اساسی	
۵	دما ۱
۵	دیدگاه ماکروسکوپیکی ۱.۱
۶	دیدگاه میکروسکوپیکی ۲.۱
۷	مقایسه دیدگاههای ماکروسکوپیکی و میکروسکوپیکی ۳.۱
۸	چشم انداز ترمودینامیک ۴.۱
۸	تعادل گرمایی ۵.۱
۱۱	مفهوم دما ۶.۱
۱۴	اندازه گیری دما ۷.۱
۱۷	مقایسه دماسنجها ۸.۱
۱۹	دماسنج گازی ۹.۱
۲۲	دمای گاز کامل ۱۰.۱
۲۴	مقیاس دمای سلسیوس ۱۱.۱
۲۵	دماسنجی با مقاومت الکتریکی ۱۲.۱
۲۶	ترموکوپل ۱۳.۱

۳۵	سیستمهای ترمودینامیکی ساده	۲
۳۵	تعادل ترمودینامیکی	۱.۲
۳۸	نمودار PV برای يك ماده خالص	۲.۲
۴۰	نمودار $P\theta$ برای يك ماده خالص	۳.۲
۴۳	سطح $PV\theta$	۴.۲
۴۵	معادله‌های حالت	۵.۲
۴۶	تغییرات جزئی حالت	۶.۲
۴۹	قضایای ریاضی	۷.۲
۵۲	سیم کشیده	۸.۲
۵۳	فیلم سطحی	۹.۲
۵۴	باتری برگشت‌پذیر	۱۰.۲
۵۶	بُره دی‌الکتريك	۱۱.۲
۵۷	میله پارامغناطیسی	۱۲.۲
۵۹	کمیت‌های نافزونور و فزونور	۱۳.۲
۶۵	کار	۳
۶۵	کار	۱.۳
۶۶	فرایند ایستاوار	۲.۳
۶۸	کار يك سیستم هیدروستاتیکی	۳.۳
۷۰	نمودار PV	۴.۳
۷۱	کار بستگی به مسیر دارد	۵.۳
۷۲	کار در فرایندهای ایستاوار	۶.۳
۷۴	کار لازم برای تغییر طول يك سیم	۷.۳
۷۵	کار لازم برای تغییر مساحت يك فیلم سطحی	۸.۳
۷۶	کار لازم برای تغییر بار يك باتری برگشت‌پذیر	۹.۳
۷۷	کار لازم برای تغییر قطبش يك جامد دی‌الکتريك	۱۰.۳
۷۹	کار لازم برای تغییر آهنربایش يك جامد مغناطیسی	۱۱.۳

۸۲	۱۲.۳	خلاصه
۸۳	۱۳.۳	سیستمهای مرکب
۹۱	۴	گرما و قانون اول ترمودینامیک
۹۱	۱.۴	کار و گرما
۹۴	۲.۴	کار بی دررو
۹۷	۳.۴	تابع انرژی داخلی
۹۸	۴.۴	فرمولبندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک
۱۰۱	۵.۴	مفهوم گرما
۱۰۲	۶.۴	صورت دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک
۱۰۴	۷.۴	ظرفیت گرمایی و اندازه گیری آن
۱۰۹	۸.۴	ظرفیت گرمایی آب؛ کالری
۱۱۰	۹.۴	معادلات یک سیستم هیدروستاتیکی
۱۱۲	۱۰.۴	جریان ایستوار گرما؛ منبع گرما
۱۱۳	۱۱.۴	رسانش گرما
۱۱۴	۱۲.۴	ضریب رسانش گرمایی
۱۱۶	۱۳.۴	همرفت گرمایی
۱۱۸	۱۴.۴	تابش گرمایی؛ جسم سیاه
۱۲۰	۱۵.۴	قانون کیرشهف؛ گرمای تابشی
۱۲۳	۱۶.۴	قانون استفان - بولتزمن
۱۳۳	۵	گازهای کامل
۱۳۳	۱.۵	معادله حالت یک گاز
۱۳۸	۲.۵	انرژی داخلی یک گاز
۱۴۱	۳.۵	گاز کامل
۱۴۴	۴.۵	تعیین تجربی ظرفیتهای گرمایی
۱۴۷	۵.۵	فرایند ایستوار بی دررو
۱۴۹	۶.۵	روش روخ هارت برای اندازه گیری γ
۱۵۲	۷.۵	سرعت موج طولی

۱۵۸	۸.۵	دماسنجی صوتی
۱۶۰	۹.۵	دیدگاه میکروسکوپیکی
۱۶۲	۱۰.۵	معادله حالت يك گاز كامل
۱۷۷	۶	ماشین، یخچال، و قانون دوم ترمودینامیک
۱۷۷	۱.۶	تبدیل کار به گرما، و بالعکس
۱۸۰	۲.۶	ماشین استرلینگ
۱۸۳	۳.۶	ماشین بخار
۱۸۵	۴.۶	ماشینهای درون سوز
۱۹۰	۵.۶	قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلوین - پلانک
۱۹۲	۶.۶	یخچال
۱۹۸	۷.۶	هم ارزی بیان کلوین - پلانک با بیان کلاؤسیوس
۲۰۵	۷	برگشت پذیری و مقیاس دمای کلوین
۲۰۵	۱.۷	برگشت پذیری و برگشت ناپذیری
۲۰۶	۲.۷	برگشت ناپذیری مکانیکی خارجی
۲۰۸	۳.۷	برگشت ناپذیری مکانیکی داخلی
۲۰۹	۴.۷	برگشت ناپذیری گرمایی خارجی و داخلی
۲۱۰	۵.۷	برگشت ناپذیری شیمیایی
۲۱۰	۶.۷	شرایط برگشت پذیری
۲۱۲	۷.۷	وجود سطوح بی درروی برگشت پذیر
۲۱۷	۸.۷	انتگرال پذیری dQ
۲۲۰	۹.۷	مفهوم فیزیکی λ
۲۲۳	۱۰.۷	مقیاس دمای کلوین
۲۲۶	۱۱.۷	تساوی دمای گاز کامل و دمای کلوین
۲۳۳	۸	انتروپی
۲۳۳	۱.۸	مفهوم انتروپی
۲۳۶	۲.۸	انتروپی يك گاز كامل

صفحه	عنوان
۲۳۸	۳.۸ نمودار TS
۲۴۱	۴.۸ چرخه کارنو
۲۴۳	۵.۸ انتروپی و برگشت پذیری
۲۴۵	۶.۸ انتروپی و برگشت ناپذیری
۲۴۸	۷.۸ انتروپی و حالت‌های عدم تعادل
۲۵۲	۸.۸ اصل افزایش انتروپی
۲۵۵	۹.۸ موارد استعمال اصل انتروپی در مهندسی
۲۵۷	۱۰.۸ انتروپی و انرژی دسترسی ناپذیر
۲۶۰	۱۱.۸ انتروپی و بی نظمی
۲۶۱	۱۲.۸ انتروپی و جهت؛ انتروپی مطلق
۲۶۳	۱۳.۸ جریان انتروپی و تولید انتروپی
۲۷۵	۹ مواد خالص
۲۷۵	۱.۹ انتالپی
۲۷۹	۲.۹ توابع هلمهولتز و گیبس
۲۸۲	۳.۹ دوقضیه ریاضی
۲۸۲	۴.۹ روابط ماکسول
۲۸۶	۵.۹ معادلات Tds
۲۹۱	۶.۹ معادلات انرژی
۲۹۳	۷.۹ معادلات ظرفیت گرمایی
۲۹۶	۸.۹ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
۲۹۹	۹.۹ انبساط گرمایی
۳۰۴	۱۰.۹ ضریب تراکم
۳۰۸	۱۱.۹ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت
۳۱۷	۱۰ گذارهای فاز: ذوب، تبخیر و تصعید
۳۱۷	۱.۱۰ گذار مرتبه اول؛ معادله کلایپرون
۳۲۱	۲.۱۰ ذوب
۳۲۶	۳.۱۰ تبخیر

صفحه	عنوان
۳۳۵	۴.۱۰ تصعید؛ معادله کیرشهوف
۳۳۹	۵.۱۰ ثابت فشار بخار
۳۴۳	۶.۱۰ اندازه گیری فشار بخار

بخش دوم

کاربرد مفاهیم اساسی

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

صفحه	عنوان
۲۴۱	۵.۱۳ نماهای نقطه بحرانی يك سیستم مغناطیسی
۲۴۶	۶.۱۳ گذارهای مرتبه بالاتر
۲۵۳	۷.۱۳ هلیوم مایع و جامد
۲۶۱	۱۴ تعادل شیمیایی
۲۶۱	۱.۱۴ قانون دالتون
۲۶۳	۲.۱۴ غشاء نیمه تراوا
۲۶۴	۳.۱۴ قضیه گیبس
۲۶۶	۴.۱۴ انتروپی مخلوطی از گازهای کامل بی اثر
۲۶۸	۵.۱۴ تابع گیبس مخلوطی از گازهای کامل بی اثر
۲۷۰	۶.۱۴ تعادل شیمیایی
۲۷۲	۷.۱۴ توصیف ترمودینامیکی حالت‌های عدم تعادل
۲۷۴	۸.۱۴ شرایط تعادل شیمیایی
۲۷۶	۹.۱۴ شرط پایداری مکانیکی
۲۷۸	۱۰.۱۴ معادلات ترمودینامیکی برای يك فاز
۲۸۱	۱۱.۱۴ پتانسیل‌های شیمیایی
۲۸۳	۱۲.۱۴ درجه واکنش
۲۸۶	۱۳.۱۴ معادله تعادل واکنش
۲۹۳	۱۵ واکنشهای گاز کامل
۲۹۳	۱.۱۵ قانون کنش جرم
۲۹۴	۲.۱۵ تعیین تجربی ثابت‌های تعادل
۲۹۸	۳.۱۵ گرمای واکنش
۵۰۲	۴.۱۵ معادله نرنست
۵۰۶	۵.۱۵ میل ترکیبی
۵۱۰	۶.۱۵ جابجایی تعادل
۵۱۲	۷.۱۵ ظرفیت گرمایی گازهای واکنشگر به هنگام تعادل
۵۱۹	۱۶ سیستمهای ناهمگن

صفحه	عنوان
۵۱۹	۱.۱۶ معادلات ترمودینامیکی برای يك سيستم ناهمگن
۵۲۱	۲.۱۶ قاعده فاز بدون واکنش شیمیایی
۵۲۶	۳.۱۶ چندکاربرد ساده قاعده فاز
۵۳۱	۴.۱۶ قاعده فاز همراه با واکنش شیمیایی
۵۳۶	۵.۱۶ تعیین تعداد مؤلفه‌ها
۵۴۱	۶.۱۶ جابجایی تعادل
۵۵۱	۱۷ مباحث ویژه
۵۵۱	۱.۱۷ سیم تحت کشش
۵۵۱	۲.۱۷ فیلم سطحی
۵۵۳	۳.۱۷ پیل برگشت پذیر
۵۵۷	۴.۱۷ پیل سوختی
۵۵۸	۵.۱۷ دی الکتریک
۵۶۱	۶.۱۷ پدیده‌های ترموالکتریک
۵۶۴	۷.۱۷ جریانهای گرمایی و الکتریکی همزمان در يك رسانا
۵۶۷	۸.۱۷ اثرهای زبک و پلتیه
۵۶۹	۹.۱۷ اثر تامسون و معادلات کلونین
۵۷۳	۱۰.۱۷ سرد کردن به روش ترموالکتریکی
۵۷۵	۱۱.۱۷ خواص سیستم فوتونی
۵۷۷	۱۲.۱۷ کاربرد آمار بوز-اینشتین در مورد فوتونها
۵۸۰	۱۳.۱۷ تفسیح نوری
۵۸۱	۱۴.۱۷ قوانین وین و استنان - بولتزمن
۵۸۵	۱۵.۱۷ فشار تابش؛ تابش جسم سیاه به عنوان يك سيستم ترمودینامیکی
۵۹۹	۱۸ پارامغناطیس یونی و سرمازاها
۵۹۹	۱.۱۸ مغناطیس اتمی
۶۰۴	۲.۱۸ مکانیک آماری يك زیرسیستم یون مغناطیسی
۶۱۱	۳.۱۸ گشتاور مغناطیسی يك زیرسیستم یون مغناطیسی
۶۱۶	۴.۱۸ خواص گرمایی يك زیرسیستم یون مغناطیسی

صفحه	عنوان
۶۲۲	ایجاد دماهای هزارم درجه‌ای از طریق کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی
۶۳۳	دماسنجی دماهای پایین
۶۴۰	یخچال ترقیتی $^3\text{He}/^4\text{He}$

۶۴۹	۱۹ مغناطیس هسته‌ای، دماهای منفی، و قانون سوم ترمودینامیک
۶۴۹	۱۰.۱۹ قطبش هسته‌های مغناطیسی
۶۵۵	۲.۱۹ ایجاد دماهای میلیاردی درجه‌ای با استفاده از کاهش میدان مغناطیسی هسته‌ای
۶۶۰	۳.۱۹ دماهای منفی کلوین
۶۶۴	۴.۱۹ آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی
۶۶۷	۵.۱۹ ترمودینامیک در دماهای منفی
۶۷۰	۶.۱۹ قانون سوم ترمودینامیک

پیوستها

۶۸۱	پیوست الف ثابتهای فیزیکی
۶۸۲	پیوست ب روش خرابی لاگرانژ
۶۸۵	پیوست ج محاسبه انتگرال $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$
۶۸۷	پیوست د توابع زتای ریمان
۶۸۹	نمادگذاری
۶۹۳	کتابشناسی
۶۹۵	جواب مسائل انتخابی
۷۰۳	واژه‌نامه انگلیسی به فارسی
۷۰۷	واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۷۱۱	فهرست راهنما
۷۲۳	نامنامه

پیشگفتار

کتابهای درسی «گرما» در گذشته فصلهای زیادی را به مباحث دماسنجی، گرماسنجی، و ماشینهای گرمایی، اختصاص می دادند که دربرگیرنده جزئیات تجربی زیادی بودند، و سرانجام در یکی دو فصل آخر به تدوین یک نظریه قیاسی، به نام «ترمودینامیک»، می پرداختند. در این دو زمینه، فقط مشخصات بزرگ - مقیاس ماده مد نظر بود، از این رو هر دو منحصرأ «ماکروسکوپیکی» بودند. درسالهای بعد، وقتی نظریه مولکولی جا افتاد، مباحث مکانیک آماری و نظریه جنبشی نیز به این شاخه از فیزیک افزوده شد. چون دیدگاه این دو مبحث میکروسکوپیکی است، عنوان جامعتری مورد نیاز بود تا هر چهار قسمت گرما، ترمودینامیک، مکانیک آماری، و نظریه جنبشی را دربر بگیرد. عنوانی که امروزه بیش از همه برای این منظور به کار می رود، «فیزیک گرما» است. البته، قاعده ای کلی و منسجم برای تعیین سهم هر یک از قسمتهای فیزیک گرما وجود ندارد. بعضی از مؤلفان، مکانیک آماری و نظریه جنبشی را در درجه اول اهمیت قرار می دهند، و گرما و ترمودینامیک را در دسری اجتناب ناپذیر می دانند. دیگران، با احساس گناه از ستایش مکانیک آماری، خیال خود را با انتخاب عنوان غلط «ترمودینامیک آماری» راحت می کنند، این عنوان ظاهراً به مبحثی اختصاص می یابد که هم میکروسکوپیکی است و هم ماکروسکوپیکی.

در کتاب حاضر، ترمودینامیک تقریباً ۵۰ درصد، گرما در حدود ۳۷ درصد، مکانیک آماری حدود ۱۰ درصد و نظریه جنبشی تقریباً ۳ درصد را می پوشاند. دلیل اصلی برای انتخاب این توزیع، اعتقاد راسخ مؤلفان بر این نکته است که شالوده اساسی این مبحث ترمودینامیک است که کاملاً در توان دانشجویان دوره لیسانس است. در سطح سالهای دوم یا سوم دانشکده، دانشجویان آفتدر پختگی در فیزیک و ریاضی دارند که بتوان آنها را برای استدلالها و اثباتهای ترمودینامیکی آماده کرد، درحالی که برای ریزه کاریهای نظریه ارگودیک یا هنگردهای گیبس کاملاً آماده نیستند. از این رو مبحث ذرات با برهم کش ضعیف

را به ساده‌ترین صورت بررسی می‌کنیم، و آن را در مورد گاز کامل، گاز الکترونی، تابش جسم سیاه، شبکه مرتعش، و زیر سیستم یونی پارامغناطیسی در یک بلور به کار می‌بریم. این ویرایش، که ویرایش ششم است، تقریباً به همان اندازه ویرایش قبلی مباحث مهندسی، شیمی، و جزئیات تجربی را در بر می‌گیرد، اما در آن مباحث آیر شارگی و آیر رسانایی حذف شده است، زیرا آنها دیگر منحصراً به ترمودینامیک مربوط نیستند.

دو ویژگی عمده ویرایش ششم عبارت است از: (۱) کاربرد تقریباً کامل یکاهای SI در تمام قسمتهای کتاب به جز در چند مبحث مربوط به ترمودینامیک شیمیایی، و (۲) تقسیم کتاب به دو قسمت تقریباً مساوی. اولین قسمت به مفاهیم اساسی می‌پردازد به این منظور که اساس یک درس مقدماتی باشد. دومین بخش با یک فصل در باب مکانیک آماری مقدماتی شروع می‌شود تا مدرس بتواند کاربردهایی را انتخاب کند که هم به ترمودینامیک و هم به مکانیک آماری نیاز دارند، نظیر گرمای ویژه جامدات، زمزاییکها، پارامغناطیس هسته‌ای، و دماهای منفی. بخش ۲ همچنین شامل موضوعهایی مثل تعادل شیمیایی، واکنشهای گاز کامل، نظریه فاز، قانون سوم، پیللهای سوختی، ترموکوپلها، تابش جسم سیاه، و دماهای منفی کلوین است.

مؤلفان، سپاس خود را از مهارت، تفاهم، و لطفی که از سوی کارکنان مک گراهیل، مخصوصاً مارین پرونزانو و اسکات امرمن^۲، در تهیه این کتاب مبذول شده است تقدیم می‌دارند.

مارک و. زیمانسکی

ریچارد ه. دیتمن

بخش اول

مفاهیم اساسی

۱.۱ دیدگاه ماکروسکوپیکی

مطالعه هر شاخه خاصی از فیزیک با جدا کردن ناحیه محدودی از فضا یا قسمت محدودی از ماده از محیط آن آغاز می‌شود. قسمت برگزیده (البته در عالم خیال) که مورد توجه قرار می‌گیرد، سیستم، و هر چه که در خارج آن قرار دارد و در نحوه رفتار آن نقش مستقیم دارد، محیط خوانده می‌شود. وقتی يك سیستم انتخاب شد، قدم بعدی توصیف آن بر حسب کمیت‌هایی است که به رفتار سیستم یا برهم کنش‌های آن با محیط، یا هر دو مربوط‌اند. به‌طور کلی دو دیدگاه وجود دارد که پذیرفتنی است، دیدگاه ماکروسکوپیکی و دیدگاه میکروسکوپیکی.

محتویات سیلندر موتور يك اتومبیل را به‌عنوان سیستم انتخاب می‌کنیم. تجزیه شیمیایی نشان می‌دهد که قبل از احتراق مخلوطی از هیدروکربورها و هوا در آن وجود دارد، و پس از آنکه مخلوط محترق شد، محصولات احتراق را می‌توان بر حسب بعضی از ترکیب‌های شیمیایی توصیف کرد. بیان مقادیر نسبی این مواد، توصیفی از ترکیب سیستم خواهد بود. سیستمی که شرح ترکیب آن داده شد، در هر لحظه، بسته به مکان پیستون، حجم معینی دارد، این حجم را می‌توان با سانی اندازه گرفت، و در آزمایشگاه به کمک ابزاری که به پیستون متصل است به‌طور خودکار ثبت کرد. کمیت دیگری که برای مشخص کردن سیستم حتماً

لازم است، فشار گازهای داخل سیلندر است. پس از احتراق مخلوط، فشار زیاد است و پس از تخلیه محصولات فشار کم می‌شود. در آزمایشگاه می‌توان از فشارسنج برای اندازه‌گیری تغییرات فشار و ثبت خودکار نتایج درحین کار موتور استفاده کرد. بالاخره، کمیت دیگری وجود دارد که بدون آن نمی‌توان از عملکرد موتور به اندازه کافی مطلع شد. این کمیت دما نام دارد و همان‌طور که خواهیم دید، در بسیاری از موارد می‌توان آن را مانند سایر کمیتها براحتی اندازه‌گیری کرد.

مواد داخل سیلندر موتور يك اتومبیل را توسط چهار کمیت که عبارتند از ترکیب، حجم، فشار و دما، توصیف کردیم. این کمیتها به مشخصات کلی، یا خواص بزرگ مقیاس سیستم مربوط می‌شوند و مبنای توصیف ماکروسکوپیکی سیستم را تشکیل می‌دهند. لذا این کمیتها، مختصات ماکروسکوپیکی خوانده می‌شوند. کمیتهایی که برای توصیف ماکروسکوپیکی سایر سیستمها باید مشخص شوند، البته، متفاوت‌اند، ولی مختصات ماکروسکوپیکی عموماً دارای ویژگیهای مشترك زیراند:

۱. هیچگونه فرض خاصی درباره ساختار ماده در بر ندارند.

۲. تعداد آنها کم است.

۳. آنها را کم و بیش مستقیماً با حواس خود درمی‌یابیم.

۴. عموماً می‌توان آنها را مستقیماً اندازه گرفت.

به‌طور خلاصه، توصیف ماکروسکوپیکی يك سیستم عبارت است از مشخص کردن

چند ویژگی اساسی و قابل اندازه‌گیری آن سیستم.

۲.۱ دیدگاه میکروسکوپیکی

از نظر مکانیک آمادی، يك سیستم متشکل است از تعداد بسیار زیادی مولکول، N ، که هر کدام از این مولکولها می‌توانند در مجموعه‌ای از حالتی که انرژی آنها مساوی ϵ_1 ، ϵ_2 و ... است، قرار گیرد. فرض براین است که مولکولها در اثر برخورد یا توسط نیروهایی که به وسیله میدان ایجاد شده‌اند، با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند. سیستم مولکولها را می‌توان به‌صورت منزوی در نظر گرفت و یا، در بعضی موارد، می‌توان فرض کرد که مجموعه‌ای از سیستمهای مشابه، یا مجتمعی از سیستمها، آن را دربر گرفته‌اند. مفاهیم احتمالاتی به کار گرفته می‌شوند و فرض می‌شود که حالت تعادل سیستم حالتی است که احتمال آن بیشینه است. مسئله اساسی این است که تعداد مولکولها در هر يك از حالتیهای انرژی مولکولی (که به جمعیت این حالتها موسوم‌اند) را، به‌هنگام حصول تعادل بدانیم.

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

۱. فرضهایی دربارهٔ ساختار ماده، مثلاً وجود مولکولها، می‌شود.
۲. کمیت‌های زیادی باید مشخص شوند.
۳. کمیت‌های مشخص شده توسط حواس ما دریافت نمی‌شوند.
۴. این کمیتها را نمی‌توان اندازه گرفت.

۳.۱ مقایسه دیدگاه‌های ماکروسکوپیکی و میکروسکوپیکی

اگرچه ممکن است این‌طور به نظر برسد که این دو دیدگاه بسیار متفاوت و با یکدیگر ناسازگارند، لکن رابطه‌ای بین آنها موجود است، و وقتی که هر دو دیدگاه در مورد يك سیستم به کار روند، باید نتیجهٔ یکسانی به دست دهند. رابطهٔ بین این دو دیدگاه در این واقعیت نهفته است که ویژگیهای معدودی که مستقیماً قابل اندازه‌گیری هستند و مشخص کردن آنها همان توصیف ماکروسکوپیکی سیستم است، در واقع میانگینهای زمانی تعداد زیادی از مشخصه‌های میکروسکوپیکی در يك مدت زمان هستند. مثلاً، کمیت ماکروسکوپیکی فشار، عبارت است از میانگین آهنگ تغییرات اندازه حرکت ناشی از تمام برخوردهای مولکولی در واحد مساحت. با وجود این، فشار خاصیتی است که به وسیلهٔ حواس ما قابل درک 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 قرار گرفته بود. اگر نظریهٔ مولکولی تغییر کند، مفهوم فشار کماکان باقی می‌ماند و همان معنی معمولی خود را نزد تمام انسانها خواهد داشت. در اینجا يك وجه تمایز مهم بین دیدگاههای ماکروسکوپیکی و میکروسکوپیکی وجود دارد. ویژگیهای ماکروسکوپیکی معدودی که قابل اندازه‌گیری هستند به اندازهٔ حواس آدمی قابل اطمینان‌اند. این ویژگیها تا وقتی که حواس ما همین‌گونه باقی‌مانند، بدون تغییر باقی خواهند ماند. اما، دیدگاه میکروسکوپیکی خیلی از حواس ما فراتر می‌رود. این دیدگاه، وجود مولکولها، حرکت، حالت‌های انرژی، برهم‌کنشهای آنها و غیره را اصل قرار می‌دهد. دیدگاه میکروسکوپیکی دائماً در حال تغییر است، و ما هرگز نمی‌توانیم از موجه بودن این اصول مطمئن باشیم مگر اینکه قبلاً برخی از نتایجی را که مبتنی بر آنها هستند با نتایج مشابه مبتنی بر دیدگاه ماکروسکوپیکی، مقایسه کرده باشیم.

۴.۱ چشم انداز ترمودینامیک

در بالا تأکید کردیم که توصیف مشخصات کلی يك سیستم به كمك تعدادی از ویژگیهای قابل اندازه گیری آن، که کم و بیش مستقیماً توسط حواس ما قابل درک اند، يك توصیف ما کروسکوپیکی است. این توصیفها، نقطه شروع تمام بررسیها در تمام شاخههای فیزیک هستند. مثلاً، در بررسی مکانیک يك جسم صلب، دیدگاه ما کروسکوپیکی را اتخاذ می کنیم، زیرا فقط جنبه های خارجی جسم صلب را در نظر می گیریم. مکان مرکز جرم نسبت به محورهای مختصات در يك زمان خاص مشخص می شود. مکان و زمان و ترکیبی از آن دو، مانند سرعت، بعضی از کمیت های ما کروسکوپیکی متداول در مکانیک را تشکیل می دهند و به مختصات مکانیکی مشهور اند. مختصات مکانیکی برای تعیین انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی جسم صلب نسبت به محورهای مختصات، یعنی انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل جسم به صورت يك کل، به کار می آیند. این دو نوع انرژی، انرژی خادجی یا مکانیکی جسم صلب را تشکیل می دهند. هدف مکانیک، تعیین روابطی بین مختصات مکان و زمان است، که با قوانین نیوتون سازگار باشند.

اما، در ترمودینامیک توجهمان به داخل سیستم معطوف می شود، دیدگاه ما کروسکوپیکی را اختیار می کنیم و بر آن دسته از کمیت های ما کروسکوپیکی تأکید می کنیم که رابطه ای با حالت داخلی سیستم داشته باشند. تعیین کمیت هایی که برای توصیف این حالت داخلی لازم و کافی هستند، به عهده آزمایش است. آن کمیت های ما کروسکوپیکی که به حالت داخلی سیستم مربوط اند، مختصات ترمودینامیکی خوانده می شوند. این مختصات، برای تعیین انرژی داخلی سیستم به کار می آیند. هدف ترمودینامیک، پیدا کردن روابطی کلی بین این مختصات ترمودینامیکی است که با قوانین بنیادی ترمودینامیک سازگار باشند.

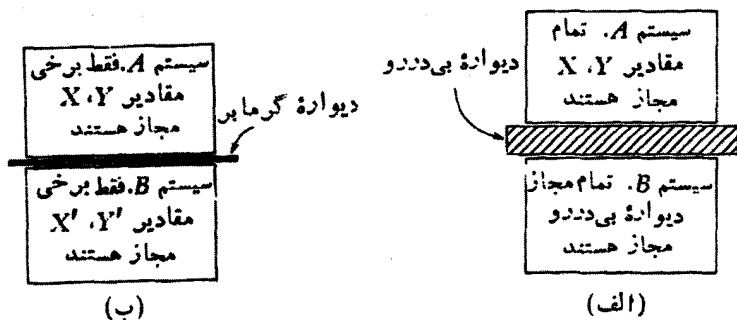
سیستمی را که بتوان بر حسب مختصات ترمودینامیکی توصیف کرد، سیستم ترمودینامیکی می خوانند. در مهندسی، سیستم های مهم ترمودینامیکی عبارتند از يك گاز، مانند هوا؛ يك بخار، مانند بخار آب؛ يك مخلوط، مانند بخار یزین و هوا؛ و يك بخار در تماس با مایع خود، مانند آمونیاك مایع و آمونیاك تبخیر شده. ترمودینامیک شیمیایی علاوه بر این سیستمها، با جامدات، فیلمهای سطحی، و پیل های الکتریکی سروکار دارد. ترمودینامیک فیزیکی علاوه بر سیستم های بالا، شامل سیستم هایی نظیر سیم تحت کشش، خازن الکتریکی، ترموکوپل، و مواد مغناطیسی نیز می شود.

۵.۱ تعادل گرمایی

دیدیم که توصیف میکروسکوپیکی يك مخلوط گازی با مشخص کردن کمیت های نظیر ترکیب،

جرم، فشار، و حجم ممکن می‌شود. تجربه نشان می‌دهد که برای یک ترکیب معین و یک جرم ثابت، فشار و حجم می‌توانند مقادیر متفاوت بسیاری را اختیار کنند. اگر فشار ثابت نگهداشته شود، حجم می‌تواند در یک گسترهٔ پهناور تغییر کند، و بالعکس. به عبارت دیگر، فشار و حجم مختصات مستقلی هستند. همین‌طور، آزمایش نشان می‌دهد که برای یک سیم با جرم ثابت، کشش و طول مختصات مستقلی هستند، در حالیکه، در مورد یک فیلم سطحی، کشش سطحی و مساحت را می‌توان مستقلاً تغییر داد. بعضی از سیستم‌ها که در نگاه اول کاملاً پیچیده به نظر می‌رسند، مانند یک پیل الکتریکی با دو الکترود مختلف و یک الکترولیت، را هم می‌توان تنها به کمک دو مختصهٔ مستقل توصیف کرد. از سوی دیگر، در بعضی از سیستم‌ها که از چند جزء همگن ساخته شده‌اند، مشخص کردن دو مختصهٔ مستقل برای هر قسمت همگن ضروری است. جزئیات سیستم‌های ترمودینامیکی گوناگون و مختصات ترمودینامیکی آنها، در فصل دوم خواهد آمد. فعلاً، برای ساده کردن بحث، فقط سیستم‌های با جرم و ترکیب ثابت را، که برای توصیف هر یک فقط به یک جفت مختصهٔ مستقل احتیاج است مورد بررسی قرار می‌دهیم. این مطلب از شمول بحث نمی‌کاهد و از طولانی شدن آن تا اندازهٔ زیادی جلوگیری می‌کند. در مورد سیستم‌های نامشخص، نمادهای X و Y را برای دو مختصهٔ مستقل به کار خواهیم برد.

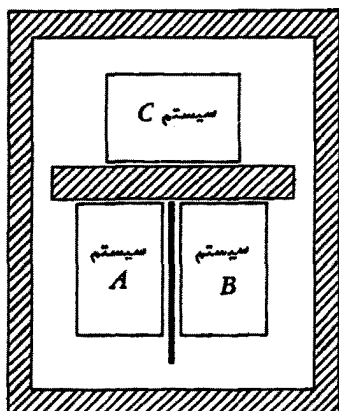
حالتی از سیستم را که در آن مقادیر X و Y ، مادامی که شرایط خارجی تغییر داده نشده‌اند، ثابت باقی می‌مانند، حالت تعادل می‌گویند. تجربه نشان می‌دهد که وجود حالت تعادل در یک سیستم بستگی به نزدیکی سیستم‌های دیگر و به جنس دیواره‌هایی که آنها را از هم جدا می‌کند دارد. دیواره‌ها یا از نوع بی‌دررو هستند یا گرما بر. اگر دیواره بی‌دررو باشد (شکل ۱.۱ الف)، حالت X و Y برای سیستم A و X' و Y' برای سیستم B می‌توانند



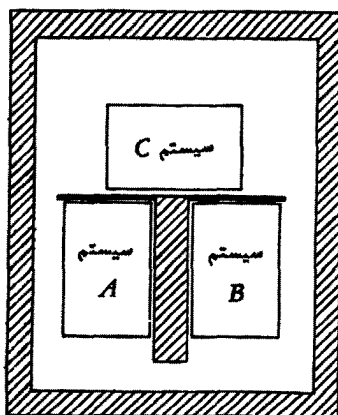
شکل ۱.۱ خواص دیواره‌های بی‌دررو و گرما بر.

به ازای هر مقدار قابل حصول چهار کمیت فوق، توأمأ به صورت دو حالت تعادل وجود داشته باشند، فقط به این شرط که دیوارها بتوانند فشار ناشی از اختلاف بین این دو مجموعه مختصات را تحمل کنند. لایه‌های ضخیم چوب، بتون، پنبه‌سوز، نمد، پوشال مصنوعی، و غیره، تقریبهای تجربی خوبی برای دیوارهای بی‌دررو هستند. اگر دو سیستم توسط دیوارهای گرمایز (رک شکل ۱.۱ ب) از یکدیگر جدا شده باشند، مقادیر X, Y و X', Y' خودبخود تغییر خواهند کرد تا اینکه يك حالت تعادل برای مجموعه دو سیستم برقرار شود. در این حالت اصطلاحاً گفته می‌شود که دو سیستم با یکدیگر در حال تعادل گرمایی هستند. متداولترین نوع گرمایز، عبارت از يك ورقه نازک فلزی است. تعادل گرمایی حالتی است که دو سیستم (یا بیشتر) که با مقادیر محدود مختصاتشان مشخص شده‌اند، پس از اینکه توسط دیوارهای گرمایز با یکدیگر در تماس قرار گرفتند، به آن می‌رسند.

دو سیستم A و B را در نظر بگیرید که توسط يك دیواره بی‌دررو از هم جدا شده باشند ولی هریک از آنها از طریق دیوارهای گرمایز با سیستم ثالث C در تماس باشد، و هر سه توسط دیوارهای بی‌دررو مطابق شکل ۲.۱ الف احاطه شده باشد. آزمایش نشان می‌دهد که این دو سیستم با سیستم سوم به تعادل گرمایی خواهند رسید و اگر بعد از آن، به جای



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



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

شکل ۲.۱ قانون صفرم ترمودینامیک (دیوارهای بی‌دررو با هاشور و دیوارهای گرمایز با خط پررنگ مشخص شده‌اند).

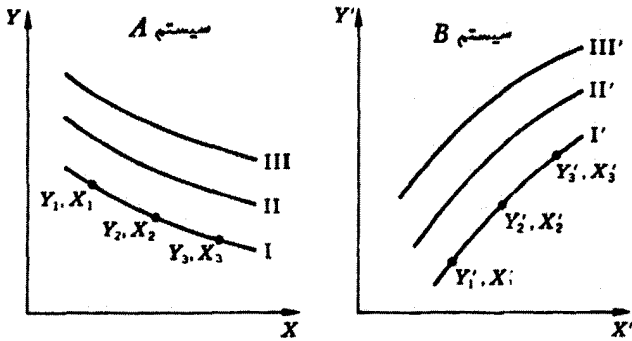
دیواره‌های بی‌دررویی که A و B را جدا می‌کنند یک دیوارهٔ گرمابَر قرار دهیم، تغییر بیشتری رخ نخواهد داد (شکل ۲.۱ ب). اگر، به‌جای اینکه بگذاریم دو سیستم A و B به‌طور هم‌زمان با سیستم C به‌تبادل گرمایی برسند، ابتدا بین A و C و سپس بین B و C (حالت سیستم C در هر دو مورد یکسان است) تبادل گرمایی برقرار کنیم، در این صورت اگر A و B از طریق یک دیوارهٔ گرمابَر در تماس با یکدیگر درآیند، این دو در تبادل گرمایی با یکدیگر خواهند بود. این اصطلاح را که «دوسیستم در تبادل گرمایی هستند» برای بیان این مفهوم به‌کار می‌بریم که دوسیستم در حالت‌هایی هستند که اگر از طریق یک دیوارهٔ گرمابَر به یکدیگر متصل می‌بودند، سیستم مرکب نیز در تبادل گرمایی می‌بود.

این واقعیتهای تجربی را می‌توان به‌طور خلاصه به‌صورت زیر بیان کرد: دوسیستم که با سیستم ثالثی در تبادل گرمایی باشند، با یکدیگر نیز در تبادل گرمایی خواهند بود. این اصل را به‌تبعیت از فاولر قانون صفرم ترمودینامیک می‌نامیم.

۶.۱ مفهوم دما

سیستم A را که در حالت X_1, Y_1 با سیستم B در حالت X_1', Y_1' در تبادل گرمایی است، در نظر می‌گیریم. اگر سیستم A برداشته شود و حالت آن تغییر کند، حالت دیگری مانند X_2, Y_2 پیدا خواهد شد که در آن، سیستم A با حالت اولیهٔ X_1', Y_1' سیستم B در تبادل گرمایی است. آزمایش نشان می‌دهد که تعداد زیادی حالت‌های تبادل نظیر $X_1, Y_1; X_2, Y_2; X_3, Y_3$ و غیره، وجود دارند که هر یک از آنها با همان حالت X_1', Y_1' سیستم B در تبادل گرمایی است، و لذا، بر طبق قانون صفرم، خود این حالت‌ها با یکدیگر در تبادل گرمایی هستند. فرض خواهیم کرد که وقتی این حالت‌ها بر روی یک نمودار YX رسم شوند، نظیر شکل ۳.۱ همگی بر روی یک منحنی I ، که آن را یک منحنی هم‌دما می‌نامیم، قرار خواهند گرفت. یک منحنی هم‌دما مکان هندسی تمام نقاطی است که حالت‌هایی (که در آن یک سیستم با حالتی از سیستم دیگر در تبادل گرمایی است) نمایش می‌دهند. ما هیچ فرضی راجع به پیوستگی منحنی هم‌دما نمی‌کنیم، هرچند که آزمایش‌های انجام شده بر روی سیستم‌های ساده معمولاً نشان می‌دهند که حداقل قسمتی از منحنی هم‌دما، یک منحنی پیوسته است.

همین‌طور، در مورد سیستم B ، مجموعه حالت‌های $X_1', Y_1'; X_2', Y_2'; X_3', Y_3'$ و غیره را می‌یابیم که همهٔ آنها با یک حالت (X_1, Y_1) از سیستم A ، و در نتیجه با یکدیگر، در



شکل ۳.۱ همدمای دو سیستم مختلف.

تبادل گرمایی هستند. این حالتها بر نمودار $Y'X'$ شکل ۳.۱ رسم شده‌اند و بر روی منحنی همدمای I' قرار دارند. از قانون صفرم نتیجه می‌شود که تمام حالت‌های واقع بر منحنی همدمای I' از سیستم A ، با تمام حالت‌های واقع بر منحنی I' از سیستم B در تعادل گرمایی هستند. منحنی‌های I و I' را منحنی‌های همدمای متناظر دو سیستم می‌نامیم.

اگر آزمایش‌های سابق‌الذکر با شرایط اولیه متفاوتی تکرار شوند، مجموعه حالت‌های دیگری از سیستم A ، که بر روی منحنی II قرار دارند، به دست می‌آیند که هر یک از آنها با حالت‌های سیستم B ، که بر روی منحنی II' واقعند، در تعادل گرمایی هستند. به این ترتیب، می‌توان یک خانواده منحنی همدمای I ، II ، III ، و غیره، از سیستم A و یک خانواده منحنی همدمای متناظر I' ، II' ، III' ، و غیره، از سیستم B یافت. علاوه بر این، می‌توان با اعمال مکرر قانون صفرم، منحنی‌های همدمای متناظر سیستم‌های دیگری مانند C ، D ، و غیره، را نیز به دست آورد.

وجه مشترک تمام حالت‌های همدمای متناظر همه 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 یک سیستم ویژگی‌ای است که تعیین می‌کند آیا یک سیستم با سیستم‌های دیگر در تعادل گرمایی قرار دارد یا خیر.

به روش عملی‌تری نیز می‌توان پی‌بده مفهوم دما برد. وقتی که سیستم A با مختصات X ، Y از سیستم C با مختصات X'' ، Y'' جدا می‌شود، نزدیک شدن به تعادل گرمایی را تغییراتی که در این چهارمختصه ایجاد می‌شود نشان می‌دهد. حالت نهایی تعادل گرمایی،

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

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0 \quad (1-1)$$

به عنوان 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، معادله (۱-۱) به صورت زیر درمی‌آید

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

همین طور، تعادل گرمایی بین سیستم B با مختصات Y' و X' و سیستم C به صورت زیر نشان داده می‌شود

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0 \quad (2-1)$$

که در آن f_{BC} ممکن است کاملاً با f_{AC} متفاوت باشد ولی فرض بر این است که این تابع نیز تابعی خوش رفتار است.

اگر Y'' را از معادلات (۱-۱) و (۲-۱) به دست آوریم، داریم

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

و

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

یا

$$g_{AC}(Y, X, X'') = g_{BC}(Y', X', X'') \quad (3-1)$$

اکنون طبق قانون صفرم، تعادل گرمایی بین A و C و همچنین بین B و C به معنای تعادل گرمایی بین A و B است، که می‌توان آن را با رابطه‌ای بین مختصات سیستم‌های A و B نشان داد؛ بنابراین

$$f_{AB}(Y, X; Y', X') = 0 \quad (4-1)$$

چون معادله (۳-۱) نیز همین دو وضعیت تعادل را بیان می‌کند، لذا این معادله باید با معادله (۴-۱) سازگار باشد، یعنی باید به رابطه‌ای بین Y, X, Y', X' ساده شود. بنابراین، مختصه اضافی X'' در معادله (۳-۱) باید حذف شود، و معادله باید به رابطه زیر تبدیل شود

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

با اعمال دوباره استدلال فوق در مورد سیستمهای A و C ، که با B در حال تعادل می‌باشند، نهایتاً وقتی که سه سیستم در تعادل گرمایی هستند، داریم

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X'') \quad (5-1)$$

به عبارت دیگر، برای هر مجموعه مختصات تابعی وجود دارد و این توابع، وقتی که سیستمها با یکدیگر در تعادل گرمایی هستند، همگی برابرند. مقدار مشترك t این توابع همان دمای تجربی است که بین تمام سیستمها مشترك است.

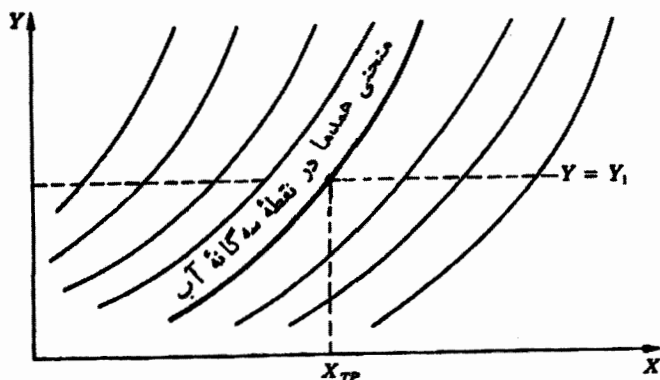
$$t = h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X'') \quad (6-1)$$

رابطه $t = h_A(Y, X)$ ، صرفاً معادله يك منحنی همدا از سیستم A ، نظیر منحنی I در شکل ۳.۱ است. چنانچه برای t مقدار دیگری در نظر بگیریم، منحنی دیگری به دست خواهد آمد (نظیر منحنی II در شکل ۳.۱).

دمای تمام سیستمهایی را که در تعادل گرمایی هستند می‌توان با يك عدد نشان داد. تعیین مقیاس دما صرفاً پذیرش مجموعه قواعدی است که طبق آن به یکدسته منحنی همداى متناظر، يك عدد و به‌دسته دیگر از منحنیهای همداى متناظر، عددی دیگر نسبت می‌دهیم.

۷.۱ اندازه‌گیری دما

برای تعیین يك 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 يك مقدار عددی به دمای وابسته به هر کدام از منحنیهای همداى آن، اختیار می‌کنیم. به هر سیستم دیگری که با دماسنج در تعادل گرمایی باشد، همین عدد را برای دما نسبت می‌دهیم. ساده‌ترین روش این است که يك مسیر مناسب در صفحه YX ، نظیر آنچه که در شکل ۴.۱ با خط چین $Y = Y_1$ نشان داده شده است، انتخاب کنیم. این خط، منحنیهای همدا را در نقاطی قطع می‌کند که مختصه Y آنها مشترك ولی مختصه X آنها متفاوت است. سپس دمای وابسته به هر منحنی همدا، را به‌عنوان تابع مناسبی از X در این نقطه تقاطع اختیار می‌کنیم. مختصه X ، ویژگی دماسنجی خوانده می‌شود و شکل تابع دماسنجی $\theta(X)$ ، مقیاس دما را تعیین می‌کند. شش نوع مهم دماسنج وجود دارد، که هر يك، همان گونه که



شکل ۴۰۱ برقراری يك مقیاس دما، مستلزم نسبت دادن مقادیر عددی به منحنیهای همدمای يك سیستم استاندارد اختیاری، یعنی دماسنج، است.

جدول ۱۰۱ دماسنجها و ویژگیهای دماسنجی

ناماد	خواص دماسنجی	دماسنج
P	فشار	گاز (حجم ثابت)
R'	مقاومت الکتریکی	مقاومت الکتریکی (کشش ثابت)
\mathcal{E}	نیروی محرکه الکتریکی گرمایی	ترموکوپل (کشش ثابت)
P	فشار	بخار هلیوم (اشباع شده)
χ	خودگیری مغناطیسی	نمک پارامغناطیسی
$R_{B,\lambda}$	گسیل تابنده	تابش جسم سیاه

در جدول ۱۰۱ نشان داده شده است، ویژگی دماسنجی خاص خود را داراست. فرض کنید X نمایشگر یکی از ویژگیهای دماسنجی مندرج در جدول ۱۰۱ باشد، به طور اختیاری می‌خواهیم مقیاس دما را طوری تعریف کنیم که دمای θ مستقیماً با X متناسب باشد. بنابراین، دمای مشترک بین دماسنج و همه سیستمهایی که با آن در تعادل گرمایی هستند عبارت است از

$$\theta(X) = aX \quad (Y \text{ ثابت است}) \quad (7-1)$$

باید توجه داشت که وقتی این رابطه اختیاری در مورد انواع مختلف دماسنجها، یا حتی در مورد سیستمهای مختلفی از یک نوع، به کار برده می شود، معمولاً مقیاسهای دمای متفاوتی به دست می دهد. لذا، سرانجام باید به روشی اختیاری یا منطقی، یک نوع دماسنج و یک سیستم خاص (یا نوعی سیستم) را انتخاب کنیم تا به عنوان وسیله دماسنجی استاندارد به کار گرفته شود. ولی بدون توجه به اینکه چه استانداردی انتخاب شده است، مقدار θ در معادله (7-1) باید مشخص شود؛ فقط در این صورت است که یک رابطه عددی بین دمای $\theta(X)$ و ویژگی دماسنجی X داریم.

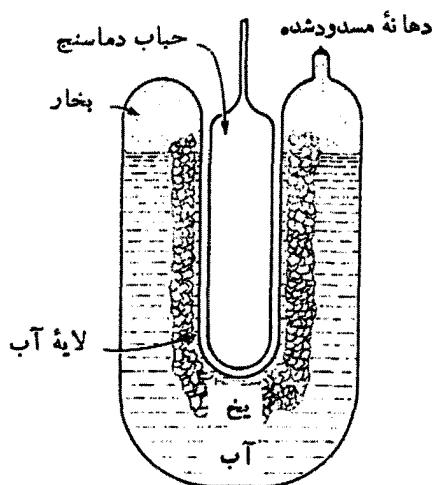
به طور کلی، معادله (7-1) در مورد دماسنجی که در تماس با سیستمی است که دمای $\theta(X)$ آن باید اندازه گیری شود، به کار می رود. بنابراین، معادله مذکور هنگامی به کار می رود که دماسنج با سیستم استاندارد که به دلخواه انتخاب شده و تولید آن ساده است، در تماس قرار گیرد؛ این حالت از سیستم استاندارد که به دلخواه انتخاب شده است، یک نقطه ثابت خوانده می شود. از سال ۱۹۵۴/۱۳۳۳، فقط یک نقطه ثابت استاندارد به کار رفته است که همان نقطه سه گانه آب، یعنی حالتی است که در آن مخلوطی از یخ، مایع و بخار آب خالص، در تعادل قرار دارد. به دمایی که این حالت در آن وجود دارد، به طور اختیاری مقدار ۲۷۳٫۱۶ کلوین، که اختصاراً به صورت $273.16 K$ نوشته می شود، نسبت داده شده است. اکنون با محاسبه a از معادله (7-1) داریم

$$a = -\frac{273.16 K}{X_{TP}} \quad (8-1)$$

که در آن شاخص پایینی TP ، مقدار ویژگی X_{TP} را صریحاً به دمای نقطه سه گانه منسوب می کند. با توجه به معادله (8-1)، معادله کلی (7-1) را می توان به صورت زیر نوشت

$$\theta(X) = 273.16 K \frac{X}{X_{TP}} \quad (Y \text{ ثابت}) \quad (9-1)$$

دمای نقطه سه گانه آب، نقطه ثابت استاندارد دماسنجی است. برای رسیدن به نقطه سه گانه، آب بسیار خالصی را که ترکیب ایزوتوپی آن عمدتاً شبیه آب اقیانوس است در ظرفی که در شکل ۵.۱ طرح آن نشان داده شده است، تقطیر می کنند. پس از این که تمام هوا از ظرف خارج شد، دهانه ظرف را مسدود می کنند. با کمک یک مخلوط سرد کننده در حفره داخلی، یک لایه یخ در اطراف این حفره تشکیل می شود. وقتی که مخلوط سرد کننده با یک حباب دماسنج جایگزین شود، یک لایه نازک یخ در اطراف این دماسنج ذوب می شود.



شکل ۵.۱ ظرف مربوط به نقطه سه گانه.

مادامی که فازهای جامد، مایع و بخار با یکدیگر در تعادل به سر می‌برند، سیستم در نقطه سه گانه است.

۸.۱ مقایسه دماسنجها

با اعمال اصول ذکر شده در ستور پیش در مورد سه دماسنج اول مندرج در جدول ۱.۱، سه راه مختلف برای اندازه گیری دما داریم. بدین ترتیب، برای یک گاز در حجم ثابت داریم

$$\theta(P) = 273.16 \text{ K} \frac{P}{P_{TP}} \quad (\text{حجم ثابت})$$

برای یک مقاومت الکتریکی داریم

$$\theta(R') = 273.16 \text{ K} \frac{R'}{R'_{TP}}$$

و برای یک ترموکوپل داریم

$$\theta(\mathcal{E}) = 273.16 \text{ K} \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{TP}}$$

اکنون یک رشته آزمایش در نظر بگیرید که در آنها دمای یک سیستم مفروض به طور همزمان با هر یک از این سه دماسنج اندازه گیری می‌شود. این مقایسه در جدول ۲.۱ نشان

جدول ۲-۱ مقایسه دماسنجها

دماسنج H ₂ با حجم ثابت		دماسنج H ₂ با حجم ثابت		دماسنج مقاومتی پلاتین		ترموکوپل مس-کنستانان		نقطه ثابت
$\theta(P)$	$^*P, \text{kPa}$	$\theta(P)$	$^*P, \text{kPa}$	$\theta(R')$	R', ohms	$\theta(\mathcal{E})$	\mathcal{E}, mV	
۷۹	۲۹	۷۳	۱۸۴	۵۲۹۵	۱۹۹۶	۳۲۹۰	۰٫۷۳	N ₂ (NBP)
۹۰	۳۳	۸۶	۲۱۶	۶۹۹۵	۲۹۵۰	۴۱۹۵	۰٫۹۵	O ₂ (NBP)
۱۹۶	۷۳	۱۹۳	۴۸۶	۱۸۵	۶۹۶۵	۱۵۲	۳٫۵۲	CO ₂ (NSP)
۲۷۳	$P_{TP} = ۱۰۱$	۲۷۳	$P_{TP} = ۶۸۹$	۲۷۳	$R'_{TP} = ۹۹۸۳$	۲۷۳	$\mathcal{E}_{TP} = ۶٫۲۶$	H ₂ O(TP)
۳۷۴	۱۳۹	۳۷۴	۹۴۲	۳۸۰	۱۳۹۶۵	۴۴۰	۱۰٫۹۵	H ₂ O(NBP)
۵۰۵	۱۸۷	۵۱۰	۱۲۸۷	۵۱۶	۱۸۹۵۶	۷۶۲	۱۷٫۵۰	Sn(NMP)

۱ Pa = ۱ N/m², ۱ atm = ۱۰۱۳۲۵ Pa *

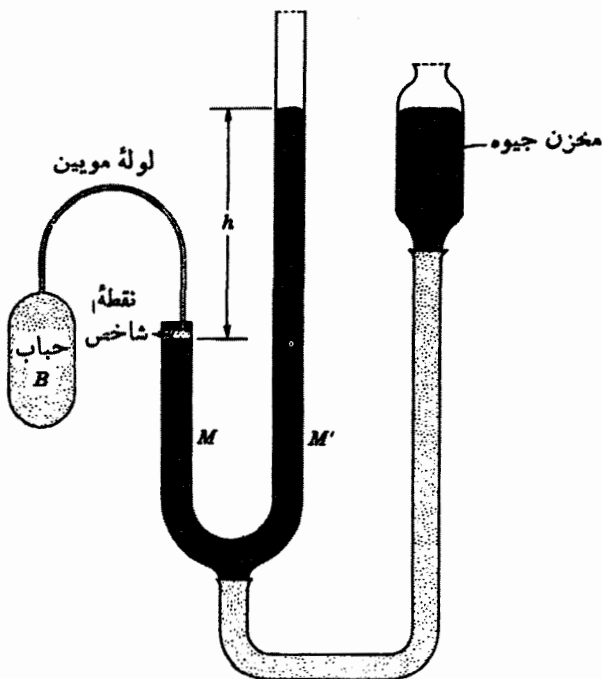
داده شده است. علامت اختصاری NBP معرف نقطه جوش متعادل است که عبارت از دمایی است که در آن يك مایع در فشار يك اتمسفر به جوش می آید؛ حروف NMP معرف نقطه ذوب متعادل؛ NSP معرف نقطه تصعید متعادل و TP معرف نقطه سه گانه هستند. مقادیر عددی مندرج دقیق نیستند، و برای سهولت، ۲۷۳٫۱۶ به صورت ۲۷۳ نوشته شده است. اگر ستونهای θ را با یکدیگر مقایسه کنیم، می بینیم که در هیچیک از نقاط ثابت، به جز نقطه سه گانه آب، دماسنجها توافق ندارند. حتی دو دماسنج هیدروژنی نیز کمی با یکدیگر اختلاف دارند، ولی اختلاف بین دماسنجهای گازی را می توان با به کار بردن فشارهای کم تا حد زیادی کاهش داد، به طوری که دماسنج گازی به عنوان دماسنج استاندارد، که مقیاس دمای تجربی بر اساس آن تعریف می شود، به کار برده می شود.

۹.۱ دماسنج گازی

در شکل ۹.۱ نموداریک دماسنج گازی با حجم ثابت نشان داده شده است. جنس، ساختمان، و ابعاد دماسنج در ادارات و مؤسسات مختلف سراسر دنیا که این دستگاه را به کار می برند تفاوت دارد و به طبیعت گاز و گستره دمایی که دماسنج برای آن در نظر گرفته شده است، بستگی دارد. گاز در حباب B (که معمولاً از جنس پلاتین یا یکی از آلیاژهای آن است) که توسط يك لوله مویین با ستون جیوه M ارتباط پیدا می کند، قرار دارد. حجم گاز را با تنظیم ارتفاع ستون جیوه M تا آنجا که سطح فوقانی جیوه نوك يك شاخص کوچک (به نام نقطه شاخص) را در فضای بالای M لمس کند، ثابت نگه می داریم؛ این فضا معروف به فضای مرده یا حجم مزاحم است. ستون جیوه M با بالا یا پایین بردن مخزن جیوه تنظیم می شود. اختلاف ارتفاع h بین دو ستون جیوه M و M' را يك بار هنگامی که حباب توسط سیستمی که می خواهیم دمای آن را اندازه بگیریم احاطه شده است، اندازه می گیریم، و بار دیگر وقتی که سیستم را آب در نقطه سه گانه احاطه کرده است.

مقادیر مختلف فشار باید با توجه به منابع خطای زیر تصحیح شوند:

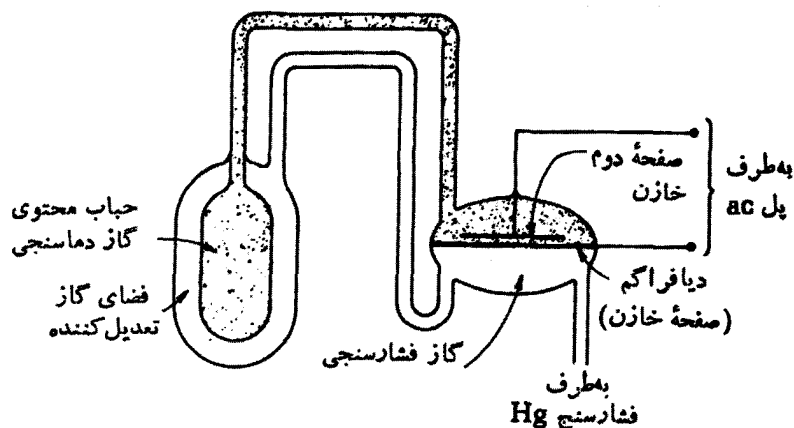
۱. گاز موجود در فضای مرده (و در هر حجم مزاحم دیگر) در دمایی متفاوت با دمای گاز داخل حباب است.
۲. گاز داخل لوله مویین که حباب را به فشار سنج وصل می کند دارای شیب دماست، یعنی دمای آن یکنواخت نیست.
۳. حباب، لوله مویین، و حجمهای مزاحم با تغییر دما و فشار دستخوش تغییراتی می شوند.



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 با نقطه شاخص در تماس باشد. فشار حباب برابر با مجموع ارتفاع h و فشار اتمسفر است.

۴. اگر قطر لوله موئین یا مسیر آزاد میانگین مولکولهای گاز قابل مقایسه باشد، یک شیب فشار در لوله موئین وجود دارد (اثر نودسن) ۱.
۵. مقداری گاز توسط دیواره‌ها، حباب و لوله موئین برآشامیده می‌شود؛ هر قدر دما پایینتر باشد، برآشامی بیشتر است.
۶. اثراتی وجود دارند که ناشی از دما و تراکم پذیری جیوه در فشارسنج هستند.

در سالهای اخیر، اصلاحات بزرگ زیادی در طرح دماسنجهای گازی صورت گرفته‌اند. دوتای این اصلاحات به طور طرح وار در شکل ۷.۱ نشان داده شده‌اند. به جای گاز «دماسنجی» درون حباب، که مستقیماً با جیوه درون فشارسنج تماس دارد، دو حجم جداگانه گاز وجود دارند: گاز دماسنجی، که تا یک دیافراگم ادامه دارد و به یک طرف آن فشار وارد می‌آورد،



شکل ۷۰۱ نمودار طرح وار دو نوع از اصلاحات اعمال شده بر روی دماسنج گازی که در اداره ملی استاندارد آمریکا مورد استفاده قرار می گیرد.

ویک گاز فشارسنجی که در طرف دیگر دیافراگم قرار دارد و به فشارسنج مرتبط است. دیافراگم، خود یکی از صفحات خازنی است که صفحه دیگر آن در همان نزدیکی تثبیت شده است. اختلاف فشار در دو طرف دیافراگم باعث حرکت جزئی دیافراگم می شود. این حرکت باعث تغییر ظرفیت خازن می شود که توسط یک پل ac اندازه گرفته می شود. در فشارمترافی جو، اختلاف فشاری برابر یک قسمت در یک 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 به دست می دهد.

یکی دیگر از اصلاحاتی که در شکل ۷۰۱ نشان داده شده است، عبارت است از فضای گاز تعدیل کننده که حباب را احاطه می کند. گاز فشارسنجی تمام این فضا را پر می کند. در لحظه ای که فشارسنج قرائت می شود، هیچ نیروی خالصی که تمایل به تغییر ابعاد حباب داشته باشد وجود ندارد، و بنابراین نیاز به هیچ گونه تصحیحی برای به حساب آوردن تغییر حجم حباب با فشار نیست.

بزرگترین اصلاحات در فشارسنج جیوه ای انجام گرفته اند. با انتخاب لوله های گشاد، سطح هلالی جیوه در هر لوله خیلی تخت می شود، زیرا برخلاف دستگاه قدیمی تری که در شکل ۶۰۱ نشان داده شده است، فضای مرده بستگی به قطر لوله ندارد. محل هلال جیوه را با به کار گرفتن آن به عنوان یکی از صفحات خازن و تثبیت صفحه دیگر در نزدیک آن و اندازه گیری ظرفیت خازن توسط یک پل ac، تعیین می کنیم. قالبهای پیمانهای برای

اندازه گیری اختلاف ارتفاع دستون جیوه مورد استفاده قرار می گیرند، فشارها را می توان با دقت چند ده هزارم میلیمتر جیوه یا چندصدم پاسکال* اندازه گیری کرد.

۱۰۰۱ دمای گاز کامل

فرض کنید مقداری گاز به داخل حباب يك دماسنج گازی با حجم ثابت وارد شود به طوری که فشار آن، P_{TP} ، وقتی که اطراف حباب را آبی که در نقطه سه گانه خود قرار دارد فرا گرفته است، برابر با 120 kPa باشد. با ثابت نگهداشتن حجم V ، فرض کنید که اقدامات زیر انجام گیرند:

۱. حباب به وسیله بخار آبی که در فشار استاندارد اتمسفر چگالیده می شود احاطه شده است، فشار گاز P_g را به دست آورید و آن را محاسبه کنید

$$\theta(P_g) = 273.16 \text{ K} \frac{P_g}{120}$$

۲. قدری از گاز را خارج می کنیم به طوری که P_{TP} مقدار کمتری، مثلا 60 kPa ، داشته باشد. مقدار جدید P_g را به دست آورید و مقدار جدید را محاسبه کنید

$$\theta(P_g) = 273.16 \text{ K} \frac{P_g}{60}$$

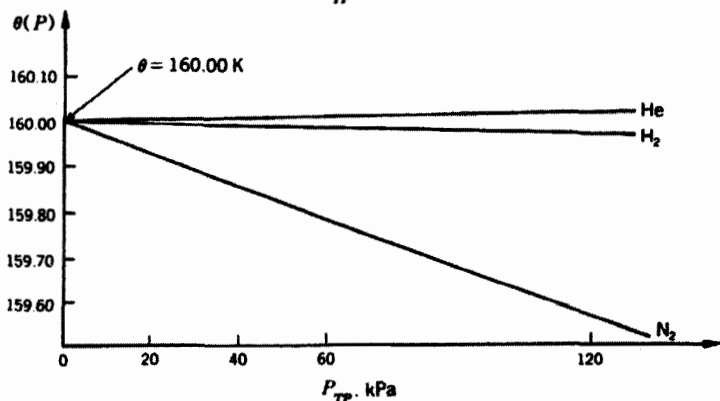
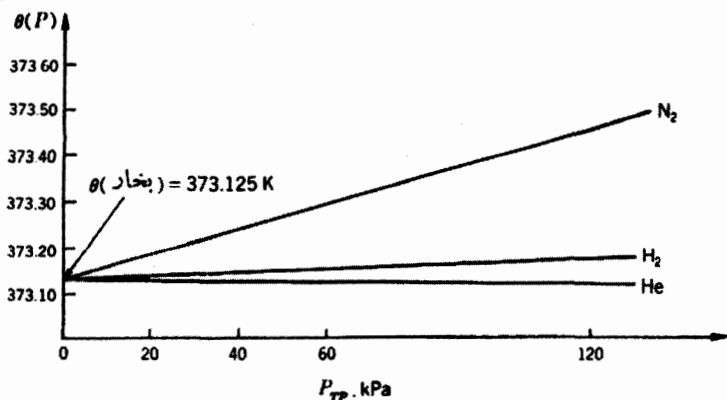
۳. به کاهش دادن مقدار گاز داخل حباب ادامه می دهیم تا P_{TP} و P_g مقادیرشان کمتر و کمتر شود، مثلا مقدار P_{TP} برابر با 40 kPa ، 20 kPa ، و غیره بشود. به ازای هر يك از مقادیر P_{TP} ، مقدار متناظر $\theta(P_g)$ را حساب کنید.

۴. $\theta(P_g)$ را بر حسب P_{TP} رسم کنید و منحنی حاصله را تا محور $P_{TP} = 0$ برون یابی کنید و مقدار آن را از روی منحنی بخوانید

$$\lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \theta(P_g)$$

نتایج يك رشته از این گونه آزمایشها در شکل ۸.۱ برای سه نوع گاز مختلف به منظور اندازه گیری $\theta(P)$ متعلق به بخار آب در حال چگالیدن و همچنین دماهای دیگر، رسم شده است. منحنی، این را می رساند که، گرچه مقادیری را که يك دماسنج گازی با حجم ثابت، در مقدار معمولی P_{TP} نشان می دهد، بستگی به جنس گاز دارد، ولی وقتی مقدار P_{TP} کاهش

* $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10 \text{ dynes/cm}^2$



شکل ۸-۱ قرائتهای یک دماسنج گازی با حجم ثابت برای دمای بخار آب در حال چکالاش و برای یک شیء آزمون، هنگامی که گازهای متفاوتی با مقادیر گوناگون P_{TP} به کار می‌روند.

داده شود تا به سمت صفر میل کند، تمام گازها یک دما را نشان می‌دهند. بنابراین دمای گاز کامل، θ ، را توسط معادله زیر تعریف می‌کنیم

$$\theta = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{TP} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{TP}} \right) \quad (\text{ثابت } V) \quad (10-1)$$

اگرچه مقیاس دمای گاز کامل، مستقل از ویژگیهای هر گاز خاصی است، ولی باز به‌طور کلی بستگی به ویژگیهای 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 به هر گاز دیگر در دمای پایینتری تبدیل به مایع می‌شود، و بنابراین

یک دماسنج هلیوم را می توان برای اندازه گیری دماهایی که پایینتر از دمای قابل اندازه گیری توسط هر دماسنج گازی دیگری هستند، به کار برد.

پایینترین دمای گاز کاملی که می تواند با یک دماسنج گازی اندازه گرفته شود حدود ۵ K است، مشروط بر این که ^3He با فشار کم به کار برده شود. دمای $\theta = 0$ هنوز تعریف نشده باقی می ماند. در فصل ۷ مقیاس دمای کلوین، که مستقل از ویژگیهای هر ماده خاصی است، معرفی خواهد شد. در آنجا نشان داده خواهد شد که در محدوده ای از دما که بتوان از دماسنج گازی استفاده کرد، مقیاس گاز کامل و مقیاس کلوین یکسان هستند. با در نظر گرفتن نتیجه مذکور، حرف K را پس از دمای گاز کامل می نویسیم. همچنین در فصل ۷ نشان داده خواهد شد که چگونه دمای صفر مطلق در مقیاس کلوین تعریف می شود. تا آن وقت عبارت «صفر مطلق» معنایی نخواهد داشت. باید توجه داشت بیانی که در بسیاری از کتابهای فیزیک ابتدایی پیدا می شود مبنی بر اینکه در $T = 0$ تمام فعالیتهای مولکولی متوقف می شوند، کاملاً غلط است. اولاً چنین بیانی در برگیرنده فرضی است که مفهوم کاملاً ماکروسکوپیکی دما را به مفهوم میکروسکوپیکی حرکت مولکولی ارتباط می دهد و اگر بخواهیم نظریه مان جامع باشد باید از چنین فرضیهایی حذر کنیم. ثانیاً، وقتی که در مکانیک آماری لازم می آید ارتباطی بین دما و فعالیتهای مولکولی برقرار شود، پی می بریم که مکانیک آماری کلاسیک باید به کمک مکانیک کوانتومی تغییر داده شود و، پس از این تغییر، مولکولهای یک ماده در صفر مطلق دارای مقدار محدودی انرژی جنبشی خواهند بود که به عنوان انرژی نقطه صفر شناخته می شود.

۱۱-۱ مقیاس دمای سلسیوس^۱

مقیاس دمای سلسیوس درجه ای را به کار می گیرد که بزرگی آن با بزرگی درجه مقیاس گاز کامل یکی است، لیکن نقطه صفر آن جابجا شده است، به طوری که دمای سلسیوس نقطه سه گانه آب برابر با ۵۰۱ درجه سلسیوس است، که اختصاراً آن را 0°C می نویسند. در این صورت اگر t نشان دهنده دمای سلسیوس باشد، داریم

$$t(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15 \quad (11-1)$$

بنابراین، دمای سلسیوسی که در آن بخار در فشار متعارف چگالیده می شود برابر است با

$$t_s = \theta_s - 273.15$$

و با خواندن θ از شکل ۸.۱ داریم

$$\begin{aligned} t_3 &= 273.125 - 273.15 \\ &= 99.975^\circ\text{C} \end{aligned}$$

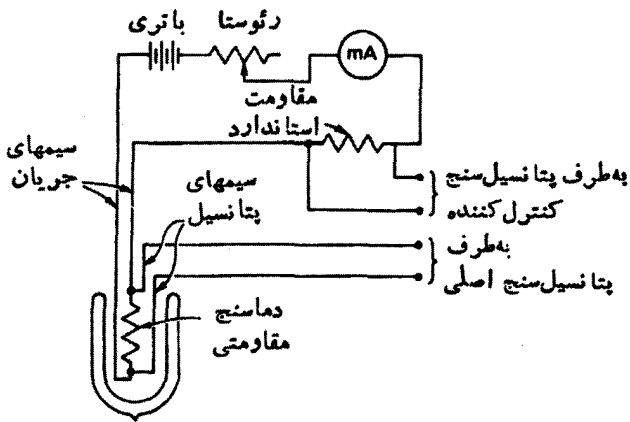
اندازه گیریهای مشابه برای نقطه یخ (دمایی که در آن، یخ و آب مایع اشباع شده از هوا، در فشار متعاری، در حال تعادل به سر می برند) نشان می دهد که در مقیاس سلسیوس، این دما برابر با 0.00°C است. لکن باید توجه داشت که این دو دما به خاطر عدم قطعیت تجربی ناشی از تعیین نقاط تقاطع به وسیله برون یابی، همان طور که در شکل ۸.۱ نشان داده شده است، دارای مقداری خطا هستند. تنها دمای سلسیوسی که با تعریف معین شده است، دمای نقطه سه گانه است.

۱۲.۱ دماسنجی با مقاومت الکتریکی

وقتی دماسنج مقاومتی به صورت یک سیم بلند و ظریف است، معمولاً آن را به دور یک قاب نازک می پیچند تا از فشار ناشی از تغییر طول سیم که در اثر انقباض آن در موقع سرد شدن پیش می آید، جلوگیری کند. در شرایط ویژه می توان سیم را به دور جسمی که منظور اندازه گیری دمای آن است پیچید و یا در داخل آن قرارداد. در گستره دماهای خیلی پایین، دماسنجهای مقاومتی معمولاً از مقاومتهای کوچک رادیویی با ترکیب کربن یا بلور ژرمانیوم که ناخالصی آن آرسنیک است و جسم حاصل در درون یک کپسول مسدود شده پر از هلیوم قرار دارد، تشکیل می شوند. این دماسنج را می توان بر روی سطح جسمی که منظور اندازه گیری دمای آن است سوار کرد یا در حفره ای که برای این منظور ایجاد شده است، قرار داد.

معمولاً مقاومت را به این ترتیب اندازه می گیرند که یک جریان ثابت در دماسنج ایجاد می کنند و اختلاف پتانسیل دوسر آن را به کمک یک پتانسیل سنج خیلی حساس اندازه می گیرند. در شکل ۹.۱ یک مدار نمونه نشان داده شده است. جریان با تنظیم یک رگوستا، ثابت نگهداشته می شود به طوری که اختلاف پتانسیل دو سر یک مقاومت استاندارد که با دماسنج به طور سری قرار گرفته است و توسط یک پتانسیل سنج دیگر کنترل می شود، ثابت می ماند.

دماسنج مقاومتی پلاتین را می توان برای کارهای خیلی دقیق در گستره $253 -$ تا 1200°C به کاربرد. مدرج کردن دستگاه مستلزم اندازه گیری R_{Pt} در دماهای معین مختلف و نمایش دادن نتایج به دست آمده به کمک یک فرمول تجربی است. در یک گستره محدود، غالباً



شکل ۹.۱ مدار مربوط به اندازه گیری مقاومت يك دماسنج مقاومتی که در آن يك جریان ثابت برقرار است.

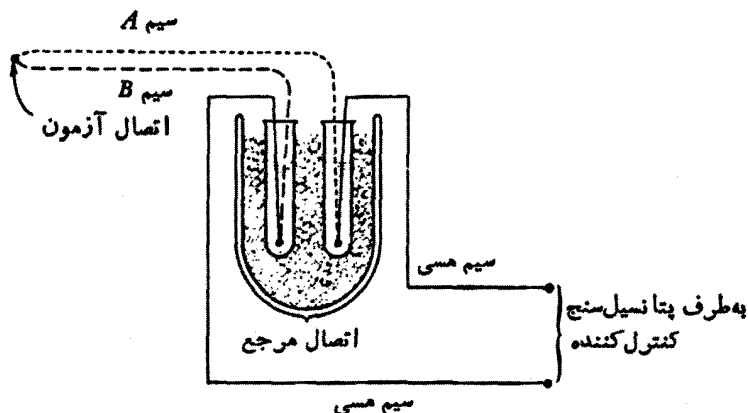
معادله درجه دوم زیر به کار برده می شود

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

که در آن R_0' مقاومت سیم پلاتین وقتی که توسط آب واقع در نقطه سه گانه احاطه شده است، A و B مقادیری ثابت، و t دمای تجربی سلسیوس است.

۱۳.۱ ترموکوپل

روش صحیح به کار بردن يك ترموکوپل در شکل ۱۰.۱ نشان داده شده است. نیروی الکتروموتوری (emf) گرمایی توسط يك پتانسیل سنج، که قاعدتاً باید از سیستم که منظور اندازه گیری دمای آن است فاصله داشته باشد، اندازه گیری می شود. بنابراین، اتصال مرجع در نزدیکی اتصال آزمون قرار داده می شود و شامل دو اتصال با سیمهای مسی است که در دمای ذوب یخ نگهداشته می شوند. با این ترتیب می توان از سیمهای مسی برای اتصال به پتانسیل سنج استفاده کرد. پایه های محل اتصال پتانسیل سنج معمولاً از برنج ساخته می شوند، و لذا در پتانسیل سنج، دو ترموکوپل مس-برنج وجود دارند. اگر دمای دو پایه اتصال با یکدیگر برابر باشند، این دو ترموکوپل مس-برنج باعث بروز هیچ گونه خطایی نخواهند شد.



شکل ۱۰.۱ ترموکوپل سیمهای A و B با يك اتصال مرجع شامل دو اتصال با مس، که به يك پتانسیل سنج بسته شده است.

مدرج کردن يك ترموکوپل به وسیله اندازه گیری emf گرمایی در دماهای معین مختلف، در حالی صورت می گیرد که اتصال مرجع در 0°C نگهداشته شده است. نتایج چنین اندازه گیریهایی در بیشتر ترموکوپلها را معمولاً می توان به وسیله يك معادله درجه سوم به صورت زیر نشان داد

$$e = a + bt + ct^2 + dt^3$$

در این معادله e نماینده emf گرمایی است و ثابتهای a ، b ، c و d برای هر ترموکوپل متفاوتند. در يك گستره محدود دما، معمولاً معادله ای از درجه دوم نیز کافی است. گستره يك ترموکوپل بستگی به موادی دارد که ترموکوپل از آن ساخته شده است. گستره يك ترموکوپل پلاتینیوم-رودیوم که ۱۰ درصد پلاتینیوم دارد از صفر تا 1600°C است. مزیت ترموکوپل در این است که به خاطر جرم کوچک، خیلی سریع با سیستمی که اندازه گیری دمای آن مورد نظر است، به حال تعادل گرمایی در می آید. لذا تغییرات دما باسانی بر آن اثر می کند، ولی دقت دماسنج مقاومتی پلاتین را ندارد.

۱۴.۱ مقیاس عملی بین المللی ۱۹۶۸/۱۳۴۷ دما (۱۹۶۸-IPTS)

استفاده از دماسنج گاز کامل برای درجه بندیهای روزمره یا برای اندازه گیری معمولی دمای ترمودینامیکی عملی نیست. در هفتمین کنفرانس عمومی اوزان و مقادیر ۱۹۲۷/۱۳۰۶،

يك مقياس عملی بين المللی دما، جهت فراهم آوردن وسیله‌ای آسان و سریع برای مدرج کردن وسایل علمی و صنعتی، مورد توافق قرار گرفت. مقياس دما در سال ۱۹۴۸/۱۳۲۷ مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در سال ۱۹۶۰/۱۳۳۹ اصلاحاتی در آن به عمل آمد.

مقياس عملی بين المللی ۱۹۶۸/۱۳۴۷ دما (۶۸-IPTS)، به نحوی که در سال ۱۹۷۵/۱۳۵۴ اصلاح شد، عبارت است از مجموعه‌ای از نقاط ثابت که توسط دماسنج گازی با حجم ثابت اندازه‌گیری شده‌اند به علاوه مجموعه روشهایی برای درون‌یابی بين این نقاط ثابت. اگرچه ۶۸-IPTS به این منظور نیست که جانشین مقياس گاز کامل یا مقياس سلسیوس شود، ولی طوری ساخته شده است که تقریب خوبی از آنهاست، تفاوت‌های بين این مقياسها در داخل محدوده دقت اندازه‌گیری که در ۱۹۷۵/۱۳۵۴ بدان دست یافتند، قرار دارند.

اندازه‌گیری دقیق دما با يك دماسنج گازی مستلزم ماهها کار خسته کننده آزمایشگاهی و محاسبات ریاضی است، ولی پس از اتمام به بیکرویداد بين المللی تبدیل می‌شود. چنین کاری در يك مجله فیزیک چاپ و سرانجام در جداول ثابتهای فیزیکی درج می‌شود. دماهای نقاط جوش متعارف (NBP)، نقاط ذوب متعارف (NMP)، و حالت‌های تعادل تعدادی از اجسام اندازه‌گیری شده‌اند و نتایج در جدول ۳.۱ آورده شده‌اند.

حد پایین دمای ۶۸-IPTS برابر با 273.15 K است، که نقطه سه گانه هیدروژن در حال تعادل می‌باشد. پایتتر از این دما، مقياس مزبور نامشخص است. بالاتر از نقطه انجماد طلا (1337.58 K)، يك روش نوری در رابطه با فرمول تابش پلانک به کار برده می‌شود. فاصله بين 273.15 K و 1337.58 K ، به طریق زیر به سه قسمت اصلی تقسیم می‌شود:

۱. از 273.15 K تا 273.15 K . يك دماسنج با مقاومت پلاتین نرم و غیرشکننده به کار برده می‌شود. گستره دما به چهار قسمت فرعی تقسیم می‌شود، و در هر قسمت مقاومت در نقاط مشخص ثابتی که از جدول ۳.۱ انتخاب می‌شوند، اندازه‌گیری می‌شود. تفاوت‌های بين مقاومتهای اندازه‌گیری شده و مقادیر يك تابع مرجع جدول بندی شده، با معادلات چند جمله‌ای بر حسب T و ϵ وفق داده می‌شوند؛ این معادلات به عنوان فرمولهای درون‌یابی برای تبدیل مقادیر اندازه‌گیری شده R به دما به کار برده می‌شوند.

۲. از 273.15 K تا 903.89 K . همان دماسنج مقاومت پلاتینی که در قسمت ۱ از آن استفاده شد، به کار می‌رود. يك معادله چند جمله‌ای برای ϵ به صورت تابعی از R به کار گرفته می‌شود و ثابتهای معادله با اندازه‌گیری مقاومت در نقطه سه گانه آب، نقطه

جدول ۳.۱ دمای نقاط ثابت IPTS-۶۸

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	نقاط ثابت ^{۰۰}	
۰٫۰۱	۲۷۳٫۱۶	نقطه سه گانه آب	استاندارد
-۲۵۹٫۳۴	۱۳٫۸۱	TP هیدروژن در حال تعادل BP هیدروژن در حال تعادل در ۳۳۳۳۰۶ Pa	نقاط ثابت اصلی
-۲۵۶٫۱۰۸	۱۷٫۰۴۲		
-۲۵۲٫۸۷	۲۰٫۲۸	NBP هیدروژن در حال تعادل	
-۲۴۶٫۰۲۸	۲۷٫۱۰۲	NBP نئون	
-۲۱۸٫۷۸۹	۵۴٫۳۶۱	TP اکسیژن	
-۱۸۹٫۳۵۲	۸۳٫۷۹۸	TP آرگون	
-۱۸۲٫۹۶۲	۹۰٫۱۸۸	NBP اکسیژن	
۹۹٫۹۷۵	۳۷۳٫۱۲۵	NBP آب ^{۰۰۰}	
۲۳۱٫۹۲۴	۵۰۵٫۰۷۴	NMP قلع ^{۰۰۰}	
۲۱۹٫۵۱۴	۶۹۲٫۶۶۴	NMP روی ^{۰۰۰}	
۹۶۱٫۹۳	۱۲۳۵٫۰۸	NMP نقره	
۱۰۶۴٫۲۳	۱۳۴۷٫۵۸	NMP طلا	
-۲۵۹٫۱۹۴	۱۳٫۹۶۵	TP هیدروژن معمولی	نقاط مرجع ثانوی
-۲۵۲٫۷۵۳	۲۰٫۳۹۷	NBP هیدروژن معمولی	
-۲۴۸٫۵۸۹	۲۴٫۵۶۱	TP نئون	
-۲۱۰٫۰۰۰۴	۶۳٫۱۴۶	TP ازت	
-۱۹۵٫۸۰۶	۷۷٫۳۲۴	NBP ازت	
-۱۸۵٫۸۵۶	۸۷٫۲۹۴	NBP آرگون	
-۷۸٫۴۷۶	۱۹۴٫۶۷۴	NSP دی اکسید کربن	
-۳۸٫۸۳۶	۲۳۴٫۳۱۴	NMP جیوه	
۰	۲۷۳٫۱۵	تعادل یخ و آب اشباع شده از هوا	

ادامه جدول ۳.۱

۲۶۸۷	۳۰۰۵۰۲	TP فن اکسیدبزن
۱۲۲۳۷	۳۹۵۸۵۲	TP اسیدبزنوئیک
۱۵۶۶۳۲	۲۲۹۷۸۴	NMP ایندیوم
۲۷۱۴۴۲	۵۴۴۵۹۲	NMP بیسموت
۳۲۱۱۰۸	۵۹۴۲۵۸	NMP کادمیوم
۳۲۷۵۰۲	۶۰۰۶۵۲	NMP سرب
۳۵۶۶۶	۶۲۹۸۱	NBP جیوه
۴۴۴۶۷۴	۷۱۷۸۲۴	NBP گوگرد
۶۳۰۷۵۵	۹۰۳۹۰۵	NMP آنتیموان
۶۶۰۷۴۶	۹۳۳۶۱	NMP آلومینیوم
۱۰۸۴۸۸	۱۳۵۸۰۳	NMP مس
۱۴۵۵	۱۷۲۸	NMP نیکل
۱۴۹۵	۱۷۶۸	NMP کبالت
۱۵۵۴	۱۸۲۷	NMP پالادیوم
۱۷۶۹	۲۰۴۲	NMP پلاتین
۱۹۶۳	۲۲۳۶	NMP رودیوم
۲۴۴۷	۲۷۲۰	NMP ایندیوم
۲۴۷۷	۲۷۵۰	NMP نیویوم
۲۶۲۳	۲۸۹۶	NMP مولیبدنیم
۳۴۲۲	۳۶۹۵	NMP تنگستن

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

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

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

جوش متعارف آب، و نقطه انجماد متعارف روی به دست می آید.

۳. از $903.89K$ تا $1337.58K$. ترموکوپلی که يك سیم آن از پلاتین با درجه خلوص معین و دیگری از آلیاژی با ۹۰ درصد پلاتین و ۱۰ درصد رودیوم ساخته شده است. يك پیوندگاه آن در صفر درجه سانتیگراد نگهداشته شده است، به کار گرفته می شود. نیروی محرکه الکتریکی e توسط فرمول

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

معین می شود، که در آن محاسبه a ، b و c با اندازه گیری e در $K \pm 0.2$ و 903.89 ، به وسیله يك دماسنج مقاومت پلاتینی، در نقطه انجماد متعارف نقره و طلا، صورت می گیرد.

مسائل

۱-۱ سیستمهای A و B و C گازهایی به مختصات P, V, P', V', P'', V'' می باشند. وقتی که A و C در تعادل گرمایی هستند، رابطه

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

برقرار است. وقتی B و C در تعادل گرمایی هستند، رابطه

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

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

(الف) سه تابعی که در تعادل گرمایی با یکدیگر مساوی و هریک برابر با 1 است، کدامند؟ 1 دمای تجربی است.

(ب) رابطه ای که تعادل گرمایی بین A و B را بیان می کند چیست؟

۲-۱ سیستمهای A و B ، نمکهای پارامغناطیسی ای هستند که مختصات آنها به ترتیب \mathcal{H} ، M و \mathcal{H}' ، M' می باشند، سیستم C گازی با مختصات P, V است. وقتی که A و C در تعادل گرمایی قرار دارند، معادله

$$4\pi nRC\mathcal{H} - MPV = 0$$

برقرار است. وقتی که B و C در تعادل گرمایی هستند، خواهیم داشت

$$nR\Theta M' + \nu\pi nRC_c' \theta' - M'PV = 0$$

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

(الف) سه تابعی را که در تعادل گرمایی با یکدیگر مساوی هستند به دست آورید.
 (ب) هر کدام از این سه تابع را با دمای گاز کامل θ مساوی قرار دهید و ببینید که آیا هیچکدام از این معادلات همان معادلات حالتی هستند که در فصل ۲ درباره آنها بحث خواهیم کرد؟

۳-۱ در جدول زیر، اعداد ردیف اول نمایشگر فشار گاز در حباب يك دماسنج گازی با حجم ثابت وقتی که حباب در داخل يك اتاقك حاوی آب واقع در نقطه سه گانه فرو برده شود، می باشند (تصحیحات مربوط به فضای مرده، انبساط گرمایی حباب و غیره به عمل آمده است). ردیف پایین، فشارهای متناظر را وقتی که حباب توسط جسمی با دمای ثابت مجهول احاطه می شود نشان می دهد. دمای گاز کامل این جسم، θ ، را به دست آورید (تا پنج رقم معنادار).

P_{TP} , mm Hg	۱۰۰۰۰۰	۷۵۰۰۰۰	۵۰۰۰۰۰	۲۵۰۰۰۰
P , mm Hg	۱۵۳۵۰۳	۱۱۵۱۰۶	۷۶۷۰۸۲	۳۸۳۰۹۵

۴-۱ مقاومت R' يك مقاومت کربنی خاص از معادله

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

پیروی می کند، که در آن $a = -۱۰۱۶$ و $b = ۰۰۶۷۵$.

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

(ب) منحنی تغییرات R' را برحسب θ در گستره ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰Ω بر روی يك کاغذ $\log\text{-}\log$ رسم کنید.

۵-۱ مقاومت يك بلور ژرمانیوم که ناخالصی به آن وارد شده است از معادله زیر پیروی می کند

$$\log R' = 47697 - 3917 \log \theta$$

(الف) اگر درزمپای هلیوم مایع، مقاومت اندازه گیری شده برابر 218Ω باشد، دما چقدر است؟

(ب) منحنی تغییرات R' را بر حسب θ در گستره 200 تا 30000Ω رسم کنید.

سیستمهای ترمودینامیکی ساده

۱.۲ تعادل ترمودینامیکی

فرض کنید که آزمایشهایی بر روی يك سیستم ترمودینامیکی انجام شده است و مختصاتی که برای توصیف ماکروسکوپیکی سیستم لازم و کافی هستند معین شده اند. وقتی که این مختصات به هر طریقی، چه خود بخود و چه به سبب عوامل خارجی، تغییر کنند، گفته می شود که سیستم تغییر حالت* داده است. اگر يك سیستم به هیچ وجه تحت تأثیر محیط قرار نگیرد، منزوی نامیده می شود. در کاربردهای عملی ترمودینامیک، سیستمهای منزوی از اهمیت کمی برخوردارند. ما معمولاً مجبوریم با سیستمهایی که به نحوی تحت تأثیر محیط قرار دارند سروکار داشته باشیم. به طور کلی، محیطها ممکن است نیروهایی به سیستم وارد کنند و یا بین سیستم و جسمی که در دمای معینی قرار دارد تماس برقرار کنند. هنگامی که حالت يك جسم تغییر می کند، معمولاً برهم کنشهایی بین سیستم و محیط آن رخ می دهد.

وقتی که هیچ گونه نیروی خنثی نشده ای در داخل سیستم و همچنین بین سیستم و محیط

* این کلمه نباید با اصطلاحی که در فیزیک مقدماتی به کار می رود اشتباه شود زیرا در آنجا مراد از کلمه «تغییر حالت»، انتقال از حالت جامد به مایع و یا از مایع به گاز و یا غیر می باشد. چنین تغییراتی را در زبان ترمودینامیک تغییر فاز می نامند.

آن وجود نداشته باشد، می‌گویند که سیستم در تعادل مکانیکی قرار دارد. اگر این شرایط برقرار نباشند، یا سیستم به تنهایی و یا سیستم و محیط آن هر دو تغییر حالت خواهند داد و این تغییر حالت وقتی متوقف می‌شود که تعادل مکانیکی دوباره برقرار گردد.

چنانچه سیستمی که در تعادل مکانیکی قرار دارد تمایلی به تغییر خود بخودی ساختار داخلی، از قبیل واکنشهای شیمیایی، و یا انتقال ماده از یک قسمت سیستم به قسمت دیگر، مانند پخش یا حل شدن، ولو با هستگی، نداشته باشد، آنگاه اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم در یک حالت تعادل شیمیایی است. سیستمی که در تعادل شیمیایی نباشد دچار تغییر حالت می‌شود که در بعضی از موارد با کندی فوق‌العاده صورت می‌گیرد. این تغییر وقتی متوقف می‌شود که تعادل شیمیایی برقرار شود.

هنگامی که در مختصات سیستمی که در حال تعادل شیمیایی و مکانیکی است و از محیط خود توسط یک دیواره گرمابر جدا شده است هیچ‌گونه تغییر خودبخودی رخ ندهد، تعادل گرمایی وجود دارد. در تعادل گرمایی تمام قسمت‌های یک سیستم در یک دما به سر می‌برند و این دما با دمای محیط یکسان است. اگر این شرایط برقرار نباشند، تغییر حالت ایجاد می‌شود که تا برقراری تعادل گرمایی ادامه دارد.

هنگامی که شرایط برای هر سه نوع تعادل برقرار باشند، اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم در حالت تعادل ترمودینامیکی است؛ تحت این شرایط واضح است که هیچ‌گونه تمایلی برای تغییر حالت، نه در سیستم و نه در محیط آن وجود نخواهد داشت. حالت‌های تعادل ترمودینامیکی را می‌توان بر حسب مختصات ماکروسکوپیکی که تابع زمان نیستند، یعنی بر حسب مختصات ترمودینامیکی، توصیف کرد. ترمودینامیک کلاسیک سعی در بررسی این مسئله که با چه سرعتی یک فرایند به وقوع می‌پیوندد ندارد. رسیدگی به چنین مسائلی در سایر شاخه‌های علوم، مانند نظریه جنبشی گازها، هیدرودینامیک و سینتیک شیمیایی انجام می‌گیرد. اگر هیچ‌یک از شرایط مربوط به سه نوع تعادلی که تعادل ترمودینامیکی را به وجود می‌آورند برقرار نباشد، گفته می‌شود که سیستم فاقد تعادل است. بنابراین، وقتی که یک نیروی خشی نشده در داخل سیستم و یا بین سیستم و محیط آن وجود داشته باشد، پدیده‌هایی نظیر شتاب، تلاطم، گرداب، امواج و غیره ممکن است رخ دهند. هنگامی که چنین پدیده‌هایی در حال پیشروی هستند، سیستم از حالت‌های عدم تعادل عبور می‌کند. اگر سعی شود که توصیف ماکروسکوپیکی یکی از این حالت‌های عدم تعادل ارائه شود، معلوم می‌شود که فشار یک قسمت سیستم با فشار قسمت دیگر آن فرق می‌کند و هیچ فشار منحصر به فردی وجود ندارد که بتوان آن را مربوط به تمامی سیستم دانست. همین‌طور، در مورد سیستمی که دمای آن با دمای محیط متفاوت است، توزیع دما یکنواخت نیست و هیچ دمای منحصر به فردی

وجود ندارد که بتوان آن را مربوط به تمامی سیستم دانست. بنابراین نتیجه می‌گیریم که، اگر شرایط تعادل مکانیکی و حرارتی برقرار نباشند، حالت‌های پیسوده شده توسط يك سیستم را نمی‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی که به تمامی سیستم مربوط می‌شوند توصیف کرد. لیکن نباید نتیجه گرفت که در بررسی چنین حالت‌های عدم تعادلی، کاملاً در مانده هستیم. اگر سیستم را به تعداد زیادی عناصر کوچک جرم تقسیم کنیم، می‌توان مختصات ترمودینامیکی به دست آورد که توصیف ماکروسکوپیکی هر يك از عناصر جرم برحسب آنها به طور تقریبی امکان پذیر گردد. همچنین برای بررسی سیستم‌هایی که در حال تعادل مکانیکی و حرارتی هستند اما در تعادل شیمیایی نیستند، روش‌های ویژه‌ای وجود دارند. تمام این روش‌های ویژه در آینده بررسی خواهند شد. در حال حاضر فقط به سیستم‌هایی که در تعادل ترمودینامیکی هستند، می‌پردازیم.

برای سهولت، فرض کنید جرم ثابتی از گاز در ظرف مجهزی قرار داشته باشد به طوری که بتوان فشار، حجم و دمای آن را براحتی اندازه گرفت. اگر حجم را در يك مقدار دلخواه ثابت نگهداریم و دما را به مقدار دلخواهی که انتخاب کرده‌ایم برسانیم، دیگر فشار را به هیچ وجه نمی‌توانیم تغییر دهیم. اگر V و θ را ما انتخاب کنیم، مقدار P در حالت تعادل را طبیعت معین می‌کند. همین طور، اگر P و θ به طور دلخواه انتخاب شوند، مقدار V در حالت تعادل معین می‌شود، یعنی از سه مختصه ترمودینامیکی P ، V و θ ، فقط دو تای آن‌ها متغیرهای مستقل هستند. این موضوع دلالت بر آن دارد که يك معادله تعادل وجود دارد که مختصات ترمودینامیکی را به یکدیگر مربوط می‌کند و لذا باعث از بین رفتن استقلال یکی از مختصات می‌شود، چنین معادله‌ای را معادله حالت می‌نامند. هر سیستم ترمودینامیکی دارای معادله حالت مخصوص به خود است، اگرچه در بعضی موارد این رابطه ممکن است بقدری پیچیده باشد که نتوان آن را برحسب توابع ریاضی ساده بیان کرد.

يك معادله حالت ویژگی‌های فردی يك سیستم را در مقایسه با سیستم‌های دیگر بیان می‌کند و لذا باید یا توسط آزمایش یا توسط نظریه مولکولی به دست آید. نظریه‌های کلی نظیر ترمودینامیک، که بر پایه قوانین کلی طبیعت استوارند، از بیان رفتار يك ماده در مقایسه با ماده دیگر عاجزند. لذا معادله حالت به طور نظری از ترمودینامیک استنتاج نمی‌شود بلکه معمولاً يك نتیجه تجربی است که بر ترمودینامیک اضافه می‌شود. چنین معادله‌ای بیانگر نتایج تجربیاتی است که در آن‌ها مختصات ترمودینامیکی يك سیستم با حداکثر دقت ممکن در يك گستره محدود از مقادیر، اندازه گیری شده‌اند. بنابراین دقت يك معادله حالت به اندازه دقت آزمایشی است که منجر به تنظیم آن شده است و فقط در گستره مقادیر اندازه گیری شده صادق است. خارج از این گستره، ممکن است شکل دیگری از معادله حالت معتبر باشد.

هیچ گونه معادله 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 به تمامی سیستم مربوط می‌شوند، بیان کرد. مثلاً اگر قرار باشد که گاز داخل یک سیلندر منبسط شود و به پیستون حرکت شتابداری بدهد، گاز ممکن است در هر لحظه حجم و دمای معینی داشته باشد، ولی فشار مربوطه را نمی‌توان توسط یک معادله حالت محاسبه کرد. فشار در اینجا یک مختصه ترمودینامیکی نیست زیرا نه تنها به سرعت و شتاب پیستون بستگی دارد بلکه ممکن است از یک نقطه به نقطه دیگر نیز تغییر کند.

هر سیستمی با جرم ثابت که در غیاب اثرات سطحی، گرانشی، الکتریکی، و مغناطیسی به محیط یک فشار یکنواخت هیدروستاتیکی وارد سازد، سیستم هیدروستاتیکی نامیده می‌شود. سیستم‌های هیدروستاتیکی بهره‌های زیر تقسیم می‌شوند:

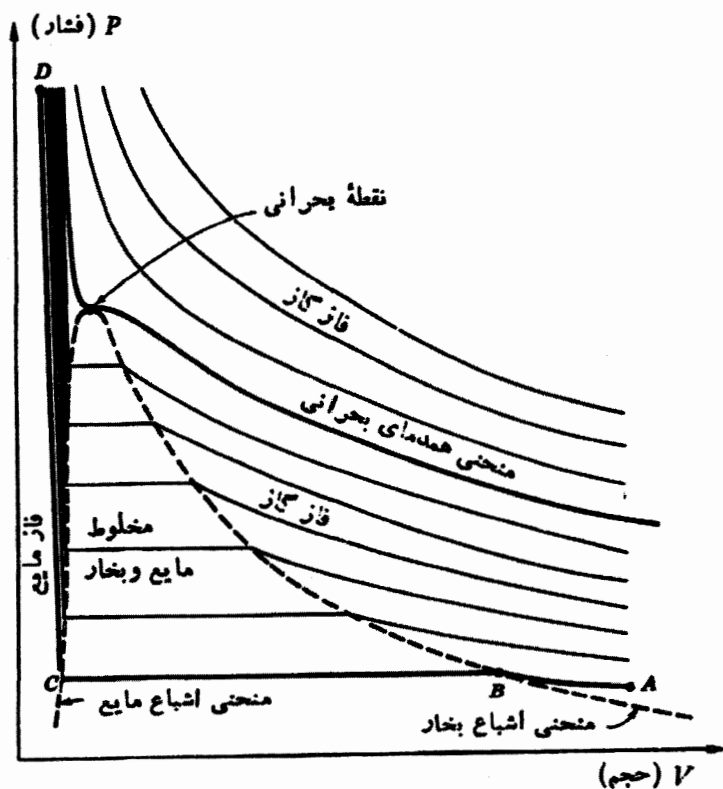
۱. ماده خالص، که به شکل جامد، مایع، گاز، مخلوطی از دو تای اینها، یا مخلوطی از هر سه اینهاست.
۲. مخلوط همگن از مواد مختلف، مانند مخلوطی از گازهای بی‌اثر، مخلوطی از گازهایی که از نظر شیمیایی فعال‌اند، مخلوطی از مایعات، یا یک محلول.
۳. مخلوط ناهمگن، مانند مخلوطی از گازهای مختلف که در تماس با مخلوطی از مایعات مختلف قرار دارند.

آزمایش نشان می‌دهد که حالت‌های تعادل* یک سیستم هیدروستاتیکی را می‌توان به کمک سه مختصه سیستم، یعنی فشار P که توسط سیستم به محیط وارد می‌شود، حجم V ، و دمای مطلق θ توصیف کرد. فشار برحسب نیوتون بر متر مربع (پاسکال) و حجم برحسب متر مکعب 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 و گاهی در این کتاب نیز به کار خواهند رفت. با وجود این اگر توضیح بخصوصی راجع به واحدها ندیم، مراد این است که یکاهای SI باید به کار برده شوند.

۲.۲ نمودار PV برای یک ماده خالص

اگر یک کیلوگرم آب با دمای حدود 4°C در ظرفی به گنجایش تقریبی ۲ متر مکعب که

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



شکل ۱۰۲ همدمای یک ماده خالص.

هوای داخل آن کاملاً تغلیه شده است ریخته شود، آب کاملاً تبخیر خواهد شد و سیستم در وضعیتی قرار خواهد گرفت موسوم به بخار اشباع نشده؛ در این حالت فشار بخار از فشار استاندارد کمتر است. در نمودار PV که در شکل ۱۰۲ نشان داده شده است، نقطه A نمایانگر این حالت است. سپس اگر بخار با هستگی و به طور همدمای متراکم شود، فشار بالا می‌رود تا اینکه در نقطه B بخار اشباع شده وجود خواهد داشت. اگر تراکم ادامه یابد، چگالش صورت می‌گیرد و تا وقتی که دما ثابت باشد، فشار ثابت باقی خواهد ماند (فرایند همفشار). خط مستقیم BC معرف چگالش همفشار و همدمای بخار آب است، فشار ثابت را فشار بخار می‌نامند. در هر نقطه بین B و C ، آب و بخار در تعادل به سر می‌برند؛ در نقطه C فقط آب مایع، یا مایع اشباع شده وجود دارد. چون برای متراکم کردن آب مایع از دیدار فشار معتناهی لازم است، لذا خط CD تقریباً عمودی است. در هر نقطه واقع بر روی خط CD ، اصطلاحاً گفته می‌شود که آب در فاز مایع است؛ در هر نقطه واقع بر AB ، در فاز

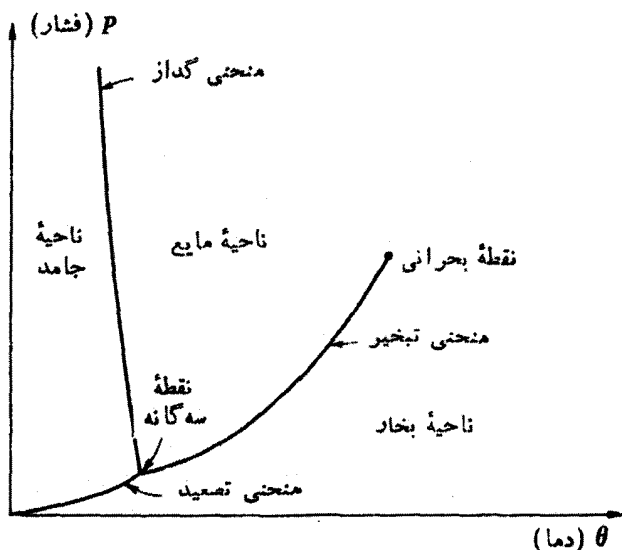
بخار است و در هر نقطه واقع بر BC ، بین فازهای بخار و مایع تعادل برقرار است. $ABCD$ نمونه یک منحنی همدمای برای یک ماده خالص در نمودار PV است.

در دماهای دیگر، همان طور که در شکل ۱.۲ نشان داده شده است، منحنیهای همدمای دارای مشخصات مشابهی هستند. می بینیم که خطوط معرف تعادل بین فازهای مایع و بخار، یا خطوط تبخیر، با افزایش دما کوتاهتر می شوند تا اینکه دما به اندازه معینی که به آن دمای بحرانی می گویند برسد؛ پس از آن تمایزی بین مایع و بخار وجود ندارد. در بالای نقطه بحرانی، فقط فاز گاز وجود دارد. منحنی همدمای مربوط به دمای بحرانی، منحنی همدمای بحرانی نامیده می شود و نقطه‌ای که معرف حد خطوط تبخیر است، نقطه بحرانی نامیده می شود. ملاحظه می شود که نقطه بحرانی، نقطه عطف بر روی منحنی همدمای بحرانی است. فشار و حجم در نقطه بحرانی را بترتیب فشار بحرانی و حجم بحرانی می نامند. تمام نقاطی که در آنها مایع اشباع است، بر روی منحنی اشباع مایع، و همه نقاط معرف بخار اشباع شده، بر روی منحنی اشباع بخار قرار دارند. دو منحنی اشباع که با خط چین نشان داده شده اند در نقطه بحرانی بهم می رسند. در بالای نقطه بحرانی، منحنیهای همدمای به صورت منحنیهای پیوسته ای هستند که در حجمهای زیاد و فشارهای پایین به سوی منحنیهای همدمای یک گاز کامل میل می کنند.

در نمودار PV ، که در شکل ۱.۲ نمایش داده شده است، ناحیه مربوط به دماهای پایین که معرف فاز جامد می باشد، نشان داده نشده است. ناحیه جامد و ناحیه تعادل بین جامد و بخار، توسط منحنیهای همدمایی که دارای همان مشخصات کنی منحنیهای شکل ۱.۲ هستند، نشان داده شده اند. قسمت افقی یکی از این منحنیهای همدمای معرف انتقال از جامد اشباع شده به بخار اشباع شده، یا تصعید می باشد. مسلماً یکی از این خطوط مرز بین ناحیه مایع-بخار و ناحیه جامد-بخار است. این خط وابسته به نقطه سه گانه است. در مورد ۱ کیلوگرم آب معمولی، نقطه سه گانه در فشار 611.2 Pa و دمای 0.01°C قرار دارد و این خط از حجم 10^{-3} m^3 (مایع اشباع شده) تا حجم 206 m^3 (بخار اشباع شده) ادامه می یابد.

۳.۲ نمودار $P\theta$ برای یک ماده خالص

اگر فشار بخار یک جسم جامد در دماهای مختلف تا رسیدن به نقطه سه گانه اندازه گیری شود و سپس همین عمل در مورد مایع آن تا رسیدن به نقطه بحرانی انجام شود، نتایج به دست آمده پس از رسم در یک نمودار $P\theta$ به صورت شکل ۲.۲ در می آیند. اگر ماده در نقطه سه گانه آنقدر متراکم شود که هیچگونه بخاری باقی نماند؛ فشار بر روی مخلوط مایع و جامد حاصله



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

افزایش داده شود، در این صورت برای اینکه بین جامد و مایع تعادل وجود داشته باشد باید دما تغییر داده شود. اندازه‌گیریهای این فشارها و دماها منجر به منحنی سومی در نمودار $P\theta$ می‌شود که از نقطه سه گانه شروع می‌شود و به‌طور نامحدودی ادامه می‌یابد. (۱) نقاطی که مربوط به همزیستی جامد و بخار می‌شوند بر روی منحنی تصعید قرار دارند، (۲) نقاطی که مربوط به همزیستی آب و بخار می‌شوند بر روی منحنی تبخیر قرار دارند، (۳) نقاطی که مربوط به همزیستی مایع و جامد می‌شوند بر روی منحنی گداز قرار دارند. در مورد خاص آب، منحنی تصعید را خط سرماایزه، منحنی تبخیر را خط بخار آب و منحنی گداز را خط یخ می‌نامند.

شیب منحنیهای تصعید و تبخیر برای تمام مواد مثبت است لیکن، شیب منحنی گداز، ممکن است مثبت یا منفی باشد. منحنی گداز بیشتر اجسام دارای شیب مثبت است. آب یکی از استثنای مهم است. وقتی که معادله‌ای به نام معادله کلاپرون^۱ را در فصل ۱۵ به دست آوریم، خواهیم دید که برای هر ماده‌ای نظیر آب، که بر اثر ذوب شدن منقبض می‌شود، شیب منحنی گداز منفی است، در صورتی که در مورد موادی که بر اثر ذوب شدن منبسط می‌شوند، عکس این موضوع صحیح است.

1. Clapeyron's equation

نقطه سه گانه، محل تقاطع منحنیهای تصعید و تبخیر است. باید در نظر داشت که فقط در نمودار $P\theta$ نقطه سه گانه با يك نقطه معرفی می شود. به عنوان مثال در نمودار PV نقطه بحرانی به صورت يك خط نمایش داده می شود. داده های مربوط به نقطه سه گانه برای چند ماده جالب توجه در جدول ۱۰۲ درج شده اند.

جدول ۱۰۲ داده های مربوط به نقطه سه گانه

ماده	T, K	$P, \text{mm Hg}$	P, Pa
هلیوم-۴ (نقطه 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
بی اکسید گوگرد	۱۹۷٫۶۸	۱٫۲۵۶	۱۶۷٫۵
بی اکسید کربن	۲۱۶٫۵۵	۳۸۸۰	۵۱۷۰۰۰
آب	۲۷۳٫۱۶	۲٫۵۸	۶۱۱

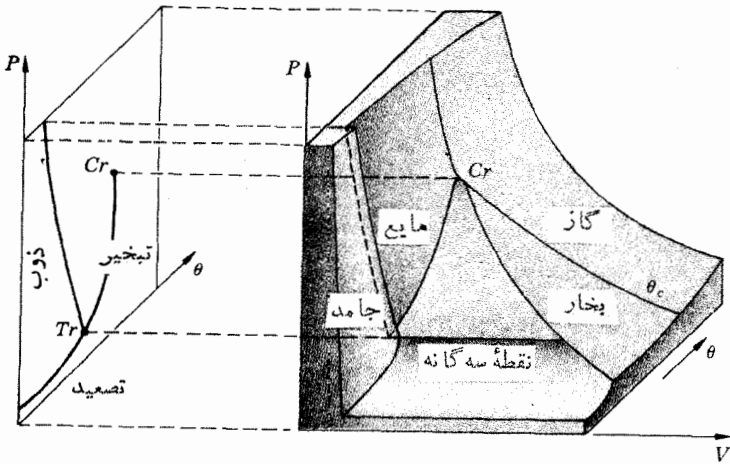
در بررسی خط یخ مربوط به آب در فشارهای خیلی بالا، بریچمن و تمان^۱، پنج شکل جدید دیگر از یخ را که به صورت یخ I، II، III، V، VI، و VII نشان داده می شوند - یخ معمولی با یخ I نشان داده می شود - کشف کردند. معلوم شده است که دوشکل دیگر یخ، یعنی یخ IV و VIII ناپایدارند. شرایط تعادل بین این اشکال یخ و مایع منجر به شش نقطه سه گانه دیگر می شوند که همراه با نقطه سه گانه با فشار کم در جدول ۲۰۲ درج شده اند.

جدول ۲.۲ نقاط سه گانه آب

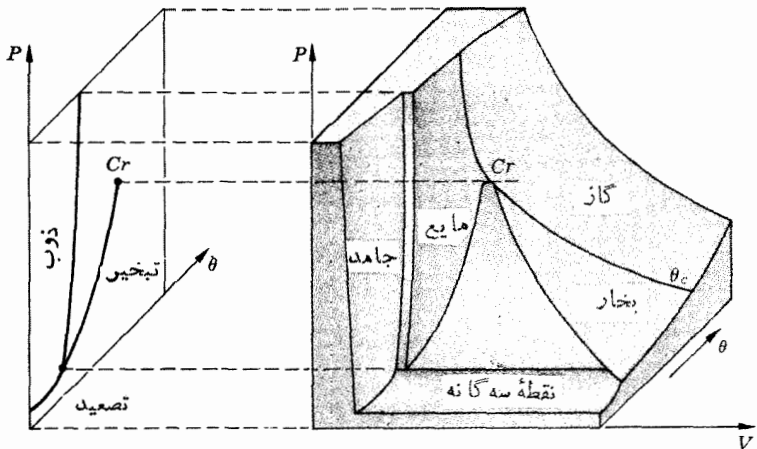
P, Pa	$P, mm Hg$	T, K	فازهای در حال تعادل
۶۱۱۲	۴۵۸۴	۲۷۳٫۱۶	یخ I، مایع، بخار
۲۰۷۵×10^4	۱۵۵۶×10^6	۲۵۱٫۱۵	یخ I، مایع، یخ III
۲۱۲۹×10^4	۱۵۹۷×10^6	۲۳۸٫۲۵	یخ I، یخ II، یخ III
۳۲۴۳×10^4	۲۵۸۳×10^6	۲۴۸٫۸۵	یخ II، یخ III، یخ V
۳۲۶۳×10^4	۲۵۹۸×10^6	۲۵۶٫۱۵	یخ III، مایع، یخ V
۶۲۵۸×10^4	۴۶۹۴×10^6	۲۷۳٫۳۱	یخ V، مایع، یخ VI
۲۱۹۷×10^9	۱۶۴۸×10^7	۳۵۴٫۷۵	یخ VI، مایع، یخ VII

۲.۲ سطح $PV\theta$

تمام اطلاعاتی را که در دینمودار PV و $P\theta$ وجود دارند می توان در یک نمودار نمایش داد به شرطی که سه مختصه P ، V و θ در امتداد محورهای متعامد رسم شوند. شکل به دست آمده یک سطح $PV\theta$ نامیده می شود. دوتا از این سطوح در شکل های ۳.۲ و ۴.۲ نشان داده شده اند: نخستین سطح مربوط به ماده ای مانند آب است که در اثر ذوب منقبض می شود، و دومین سطح مربوط به ماده ای مانند CO_2 است که در اثر ذوب انبساط پیدا می کند. این نمودارها با مقیاس یکنواخت رسم نشده اند، محور حجم طوری رسم شده است که به مقدار قابل ملاحظه ای کوتاه به نظر آید. اگر دانشجو تصویر سطح $PV\theta$ را بر روی صفحه PV مجسم کند، نمودار معمولی PV را مشاهده خواهد کرد. با تصویر این سطح بر روی صفحه $P\theta$ ، تصویر تمام ناحیه جامد-بخار به صورت منحنی تصعید، تصویر تمام ناحیه مایع-بخار به صورت منحنی تبخیر، تصویر تمام ناحیه جامد-مایع به صورت منحنی ذوب، و بالاخره تصویر خط نقطه سه گانه به صورت نقطه سه گانه درمی آید. نقطه بحرانی با حروف C_r و نقطه سه گانه با T_r نشان داده می شود. منحنی همدمای بحرانی با θ_c نشان داده می شود. جسمی را که فاقد سطح آزاد باشد و حجمش توسط ظرفی که در آن ریخته شده است مشخص شود، در صورتی که دمایش بالاتر از دمای بحرانی باشد گاز و در غیر این صورت بخار می نامند.



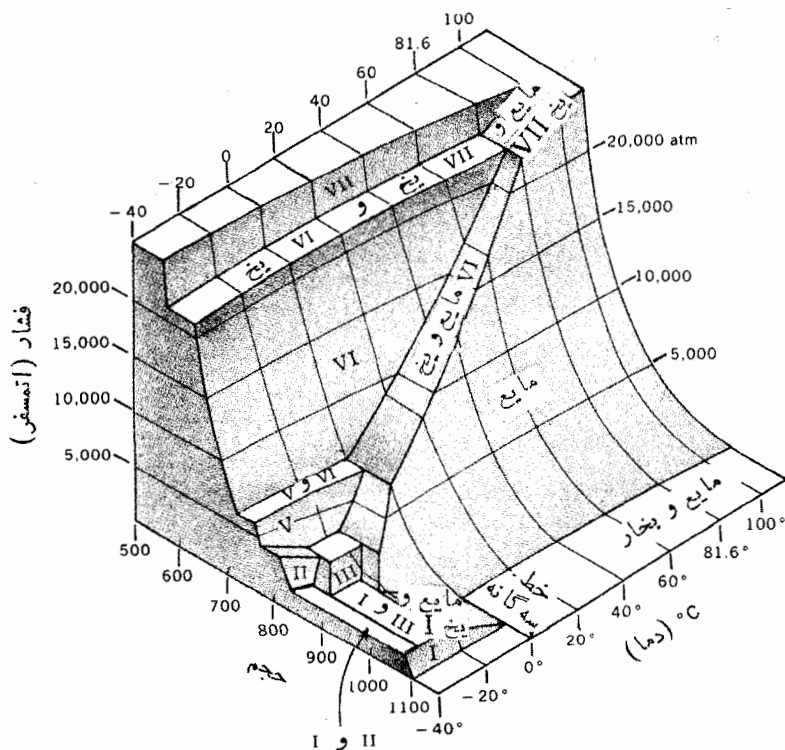
شکل ۴.۲ سطح مربوط به جسمی که در آن ذوب منقبض می‌شود.



شکل ۴.۲ سطح مربوط به جسمی که در آن ذوب منبسط می‌شود.

تمام نقاط سه گانه آب بر روی سطح PV در شکل ۵.۲ نشان داده شده‌اند، این سطح توسط ورویب^۱ بر اساس اندازه گیریهای بریچمن رسم شده است.

1. Verwiebe



شکل ۵.۲ سطح مربوط به آب که نشاندهنده نقاط سه‌گانه است (این سطح توسط درویب بر اساس اندازه‌گیریهای بریجمن رسم شده است).

۵.۲ معادله‌های حالت

غیرممکن است بتوان رفتار کامل یک ماده را در تمام گستره مقادیر اندازه‌گیری شده P ، V و θ توسط یک معادله ساده بیان کرد. بیش از شصت معادله حالت فقط برای نشان دادن نواحی مایع، بخار و مایع-بخار ارائه شده‌اند که از معادله گاز کامل، یعنی

$$Pv = R\theta \quad (1-2)$$

که فقط در فشارهای پایین و در نواحی بخار و گاز معتبر است، شروع می‌شود و به معادله بتی-بریجمن^۱، یعنی

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

که در آن

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right), \quad \varepsilon = \frac{c}{v\theta^2}$$

ختم می‌شود. معادلهٔ اخیر به علت حضور پنج مقدار ثابت قابل تنظیم در آن، با قدری دقت معرف تمام گسترهٔ بالای نقطهٔ سه گانه است.

بعضی از این معادلات کاملاً تجربی هستند و طوری طرح شده‌اند که تا سرحد امکان معرف مقادیر اندازه‌گیری شدهٔ P ، V و θ باشند، در حالی که بقیه نظری هستند و بر اساس نظریهٔ جنبشی گازها محاسبه شده‌اند. یکی از معروفترین معادله‌های نظری حالت، که مثبتی است بر فرضیه‌هایی در خصوص رفتار مولکولی که امروزه هم مورد استفاده هستند، معادلهٔ حالت وان دروالس است:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R\theta \quad (3-2)$$

این معادله به‌طور نسبتاً خوبی در ناحیه‌های مایع، بخار و نزدیک و بالای نقطهٔ بحرانی صادق است. در تمام این معادلات، v عبارت از حجم کلی (V/n) ، و n تعداد مول‌های گاز و R ثابتی است که به آن ثابت جهانی گازها می‌گویند.

۶.۲ تغییرات جزئی حالت

اگر حالت یک سیستم کمی تغییر کند و از یک حالت اولیهٔ تعادل به حالت دیگری که خیلی نزدیک به اولی است برسد، عموماً هر سه مختصهٔ آن تغییراتی جزئی خواهند کرد. اگر، به‌عنوان مثال، تغییرات V در مقایسه با خود V خیلی کوچک باشد و در مقایسه با حجم تعداد معدودی مولکول بزرگ باشد، در این صورت این تغییر V را می‌توان به صورت دیفرانسیلی dV نمایش داد. اگر V یک کمیت هندسی مربوط به حجم فضا باشد، آنگاه dV را می‌توان برای نشان دادن قسمتی از آن فضا که به مقدار دلخواه کوچک است به کار برد. از آنجا که به هر حال V یک مختصهٔ ماکروسکوپیکی است و حجمی از ماده را مشخص می‌کند، لذا برای اینکه V دارای معنی باشد، باید به اندازهٔ کافی بزرگ باشد تا به کار بردن دیدگاه ماکروسکوپیکی در مورد آن مجاز باشد.

به گونه‌ای مشابه، اگر تغییرات P نسبت به خود P خیلی کوچک و در مقایسه با

نوسانات مولکولی خیلی بزرگ باشد، می‌توان آن را به صورت دیفرانسیل dP نشان داد. هر بینهایت کوچکی دترمودینامیک باید معرف تغییری در یک کمیت باشد که این تغییر نسبت به خود کمیت کوچک، و در مقایسه با اثر حاصل از دقتار تعدادی مولکول، بزرگ باشد. و این بدان علت است که اگر مختصات ترمودینامیکی، مانند حجم، فشار و دما، در مورد تعدادی مولکول به کار روند دارای هیچگونه معنایی نخواهند بود. و این بیان دیگری است از اینکه مختصات ترمودینامیکی، مختصات ماکروسکوپیکی هستند.

می‌توان معادله حالت را برای هر مختصه به صورت تابعی که آن مختصه را بر حسب دو مختصه دیگر به دست می‌دهد، در نظر گرفت. بنابراین

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

یک تغییر بینهایت کوچک از یک حالت تعادل به حالت تعادل دیگر شامل یک dV ، یک $d\theta$ و یک dP است که فرض می‌کنیم تمام آنها در شرایطی که در بند قبل بیان شد، صدق کنند. بنابر یک قضیه اصلی در حساب دیفرانسیلهای جزئی داریم

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

که در آن هر مشتق جزئی، خود تابعی از θ و P است. هر دو مشتق جزئی بالا دارای اهمیت فیزیکی هستند. دانشجو به خاطر دارد که در فیزیک مقدماتی کمیتی داشتیم به نام ضریب میانگین انبساط حجم، یا ضریب انبساط حجمی، که به صورت زیر تعریف می‌شد:

$$\text{ضریب میانگین انبساط حجمی} = \frac{\text{تغییر حجم در واحد حجم}}{\text{تغییر دما}}$$

و مربوط به شرایطی بود که تحت آنها فشار ثابت بود. اگر تغییر دما بینهایت کوچک شود، تغییر حجم نیز بینهایت کوچک می‌شود و نسبت آنها همان ضریب انبساط حجمی لحظه‌ای یا فقط ضریب انبساط حجمی است که با β نشان داده می‌شود. لذا

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

به بیان دقیقتر، β تابعی از θ و P است، ولی آزمایشهایی که در آینده به توصیف آنها خواهیم پرداخت نشان می‌دهند که مواد بسیاری وجود دارند که برای آنها β به هیچ وجه از تغییرات P متأثر نمی‌شود و فقط کمی با تغییرات θ ، تغییر می‌کند. نتیجتاً، در یک گستره

کوچک دما، β را معمولاً می‌توان ثابت فرض کرد. β برحسب عکس درجه بیان می‌شود. اثر تغییر فشار بر حجم یک سیستم هیدروستاتیکی وقتی دما ثابت نگهداشته می‌شود، برحسب کمیتی بیان می‌گردد که آن را ضریب تراکم پذیری همدمای می‌نامند و با حرف κ (کاپای یونانی) نشان می‌دهند. لذا

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta \quad (5-2)$$

بعد ضریب تراکم پذیری عکس فشار است، که می‌توان آن را برحسب واحدهای Pa^{-1} یا bar^{-1} ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) اندازه گرفت. مقدار κ برای جامدات و مایعات خیلی کم با دما و فشار تغییر می‌کند، به طوری که اغلب اوقات می‌توان آن را ثابت فرض کرد. اگر معادله حالت را برای P حل کنیم 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

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

در تمام معادلات بالا فرض بر این است که سیستم طی یک فرایند بینهایت کوچک از یک حالت تعادل به حالت دیگر برود، بدین جهت بود که توانستیم معادله تعادل (معادله حالت) را به کار ببریم و آن را برای هر مختصه برحسب دو مختصه دیگر حل کنیم. لذا دیفرانسیل‌های dV ، dP و $d\theta$ دیفرانسیلهایی از توابع واقعی هستند و دیفرانسیل‌های کامل نامیده می‌شوند. به عنوان مثال اگر dz دیفرانسیل کاملی از تابعی مانند x و y باشد، می‌توان آن را به صورت زیر نوشت

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

یک بینهایت کوچک که دیفرانسیل یک تابع واقعی نباشد، دیفرانسیل غیرکامل نامیده می‌شود

و نمی‌توان آن را به کمک معادله‌ای از نوع معادله فوق نشان داد. تفاوت‌های دیگر بین دیفرانسیل‌های کامل و غیرکامل را در آینده روشن خواهیم کرد.

۲.۲ قضایای ریاضی

دوقضیه ساده در حساب مشتقات جزئی وجود دارند که غالباً در این مبحث به کار می‌روند. اثبات آنها به قرار زیر است. فرض می‌کنیم رابطه‌ای بین سه مختصه x ، y و z وجود داشته باشد به طوری که

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

در این صورت، می‌توان فرض کرد که x تابعی از y و z است در نتیجه

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

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

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

با قراردادن معادله دوم در معادله 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، از سه مختصه مورد نظر، فقط دوتای آنها مستقل‌اند. اگر x و z را به عنوان مختصات مستقل انتخاب کنیم، معادله 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

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

(۲-۶)

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

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

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

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

و

(۷-۲)

در مورد یک سیستم هیدروستاتیکی، از قضیهٔ دوم نتیجهٔ زیر به دست می‌آید

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

ضریب انبساط حجمی β و ضریب انقباض همدمای κ به صورت 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

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

اکنون یک تغییر فشار بینهایت کوچک را می‌توان به صورت این کمیت‌های فیزیکی نشان داد، و بدین ترتیب

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

یا

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

در حجم ثابت داریم

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

اگر دما را درحجم ثابت به مقدار محدودی، از θ_i به θ_f ، تغییر دهیم، فشار از P_i به P_f تغییر می‌کند، که در آن نمادهای i و f بترتیب مشخص‌کننده 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 نحوه تغییرات β و κ برحسب θ در حجم ثابت، می‌توان از قسمت سمت راست انتگرال‌گیری کرد. اگر گستره $\theta_f - \theta_i$ کوچک 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 به کمک آن می‌توان فشار نهایی را محاسبه کرد. به‌عنوان مثال، مسئله زیر را در نظر بگیرید. جرم معینی از جیوه در فشار ۱ اتمسفر و دمای 0°C ، در حجم ثابت نگهداشته می‌شود. اگر دما را به 10°C افزایش دهیم، فشار نهایی چقدر است؟ از جدول‌های ثابت‌های فیزیکی دیده می‌شود که β و κ ی جیوه عملاً در گستره دمای از 0 تا 10°C ثابت می‌ماند و دارای مقادیر زیر است

$$\beta = 181 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$$

و

$$\kappa = 3.782 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$$

از آنجا داریم

$$\begin{aligned} P_f - P_i &= \frac{181 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \times 10 \text{K}}{3.782 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}} \\ &= 473 \times 10^5 \text{Pa} \end{aligned}$$

و

$$\begin{aligned} P_f &= 473 \times 10^5 \text{Pa} + 1 \times 10^5 \text{Pa} \\ &= 474 \times 10^5 \text{Pa} \end{aligned}$$

۸.۲ سیم کشیده

آزمایشهایی که بر روی سیمهای کشیده انجام می گیرند معمولاً تحت شرایطی هستند که در آنها فشار ثابت می ماند و برابر با فشار اتمسفر استاندارد است و تغییرات حجم قابل اغماض اند. غالباً در عمل، ضرورتی ندارد که فشار و حجم را جزو مختصات ترمودینامیکی در نظر بیاوریم. توصیف ترمودینامیکی نسبتاً کامل یک سیم برحسب فقط سه مختصه امکانپذیر است:

۱. کشش سیم \mathcal{F} ، که برحسب نیوتن (N) اندازه گیری می شود.

۲. طول سیم L ، که برحسب متر (m) اندازه گیری می شود.

۳. دمای گاز کامل θ .

حالاتی تعادل ترمودینامیکی توسط یک معادله حالت که معمولاً ساده نیست به یکدیگر مربوط می شوند. برای سیمی که در دمای ثابت و در محدوده کشسانی قرار دارد، قانون هوک، یعنی

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

برقرار است که در آن L_0 طول سیم در کشش صفر می باشد.

اگر سیمی با یک تغییر بینهایت کوچک از یک حالت تعادل به حالت تعادل دیگر برسد، در این صورت این تغییر بینهایت کوچک یک دیفرانسیل کامل است و می توان آن را به صورت

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

نوشت که در آن هر دو مشتق جزئی تابعی از θ و \mathcal{F} هستند. این مشتقات به کمیت های فیزیکی مهمی مربوط اند. ضریب انبساط طولی به طریق زیر تعریف می شود

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathcal{F}}, \quad (9-2)$$

نحوه اندازه گیری تجربی α بعداً مورد بررسی قرار می گیرد. اندازه گیریهای α نشان می دهند که این کمیت فقط به میزان اندکی وابسته به \mathcal{F} است، و بیشتر با θ تغییر می کند. با وجود این، در یک گستره کوچک دما، می توان عملاً آن را ثابت فرض کرد. α برحسب عکس درجه بیان می شود.

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

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_{\theta} \quad (10-2)$$

که در آن A سطح مقطع سیم است. تجربه نشان می‌دهد که مدول همدمای یانگ بستگی کمی به θ دارد و بیشتر تابع θ است. دریک گستره کوچک دما، می‌توان آن را عملاً ثابت فرض کرد. واحد Y عبارت است از 1 kN/m^2 .

۹.۲ فیلم سطحی

مطالعه فیلم‌های سطحی، شاخه جالبی از شیمی - فیزیک است. سه نمونه مهم از این فیلم‌های سطحی وجود دارند:

۱. سطح فوقانی مایعی که با بخار خود در تعادل است.
۲. یک حباب صابون، یا فیلم صابون، که روی یک قاب سیمی تشکیل شده است، و شامل دو فیلم سطحی و مقدار کمی مایع در بین آنهاست.
۳. یک فیلم نازک (گاهی اوقات تک مولکولی) روغن بر روی سطح آب.

فیلم سطحی تا حدودی شبیه یک غشای کشیده است. سطح واقع در یک طرف هر خط فرضی، این خط را با نیرویی عمود بر آن به سوی خود می‌کشد، این نیرو مساوی و در خلاف جهت نیرویی است که سطح واقع در طرف دیگر خط بر آن خط وارد می‌سازد. نیروی عمودی وارد بر خطی به طول واحد، کشش سطحی نامیده می‌شود. توصیف ترمودینامیکی نسبتاً کامل یک فیلم سطحی با مشخص کردن سه مختصه زیر میسر می‌شود

۱. کشش سطحی σ بر حسب N/m .
۲. مساحت فیلم A ، بر حسب m^2 .
۳. دمای گاز کامل θ .

در بررسی یک فیلم سطحی، مایع همراه آن همواره باید جزئی از سیستم به حساب آید. با این همه، این کار را می‌توان بدون مشخص کردن فشار و حجم سیستم مرکب انجام داد زیرا، معمولاً، فشار ثابت باقی می‌ماند و تغییرات حجم قابل چشم پوشی است. معادله حالت سطح یک مایع خالص که با بخار خود در حال تعادل است بخصوص ساده است. آزمایش

نشان می‌دهد که کشش سطحی چنین فیلمی بستگی به مساحت آن ندارد و فقط تابعی از دماست. برای بیشتر مایعات خالص، معادله حالت را می‌توان به صورت

$$r = r_0 \left(1 - \frac{\theta}{\theta'}\right)^n$$

نوشت، که در آن r کشش سطحی در 0°C ، θ' دمایی در حدود دمای بحرانی، و n ثابتی است بین ۱ و ۲. از این معادله پیداست که با افزایش θ ، کشش سطحی کاهش می‌یابد و به ازای $\theta = \theta'$ صفر می‌شود.

معادله حالت یک فیلم نازک تک مولکولی روغن که بر سطح آب قرار دارد بخصوص جالب توجه است. اگر r_0 نشان دهنده کشش سطحی آب پاک و r نمایشگر کشش سطحی آب پوشیده شده از یک لایه روغن باشد، در این صورت در یک گستره محدود از مقادیر A داریم

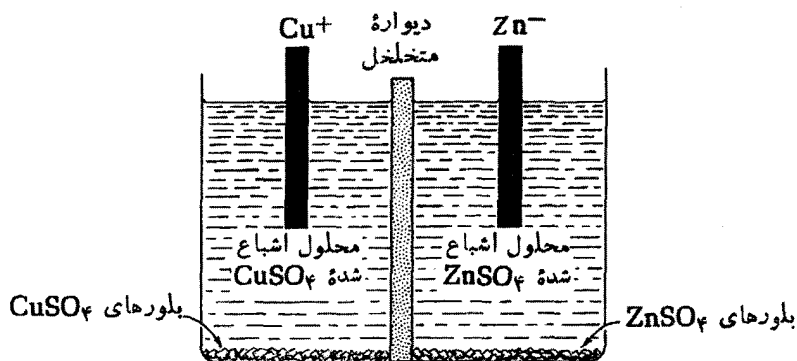
$$(r - r_0)A = \text{const. } \theta$$

تفاضل $(r - r_0)$ را گاهی اوقات فشار سطحی می‌نامند. این فیلمها می‌توانند منبسط و منقبض شوند، و هنگامی که بر روی شیشه قرار داده شوند، دارای خواص نوری جالبی هستند.

۱۰۲ باتری برگشت پذیر

یک باتری برگشت پذیر از دو الکترود که در الکترولیت‌های متفاوتی قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است. نیروی الکتروموتوری emf بستگی به نوع مواد، غلظت الکترولیت و دما دارد. در شکل ۶.۲ طرح یک باتری برگشت پذیر که آن را پیل دانیل می‌نامند، نشان داده شده است. در این پیل یک الکترود مسی در محلول اشباع شده CuSO_4 قرار گرفته است و آن را یک دیواره متخلخل از الکترودی از جنس روی که در محلول اشباع شده ZnSO_4 قرار گرفته است، جدا می‌سازد. آزمایش نشان می‌دهد که الکترود مسی نسبت به روی مثبت است.

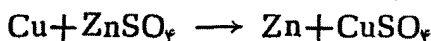
فرض کنید که باتری به یک پتانسیل سنج که اختلاف پتانسیل آن کمی کمتر از emf باتری است متصل باشد. تحت این شرایط، جریان الکتریکی موجود را می‌توان به طور قراردادی به صورت انتقال الکتریسیته مثبت از الکترود مس به الکترود روی از طریق مدار خارجی توصیف کرد. وقتی که چنین موردی وجود داشته باشد، روی به داخل محلول می‌رود، سولفات روی تشکیل می‌شود، مس رسوب می‌کند، و سولفات مس مصرف می‌شود. این تغییرات را می‌توان توسط واکنش شیمیایی زیر بیان کرد



شکل ۶.۲ پیل دانیل



وقتی که الکتریسیته مثبت در مدار خارجی در جهت مخالف، یعنی از روی به مس انتقال می‌یابد، واکنش در جهت عکس انجام می‌شود (که به همین دلیل آن را باتری برگشت‌پذیر می‌نامند)، لذا



یک ویژگی مهم باتریهای برگشت‌پذیر این است که تغییرات شیمیایی که در اثر انتقال الکتریسیته در یک جهت ایجاد می‌شود مساوی است با مقدار تغییراتی که در جهت عکس ایجاد می‌شود، در صورتی که همان مقدار الکتریسیته در این جهت عبور کند. علاوه بر این، طبق یکی از قوانین فاراده دربارهٔ الکترولیز، ناپدید شدن یک مول روی و همزمان با آن رسوب یک مول مس دقیقاً با انتقال zN_F کولن الکتریسیته همراه است، که در آن z ظرفیت و N_F ثابت فاراده، یا ۹۶۵۰۰ کولن می‌باشد. بنابراین می‌توان کمیت Z را به عنوان بار باتری تعریف کرد که قدرمطلق آن اهمیتی نداشته باشد ولی تغییرات آن از نظر عددی برابر با مقدار الکتریسیته‌ای باشد که در طول واکنش شیمیایی منتقل می‌شود. این تغییرات وقتی که الکتریسیته مثبت در مدار خارجی از قطب مثبت به قطب منفی منتقل می‌شود، منفی به حساب می‌آید. بنابراین چنانچه Δn مول روی ناپدید شود و Δn مول مس رسوب کند، بار باتری تغییر می‌کند و از Z_i به Z_f می‌رسد، به گونه‌ای که

$$Z_f - Z_i = -\Delta n z N_F \quad (11-2)$$

اکنون، اگر بحث را فقط به باتریهای برگشت‌پذیری که هیچگونه گازی در آنها آزاد

نمی‌شود و در فشار ثابت جوی عمل می‌کنند، محدود سازیم، می‌توان از فشار و حجم صرف‌نظر کرد و باتری را فقط با سه مختصه زیر توصیف کرد

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

وقتی که مدار باتری باز است، در داخل باتری تمایلی وجود دارد که پخش بکندی صورت گیرد و لذا باتری در حال تعادل نیست. ولی اگر باتری به یک پتانسیل سنج متصل شود و مدار طوری تنظیم شود که هیچ جریانی وجود نداشته باشد، نیروی محرکه باتری به حالت موازنه درمی‌آید و باتری در تعادل مکانیکی و شیمیایی خواهد بود. هنگامی که تعادل حرارتی نیز وجود داشته باشد، باتری در حال تعادل ترمودینامیکی خواهد بود. حالت‌های تعادل ترمودینامیکی یک باتری برگشت‌پذیر توسط معادله‌ی حالتی که بین مختصات \mathcal{E} ، Z و θ برقرار است به یکدیگر مربوط می‌شوند. اگر الکترولیت‌ها محلول‌های اشباع شده باشند، انتقال الکتروسیسته که همراه با انجام واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت صورت می‌گیرد، تغییری در غلظت‌های الکترولیت‌ها نخواهد داد. بنابراین، نیروی الکتروموتوری ثابت باقی می‌ماند. آزمایش نشان می‌دهد که نیروی الکتروموتوری یک باتری اشباع شده برگشت‌پذیر در فشار ثابت، فقط تابعی از دما است، معادله‌ی حالت معمولاً به صورت زیر نوشته می‌شود

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

که در آن t دمای سلسیوس، \mathcal{E}_{20} نیروی محرکه در $20^\circ C$ سلسیوس و α ، β و γ مقادیر ثابتی هستند که به جنس مواد بستگی دارند. بعداً خواهیم دید که اگر معادله‌ی حالت یک باتری برگشت‌پذیر معلوم باشد، تمام کمیت‌های مورد توجه یک شیمیدان که به واکنش‌های شیمیایی درون باتری مربوط می‌شوند را می‌توان تعیین کرد.

۱۱.۲ بُره‌ی الکتریک

خازنی را که شامل دو صفحه‌ی هادی موازی به مساحت A که ابعاد آنها نسبت به فاصله‌شان از یکدیگر، l ، زیاد است و فضای بین صفحات از یک جسم جامد همسانگرد یا یک دی‌الکتریک مایع همسانگرد پر شده است، در نظر بگیرید. اگر اختلاف پتانسیلی بین صفحات برقرار شود، در دی‌الکتریک بین صفحات یک میدان الکتریکی E ایجاد می‌شود. اگر گرانیگاه بارهای مثبت و منفی در هر مولکول، در ابتدا منطبق بر یکدیگر بوده باشد، یعنی، اگر مولکول‌های

دی‌الکتریک در ابتدا غیر قطبی باشند، اثر میدان الکتریکی عبارت از جدا کردن بارهای الکتریکی هم‌مولکول و تبدیل آن به یک مولکول قطبی در راستای میدان الکتریکی است. اگر مولکولها به‌طور طبیعی قطبی باشند و توزیع محورهای قطبی آنها کاتوره‌ای باشد، اثر میدان الکتریکی این است که جهت‌گیری جزئی محورهای قطبی مولکولی را در راستای میدان الکتریکی سبب می‌شود. اثر حاصله در هر دو مورد یکسان است، و مقدار جهت‌گیری مولکولهای قطبی طبیعی یا القایی در راستای میدان، عبارت است از حاصل ضرب بار الکتریکی القا شده در یک وجه دی‌الکتریک در ضخامت دی‌الکتریک، این کمیت اصطلاحاً گشتاود الکتریکی کل، یا قطبش الکتریکی کل نامیده می‌شود، و ما آن را با نماد Π (پی بزرگ) نشان می‌دهیم. اگر حجم دی‌الکتریک V باشد، جابجایی الکتریکی دی‌الکتریک، D ، چنین خواهد بود

$$D = \epsilon_0 E = \frac{\Pi}{V}$$

قطبش Π ، که توسط میدان E ایجاد می‌شود، بستگی به طبیعت دی‌الکتریک و دما دارد. نوعاً، یک جسم دی‌الکتریک در آزمایشی که در فشار ثابت جو انجام می‌گیرد، دستخوش تغییرات حجمی خیلی کوچک و قابل صرف‌نظر می‌شود. بنابراین، فشار و حجم را می‌توانیم نادیده بگیریم و یک دی‌الکتریک را به کمک سه مختصه ترمودینامیکی، توصیف کنیم:

۱. شدت میدان الکتریکی E ، که برحسب V/m اندازه گرفته می‌شود.

۲. قطبش Π ، که برحسب $C \cdot m$ اندازه گرفته می‌شود.

۳. دمای گاز کامل θ .

تعداد بسیاری دی‌الکتریک وجود دارند که معادله حالت آنها در دماهای بیش از حدود $10^3 K$ ، به‌صورت

$$\frac{\Pi}{V} = \left(a + \frac{b}{\theta}\right) E \quad (12-2)$$

نوشته می‌شود که در آن a و b مقادیر ثابتی هستند.

۱۲.۲ میله پارامغناطیسی

یک ماده پارامغناطیسی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، آهنربا نیست. با وارد شدن در یک میدان مغناطیسی، ماده خاصیت مغناطیسی کمی در جهت میدان پیدا می‌کند. با وجود این، برخلاف یک ماده فرومغناطیسی مانند آهن، که تراوایی آن ممکن است خیلی زیاد باشد،

تراوایی يك ماده فرومغناطیسی خیلی نزدیک به واحد است. با این وصف، بعضی از بلورهای پارامغناطیسی نقش مهم و جالب توجهی در فیزیک نوین، بویژه در دماهای خیلی پایین، ایفا می کنند.

آزمایشهای نوین بر روی مواد پارامغناطیسی، معمولا بر روی نمونه هایی به شکل استوانه، بیضوی وار، یا کره انجام می گیرد. در این موارد، میدان \mathcal{H} در داخل ماده، به علت میدان معکوس (میدان آهنربا زدایی) حاصل از قطبهای مغناطیسی ای که بر روی سطوح نمونه مورد آزمایش تشکیل می شوند، کمی کوچکتر از میدان \mathcal{H} ایجاد شده توسط جریان الکتریکی درسیم پیچهای مجاور است. در میدانهای مغناطیسی طولی، اثر مغناطیس زدایی را می توان یا با به کار بردن استوانه هایی که طول آنها خیلی بزرگتر از قطرشان است ناچیز و قابل صرف نظر کرد و یا به روش ساده ای جبران کرد. ما بحث خود را به استوانه های طویل و باریک واقع در میدانهای طولی که \mathcal{H} داخلی و خارجی آنها یکسان است، محدود می سازیم. وقتی که يك میله پارامغناطیسی درسیم لوله ای قرار می گیرد که شدت مغناطیسی در آن \mathcal{H} است، عقربه تولید يك گشتاور مغناطیسی کل M می کند، که آهنربایش خوانده می شود، و بزرگی آن بستگی به ترکیب شیمیایی و دما دارد. القای مغناطیسی \mathcal{B} در داخل عقربه عبارت است از

$$\mathcal{B} = \mu_0 \left(\mathcal{H} + \frac{M}{V} \right)$$

بیشتر آزمایشها بر روی میله های مغناطیسی، در فشار ثابت جو انجام می شوند فقط تغییرات حجمی خیلی جزئی را شامل می شوند. در نتیجه، می توان فشار و حجم را نادیده گرفت و يك جسم جامد پارامغناطیسی را به كمك سه مختصه ترمودینامیکی زیر توصیف کرد:

۱. شدت مغناطیسی \mathcal{H} ، که بر حسب A/m اندازه گیری می شود.
۲. آهنربایش M ، که بر حسب $A \cdot m^2$ اندازه گیری می شود.
۳. دمای گاز کامل θ .

حالتهای تعادل ترمودینامیکی يك جسم جامد پارامغناطیسی را می توان توسط يك معادله حالت بر حسب این مختصات بیان کرد. آزمایش نشان می دهد که آهنربایش بسیاری از جامدات پارامغناطیسی تابعی از نسبت شدت مغناطیسی به دماست. اگر مقدار این نسبت کوچک باشد، تابع مزبور به شکل ساده

$$M = C'_c \frac{\mathcal{H}}{\theta} \quad (13-2)$$

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

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

از آنجایی که ثابت کوری بستگی به مقدار ماده دارد، هر یک از چهار واحد مندرج در جدول زیر را می‌توان به عنوان واحد آن اختیار کرد.

واحدهای ثابت کوری

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

در ترمودینامیک، جامدات پارامغناطیسی مورد توجه خاص قرار دارند. در آینده خواهیم دید که چگونه برای به دست آوردن دماهای خیلی پایین از این جامدات استفاده می‌شود.

۱۳.۲ کمیتهای نافزونور و فزونور

فرض کنید سیستم در حال تعادلی به دو قسمت مساوی با جرمهای برابر، تقسیم شود.

جدول ۳.۲ کمیتهای نافزونور و فزونور

سیستمهای ساده	مختصه نافزونور	مختصه فزونور
سیستم هیدروستاتیکی	P فشار	V حجم
سیم کشیده	\mathcal{F} کشش	L طول
فیلم سطحی	\mathcal{f} کشش سطحی	A مساحت
باتری الکتریکی	\mathcal{E} نیروی الکتروموتوری	Z بار
بره دی الکتریک	E شدت الکتریکی	Π قطبش
میله پارامغناطیسی	\mathcal{H} شدت مغناطیسی	M آهنربایش

ویژگی‌هایی از هر نیمه سیستم که بدون تغییر باقی می‌مانند، ویژگی‌های نافزونودا؛ و ویژگی‌هایی که مقدارشان نصف می‌شود، ویژگی‌های فزونودا خوانده می‌شوند. مختصات نافزونور یک سیستم، مانند دما و فشار، مستقل از جرماند؛ مختصات فزونور متناسب با جرماند. مختصات ترمودینامیکی‌ای که در این فصل معرفی شده‌اند در جدول ۳.۲ درج گردیده‌اند.

مسائل

۱-۲ معادله حالت یک گاز کامل عبارت است از $Pv = R\theta$. نشان دهید که (الف) $\beta = 1/\theta$ و (ب) $\kappa = 1/P$.

۲-۲ معادله حالت تقریبی یک گاز حقیقی در فشارهای متوسط، که به منظور احتساب اندازه پایایان خود مولکولها نوشته می‌شود، عبارت از $P(v-b) = R\theta$ است، که در آن R و b مقادیر ثابتی هستند. نشان دهید

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

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

۳-۲ معادله حالت تقریبی یک گاز حقیقی در فشارهای متوسط به صورت $Pv = R\theta(1 + B/v)$ داده شده است، که در آن R یک مقدار ثابت و B فقط تابعی از θ است. نشان دهید

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

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

۴-۲ فلزی که ضریب انبساط حجمی آن مساوی $5 \times 10^{-5} K^{-1}$ و ضریب تراکم همدمای آن $1.2 \times 10^{-11} Pa$ است، در فشار $1 \times 10^5 Pa$ و دمای $20^\circ C$ قرار دارد. یک لایه ضخیم از انوار ۲، با ضریب انبساط و تراکم ناچیز، کاملاً فلز را می‌پوشاند.

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

(ب) اگر بیشینه فشاری که پوشش خارجی می‌تواند تحمل کند $1.2 \times 10^8 Pa$ باشد،

1. Intensive

2. extensive

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

بیشترین دمایی که سیستم می تواند داشته باشد، چقدر است؟

۲-۲ قطعه‌ای از فلز مسئله ۲-۴ با فشار $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ، حجم ۵ لیتر، و دمای 20°C دستخوش تغییر می شود و دمای آن ۲۱ درجه و حجم آن ۵٫۰ سانتیمتر مکعب افزایش می یابد. فشار نهایی را محاسبه کنید.

۲-۶ الف) ضریب انبساط حجمی و ضریب تراکم همدم را بر حسب چگالی ρ و مشتقات جزئی آن، بیان کنید.

ب) معادله زیر را به دست آورید

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

۲-۷ ضریب انبساط گرمایی و ضریب تراکم اکسیژن مایع در جدول زیر آمده است. نموداری رسم کنید که نحوه بستگی $(\partial P / \partial \theta)_V$ به دما را نشان دهد

θ, K	۶۰	۶۵	۷۰	۷۵	۸۰	۸۵	۹۰
$\beta, 10^{-3} \text{K}^{-1}$	۳۲۴۸	۳۲۶۰	۳۲۷۵	۳۲۹۰	۳۳۰۷	۳۳۲۳	۳۳۶۰
$\kappa, 10^{-6} \text{Pa}^{-1}$	۰٫۹۹۵	۱٫۰۰۶	۱٫۰۲۰	۱٫۰۳۵	۱٫۰۵۲	۱٫۰۷۸	۱٫۱۰۶

۲-۸ ضریب انبساط گرمایی و ضریب تراکم آب در جدول زیر آمده است. نموداری رسم کنید که نحوه بستگی $(\partial P / \partial \theta)_V$ به دما را نشان دهد. اگر حجم آب ثابت نگهداشته شود و دما مرتباً افزایش داده شود، آیا فشار به طور نامحدود افزایش می یابد؟

$t, ^\circ \text{C}$	۰	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	۳۰۰
$\beta, 10^{-3} \text{K}^{-1}$	-۰٫۰۰۷	۰٫۰۴۶	۰٫۰۷۵	۱٫۰۰۲	۱٫۰۳۵	۱٫۰۸۰	۲٫۰۹۰
$\kappa, 10^{-6} \text{Pa}^{-1}$	۰٫۵۱	۰٫۴۴	۰٫۴۹	۰٫۶۲	۰٫۸۵	۱٫۵۰	۳٫۰۵

۲-۹ در نقطه بحرانی داریم $(\partial P / \partial V)_T = ۰$. نشان دهید که در نقطه بحرانی، ضریب انبساط حجمی و ضریب تراکم همدم هر دو بینهایت هستند.

۲-۱۰ اگر يك سیم در عبور از يك حالت تعادل اولیه بديك حالت تعادل نهایی، دستغوش يك تغییر بینهایت كوچك شود، نشان دهید كه تغییر ككش آن برابر است با

$$d\mathcal{F} = -\alpha AY d\theta + \frac{AY}{L} dL$$

۲-۱۱ يك سیم فلزی به سطح مقطع 0.0085 cm^2 كه تحت ككش 20 N است و دمای آن 20° C است، بین دو تکیه گاه صلب به فاصله 1.2 متر از یکدیگر کشیده شده است. اگر دما تا 8° C کاهش داده شود، ككش نهایی چقدر است؟ (فرض کنید كه مقادیر α و Y بترتیب برابر باشند با 10^{-5} K^{-1} و $1.5 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ و ثابت باقی بمانند.)

۲-۱۲ بسامد اساسی ارتعاش يك سیم به طول L ، جرم m ، و ككش \mathcal{F} با رابطه

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

تعیین می شود. سیم مورد بحث در مسئله ۲-۱۱ با چه بسامدی در دمای 20° C ارتعاش خواهد کرد؟ در دمای 8° C با چه بسامدی ارتعاش خواهد کرد؟ (چگالی سیم 10^3 kg/m^3 است.)

۲-۱۳ اگر علاوه بر شرایط مذکور در مسئله ۲-۱۱، تکیه گاهها را به اندازه 12 cm 0.1 به یکدیگر نزدیک کنیم، ككش نهایی چقدر خواهد بود؟

۲-۱۴ معادله حالت يك جسم ككشان ایده آل به صورت

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

است، كه در آن K يك ثابت است و L_0 (مقدار L در ككش صفر) فقط تابعی است از دما. (الف) نشان دهید كه مدول همدمای یانگ از رابطه زیر به دست می آید

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

(ب) نشان دهید كه مدول همدمای یانگ در ككش صفر از رابطه زیر به دست می آید

$$Y_0 = \frac{2K\theta}{A}$$

(ج) نشان دهید که ضریب انبساط طولی توسط رابطه

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\mathcal{F}}{AY\theta} = \alpha_0 - \frac{1}{\theta} \cdot \frac{L^2/L_0^2 - 1}{L^2/L_0^2 - 2}$$

معین می‌شود، که در آن α_0 ضریب انبساط طولی در کشش صفر، یا

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{d\theta}$$

است.

(د) مقادیر زیر را برای نمونه معینی از لاستیک در نظر بگیرید: $\theta = 300\text{K}$ ،

\mathcal{F} و Y و α را به ازای L/L_0 مساوی با ۰٫۵ ، ۱٫۰ ، ۱٫۵ ، و ۲٫۰ حساب کنید. نحوه بستگی \mathcal{F} ، Y و α با L/L_0 را به کمک نمودار نشان دهید.

۱۵-۲ معادله حالت یک ماده پارامغناطیسی ایده‌آل که برای تمام مقادیر \mathcal{H}/θ معتبر است عبارت است از معادله بریلوئن^۱

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

که در آن N ، g ، μ_B ، J و k ثابتهای اتمی هستند.

(الف) رفتار کتانژانت هیپربولیک x را وقتی x به سمت صفر میل می‌کند تعیین کنید.

(ب) نشان دهید وقتی که \mathcal{H}/θ به سمت صفر میل می‌کند، معادله بریلوئن به معادله

کوری تبدیل می‌شود.

(ج) نشان دهید که ثابت کوری با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$C_c = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 \mu_0}{3k}$$

۱۰۳ کار

اگر سیستمی در اثر نیروی وارد بر آن تغییر مکان دهد، اصطلاحاً گفته می‌شود که کادانجام شده است، مقدار کار برابر است با حاصلضرب نیرو و مؤلفه تغییر مکان به موازات نیرو. اگر کل سیستمی، نیرویی به محیط مجاور خود وارد کند و تغییر مکانی رخ دهد، کاری که توسط سیستم انجام می‌شود یا بر روی سیستم انجام می‌گیرد، کادخارجی نامیده می‌شود. بنابراین گازی که در داخل يك سيلندر تحت فشار یکنواختی قرار دارد، وقتی منبسط می‌شود و پیستون را به حرکت در می‌آورد، بر روی محیط مجاور خود کار خارجی انجام می‌دهد. لیکن کاری که توسط قسمتی از يك سیستم بر روی قسمت دیگر آن انجام می‌گیرد، کادداخلی نامیده می‌شود.

کارداخلی در ترمودینامیک جایی ندارد. فقط کاری که شامل برهم کش بین يك سیستم و محیط مجاور آن می‌شود دارای اهمیت است. هنگامی که يك سیستم کار خارجی انجام می‌دهد، تغییرات حاصله را می‌توان به کمک کمیت‌های ماکروسکوپیکی که به کل سیستم مربوط هستند توصیف کرد، در این صورت می‌توان متصور شد که تغییرات گفته شده همراه با بالا یا پایین بردن يك جسم آویزان، باز و بسته شدن يك فنر، یا به طور کلی تغییر در مکان یا در پیکربندی بعضی از وسایل مکانیکی خارجی باشند. این موضوع می‌تواند به عنوان

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

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

در مکانیک، ما با رفتار سیستمهایی سروکار داریم که تحت تأثیر نیروهای خارجی هستند. هنگامی که بر ایند نیروهای وارد بر يك 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 ترمودینامیک با مکانیک مطابقت داشته باشد، ما همان قراردادی را برای علامت کار می‌پذیریم که در مکانیک به کار می‌رود. بنابراین، هنگامی که نیروی خارجی وارد بر يك 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 ایستوار

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

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

۲. تعادل گرمایی: هیچ اختلاف دمایی بین اجزای سیستم یا بین سیستم و محیط مجاور آن وجود ندارد.

۳. تعادل شیمیایی: هیچ واکنش شیمیایی در داخل سیستم و هیچ گونه حرکتی از جانب اجزای شیمیایی آن برای رفتن از یک بخش سیستم به بخش دیگر وجود ندارد.

هنگامی که یک سیستم در تعادل ترمودینامیکی است و محیط مجاور آن بدون تغییر نگهداشته می‌شود، هیچ حرکتی رخ نمی‌دهد و کاری انجام نخواهد شد. ولی، اگر حاصل جمع نیروهای خارجی تغییر داده شود به گونه‌ای که یک نیروی محدود خنثی نشده بر سیستم وارد شود، دیگر شرط تعادل مکانیکی برقرار نخواهد بود و حالتی زیر ممکن است اتفاق بیفتد:

۱. ممکن است نیروهای خنثی نشده‌ای در داخل سیستم ایجاد شوند، در نتیجه احتمالاً نوعی تلاطم، موج، و غیره بروز خواهد کرد. همچنین، ممکن است کل سیستم، نوعی حرکت شتابدار انجام دهد.

۲. در نتیجه این تلاطم، شتاب، و غیره ممکن است یک توزیع غیریکنواخت دما، و یک اختلاف دمای محدود بین سیستم و محیط مجاور آن به وجود آید.

۳. تغییر ناگهانی در نیروها و دما ممکن است باعث بروز یک واکنش شیمیایی و یا حرکت یک جزء شیمیایی شود.

نتیجه این که یک نیروی محدود خنثی نشده می‌تواند سیستم را وادارد تا از حالتی ناپایدار عبور کند. اگر بخواهیم در طی یک فرایند، تمام حالتی یک سیستم را توسط مختصات ترمودینامیکی مربوط به کل سیستم توصیف کنیم، فرایند ناپایستی توسط یک نیروی خنثی نشده محدود ایجاد شده باشد. بنابراین، ما باید وضعیت ایده‌آلی را تصور کنیم که در آن نیروهای خارجی وارد بر یک سیستم فقط به مقدار اندکی تغییر می‌کنند، به گونه‌ای که نیروی خنثی نشده بینهایت کوچک است. فرایندی که با این روش ایده‌آل انجام می‌گیرد اصطلاحاً ایستاد نامیده می‌شود. در طی یک فرایند ایستاد، سیستم در تمام لحظات خیلی نزدیک به حالت تعادل ترمودینامیکی است، و تمام حالتی که سیستم از آنها عبور می‌کند را می‌توان توسط مختصات ترمودینامیکی مربوط به کل سیستم توصیف کرد. بنابراین یک معادله حالت برای همه این حالتها معتبر است. فرایند ایستاد، کمال مطلوبی است که قابل اعمال بر همه سیستمهای ترمودینامیکی، از جمله سیستمهای الکتریکی و مغناطیسی می‌باشد. شرایط لازم برای چنین فرایندی را هرگز نمی‌توانیم در آزمایشگاه به طور تمام و کمال برقرار کنیم ولی تقریباً می‌توانیم هرچقدر بخواهیم به آنها نزدیک 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 يك سیستم هیدروستاتیکی

يك سیستم هیدروستاتیکی را در داخل سیلندر مجهز به پیستون متحرکی که سیستم و محیط مجاور می‌توانند بر آن تأثیر کنند، در نظر 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 بر آن مساوی PA باشد. محیط مجاور نیز يك نیروی مخالف بر پیستون وارد می‌کند. منشأ این نیروی مخالف چندان مهم نیست، این نیرو ممکن است ناشی از اصطکاک یا ترکیبی از اصطکاک و فشار يك 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 به مقدار اندکی با نیروی PA تفاوت کند. اگر، تحت این شرایط، پیستون مسافت dx را در خلاف جهت نیروی PA طی کند (شکل ۱۰.۳)، سیستم مقدار کار بینهایت کوچک dW (نماد دیفرانسیل خط دار در بخش ۵.۳ توضیح داده خواهد شد)، را انجام می‌دهد که در آن

$$dW = -PA dx$$

$$Adx = dV$$

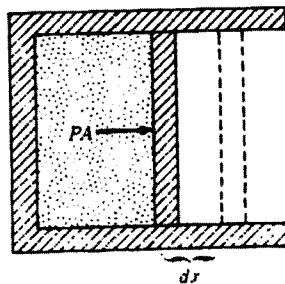
ولی

ولذا

$$dW = -PdV$$

(۱-۳)

وجود علامت منها قبل از $P dV$ متضمن این است که يك dV مثبت (يك انبساط) منجر به کار منفی می‌شود و بالعکس، يك dV منفی (يك تراکم) با کار مثبت همراه است.



شکل ۱۰.۳ تراکم ایستاوار يك سیستم هیدروستاتیکی.

در طی این فرایند، ممکن است يك واکنش شیمیایی رخ دهد یا یکی از اجزای سیستم از نقطه‌ای به نقطه دیگر انتقال یابد و هر دوی اینها آنقدر بکندی صورت گیرند که سیستم را همواره نزدیک تعادل مکانیکی نگهدارند؛ ممکن هم هست که يك فرایند اتلافی نظیر اصطکاک بروز کند - یا همه اینها با هم صورت گیرند. فقدان تعادل شیمیایی (و در نتیجه عدم وجود تعادل ترمودینامیکی کامل) و حضور عامل اتلافی، مانع از نوشتن $\delta W = -P dV$ ، که در آن P عبارت از فشار سیستم است، نمی‌شود. لیکن، فقدان تعادل مکانیکی، که مثلاً هنگام بروز موج و تلاطم در داخل سیستم وجود دارد، مسلماً مانع از بیان رابطه $\delta W = -P dV$ می‌شود، زیرا دیگر فشار سیستم را نمی‌توان تعریف کرد. باید توجه داشت که اعتبار رابطه (۱-۳) بستگی به پیستون و سیلندر ندارد؛ این رابطه را می‌توان در مورد هر سیستم هیدروستاتیکی در حال انبساط یا تراکم با هر شکل دلخواه، اعمال کرد.

در يك فرایند محدود ایستوار که در آن حجم از V_i به V_f تغییر می‌کند، کار عبارت است از

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

چون تغییر حجم به‌طور ایستوار انجام می‌شود، فشار سیستم، P ، نه تنها همیشه برابر با فشار خارجی است بلکه يك مختصه ترمودینامیکی نیز می‌باشد. بنابراین، فشار را می‌توان توسط يك معادله حالت به‌صورت تابعی از V و θ بیان کرد. پس از اینکه نحوه تغییرات θ مشخص شد، انتگرال معاسبه می‌شود، زیرا در این صورت P را می‌توان برحسب تابعی فقط از V بیان کرد. اگر P به‌صورت تابعی از V مشخص شود، مسیر انتگرال‌گیری معین می‌شود. در طول يك مسیر ایستوار خاص، کار انجام شده بر روی يك سیستم در انتقال از حجم V_i به حجم کوچکتر V_f به‌صورت

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

بیان می‌شود، در حالی که کار 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 ایستوار باشد، داریم

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

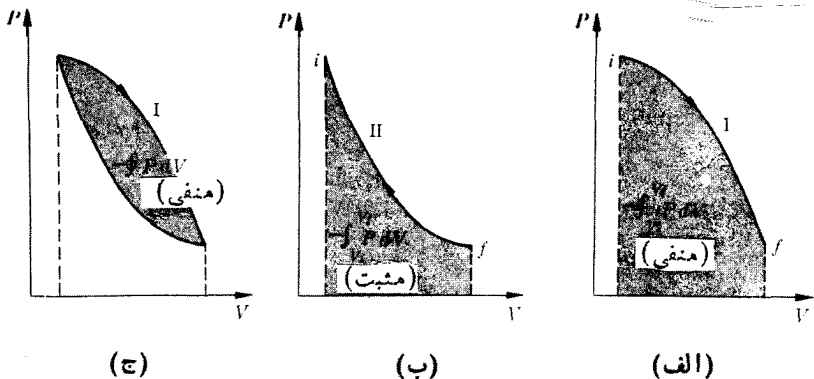
در عمل، اگر اختلاف فشار خارجی و فشاری که سیستم وارد می کند خیلی کم باشد، می توان با تقریب خوبی به یک فرایند ایستوار دست یافت.

در سیستم SI، یکای P عبارت از Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) و یکای V عبارت از m^3 است. بنابراین، یکای کار J است. غالب اوقات بهتر است فشار متعارفی جو (101325 kPa) را به عنوان یکای فشار، و لیتر را به عنوان یکای V اختیار کنیم. در این صورت یکای کار عبارت است از $\text{liter} \cdot \text{atm}$ ، که مساوی $101 J$ است.

۴.۳ نمودار PV

در حالی که حجم یک سیستم هیدروستاتیکی در اثر حرکت پیستون در داخل سیلندر تغییر می کند، مکان پیستون در هر لحظه متناسب با حجم سیستم خواهد بود. قلمی که حرکت آن در امتداد محور X ها دقیقاً از حرکت پیستون پیروی می کند خطی را رسم می نماید که هر نقطه آن نمایشگر مقدار لحظه ای حجم است. اگر در همان حال، به این قلم حرکتی در امتداد محور Y ها داده شود، به گونه ای که مختصه Y متناسب با فشار باشد، تغییرات فشار و حجم سیستم در طی انبساط یا تراکم به طور همزمان بر روی یک نمودار واحد نشان داده خواهند شد. این وسیله، نشانگر خوانده می شود. نموداری که در آن فشار در امتداد محور Y ها و حجم در امتداد محور X ها رسم می شود، نمودار PV (که سابقاً، نمودار نشانگر خوانده می شد) نام دارد.

در شکل ۲.۳ الف، تغییرات فشار و حجم یک گاز در حین انبساط، توسط منحنی I نشان داده شده اند. انتگرال $\int P dV$ - برای این فرایند مسلماً برابر است با مساحت هاشورخورده زیر منحنی I. به همین ترتیب، در یک تراکم، کار جذب شده توسط گاز عبارت است از مساحت هاشورخورده زیر منحنی II در شکل ۲.۳ ب. مساحت زیر I را مطابق با قرارداد علامت کار مثبت و مساحت زیر II را منفی تلقی می کنیم. در شکل ۲.۳ ج، منحنیهای I و II با هم رسم شده اند به گونه ای که رشته فرایندهایی را تشکیل می دهند که از طریق آنها گاز به حالت اولیه اش بازگردانده می شود. چنین رشته ای از فرایندها، که به وسیله یک منحنی بسته نمایش داده می شود، یک چرخه نام دارد. مساحت داخلی منحنی بسته مسلماً برابر است با تفاضل بین مساحت های زیر I و II، و بنابراین، نمایشگر کار خالص انجام شده در چرخه می باشد. باید توجه داشت که چرخه در جهتی پیموده شده

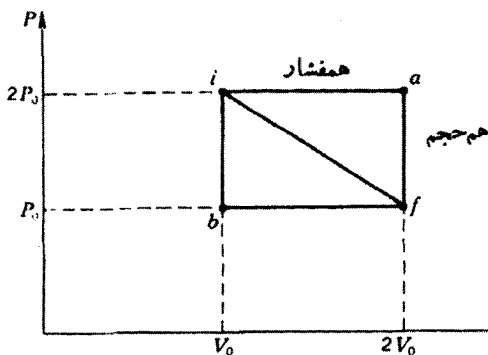


شکل ۲.۳ نمودار PV . (الف) منحنی I، انبساط؛ (ب) منحنی II، تراکم؛ (ج) منحنیهای I و II با یکدیگر تشکیل یک چرخه می‌دهند.

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

۵.۳ کار بستگی به مسیر دارد

در نمودار PV که در شکل ۳.۳ رسم شده است، حالت‌های اولیه و نهایی یک 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 به f حجم را ثابت نگهداشت (فرایند همحجم) و در این مورد کار انجام شده برابر با مساحت زیر خط ifa است، که مساوی با $2P_0V_0$ -



شکل ۳.۳ کار بستگی به مسیر دارد.

می‌باشد. امکان دیگر عبارت است از مسیر ibf ، که در آن کار انجام شده برابر با مساحت زیر خط bf ، یا $P_0 V_0 -$ است. خط مستقیم از i به f نمایشگر مسیر دیگری است که در طی آن کار برابر است با $(-3/2)P_0 V_0$. بنابراین مشاهده می‌کنیم که کاد انجام شده توسط يك سیستم نه تنها به حالت‌های اولیه و نهایی، بلکه به حالت‌های بین این دو، یعنی مسیر، نیز بستگی دارد. این صرفاً راه دیگر بیان این مطلب است که برای يك فرایند ایستوار، عبارت

$$W = - \int_{i}^{f} P dV$$

را تا وقتی که P بر حسب V مشخص نشده باشد نمی‌توان انتگرال گیری کرد. عبارت $-P dV$ ، يك مقدار بینهایت کوچک کار است و با نماد δW نشان داده شده است. اما تفاوت عمده‌ای بین يك مقدار بینهایت کوچک کار و سایر بینهایت کوچکی‌ها که تاکنون در نظر گرفته‌ایم، وجود دارد. يك مقدار بینهایت کوچک کار عبارت از يك دیفرانسیل غیرکامل است؛ یعنی، دیفرانسیل يك تابع واقعی از مختصات ترمودینامیکی نیست. هیچ تابعی از مختصات ترمودینامیکی وجود ندارد که معرف کار انجام شده در يك جسم باشد. (عبارت «کار انجام شده در يك جسم» بی‌معنی است. کار عبارت از يك فعالیت یا فرایند خارجی است که منجر به تغییری در جسم، یعنی تغییری در انرژی آن، می‌شود.) برای اینکه نشان‌دهیم يك مقدار بینهایت کوچک کار، دیفرانسیل ریاضی يك تابع W نیست و برای تأکید مداوم بر اینکه این مقدار يك دیفرانسیل غیرکامل است، يك خط بر روی علامت دیفرانسیل می‌گذاریم و آن را به صورت δW می‌نویسیم.

۶.۳ کار در فرایندهای ایستوار

مطالب عنوان شده با ذکر مثال‌های زیر روشن خواهند شد:

انبساط یا تراکم ایستوار همدمای يك گاز کامل که برابر است با

$$W = - \int_{i}^{f} P dV$$

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

$$PV = nR\theta$$

که در آن n و R مقادیر ثابتی هستند. اگر به جای 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

$$\begin{aligned} W &= -nR\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= -nR\theta \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

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

$$W = -2.30 nR\theta \log \frac{V_f}{V_i}$$

اگر ۲ کیلومول از گاز در دمای ثابت 0°C نگهداشته شود و اگر این گاز متراکم شود و حجم آن از 2 m^3 به 1 m^3 برسد، خواهیم داشت $n = 2\text{ kmol}$ ، $R = 8.31\text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$ ، $\theta = 273\text{ K}$ (تا ۳ رقم بامعنی)، $V_f = 1\text{ m}^3$ ، $V_i = 2\text{ m}^3$ و

$$\begin{aligned} W &= -2.30 \times 2\text{ kmol} \times 8.31 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}\cdot\text{K}} \times 273\text{ K} \times \log \frac{1}{2} \\ &= 6300\text{ kJ} \end{aligned}$$

مقدار مثبت W مبین آن است که کار بر روی گاز انجام شده است. افزایش ایستوار و همدمای فشار واد بر یک جسم جامد. فرض کنید که فشار وارد بر 10^4 kg مس جامد به‌طور ایستوار و همدمای در 0°C از ۵ 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 همدمای برابر است با

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

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 کوچک اند که می توان از آنها صرف نظر کرد. بنابراین

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

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

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

برای مس در 0°C ، $\rho = 8930 \text{ kg/m}^3$ ، $\kappa = 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ،

$m = 100 \text{ kg}$ ، $P_i = 0$ و $P_f = 1000 \text{ atm} = 1.013 \times 10^8 \text{ Pa}$ در نتیجه

$$\begin{aligned} W &= \frac{100 \text{ kg} \times 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \times (1.013 \times 10^8 \text{ Pa})^2}{2 \times 8930 \text{ kg/m}^3} \\ &= 0.411 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 0.411 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m} \\ &= 0.411 \text{ kJ} \end{aligned}$$

مقدار مثبت W مبین آن است که کار پردی مس انجام شده است. این نتیجه، همراه با مثال اول، نشان می دهد که وقتی یک گاز متراکم می شود، مامعمولاً می توانیم از کار انجام شده بر روی ماده ظرف آن صرف نظر کنیم.

۷.۳ کار لازم برای تغییر طول یک سیم

اگر طول یک سیم که به آن نیروی \mathcal{F} وارد می شود از L به $(L+dL)$ تغییر کند، مقدار بیشهات کوچک کاری که بر روی سیم انجام می گیرد عبارت است از

$$dW = \mathcal{F} dL$$

(۳-۳)

مقدار مثبت dL به معنای افزایش طول سیم است که برای آن باید کار پردی 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 دهد که ناشی از نیروهای بزرگ خنثی نشده باشد، انتگرال را نمی‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی مربوط به کل سیم محاسبه کرد. با این همه، اگر نیروی خارجی در تمام مدت فقط اندکی با کشش متفاوت باشد، فرایند آنقدر ایستوار هست که بتوان از يك معادله حالت استفاده کرد. در این صورت با معلوم بودن \mathcal{F} به عنوان تابعی از L انتگرال فوق را می‌توان محاسبه کرد. اگر \mathcal{F} برحسب نیوتون و L برحسب متر اندازه گرفته شود، W برحسب ژول خواهد بود.

۸.۳ کار لازم برای تغییر مساحت يك فیلم سطحی

يك فیلم دوسطحی را با مایع بین آن بر روی يك قاب سیمی، که يك طرف آن متحرك است (شکل ۴.۳)، در نظر بگیرید. اگر طول سیم متحرك L و کشش سطحی \mathcal{F} باشد، نیروی وارد بر هر دوسطح فیلم عبارت است از $2\mathcal{F}L$. برای تغییر مکان بینهایت کوچک dx ، کار برابر است با

$$dW = 2\mathcal{F}L dx$$

ولی برای دو فیلم داریم

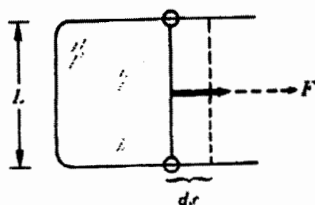
$$2L dx = dA$$

لذا

$$dW = \mathcal{F} dA$$

(۴-۳)

برای تغییر محدود از A_i به A_f داریم



شکل ۴.۳ فیلم سطحی کشیده شده بر روی يك قاب سیمی.

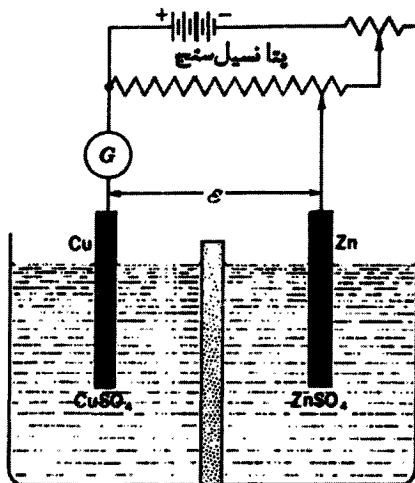
$$W = \int_{A_1}^{A_2} \rho dA$$

اگر نیروی خارجی را به گونه‌ای نگهداریم که در تمام مدت فقط اندکی با نیروی وارد از طرف فیلم تفاوت داشته باشد، می‌توانیم فرایند را تقریباً ایستاوار بدانیم. وقتی که ρ برحسب نیوتون بر متر و A برحسب متر مربع است، W برحسب ژول خواهد بود.

۹.۳ کار لازم برای تغییر بار یک باتری برگشت‌پذیر

توصیف قراردادی جریان الکتریسیته عبارت است از حرکت الکتریسیته از یک ناحیه با پتانسیل بالاتر به ناحیه‌ای با پتانسیل پایتتر. اگرچه این جهت مخالف با جهت سوق الکترونی است، ولی این قرارداد کماکان به کار می‌رود و بهتر است که آن را در ترمودینامیک نیز بپذیریم. فرض کنید که یک باتری برگشت‌پذیر با نیروی محرکه \mathcal{E} ، به یک پتانسیل سنج متصل باشد به طوری که بتوان به کمک یک رسانای لغزنده، همواره یک تغییر تقریباً پیوسته از اختلاف پتانسیل را به دست آورد. مدار مربوطه در شکل ۵.۳ نشان داده شده است. با تغییر محل این لغزنده می‌توان اختلاف پتانسیل خارجی را مساوی با \mathcal{E} ، اندکی کمتر یا اندکی بیشتر از آن اختیار کرد.

اگر اختلاف پتانسیل خارجی به اندازه بینهایت کوچکی از \mathcal{E} کمتر شود، در مدت زمان کوتاهی که این اختلاف وجود دارد، مقدار الکتریسیته dZ در مدار خارجی از



شکل ۵.۳ انتقال تقریباً ایستاوار بار در یک باتری برگشت‌پذیر.

الکتروود مثبت به الکتروود 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، الکتریسته در جهت مخالف منتقل می‌شود و کار بر روی باتری انجام خواهد شد. در هر دو مورد، مقدار کار عبارت است از

$$\boxed{dW = \mathcal{E} dZ} \quad (5-3)$$

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

اگر Z به اندازه 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 $dZ = id\tau$ 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.

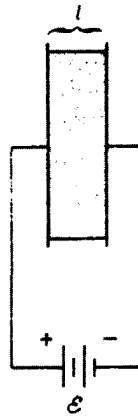
۱۰.۳ کار لازم برای تغییر قطبش یک جامد دی‌الکتریک

برشی از یک ماده دی‌الکتریک همسانگرد را که مطابق شکل ۶.۳ بین دو صفحه رسانای یک خازن تخت قرار گرفته است، در نظر بگیرید. مساحت A ی سطح صفحات خازن دارای ابعادی است که نسبت به فاصله بین آنها l بزرگ است. اختلاف پتانسیل \mathcal{E} توسط یک باتری بین این دو صفحه برقرار می‌شود.

اثر اختلاف پتانسیل بین صفحات این است که یک 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 بر آن، به یک صفحه بار $+Z$ و به دیگری بار $-Z$ داده می‌شود. وقتی که بارخازن



شکل ۶.۳ تغییر قطبش یک دی الکتریک جامد.

به مقدار بینهایت کوچک dZ تغییر داده شود، کار انجام شده برابر است با

$$\begin{aligned} dW &= \epsilon dZ \\ &= El dZ \end{aligned}$$

بار Z بر روی صفحات برابر است با

$$Z = DA$$

که در آن D جابجایی الکتریکی است. بنابراین

$$\begin{aligned} dW &= AE dE \\ &= VE dD \end{aligned} \quad (۶-۳)$$

که در آن V حجم ماده دی الکتریک است.

اگر Π گشتاور الکتریکی کل ماده (که همسانگرد فرض می شود) یا قطبش باشد، رابطه

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

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

$$dW = V \epsilon_0 E dE + E d\Pi$$

اولین جمله عبارت از کار لازم برای افزایش قدرت میدان الکتریکی به اندازه dE

است و حتی در صورت وجود خلأ بین صفحات خازن نیز وجود خواهد داشت. جمله دوم عبارت از کار لازم برای افزایش قطبش دی الکتریک به اندازه $d\Pi$ است؛ این جمله هنگامی که هیچ ماده‌ای بین صفحات خازن حضور نداشته باشد صفر است. ما فقط به بررسی تغییراتی از ماده می‌پردازیم که بر اثر کار انجام شده بر روی ماده دی الکتریک (که سیستم به حساب می‌آید) یا کار انجام شده توسط آن، به بار می‌آیند؛ کاری که برای تغییر میدان الکتریکی انجام می‌شود مورد نظر ما نیست. در نتیجه، کار خالص انجام شده بر روی دی الکتریک عبارت است از

$$\boxed{dW = E d\Pi} \quad (۸-۳)$$

اگرچه ما فرمول فوق را برای دی الکتریک واقع در یک خازن تخت به دست آورده‌ایم، لیکن این یک نتیجه کلی است برای دی الکتریک‌هایی که در یک میدان الکتریکی یکنواخت قرار گرفته باشند.

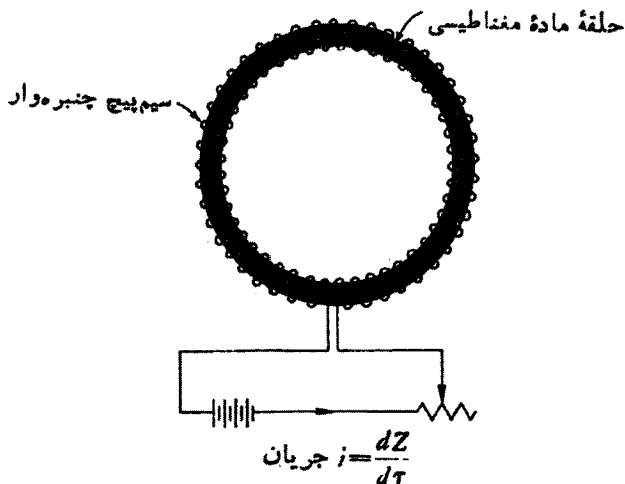
اگر E بر حسب ولت بر متر و Π بر حسب کولن در متر اندازه گرفته شود، کار بر حسب ژول بیان می‌شود. اگر قطبش به اندازه یک مقدار محدود از Π_1 به Π_2 تغییر داده شود، کار برابر است با

$$W = \int_{\Pi_1}^{\Pi_2} E d\Pi$$

در آزمایش‌هایی که بر روی مواد دی الکتریک صورت می‌گیرند، باید سکر طوری باشد که در آنها میدان E یکنواخت باشد. برای دی الکتریک‌های جامد، صفحات خازن مسطح و موازی و به شکل دایره یا مربع هستند. برای دی الکتریک‌های مایع یا گازی، صفحات خازن به شکل استوانه‌های قائم هم‌محور اند. صرف نظر از شکل الکترودها، باید الکترودهایی به صورت الکترودهای حفاظتی وجود داشته باشند که از الکترودهای اندازه‌گیرنده فراتر می‌روند. این الکترودهای حفاظتی عدم یکنواختی میدان الکتریکی در لبه الکترودهای اندازه‌گیرنده را به حداقل می‌رسانند.

۱۱.۳ کار لازم برای تغییر آهنربايش يك جامد مغناطیسی

نمونه‌ای از یک جسم مغناطیسی را به شکل حلقه‌ای به سطح مقطع A و محیط متوسط L در نظر بگیرید. فرض کنید که یک سیم عایق پوش دور تا دور نمونه مزبور پیچیده شده و چنبره‌واری را با N دور سیم نزدیک به هم، مطابق شکل ۷.۳، تشکیل داده باشد. به کمک



شکل ۷.۳ تغییر آهنربايش يك جسم جامد.

يك باتری می‌توان جریانی را در سیم پیچ برقرار کرد و با جابجایی اتصال دهنده لغزان يك رنوستا، جریان را در سیم پیچ تغییر داد.

اثر جریان دور سیم پیچ این است که در آن يك میدان مغناطیسی با القای مغناطیسی \mathcal{B} ایجاد می‌کند. اگر ابعاد سیم پیچ نظیر آنچه که در شکل ۷.۳ نشان داده شده است باشد، \mathcal{B} تقریباً بر روی سطح مقطع چنبره وار یکنواخت خواهد بود. فرض کنید که شدت جریان تغییر داده شود و در مدت زمان $d\tau$ القای مغناطیسی به اندازه $d\mathcal{B}$ تغییر کند. در نتیجه، طبق اصل فاراده در مورد القای الکترومغناطیسی، يك نیروی ضد محرکه \mathcal{E} در سیم پیچها القا می‌شود که از رابطه زیر به دست می‌آید

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

در فاصله زمانی $d\tau$ ، مقدار بار dZ در مدار انتقال می‌یابد، و کار انجام شده توسط سیستم برای برقراری جریان به طریق زیر محاسبه می‌شود

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

که در آن i ، که برابر با $dZ/d\tau$ است، مقدار لحظه‌ای جریان می‌باشد.
 شدت مغناطیسی \mathcal{H} که در اثر جریان i در سیم پیچ چنبره‌وار ایجاد می‌شود، عبارت
 است از

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

که در آن V حجم جسم مغناطیسی است. بنابراین

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

و

$$dW = V\mathcal{H} d\mathcal{B} \quad (9-3)$$

اگر M گشتاد مغناطیسی کل جسم (که همسانگرد فرض می‌شود) یا آهنربایش کل
 باشد، داریم

$$\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H} + \mu_0 \frac{M}{V} \quad (10-3)$$

بنابراین

$$dW = V\mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H} + \mu_0 \mathcal{H} dM$$

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

$$dW = V\mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{H} \quad (\text{فقط در خلا})$$

می‌بود. رابطه اخیر عبارت از کار لازم برای افزایش میدان مغناطیسی به مقدار $d\mathcal{H}$ در
 حجم V از فضای تهی است. جمله دوم، $\mu_0 \mathcal{H} dM$ عبارت از کار لازم برای افزایش
 آهنربایش ماده به مقدار dM است. ما در این کتاب صرفاً به تغییرات دما، انرژی و غیره
 ماده، که بر اثر کار انجام شده بر روی آن یا کار انجام شده توسط آن ایجاد می‌شوند، توجه
 خواهیم داشت. در نتیجه، در این کتاب داریم

$$\boxed{dW = \mu_0 \mathcal{H} dM} \quad (11-3)$$

اگر \mathcal{H} برحسب آمپر بر متر و M برحسب آمپر - مترمربع باشد، کار برحسب ژول خواهد
 بود. اگر آهنربایش به مقدار محدودی از M_i به M_f تغییر داده شود، کار عبارت خواهد
 بود از

$$W = \mu_0 \int_{M_1}^{M_2} \mathcal{H} dM$$

در آزمایشهایی که بر روی مواد پارامغناطیسی انجام می‌شود، شکل ماده معمولاً استوانه‌ای یا بیضوی دوار است، نه چنبره‌وار. در این موارد، میدان \mathcal{H} در داخل ماده کمی کوچکتر از میدان \mathcal{H} تولید شده به وسیله جریان الکتریکی سیم پیچهای اطراف است و این به علت میدان معکوسی است (میدان آهنربا 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، اثر آهنربا زدایی را قابل صرف نظر کردن نمود یا روش ساده‌ای را برای تصحیح آن به کار برد. در میدانهای مغناطیسی عرضی باید يك ضریب تصحیح به کار رود. ما بررسی خود را به چنبره‌وارها یا استوانه‌های طویل و باریک واقع در میدانهای طولی که در آنها میدانهای داخلی و خارجی \mathcal{H} با یکدیگر برابرند، محدود می‌کنیم.

در موارد واقعی، تغییر آهنربایش تقریباً به‌طور ایستوار انجام می‌شود، و لذا در انتگرال گیری عبارت مربوط به کار می‌توان از يك معادله حالت استفاده کرد.

۱۲.۳ خلاصه

ارزش کار سیستمهای ساده گوناگون در جدول ۱.۳ خلاصه شده‌اند. باید توجه داشت که عبارت مربوط به کار حاصلضرب يك کمیت نافزونور در يك کمیت فزونور است و لذا، کاد يك کمیت فزونود است.

قبلاً دیدیم که اگر یکی از مختصات نافزونور بر حسب مختصه فزونور متناظر خود رسم شود، يك نمودار کار به دست می‌آید. بنابراین، تعداد نمودارهای کار برابر با تعداد سیستمهای موجود است. بعضی اوقات برای اینکه بتوانیم درباره این نمودارها بحث کنیم بهتر است نمودار کاری ابداع کنیم که مربوط به سیستم خاصی نباشد و نمایانگر طرز عمل تمام سیستمها باشد. اگر کمیت‌های نافزونور P ، \mathcal{H} ، \mathcal{E} ، \mathcal{J} ، \mathcal{E} ، E ، و \mathcal{H} را به‌عنوان نیروهای تعمیم یافته، و کمیت‌های فزونور متناظر با آنها، یعنی V ، L ، A ، Z ، Π و M را به‌عنوان تغییر مکانهای تعمیم یافته بنامیم، کار انجام شده توسط هر سیستم ساده رامی‌توان بر روی يك نمودار تعمیم یافته کاد به وسیله رسم نیروهای تعمیم یافته Y بر حسب تغییر مکان تعمیم یافته X نشان داد. نتایجی که بر اساس چنین نمودارهایی استوار باشند، در مورد هر سیستم ساده صدق می‌کنند.

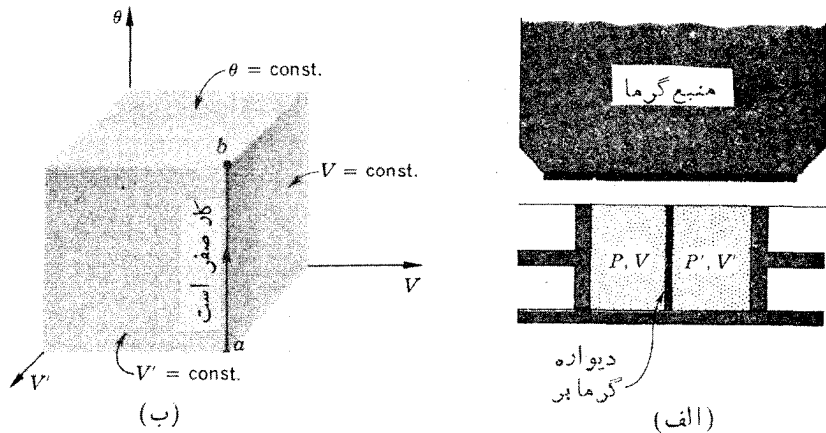
جدول ۱۰۳ کار سیستمهای ساده

سیستم ساده	کمیت نافزونور (نیروی تعمیم یافته)	کمیت فزونور (جابجایی تعمیم یافته)	کار، J
سیستم هیدروستاتیکی	P بر حسب Pa	V بر حسب m^3	$-PdV$
سیم	\mathcal{F} بر حسب N	L بر حسب m	$\mathcal{F}dL$
فیلم سطحی	\mathcal{f} بر حسب N/m	A بر حسب m^2	$\mathcal{f}dA$
باتری برگشت پذیر	\mathcal{E} بر حسب V	Z بر حسب C	$\mathcal{E}dZ$
دی الکتریک جامد	E بر حسب V/m	Π بر حسب C. m	$E d\Pi$
جسم جامد مغناطیسی	\mathcal{H} بر حسب A/m	M بر حسب $A \cdot m^2$	$\mu_0 \mathcal{H} dM$

۱۳.۳ سیستمهای مرکب

تساکنون ما منحصرأ به سیستمهای ساده‌ای سروکار داشته‌ایم که حالت‌های تعادل آنها به کمک سه مختصه ترمودینامیکی، که دما، همواره یکی از آنهاست، توصیف می‌شوند. معلوم شد که در هر مورد يك معادله حالت وجود دارد، به طوری که فقط دو تا از مختصات مستقل هستند. لکن، قوانین ترمودینامیکی که در چند فصل آینده مورد مطالعه قرار خواهند گرفت، باید در مورد هر سیستم، صرفنظر از میزان پیچیدگی آن قابل اعمال باشند. به عنوان مثال می‌توان از سیستمهایی که دارای بیش از سه مختصه و بیش از يك معادله حالت هستند نام برد.

سیستم مرکبی را که طرح‌وار در شکل ۸.۳ الف نشان داده شده است در نظر می‌گیریم. این سیستم، از دو سیستم هیدروستاتیکی ساده مختلف که به وسیله يك دیواره گرمابریز جدا شده‌اند تشکیل شده است. این دیواره، همدمای بودن هر دو قسمت سیستم را تضمین می‌کند. پنج مختصه ترمودینامیکی (P, V, P', V', θ) و دو معادله حالت که هر کدام مربوط به یکی از سیستمهای ساده است، وجود دارند. در نتیجه فقط سه تا از این پنج مختصه مستقل هستند. در هر تغییر مکان کوچک هریک از بیستونها، کار انجام شده



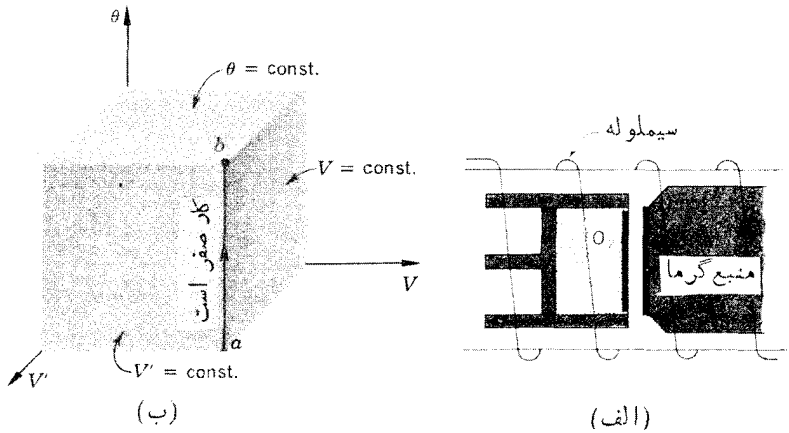
شکل ۸.۳ (الف) یک سیستم مرکب که مشخصاتش P, V, P', V' و θ است. (ب) نموداری از مشخصات مستقل θ, V, V'

عبارت است از

$$\delta W = -P dV - P' dV'$$

مناسبتین نمودار برای نمایش مشخصات این سیستم، یک نمودار سه بعدی 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. یک فرایند همدمای نمونه، عبارت از یک منحنی واقع بر صفحه، مثلاً $\theta = \text{const.}$ است. یک 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 قرار دارند که هر نقطه از آن 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 دو سیستم ساده دارای دو معادله حالت و یک دمای مشترک باشند، لزومی ندارد که در فضا توسط یک دیواره گرما بر از یکدیگر جدا شده باشند. یک گاز کامل پارامغناطیسی نظیر گاز اکسیژن در فشارهای پایین را، مانند آنچه که طرح وار در شکل ۹.۳ الف نشان داده شده است، در نظر می‌گیریم. فشار P و حجم V اکسیژن را می‌توان به کمک ابزاری مرکب از یک پیستون و سیلندر تغییر داد. این مجموعه در یک میدان مغناطیسی که شدت \mathcal{H} آن را می‌توان با تغییر جریان در سیملوله اطراف تغییر داد، قرار داده می‌شود و گاز مورد نظر در دمای یکنواخت θ نگهداشته می‌شود. مشخصات عبارتند از $P,$



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

P, V, \mathcal{H}, M و θ که به علت وجود دو معادله حالت: معادله گاز کامل، یعنی $PV = nR\theta$ و معادله کوری، یعنی $M/\mathcal{H} = C'_c/\theta$ ، فقط سه تایی آنها مستقل از یکدیگرند. از آنجا که کار انجام شده در هر فرایند بینهایت کوچک برابر است با

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

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.

در آینده فرصت خواهیم داشت که به یک سیستم عمومی پنج مختصه‌ای که مختصات آن عبارتند از X, Y, X', Y', X و θ و کار آن برابر است با

$$dW = YdX + Y'dX'$$

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

مسائل

۱-۳ يك محفظه به حجم V_B و با دیواره‌های نازک فلزی حاوی گازی با فشار زیاد است. به این محفظه يك لوله موئین و یک شیر متصل است. اگر شیر کمی باز شود، گاز با هستگی وارد سیلندری می‌شود که مجهز به یک پیستون بدون نشت و بدون اصطکاک است و فشار

داخل آن ثابت و برابر با فشار جو P_0 باقی می ماند.
 (الف) نشان دهید که پس از نشت بیشترین مقدار ممکن گاز به خارج، مقدار کار انجام شده 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 به داخل جو نشت کند، کار انجام شده چقدر است؟

۳-۲ کار انجام شده توسط یک مول گاز را در یک انبساط ایستوار همدماء، که طی آن حجم گاز از مقدار اولیه V_i به مقدار نهایی V_f می رسد حساب کنید. معادله حالت عبارت است از

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

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

۳-۳ در طی یک انبساط بی درروی ایستوار یک گاز کامل، معادله فشار در هر لحظه عبارت است از

$$PV^\gamma = K$$

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

$$W = -\frac{P_i V_i - P_f V_f}{\gamma - 1}$$

اگر فشار و حجم اولیه به ترتیب 10^6 Pa و 10^{-3} m^3 ، و مقادیر نهایی آنها به ترتیب $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ و $3.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ باشند، چند ژول کار توسط گازی که برای آن $\gamma = 1.4$ است، انجام می گیرد؟

۳-۴ یک استوانه قائم که انتهای پایین آن بسته است، بر روی یک ترازوی فنری قرار گرفته است. استوانه حاوی گازی است که حجم آن را می توان به کمک یک پیستون بدون اصطکاک و بدون نشت تغییر داد. پیستون به پایین رانده می شود.

(الف) کار انجام شده توسط یک عامل خارجی در متراکم کردن گاز به اندازه dV

وقتی که ترازوی فنری به اندازه dy پایین می رود چقدر است؟

(ب) اگر این سیستم فقط برای ایجاد اثراتی در گاز به کار رود - به عبارت دیگر،

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

۳-۵ يك استوانهٔ قائم ساکن که سر آن بسته است حاوی گازی است که حجم آن را می‌توان به کمک يك پیستون سنگین بدون اصطکاک و غیرقابل نشت به وزن w تغییر داد.

(الف) کار انجام شده توسط يك عامل خارجی در متراکم کردن گاز به اندازه dV که با بالا بردن پیستون به اندازه 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 مسئله ۳-۲ و همچنین با وضعیت مربوط به افزایش القای مغناطیسی يك حلقه از مادهٔ مغناطیسی، مقایسه کنید.

۳-۶ فشار وارد بر ۱ره کیلوگرم فلز، به‌طور ایستوار و هم‌دما از صفر به 10^8Pa افزایش داده می‌شود. با فرض اینکه چگالی و ضریب تراکم هم‌دما بترتیب 10^4kg/m^3 و $10^{-12} \times 10^6 \text{Pa}^{-1}$ باشند و این مقادیر ثابت بمانند، کار انجام شده را برحسب ژول حساب کنید.

۳-۷ (الف) کشش يك سیم به‌طور ایستوار 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 يك سیم مسی به‌طول ۱ متر و مساحت سطح مقطع 10^{-7}m^2 از 10^5N به 10^6N افزایش داده می‌شود. چند ژول کار انجام شده است؟ (مدول همدمای یانگ در 10^{11}N/m^2 برابر است با 2.0×10^{11})

۳-۸ معادلهٔ حالت يك مادهٔ کشسان ایده‌آل عبارت است از

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

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

۳-۹ نشان دهید که کار لازم برای ایجاد يك حباب کروی صابون به شعاع R در يك فرایند ایستوار در فشار جو برابر است با $4\pi R^2 \gamma$.

۱۰-۳ يك دی الكتریک دارای معادله حالت $\Pi/V = \chi E$ است، که در آن χ فقط تابعی از θ است. نشان دهید که کار انجام شده در يك تغییر همدمای ایستوار حالت عبارت است از

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

۱۱-۳ ثابت کنید که کار انجام شده در طی يك تغییر ایستوار و همدمای حالت يك ماده پارامغناطیسی که از معادله کوری پیروی می کند، توسط رابطه

$$\begin{aligned} W &= \frac{\mu_0 \theta}{8\pi C_c'} (M_f - M_i) \\ &= \frac{\chi \mu_0 C_c'}{\theta} (\mathcal{H}_f - \mathcal{H}_i) \end{aligned}$$

تعیین می شود.

۱۲-۳ يك ماده پارامغناطیسی به حجم $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ در دمای ثابت نگهداشته می شود. يك میدان مغناطیسی به طور ایستوار و همدمای از صفر به 10^6 A/m افزایش داده می شود. با فرض اینکه معادله کوری در این مورد صادق باشد و ثابت کوری در واحد حجم مساوی 15 deg باشد به سوالات زیر پاسخ دهید:

(الف) اگر هیچ ماده ای حضور نداشته باشد، کاری که باید انجام شود چقدر است؟
 (ب) کار انجام شده برای تغییر آهنربایی ماده هنگامی که دما 300 K و همچنین هنگامی که دما 1 K است، چقدر است؟

(ج) کار انجام شده در این دو دما توسط عاملی که میدان مغناطیسی را ایجاد می کند چقدر است؟

۱۳-۳ اتاقکی با دیوارهای صلب دارای دو قسمت است، يك قسمت حاوی گاز است و قسمت دیگر از هوا تخلیه شده است. جدار بین دو قسمت ناگهان تخریب می شود. آیا کار انجام شده در طی هر قسمت بینهایت کوچک این فرایند (که انبساط آزاد خوانده می شود) برابر با PdV است؟ توضیح دهید.

۱۴-۳ باتری برگشت پذیری از يك الكترولیت، يك الكترود جامد و يك الكترود شامل گاز هیدروژن تشکیل شده است.

(الف) چه مختصاتی برای توصیف حالت های تعادل این سیستم لازم اند؟
 (ب) چند معادله حالت وجود دارد؟ چه مثال های نمونه ای برای این معادلات

وجود دارند؟

(ج) عبارت مربوط به dW 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 به دلخواه تغییر داد، قرار گرفته است. دو فیلم سطحی و مایع بین آنها را به عنوان سیستم در نظر بگیرید.

(الف) مختصات مورد نیاز کدامند؟

(ب) چند معادله حالت وجود دارد؟

(ج) عبارت مربوط به dW چیست؟

(د) مختصات مستقل مناسب را انتخاب کنید.

۱۶-۳ سیستمی را طراحی کنید که شامل یک گاز کامل غیرمغناطیسی، یک جامد پارامغناطیسی، و یک باتری برگشت پذیر باشد و همه آنها توسط دیواره‌های گرما بر از یکدیگر جدا شده باشند. یک نمودار رسم کنید.

(الف) مختصات سیستم کدامند؟

(ب) چند معادله حالت وجود دارد؟

(ج) عبارت مربوط به dW چیست؟

(د) مختصات مستقل مناسب را انتخاب کنید.

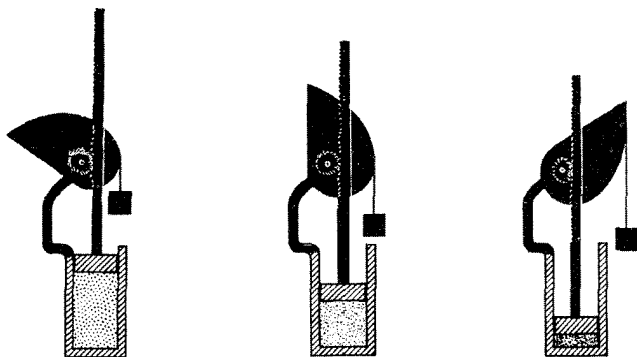
گرما و قانون اول ترمودینامیک

۱.۴ کار و گرما

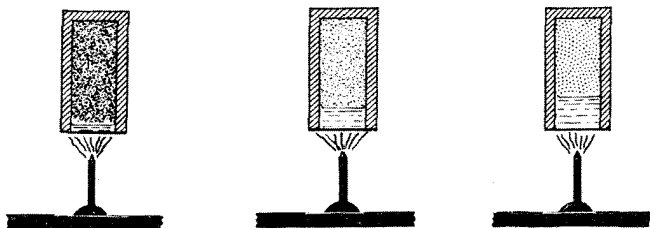
در فصل ۳ نشان دادیم که چگونه یک سیستم را می‌توان توسط یک فرایند ایستاوار از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی انتقال داد و کار انجام شده را محاسبه کرد. لیکن راههای دیگری نیز برای تغییر حالت یک سیستم وجود دارند که لزوماً با انجام کار همراه نیستند. به عنوان مثال سه فرایندی را که طرح‌وار در شکل ۱.۴ نشان داده شده‌اند در نظر بگیرید. در قسمت (الف)، سیالی در داخل یک مجموعه متشکل از یک سیلندر و یک پیستون که توسط جسم معلقی به محیط اطراف مرتبط است، دستخوش انبساط بی‌دررو می‌شود، به طوری که در حین انبساط جسم بالا می‌رود، در حالی که سیال همیشه نزدیک به تعادل باقی می‌ماند.* در قسمت (ب)، مایعی با بخار خود در تعادل است و توسط یک دیواره گرما بر با محصولات احتراقی داغ حاصل از یک چراغ بنزن در تماس است و تبخیر می‌شود. این تبخیر با بالا رفتن دما و فشار همراه است و بدون انجام کار صورت می‌گیرد. در قسمت (ج)، یک سیال در اثر تماس با شعله چراغ بنزن منبسط می‌شود.

* طرح ماهرانه دستگاه شکل ۱.۴ از آن اشمیت است که در کتاب زیر آمده است

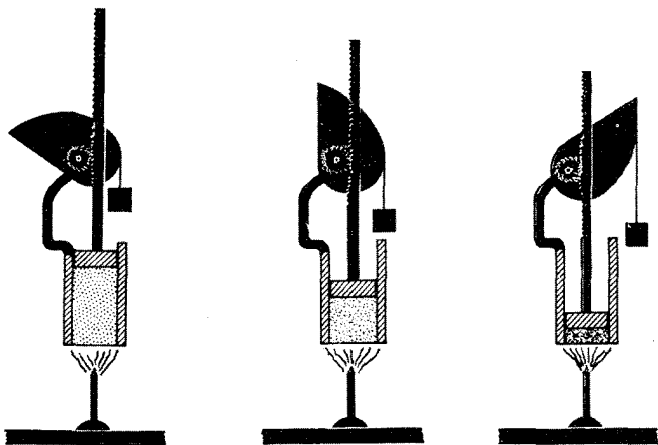
E. Schmidt, *Thermodynamics: Principles and Applications to Engineering*,
Dover, New York, 1966.



الف



ب

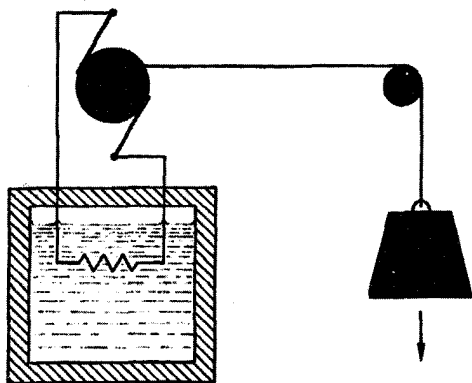


ج

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 از آشنا ترین تجربیات بشر می‌باشد. خوب می‌دانیم که دمای نهایی دو سیستم بین دمای اولیه است. تا آغاز قرن نوزدهم، این پدیده‌ها، که موضوع گرماسنجی را تشکیل می‌دهند، با فرض وجود یک جوهر یا شکلی از ماده به نام کالریک یا گرما در هر جسم توضیح داده می‌شد. عقیده بر آن بود که جسم با دمای بالا، دارای مقدار زیادی کالریک، و جسم با دمای پایین، فقط دارای مقدار کمی کالریک است. وقتی که این دو جسم نزدیک یکدیگر قرار می‌گرفتند، جسمی که از نظر کالریک غنی بود مقداری از آن را به جسم دیگر می‌داد و به این ترتیب دمای نهایی بین دو دمای اولیه قرار می‌گرفت. گرچه ما اکنون می‌دانیم گرما جوهری نیست که مقدار کل آن ثابت باقی بماند، با وجود این، تغییراتی را که در شکل ۱.۴ ب و ج رخ می‌دهند، به انتقال «چیزی» از جسم واقع در دمای بالاتر به جسم واقع در دمای پایینتر نسبت می‌دهیم و آن «چیز» را گرما می‌نامیم. بنابراین، ما به عنوان یک تعریف گرماسنجی از گرما، می‌پذیریم که آنچه بین سیستم و محیط صرفاً به علت اختلاف دما منتقل می‌شود، گرماست. واضح است که یک دیواره بی‌دررو نسبت به گرما غیر قابل نفوذ، یا عایق گرماست، و یک دیواره گرما بر دسانای گرما می‌باشد.

باید توجه داشته باشیم که تصمیم در مورد اینکه یک تغییر حالت خاص، شامل انجام کار است یا انتقال گرما، ابتدا مستلزم ارائه جوابهایی بدون ابهام به سؤالات زیر است: سیستم چیست و محیط آن کدام است؟ مثلاً در شکل ۲.۴، مقاومتی که در آب غوطه‌ور است، جریانی را از خود عبور می‌دهد که توسط یک مولد الکتریکی که به کمک یک جسم



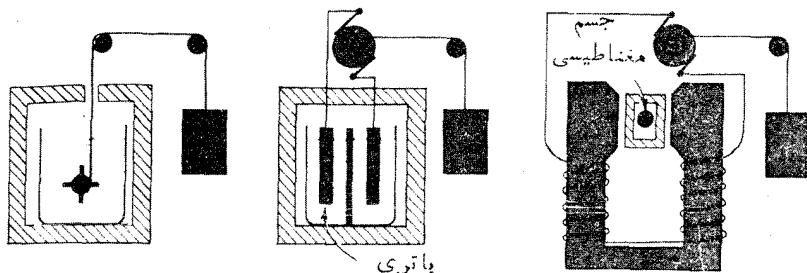
شکل ۲.۴ این که یک فرایند را یک برهم کنش کاری و یا یک برهم کنش گرمایی بدانیم، بستگی به نحوه انتخاب سیستم دارد.

پایین رونده چرخانده می شود، ایجاد شده است. اگر فرض کنیم معورهای ترقه‌ها بدون اصطکاک باشند و مولد الکتریکی و سیمهای رابط فاقد مقاومت باشند، دستگاهی خواهیم داشت که توسط آن حالت ترمودینامیکی یک سیستم متشکل از آب و مقاومت، فقط از طریق مکانیکی، یعنی انجام کار، تغییر می کند. ولی چنانچه مقاومت به عنوان سیستم، و آب به عنوان محیط در نظر گرفته شود، به علت اختلاف دمایی که بین مقاومت و آب وجود دارد، از مقاومت مقداری گرما انتقال می یابد. همچنین اگر بخش کوچکی از آب به عنوان سیستم و بقیه آب به عنوان محیط در نظر گرفته شود، بار دیگر انتقال گرما وجود خواهد داشت. لیکن اگر سیستم آب و مقاومت را یک سیستم مرکب فرض کنیم، محیط شامل جسمی که دمای آن با دمای سیستم متفاوت باشد نخواهد بود، و بنابراین هیچ گرمایی بین این سیستم مرکب و محیط آن، انتقال نخواهد یافت.

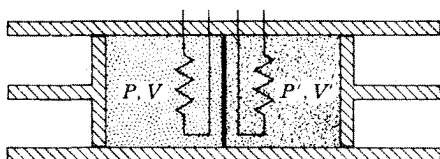
۲.۴ کار بی دررو

شکلهای ۱.۴ الف و ۲.۴ نشان می دهند سیستمی که کاملاً توسط یک پوش بی دررو احاطه شده است، باز هم می تواند با محیط مرتبط شده و کار انجام دهد. سه مثال ساده دیگر برای کاری بی دررو در شکل ۳.۴ نشان داده شده است. این یک واقعیت مهم تجربی است که حالت یک سیستم را می توان با انجام کاری بی دررو فقط، از یک حالت اولیه معین به یک حالت نهایی تغییر داد.

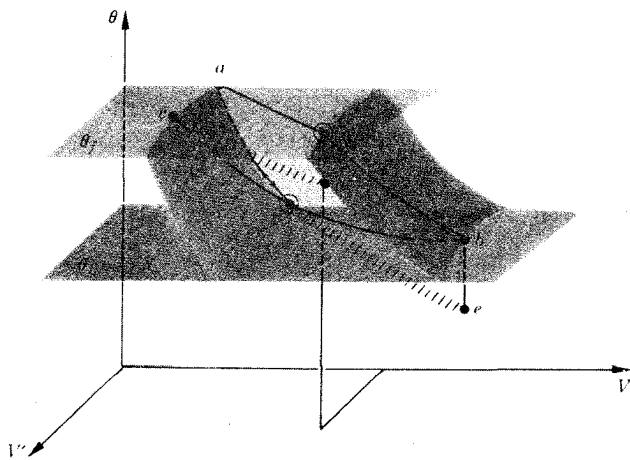
سیستم مرکبی را که در شکل ۲.۴ الف نشان داده شده است و عبارت است از یک سیال هیدروستاتیکی و دو مقاومت غوطه ور که هر کدام در یک سوی دیواره گرما برقرار گرفته است، در نظر بگیرید. این سیستم می تواند به دو طریق با محیط خود برهم کنش کار بی دررو کند. این کار را می توان با به داخل و خارج راندن بطنی (فرایند ایستوار) یکی از بیستونها و



شکل ۳.۴ کار بی دررو.



(الف)



(ب)

شکل ۴.۴ (الف) يك سیستم مرکب که بر روی آن کار بی‌دررو به دو طریق ممکن است انجام شود. **(ب)** اتمال دو حالت i و f از طریق چند مسیر بی‌درروی مختلف.

یا هر دو به طوری که رابطه $W = - \int P dV$ برقرار باشد انجام داد. در این رابطه P مقدار تعادلی است. همچنین می‌توانیم این کار را به خارج و داخل راندن خیلی سریع (فرایند غیر ایستاوار) یکی از پیستونها و یا هر دو، به طوری که فشار وارد بر پیستون کمتر از مقدار تعادلی باشد، انجام دهیم. اگر پیستون با سرعتی بیش از سرعت مولکولهای سیال بیرون کشیده شود، سیال هیچگونه کاری بر روی پیستون انجام نخواهد داد. چنین فرایندی را انبساط آزاد می‌نامند، و در فصل آینده به طور مشروح‌تر مورد بحث قرار خواهد گرفت. تکرار می‌کنیم که یک راه انجام کار، عبارت از راندن آهسته یا سریع یک یا هر دو پیستون به طرف داخل یا به طرف خارج است. راه دیگر انجام کار بر روی سیستم عبارت از اتلاف انرژی الکتریکی در مقاومتهایی است که جریان موجود در آنها به وسیله مولدهایی که توسط

اجسام پایین‌رونده کار می‌کنند، تأمین می‌شود. (دقیقاً همین اثرات را می‌توان بر اثر اتلاف انرژی مکانیکی در سیالها با به هم زدن نامرتب آنها توسط پره‌هایی که به وسیله اجسام پایین‌رونده کار می‌کنند، ایجاد کرد.)

همان‌طور که در فصل ۳ دیدیم، مناسبترین مختصات مستقل این سیستم عبارتند از θ یا دمای مشترك، و دو حجم V' و V . حالت‌های i و f سیستم، که در نمودار $\theta V'$ در شکل ۴.۴ نشان داده شده‌اند، به‌طور دلخواه انتخاب شده‌اند و این امر که دما در حالت f بیش از حالت i می‌باشد صرفاً تصادفی است. در مسیر iaf ، منحنی خط‌چین ia نمایشگر يك تراکم ایستوار بی‌دررو است که توسط یکی از پیستونها انجام می‌شود. این منحنی بر روی سطحی رسم شده است که دو صفحه همدما را قطع می‌کند. وجود چنین سطح بی‌دررو برگشت‌پذیری در بخش ۷.۸ ثابت خواهد شد. ولی در اینجا باید متذکر شد که چون ia فقط از طریق يك حرکت آهسته و بدون اصطکاک پیستون انجام می‌شود، می‌توان آن را یا در جهت ia و یا در جهت ai انجام داد. منحنی af نمایشگر اتلاف بی‌درروی انرژی الکتریکی در ارتباط با حرکاتی از پیستون است که سیستم را در دمای ثابت نگه می‌دارد. به عبارت دیگر، خط af نمایشگر فرایندی است که هم بی‌دررو است و هم همدما! لیکن يك تفاوت عمده بین این فرایند و فرایند قبلی وجود دارد: فرایند af فقط در يك جهت امکان‌پذیر است. شما می‌توانید بنا عبور دادن جریان از يك مقاومت به آن انرژی اضافه کنید، ولی نمی‌توانید از آن انرژی بگیرید.

مسیر ibf نمایشگر بی‌درروی دیگری برای بردن سیستم از i به f است. منحنی ib نمایشگر فرایند اتلافی است که با مقاومتها به انجام می‌رسد، و منحنی bf مربوط به فرایند ایستوار است که تنها با پیستونهای بدون اصطکاک انجام می‌گیرد. مانند سابق، bf می‌تواند در هر دو جهت انجام گیرد در صورتی که ib فقط در يك جهت انجام‌پذیر است.

البته، مسیرهای بی‌درروی بسیاری وجود دارد که i و f را به یکدیگر متصل می‌کنند، مانند $icdf$ ، که در آن فرایند cd يك انبساط غیر ایستوار است که توسط حرکت سریع و رو به بیرون یکی از دو پیستون یا هر دوی آنها ایجاد می‌شود، و فرایند df با بی‌حرکت‌نگه داشتن هر دو پیستون و اتلاف انرژی الکتریکی در يك یا هر دو مقاومت، انجام می‌گیرد. يك مسیری بی‌درروی ممکن دیگر عبارات است از حرکت سریع و رو به بیرون پیستونها که ایجاد يك انبساط غیر ایستوار، ie ، می‌کند و به دنبال آن اتلاف انرژی الکتریکی، eb ، به‌طریقه هم‌حجم می‌آید، و سپس يك تراکم ایستوار، bf ، انجام می‌گیرد. اگرچه در امتداد مسیرهای مختلفی که بین دو حالت مشترك وجود دارند، اندازه‌گیریهای دقیقی از کار بی‌دررو به عمل 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 به طریقۀ بی‌دررو از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی برده شود، کار انجام شده برای تمام مسیرهای بی‌دررو که این دو حالت را به یکدیگر مربوط کنند یکسان است.

هرگاه یک کمیت فقط به حالت اولیه و نهایی بستگی داشته باشد و به مسیرهایی که آنها را به یکدیگر مربوط می‌سازند بستگی نداشته باشد، می‌توان به نتیجه مهمی در مورد آن دست یافت. دانشجو به خاطر می‌آورد که در مکانیک، وقتی که جسمی در یک میدان گرانشی از نقطه‌ای به نقطه دیگر جابجا می‌شود، کار انجام شده در غیاب اصطکاک فقط بستگی به مکانهای دو نقطه دارد نه به مسیری که جسم می‌پیماید. از این موضوع چنین نتیجه گرفتیم که تابعی از مختصات فضایی جسم وجود دارد که تفاضل مقادیر نهایی و اولیه آن برابر با کار انجام شده است. این تابع، تابع انرژی پتانسیل نامیده می‌شود. به همین ترتیب، کار انجام شده در حرکت دادن یک بار الکتریکی از نقطه‌ای به نقطه دیگر یک میدان الکتریکی نیز مستقل از مسیر است و به صورت تفاضل مقدار یک تابع (تابع پتانسیل الکتریکی) در حالت نهایی و مقدار آن در حالت اولیه قابل بیان می‌باشد. بنابراین، از قانون اول ترمودینامیک نتیجه می‌شود که تابعی از مختصات یک سیستم ترمودینامیکی وجود دارد که تفاضل مقادیر آن در حالت نهایی و حالت اولیه، برابر با کار بی‌درروی لازم برای رفتن از یک حالت به حالت دیگر می‌باشد. این تابع موسوم به تابع انرژی داخلی است.

اگر تابع انرژی داخلی را با U نشان دهیم، داریم

$$W_{i \rightarrow f}(\text{بی‌دررو}) = U_f - U_i \quad (1-4)$$

که در آن، علامتها طوری هستند که اگر کار مثبت بر روی سیستم انجام گیرد، انرژی آن افزایش می‌یابد.

۳.۴ تابع انرژی داخلی

تعبیر فیزیکی تفاضل $U_f - U_i$ عبارت است از تغییر انرژی سیستم. بنابراین، تساوی تغییر انرژی و کار بی‌دررو بیانگر اصل بقای انرژی است. لیکن باید تأکید کرد که این معادله بیانگر چیزی بیش از اصل بقای انرژی است. این رابطه بیان می‌کند که یک تابع انرژی وجود دارد که تفاضل بین دو مقدار آن برابر است با تغییر انرژی سیستم. انرژی داخلی عبارت از تابعی از آن تعداد مختصات ترمودینامیکی است که برای

مشخص کردن حالت سیستم لازم اند. به عنوان مثال، حالت‌های تعادل يك سیستم هیدروستاتیکی، که توسط سه مختصه ترمودینامیکی P ، V و θ قابل توصیف هستند را می‌توان به کمک فقط دوتای این مختصات کاملاً تعیین کرد. زیرا مختصه سوم را معادله حالت تثبیت می‌کند. بنابراین، می‌توان انرژی داخلی را فقط تابعی از دو مختصه ترمودینامیکی (یعنی هر گروه دوتایی از آنها) دانست. این مطلب برای هر يك از سیستم‌های ساده‌ای که در فصل ۲ تشریح شده‌اند، صادق است. همیشه ممکن نیست که این تابع را به شکل ساده ریاضی بنویسیم. غالباً، شکل دقیق تابع را نمی‌دانیم. اما باید در نظر داشته باشیم مادامی که بتوان از وجود چنین تابعی مطمئن شد، دانستن صورت واقعی آن ضرورتی ندارد.

اگر مختصات مشخص کننده دو حالت اختلاف بینهایت کوچکی با یکدیگر داشته باشند، تغییرات انرژی داخلی dU است، که يك دیفرانسیل کامل می‌باشد، زیرا دیفرانسیل يك تابع واقعی است. در مورد يك سیستم هیدروستاتیکی، اگر U تابعی از θ و V باشد داریم

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

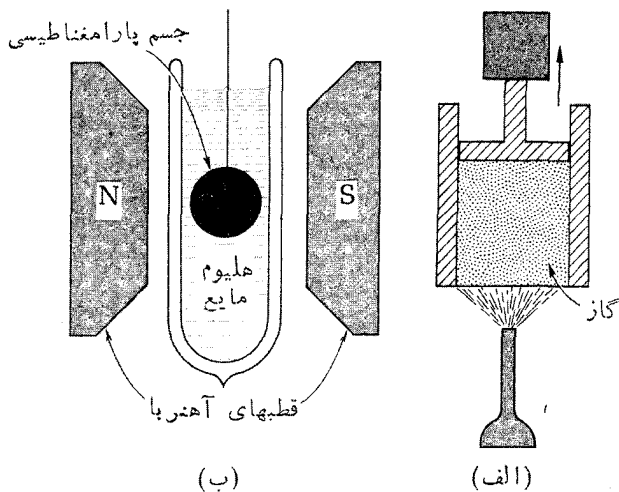
یا، اگر U را تابعی از θ و P فرض کنیم داریم

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

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

۳.۴ فرمولبندی ریاضی قانون اول ترمودینامیک

ما تاکنون فرایندهایی را بررسی کرده‌ایم که در آنها سیستم فقط از طریق انجام کار بی‌دررو دستخوش تغییر می‌شود. این گونه آزمایشها باید برای اندازه‌گیری تغییر حاصل در تابع انرژی يك سیستم انجام شوند، ولی این فرایندها از جمله فرایندهایی که معمولاً در آزمایشگاهها انجام می‌شوند نیستند. در شکل ۵.۴ دو نمونه از فرایندهایی که در آنها تغییر حالت به‌طور بادررو صورت می‌گیرد، نشان داده شده‌اند. در نمونه (الف) يك گاز با شعله چراغ بنزن که دمای آن از دمای گاز بیشتر است در تماس است و همزمان با آن می‌تواند منبسط شود. در



شکل ۵.۴ فرایندهای بادردو.

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

اکنون دو آزمایش متفاوت را که بر روی يك سیستم انجام می‌شوند در نظر می‌گیریم. در يك آزمایش، کاری در روی لازم جهت تغییر حالت سیستم از t به f را اندازه می‌گیریم. این مقدار برابر است با $U_f - U_t$. در آزمایش دیگر ترتیبی می‌دهیم که سیستم همان تغییر حالت را به‌طور بادردو طی کند، و کار انجام‌شده را اندازه می‌گیریم. نتیجه این قبیل آزمایشها این است که کاد بادردو برابر با $U_f - U_t$ نیست. برای این که نتیجه حاصل با اصل بقای انرژی سازگار باشد، اجباراً باید نتیجه بگیریم که انرژی از طریق غیر از انجام کار انتقال یافته است. این انرژی، که انتقالش بین سیستم و محیط آن بر طبق اصل بقای انرژی لازم است و فقط به‌علت اختلاف دمای بین سیستم و محیط آن صورت گرفته است، همان چیزی است که ما قبلاً آن را گرما نامیده‌ایم. بنابراین، تعریف ترمودینامیکی گرما به‌صورت زیر است: وقتی يك سیستم، که محیط آن دو دمای متفاوتی است و بر روی آن می‌توان کاد انجام داد، دستخوش فرایندی می‌شود، انرژی که از طریق غیر مکانیکی منتقل می‌شود و برابر تفاضل تغییر انرژی داخلی و کاد انجام شده است، گرما نامیده می‌شود. اگر این تفاضل را با Q نشان دهیم، داریم

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

و یا

$$U_f - U_i = Q + W$$

(۲-۲)

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

باید تأکید شود که فرمولبندی ریاضی قانون اول شامل سه نظریه مرتبط با یکدیگر است که عبارتند از: (۱) وجود یک تابع انرژی داخلی؛ (۲) اصل بقای انرژی؛ (۳) تعریف گرما به عنوان انرژی گذرا به سبب اختلاف دما.

سایه‌ها طول کشید تا معلوم شد که گرما نوعی انرژی است. اولین دلیل قاطع مبنی بر اینکه گرما نمی‌تواند یک ماده باشد، توسط بنیامین تامپسون، یک آمریکایی اهل ورن، ماساچوست، که بعدها به کنترومفورد باواریا ملقب گردید، عرضه شد. در سال ۱۷۷۷ / ۱۷۹۸، رومفورد در هنگام سوراخ کردن لوله توپ، افزایش دما را در براده‌های برنج مشاهده کرد و چنین نتیجه گرفت که کار انجام شده برای سوراخ کردن لوله باعث جریان گرما شده است. یک سال بعد، سرهمفری دیوی^۲ کوشید تا نشان دهد که دو قطعه یخ را می‌توان با مالش به یکدیگر ذوب کرد. فکر او این بود که نشان دهد گرما یکی از مظاهر انرژی است، ولی آزمایش او بدون نتیجه بود.

این نظر که گرما شکلی از انرژی است در سال ۱۸۳۹ / ۱۲۱۸ توسط سگون^۳، مهندس فرانسوی، و در سال ۱۸۴۲ / ۱۲۲۱ توسط مایر، یک پزشک آلمانی، ارائه شد، ولی هیچگونه آزمایش تعیین کننده‌ای توسط هیچیک از آنها انجام نگرفت. این کار به عهده ژول که یک محقق مستقل با آزمایشگاهی خصوصی بود افتاد؛ او از سال ۱۸۴۰ تا ۱۸۴۹ (۱۲۱۹ تا ۱۲۲۸ هـ ش) با انجام یک رشته آزمایشهای تحسین برانگیز در مورد رابطه بین گرما و کار، دنیا را متقاعد ساخت که چنین رابطه‌ای وجود دارد و یک بار و برای همیشه معادل بودن گرما و کار را اثبات کرد. فن هلمولتز^۴، اهمیت دوران‌ساز تحقیقات ژول را درک کرد و در سال ۱۸۴۷ / ۱۲۲۶ مقاله درخشانی نوشت که در آن نظرات ژول را در علوم شیمی-فیزیک و فیزیولوژی، به کار 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 يك سیستم به بخش دیگر و یا از يك سیستم به سیستم دیگر، صرفاً به علت اختلاف دما جریان پیدا می کند. در خلال جریان ما از تمامی فرایندها، 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 می باشد. بنابراین، گرما عبارت است از

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q} dt$$

و تنها هنگامی می توان آن را تعیین کرد که زمان $\tau_2 - \tau_1$ سپری شده باشد. فقط پس از پایان یافتن جریان است که می توان گرما را به عنوان «انرژی داخلی منتقل شده از يك سیستم با دمای بالاتر به يك سیستم با دمای پایتتر» تلقی کرد.

ادای عبارت «گرما در يك جسم» غلط است، همان گونه که سخن گفتن از «کار در يك جسم» نیز غلط است. انجام کار و جریان گرما روشهایی هستند که توسط آنها انرژی داخلی يك سیستم تغییر داده می شود. جدا کردن یا تقسیم کردن انرژی داخلی به يك بخش مکانیکی و يك بخش گرمایی غیرممکن است.

دیدیم که عموماً کار انجام شده بر روی يك سیستم یا توسط آن، تابعی از مختصات سیستم نیست بلکه بستگی به مسیری دارد که طی آن سیستم از حالت اولیه به حالت نهایی آورده شده است. دقیقاً همین مطلب در مورد گرمای منتقل شده به سیستم یا گرمای انتقال یافته از آن صادق می باشد. Q تابعی از مختصات ترمودینامیکی نیست بلکه به مسیر بستگی دارد. بنابراین، يك مقدار بینهایت کوچک گرما، يك دیفرانسیل غیرکامل است و با نماد dQ نشان داده می شود.

فرض کنید سیستم A با سیستم B در تماس گرمایی باشد و دو سیستم توسط دیواره های بی دررو احاطه شده باشند. در مورد سیستم A به تنهایی، داریم

$$U_f - U_i = Q + W$$

در مورد سیستم B به تنهایی، داریم

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

از جمع این دو معادله به دست می آوریم

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

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

عبارت از کار انجام شده توسط سیستم مرکب است، نتیجه می‌شود که $Q+Q'$ گرمای منتقل شده توسط سیستم مرکب است. چون سیستم مرکب توسط دیواره‌های بی‌دررو احاطه شده است داریم

$$Q+Q' = 0$$

و

$$Q = -Q' \quad (۳-۴)$$

به عبارت 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

فرایندی که فقط با تغییرات بینهایت کوچک در مختصات ترمودینامیکی یک سیستم همراه است یک فرایند بینهایت کوچک نامیده می‌شود. برای چنین فرایندی قانون اول به صورت زیر درمی‌آید

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (۴-۴)$$

اگر فرایند بینهایت کوچک ایستاوار باشد، dU و δW را فقط می‌توان برحسب مختصات ترمودینامیکی بیان کرد. فرایند ایستاوار، فرایندی است که در آن، سیستم از یک حالت تعادل اولیه گذشته و به یک حالت تعادل مجاور می‌رسد.

برای یک فرایند بینهایت کوچک ایستاوار در یک سیستم هیدروستاتیکی، قانون اول به صورت زیر در می‌آید

$$dU = \delta Q - P dV \quad (۵-۴)$$

که در آن U تابع دو مختصه از سه مختصه ترمودینامیکی و P ، همان طور که می‌دانیم، تابعی از V و θ است. برای هر یک از سیستم‌های ساده دیگر می‌توان به طوری که در جدول ۱.۴ آمده است، معادله مشابهی نوشت.

برای بررسی سیستم‌های پیچیده تر فقط باید δW در قانون اول را با دو جمله یا بیشتر، جایگزین کنیم. به عنوان مثال، در مورد یک سیستم مرکب شامل دو بخش هیدروستاتیکی که توسط یک دیواره گرماباز از یکدیگر جدا شده‌اند، δQ را می‌توان به شکل

$$\delta Q = dU + P dV + P' dV' \quad (۶-۴)$$

جدول ۱۰۴ قانون اول ترمودینامیک برای سیستمهای ساده

سیستم	قانون اول	U تابعی از دو تا از مختصات زیر است
سیستم هیدروستاتیکی	$dU = \delta Q - P dV$	P, V, θ
سیم	$dU = \delta Q + \mathcal{F} dL$	\mathcal{F}, L, θ
فیلم سطحی	$dU = \delta Q + \mathcal{J} dA$	\mathcal{J}, A, θ
باتری الکتریکی	$dU = \delta Q + \mathcal{E} dZ$	\mathcal{E}, Z, θ
بره دی الکتریک	$dU = \delta Q + E d\Pi$	E, Π, θ
میله پارامغناطیسی	$dU = \delta Q + \mu_0 \mathcal{H} dM$	\mathcal{H}, M, θ

نوشت، در صورتی که برای یک گاز پارامغناطیسی داریم

$$\delta Q = dU + P dV - \mu_0 \mathcal{H} dM \quad (7-4)$$

جملات طرف راست معادلات (۴-۵)، (۴-۶)، و (۴-۷) معروف به صورت‌های دیفرانسیلی فافی^۱ هستند و مسئله قابلیت انتگرال‌گیری آنها مسئله جالب توجه و مهمی است که بعداً مطالعه خواهد شد. با این همه، در اینجا، خوب است فرق اساسی بین معادلات (۴-۵) و (۴-۶) را بیان کنیم تا تأکید ظاهراً بی‌موردی را که بر روی سیستمهای با بیش از دو مختصه مستقل گذاشته می‌شود توجیه کرده باشیم. از آنجا که عبارت طرف چپ در معادلات (۴-۵) و (۴-۶) معرف مقدار بینهایت کوچک گرمای δQ است، و از آنجا که گرمای منتقل شده بستگی به مسیر دارد، δQ یک دیفرانسیل غیر کامل است و صورت‌های دیفرانسیلی فافی، دیفرانسیل‌های غیر کامل‌اند. لیکن یک دیفرانسیل غیر کامل را اغلب می‌توان با ضرب آن در تابعی که به‌عامل انتگرال‌گیری معروف است تبدیل به دیفرانسیل کامل کرد. صورت دیفرانسیلی فافی که δQ مربوط به یک سیستم ساده با دو مختصه مستقل را نشان می‌دهد، دارای این خاصیت ریاضی است که همیشه می‌توان یک عامل انتگرال‌گیری برای آن پیدا کرد. این یک قانون طبیعت نیست، بلکه یک نتیجه کاملاً ریاضی این امر است که فقط دو مختصه مستقل وجود دارد.

لیکن وقتی سه مختصه مستقل یا بیشتر وجود داشته باشند، وضعیت کاملاً فرق می‌کند. به طور کلی، يك صورت دیفرانسیلی فانی که شامل سه دیفرانسیل است، عامل انتگرال گیری قبول نمی‌کند؛ ولی، به علت وجود يك قانون جدید طبیعت (قانون دوم ترمودینامیک)، صورت دیفرانسیلی فانی که معرف dQ است، يك عامل انتگرال گیری دارد. این مطلب بسیار جالب توجه است که عامل انتگرال گیری dQ که برای سیستمهایی با هر تعداد متغیر مستقل پیدامی‌شود، يك تابع اختیاری از فقط دمای تجربی است، که این تابع برای تمام سیستمها یکی است. این نتیجه ما را قادر می‌سازد که يك دمای مطلق ترمودینامیکی (یا کلوین)، همان‌طور که در فصل ۷ خواهیم دید، تعریف کنیم.

۷.۴ ظرفیت گرمایی و اندازه گیری آن

وقتی که گرما توسط يك سیستم جذب می‌شود، بسته به نوع فرایند جذب، ممکن است يك 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

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

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

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

$$C = \frac{dQ}{d\theta}$$

(۸-۴)

در بررسی کمیتهای فزونور (بخش ۱۳.۲)، مانند حجم یا انرژی داخلی، معمولاً بهتر است که این کمیتهای را بر جرم نمونه مورد نظر تقسیم کنیم و حجم واحد جرم یا انرژی داخلی واحد جرم را مشخص کنیم. این کمیتهای «ویژه خوانده می‌شوند. صفت «ویژه» به معنای «بر واحد جرم» است. ظرفیت گرمایی، يك کمیت فزونور است، و «ظرفیت گرمایی ویژه»، یا به طور خلاصه «گرمای ویژه»، بر حسب $J/kg \cdot K$ یا $kJ/kg \cdot K$ اندازه گرفته می‌شود. وقتی که گرماهای ویژه اجسام مختلف با یکدیگر مقایسه می‌شوند، هیچ قانونمندی جالب توجهی مشاهده نمی‌شود. لیکن، وقتی که يك واحد از ماده (يك جرم بخصوص برای

هر ماده) به نام مول به کار می‌رود، قانونمندیهایی چشمگیری (که در فصل ۹ تشریح خواهد شد) پدید می‌آیند.

یک مول عبارت است از مقداری از ماده که تعداد اجزای بنیادی آن (مولکولها، اتمها، یونها، و غیره) برابر با تعداد اتمهای 12×10^{23} کیلوگرم کربن ۱۲ باشد. این تعداد اتمهای کربن ۱۲، عدد آووگادرو، N_A خوانده می‌شود و برابر است با $\frac{12 \text{ ذره}}{\text{مول}} \times 10^{23} \times 6.023$. اگر جرم یک اتم m باشد، جرم یک مول از اتمها عبارت از mN_A است. این کمیت، یعنی جرم مولی، در گذشته «وزن مولکولی» خوانده می‌شده است. چنانچه جرم مولی را با حرف M نشان دهیم، داریم

$$M = mN_A$$

و تعداد مولها، n ، عبارت است از

$$n = \frac{\text{جرم کل}}{M}$$

اگر C ظرفیت گرمایی n مول باشد، ظرفیت گرمایی مولی، c ، توسط رابطه

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{d\theta}$$

تعیین می‌شود و بر حسب $J/\text{mol} \cdot K$ یا $\text{kJ}/\text{mol} \cdot K$ اندازه گیری می‌شود.

ظرفیت گرمایی، بسته به فرایندی که سیستم در حین انتقال گرما طی می‌کند، ممکن است منفی، صفر، مثبت، یا بینهایت باشد. ظرفیت گرمایی فقط برای یک فرایند معین دارای مقدار معین است. در مورد یک سیستم هیدروستاتیکی، نسبت $dQ/d\theta$ وقتی که فشار ثابت نگه داشته شود، دارای مقدار منحصر به فردی است. تحت این شرایط، C ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نامیده می‌شود و آن را با نماد C_P نمایش می‌دهند، که داریم

$$C_P = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_P \quad (9-2)$$

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

$$C_V = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_V \quad (10-2)$$

و بستگی به V و θ هر دو دارد. عموماً، C_P و C_V متفاوت اند. هر دو به‌طور کامل در این کتاب مورد بحث قرار خواهند گرفت. هر سیستم ساده، همان‌طور که در جدول ۲.۴ نشان

جدول ۲.۴ ظرفیتهای گرمایی سیستمهای ساده

نماد	ظرفیتهای گرمایی	سیستم
C_p	در فشار ثابت	هیدروستاتیکی
C_V	در حجم ثابت	
C_T	در کشش ثابت	خطی
C_L	در طول ثابت	
C_s	در کشش سطحی ثابت	سطح
C_A	در مساحت ثابت	
C_ϵ	در emf ثابت	الکتریکی
C_Z	در «بار» ثابت	
G_E	در میدان الکتریکی ثابت	دی الکتریک
G_{II}	در قطبش ثابت	
C_H	در میدان مغناطیسی ثابت	مغناطیسی
C_M	در آهنربایش ثابت	

داده شده است، دارای ظرفیتهای گرمایی متعلق به خود می باشد.

هر ظرفیت گرمایی تابع دو متغیر است. لیکن می توان در محدوده کوچکی از تغییرات این مختصات، ظرفیت گرمایی را عملاً ثابت تلقی کرد. غالباً، بدون اینکه مرتکب خطای بزرگی شویم، می توانیم یک ظرفیت گرمایی را مساوی با ظرفیت گرمایی دیگر قرار دهیم. بدین ترتیب، C_H یک جامد پارامغناطیسی گاهی با تقریب خیلی خوبی مساوی C_M است. اندازه گیری ظرفیت گرمایی جامدات یکی از مهمترین اهداف تجربی فیزیک نوین است،

زیرا مقادیر عددی ظرفیت حرارتی یکی از مستقیم‌ترین وسایلی است که به کمک آن می‌توان صحت و سقم محاسبات فیزیکدانهای نظری را تعیین کرد و درباره اعتبار فرضیهایی که بعضی از نظریه‌های فیزیک نوین را تشکیل می‌دهند، تصمیم گرفت. تقریباً همیشه نوعی روش اندازه‌گیری الکتریکی به کار برده می‌شود. اگر یک سیم مقاومت دور نمونه‌ای از ماده که به شکل استوانه است پیچیده شود، و سیم و نمونه هر دو به عنوان سیستم تلقی شوند، انرژی الکتریکی تلف شده در سیم را به عنوان کار تعبیر می‌کنیم. لیکن، اگر سیم را بخشی از سیستم محسوب نکنیم، انرژی تلف شده در سیم را که به علت اختلاف دمای (هرچند کم) سیم و نمونه حاصل می‌شود و در نمونه مورد نظر جریان می‌یابد، به عنوان حرارت تلقی می‌کنیم. این سیم اغلب اوقات پیچک گرمایی خوانده می‌شود. اگر جریان داخل سیم I و اختلاف پتانسیل دوسر آن \mathcal{E} باشد، حرارت dQ که از پیچک گرمایی در مدت زمان dt خارج می‌شود از رابطه

$$dQ = \mathcal{E} I dt$$

محاسبه می‌شود. اگر \mathcal{E} بر حسب ولت، I بر حسب آمپر، و t بر حسب ثانیه اندازه‌گیری شود، گرما بر حسب ژول بیان خواهد شد. شکل، اندازه و ساختمان گرماسنج، پیچکهای گرمایی، دماسنجهای، و غیره، به ماهیت ماده‌ای که باید تحت مطالعه قرار گیرد و به گستره دمای مورد نظر بستگی دارند. غیرممکن است بتوان گرماسنجی در نظر گرفت که برای تمام اهداف مناسب باشد. به طور کلی، اندازه‌گیری هر ظرفیت گرمایی یک مسئله تحقیقی است که مستلزم توانایی یک فیزیکدان یا فیزیک‌شیمیدان مجرب، بر خورداری از تسهیلات یک کارگاه خوب، و مهارت یک شیشه‌گر ماهر است.

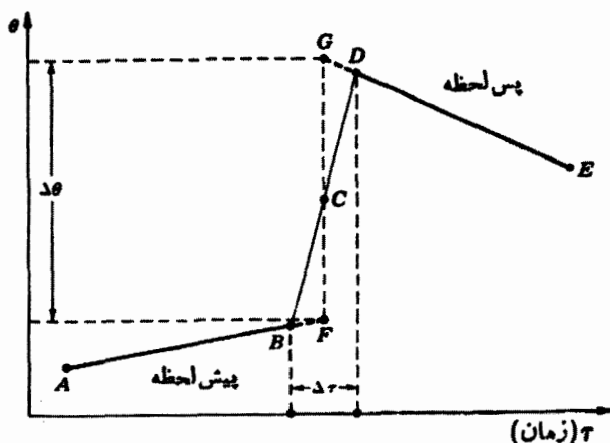
در گرماسنجی نوین، به‌ویژه در مورد جامداتی که در دماهای پایین قرار دارند، نمونه مورد نظر در فضایی که تا درجه زیادی تخلیه شده است توسط نخهای نایلونی نازک یا یک رسانای ضعیف دیگر، آویخته می‌شود. یک پیچک گرمایی دور نمونه پیچیده می‌شود و یک ترموکوپل یا یک دماسنج مقاومتی (که بسته به گستره گرما از جنس پلاتین، کربن یا ژرمانیم است) در سوراخ کوچکی که برای این منظور ایجاد شده است، قرار داده می‌شود. سیمهای رابط در گرم‌کننده و سیمهای حامل جریان داخل دماسنج و اختلاف پتانسیل دوسر دماسنج را برای جلوگیری از انتقال گرمای زیاد بین نمونه و محیط آن خیلی نازک می‌سازند. دمای نمونه بر حسب تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود؛ و وقتی که مانند شکل ۶.۴ رسم شود، خط AB را که با عبارت «پیش لحظه» مشخص شده است به دست می‌دهد. در لحظه متناظر با

نقطه B ، کلیدی بسته می‌شود و جریانی در گرم کننده برقرار می‌شود و در همان لحظه يك کرومومتر الکتریکی شروع به کار می‌کند. پس از گذشت فاصله زمانی کوتاه $\Delta\tau$ ، کلید باز می‌شود و کرومومتر متوقف می‌گردد. سپس دما دوباره برحسب تابعی از زمان اندازه گرفته می‌شود و به صورت خط DE ، که در شکل ۶.۴ با «پس لحظه» مشخص شده است، رسم می‌شود.

معمولا هنگامی که کرومومتر کار می‌کند، یعنی از B تا D ، قرائت دما یا زمان صورت نمی‌گیرد. يك خط قائم از نقطه C در وسط خط BD رسم می‌شود و هر دو خط پیش لحظه و پس لحظه تا رسیدن به این خط قائم برون‌یابی می‌شوند و، همان‌طور که نشان داده شده است، نقاط F و G به دست می‌آیند. ظرفیت گرمایی مولی c در دمای متناظر با نقطه C توسط رابطه

$$c = \frac{\xi I \Delta\tau}{n \Delta\theta}$$

تعیین می‌شود. گاهی اوقات، $\Delta\theta$ را به کوچکی 0.1 درجه می‌گیرند. در واقع منحنی نشان داده شده در شکل ۶.۴، منحنی θ برحسب τ نیست بلکه منحنی مقاومت R' برحسب τ است، و این امکان وجود دارد که تمام منحنی R'_p به‌طور خودکار با کمک يك پتانسیل‌سنج



شکل ۶.۴ منحنی دما برحسب زمان در اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی.

ثبات، رسم شود. وقتی تعداد زیادی از مقادیر R' و $\Delta R'$ از منحنیهای ثبات خوانده شوند، θ ها، $\Delta\theta$ ها، و c های مربوطه با کمک یک کامپیوتر به دست می آیند.

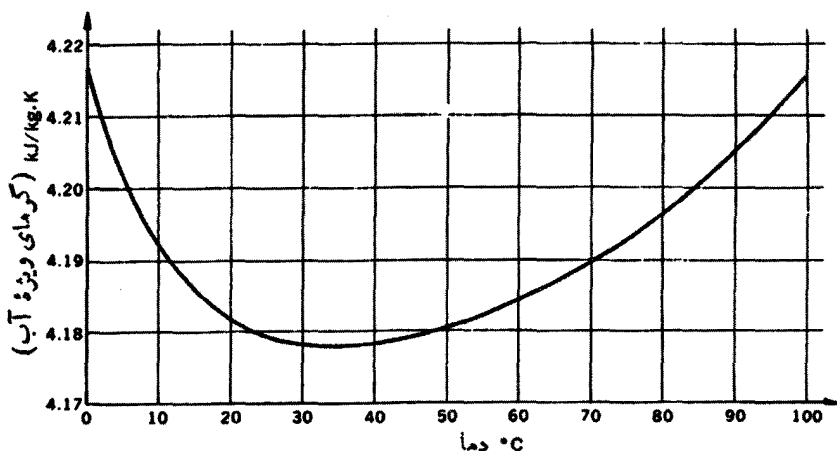
۸.۴ ظرفیت گرمایی آب؛ کالری

وقتی برای اولین بار موضوع گرماسنجی در اواسط قرن هجدهم مطرح شد، اندازه گیریها محدود به گستره دمایی بین نقطه انجماد و نقطه جوش آب بودند. مناسبترین یکای گرمای کالری نامیده شد و به صورت مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای ۱ گرم آب به اندازه ۱ درجه سلسیوس، تعریف شد. برای اندازه گیری مقدار گرمای انتقال یافته بین یک سیستم و مقداری آب، فقط دو اندازه گیری لازم بود: اندازه گیری جرم آب و تغییر دمای آن. پس از آن به مرور که اندازه گیریها دقیقتر شدند و تصحیحات ماهرانه تری انجام گرفتند، کشف شد که گرمای لازم برای تغییر دمای آب از صفر به 1°C ، با گرمای لازم برای تغییر دمای آب از، مثلاً 30°C به 31°C ، متفاوت است. لذا کالری به صورت گرمای لازم برای رفتن از 14.5°C به 15.5°C تعریف شد (کالری در 15°C درجه).

مقدار کاری که باید در واحد جرم آب با برقراری جریان الکتریکی در یک مقاومت غوطه ور در آب و یا با بهم زدن نامنظم آب تلف شود تا آن را از 14.5°C به 15.5°C برساند، معادل مکانیکی گرما خوانده شد، که مقدار آن 4.1860 J/cal تعیین شده است. در دهه ۱۹۲۰ (۱۳۰۰ تا ۱۳۱۰ هـ ش) متوجه شدند که اندازه گیری این معادل مکانیکی گرما، در حقیقت اندازه گیری گرمای ویژه آب است و وقتی که واحد حرارت ژول باشد. از آنجا که گرما شکلی از انرژی، و ژول یک واحد جهانی برای انرژی است، کالری، زاید به نظر نمی رسید. بنابراین، در مجموعه بزرگی از جداول ثابتهای فیزیکی که در آن زمان منتشر و به نام جدولهای مهم بین المللی^۲ خوانده شد، همه کمیتهای گرمایی، نظیر ظرفیتهای گرمایی ویژه و مولی، برحسب ژول بیان شدند. معلوم شد که این اقدام قدری زود بوده است. فیزیکدانها و شیمییدانها ترجیح می دادند برحسب کالری کار کنند، و حتی وقتی که روش الکتریکی در گرماسنجی به کار گرفته شد و کمیتهای گرمایی در واقع برحسب ژول اندازه گیری شدند، آنان اندازه ها را باز تبدیل به کالری می کردند.

امروزه، کالری در بین فیزیکدانها و شیمییدانها در حال مطروود شدن است، و تمام کمیتهای گرمایی - لاقبل در دماهای خیلی پایین و خیلی بالا، که آب به کار نمی رود و منحصر آ روشهای الکتریکی به کار گرفته می شوند - برحسب ژول بیان می گردند. معادل مکانیکی

گرما وجود ندارد، بلکه در عوض گرمای ویژه آب برحسب $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ وجود دارد، که تغییرات آن نسبت به دما در گستره صفر تا 100°C در شکل ۷.۴ نشان داده شده است.



شکل ۷.۴ گرمای ویژه آب

۹.۴ معادلات یک سیستم هیدروستاتیکی

قرمولبندی ریاضی قانون اول برای یک سیستم هیدروستاتیکی عبارت است از

$$dQ = dU + P dV$$

که در آن U تابعی است از دوتا از کمیت‌های 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 به صورت زیر درمی‌آید

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] dV \quad (11-4)$$

از تقسیم طرفین بر $d\theta$ خواهیم داشت

$$\frac{dQ}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] \frac{dV}{d\theta} \quad (12-4)$$

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

(الف) اگر V ثابت باشد، $dV = 0$ و

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

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

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V} \quad (۱۳-۲)$$

اگر U به روش ریاضی با اتخاذ فرضهای خاصی درباره اتمهای يك ماده معین محاسبه شود، یکی از نخستین روشهای آزمودن این فرضها این است که از نسبت به θ در V ثابت مشتق بگیریم و کمیت به دست آمده را با مقدار تجربی C_V مقایسه کنیم.

(ب) اگر P ثابت باشد، معادله (۱۲-۲) به صورت زیر درمی آید

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

ولی، طبق تعریف، $(dQ/d\theta)_P = C_P$ 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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P \quad (۱۲-۲)$$

اگرچه این معادله در شکل کنونی معادله مهمی نیست ولی مثال خوبی از معادلاتی است که کمیتی مانند $(\partial U/\partial V)_\theta$ را، که معمولاً اندازه گیری نمی شود، با کمتهایی نظیر C_P ، C_V و β ، که قابل اندازه گیری هستند، مربوط می کند.

۱۰.۴ جریان ایستوار گرما؛ منبع گرما

در فصل سوم نشان داده شد که فرایندی که به سبب يك نیروی محدود خنثی نشده واقع می‌شود، با پدیده‌هایی نظیر تلاطم و شتاب همراه است که نمی‌توان آنها را توسط مختصات ترمودینامیکی کل سیستم مورد بررسی قرار داد. وقتی بین دمای سیستم و محیط آن اختلاف قابل ملاحظه‌ای وجود داشته باشد، وضعیت مشابهی بروز می‌کند. يك توزیع غیر یکنواخت دما در سیستم ایجاد می‌شود، و محاسبه این توزیع و تغییرات آن با زمان، در اکثر موارد يك مسئله ریاضی پرزحمت است. لیکن، در خلال يك فرایند ایستوار، اختلاف بین دمای يك سیستم و محیط آن بینهایت کوچک است. نتیجتاً، دمای سیستم در هر لحظه در همه جای آن یکنواخت و تغییرات آن بینهایت کند است. جریان گرما نیز بینهایت کند است و می‌توان آن را به طریق ساده‌ای بر حسب مختصات ترمودینامیکی کل سیستم محاسبه کرد.

فرض کنید که يك سیستم در تماس گرمایی خوبی با يك جسم خیلی بزرگ باشد و يك فرایند ایستوار انجام گیرد. اگر جرم جسم به اندازه کافی زیاد باشد، يك جریان گرمای محدود در خلال این فرایند، تغییر محسوسی در دمای جسم به بار نخواهد آورد. برای مثال، اگر يك قطعه یخ با اندازه معمولی داخل اقیانوس انداخته شود، افتی در دمای اقیانوس ایجاد نخواهد شد. هیچ جریان معمولی گرما به هوای خارج، باعث ازدیاد دمای هوا نمی‌شود. اقیانوس و هوای خارج، مثالهای تقریبی از يك جسم ایده‌آل به نام منبع گرما هستند. يك منبع گرما، جسمی است که جرم آن به قدری زیاد است که می‌تواند مقدار نامحدودی گرما جذب و یا دفع کند بدون اینکه تغییر چندانی در دما یا در هر مختصه ترمودینامیکی دیگر آن داده شود. نباید چنین استنباط کرد که وقتی مقدار محدودی گرما به يك منبع گرما وارد یا از آن خارج می‌شود، هیچ تغییری در مختصات ترمودینامیکی آن رخ نمی‌دهد. تغییر وجود دارد، ولی فوق‌العاده کوچک است، یعنی کوچکتر از آن است که بتوان اندازه گرفت. به عبارت دیگر: تغییر در ویژگی فیزیکی هر واحد کوچک از جرم، بینهایت کوچک است، ولی تعداد بینهایتی از این واحدها جرم در منبع گرما وجود دارند.

هر فرایند ایستوار از سیستمی که در تماس با منبع گرمایی باشد، اجباراً همدماست. برای توصیف يك جریان ایستوار گرما که شامل تغییر دماست، می‌توان سیستمی تصور کرد که به نوبت با يك رشته منابع در تماس قرار می‌گیرد. بنابراین، اگر يك رشته منابع را مجسم کنیم که دمای آنها بین θ_1 و θ_2 باشد و به نوبت با سیستمی که فشار آن ثابت و ظرفیت گرمایی اش C_p است به نحوی در تماس قرار گیرند که اختلاف دما بین سیستم و منبعی که با آن تماس دارد، بینهایت کوچک باشد، جریان گرما ایستوار خواهد بود و

به طریق زیر می توان آن را 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 يك فرایند ایستوار هم فشار از يك رشته منابع که دمای آنها بین θ_i و θ_f است جذب می کند، عبارت است از

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

اگر فرض کنیم که گرمای ویژه C_P عملاً ثابت می ماند، داریم

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

برای يك فرایند ایستوار هم حجم داریم

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

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

۱۱.۴ رسانش گرما

وقتی دو قسمت از يك ماده در دماهای مختلفی قرار داشته باشند و دمای عناصر کوچک حجم متعلق به ماده بین این دو قسمت اندازه گیری شود، آزمایش نشان می دهد که توزیع دما در آنها پیوسته است. انتقال انرژی بین عنصرهای حجم مجاور، که به جهت اختلاف دما بین آنها صورت می گیرد، رسانش گرما خوانده می شود. قانون بنیادی رسانش گرما، تعمیمی از نتایج آزمایشهای انجام شده بر روی جریان خطی گرما در يك بره عمود بر وجوه است. قطعه ای از يك ماده به شکل بره ای به ضخامت Δx و مساحت A در آورده می شود. يك وجه آن در دمای θ و وجه دیگر در دمای $\theta + \Delta\theta$ نگهداشته می شود. گرمای Q که در مدت زمان τ عمود بر وجوه جریان می یابد، اندازه گرفته می شود. آزمایش با بره های دیگری از همان ماده اما با Δx ها و A های متفاوت، تکرار می شود. نتایج این آزمایشها نشان می دهند که به ازای مقدار معینی از $\Delta\theta$ ، Q متناسب با زمان و مساحت است. همچنین به ازای

مقدار مفروضی از زمان و مساحت، Q متناسب با $\Delta\theta/\Delta x$ است، به شرطی که $\Delta\theta$ و Δx هر دو کوچک باشند. این نتایج را می‌توان به شکل زیر نوشت

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

اگر $\Delta\theta$ و Δx متناهی باشند، این رابطه فقط به طور تقریبی صادق است، اما وقتی $\Delta\theta$ و Δx در حد، به سمت صفر میل می‌کنند، دقیقاً صادق می‌شود. اگر این نتیجه را به یک برهٔ بینهایت کوچک به ضخامت dx ، که در دو طرف آن اختلاف دمای $d\theta$ موجود است، تعمیم دهیم و ضریب تناسب را با K نشان دهیم، قانون بنیادی رسانش گرما به شکل زیر درمی‌آید

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = -KA \frac{d\theta}{dx} \quad (۱۵-۲)$$

$d\theta/dx$ را گرادیان دما می‌خوانند. علامت منفی به این 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 باشد که در آن θ کاهش پیدا کند. K موسوم به ضریب رسانش گرمایی است. یک ماده با ضریب رسانش گرمایی بزرگ، رسانای گرمایی ویک ماده با ضریب رسانش گرمایی کوچک، عایق گرمایی خوانده می‌شود. در بخش بعد نشان خواهیم داد که مقدار عددی K به عوامل متعددی بستگی دارد، که یکی از آنها دماست. بنابراین عنصرهای حجم یک جسم رسانا ممکن است از نظر ضریب رسانش گرمایی متفاوت باشند؛ ولی، اگر اختلاف دمای بین قسمتهای یک جسم، کوچک باشد، K را می‌توان عملاً برای تمام جسم، ثابت فرض کرد. معمولاً این ساده‌سازی در مسائل عملی اعمال می‌شود.

۱۲.۴ ضریب رسانش گرمایی

وقتی ماده مورد بررسی فلز باشد، آن را به شکل یک میله درمی‌آوریم. سپس یک سر آن را به طریق الکتریکی گرم و سر دیگر را با جریان آب خنک می‌کنیم. سطح میله را از نظر گرمایی عایق بندی می‌کنیم و برای محاسبه گرمای تلف شده از طریق عایق بندی، میزان ورود گرما به آب را از میزان تولید انرژی الکتریکی کم می‌کنیم. در مورد بیشتر فلزات، اتلاف گرما از سطح، در مقایسه با گرمایی که در طول میله جریان می‌یابد خیلی کوچک است. دما را توسط ترموکوپل‌های مناسبی در دو نقطه به فاصله L از یکدیگر اندازه می‌گیریم، و

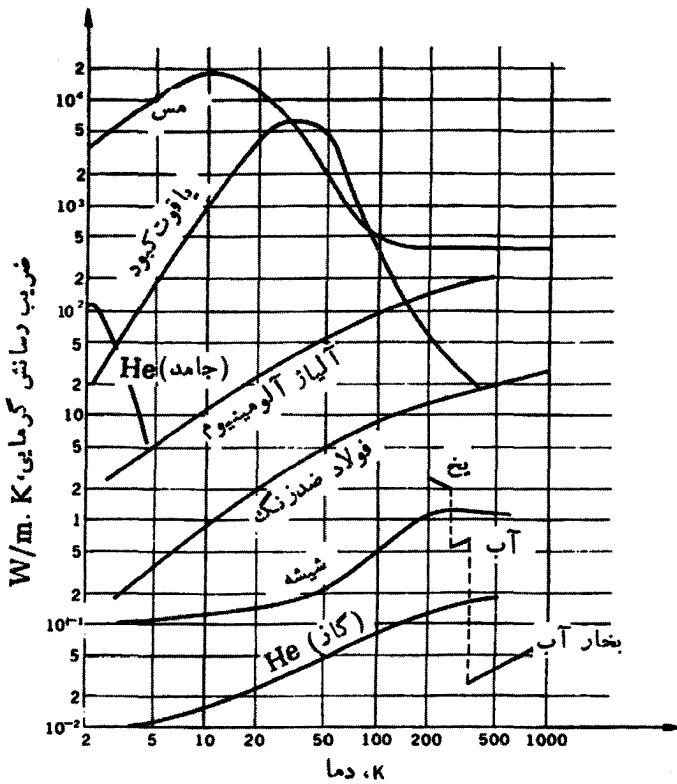
$$K = \frac{L}{A(\theta_1 - \theta_2)} Q$$

را برای تعیین ضریب رسانش گرمایی متوسط در گستره دمای مفروض، به کار می‌بریم. اگر $\theta_1 - \theta_2$ کوچک باشد، K عملاً برابر با ضریب رسانش گرمایی در دمای متوسط است. واحد K عبارت است از $W/m \cdot K$.

وقتی ماده مورد آزمایش غیر فلز باشد، آن را به شکل قرص یا بشقاب نازکی در آورده و همان روش کلی را به کار می‌بریم. ماده را بین دو قطعه مس، که یکی از آنها به طریق الکتریکی گرم، و دیگری توسط آب جاری خنک می‌شود، نگه می‌داریم. تماس گرمایی بین قطعات مس و ماده را با آغوشتن آنها با گلیسیرین بهتر می‌کنیم. در بیشتر موارد آهنگ تولید گرما تقریباً مساوی با آهنگ ورود گرما به آب است، و این نشان می‌دهد که اتلاف گرما در لبه‌ها کم است.

آزمایش نشان می‌دهد که ضریب رسانش گرمایی یک فلز شدیداً تأثیر پذیر از ناخالصیهای آن است. کوچکترین نشانه‌ای از آرسنیک در مس، ضریب رسانش گرمایی آن را سه بار کاهش می‌دهد. تغییر ساختمان داخلی در اثر گرمای مداوم یا افزایش شدید فشار نیز بر روی مقدار K تأثیر می‌گذارد. ولی اگر تغییرات فشار معتدل باشد، تغییر قابل ملاحظه‌ای در K فلزات و مایعات رخ نمی‌دهد. میعان همیشه باعث کاهش ضریب رسانش گرمایی می‌شود، و ضریب رسانش گرمایی یک مایع معمولاً با افزایش دما افزایش می‌یابد. جامدات غیر فلز رفتاری شبیه به رفتار مایعات دارند. این جامدات در دماهای معمولی رساناهای گرمایی ضعیفی هستند؛ عموماً با افزایش دما ضریب رسانش گرمایی افزایش می‌یابد. اما، در گستره دماهای پایین، همان‌طور که در شکل ۸.۴ نشان داده شده است، رفتار آنها کاملاً متفاوت است، و می‌توان مشاهده کرد که ضریب رسانش گرمایی یا قوت کبود در $30K$ به مقدار بیشینه‌اش که بیش از $5000 W/m \cdot K$ است افزایش می‌یابد (که چهار برابر ضریب رسانش گرمایی نقره در دمای اتاق است). ضریب رسانش گرمایی بعضی از فلزات در یک گستره وسیع از دما کاملاً ثابت می‌ماند. بدین ترتیب، ضرایب رسانش گرمایی نقره، مس و طلا در گستره دمای بین 100 تا $1000K$ ، عملاً ثابت می‌مانند. این یک قاعده کلی است که معمولاً ضریب رسانش گرمایی فلزات با کاهش دما افزایش می‌یابد تا به مقدار بیشینه‌ای برسد. کاهش بیشتر دما، همان‌طور که برای مس در شکل ۸.۴ نشان داده شده است، باعث کاهش ضریب رسانش گرمایی و رفتن آن به سمت صفر می‌شود.

گازها، ضعیف‌ترین رساناهای گرما هستند. در فشارهایی بالاتر از یک مقدار معین، بسته



شکل ۸.۴ متحنیهایی نمونه که بستگی ضریب رسانش گرمایی را به دما نشان می‌دهند.

به‌ماهیت گاز و ابعاد ظرف حاوی آن، ضریب رسانش گرمایی مستقل از فشار است. تحت شرایط عادی آزمایشگاهی، این فشار حدی، به‌مقدار قابل‌ملاحظه‌ای پایینتر از یک اتمسفر است. ضریب رسانش گرمایی یک گاز، همان‌طور که از شکل ۸.۴ پیداست، با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد.

۱۳.۴ همرفت گرمایی

جریان مایع و یا گازی که در یک محل گرما جذب می‌کند و سپس به‌محل دیگری می‌رود و در آنجا با بخش سردتری از سیال مخلوط می‌شود و گرما پس می‌دهد، جریان همرفت خوانده می‌شود. چنانچه حرکت سیال به‌علت اختلاف چگالی حاصل از اختلاف دما باشد، پدیده‌را

همرفت طبیعی می‌خوانند. اگر سیال با عمل يك تلمبه یا پروانه به حرکت درآورده شود، آن را همرفت واداشته می‌گویند.

سیالی را در نظر بگیرید که در تماس با يك دیواره تخت یا خمیده‌ای است که دمای آن بیشتر از دمای سیال است. هرچند ممکن است سیال در حال حرکت باشد، ولی فیلم نسبتاً نازک را کدی از سیال در جنب دیواره وجود دارد، که ضخامت آن بستگی به نوع حرکت سیال دارد. هرچه حرکت سیال پرتلاطم‌تر باشد، فیلم نازک‌تر است. گرما به وسیله ترکیبی از رسانش از طریق فیلم و همرفت در سیال، از دیواره به سیال منتقل می‌شود. با صرف نظر کردن از انتقال گرما توسط تابش (که باید جداگانه به حساب آید)، می‌توانیم يك ضریب همرفت h را تعریف کنیم که شامل اثر رسانش از طریق فیلم و همرفت در سیال هردو باشد. بنابراین

$$\dot{Q} = hA\Delta\theta$$

(۱۶-۲)

که در آن \dot{Q} آهنگ انتقال گرما توسط همرفت، A مساحت دیواره، و $\Delta\theta$ یا Δt عبارت از اختلاف دمای بین سطح دیواره و قسمت اصلی سیال است. مسئله اساسی همرفت گرما، پیدا کردن مقدار h است که برای يك دستگاه خاص مناسب باشد.

آزمایش نشان می‌دهد که ضریب همرفت بستگی به عوامل زیر دارد:

۱. دیواره تخت است یا خمیده.
۲. دیواره افقی است یا عمودی.
۳. سیالی که در تماس با دیواره است، گاز است یا مایع.
۴. چگالی، چسبندگی، گرمای ویژه، و ضریب رسانش گرمایی سیال.
۵. سرعت سیال آنقدر کم است که ایجاد يك جریان آرام کند 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 به دما و فشار دارند، واضح است که محاسبه دقیق ضریب همرفت مناسب برای يك دیواره و سیال مفروض، مسئله بسیار پیچیده‌ای است. در سالهای اخیر توانسته‌اند به کمک تحلیل ابعادی جوابهای نسبتاً خوبی برای مسئله بیابند که اهداف عملی را برآورده می‌سازد. این تحلیل، عبارتی برای h به دست می‌دهد که شامل ویژگی‌های فیزیکی و سرعت سیال و توانها و ضرایب نامعلومی است. پس از آن، توانها و ضرایب توسط آزمایش ارزشیابی می‌شوند.

۱۴.۴ تابش گرمایی؛ جسم سیاه

يك ماده را می توان برانگیخت تا به راههای مختلفی تابش الکترومغناطیسی گسیل بدارد:

۱. يك رسانای الکتریکی که از آن يك جریان متناوب با بسامد زیاد می گذرد، امواج رادیویی گسیل می کند.
۲. يك جسم جامد یا مایع داغ، تابش گرمایی گسیل می کند.
۳. يك گاز حامل تغلیظ الکتریکی ممکن است تابش مرئی یا فرابنفش گسیل کند.
۴. يك صفحه فلزی که با الکترونهاي خیلی سریع بمباران می شود، تابش X گسیل می کند.
۵. جسمی که اتمهای آن پرتوزا هستند، ممکن است تابش γ گسیل کند.
۶. جسمی که در معرض تابش يك چشمه خارجی قرار گرفته است، ممکن است تابش فلوروسنت گسیل کند.

تمام این تابشها امواج الکترومغناطیسی هستند، که فقط از نظر طول موج متفاوت اند. در این بخش ما فقط به بررسی تابش گرمایی، یعنی تابشی که از يك جسم جامد، مایع، یا گاز به سبب دمای آن گسیل می شود، می پردازیم. وقتی تابش گرمایی به وسیله يك منشور مناسب پاشیده می شود، طیف پیوسته ای به دست می آید. توزیع انرژی در بین طول موجهای مختلف طوری است که در دماهای زیر حدود 500°C ، قسمت اعظم انرژی وابسته به امواج فرورسرخ است؛ در دماهای بالاتر مقداری تابش مرئی ساطع می شود. به طور کلی، هرچه دمای جسم بالاتر باشد، انرژی کل گسیل شده بیشتر است.

اتلاف انرژی ناشی از گسیل تابش گرمایی ممکن است به طرق مختلف جبران شود. ممکن است جسم گسیل دارنده خود يك چشمه انرژی باشد، مثل خورشید؛ یا ممکن است انرژی الکتریکی به طور مداوم از خارج تأمین شود، مثل رشته يك لامپ الکتریکی. انرژی ممکن است توسط رسانش گرما یا توسط انجام کار بر روی جسم گسیل دارنده نیز فراهم آید. در غیاب این چشمه های تأمین انرژی، تنها راه دیگری که ممکن است يك جسم انرژی دریافت کند، عبارت است از جذب تابش از اجسام مجاور. در مورد جسمی که توسط اجسام دیگر احاطه شده باشد، وقتی آهنگ گسیل انرژی تابشی برابر با آهنگ جذب آن باشد، انرژی داخلی جسم ثابت خواهد ماند.

آزمایش نشان می دهد که آهنگ گسیل تابش گرمایی يك جسم، بستگی به دما و ماهیت سطح آن دارد. توان تابشی کل گسیل شده از واحد سطح، تابش خروجی جسم خوانده می شود. برای مثال، تابش خروجی تنگستن در 2177°C برابر با 50 kW/m^2 است. وقتی تابش گرمایی به طور مساوی از تمام جهات بر روی جسمی فرود آید، 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 به‌دما و ماهیت سطح جسم درآشام دارد. این کسر، درآشامندگی نامیده می‌شود. در دمای 2477°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 همسانگرد که جذب می‌شود = α

درآشامندگی بعضی مواد، مانند دوده چراغ، تقریباً برابر واحد است. از لحاظ نظری مفید است که ماده ایده‌آلی تصور کنیم که قادر باشد تمام تابش گرمایی را جذب کند. چنین ماده‌ای را جسم سیاه می‌نامند. چنانچه یک جسم سیاه را با شاخص پایینی B مشخص کنیم، داریم

$$\alpha_B = 1$$

یک تقریب خیلی خوب برای جسم سیاه در عمل، کاواکی است که دیواره‌های داخلی آن در دمای یکنواختی نگه داشته شوند و با خارج به‌واسطه سوراخی که قطر آن نسبت به ابعاد کاواک کوچک است ارتباط داشته باشد. بخشی از تابشی که از سوراخ وارد کاواک شود جذب می‌شود و بخش دیگر به‌طور پراکنده و به‌دفعات زیاد در دیواره‌های داخلی بازتاب پیدا می‌کند، و فقط کسر ناچیزی از آن نهایتاً راه خروجی را پیدا می‌کند و از کاواک خارج 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 کاواک پر از تابش همسانگرد می‌شود. انرژی تابشی درون کاواک را که در واحد زمان به‌واحد مساحت هر سطحی در داخل جعبه می‌تابد، به‌عنوان تابیدگی داخل کاواک تعریف می‌کنیم. فرض کنید جسم سیاهی را که دمای آن برابر با دمای دیواره‌هاست، داخل کاواک کنیم. چنانچه تابیدگی H را با H نشان دهیم

* ددکتا بهای مربوط به تابش الکترومغناطیسی. شار تابشی که از یک سطح خارج می‌شود عبارت از تابش خروجی (با نماد \mathcal{R})، و شار تابشی فرودی بر سطح عبارت از تابیدگی (با نماد E) است. ما نمادهای \mathcal{R} و H را می‌پذیریم تا با آنتن‌ریش و شدت میدان الکتریکی اشتباه نشوند.

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

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

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

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

(۱۷-۴)

یعنی تابیدگی در داخل کاداکسی که دیواره‌های آن در دمای θ قرار دارند برابر است با تابش خروجی یک جسم سیاه در همان دما. به این دلیل، تابش داخل کواک را تابش جسم سیاه می‌نامند. این تابش را با خارج کردن مقدار کمی از آن از سوراخ کوچکی که به کواک منتهی می‌شود، مورد مطالعه قرار می‌دهند. چون H مستقل از جنس دیواره‌هاست، نتیجه می‌شود که تابش خروجی یک جسم سیاه فقط تابعی از دماست.

۱۵-۴ قانون کیرشهف؛ گرمای تابشی

تابش خروجی یک جسم غیرسیاه، بنا به قانون ساده‌ای که ذیلاً به دست می‌آید، به همان اندازه که تابع دماست به جنس سطح نیز بستگی دارد. فرض کنید که یک جسم غیرسیاه واقع در دمای θ ، با تابش خروجی \mathcal{R} و درآشامندگی α وارد کواکسی شود که دیواره‌های داخلی آن در دمای مشابهی قرار دارند و تابیدگی آن H است. پس

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

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

چون این جسم غیرسیاه در حال تعادل است، داریم

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

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

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

(۱۸-۴)

یعنی، تابش خروجی جسم در دمای θ برابر است با کسری از تابش خروجی یک جسم سیاه در همان دما، که این کسر، درآشامندگی در آن دماست.

این معادله، که به نام قانون کیرشهف معروف است، نشان می‌دهد که درآشامندگی یک جسم را می‌توان به‌طور تجربی با اندازه‌گیری تابش خروجی جسم و تقسیم آن بر تابش خروجی جسم سیاه در همان دما، به دست آورد. مقادیر درآشامندگی سطوح مختلف، که به

این طریق اندازه گیری شده اند، در جدول ۳.۴ وارد شده اند. باید تأکید کرد که مقادیر مندرج در آشامندگی مربوط به تابش گرمایی، متناسب با دمای مذکور در ستون ۱ هستند.

جدول ۳.۴ درآشامندگیهای تقریبی سطوح مختلف، گردآوری شده توسط هاتل^۱ (مقادیر مربوط به دماهای واقع در بین دماهای مندرج در جدول را می توان به وسیله درون یابی خطی تعیین کرد).

ضریب درآشامندگی	گستره دما، °C	ماده
		فلزات صیقلی شده:
۰٫۰۳۹-۰٫۰۵۷	۲۵۰-۶۰۰	آلومینیم
۰٫۰۳۳-۰٫۰۳۷	۲۵۰-۴۰۰	برنج
۰٫۰۲۶-۰٫۰۲۸	۵۰-۵۵۰	کروم
۰٫۰۱۸	۱۰۰	مس
۰٫۰۳۷-۰٫۰۵۵	۱۵۰-۱۰۰۰	آهن
۰٫۰۴۵-۰٫۰۸۷	۲۰-۳۵۰	نیکل
۰٫۰۴۵-۰٫۰۵۳	۲۵۰-۳۵۰	روی
		رشته ها:
۰٫۰۲۹-۰٫۰۹۶	۷۵۰-۲۶۰۰	مولیبدن
۰٫۰۳۶-۰٫۰۱۹	۳۰-۱۲۰۰	پلاتین
۰٫۰۳۱-۰٫۰۱۹	۳۰۰-۳۰۰۰	تانتالم
۰٫۰۳۲-۰٫۰۳۵	۳۰-۳۳۰۰	تنگستن
		مواد دیگر:
۰٫۰۹۳-۰٫۰۹۵	۴۰-۳۵۰	پنبه نسوز
۰٫۰۹۷	۰	یخ (تر)
۰٫۰۹۵	۲۰-۳۵۰	دوده چراغ
۰٫۰۸۶	۲۵	لاستیک (خاکستری)

بدین ترتیب، درآشامندگی یخ برابر با ۹۷°ر است، البته نه برای تابش مرئی بلکه برای امواج بلند فروسرخ که به ماده در 0°C وابسته اند.

باید توجه کرد که کلمه «گرما» هنوز ظاهر نشده است. اگر اختلاف دمایی بین یک جسم و محیط آن وجود داشته باشد، این جسم در یک فاصله زمانی معین مقداری انرژی داخلی ازدست می دهد که برابر است با انرژی تابشی منهای انرژی جذب شده، در صورتی که محیط مقداری انرژی داخلی، مساوی با انرژی جذب شده منهای انرژی تابیده، کسب می کند. به دست آوردن انرژی توسط یکی معادل با از دست دادن انرژی توسط دیگری است. به دست آوردن یا از دست دادن انرژی داخلی، که برابر با تفاضل بین انرژی تابش گرمایی درآشامیده شده و تابشی است، گرما نامیده می شود. این بیان با تعریف اولیه گرما موافق است، زیرا به دست آوردن یا از دست دادن انرژی از طریق تابش و جذب، تنها وقتی اتفاق می افتد که اختلاف دمایی بین جسم و محیط وجود داشته باشد. اگر دو دما یکسان باشند، هیچگونه افزایش یا کاهش خالص انرژی داخلی در جسم یا در محیط آن پدید نخواهد آمد، و لذا، هیچگونه انتقال گرمایی رخ نخواهد داد.

کاوکی را مجسم کنید که دیوارهای داخلی آن در دمای ثابت θ_B قرار دارند. فرض کنید که یک جسم غیرسیاه واقع در دمای θ که با θ_B متفاوت است، در داخل کاواک قرار داده شود. چنانچه جسم در مقایسه با اندازه کاواک کوچک باشد، ویژگی تابش در داخل کاواک با ورود آن جسم تغییر قابل ملاحظه ای نخواهد کرد. اگر مثل قبل H تابیدگی در داخل کاواک، \mathcal{R} و α به ترتیب تابش خروجی و درآشامندگی جسم باشند، مانند قبل داریم

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

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

اما این دو مقدار با هم برابر نیستند. تفاضل بین آنها عبارت است از گرمای انتقال یافته به وسیله تابش در ثانیه در واحد سطح. اگر dQ گرمای انتقال یافته در زمان $d\tau$ به کل جسم، که مساحت آن A است، باشد، داریم

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = A(\alpha H - \mathcal{R}) \quad (19-2)$$

که باید به خاطر داشت، α و \mathcal{R} مربوط به دمای θ و H مربوط به دمای θ_B است. اکنون داریم

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

و

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

بنابراین

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

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

۱۶.۴ قانون استفان-بولتزمن

نخستین اندازه گیریهای گرمای انتقال یافته به وسیله تابش بین یک جسم و محیط آن، توسط تیندال انجام گرفت. بر اساس این آزمایشها، استفان در سال ۱۸۷۹/۱۲۵۸ نتیجه گرفت که گرمای تابیده متناسب است با تفاضل توان چهارم دماهای مطلق. این نتیجه کاملاً تجربی، بعدها توسط بولتزمن به طریق ترمودینامیکی به دست آمد. او نشان داد که تابش خروجی یک جسم سیاه در دمای θ برابر است با

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

این قانون اکنون به قانون استفان-بولتزمن مشهور است و σ را ثابت استفان-بولتزمن می نامند.

با مراجعه به معادله (۲۰-۴)، برای گرمای انتقال یافته توسط تابش بین یک جسم به دمای θ و دیواره هایی با دمای θ_w داریم

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

که α مربوط به دمای θ است.

دو روش ساده را می توان برای تعیین ثابت استفان-بولتزمن به کار برد:

۱. روشی ناقرآزمندی. یک قرص نقره ای سیاه شده را در مرکز یک نیمکره مسی بزرگ سیاه شده قرار می دهیم. قرص نقره ای را مادامی که دمای نیمکره مسی هنوز به دمای بخار آب اشباع شده نرسیده است می پوشانیم و از تابش به دور نگه می داریم؛ این دما با ترموکوپل اندازه گرفته می شود. سپس پوشش قرص را برداشته و دمای آن را به صورت تابعی از زمان اندازه می گیریم. از منحنی گرمایی حاصل، شیب $d\theta/d\tau$ به دست می آید. با فرض اینکه قرص نقره ای یک جسم سیاه باشد، و با قراردادن $dQ = C_p d\theta$ ، که در آن C_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت است، داریم

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

بنابراین

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

۲. «دش قرارمندی. یک کره توخالی مسی سیاه شده، مجهز به یک گرمکن الکتریکی و یک ترموکوپل است، و در داخل ظرفی که دیواره‌های آن در دمای ثابت θ_w نگه داشته می‌شوند، آویزان است. انرژی الکتریکی با آهنک ثابت i تأمین می‌شود تا کره به دمای تعادل برسد. در آن دما آهنک تأمین انرژی، برابر با آهنک گسیل تابش می‌باشد. با فرض اینکه کره مزبور یک جسم سیاه باشد، در حالت تعادل داریم

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

بنابراین

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

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

$$\sigma = 56.703 \frac{\text{nW}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}$$

(۲۳-۴)

مسائل

۱-۴ گاز موجود در داخل استوانه‌ای را که با لایه ضخیمی از نمد احاطه شده است، با سرعت متراکم می‌کنیم و دما چندصد درجه بالا می‌رود. آیا انتقال گرمایی وجود داشته است؟ آیا «گرمای گاز» افزایش یافته است؟

۲-۴ یک آزمایش احتراقی با سوزاندن مخلوطی از سوخت و اکسیژن در یک محفظه توخالی با حجم ثابت که با آب احاطه شده است، انجام می‌گیرد. در خلال آزمایش مشاهده می‌شود که دمای آب بالا می‌رود. اگر مخلوط سوخت و اکسیژن را به عنوان سیستم در نظر بگیریم:

(الف) آیا گرما منتقل شده است؟

(ب) آیا کار انجام شده است؟

(ج) علامت ΔU چیست؟

۳-۴ مایعی در یک ظرف کاملاً عایق بندی شده، به طور نامنظم به هم زده می‌شود و به این

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 یک دریاچه ممکن است از طریق چشمه‌های زیرزمینی، جریان ورودی از رودخانه‌ها و باران افزایش یابد، یا ممکن است از راه جریانهای خروجی مختلف و تبخیر، کاهش پیدا کند.

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

(ب) آیا بهتر است یا حتی معقول است که بپرسیم: چه مقدار از آب داخل دریاچه

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 یک 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 دهید که انرژی داخلی اولیه و نهایی گاز با هم برابرند.

۴-۶ گازی در داخل مجموعه‌ای متشکل از یک سیلندر و یک پیستون محبوس است. در داخل گاز، پیوندگاهی از دو فلز غیرمشابه (یک پیوندگاه گرمایی) موجود است که سیمهای اتصال آن از دیواره‌های سیلندر عبور می‌کنند و به‌یک کلید دوطرفه و یک مولد الکتریکی که توسط یک 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^۱، دمای پیوندگاه گرمایی وقتی جریان در یک جهت است، افزایش می‌یابد و وقتی جریان در جهت مخالف است، کاهش پیدا می‌کند. تمام سیستم به‌طور بی‌دررو پوشیده شده است به‌طوری که همهٔ بوم‌کنش‌های کاد، بی‌درد می‌باشند. فرض می‌کنیم که θ و U به‌تمامی سیستم، که متشکل از گاز و پیوندگاه گرمایی است، مربوط‌اند.

(الف) نموداری طرح‌وار از سیستم رسم کنید.

(ب) اگر پیستون از استوانه خارج شود و جریان در پیوندگاه گرمایی نباشد چه

می‌شود؟ علامت ΔU چیست؟

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

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 یک فرایند بی‌دررو و هم‌دما ایجاد کرد؟

۷-۴ وقتی که یک جریان الکتریکی در یک باتری الکترولیتی آب اسیدی برقرار می‌شود و یک مول آب الکترولیز شده و به هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌گردد، ۲ فاراده الکتریسیته از محل نیروی الکتروموتوری \mathcal{E} منتقل می‌شود ($96,500 \text{C} = 1 \text{ فاراده}$). تغییر انرژی سیستم برابر با $[286,500 + \text{است}]$ و $[50,000 \text{ گرما درآشامیده می‌شود}]$ چقدر است؟

۸-۴ یک لوله استوانه‌ای با دیواره‌های صلب و پوشیده شده از پنبه نسوز، توسط یک تیغه صلب عایق که سوراخ کوچکی در آن تعبیه شده است به دو بخش تقسیم می‌شود. یک پیستون عایق بدون اصطکاک جلوی تیغه سوراخ‌دار قرار گرفته است، و به این ترتیب از نشت گاز واقع در طرف دیگر، از طریق سوراخ، جلوگیری می‌کند. گاز توسط یک پیستون عایق بدون اصطکاک دیگر، در فشار P_1 نگه داشته می‌شود. فرض کنید که هر دو پیستون به‌طور هم‌زمان به گونه‌ای حرکت کنند که وقتی گاز از سوراخ عبور می‌کند، فشار گاز در یک طرف دیواره تقسیم‌کننده به مقدار ثابت P_1 و در طرف دیگر به مقدار ثابت و کمتر P_2 باقی بماند، تا اینکه تمام گاز از سوراخ خارج شود. ثابت کنید که

$$U_i + P_1 V_i = U_f + P_2 V_f$$

۹-۴ یک اتاقک تخلیه شده از هوا با دیواره‌های نارسا، توسط یک دریچه با هوای بیرون، که فشار آن P_0 است، مربوط است. شیر را باز می‌کنیم، و هوا به داخل اتاقک جریان پیدا می‌کند تا فشار داخل اتاقک برابر P_0 شود. ثابت کنید که $u_0 + P_0 v_0 = u_f$ که در آن u_0 و v_0 انرژی مولی و حجم مولی هوا در دما و فشار اتمسفر و u_f انرژی مولی هوا در اتاقک است. (دانه‌نمایی: استوانه‌ای را که مجهز به یک پیستون بدون اصطکاک و بدون نشت است، به اتاقک متصل کنید. فرض کنید که استوانه دقیقاً حاوی همان مقدار هوای اتمسفری است که به هنگام باز کردن دریچه، داخل اتاقک می‌شود. به محض این که اولین جزء هوا داخل اتاقک می‌شود، فشار داخل استوانه اندکی کمتر از فشار اتمسفر می‌شود، و هوای خارج، پیستون را به داخل می‌راند.)

۱۰-۴ یک محفظهٔ توخالی به حجم V_B حاوی n مول گاز با فشار زیاد است. یک لوله موئین، که گاز می‌تواند از آن با هستگی به اتمسفر با فشار P_0 نشت کند، به محفظه متصل

است. اطراف محفظه ولوله موین آب است و یک مقاومت الکتریکی به داخل آب فرو برده شده است. گاز با آرامی از داخل لوله موین به اتمسفر نشت می کند، در حالی که انرژی الکتریکی به میزانی در مقاومت مصرف می گردد که دمای گاز، محفظه، لوله موین و آب مساوی با دمای هوای بیرون باقی بماند. نشان دهید که پس از خروج حداکثر ممکن گاز در مدت زمان τ ، تغییر در انرژی داخلی عبارت است از

$$\Delta U = \varepsilon i \tau + P_0 (m_0 - V_B)$$

که در آن m_0 حجم مولی گاز در فشار اتمسفر، ε اختلاف پتانسیل در دو سر مقاومت، و i جریان موجود در مقاومت است.

۴-۱۱ یک اتاقک فلزی با دیواره های ضخیم عایق بندی شده شامل n_i مول هلیوم با فشار زیاد P_i می باشد. این اتاقک از طریق یک دریچه به یک مخزن بزرگ و تقریباً خالی گاز که فشار آن P' ثابت و خیلی نزدیک به فشار اتمسفر نگه داشته می شود، متصل است. دریچه را اندکی باز می کنیم، و هلیوم با هستگی و به طور بی دررو داخل مخزن گاز می شود تا این که فشار در دو طرف دریچه برابر شود. ثابت کنید که

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

که در آن

n_f = تعداد مولهای هلیوم باقیمانده در اتاقک

u_i = انرژی مولی اولیه هلیوم در اتاقک

u_f = انرژی مولی نهایی هلیوم در اتاقک

(انرژی مولی هلیوم در مخزن گاز u' ، حجم مولی هلیوم در مخزن گاز $h' = u' + P'v'$)

۴-۱۲ ظرفیت گرمایی مولی یک گاز در فشار ثابت، طبق معادله زیر با دما تغییر می کند

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

که در آن a ، b و c ثابت اند. در طی یک فرایند همفشار، دمای n مول گاز افزایش می یابد و از θ_1 به θ_2 می رسد، چه مقدار گرما منتقل شده است؟

۴-۱۳ ظرفیت گرمایی یک فلز در دمای پایین طبق معادله زیر با دما تغییر می کند

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

که در آن a ، θ و b ثابت‌اند. در طی یک فرایند که در آن دما از θ_1 به θ_2 می‌رسد، چه مقدار گرما به ازای هر مول منتقل می‌شود؟

۴-۱۴ با فرض اینکه انرژی داخلی یک سیستم هیدروستاتیکی تابعی از θ و P باشد، معادلات زیر را به دست آورید

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

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

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

۴-۱۵ با فرض این که U تابعی از P و V باشد، معادلات زیر را به دست آورید

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

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

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

۴-۱۶ معادلات مندرج در جدول زیر را به دست آورید.

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

۱۷-۴ يك مول از يك گاز، از معادله حالت

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

پیروی می کند، که v حجم مولی گاز است و انرژی داخلی مولی آن را رابطه

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

تعیین می کند. در این روابط a ، b ، c و R ثابت اند. ظرفیتهای گرمایی c_p و c_m را حساب کنید.

۱۸-۴ معادله حالت يك 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 ثابت اند. ثابت کنید که

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

که در آن κ ضریب تراکم پذیری همدماست. این رابطه، که اولین بار توسط گرونیسن^۱ به دست آمد، در نظریه حالت جامد حائز اهمیت است.

۱۹-۴ الف) معادله زیر را در مورد يك گاز پارامغناطیسی به دست آورید

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

ب) در همین مورد عباراتی برای $C_{V,M}$ ، $C_{V,\theta}$ ، $C_{P,M}$ و $C_{P,\theta}$ به دست آورید.

۲۰-۴ فرض کنید رسانش گرمایی با سرعت ثابت \dot{Q} از طریق دیواره يك استوانه 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 استوانه ای به ارتفاع L و ضریب رسانش گرمایی K ، اختلاف دما بین دو سطح دیواره عبارت است از

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

۴-۲۱ گرما به صورت شعاعی از میان يك عایق استوانه‌ای به شعاع خارجی r_2 که يك لوله بخار آب به شعاع خارجی r_1 را دربر می‌گیرد، به خارج جریان می‌یابد. دمای سطح داخلی عایق θ_1 ، و دمای سطح خارجی آن θ_2 است. در چه فاصله شعاعی از مرکز لوله، دما دقیقاً وسط θ_1 و θ_2 قرار دارد؟

۴-۲۲ فرض کنید که در يك کره توخالی با شعاع داخلی r_1 در دمای θ_1 ، و شعاع خارجی r_2 در دمای θ_2 ، رسانش گرمایی با آهنگ ثابت \dot{Q} صورت گیرد. نشان دهید که اگر ضریب رسانش گرمایی 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 کاواک میانی دو پوسته کروی نازک هم‌مرکز که شعاع آنها به ترتیب ۵۰ cm و ۱۵ cm متر است، با زغال چوب پر شده است. وقتی که به يك گرم‌کننده واقع در مرکز، با آهنگ ثابت 108 W انرژی داده می‌شود، يك اختلاف دمای 50°C بین کره‌ها ایجاد می‌گردد. ضریب رسانش گرمایی زغال چوب را به دست آورید.

۴-۲۴ دیواره‌ای که در دمای ثابت t_w نگهداشته می‌شود، با لایه‌ای از يك ماده عایق به ضخامت x و ضریب رسانش گرمایی K پوشیده شده است. قسمت خارجی عایق با هوای واقع در دمای t_a در تماس می‌باشد. گرما از طریق عایق به وسیله رسانش و از طریق هوا به وسیله همرفت طبیعی، انتقال می‌یابد.

(الف) نشان دهید که در حالت پایدار داریم

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

که در آن U ، ضریب انتقال گرمایی کلی، از رابطه زیر به دست می‌آید

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

(ب) چگونه t_a ، دمای سطح خارجی عایق را به دست می‌آورید؟

۴-۲۵ دمای هوای بالای سطح آب يك دریاچه شیرین θ_w است، و آب در نقطه انجماد خود θ_i قرار دارد (که $\theta_i < \theta_w$). پس از گذشت زمان t ، یخ به ضخامت y تشکیل می‌شود. با فرض اینکه گرمای آزاد شده در موقع انجماد آب، توسط رسانش از طریق یخ، به بالاجریان پیدا کند و سپس توسط همرفت طبیعی وارد هوا شود، ثابت کنید که

$$\frac{y}{h} + \frac{y^2}{2K} = \frac{\theta_i - \theta_A}{\rho l \tau}$$

که در آن h ضریب همرفت در واحد سطح است که در هنگام تشکیل یخ ثابت فرض می‌شود؛ K ضریب رسانش گرمایی یخ، l گرمای ذوب یخ، و ρ چگالی یخ می‌باشد. (دانه‌مایی: دمای θ سطح فوقانی یخ متغیر است. فرض کنید ضخامت یخ y باشد و ضخامت بینهایت کوچک dy در زمان $d\tau$ تشکیل شود.)

۴-۲۶ انتهای یک میله استوانه‌ای مسی توپر به طول 0.10 m و دمای 2000 K است. انتهای دیگر میله سیاه شده و در معرض تابش گرمایی جسمی در دمای 300 K قرار می‌گیرد و در هیچ جای دیگر نه انرژی تلف می‌شود و نه به دست می‌آید. وقتی که تعادل برقرار می‌شود، اختلاف دمای دو انتهای چقدر است؟ (رک شکل ۸.۴)

۴-۲۷ یک قوطی فلزی استوانه‌ای به ارتفاع 0.10 m و قطر 0.05 m ، که بیرون آن سیاه شده است، حاوی هلیوم مایع واقع در نقطه جوش متعارفش، یعنی 4.2 K است. در این نقطه گرمای تبخیر 21 kJ/kg است. دیواره‌هایی که در دمای ازت مایع (78 K) قرار دارند، به طور کامل قوطی هلیوم را احاطه می‌کنند، و فضای بین آنها از هوا تخلیه شده است. چه مقدار هلیوم در ساعت تلف می‌شود؟

۴-۲۸ دمای یک رشته تنگستن در یک لامپ روشن 2460 K و در آشامندگی آن 350 K است. مساحت سطح رشته یک لامپ 100 W را پیدا کنید.

۴-۲۹ یک سیم مسی به طول 1.302 m و قطر 10^{-4} m را $326 \times 10^{-4} \text{ m}$ سیاه می‌کنیم و در امتداد محور یک لوله شیشه‌ای تخلیه شده از هوا قرار می‌دهیم. سیم به یک باتری، یک رئوستا، یک آمپرسنج، و یک ولتسنج وصل شده است و جریان آنقدر افزایش داده می‌شود تا سیم به نزدیک نقطه ذوبش برسد. در این حالت آمپرسنج 1.28 A و ولتسنج 20.27 V را نشان می‌دهند. با فرض اینکه تمام انرژی داده شده، تأیید شده باشد و تابش لوله شیشه‌ای ناچیز باشد، دمای ذوب مس را حساب کنید.

۴-۳۰ ثابت خودشیدی انرژی است که در واحد زمان بر واحد مساحت یک سطح عمود بر پرتو خورشید، که درست در خارج از اتمسفر قرار گرفته است، می‌تابد. اندازه‌گیریهای آبت^۱، مقدار 1.35 kW/m^2 را برای این ثابت به دست داده‌اند. مساحت یک کره به شعاع 6300000 mi برابر با $2.3 \times 10^{23} \text{ m}^2$ ، و مساحت سطح خورشید $6.7 \times 10^{18} \text{ m}^2$

است. با فرض این که خورشید یک جسم سیاه باشد، دمای سطح آن را حساب کنید.

۴-۳۱ (الف) جسم کوچکی به دمای θ و درآشامندگی α در یک کاواک بزرگ که هوای آن تخلیه شده و دیواره‌های داخلی آن در دمای θ_w قرار دارند، جای گرفته است. اگر $\theta_w - \theta$ کوچک باشد، نشان دهید سرعت گرمای منتقل شده توسط تابش عبارت است از

$$Q = 4\theta_w^3 A \alpha \sigma (\theta_w - \theta)$$

(ب) اگر جسم در فشار ثابت باقی بماند، نشان دهید زمان لازم برای اینکه دمای

جسم از θ_1 به θ_2 برسد از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\tau = \frac{C_P}{4\theta_w^3 A \alpha \sigma} \ln \frac{\theta_w - \theta_1}{\theta_w - \theta_2}$$

(ج) دو کره کوچک با اندازه‌های مساوی را که یکی از مس و دیگری از آلومینیم

است سیاه می‌کنیم و توسط نخ‌های ابریشمی در داخل یک حفره بزرگ در یک قطعه یخ در حال ذوب آویزان می‌کنیم. ۱۰ دقیقه طول می‌کشد تا دمای آلومینیم از 3°C به 1°C کاسته شود، و ۱۴٫۲ دقیقه طول می‌کشد تا دمای مس همین مقدار تغییر کند. نسبت گرمای ویژه آلومینیم به گرمای ویژه مس چیست؟ (چگالی‌های Cu و Al به ترتیب $10^3 \times 27$ و $10^3 \times 89$ kg/m^3 می‌باشند.)

۴-۳۲ یک کره توپر مسی به شعاع 0.02 m در یک محفظه تخلیه شده از هوا که دیواره‌های آن در 100°C قرار دارند جای داده شده است. در چه مدت زمانی دمای آن از 103 به 102°C می‌رسد؟ ($\rho = 8930 \text{ kg/m}^3$; $c_p = 381 \text{ kJ/kg.K}$)

گازهای کامل

۱.۵ معادله حالت يك گاز

در فصل ۱ تأکید کردیم که گاز خوش رفتارترین ماده برای دماسنجی است زیرا نسبت فشار P يك گاز در هر دما به فشار P_{TP} همان گاز در نقطه سه گانه، هنگامی که P و P_{TP} هر دو به سمت صفر میل می کنند، به مقداری نزدیک می شود که مستقل از ماهیت گاز است. مقدار حدی این نسبت ضربدر $273.16 K$ ، به عنوان دمای گاز کامل سیستم، θ ، که در آن فشار گاز برابر P است، تعریف شد. دلیل این رفتار منظم را می توان با بررسی چگونگی وابستگی حاصلضرب PV يک گاز به چگالی یا، اگر جرم ثابت باشد، به عکس حجم، پیدا کرد.

فرض کنید که فشار P و حجم V n مول گاز واقع در هر دمای ثابت دلخواه، در گستره وسیعی از مقادیر فشار اندازه گیری شود و حاصلضرب PV ، که در آن $v = V/n$ است، به صورت تابعی از $1/v$ رسم شود. امروزه، این گونه اندازه گیریها در بسیاری از مؤسسات استاندارد و دانشگاهها انجام می گیرند. رابطه بین Pv و $1/v$ را می توان به کمک يك رشته توانی (یا بسط دیرپال) به صورت

$$Pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right) \quad (1-5)$$

بیان کرد که در آن A ، B ، C و غیره ضرایب دیرپال خوانده می شوند (A اولین ضریب

است، B دومین ضریب، ... و غیره) و بهدما و ماهیت گاز بستگی دارند. در گستره فشار از ۰ تا ۴۰ اتمسفر، رابطه بین P_1 و $1/v_1$ عملاً خطی است، به طوری که فقط دو جمله اول بسط دارای اهمیت اند. عموماً هرچه گستره فشار وسیعتر باشد، تعداد جملات در بسط ویریاال بیشتر خواهد بود.

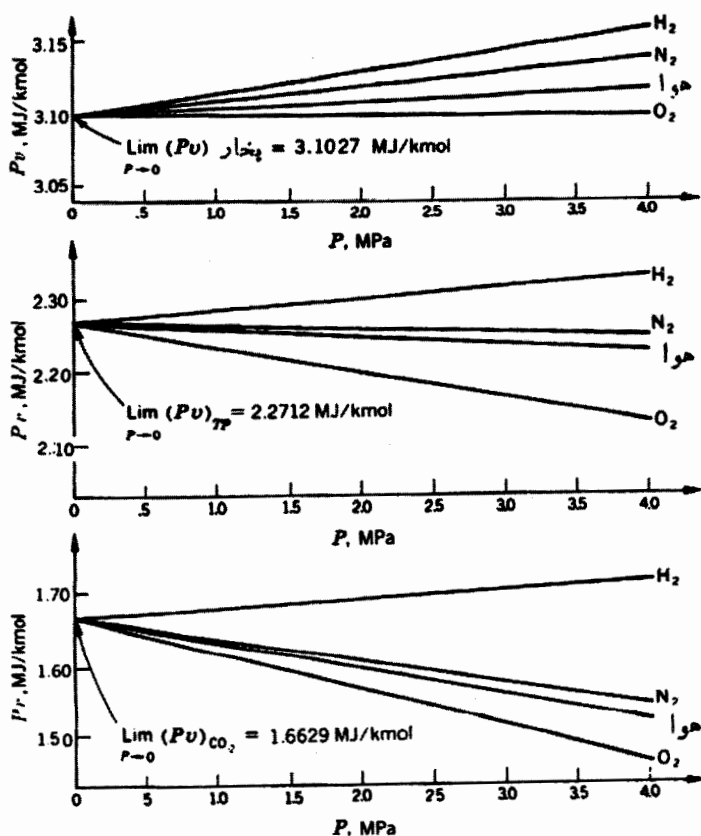
ضرایب ویریاال نه تنها در ترمودینامیک عملی بلکه در فیزیک نظری، که این ضرایب به ویژگیهای مولکولی مربوط می شوند، نیز نقش مهمی ایفا می کنند. جز در دماهای خیلی پایین، ضرایب ویریاال کاملاً کوچک اند، و این موضوع در جدول ۱.۵، که در آن ضرایب ویریاال در گستره دمای ۸۰ تا ۲۷۳K و گستره فشار ۰ تا ۲۰۰ اتمسفر برای ازت درج شده اند، نشان داده شده است. این داده ها که توسط فریدمان^۱، وایت^۲ و جانستون^۳ در آزمایشگاه ایالتی دماهای پایین اوهایو^۴ به دست آمده اند، در کتاب راهنمای انستیتو فیزیک آمریکا^۵

جدول ۱.۵ ضرایب ویریاال برای ازت

F $\frac{10^{-7}m^{15}}{kmol^5}$	E $\frac{10^{-6}m^{12}}{kmol^4}$	D $\frac{10^{-5}m^9}{kmol^3}$	C $\frac{10^{-4}m^6}{kmol^2}$	B $\frac{10^{-3}m^3}{kmol}$	T K
		-۲۰۰۰	۲۱۰	-۲۵۰٫۸۰	۸۰
		-۱۰۰۰	۱۳۵	-۲۰۰٫۵۰	۹۰
		-۶۰۰	۸۵	-۱۶۲٫۱۰	۱۰۰
		-۲۰۰	۶۵	-۱۳۱٫۸۰	۱۱۰
		-۲۷	۴۸	-۱۱۴٫۶۲	۱۲۰
۴٫۱	-۱۲٫۳	۱۳	۲۲	-۷۱٫۱۶	۱۵۰
۳٫۶	-۱۱٫۸	۱۴	۱۲	-۳۴٫۳۳	۲۰۰
-۱٫۶	-۷٫۵	۱۶	۸٫۲	-۹٫۵۰	۲۷۳

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 برجسته گازها که آنها را تا این حد دردماسنجی ارزشمند می‌کند در شکل ۱.۵ نمایش داده شده است. در این شکل حاصلضرب Pv برحسب P برای چهار گاز مختلف رسم شده است؛ در نمودار فوقانی، همه گازها در دمای جوش آب، در نمودار وسط همه گازها در نقطه سه گانه آب، و در نمودار تحتانی همه گازها در دمای CO_2 جامد قرار دارند. در هر مورد، مشاهده می‌شود که با نزدیک شدن فشار به صفر، حاصلضرب Pv برای تمام گازهای واقع در دمای یکسان، به سوی یک مقدار مشترک میل می‌کند. وقتی که فشار جرم ثابتی از گاز به سوی صفر میل می‌کند، حجم آن به سمت بینهایت میل می‌کند، و طبق بسط ویریا معادله (۱-۵)، حاصلضرب Pv به سمت اولین ضریب ویریا A میل می‌کند. لذا



شکل ۱.۵ ویژگی اساسی گازها این است که $\lim_{P \rightarrow 0}(Pv)_{\theta}$ مستقل از ماهیت گاز است و فقط به θ بستگی دارد.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = A \left\{ \begin{array}{l} \text{فقط تابع دما است و} \\ \text{مستقل از نوع گاز است} \end{array} \right\} \quad (۲-۵)$$

دمای گاز کامل θ به طریق زیر تعریف می‌شود

$$\theta = 273.16 \text{K} \lim_{P_{TP}} \frac{P}{P_{TP}} \quad (n \text{ و } V \text{ ثابت})$$

به طوری که

$$\theta = 273.16 \text{K} \lim \frac{PV/n}{P_{TP}V/n} = 273.16 \text{K} \frac{\lim(Pv)}{\lim(Pv)_{TP}}$$

و

$$\lim(Pv) = \left[\frac{\lim(Pv)_{TP}}{273.16 \text{K}} \right] \theta$$

جمله داخل کروشه ثابت جهانی گاز خوانده می‌شود و آن را با R نشان می‌دهند.
بنابراین

$$R = \frac{\lim(Pv)_{TP}}{273.16 \text{K}} \quad (۳-۵)$$

باتوکس^۱ در سال ۱۹۷۲/۱۳۵۱، مقدار $\lim(Pv)_{TP}$ را برابر

$$(۲۲۲۷۱۰۲ \text{J/mol}) \quad (یا) \quad ۲۲۲۴۱۳۲ \text{ liter} \cdot \text{atm/mol}$$

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 در بخش ۸.۵ توضیح داده خواهد شد.

بالاخره چنانچه به جای v مقدار آن V/n را قرار دهیم، می‌توانیم معادله حالت یک گاز در حد فشارهای پایین را به صورت

$$\lim(PV) = nR\theta \quad (۴-۵)$$

بنویسیم. از آنجا که $\lim(Pv) = A = R\theta$ ، بسط ویریال به صورت زیر نوشته می‌شود

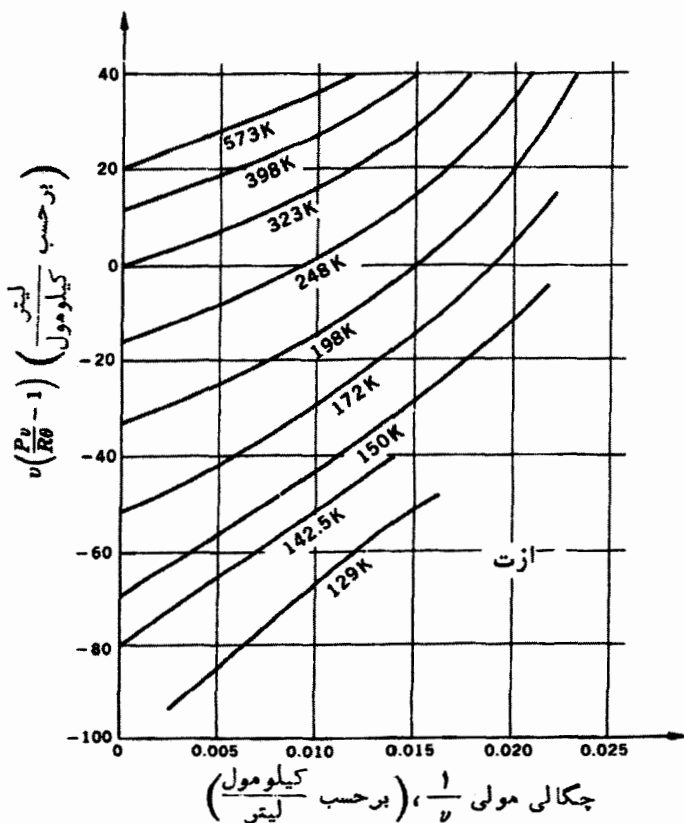
$$\frac{Pv}{R\theta} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

نسبت $Pv/R\theta$ را ضریب تراکم می خوانند و با Z نمایش می دهند. این نسبت، برای بسیاری از مقادیر دما و فشار در چند گزارش و بخشنامه منتشر شده از سوی اداره ملی استانداردهای امریکا، به صورت جدول درآمده است. مجموعه ای فشرده از جدولهای مقادیر Z برای گازهای مهم در کتاب راهنمای AIP درج شده است.

رفتار کلی ضریب تراکم را می توان به طور نموداری با رسم $v(Pv/R\theta - 1)$ بر حسب $1/v$ نمایش داد، زیرا

$$v \left(\frac{Pv}{R\theta} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} + \dots$$

در ناحیه مقادیر کوچک $1/v$ ، عبارت سمت چپ باید نسبت به $1/v$ خطی باشد، در این صورت B مساوی با عرض نقطه تقاطع با محور v ، و C مساوی با شیب است. چند منحنی نمونه برای ازت در شکل ۲.۵ نشان داده شده اند؛ می بینیم که نمودارها در ناحیه چگالیهای



شکل ۲.۵ نمایش نموداری معادله ویریال برای ازت

پایین خطی هستند و محور Y را در نقاطی که با مقادیر B در جدول ۱.۵ توافق دارند، قطع می‌کنند.

۲.۵ انرژی داخلی یک گاز

ظرفی را که از نظر حرارتی عایق است و دیواره‌های آن صلب هستند در نظر بگیرید. این ظرف توسط یک تیغه به دو بخش تقسیم شده است. فرض کنید که یک قسمت پر از گاز و قسمت دیگر خالی باشد. اگر تیغه برداشته شود، گاز دستخوش فرایندی موسوم به انبساط آزاد خواهد شد، که در حین آن، هیچ کاری انجام نمی‌گیرد و هیچ حرارتی منتقل نمی‌شود. چون Q و W هر دو صفرند، از قانون اول نتیجه می‌شود که انرژی داخلی دوطرفی یک انبساط آزاد بدون تغییر باقی می‌ماند. این سؤال که آیا دمای گاز در طی یک انبساط آزاد تغییر می‌کند یا خیر، و اگر تغییر می‌کند، مقدار این تغییر چقدر است، توجه فیزیکدانها را به مدت بیش از صد سال به خود معطوف داشته است. کوششهای فراوانی، که شروع آنها توسط ژول در سال ۱۸۴۳/۱۲۲۲ بوده است، به عمل آمده‌اند تا $(\partial U / \partial \theta)_V$ را که می‌توان ضریب ژول خواند و یا کمیت‌های وابسته به آن را اندازه‌گیری کنند، هر کدام از این کمیتها به نحوی ناشی از اثر انبساط آزاد یا، همان‌طور که غالباً به این نام خوانده می‌شود، اثر ژول می‌باشد. عموماً، انرژی یک گاز تابعی است از دو تا از مختصات P ، V و θ . با فرض اینکه U تابعی از θ و V باشد، داریم

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

اگر هیچ تغییر دمایی ($d\theta = 0$) در یک انبساط آزاد ($dU = 0$) رخ ندهد، نتیجه می‌شود که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$$

یا، به عبارت دیگر، U به V بستگی ندارد. با فرض اینکه U تابعی از θ و P باشد، داریم

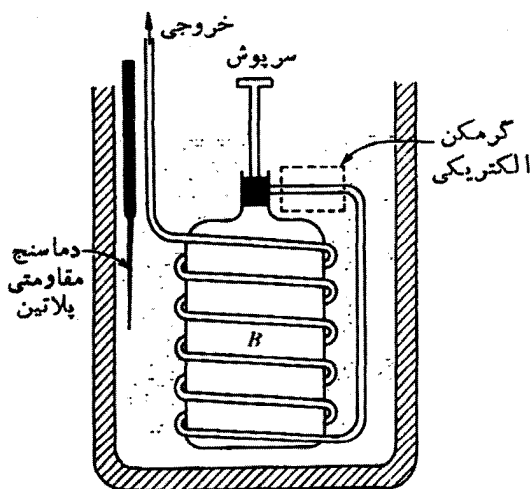
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP$$

اگر هیچ تغییر دمایی ($d\theta = 0$) در یک انبساط آزاد ($dU = 0$) رخ ندهد، نتیجه می‌شود که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0$$

یا به عبارت دیگر، U به P بستگی ندارد. بنابراین، آشکار است که اگر هیچ تغییر دمایی

در يك انبساط آزاد رخ ندهد، U مستقل از V و P است، ولذا U فقط تابعی از θ می‌باشد. جهت مطالعه انبساط آزاد يك گاز، ژول دو ظرف را توسط يك لوله کوتاه و يك شیر به يكديگر متصل کرد و در آب فروبرد. یکی از ظروف حاوی هوادر فشار زیاد بود و دیگری از هوا تخلیه شده بود. دمای آب قبل و بعد از انبساط اندازه گرفته شد، با این خیال که کاهش دمای گاز از کاهش دمای آب معلوم شود. از آنجا که ظرفیت گرمایی ظروف و آب تقریباً هزار برابر ظرفیت گرمایی هوا بود، ژول نتوانست هیچ تغییر دمای را در آب آشکار سازد، اگرچه، طبق معلومات کنونی ما، هوا باید دستخوش تغییر دمای حدود چندین درجه می‌شد. اندازه گیری مستقیم تغییر دمای مربوط به يك انبساط آزاد آنقدر مشکل است که به نظر می‌آید می‌بایست فکر اندازه گیری دقیق ضریب ژول را از خود دور ساخت. روشهای جدید برخورد به مسئله انرژی داخلی يك گاز، شامل اندازه گیری کمیت $(\partial u / \partial P)_\theta$ از راه واداشتن گاز به يك انبساط همدماست که در آن، گرما منتقل می‌شود و کار انجام می‌گیرد. جامع‌ترین مجموعه اندازه گیریهای از این نوع، توسط روسینی^۱ و فراندسن^۲ در سال ۱۹۳۲/۱۳۱۱ در مؤسسه ملی استانداردهای امریکا انجام شد. دستگاه مربوطه در شکل ۳، ۵



شکل ۳، ۵ دستگاه روسینی و فراندسن برای اندازه گیری $(\partial u / \partial P)_\theta$ یك گاز.

نشان داده شده است. محفظهٔ توخالی B شامل n مول گاز در فشار P است و توسط يك لولهٔ ماریپچ طویل که به آن پیچیده شده است، با محیط خارج در ارتباط می‌باشد. تمام دستگاه داخل يك ظرف آب، که دمای آن را می‌توان دقیقاً در دمای هوای اطراف ثابت نگه‌داشت، فروبرده شده است.

آزمایش به طریق زیر انجام می‌گیرد: وقتی که شیر کمی باز می‌شود، گاز با هستگی از میان لولهٔ ماریپچ طویل جریان می‌یابد و به هوای بیرون می‌رود. در همین حال، دمای گاز، محفظه، لوله‌های ماریپچ، و آب توسط يك پیچک گرمکن الکتریکی که در آب فروبرده شده است ثابت نگه‌داشته می‌شود. بنابراین انرژی الکتریکی‌ای که به آب داده می‌شود برابر است با گرمای Q که گاز در حین انبساط جذب می‌کند. بدیهی است که کار انجام شده توسط گاز برابر است با

$$W = -P_0(nv_0 - V_B)$$

که در آن P_0 فشار اتمسفر، v_0 حجم مولی در دما و فشار اتمسفر، و V_B حجم محفظه است و nv_0 بزرگتر از V_B است.

اگر $u(P, \theta)$ انرژی مولی در فشار P و دمای θ باشد و اگر $u(P_0, \theta)$ انرژی مولی در فشار اتمسفر و همان دما باشد، از قانون اول نتیجه می‌شود

$$u(P_0, \theta) - u(P, \theta) = \frac{Q + W}{n}$$

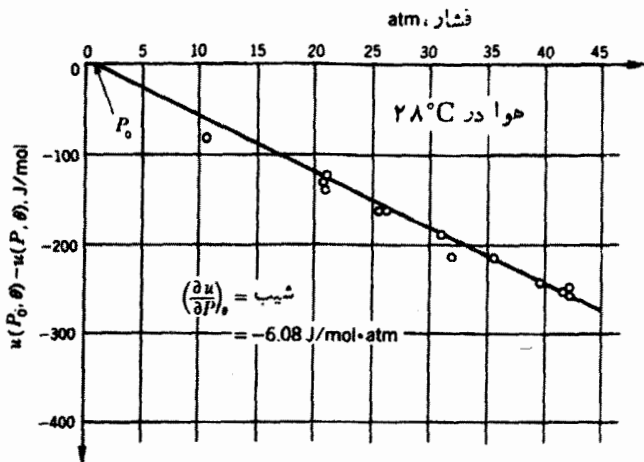
مشروط بر اینکه تصحیحات لازم برای احتساب تغییرات انرژی ناشی از انقباض دیواره‌های محفظه به عمل آمده باشد. به این طریق، تغییر انرژی در ازای مقادیر مختلفی از فشار اولیه اندازه‌گیری شد و بر حسب فشار، همان‌طور که در شکل ۴.۵ نشان داده شده است، رسم گردید. از آنجا که $u(P_0, \theta)$ ثابت است، شیب خط راست حاصله به ازای هر مقدار P برابر با $(\partial u / \partial P)_\theta$ می‌باشد. در گسترهٔ فشار ۱ تا ۴۰ اتمسفر، مشاهده می‌شود که $(\partial u / \partial P)_\theta$ مستقل از فشار است و فقط بستگی به دما دارد. بنابراین

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\theta = f(\theta)$$

و

$$u = f(\theta)P + F(\theta)$$

که در آن $F(\theta)$ تابع دیگری فقط از دما است. آزمایشهای روسینی و فراندسن با هوا، اکسیژن، و مخلوطی از اکسیژن و دی‌اکسید



شکل ۴.۵ بستگی انرژی داخلی یک گاز به فشار. یک اتمسفر مساوی ۱۰۱۳ kPa است.

کربن به این نتیجه منتهی شد که انرژی داخلی یک گاز تابعی از دما و فشار است. آنها هیچ گستره‌ای از فشار یا دما را پیدا نکردند که در آن کمیت $(\partial u / \partial P)_\theta$ مساوی صفر باشد. آزمایش‌های آنها تاحدودی دارای همان کاستی‌های روش اولیه ژول، که در آن ظرفیت گرمایی گاز خیلی کوچکتر از ظرفیت گرمایی دماسنج و ظرف آب است، می‌باشد. برای اینکه در حدود 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 $\frac{1}{4}$ درصد تخمین زده شد.

۳.۵ گاز کامل

دیدیم که، در مورد یک گاز حقیقی، تنها هنگامی که فشار به سمت صفر میل می‌کند، معادله حالت به صورت ساده $PV = nR\theta$ درمی‌آید. علاوه بر این، انرژی داخلی یک گاز حقیقی تابعی از فشار و دماست. بهتر است در این مرحله یک گاز کامل را تعریف کنیم که ویژگی‌های آن، در عین حال که نظیر ویژگی‌های هیچیک از گازهای موجود نیست، تقریباً همان ویژگی‌های یک گاز حقیقی در فشارهای پایین است. طبق تعریف، در مورد یک گاز کامل معادلات زیر صادق اند

$$PV = nR\theta$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0 \quad (\text{گاز کامل}) \quad (5-5)$$

شرط $(\partial U/\partial P)_\theta = 0$ را می‌توان به راههای دیگری نیز نوشت. بنابراین

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta$$

و چون $(\partial P/\partial V)_\theta = -nR\theta/V^2 = -P/V$ ، و لذا صفر نیست، درحالی که $(\partial U/\partial P)_\theta$ صفر است، نتیجه می‌شود که برای یک گاز کامل

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0 \quad (\text{گاز کامل}) \quad (6-5)$$

بالاخره، چون $(\partial U/\partial P)_\theta$ و $(\partial U/\partial V)_\theta$ هر دو صفر هستند، داریم

$$U = f(\theta) \quad (\text{گاز کامل}) \quad (7-5)$$

اینکه آیا می‌توان یک گاز حقیقی را مانند یک گاز کامل مورد بررسی قرارداد یا نه، بستگی به قابل قبول بودن خطای ناشی از این کار در یک محاسبه معین دارد. یک گاز حقیقی در فشارهای کمتر از حدود ۲ اتمسفر را می‌توان با خطایی کمتر از چند درصد همچون یک گاز کامل تلقی کرد. حتی در مورد بخار اشباع شده‌ای که با مایع خود در حال تعادل است، اگر فشار بخار کم باشد می‌توان معادله حالت یک گاز کامل را با خطای اندکی به کار برد. برای یک فرایند بینهایت کوچک ایستوار یک سیستم هیدروستاتیکی، قانون اول عبارت است از

$$dQ = dU + P dV$$

و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت را رابطه

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

تعیین می‌کند. در مورد خاص یک گاز کامل، U فقط تابعی از θ است؛ بنابراین، مشتق جزئی آن نسبت به θ ، برابر با مشتق کلی است. در نتیجه

$$C_V = \frac{dU}{d\theta}$$

و

$$\boxed{dQ = C_V d\theta + P dV} \quad (A-5)$$

اکنون، تمام حالت‌های تعادل توسط معادلهٔ گاز کامل

$$PV = nR\theta$$

نشان داده می‌شوند، و برای یک فرایند بینهایت کوچک ایستاوار

$$P dV + V dP = nR d\theta$$

با جایگزین کردن معادلهٔ فوق در معادلهٔ (A-5)، خواهیم داشت

$$dQ = (C_V + nR)d\theta - V dP$$

و با تقسیم کردن بر $d\theta$ داریم

$$\frac{dQ}{d\theta} = C_V + nR - V \frac{dP}{d\theta}$$

درفشار ثابت، عبارت سمت چپ تبدیل به C_P می‌شود؛ لذا

$$\boxed{C_P = C_V + nR} \quad (\text{گاز کامل}) \quad (9-5)$$

بنابراین نتیجه می‌گیریم که، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت یک گاز کامل همیشه بزرگتر از ظرفیت گرمایی در حجم ثابت است، تفاضل آنها ثابت و برابر با nR است.

چون U فقط تابعی از θ است، نتیجه می‌شود که

$$C_V = \frac{dU}{d\theta} \quad \text{فقط تابعی از } \theta$$

و

$$C_P = C_V + nR \quad \text{فقط تابعی از } \theta$$

یک معادله مفید دیگر می‌توان به دست آورد: چون

$$dQ = (C_V + nR)d\theta - V dP$$

داریم

$$dQ = C_p d\theta - V dP$$

(۱۰-۵)

۴.۵ تعیین تجربی ظرفیتهای گرمایی

ظرفیتهای گرمایی گازها با روش الکتریکی اندازه گیری می شوند. برای اندازه گیری C_p ، گاز در داخل يك فلاسك با دیواره های نازك فولادی که دور آن يك سیم گرمکن پیچیده شده است، قرار می گیرد. با برقرار کردن يك جریان الکتریکی در سیم، مقداری گرما به گاز داده می شود و گرمای ویژه در حجم ثابت با اندازه گیری افزایش دمای گاز به دست می آید. روش مشابهی برای اندازه گیری C_p به کار می رود با این تفاوت که به جای محدود کردن گاز در يك حجم ثابت، به گاز اجازه داده می شود که در فشار ثابت از میان يك گرماسنج، که در آنجا گاز به طریق الکتریکی مقدار معلومی گرما در واحد زمان دریافت می دارد، جریان یابد. با استفاده از دماهای اولیه (ورودی) و نهایی (خروجی)، سرعت تولید گرما و سرعت جریان گاز، مقدار C_p محاسبه می شود. نتایج این گونه اندازه گیریها بر روی گازها در فشارهای پایین (گازهای تقریباً کامل) را می توان به صورت ساده ای بر حسب ظرفیتهای گرمایی مولی بیان کرد.

۱. تمام گازها:

(الف) c_p تابعی فقط از θ است.

(ب) c_p تابعی فقط از θ است و بزرگتر از c_p است.

(ج) $c_p - c_p = \text{const.} = R$

(د) $\gamma = c_p / c_p = (\theta \text{ از } \theta) > 1$

۲. گازهای تک اتمی، مانند He، Ne، و A، و بیشتر بخارهای فلزات، مانند بخارهای

Na، Cd، و Hg:

(الف) c_p در گستره وسیعی از دما ثابت، و تقریباً مساوی با $3/2 R$ است.

(ب) c_p در گستره وسیعی از دما ثابت، و تقریباً مساوی با $5/2 R$ است.

(ج) γ در گستره وسیعی از دما ثابت، و تقریباً مساوی با $5/3$ است.

۳. گازهای به اصطلاح دو اتمی دائمی، مانند H_2 ، D_2 ، O_2 ، N_2 ، NO، و CO:

(الف) c_p در دماهای معمولی ثابت و تقریباً برابر $5/2 R$ است و با ازدیاد دما

افزایش می یابد.

(ب) c_p در دماهای معمولی ثابت و تقریباً برابر $\frac{7}{2}R$ است، و با ازدیاد دما افزایش می‌یابد.

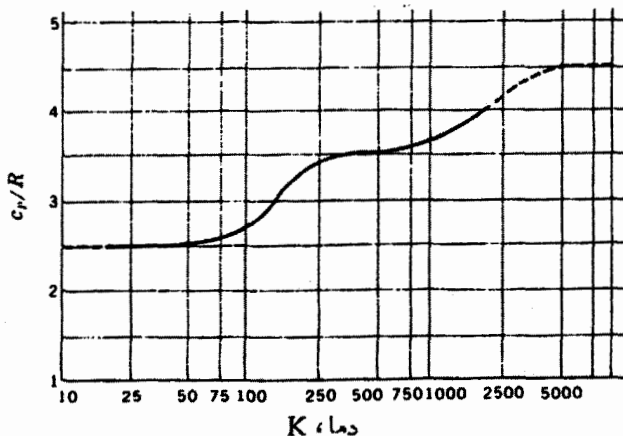
(ج) γ در دماهای معمولی ثابت، و تقریباً مساوی $\frac{7}{5}$ است، و با ازدیاد دما کاهش می‌یابد.

۴. گازهای چند اتمی و گازهایی که از نظر شیمیایی فعال هستند، مانند CO_2 ، NH_3 ، CH_4 ، Cl_2 و Br_2 ؛ c_p ، c_v و c_p/c_v با دما تغییر می‌کنند، این تغییر برای هر گاز متفاوت است.

نتایج تجربی فوق‌دلالیت بر این دارند که ثابت جهانی گاز $R(8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})$ یک یکای طبیعی برای بیان ظرفیت گرمایی مولی گاز است. یک نتیجه خیلی جالب توجه این نظریه این است که ثابت جهانی گاز، برای جامدات نیز یک یکای طبیعی است. در قسمتهای باقیمانده این کتاب، ظرفیتهای گرمایی ویژه را بیان نمی‌کنیم بلکه نسبتهای c_p/R و c_v/R را مشخص می‌سازیم.

رفتار هیدروژن، همان‌طور که در شکل ۵.۵ دیده می‌شود، کاملاً استثنائی است. در دماهای خیلی پایین، c_p/R کاهش می‌یابد و به مقدار $\frac{5}{2}$ ، که مختص یک گاز تک اتمی است، می‌رسد. برای تمام گازهای دو اتمی دیگر، c_p/R را می‌توان همواره به صورت زیر نوشت

$$\frac{c_p}{R} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} + f(\theta)$$



شکل ۵.۵ مقادیر تجربی c_p/R برای هیدروژن به صورت تابعی از دما، که در مقیاس لگاریتمی رسم شده است.

که در آن $f(\theta)$ غالباً يك يا چند تابع از نوع زیر است

$$\left(\frac{b}{\theta}\right)^2 \frac{e^{b/\theta}}{(e^{b/\theta} - 1)^2}$$

کار کردن با معادلات دقیق از نوع بالا مشکل است و آنها برای محاسبات عملی آزمایشگرها مناسب نیستند؛ در نتیجه، معادلات تجربی تقریبی به کار برده می شوند. معادلات تجربی برای c_p/R بعضی از مهمترین گازها، که توسط اسپنسر^۱ گردآوری شده اند، در جدول ۲.۵، در گستره دمایی ۳۰۰ تا ۱۵۰۰K، درج شده اند.

جدول ۲.۵ c_p/R مربوط به گازهای مهم

$$c_p/R = a + b\theta + c\theta^2 \quad (\text{از } 300 \text{ تا } 1500 \text{ K})$$

$c, (\text{kK})^{-2}$	$b, (\text{kK})^{-1}$	a	گاز
۰٫۲۴۳	-۰٫۱۰۱	۳٫۴۹۵	H _۲
-۰٫۵۱۲	۱٫۶۳۸	۳٫۰۶۸	O _۲
-۰٫۴۸۶	۱٫۲۲۰	۳٫۸۱۳	Cl _۲
-۰٫۱۷۹	۰٫۴۹۰	۴٫۲۴۰	Br _۲
-۰٫۵۴۱	۰٫۷۱۲	۳٫۲۴۷	N _۲
-۰٫۱۴۱	۰٫۹۲۴	۳٫۱۹۲	CO
۰٫۱۸۶	۰٫۲۱۸	۳٫۳۸۹	HCl
۰٫۵۷۹	۰٫۴۸۱	۳٫۳۱۱	HBr
-۱٫۷۱۴	۵٫۰۸۲	۳٫۲۰۶	CO _۲
۰٫۱۳۵	۱٫۱۹۵	۳٫۶۳۴	H _۲ O
-۰٫۳۶۶	۳٫۹۷۰	۳٫۱۱۶	NH _۳
-۰٫۶۰۸	۲٫۸۷۱	۳٫۲۱۴	H _۲ S
-۲٫۱۶۴	۹٫۰۸۳	۱٫۷۰۲	CH _۴

۵.۵ فرایند ایستاوار بی دررو

وقتی يك گاز كامل دستخوش يك فرایند ایستاوار بی دررو می شود، فشار، حجم، و دما به گونه ای که توسط روابط بین P و V ، θ و V ، یا P و θ توصیف می شود تغییر می کنند. برای به دست آوردن رابطه بین P و V ، از معادلات (۵-۸) و (۵-۱۰) بخش ۴.۵ شروع می کنیم. بدین ترتیب

$$dQ = C_v d\theta + P dV$$

و

$$dQ = C_p d\theta - V dP$$

چون در يك فرایند بی دررو، $dQ = 0$

$$V dP = C_p d\theta$$

و

$$P dV = -C_v d\theta$$

از تقسیم رابطه اول بر رابطه دوم داریم

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V}$$

و با نشان دادن نسبت ظرفیتهای گرمایی با γ داریم

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

از این معادله تا وقتی که اطلاعی از رفتار γ نداشته باشیم نمی توانیم انتگرال بگیریم. دیدیم که γ برای گازهای تک اتمی ثابت است، در صورتی که برای گازهای دواتمی و چنداتمی ممکن است با دما تغییر کند. لیکن، تغییر دمای بزرگی لازم است تا تغییر قابل ملاحظه ای در γ ایجاد شود. مثلاً در مورد مونواکسید کربن، افزایش دمای از ۰ تا 2000°C ، باعث کاهش γ از ۱.۴ به ۱.۳ می شود. بیشتر فرایندهای بی دررو که ما با آنها سروکار داریم، شامل چنین تغییرات بزرگی در دما نیستند. بنابراین در يك فرایند بی دررو که با تغییر دمای متوسطی همراه است، می توانیم از تغییرات کوچک حاصله در γ چشم پوشی کنیم. در نتیجه، با ثابت فرض کردن γ و گرفتن انتگرال، داریم

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{const.}$$

یا

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

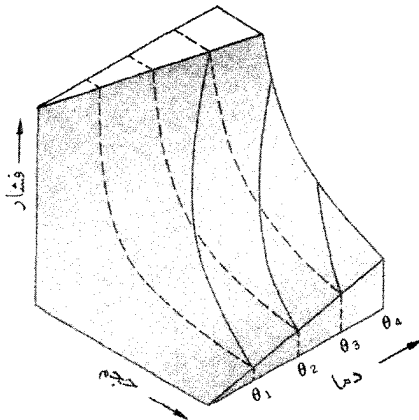
(۱۱-۵)

این معادله در تمام حالت‌های تعادلی که یک گاز کامل طی یک فرایند ایستاواربی دررو از آنها عبور می‌کند، معتبر است. باید پی‌برد که انبساط آزاد، یک فرایند بی‌دررو است ولی ایستاوار نیست. بنابراین کاملاً اشتباه است که کوشش کنیم معادله (۱۱-۵) را در مورد حالت‌هایی که یک گاز کامل در طی یک انبساط آزاد از آنها عبور می‌کند به کار ببریم. یک دسته منحنی را که معرف فرایندهای ایستاواربی دررواند می‌توان با نسبت‌دادن مقادیر مختلف به ثابت معادله (۱۱-۵)، بر روی یک نمودار PV رسم کرد. شیب هر منحنی بی‌دررو عبارت است از

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \text{const.} V^{-\gamma-1}$$

$$= -\gamma \frac{P}{V}$$

که در آن شاخص پایینی S برای نشان دادن یک فرایند بی‌دررو به کار رفته است.



شکل ۶.۵ سطح مربوط به گاز کامل. (منحنیهای همدمما به صورت خط چین، و منحنیهای بی‌دررو با خطوط پیوسته نشان داده شده‌اند.)

فرایندهای ایستاوار همدم، توسط يك دسته هذلولیهای متساوی‌الساقین که با نسبت‌دادن مقادیر مختلف به θ در معادله $PV = nR\theta$ به دست می‌آیند نشان داده می‌شوند. چون

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

پس شیب منفی منحنی بی‌دررو در يك نقطه تندتر از شیب يك منحنی همدم در همان نقطه است.

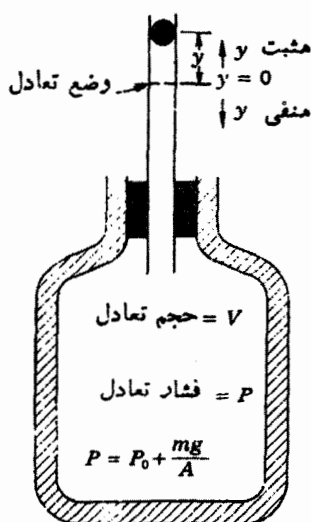
منحنیهای بی‌دررو و منحنیهای همدمای يك گاز کامل را می‌توان به طریق روشنی بر روی يك سطح $PV\theta$ نشان داد. اگر P ، V ، و θ در امتداد محورهای متعام رسم شوند، سطحی حاصل می‌شود که در شکل ۶.۵ نشان داده شده است. می‌بینیم که منحنیهای بی‌دررو، منحنیهای همدم را قطع می‌کنند.

۶.۵ روش روخ هارت^۱ برای اندازه‌گیری γ

در يك روش بسیار هوشمندانه اندازه‌گیری γ که توسط روخ هارت در سال ۱۳۰۸/۱۹۲۹ ارائه شد، از مکانیک مقدماتی استفاده می‌شود. گاز در يك بطری بزرگ به حجم V قرار دارد. بر روی دهانه ظرف (شکل ۷.۵) يك لوله شیشه‌ای که سطح مقطع آن دقیقاً A است تعبیه شده و در داخل این لوله يك گلوله فلزی به جرم m ، و درست به اندازه قطر داخلی لوله، بدون نشت شبیه به يك پیستون، قرار گرفته است. چون گلوله فولادی، گاز را به هنگام تعادل اندکی متراکم می‌کند، فشار آن، P ، قدری بزرگتر از فشار اتمسفر، P_0 ، است. بنابراین با چشم‌پوشی از اصطکاک داریم

$$P = P_0 + \frac{mg}{A}$$

اگر به گلوله يك تغییر مکان جزئی به سمت پایین داده شود و سپس رها گردد، با دوره τ شروع به نوسان می‌کند. سرانجام، اصطکاک باعث می‌شود که توپ به حالت سکون درآید. فرض می‌کنیم که جابجایی توپ نسبت به وضع تعادلش در هر لحظه با y نشان داده شود. وقتی که توپ بالاتر از وضع تعادل است y مثبت و زمانی که پایینتر از وضع تعادل است y منفی است. يك جابجایی کوچک مثبت باعث افزایشی در حجم می‌شود که در مقایسه با



شکل ۷.۵ دستگاه روخ هارت برای اندازه گیری γ .

حجم تعادل V کوچک است و لذا می توان آن را با dV نشان داد، که

$$dV = yA$$

همچنین، یک تغییر مکان کوچک مثبت باعث کاهش در فشار می شود که در مقایسه با فشار تعادل P خیلی کوچک است و لذا می توان آن را با dP که یک کمیت منفی است نشان داد. اگر از اصطلاح صرف نظر کنیم، نیروی برآیند \mathcal{F} که به گلوله وارد می شود برابر با $A dP$ است، یا

$$dP = \frac{\mathcal{F}}{A}$$

توجه کنید که وقتی γ مثبت است، dP منفی است، و بنابراین \mathcal{F} منفی خواهد بود. یعنی \mathcal{F} ، یک نیروی بازگرداننده است.

وقتی که گلوله نسبتاً سریع نوسان می کند، تغییرات P و V به صورت بی دررو است. چون این تغییرات نیز خیلی کوچک اند، حالتی را که گاز از آنها عبور می کند تقریباً می توان حالتی تعادل به حساب آورد. بنابراین می توانیم فرض کنیم که تغییرات P و V یک فرآیند ایستاوار بی درروی تقریبی را نشان می دهند، و می توانیم 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

$$\mathcal{F} = -\frac{\gamma P A^\gamma}{V} y$$

این معادله بیان کننده این واقعیت است که نیروی بازگرداننده مستقیماً متناسب با تغییر مکان و در جهت مخالف آن می باشد، که این همان قانون هوك است. این دقیقاً شرط حرکت هماهنگ ساده است که زمان تناوب آن τ عبارت است از

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{-\mathcal{F}/y}}$$

در نتیجه

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma P A^\gamma}}$$

و

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^\gamma P \tau^2}$$

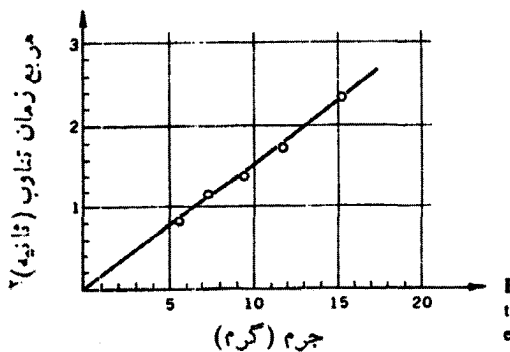
جرم گلوله، حجم، مساحت سطح مقطع لوله، و فشار همه از قبل معلوم اند، و فقط زمان تناوب باید اندازه گرفته شود تا γ به دست آید. مقادیر به دست آمده توسط روخ هارت برای هوا و CO_2 ، با آنچه که از اندازه گیریهای با روش گرماسنجی به دست آمده اند توافق خوبی دارند.

روش روخ هارت شامل خطاهایی است که ناشی از سه فرض ساده کننده زیر است:
 (۱) اینکه گاز کامل است، (۲) اینکه هیچ گونه اصطکاکی وجود ندارد، و (۳) اینکه تغییرات حجم مطلقاً بی دررو است. شاید فرض دوم عامل بزرگترین خطا، که حدود ۳ درصد است، باشد. می توان با به کار بردن يك لوله شیشه ای باریک شونده، که قطر قسمت بالایی آن فقط کمی بیشتر از قطر پایین آن است، از میرایی اصطکاکی زیاده موجود در روش معمولی روخ هارت جلوگیری کرد. يك جریان تدریجی گاز باعث نوسان دائم گلوله در اطراف وضع

1. Large frictional damping

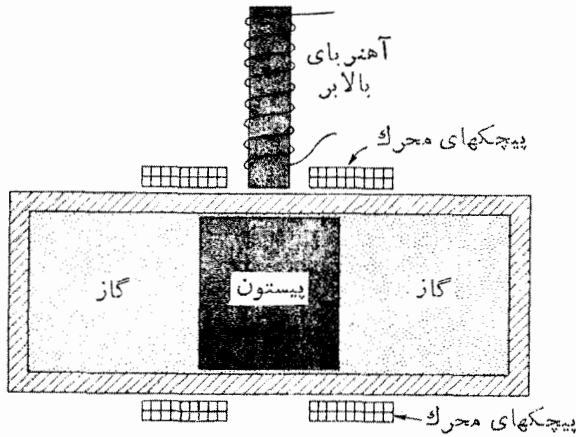
تبادلش می‌شود. جریان توسط يك شیر فشارشکن که بین دستگاه آزمایش و يك مخزن گاز با فشار زیاد قرار دارد، کنترل می‌شود. فلامرز فلدا، با این روش ۷ آرگون، هوا، و دی‌اکسید کربن را اندازه گرفت و آنها را بترتیب ۱۶۶۵۹، ۱۶۴۰۴، و ۱۶۳۰۰ به دست آورد. اگر يك میله كوچك به زیر گلوله نوسانگر وصل شود، می‌توان جرم کل سیستم نوسانگر را با متصل کردن واشرهای فلزی به میله تغییر داد و به این طریق تغییر دوره تناوب در اثر تغییر جرم را اندازه گرفت. نتایج جنسن^۲ در شکل ۸.۵ نشان داده شده‌اند. می‌بینیم که در این شکل خط تقریباً از مبدأ عبور می‌کند و این نشان می‌دهد که در اینجا چیزی معادل يك فنر تقریباً بدون جرم داریم.

در سال ۱۹۴۰/۱۳۱۹ کلارك^۳ و کتز^۴ اصلاحاتی در روش روخ هارت انجام دادند و معادله حقیقی حالت گاز، حضور اصطکاک، و انحراف از شرایط اکید بی‌درروبی را دقیقاً به حساب آوردند. اسمیت^۵ این روش را در سال ۱۹۷۹/۱۳۵۸ به صورتی مناسب برای آموزش در آزمایشگاههای دانشجویان دوره لیسانس درآورد. يك پیستون فولادی در مرکز يك لوله استوانه‌ای، گاز را مطابق شکل ۹.۵ به دو بخش مساوی تقسیم می‌کند. پیستون را می‌توان توسط پیچکهای خارجی که در آنها يك جریان متغیر با بسامد مناسب برقرار است، با هر بسامد دلخواهی به ارتعاش درآورد. استوانه به حالت افقی نگهداشته می‌شود، و اصطکاک بین پیستون و استوانه با خنثی کردن وزن پیستون توسط جاذبه يك آهنربای الکتریکی کاهش می‌یابد.



شکل ۸.۵ مربع زمان تناوب بر حسب جرم برای گلوله نوسانگر آزمایش روخ هارت.

1. Flammersfeld
2. H. C. Jensen
3. Clark
4. Katz
5. D. G. Smith



شکل ۹۰۵ دستگاہ کلارک و کتز برای اندازه گیری γ یک گاز حقیقی به صورت تابعی از فشار.

دامنه ارتعاش پیستون توسط میکروسکوپی که مجهز به یک چشمی ریزسنج است، به ازای تعدادی از مقادیر بسامد جریان متغیر اعمال شده اندازه گیری می شود و منحنی تشدید رسم می شود. γ با استفاده از بسامد تشدید و محاسبات مفصلی که شامل فرضهای روخ هارت نیستند، محاسبه می شود. از آنجا که اصطکاک تا حد زیادی توسط آهنربای بالای برکاهش می یافت، تصحیحات ناشی از احتساب آن فقط حدود یک درصد می شدند. نویسندگان این کتاب، γ را در فشارهای مختلفی از ۱ تا ۲۵ اتمسفر اندازه گرفته اند و نتایج را به شکل معادلات تجربی در جدول ۳۰۵ بیان کرده اند.

جدول ۳۰۵ تغییرات γ ($\gamma = a + bP + cP^2$) با فشار

γ (برون یابی شده تا $P=0$) (گاز کامل)	c (MPa) ⁻²	b (GPa) ⁻¹	a	دما، K	گاز
۱٫۶۶۶۷	۰	-۱٫۹۷	۱٫۶۶۶۶۹	۲۹۶٫۲۵	He
۱٫۶۶۶۷	۰	۳۴٫۸	۱٫۶۶۶۶۷	۲۹۷٫۳۵	Ar
۱٫۴۰۵	۰	۲٫۴۷	۱٫۴۰۲۵	۲۹۶٫۵۵	H _۲
۱٫۴۰۱	۰	۲٫۱۸	۱٫۴۰۰۶	۲۹۶٫۱۵	N _۲
۱٫۲۸۶	۰	۶۲٫۱	۱٫۲۸۵۷	۳۰۳٫۰۵	CO _۲
۱٫۲۷۴	۰٫۰۹۴۸	۲۲٫۲	۱٫۲۷۴۴	۲۹۸٫۴۵	N _۲ O
۱٫۳۰۳	۰٫۰۴۷۲	-۱۰٫۴	۱٫۳۰۲۹	۲۹۸٫۲۵	CH _۴

۷.۵ سرعت موج طولی

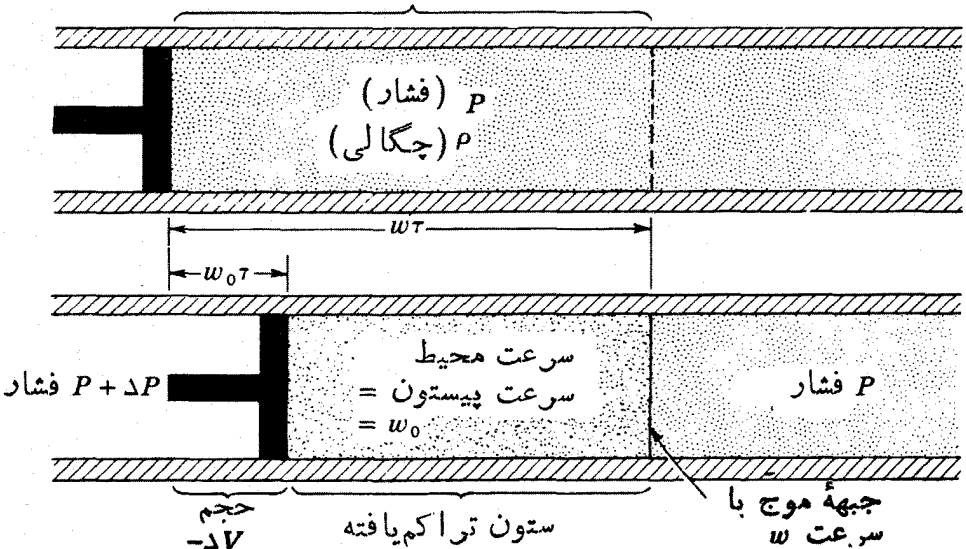
اگر در بخشی از یک ماده، تراکمی به وجود آوریم، این تراکم با سرعت ثابت w ، که بستگی به خواص معینی از ماده دارد، به حرکت درخواهد آمد. ما اکنون به تعیین این خواص خواهیم پرداخت. با معطوف داشتن توجهمان به ستونی از ماده به سطح مقطع A ، پیستونی در نظر می‌گیریم (طرف چپ شکل ۱۰.۵) که توسط عاملی که نیروی $A(P + \Delta P)$ را به آن وارد می‌کند، با سرعت ثابت w_0 به سمت راست به حرکت درآید. این عمل سبب ایجاد تراکمی می‌شود که با سرعت ثابت w حرکت می‌کند، به طوری که در مدت زمان τ که پیستون مسافت $w_0\tau$ را طی می‌کند، این تراکم، مسافت $w\tau$ را پیموده است.

یک ستون متراکم را که در حالت تراکم نیافته، طول آن مساوی $w\tau$ ، و حجم آن $V = Aw\tau$ است، به عنوان یک «جسم آزاد» در نظر بگیرید. اگر ρ چگالی جسم در حالت معمولی یا تراکم نیافته باشد، جرم جسم آزاد مساوی $\rho Aw\tau$ است. در زمان τ داریم

$$\left. \begin{array}{l} \text{آهنگ افزایش جرم} \\ \text{ستون تراکم یافته} \end{array} \right\} = \frac{\rho Aw\tau}{\tau} = \rho Aw$$

کل ستون تراکم یافته، دارای سرعت w_0 مساوی با سرعت پیستون است. بنابراین

V حجم



شکل ۱۰.۵ انتشار تراکم با سرعت ثابت w توسط حرکت یک پیستون با سرعت ثابت w_0 . نمودار بالایی شروع تراکم و نمودار پایینی پیستون را پس از گذشت زمان τ نشان می‌دهد.

$$\left. \begin{array}{l} \text{آهنگ افزایش اندازه حرکت} \\ \text{ستون تراکم یافته} \end{array} \right\} = \rho A w w_0$$

جسم آزاد تحت اثر نیروی $A(P + \Delta P)$ از طرف راست و نیروی AP از طرف چپ است. بنابراین

$$\left. \begin{array}{l} \text{نیروی خنثی نشده بر} \\ \text{ستون تراکم یافته} \end{array} \right\} = A \Delta P$$

چون طبق قانون دوم نیوتون، نیروی خنثی نشده برابر با آهنگ تغییر اندازه حرکت است، داریم

$$A \Delta P = \rho A w w_0$$

یا

$$\Delta P = \rho w^2 \frac{w_0}{w}$$

«جسم آزاد تراکم نیافته» به حجم $V = A w \tau$ دستخوش تراکم $(-\Delta V) = A w_0 \tau$ شده است. یعنی

$$\frac{-\Delta V}{V} = \frac{A w_0 \tau}{A w \tau} = \frac{w_0}{w}$$

بنابراین

$$\Delta P = \rho w^2 \left(\frac{-\Delta V}{V} \right)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت

$$w = \sqrt{\frac{-1}{\rho \Delta V / V \Delta P}}$$

این فرمول ابتدا توسط نیوتون، که کمیت $\Delta V / V \Delta P$ را به عنوان ضریب تراکم همدم در نظر گرفت، به دست آمد. بعداً لاپلاس نشان داد که این عبارت در واقع ضریب تراکم بی‌دررو است. برای پی بردن به علت این امر، ستونی از ماده را به سطح مقطع A در نظر می‌گیریم که بین دو صفحه واقع شده است، که یکی در مرکز یک تراکم و دیگری در مرکز یک رقت، و به فاصله $\lambda/2$ از یکدیگر قرار دارند، λ طول موج است. فرض می‌کنیم که دمای مرکز تراکم از دمای مرکز رقت به اندازه $\Delta \theta$ بیشتر باشد. در این صورت گرمای هدایت-

شده در يك مسافت $\lambda/2$ در مدت زمان $\lambda/2w$ (زمان لازم برای اینکه موج مسافت $\lambda/2$ را طی کند) عبارت است از

$$\left. \begin{array}{l} \text{گرمای هدایت شده در زمانی که} \\ \text{موج مسافت } \lambda/2 \text{ را طی می کند} \end{array} \right\} = KA \frac{\Delta\theta}{(\lambda/2)} \frac{\lambda}{2w} = KA \frac{\Delta\theta}{w}$$

که در آن K ضریب رسانایی گرمایی محیط می باشد. جرم ماده بین تراکم و رقت برابر با $\rho A \lambda/2$ است، و گرمای لازم برای افزایش دمای این جرم به مقدار $\Delta\theta$ عبارت است از

$$\left. \begin{array}{l} \text{گرمای لازم برای بالا بردن دمای} \\ \text{جرم } \rho A \lambda/2 \text{ به اندازه } \Delta\theta \end{array} \right\} = \rho A \frac{\lambda}{2} c_p \Delta\theta$$

که در آن c_p گرمای ویژه در حجم ثابت است.

اگر گرمای هدایت شده خیلی کمتر از گرمای لازم برای بالا بردن دمای جرم $\rho A \lambda/2$ به اندازه $\Delta\theta$ باشد، انتشار موج بی دررو خواهد بود، یعنی

$$\frac{KA \Delta\theta}{w} \ll \rho A \frac{\lambda}{2} c_p \Delta\theta \quad (\text{شرط بی دررو بودن})$$

این شرط را می توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{2K}{w\rho c_p} \ll \lambda \quad (\text{شرط بی دررو بودن})$$

گستره معمولی طول موجهای امواج تراکمی از چند سانتیمتر تا چندصد سانتیمتر است. این مقادیر را با $2K/w\rho c_p$ مقایسه می کنیم. هوای 0°C را به عنوان نمونه در نظر می گیریم، به طور تقریبی داریم

$$K = 0.0237 \text{ W/m} \cdot \text{K}$$

$$w = 331 \text{ m/s}$$

$$\rho = 1.293 \text{ kg/m}^3$$

$$c_p = 0.716 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

و

$$\frac{2K}{w\rho c_p} = \frac{2 \times 0.0237 \text{ W/m} \cdot \text{K}}{(331 \text{ m/s})(1.293 \text{ kg/m}^3)(0.716 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})}$$

$$= 155 \text{ nm}$$

در مورد يك فلز، K خیلی بزرگتر است ولی این امر را مقادیر خیلی بیشتر w و ρ جبران می کنند، و کمیت $\gamma K/w\rho c_p$ همچنان کوچکتر از 155 nm خواهد بود. لذا دیده می شود که این کمیت خیلی کوچکتر است از مقدار معمولی طول موج يك موج تراکمی (155 nm) طول موج نور فرابنفش است)، که در آن شرط بی دررو بودن به خوبی برقرار است. بنابراین نتیجه می گیریم که نظر به ویژگیهای ماده معمولی، تغییر حجمی که در اثر يك موج طولی در بسامدهای معمولی صورت می گیرد بی دود است، نه همدما.

اکنون به عبارت مربوط به سرعت موج طولی بازمی گردیم و $(-\Delta V/V \Delta P)$ را به عنوان ضریب تراکم بی دود κ_s در نظر می گیریم، نهایتاً خواهیم داشت

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}}$$

در بخش ۵.۵ برای يك 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 در آن m جرم مولی و v حجم مولی است. بنابراین

$$w = \sqrt{\frac{\gamma P v}{m}}$$

یا

$$w = \sqrt{\frac{\gamma R \theta}{m}} \quad (12-5)$$

معادله (۱۲-۵) ما را قادر می سازد که γ را از اندازه گیریهای تجربی w و θ محاسبه کنیم. به عنوان مثال، سرعت صوت در هوا در 0°C حدود 331 m/s است. بنابراین، با به کار بردن مقادیر

$$w = 331 \text{ m/s}$$

$$\theta = 273 \text{ K}$$

$$R = ۸,۳۱ \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$m = ۲۸,۹۶ \text{ kg/kmol}$$

خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{m \cdot w^2}{R\theta} \\ &= \frac{(۲۸,۹۶ \text{ kg/kmol})(۲۳۱ \text{ m/s})^2}{(۸,۳۱ \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})(۲۷۳ \text{ K})} \\ &= ۱,۲۵ \end{aligned}$$

سرعت يك موج صوتی در يك گاز را می‌توان به طور تقریبی به وسیله لوله كنت اندازه گرفت. گاز مورد نظر را در يك لوله استوانه‌ای كه يك انتهای آن بسته است و در انتهای دیگر آن پیستون متحرکی قرار دارد كه می‌تواند به موازات محور لوله به ارتعاش درآید، وارد می‌كنیم. در این لوله مقدار کمی هودر سبك وجود دارد. به ازای يك بسامد معین، می‌توان وضعی را برای پیستون پیدا كرد كه در آن، امواج ساكن ایجاد می‌شوند. تحت این شرایط، توده‌های كوچك هودر در محل‌گره‌ها انباشته می‌شوند. فاصله بین هردو گره متوالی نصف طول موج است، و سرعت امواج برابر است با حاصلضرب بسامد در طول موج.

۸.۵ دماسنجی صوتی

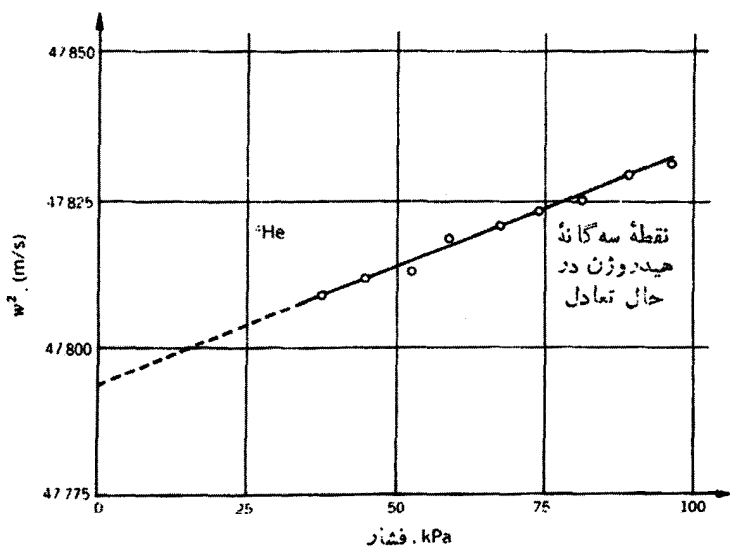
با استفاده از يك تداخل‌سنج صوتی كه در يك انتهای آن يك منبع موج مانند بلور پیزوالكتريك و در انتهای دیگر آن يك گیرنده قرار دارد، دقت خیلی بیشتری به دست می‌آید. وقتی كه فاصله بین منبع موج و گیرنده ثابت نگه‌داشته شود و بسامد تغییر داده شود، تشدیدهای مختلفی كه متناظر با تعداد شكماست، مشاهده می‌شوند. بسامد امواج تراكمی را می‌توان از بسامدهای قابل شنیدن تا فراصوتی تغییر داد، ولی برای خطاهای ناشی از چسبندگی، رسانش گرمایی، و درآشامی لایه‌های مرزی، تصحیحاتی باید صورت گیرد. معادله (۱۲-۵) را می‌توان برای تعیین دمای گاز كامل θ به كار برد. برای این منظور مجذور سرعت صوت را به صورت تابعی از فشار رسم می‌كنیم. لذا

$$\theta = \frac{w^2 m}{\gamma R} \quad (۱۳-۵)$$

که در آن w^2 عبارت است از برون‌یابی مجذور سرعت صوت تا فشار صفر، که شرایط گاز کامل را تضمین می‌کند.

به‌علت ناسازگاری موجود در اندازه‌گیری‌های مقدماتی و ثانویه زیر 20 K ، پلام^۱ و کاتالند^۲ در مؤسسه ملی استانداردهای آمریکا یک دماسنج صوتی ساختند که دارای دقت اندازه‌گیری 0.01 K در نزدیکی 2 K و 0.05 K در نزدیکی 20 K است. شکل ۱۱.۵ نتایج آزمایش‌های آنها برای نقطه سه‌گانه هیدروژن در حال تعادل را نشان می‌دهد. از ^4He به‌عنوان گاز اندازه‌گیری استفاده شده است.

کاربرد معادله (۵-۱۳) برای تعیین دمای یک گاز کامل، مستلزم دانستن R به‌طور مستقل است. کال کلا^۳ و همکارانش در آزمایشگاه ملی فیزیک در بریتانیا، یک تداخل‌سنج صوتی را که در تنها دمای تعریف شده، یعنی دمای نقطه سه‌گانه آب در 273.16 K ، کار می‌کرد، برای تعیین ثابت جهانی گازها، R ، به‌کار بردند. ایشان در سال $1979/1358$ با به‌کار گرفتن آرگون به‌عنوان گاز اندازه‌گیری، مقدار R را برابر $8.31448\text{ J/mol} \cdot \text{K}$ تعیین کردند، که صرف‌نظر از خطاهای اتفاقی، با نتیجه‌ای که باتوکس از آزمایش‌های چگالی



شکل ۱۱.۵ مربع سرعت یک موج فراصوتی در هلیوم که به‌صورت تابعی از فشار رسم شده است (کاتالند و پلام، $1973/1352$).

حدی خود به دست آورده بود توافق دارد. آزمایشهای باتوکاس قبلاً در این فصل مورد بحث قرار گرفته اند.

۹.۵ دیدگاه میکروسکوپی

تأکید می‌کنیم که دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک، کاملاً میکروسکوپی است. سیستمها به کمک ویژگیهای میکروسکوپی، یا بزرگ - مقیاس خود، توصیف می‌شوند. قانون اول ترمودینامیک، عبارت از رابطه‌ای است بین کار، انرژی داخلی و گرما که کمتهای اساسی فیزیک هستند. وقتی که قانون اول در مورد رده‌ای از سیستمها به کار می‌رود، یک رابطه کلی به دست می‌آید که در مورد هر عضوی از رده برقرار است اما شامل هیچ کمیت یا ویژگی که متعلق به یک سیستم خاص باشد و آن را از دیگران متمایز سازد، نیست. مثلاً،

معادله (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_V یک سیستم هیدروستاتیکی را، به شرط دانستن انرژی داخلی بر حسب تابعی از θ و V ، محاسبه کنیم. گرمای منتقل شده در طی یک فرایند هم‌حجم را (رک بخش ۱۰.۴) که عبارت است از

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

می‌توان هنگامی که C_V یک سیستم خاص مورد نظر بر حسب θ معلوم است، محاسبه کرد. اما در ترمودینامیک کلاسیک چیزی وجود ندارد که اطلاعات تفصیلی درباره C_V و U در اختیارمان بگذارد.

بیت مثال دیگر از محدودیت ترمودینامیک کلاسیک، ناتوانی آن در به دست آوردن معادله حالت یک سیستم مطلوب است. برای استفاده از هر معادله ترمودینامیکی که شامل V ، P و θ و مشتقات آنها $(\partial P / \partial V)_\theta$ ، $(\partial V / \partial \theta)_P$ و $(\partial \theta / \partial P)_V$ است، باید یک معادله حالت داشته باشیم. مقادیر تجربی، اغلب اوقات مفیدند، ولی مواردی وجود دارند که انجام آزمایشهای ضروری، عملی نیستند. اگر یک آزمایش مثلاً بر روی اکسیژن انجام شود، فقط ثابتهای عددی مربوط به معادله حالت اکسیژن به دست می‌آیند، و هیچ نشانی در مورد مقادیر ثابتهای گازهای دیگر در دسترس نخواهد بود.

برای به دست آوردن اطلاعات دقیق راجع به مختصات ترمودینامیکی و ویژگیهای گرمایی سیستمها، بدون اینکه مجبور باشیم به اندازه گیریهای تجربی متوسل شویم، نیاز به محاسباتی داریم که مبتنی بر ویژگیها و رفتار مولکولهای سیستم باشند. دو فرضیه میکروسکوپیکی وجود دارند؛ یکی نظریه جنبشی، و دیگری مکانیک آمادی. هر دو فرضیه، مولکولها، حرکت داخلی و خارجی آنها، برخورد آنها با یکدیگر و با دیوارهای موجود و نیروهای برهم کنش آنها را مورد بحث قرار می دهند. با استفاده از قوانین مکانیک و نظریه احتمالات، نظریه جنبشی به جزئیات حرکت و برخورد مولکولی می پردازد و قادر است وضعیتهای ناپایدا را بررسی کند:

۱. مولکولهایی که از روزنه موجود در یک ظرف به خارج می گریزند و فرایند موسوم به پودن پخش را به وجود می آورند.
۲. مولکولهایی که در یک لوله در اثر اختلاف فشار حرکت می کنند، و جریان آدام یا لایه ای را به وجود می آورند.
۳. مولکولهایی که دارای اندازه حرکت اند و از یک صفحه عبور می کنند و با مولکولهایی که اندازه حرکتشان کمتر است مخلوط می شوند. این فرایند مولکولی عامل چسبندگی است.
۴. مولکولهایی که دارای انرژی جنبشی اند و از یک صفحه عبور می کنند و با مولکولهایی که انرژی کمتری دارند مخلوط می شوند. این فرایند عامل دسانش گرماست.
۵. مولکولهای هموعی که از یک صفحه عبور می کنند و با مولکولهایی از نوع دیگر مخلوط می شوند. این فرایند موسوم به پخش است.
۶. ترکیب شیمیایی بین دو یا تعداد بیشتری از انواع مولکولها، که با سرعت محدودی صورت می گیرد و به سینتیک شیمیایی معروف است.
۷. عدم تساوی برخوردهای مولکولی با وجوه مختلف یک جسم خیلی کوچک که در یک سیال معلق است. این عدم تساوی باعث می شود که جسم معلق حرکت زیگزاگی اتفاقی داشته باشد که به حرکت برآنی موسوم اند.

در مکانیک آماری از پرداختن به جزئیات مکانیکی مربوط به هر کتهای مولکولی اجتناب شده است، و فقط جنبه های انرژی مولکولها در نظر گرفته می شوند. مکانیک آماری تا حد زیادی به نظریه احتمالات متکی است ولی از نظر ریاضی ساده تر از نظریه جنبشی است، اگرچه درک آن مشکلتر است. فقط حالتیهای تعادل قابل بررسی هستند - اما به گونه ای یکنواخت و مستقیم به طوری که وقتی ترازهای انرژی مولکولها و یا سیستمهایی از

مولکولها شناخته شوند می‌توان یک برنامه محاسباتی به اجرا درآورد که از طریق آن، معادله حالت، انرژی و سایر توابع ترمودینامیکی به دست آیند. در این فصل ما فقط بخش کوچکی از نظریه جنبشی گاز کامل را مطالعه می‌کنیم. بررسی ساده‌شده‌ای از مکانیک آماری، برای فصل ۱۱ می‌ماند.

۱۰.۵ معادله حالت یک گاز کامل

فرضیه‌های اساسی نظریه جنبشی یک گاز کامل عبارتند از:

۱. هر نمونه کوچکی از گاز شامل تعداد بسیار زیاد N مولکول است. تمام مولکولهای یک نوع ماده شیمیایی، مشابه‌اند. اگر m جرم هر مولکول باشد، جرم کل mN است. اگر \mathcal{M} بیانگر جرم مولکولی بر حسب کیلوگرم بر کیلو مول (که قبلاً به آن وزن مولکولی می‌گفتند) باشد، تعداد گرم مولهای n عبارت است از

$$n = \frac{mN}{\mathcal{M}}$$

تعداد مولکولها در هر مول گاز، عدد آووگادرو، N_A ، خوانده می‌شود، که عبارت است از

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{\mathcal{M}}{m} = 6.0225 \times 10^{23} \frac{\text{مولکول}}{\text{مول}}$$

از آنجا که حجم یک مول گاز کامل در 273K و فشار متعارف جو $1.013 \times 10^5 \text{cm}^3$ است، فقط در 1cm^3 در حدود 3×10^{19} مولکول، و در 1mm^3 در حدود 3×10^{16} مولکول وجود دارند، و حتی حجمی به کوچکی ۱ میکرون مکعب، شامل 3×10^7 مولکول است.

۲. فرض می‌شود که مولکولهای یک گاز کامل، شبیه به گویهای کوچک و سختی هستند که در حرکت دائم کاتوره‌ای‌اند. در گستره دما و فشار یک گاز کامل، میانگین فاصله بین مولکولهای مجاور در مقایسه با اندازه یک مولکول، زیاد است. قطر یک مولکول در حدود 2×10^{-10} یا $3 \times 10^{-10} \text{m}$ است. تحت شرایط متعارفی، میانگین فاصله مولکولها حدود ۵۰ برابر قطر آنهاست.

۳. فرض می‌شود که مولکولهای یک گاز کامل، هیچ نیروی جاذبه یا دافعه‌ای بر روی مولکولهای دیگر، به جز در مواردی که با یکدیگر و با یک دیواره برخورد می‌کنند، وارد نمی‌سازند. بین برخوردها، مولکولها دارای حرکت مستقیم الخط یکنواخت‌اند.

۴. قسمتی از يك ديواره كه يك مولكول با آن برخورد می كند، صاف در نظر گرفته می شود، و برخورد كملاً كشسان فرض می شود. اگر w سرعت يك مولكول نزديك شونده به يك ديواره باشد، فقط مقدار مؤلفه عمودی سرعت، w_{\perp} ، در اثر برخورد به ديواره تغيير می كند و از w_{\perp} به $-w_{\perp}$ می رسد. این امر، يك تغيير كلي مساوی با $2w_{\perp}$ - در سرعت به بار می آورد.

۵. اگر هيچ ميدان نیروی خارجی وجود نداشته باشد، مولكولها به طور يكنواخت در تمام ظرف توزیع می شوند. چگالی مولكولی N/V ثابت فرض می شود، به طوری كه در هر عنصر كوچك حجم dV ، تعداد dN مولكول وجود دارد كه برابر است با

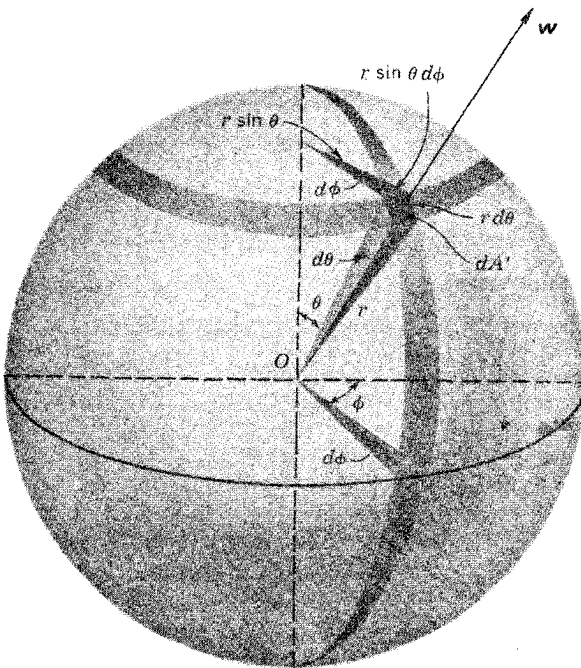
$$dN = \frac{N}{V} dV$$

عنصر بينهایت كوچك dV ، در نظریه جنبشی باید دارای همان شرایطی باشد كه در ترموديناميك دارد، یعنی نسبت به V كوچك باشد و در عين حال آنقدر بزرگ باشد كه dN را عدد بزرگی بسازد. اگر به عنوان مثال، 1 cm^3 حجم، شامل 10^{19} مولكول باشد، يك ميليونيم يك ساتی متر مكعب شامل 10^{12} مولكول است و شرایط يك عنصر ديفرانسیل حجم را دارد.

۶. در مورد سرعت يك مولكول هيچ جهتی بر جهت ديگر برتری ندارد، به طوری كه در هر لحظه تعداد مولكولهایی كه در يك جهت حرکت می كنند با تعداد مولكولهایی كه در جهت ديگر حرکت می كنند برابر است.

۷. سرعت همه مولكولها يکسان نیست، در هر لحظه بعضی از مولكولها آهسته، و برخی ديگر خیلی سريع حرکت می كنند، به طوری كه گستره سرعتها را می توان بين صفر و سرعت نور دانست. از آنجا كه بيشتر سرعتهای مولكولی خیلی پايينتر از سرعت نور هستند، هيچ خطايی در انتگرال گيری سرعت از ۰ تا ∞ به وجود نمی آيد. اگر dN_w معرف تعداد مولكولهای با سرعت بين w و $w+dw$ باشد، فرض می شود كه مقدار آن ثابت باقی بماند، هر چند كه مولكولها دائماً در حال برخورد و تغيير سرعت هستند.

چون بردارهای سرعت مولكولها دارای جهت خاصی نیستند، بردار سرعت اختیاری w را كه از نقطه O واقع در شكل ۱۲.۵، به سوی عنصر سطح dA' است، در نظر می گیریم. دانستن تعداد مولكولهایی كه بردارهای سرعتشان در حوالی w است، حائز اهمیت است. محاسبه این كمیت، مفهوم زاویه فضایی را پيش می آورد با گرفتن O به عنوان مبدأ مختصات قطبی r ، θ و ϕ ، كره ای به شعاع r بنا می كنیم. مساحت dA' بر روی سطح این كره، كه



شکل ۱۲.۵ زاویه 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، برابری با

$$dA' = (r d\theta)(r \sin \theta d\phi)$$

زاویه فضایی $d\Omega$ ، که توسط خطوط واصل بین نقطه O و لبه 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

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi \quad (۱۴-۵)$$

چون بزرگترین مساحت بر روی سطح کره، عبارت از مساحت تمامی کره، یعنی $4\pi r^2$ می‌باشد، بیشینه زاویه فضایی مساوی 4π استرادیان است.

کسری از مولکولها که بردارهای سرعت آنها در حوالی w هستند، دارای سرعتهایی

بین w و $w+dw$ و جهت‌هایی در داخل زاویه فضایی $d\Omega$ حول 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 زاویه فضایی $d\Omega$ قرار دارد برابر است با $d\Omega/4\pi$ ، به طوری که تعداد مولکول‌های واقع در گستره‌های dw از سرعت، $d\theta$ از θ و $d\phi$ از ϕ ، عبارت است از

$$d^3N_{w, \theta, \phi} = dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (15-5)$$

که معادله‌ای است بیانگر این واقعیت که سرعت‌های مولکولی هیچ جهت مرجعی ندارند. اکنون فرض کنید که این گروه از مولکول‌ها، به مساحت کوچک dA از دیواره ظرف نزدیک می‌شوند. بسیاری از این مولکول‌ها برخوردی در طول راه خواهند داشت، ولی اگر فقط آن تعداد از اعضای گروه را در نظر بگیریم که داخل استوانه‌ای (شکل ۱۳.۵) به طول $w d\tau$ قرار دارند - فاصله زمانی کوتاهی است که در طی آن هیچ برخوردی انجام نمی‌شود - تمام $d^3N_{w, \theta, \phi}$ مولکول داخل این استوانه با dA برخورد خواهند کرد. حجم استوانه، dV ، عبارت است از

$$dV = w d\tau \cos \theta dA \quad (16-5)$$

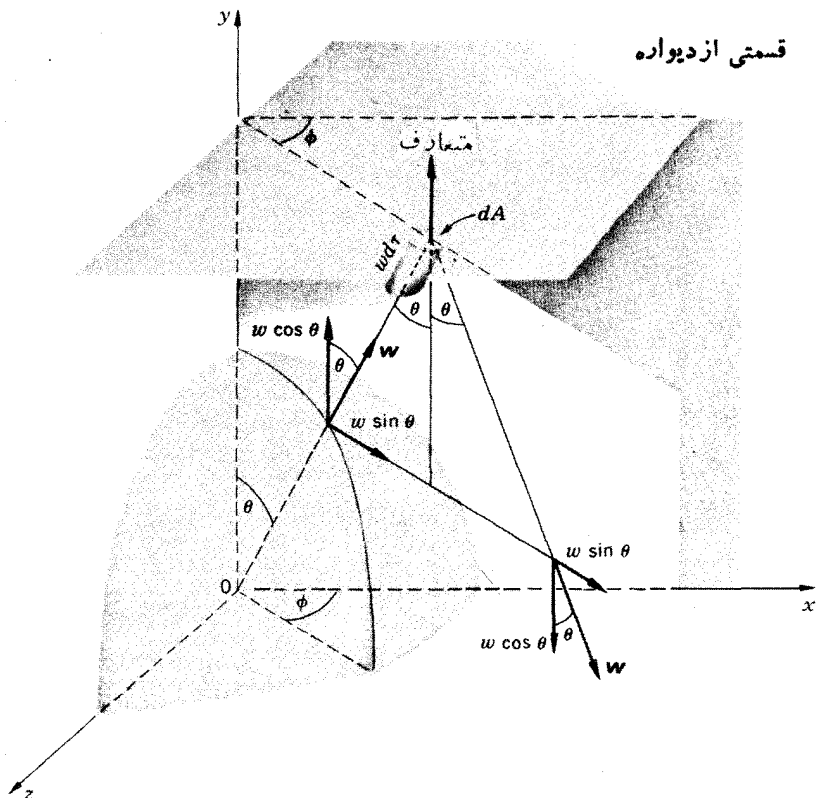
و اگر V حجم کل ظرف باشد، فقط کسر dV/V از مولکول‌ها در داخل استوانه خواهند بود. بنابراین تعداد مولکول‌ها (در گستره‌های dw از سرعت، $d\theta$ از θ و $d\phi$ از ϕ) که با dA در مدت زمان $d\tau$ برخورد می‌کنند به طریق زیر بیان می‌شود

$$d^3N_{w, \theta, \phi} \frac{dV}{V} = d^3N_{w, \theta, \phi} \cos \theta dA d\tau \quad (17-5)$$

که بیان‌کننده این واقعیت است که مولکول‌ها مکان خاصی را ترجیح نمی‌دهند. بر طبق فرض‌های اساسی ما، برخورد مولکولی کاملاً کشسان است. بنابراین، مولکونی که با سرعت w در راستایی حرکت می‌کند که با خطوط عمود بر دیواره زاویه θ می‌سازد فقط از نظر مؤلفه عمودی سرعت، همان‌طور که در شکل ۱۳.۵ نشان داده شده است، دستخوش تغییر خواهد شد. علاوه بر این، نتیجه می‌شود که تغییر کلی اندازه حرکت در هر برخورد عبارت است از

$$-2mv \cos \theta \quad (18-5)$$

قسمتی ازدیواره



شکل ۱۳.۵ تمام مولکولهای واقع در استوانه‌ای به طول $w \cdot d\tau$ تحت زاویه θ با خط عمود به dA برخورد می‌کنند. مؤلفه عمودی سرعت $w \cos \theta$ معکوس می‌شود ولی مؤلفه موازی $w \sin \theta$ بدون تغییر باقی می‌ماند.

اکنون

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{l} \text{تغییر اندازه حرکت} \\ \text{در هر برخورد} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{کسری از این} \\ \text{مولکولها که در مدت} \\ \text{زمان } d\tau \text{ به } dA \\ \text{برخورد می‌کنند} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{تعداد مولکولهای} \\ \text{با سرعت } w \text{ در زاویه} \\ \text{فضایی } d\Omega \end{array} \right] = \text{تغییر کلی} \\ & \qquad \qquad \qquad \left[\begin{array}{l} \text{اندازه حرکت} \end{array} \right] \\ & = \left(dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{dV}{V} \right) (-2mw \cos \theta) \\ & = \left(\frac{dN_w}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \right) \left(\frac{1}{V} w d\tau \cos \theta dA \right) (-2mw \cos \theta) \\ & \qquad \qquad \qquad \left[\text{معادله (۱۴-۵)} \right] \quad \left[\text{معادله (۱۶-۵)} \right] \quad \left[\text{معادله (۱۸-۵)} \right] \end{aligned}$$

تغییر اندازه حرکت در واحد زمان و در واحد مساحت ناشی از برخوردی که از تمام جهات صورت می گیرد فشار dP_x است که توسط dN_x مولکول گاز پدیدآورده وارد می شود:

$$dP_x = mw^x \frac{dN_x}{V} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) \quad (19-5)$$

از کمیت داخل پرانتز می توان براحتی انتگرال گرفت و مقدار آن برابر است با $1/3$ ، در نتیجه فشار کلی ناشی از مولکولها با تمام سرعتها عبارت است از

$$PV = \frac{1}{3} m \int_0^{\infty} w^x dN_x$$

میانگین مربع سرعتهای مولکولی $\langle w^2 \rangle$ طبق تعریف عبارت است از

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} w^x dN_x \quad (20-5)$$

به طوری که داریم

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle w^2 \rangle$$

یا

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \right) \quad (21-5)$$

کمیت $\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle$ عبارت است از میانگین انرژی جنبشی برمولکول. از مقایسه معادله نظری حالت با معادله تجربی، مشاهده می کنیم که باید رابطه ای بین میانگین انرژی جنبشی برمولکول و دمای گاز کامل به وجود آورد. داریم

$$\frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \right) = nR\theta$$

ولی N/n عبارت است از تعداد مولکولها برمول، یا عدد آووگادرو، N_A ، در نتیجه

$$\frac{1}{3} m \langle w^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \theta = \frac{3}{2} k \theta \quad (22-5)$$

که در آن k ، ثابت بولتزمن است و برابر است با

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}}{6.0225 \times 10^{26} \text{ مولکول/kmol}} = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

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 یک مولکول گوی شکل صلب، که تحت تأثیر مولکولهای مجاورش نیست، می تواند داشته باشد. بدین ترتیب ما فقط مولکولهای تک اتمی را بررسی کرده ایم. مولکولهای دواتمی و چند اتمی می توانند دوران و ارتعاش نیز داشته باشند و لذا انتظار می رود که دارای انرژی جنبشی دورانی و ارتعاشی و همچنین انرژی پتانسیل ارتعاشی نیز باشند، گرچه هیچ نیرویی بین مولکولهای مجاور هم موجود نیست.

در این مرحله جا دارد که بین نمادهای به کار برده شده در بررسی نظریه جنبشی و نمادهای مورد استفاده در ترمودینامیک مقایسه ای به عمل آوریم. این مقایسه در جدول ۴.۵ به عمل آمده است. شکل مولکولی معادله گاز کامل را می توان به صورت ساده تری نیز نوشت. چون $PV = \frac{2}{3} N \langle \frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \rangle$ و $\frac{3}{2} k \theta = \langle \frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \rangle$ خواهیم داشت

$$PV = \left(\frac{2}{3}N\right) \left(\frac{3}{2}k\theta\right) = Nk\theta$$

و

$$P = \frac{N}{V} k \theta \quad (۲۳-۵)$$

جدول ۴.۵ مقایسه نمادها

نظریه جنبشی	ترمودینامیک
$N =$ تعداد مولکولها	$M' =$ جرم سیستم
$m =$ جرم یک مولکول	$n =$ تعداد مولها
$N/n =$ تعداد مولکولها بر مول	$m = M'/n =$ جرم بر مول
(عدد آووگادرو)	(جرم مولی یا وزن مولکولی)
$k =$ ثابت بولتزمن	$R =$ ثابت جهانی گاز
$V =$ حجم	$V =$ حجم
$N/V =$ چگالی مولکولی	$\rho = M'/V =$ چگالی جرم

مسائل

۱-۵ جریانی از هوا از مقابل يك مانع ثابت با سرعت ثابت w عبور می کند. فرض کنید که مقداری از هوا به جرم m به طور بی دررو توسط مانع متوقف شود.
(الف) ثابت کنید که افزایش دمای این مقدار از هوا عبارت است از

$$\Delta T = \frac{w^2}{\Delta R/m}$$

که در آن m جرم مولکولی هواست.

(ب) ΔT را به ازای $w = 600 \text{ mi/hr}$ حساب کنید.

(ج) معادله قسمت (الف) را در مورد يك شهابسنگ که در جو ساکن با سرعت

20 mi/sec حرکت می کند به کار برید. چه اتفاق می افتد؟

۲-۵ يك مخزن استوانه‌ای قائم به طول بیش از 76 m ره توسط يك پیستون بدون اصطکاک بدون نشت، که وزن آن قابل چشم‌پوشی است، کاملاً بسته شده است. هوای داخل استوانه در فشار مطلق $1 \text{ atm} (1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ قرار دارد. پیستون باریختن تدریجی جیوه بر روی آن به داخل رانده می شود، به طوری که دمای هوا ثابت باقی می ماند. طول ستون هوا وقتی که جیوه شروع به سرریز شدن از استوانه می کند چقدر است؟

۳-۵ از انتهای باز يك لوله شیشه‌ای J - شکل که انتهای کوتاه آن بسته است جیوه به داخل آن می ریزیم و در نتیجه هوا در آن محبوس می شود. با فرض اینکه هوا مانند يك گاز کامل عمل کند، چقدر جیوه می توانیم به داخل لوله بریزیم قبل از آنکه سرریز کند؟ طولهای قسمتهای بلند و کوتاه لوله بترتیب 1 m و 5 m ره است، و از اثرهای مربوط به انحنای پایین لوله می توان چشم‌پوشی کرد. فشار اتمسفر را 76 cm جیوه بگیرد.

۴-۵ يك لیوان بزرگ استوانه‌ای شکل به ارتفاع 15 cm و سطح مقطع 35 cm^2 ، تا ارتفاع 10 cm آب دارد. کارتی را بر روی دربطری می گذاریم و بطری را برمی گردانیم. اگر دست خود را برداریم چه جرمی از آب باید از شیشه خارج شود تا بقیه آب در شیشه باقی بماند؟ از وزن کارت صرف نظر می کنیم. (توجه: این عمل را بر روی يك دستشویی انجام دهید.)

۵-۵ دو حباب شیشه‌ای حاوی هوا، که حجم یکی سه برابر حجم دیگری است، توسط يك لوله موئین که حجم آن قابل صرف نظر کردن است به یکدیگر متصل شده اند و دمای اولیه آنها یکسان است. دمای هوای حباب بزرگتر چقدر باید افزایش یابد تا فشار دو برابر شود؟ از رسانش گرما از طریق هوای داخل لوله موئین صرف نظر کنید.

۵-۶ (الف) ثابت کنید که در یک گاز حقیقی ضریب انبساط حجمی β و ضریب تراکم Z از طریق معادله زیر به یکدیگر مربوط می‌شوند

$$\beta = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \theta} \right),$$

(ب) ثابت کنید که ضریب انقباض همدمای κ در یک گاز حقیقی را رابطه 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

$$Pv = R\theta \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right)$$

بسط دهید و ضریب ویریاال دوم را در هر مورد تعیین کنید

(الف) $(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = R\theta$ (وان در والس)

(ب) $P = \frac{R\theta(1 - c/v^2)}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_1(1 - a/v)}{v^2}$ (بیتن و بریجمن)

(ج) (نوع دیگری از بسط ویریاال) $Pv = R\theta + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$

(د) $P = \frac{R\theta}{v - b} e^{-a/R\theta v}$ (دیتریچی)

۵-۸ گاز کاملی درون یک استوانه که مجهز به یک پیستون بدون اصطکک و بدون نشت به مساحت A است، قرار دارد. وقتی فشار برابر با فشار اتمسفری P_0 است، صفحه پیستون در فاصله l از انتهای مسدود آن قرار دارد. با حرکت پیستون به اندازه x ، گاز تراکم می‌شود. ثابت فنر، یا ثابت نیرو، \mathcal{G}/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 به کار بردن معادله (۲-۱۴)، نشان دهید که برای یک گاز کامل $C_p - C_v = nR$.

۵-۹ دمای یک گاز کامل در یک لوله موئین به سطح مقطع ثابت، به طور خطی از یک انتها

($x=0$) تا انتهای دیگر ($x=L$) برطبق معادله زیر تغییر می کند

$$\theta = \theta_0 + \frac{\theta_L - \theta_0}{L} x$$

اگر حجم لوله موئین V باشد و فشار P در طول لوله یکنواخت باشد، نشان دهید که تعداد مولهای گاز، n ، از رابطه زیر به دست می آید

$$PV = nR \frac{\theta_L - \theta_0}{\ln(\theta_L/\theta_0)}$$

نشان دهید که اگر $\theta_L = \theta_0 = \theta$ باشد، معادله بالا به معادله آشنای $PV = nR\theta$ تبدیل می شود.

۱۰-۵ ثابت کنید کار انجام شده توسط یک گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی ثابت در طی یک انبساط ایستاوار بی دررو برابر است با

$$W = C_V(\theta_f - \theta_i) \quad (\text{الف})$$

$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} \quad (\text{ب})$$

$$W = \frac{P_f V_f}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (\text{ج})$$

۱۱-۵ (الف) نشان دهید که گرمای منتقل شده در طی یک فرایند بینهایت کوچک ایستاوار در یک گاز کامل را می توان به صورت زیر نوشت

$$dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} P dV$$

با اعمال این معادله بزرگ فرایند بی دررو، نشان دهید که $PV^\gamma = \text{const.}$

(ب) یک گاز کامل به حجم 0.5 ft^3 و فشار 120 lb/in^2 دستخوش یک انبساط ایستاواری بی دررو می شود و فشار آن به 15 lb/in^2 می رسد. با فرض اینکه مقدار γ ثابت و برابر 1.4 بماند، حجم نهایی گاز چقدر است؟ کار انجام شده چقدر است؟

۱۲-۵ (الف) فرمول زیر را برای یک فرایند بی درروی ایستاواریک گاز کامل با فرض ثابت بودن γ ، به دست آورید

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{const.}$$

(ب) تقریباً 100ms پس از انفجار يك بمب شکافتی اورانیومی^۱، «قارچ آتش»^۲ آن از کوره‌ای از گاز به شعاع 5ft و دمای 300000K تشکیل می‌شود، با فرضهای خیلی تقریبی، تخمین بزنید درجه شعاعی دما برابر با 3000K است.

۱۳-۵ (الف) فرمول زیر را برای يك فرایند ایستوار بی‌درروی يك گاز کامل، با فرض ثابت بودن γ ، به دست آورید

$$\frac{\theta}{p(\gamma-1)/\gamma} = \text{const.}$$

(ب) هلیوم ($\gamma = 5/3$) در دمای 300K و فشار 1atm به‌طور ایستوار و بی‌دررو متراکم می‌شود و فشار آن به 5atm می‌رسد. با فرض اینکه هلیوم مانند يك گاز کامل عمل می‌کند، دمای نهایی چقدر است؟

۱۴-۵ يك استوانه افقی عایق‌بندی شده شامل يك پیستون بدون اصطكاك غیررساناست. در هر سوی پیستون 54 لیتر گاز بی‌اثر تك اتمی در فشار 1atm و دمای 273K قرار گرفته است. به گاز سمت چپ با هستگی گرما داده می‌شود تا اینکه پیستون گاز سمت راست را به اندازه 759atm متراکم کند.

(الف) کار انجام شده بر روی گاز سمت راست چقدر است؟

(ب) دمای نهایی گاز سمت راست چقدر است؟

(ج) دمای نهایی گاز سمت چپ چقدر است؟

۱۵-۵ يك بطری تخلیه شده از هوا با دیواره‌های غیررسانا از طریق يك شیر به يك مخزن گاز که در فشار P_0 و دمای θ_0 است متصل شده است. شیر با هستگی باز می‌شود و هلیوم به داخل بطری جریان می‌یابد تا اینکه فشار داخل بطری برابر با P_0 شود. با فرض اینکه هلیوم مانند يك گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی ثابت عمل کند، نشان دهید که دمای نهایی هلیوم در بطری برابر با $\gamma\theta_0$ است.

۱۶-۵ يك اتاقک با دیواره‌های ضخیم عایق‌بندی شده شامل n_i مول هلیوم در فشار زیاد P_i است. این اتاقک توسط يك شیر به يك مخزن بزرگ تقریباً خالی گاز که فشار آن P_0 ، خیلی نزدیک به فشار جو، ثابت باقی می‌ماند، متصل می‌شود. شیر با هستگی باز می‌شود و هلیوم آرامی و به‌طور بی‌دررو به داخل مخزن جریان می‌یابد تا اینکه فشارهای دو طرف شیر مساوی می‌شوند. با فرض اینکه هلیوم مانند يك گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی

ثابت عمل کند، نشان دهید که

(الف) دمای نهایی گاز داخل اتاقک عبارت است از

$$\theta_f = \theta_i \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

(ب) تعداد مول‌های گاز باقی مانده در اتاقک 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

$$\theta' = \frac{\theta_i}{\gamma} \frac{1 - P_f/P_i}{1 - (P_f/P_i)^{1/\gamma}}$$

(داهنمایی: رك مسئله ۴-۱۱)

۱۷-۵ (الف) اگر γ ارتفاع از سطح دریا باشد، نشان دهید که کاهش فشار جو در اثر افزایش dy از رابطه

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{R\theta} dy$$

که در آن m وزن مولکولی هوا، g شتاب ثقل، و θ دمای مطلق در ارتفاع y است، به دست می‌آید.

(ب) اگر کاهش فشار در قسمت (الف) ناشی از یک انبساط بی‌دررو باشد، نشان دهید

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{d\theta}{\theta}$$

(ج) از بندهای (الف) و (ب) و با به کار بردن بعضی از داده‌های عددی در بخش ۷.۵

$d\theta/dy$ را بر حسب درجه بر کیلومتر محاسبه کنید.

۱۸-۵ یک گلوله فولادی به جرم $10g$ در داخل لوله‌ای به سطح مقطع 1 cm^2 قرار داده می‌شود.

لوله به یک مخزن هوا به گنجایش 5 لیتر که فشار آن 76 cm جیوه است وصل می‌شود.

(الف) گلوله با چه دوره تناوبی ارتعاش می‌کند؟

(ب) اگر گلوله ابتدا در موقعیتی که فشار گاز دقیقاً برابر فشار اتمسفر است قرار گیرد

و سپس رها شود، قبل از اینکه شروع به بالا آمدن کند چه مسافتی را طی خواهد کرد؟

۱۹-۵ یک گلوله فولادی به جرم $8g$ در داخل لوله‌ای به سطح مقطع 1 cm^2 قرار گرفته

است. لوله به يك مخزن هوا به گنجایش ۶ لیتر که فشار آن ۷۶cm جیوه است وصل می‌شود.

(الف) گلوله باچه دوره تناوبی ارتعاش خواهد کرد؟

(ب) اگر گلوله ابتدا در موقعیتی قرار گیرد که فشار گاز دقیقاً برابر فشار اتمسفر است

و سپس رها شود، قبل از اینکه شروع به بالا آمدن کند چه مسافتی طی خواهد کرد؟

۵-۲۰ ظرفی با حجم 5270 cm^3 حاوی دی‌اکسید کربن است. گلوله‌ای به جرم 16.65 g که در داخل لوله‌ای به سطح مقطع 2 cm^2 قرار گرفته است با دوره تناوب 0.834 s ارتعاش می‌کند. مقدار γ وقتی که فشارسنج عدد 22.3 cm را نشان می‌دهد چقدر است؟
 ۵-۲۱ در داخل يك شیشه U شکل که هردو انتهای آن باز است جیوه ریخته می‌شود تا اینکه طول کل جیوه h شود.

(الف) اگر سطح جیوه در يك طرف لوله به پایین رانده و سپس رها شود جیوه بادامنه کوچک نوسان می‌کند، نشان دهید، با صرف نظر کردن از اصطکاک، دوره تناوب τ_1 عبارت است از

$$\tau_1 = 2\pi \sqrt{\frac{h}{2g}}$$

(ب) اکنون يك انتهای لوله U شکل را مسدود می‌کنیم به طوری که طول ستون هوای محبوس L می‌شود، و مجدداً جیوه را به ارتعاش وامی‌داریم. با فرض اینکه اصطکاک قابل صرف نظر کردن باشد و هوا گاز کامل، و تغییرات حجم بی‌دررو باشد، نشان دهید که دوره تناوب τ_2 در این حال عبارت است از

$$\tau_2 = 2\pi \sqrt{\frac{h}{2g + \gamma h_0 g / L}}$$

که در آن h_0 ارتفاع ستون فشارسنجی است.

(ج) نشان دهید

$$\gamma = \frac{2L}{h_0} \left(\frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} - 1 \right)$$

۵-۲۲ ثابت کنید که عبارت مربوط به سرعت موج طولی در يك گاز کامل را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$w = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s}$$

۴۳-۵ سرعت موج طولی در آرگون در 20°C چقدر است؟

۴۴-۵ يك موج ایستاده با بسامد 1100Hz در ستونی از متان در 20°C ایجاد کرده‌ای به فاصله 20cm از یکدیگر می‌کند. مقدار γ چقدر است؟

۴۵-۵ سرعت يك موج طولی در مخلوطی از هلیوم و نئون در 300K برابر با 758m/s است. نسبت گازها در مخلوط چقدر است؟

۴۶-۵ وزن اتمی یُد 127 است. يك موج ایستاده در بخار یُد در 400K ایجاد کرده‌ای می‌کند که وقتی بسامد 1000Hz است به فاصله 6.77cm از یکدیگر قرار دارند. آیا بخار یُد تک اتمی است یا دو اتمی؟

۴۷-۵ دمای گاز هلیوم يك تداخل سنج صوتی را که داده‌های شکل 11.5 از آن به دست آمده‌اند، تعیین کنید.

۴۸-۵ يك لوله شیشه‌ای باز با قطر داخلی یکنواخت را به شکل L در می‌آوریم. يك بازوی آن را به داخل مایعی به چگالی ρ' فرو می‌بریم و بازوی دیگر به طول L ، در هوا به صورت افقی باقی می‌ماند. لوله با سرعت زاویه‌ای ثابت ω حول محور بازوی عمودی می‌چرخد. ثابت کنید ارتفاعی که مایع در بازوی عمودی بالا می‌رود، y ، مساوی است با

$$y = \frac{P_0(1 - e^{-\omega^2 L^2 \rho' / 2R\theta})}{g\rho'}$$

که در آن P_0 فشار جو، m وزن مولکولی هوا، و g شتاب گرانشی است.

۴۹-۵ يك مول از يك گاز کامل پارامغناطیسی از قانون کوری، با ثابت کوری C'_C ، پیروی می‌کند. فرض کنید که انرژی داخلی U فقط تابعی از θ است، به طوری که $dU = C_{V,M} d\theta$ که در آن $C_{V,M}$ ثابت است.

(الف) نشان دهید که معادله خانوادۀ سطوح بی‌دررو عبارت است از

$$\frac{C_{V,M}}{R} \ln \theta + \ln V = \frac{\mu_0 M^2}{8\pi n R C'_C} + \ln A$$

که برای یکی از سطوح A ثابت است.

(ب) یکی از این سطوح را بر روی نمودار $\theta V M$ رسم کنید.

۳۰-۵ تعریف سرعت متوسط یک مولکول از یک گاز کامل عبارت است از

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} w dN_w$$

ثابت کنید تعداد مولکولهایی که در واحد زمان به واحد سطح ظرف برخورد می کنند برابر است با

$$\frac{N \langle w \rangle}{4V}$$

۳۱-۵ ریشه میانگین مربعی سرعت، w_{rms} ، به صورت $\sqrt{\langle w^2 \rangle}$ تعریف می شود. نشان دهید

$$w_{rms} = \sqrt{\frac{3k\theta}{m}} \quad (\text{الف})$$

$$w_{rms} = \sqrt{\frac{3}{\gamma}} \times \text{سرعت صوت} \quad (\text{ب})$$

ماشین ، یخچال و قانون دوم ترمودینامیک

۱۰۶ تبدیل کار به گرما، و بالعکس

وقتی دو سنگ را در زیر آب به یکدیگر می‌ساییم، کاری که در مقابل اصطکاک انجام می‌دهیم به انرژی داخلی تبدیل، و باعث بالا رفتن دمای سنگها می‌شود. اما، به مجرد اینکه دمای سنگها از دمای آب مجاور بالاتر رود، يك جریان گرما وارد آب می‌شود. اگر جرم آب به قدر کافی زیاد باشد و یا آب به طور پیوسته در جریان باشد، هیچ افزایش دمای قابل ملاحظه‌ای وجود نخواهد داشت، و آب را می‌توان به عنوان يك منبع گرمایی به حساب آورد. چون حالت سنگها در آغاز و پایان این فرایند یکسان است، نتیجه نهایی فرایند صرفاً تبدیل کار مکانیکی به گرماست. همچنین، وقتی يك جریان الکتریکی در مقاومتی که در داخل آب جاری یا در داخل جرم خیلی زیادی از آب فرو برده شده است، برقرار شود، تبدیل کار الکتریکی به گرما وجود خواهد داشت، بدون اینکه تغییری در مختصات ترمودینامیکی سیستم به وجود آید. به طور کلی، هر نوع کار W می‌تواند بر روی سیستمی که در تماس با يك منبع است انجام گیرد و بدون اینکه حالت سیستم را تغییر دهد باعث ایجاد جریان گرمای Q شود. سیستم صرفاً به صورت يك واسطه عمل می‌کند. از قانون اول پیدا است که کار W مساوی با گرمای Q است؛ یا به عبارت دیگر، تبدیل کار به گرما با بازده صد درصد انجام می‌گیرد. بعلاوه، این انتقال می‌تواند به طور نامحدود ادامه یابد.

برای مطالعه فرایند معکوس، یعنی تبدیل گرما به کار، باید یک فرایند یا یک رشته فرایند داشته باشیم که بتواند چنین تبدیلی را به طور نامحدود بدون اینکه تغییر بر ایندی در حالت هیچ یک از سیستمها رخ دهد، به وجود آورد. در نگاه اول ممکن است به نظر برسد که انبساط همدمای یک گاز کامل می تواند فرایند مناسبی برای مطرح کردن در بحث تبدیل گرما به کار باشد. در این حالت چون دما ثابت باقی می ماند؛ هیچ تغییری در انرژی داخلی به وجود نمی آید، و لذا $-W = Q$ ، یعنی گرما کاملاً تبدیل به کار شده است. لیکن، این فرایند باعث تغییر حالت گاز می شود. حجم گاز افزایش و فشار آن کاهش می یابد تا به فشار اتمسفری، که در آن فشار فرایند متوقف می شود، برسد. لذا این فرایند را نمی توان به طور نامحدود به کار برد.

آنچه مورد نیاز است عبارت از یک رشته فرایند است که در طی آن سیستم به حالت اولیه اش بازگردانده شود؛ یعنی یک چرخه مورد نیاز است. هر یک از فرایندهایی که چرخه را تشکیل می دهند ممکن است شامل یک جریان گرما به داخل سیستم و یا به خارج از آن و انجام کار توسط سیستم یا بر روی آن باشد. برای یک چرخه کامل:

تعداد کل واحدهای گرما را که توسط سیستم جذب شده است با نماد $|Q_H|$ نشان می دهیم، تعداد کل واحدهای گرما را که توسط سیستم پس داده شده است با نماد $|Q_C|$ نشان می دهیم، تعداد کل واحدهای کار را که توسط سیستم انجام شده است با نماد $|W|$ نشان می دهیم. هر سه کمیت $|Q_H|$ ، $|Q_C|$ و $|W|$ باید دارای یک یکا باشند. بدین ترتیب این کمیتها به صورت قدر مطلقهایی هستند که فقط با اعداد مثبت نشان داده می شوند.

در تمام فصلهای این کتاب به استثنای این فصل، نمادهای Q و W ، کمیتهای جبری اند که می توانند مقادیر مثبت یا منفی اختیار کنند. بنابراین، وقتی که، مثلاً، گرمای منتقل شده بر اثر آهnbایش همدمای را محاسبه می کنیم و نتیجه $Q = -100$ می شود، متوجه می شویم که نه تنها $|Q|$ مساوی 100 است بلکه این گرما را سیستم به منبع متصل به آن، پس داده است. در این فصل، ماشینها و یخچالهایی را بررسی خواهیم کرد که همواره جهت جریان Q و W را در آنها می دانیم، و فقط علائمندها به دانستن قدر مطلق Q و W هستیم. اگر $|Q_H|$ بزرگتر از Q_C باشد و کار انجام شده توسط سیستم W باشد، دستگاه مکانیکی را که توسط سیستم مورد نظر و ادار به پیمودن چرخه می شود ماشین گرمایی می خوانیم. منظور از ماشین گرمایی این است که با پیمودن پیاپی یک چرخه، به طور مداوم «کار» به خارج تحویل دهد. کارخالص در چرخه، خروجی و گرمای جذب شده توسط ماشین، ورودی آن است. بازده گرمایی ماشین، η ، به صورت زیر تعریف می شود

$$\text{کار خروجی، برحسب يك يكای دلخواه انرژی} = \frac{\text{بازده گرمایی}}{\text{گرمای ورودی، برحسب همان يكای انرژی}}$$

به عبارت دیگر

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} \quad (۱-۶)$$

با به کار بردن قانون اول در مورد يك چرخه کامل و در نظر داشتن اینکه هیچ تغییر خالصی در انرژی داخلی وجود ندارد، خواهیم داشت

$$|Q_H| - |Q_C| = |W|$$

و بنابراین

$$\eta = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

یا

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \quad (۲-۶)$$

در این معادله می بینیم که η وقتی برابر واحد است (بازده صد درصد) که Q_C مساوی صفر باشد. به عبارت دیگر اگر بتوان ماشینی ساخت که در چرخه ای عمل کند که در آن هیچ جریان گرمایی به خارج از سیستم وجود نداشته باشد، گرمای جذب شده، صد درصد به کار تبدیل خواهد شد.

تبدیل گرما به کار معمولاً در عمل توسط دو نوع کلی ماشین انجام می شود: ماشین برون سوز، مانند ماشین استرلینگ و ماشین بخار، و ماشین درون سوز، نظیر ماشین بنزینی و ماشین دیزل. در هر دو نوع، يك گاز یا مخلوطی از گازهای داخل يك سیلندر چرخه ای را می پیمايد، و در نتیجه باعث می شود که يك پیستون به يك میله، حرکتی دورانی در مقابل يك نیروی مخالف بدهد. در هر دو ماشین، لازم است که در مرحله ای از چرخه، گاز داخل سیلندر به دما و فشار بالایی برده شود. در ماشین استرلینگ و ماشین بخار این عمل توسط يك کوره خارجی انجام می گیرد. لیکن در ماشینهای درون سوز، دما و فشار بالا را واکنش شیمیایی بین سوخت و هوا که در داخل خود سیلندر رخ می دهد، ایجاد می کند. در ماشین بنزینی، احتراق بنزین و هوا به گونه انفجاری توسط يك جرقه الکتریکی صورت می گیرد. اما در ماشین دیزل، که سوخت آن گاز وئیل است، احتراق آهسته تر و با پاشیدن گاز وئیل با سرعتی مناسب به داخل سیلندر انجام می گیرد.

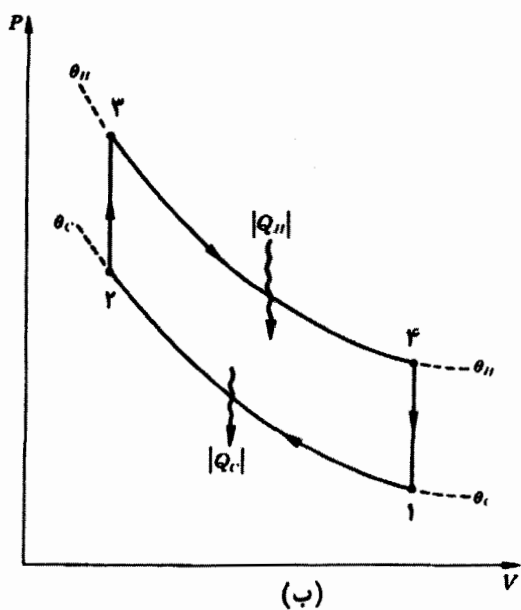
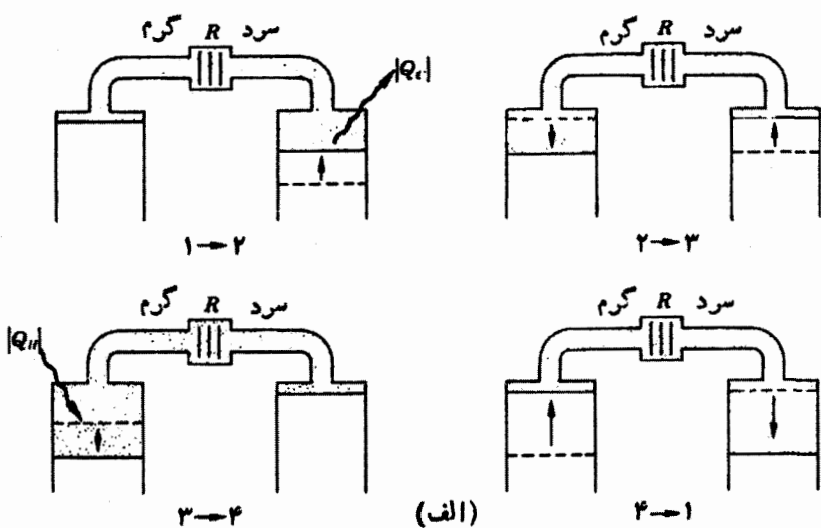
۲.۶ ماشین استرلینگ

در سال ۱۸۱۶/۱۱۹۵، قبل از اینکه حتی علم ترمودینامیک پیدا شده باشد، کشیشی اسکاتلندی به نام رابرت استرلینگ یک ماشین هوای داغ، که می‌توانست مقداری از انرژی آزاد شده توسط سوخت احتراقی را به کار تبدیل کند، طراحی کرد و به ثبت رسانید. ماشین استرلینگ تا سالهای زیادی مفید و مورد استفاده بود، ولی بالاخره با توسعه ماشینهای بخار و ماشینهای درون‌سوز متروک شد. مهندسين کمپانی فیلیپس در هلند و کمپانی اتومبیل سازی فورد در حال اصلاح و تکمیل ماشین استرلینگ برای به کار گرفتن در اتومبیلها هستند. ماشین استرلینگ دارای خروجی اندک و بازده زیاد در مقابل بارهای گوناگون است، ولی در عوض قیمت ساختن آن زیاد می‌شود.

مراحل عمل ماشین نسبتاً ایده‌آل استرلینگ، به طور نمایشی در شکل ۱.۶ الف نشان داده شده است. دو پیستون، یکی پیستون انبساط درست چپ و دیگری پیستون تراکم درست راست، به یک میله متصل اند. وقتی که میله دوران می‌کند این پیستونها به کمک اتصالات مناسب در فاز مخالف حرکت می‌کنند. فضای بین دو پیستون با گاز پر شده است، و قسمت سمت چپ فضای مذکور به یک منبع داغ (سوخت در حال احتراق) وصل است، در حالی که قسمت سمت راست آن در تماس با یک منبع سرد است. بین دو بخش گاز، دستگاه R ، موسوم به هازمولد قرار دارد که تشکیل شده است از یک بسته پشم فولاد یا یک رشته بازدارنده‌های فلزی که رسانش گرمایی آنها به اندازه‌ای پایین است که می‌توانند اختلاف دمای بین دو انتهای گرم و سرد را، بدون هدایت گرمایی قابل توجهی، حفظ کنند. چرخه استرلینگ متشکل از چهار فرایند است که طرح وار در شکل ۱.۶ الف نشان داده شده‌اند، و شامل تغییرات فشار و حجمی است که (بافرض وجود شرایط ایده‌آل) در نمودار PV شکل ۱.۶ ب رسم شده است.

۱ → ۲ هنگامی که پیستون سمت چپ در بالا قرار می‌گیرد، پیستون سمت راست تا نیمه راه به بالا می‌رود و گاز سرد را که در تماس با منبع سرد است متراکم می‌کند و بنابراین باعث خروج گرمای $|Q_c|$ می‌شود. این یک تراکم تقریباً همدماست، که به صورت یک فرایند همدمای کامل در دمای θ_c در شکل ۱.۶ ب نشان داده شده است.

۲ → ۳ پیستون سمت چپ به پایین و پیستون سمت راست به بالا می‌رود، به طوری که هیچ‌گونه تغییری در حجم ایجاد نمی‌شود ولی گاز از طریق «باز مولد» از قسمت



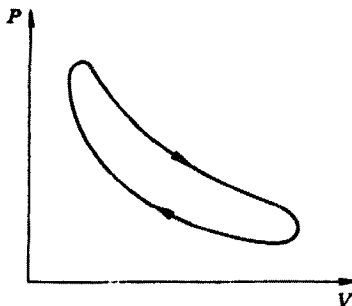
شکل ۱۰۶ (الف) نمودار نمایشی مراحل عمل ماشین کامل استرلینگ. (اعداد زیر هر نمودار معرف فرایندی هستند که در نمودار PV شکل ۱۰۶ ب نشان داده شده‌اند.) (ب) چرخه کامل استرلینگ بر روی نمودار PV .

سرد به قسمت داغ رانده می‌شود و وارد قسمت سمت چپ که در دمای بالاتر θ_H قرار دارد می‌گردد. برای انجام این کار، بازمولد گرمای $|Q_R|$ را به گاز می‌دهد. توجه کنید که فرایند ۳→۲ در شکل ۱۰۶ ب درحجم ثابت رخ می‌دهد.

۳ → ۴ اکنون درحالی که پیستون سمت چپ، که به منبع گرم وصل است، به حرکت خود به سوی پایین ادامه می‌دهد، پیستون سمت راست ساکن باقی می‌ماند و باعث می‌شود که گاز دستخوش يك انبساط تقریباً همدما شود که طی آن، همان - طور که در شکل ۱۰۶ ب نشان داده شده است، گرمای $|Q_H|$ در دمای θ_H جذب می‌شود.

۴ → ۱ هر دو پیستون در جهت مخالف یکدیگر حرکت می‌کنند و از این رو گاز را از طریق «بازمولد» از طرف داغ به طرف سرد می‌رانند و تقریباً همان مقدار گرمای $|Q_R|$ را که در فرایند ۳→۲ جذب شده بود به «بازمولد» پس می‌دهد. این فرایند عملاً درحجم ثابت صورت می‌گیرد.

نتیجهٔ خالص چرخهٔ مذکور جذب گرمای $|Q_H|$ در دمای بالای θ_H و دفع گرمای $|Q_C|$ در دمای پایین θ_C ، و تحویل کار $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ به محیط است، که طی آن هیچ انتقال گرمای خالصی در این دو فرایند باحجم ثابت صورت نمی‌گیرد. باید تأکید شود که شکل ۱۰۶ ب بر این فرضها استوار است که (۱) گاز کامل است، (۲) هیچ نشت گازی صورت نمی‌گیرد، (۳) هیچ گرمایی از طریق دیواره‌های سیلندر تلف و یا کسب نمی‌شود، (۴) هیچ گرمایی از داخل «بازمولد» جریان نمی‌یابد، و (۵) هیچ اصطکاکی وجود ندارد. نموداری که چرخهٔ واقعی استرلینگ را نشان می‌دهد، بیشتر شبیه به شکل ۲۰۶ است. حتی اگر این شرایط ایده‌آل می‌توانستند در عمل تحقق یابند، باز هم مقداری گرما در دمای

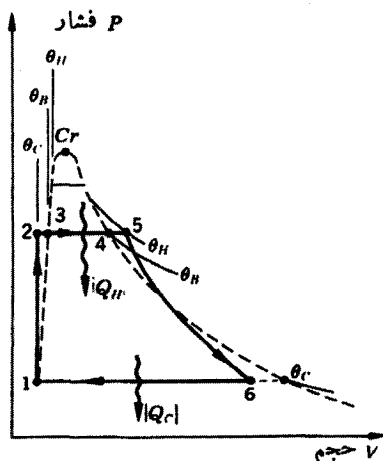


شکل ۲۰۶ نمودار نشان دهندهٔ ماشین واقعی استرلینگ.

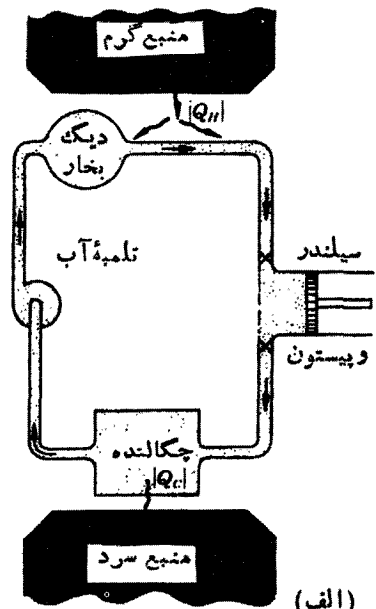
پایینتر، $|Q_C|$ ، دفع می‌شد و لذا همه $|Q_H|$ ورودی نمی‌توانست به کار تبدیل شود.

۳.۶ ماشین بخار

یک نمودار طرح وار از یک نیروگاه ابتدایی بخار در شکل ۳.۶ نشان داده شده است. نحوه کارچنین دستگاهی را می‌توان با دنبال کردن تغییرات فشار وحجم جرم ثابت کوچکی از آب هنگامی که از چگالنده، از طریق دیگ بخار، به داخل اتاقک انبساط می‌رود ودوباره به چگالنده بازمی‌گردد، دریافت. آب داخل چگالنده در فشاری کمتر از فشاراتمسفر ودر دمایی کمتر از نقطه جوش متعارف قرار دارد. این آب توسط یک تلمبه وارد دیگ بخار می‌شود که فشار و دمای آن بمراتب بیشتر است. در داخل دیگ بخار آب ابتدا تا نقطه جوش گرم شده سپس تبخیر می‌شود، این دو فرایند تقریباً در فشار ثابت صورت می‌گیرند. آنگاه در همان فشار، بخار ابرگرم می‌شود. سپس به درون یک سیلندر جریان می‌یابد و در آنجا به طور تقریباً بی‌دررو در مقابل یک پیستون ویا یک دسته پره‌های توربین، انبساط پیدا می‌کند، تا اینکه فشار و دمای آن کاهش یابد و به فشار و دمای چگالنده برسد. بالاخره در چگالنده،



(ب)



(الف)

شکل ۳.۶ (الف) ماشین بخار ابتدایی. (ب) نمودار PV چرخه رانکین.

در همان دما و فشار اولیه، بخار تقطیر، و به آب تبدیل می‌شود، و چرخه کامل می‌گردد. نحوه عمل واقعی ماشین بخار شامل چندین فرایند است که تحلیل دقیقی مسئله را مشکل می‌سازد. این فرایندها عبارتند از: ۱) شتاب و تلاطمی که اختلاف فشار لازم برای جریان یافتن بخار از يك قسمت دستگاه به قسمت دیگر ایجاد می‌کند، ۲) اصطکاک، ۳) رسانش گرما از طریق دیواره‌ها در طی انبساط بخار، ۴) انتقال گرما در اثر اختلاف دمای بین کوره و دیگ بخار.

يك تقریب مرتبه اول برای حل مسئله ماشین بخار با اتخاذ بعضی فرضهای ساده‌ساز امکان‌پذیر است، گرچه در عمل این فرضها به هیچ‌وجه تحقق یافتنی نیستند، لاقلاً حد بالایی برای بازده چنین دستگاهی به دست می‌دهند، و چرخه‌ای را تعریف می‌کنند که به چرخه دانکین موسوم است و می‌توان به کمک آن رفتار واقعی يك ماشین بخار را مورد بحث قرار داد.

در شکل ۳.۶ ب سه منحنی همدمای آب در نمودار PV نشان داده شده‌اند: یکی در θ_c متناظر بادمای چگالنده است، دیگری در θ_H برای دمای دیگ بخار، و يك منحنی بوم که در دمای باز هم بالاتر θ_H قرار دارد. منحنیهای خطچین بترتیب، منحنیهای مایع و بخار اشباع شده‌اند. در چرخه دانکین تمام فرایندها خوش رفتار فرض می‌شوند؛ و لذا مشکلات ناشی از شتاب، تلاطم، اصطکاک، و اتلافهای گرمایی حذف می‌گردند. چرخه دانکین از نقطه ۱، که معرف حالت $1b$ آب مایع اشباع شده در فشار چگالنده است شروع می‌شود و شامل شش فرایند زیر است:

- ۲ → ۱ تراکم بی‌درروی آب در فشار دیگ بخار (فقط يك تغییر دمای خیلی کوچک در طی این فرایند انجام می‌گیرد).
- ۳ → ۲ گرم کردن همفشار آب تا نقطه جوش.
- ۴ → ۳ تبخیر همفشار و همدمای آب و ایجاد بخار اشباع شده.
- ۵ → ۴ ابرگرم کردن بخار به‌طور همفشار و تبدیل آن به بخار ابرگرم در دمای θ_H .
- ۶ → ۵ انبساط بی‌درروی بخار و تبدیل آن به بخار مرطوب.
- ۱ → ۶ تراکم همفشار و همدمای بخار و تبدیل آن به آب اشباع شده در دمای θ_c .

در طی فرایندهای ۳ → ۲، ۲ → ۱، ۳ → ۴ و ۴ → ۵ گرمای $|Q_H|$ از يك منبع داغ وارد دستگاه می‌شود؛ در صورتی که در طی فرایند تقطیر ۱ → ۶، گرمای $|Q_C|$ توسط سیستم به يك منبع که در دمای θ_c قرار دارد داده می‌شود. این فرایند چگالش باید وجود داشته باشد تا سیستم را به حالت اولیه ۱ بازگرداند. از آنجا که در طی چگالش آب همیشه گرما

دفع می‌شود، $|Q_C|$ نمی‌تواند مساوی صفر شود، لذا گرمای ورودی $|Q_H|$ نمی‌تواند کاملاً تبدیل به کار شود.

۴.۶ ماشینهای درون سوز

در ماشینهای بنزینی، چرخه شش فرایند دارد که چهارتای آنها مستلزم حرکت پیستون هستند و ضربه نامیده می‌شوند:

۱. ضربه مکش. مخلوطی از بخار بنزین و هوا بر اثر مکش پیستون به داخل استوانه آورده می‌شود. فشار محیط خارج به اندازه‌ای از فشار مخلوط بیشتر است که می‌تواند ایجاد شتاب کند و بر اصطکاک غلبه کند.
 ۲. ضربه تراکم. مخلوط بخار بنزین و هوا متراکم می‌شود تا این که فشار و دمای آن به طور قابل ملاحظه‌ای بالا رود. این عمل توسط ضربه تراکمی پیستون، که در آن اصطکاک، شتاب، و اتلاف گرمای ناشی از رسانش حضور دارند، انجام می‌شود.
 ۳. اشتعال. احتراق مخلوط داغ، به طور خیلی سریع توسط یک جرقه الکتریکی انجام می‌گیرد. محصولات احتراقی حاصله به فشار و دمای زیادی می‌رسند، ولی حجم بدون تغییر باقی می‌ماند. پیستون در طی این فرایند حرکت نمی‌کند.
 ۴. ضربه قدرت. محصولات داغ احتراقی منبسط می‌شوند و پیستون را به سمت خارج می‌رانند و لذا اکتی در فشار و دما پدید می‌آید. این همان ضربه قدرت پیستون است و با اصطکاک، شتاب، و رسانش گرما همراه است.
 ۵. مرحله خروج گاز از دریچه. محصولات احتراق در پایان ضربه قدرت هنوز در فشار و دمای بالاتری نسبت به بیرون قرار دارند. از طریق یک دریچه خروجی قدری از گاز خارج می‌شود تا فشار تقلیل یابد و به فشار اتمسفر برسد. پیستون در طی این فرایند حرکت نمی‌کند.
 ۶. ضربه خروج. پیستون تقریباً همه محصولات احتراق باقیمانده را با وارد آوردن فشاری که به اندازه کافی بیشتر از فشار خارج است به بیرون می‌راند و باعث شتاب می‌شود و بر اصطکاک غلبه می‌کند. این ضربه، ضربه خروج نام دارد.
- در فرایندهای بالا چندین پدیده وجود دارند که تحلیل ریاضی مسئله را تقریباً غیرممکن می‌سازند، از جمله این پدیده‌ها اصطکاک، شتاب، اتلاف گرما بر اثر رسانش، و واکنش

شیمیایی بین بخار و بنزین و هوا هستند. با حذف این اثرات مزاحم می توان موضوع مورد بحث را تا حد زیاد و در عین حال مفیدی ساده کرد، در این صورت ما نوعی ماشین بنزینی کامل خواهیم داشت که چرخه‌ای را موسوم به چرخه اتو می‌پیماید.

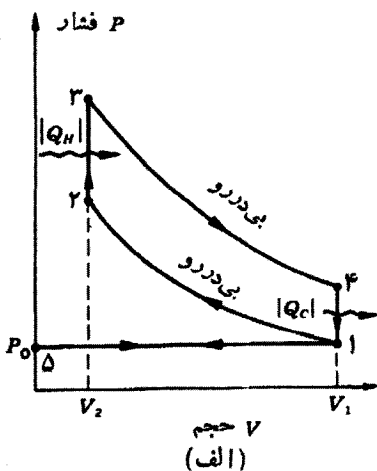
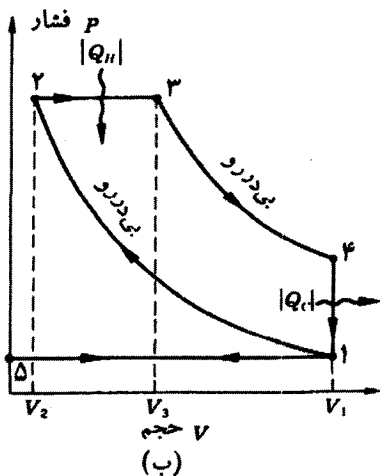
نوعه عمل یک ماشین بنزینی را می‌توان با فرض کردن مجموعه‌ای از شرایط کامل، به طور تقریبی بیان کرد؛ این شرایط عبارتند از: (۱) ماده کارکن همیشه هواست، که مانند یک گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی ثابت عمل می‌کند. (۲) تمام فرایندها ایستاوارند. (۳) هیچ اصطکاکی وجود ندارد. براساس این فرضیه‌ها چرخه استاندارد اتو، که با هواکار می‌کننداشش فرایند ساده گاز کامل تشکیل شده‌است، اینها در نمودار PV شکل ۴.۶ الف رسم شده‌اند.

۱ → ۵ یک ورودی ایستاوار هم فشار را در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. هیچگونه اصطکاک و شتابی وجود ندارد. بتدریج که تعداد مولکولها از صفر به n_1 می‌رسد، حجم بر طبق معادله

$$P_0 V = bR\theta_1$$

از صفر به V_1 می‌رسد، که در آن فشار اتمسفری و θ_1 دمای هوای بیرون است.

۲ → ۱ نشانگر تراکم بی‌درروی ایستاوار n_1 مول هواست. هیچگونه اصطکاک و اتلاف گرما از دیواره‌های استوانه وجود ندارد. تغییر دما از θ_1 تا θ_2 طبق معادله



شکل ۴.۶ الف) چرخه هوای استاندارد اتو. ب) چرخه هوای استاندارد دیزل.

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1}$$

انجام می‌گیرد.

۲ → ۳ معرف افزایش ایستوار دما و فشار n_1 مول هوا به طور هم‌حجم است که در اثر جذب گرمای $|Q_H|$ از یک تعداد منابع خارجی که دماهایشان در گستره θ_2 تا θ_1 قرار دارند، ایجاد می‌شود. اگر فقط یک منبع در دمای θ_2 وجود می‌داشت، جریان گرما ایستوار نمی‌بود. منظور از این فرایند بیان تقریبی اثر انفجار در یک ماشین بنزینی است.

۳ → ۴ معرف یک انبساط ایستوار بی‌درروی n_1 مول هواست، که در آن دما بر طبق معادله

$$\theta_2 V_2^{\gamma-1} = \theta_3 V_3^{\gamma-1}$$

افت می‌کند و از θ_2 به θ_3 می‌رسد.

۴ → ۱ کاهش ایستوار دما و فشار n_1 مول هوا به طور هم‌حجم را، که از پس دادن حرارت $|Q_C|$ به تعدادی منبع خارجی واقع در گستره دمای θ_3 تا θ_1 ناشی می‌شود، نشان می‌دهد. این فرایند به منظور بیان تقریبی افت فشار تا فشار اتمسفری در اثر باز شدن دریچه خروجی است.

۵ → ۱ خروج ایستوار هم‌فشار را در فشار اتمسفر نشان می‌دهد. بتدریج که تعداد مول‌ها از n_1 به صفر می‌رسد، 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 اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و لزومی ندارد که از این پس به حساب آورده شوند. از چهار فرایند باقیمانده، فقط در دو تای آنها جریان گرما وجود دارد. از ۲ به ۳ به اندازه $|Q_H|$ واحد گرما در دماهای بالا جذب و از ۴ به ۱ به اندازه $|Q_C|$ واحد گرما در دماهای پایینتر دفع می‌شود، همان طور که در شکل ۴.۶ الف نشان داده شده است.

با فرض اینکه C_V در طول خط ۳ → ۲ ثابت باشد، داریم

$$|Q_H| = \int_{\theta_2}^{\theta_1} C_V d\theta = C_V (\theta_1 - \theta_2)$$

همچنین برای فرایند ۱ → ۴ داریم

$$|Q_C| = \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_V d\theta = C_V (\theta_2 - \theta_1)$$

بنابراین بازده گرمایی عبارت است از

$$\eta = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_H|} = 1 - \frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2}$$

از این دو فرایند بی‌دررو معادلات زیر حاصل می‌شود

$$\theta_4 V_1^{\gamma-1} = \theta_3 V_2^{\gamma-1}$$

و

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1}$$

که پس از کم کردن از یکدیگر، داریم

$$(\theta_4 - \theta_1) V_1^{\gamma-1} = (\theta_3 - \theta_2) V_2^{\gamma-1}$$

یا

$$\frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

با نشان دادن نسبت V_1/V_2 به r ، که نسبت تراکم یا نسبت انبساط خوانده

می‌شود، نهایتاً خواهیم داشت

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (3-6)$$

در یک ماشین بنزینی واقعی، r را نمی‌توان بیشتر از حدود ۱۰ کرد، زیرا اگر r بزرگتر از این مقدار باشد، افزایش دما در اثر تراکم مخلوط بنزین و هوا آنقدر زیاد خواهد بود که قبل از جرقه زدن، باعث احتراق خواهد شد. این عمل، اشتعال پیش‌رس نامیده می‌شود. اگر r را مساوی ۹ و γ را مساوی ۱٫۵ بگیریم (برای هوا γ بیشتر نزدیک به ۱٫۴ است)، داریم

$$\eta = 1 - \frac{1}{V_1^9}$$

$$= ۰٫۶۷ = ۶۷\%$$

تمام آثار مزاحم موجود در یک ماشین بنزینی واقعی، نظیر شتاب، تلاطم و رسانش گرما در اثر اختلاف دمای محدود، طوری هستند که بازده را از آنچه که در «چرخه هوا‌ای استاندارد اتو» داشتیم، خیلی کمتر می‌کنند.

در ماشین دیزل، فقط هوا در قسمت ورودی پذیرفته می‌شود. هوا به‌طور بی‌دررو متراکم می‌شود تا این که دما به‌قدر کافی بالا برود و بتواند گاز وئیلی را که به‌داخل استوانه پاشیده می‌شود پس از تراکم محترق کند. میزان پاشیده شدن گاز وئیل طوری تنظیم می‌شود

که احتراق تقریباً به طور هم فشار، در حالی که در حین احتراق پیستون به سمت خارج حرکت می کند، انجام گیرد. بقیه چرخه، یعنی ضربه قدرت، خروج گاز از دریچه، و ضربه خروج، دقیقاً مانند ماشین بنزینی است. در ماشین دیزل، همانند ماشین بنزینی، اثرهای مزاحم معمولی از قبیل ترکیب شیمیایی، اصطکاک، شتاب و اتلاف گرما به وقوع می پیوندد. اگر به کمک همان فرضیهایی که قبلاً بیان کردیم این اثرات را حذف کنیم، یک نوع ماشین دیزل ایده آل خواهیم داشت که چرخه ای معروف به چرخه هوای استاندارد دیزل^۱ را می پیماید. اگر خط ۳ → ۲ در شکل ۴.۶ الف به جای عمودی بودن، افقی فرض شود، چرخه حاصله «چرخه هوای استاندارد دیزل» خواهد بود که در شکل ۴.۶ ب نشان داده شده است. بسادگی می توان نشان داد که بازده یک ماشین در یک چرخه دیزل ایده آل، از رابطه زیر به دست می آید

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(1/r_E)^\gamma - (1/r_C)^\gamma}{(1/r_E) - (1/r_C)} \quad (4-6)$$

که در آن $r_E = \frac{V_1}{V_2}$ = نسبت انبساط

و $r_C = \frac{V_1}{V_4}$ = نسبت تراکم

در عمل، نسبت تراکم یک ماشین دیزل می تواند خیلی بزرگتر از مقدار متناظر آن در ماشینهای بنزینی باشد، زیرا در اینجا فقط هوا تراکم پیدا می کند و لذا هیچ گونه نگرانی از بابت اشتعال پیش رس موجود نیست. مثلاً اگر $r_C = 15$ ، $r_E = 5$ و $\gamma = 1.4$ ، داریم

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{2}{3} \frac{(1/5)^{1.4} - (1/15)^{1.4}}{1/5 - 1/15} \\ &= 1 - 5(0.0895 - 0.0172) \\ &= 64\% \text{ درصد} \end{aligned}$$

البته بازده ماشینهای دیزل واقعی، بنا به دلایلی که در مورد ماشین بنزینی ذکر شد، از این مقدار هم کمتر است.

در ماشین دیزل، که هم اکنون بررسی شد، برای پیمودن یک چرخه چهار ضربه پیستون لازم است و فقط یکی از آنها ضربه قدرت است. از آنجا که در یک ماشین دیزل فقط هوا تراکم پیدا می کند، می توان ضربه های خروج و مکش را حذف کرد و به این ترتیب چرخه را بادو

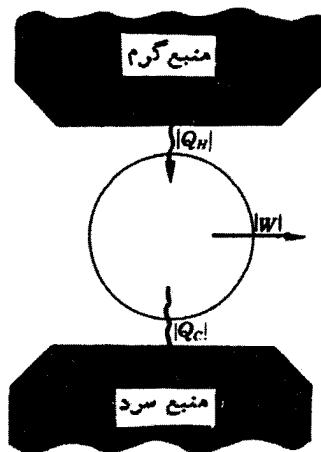
ضربه تکمیل کرد. در ماشین دیزل با چرخه دوزبره‌ای، ضربه‌ها یک‌درمیان ضربه قدرت هستند و لذا توان ماشین دوبربری می‌شود. اصل به کاررفته خیلی ساده است: در پایان ضربه قدرت، وقتی که سیلندر مملو از محصولات احتراق است، شیر باز می‌شود و تخلیه محصولات احتراق تا آنجا که به فشار اتمسفری برسند ادامه پیدا می‌کند و سپس به عوض استفاده از خود پیستون برای اخراج بقیه گازها، هوای تازه به داخل سیلندر دمیده و جایگزین محصولات احتراق می‌شود. یک دمنده، که توسط خود ماشین عمل می‌کند، برای این منظور به کار برده می‌شود، و بنابراین در یک عمل ساده، همان کاری را که قبلاً احتیاج به دوزبره جداگانه پیستون داشت، به انجام می‌رساند.

۵.۶ قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلوین - پلانک

در صفحات قبل، چهار ماشین گرمایی مختلف به طور خلاصه، و قدری سطحی توصیف شدند. البته، انواع بیشتری از ماشینها و بسیاری جزئیات ساختاری، روشهای افزایش بازده گرمایی، تحلیلهای ریاضی، و غیره، وجود دارند که موضوع ترمودینامیک مهندسی را تشکیل می‌دهند. پیدایش ترمودینامیک، مدیون کوششهایی است که برای تبدیل گرما به کار و گسترش نظریه‌های مربوط به سیستمهایی که برای این منظور اختراع شده‌اند به عمل آمده است. بنابراین می‌توان ادعا کرد که یکی از قوانین بنیادی ترمودینامیک بر نحوه کار ماشینهای گرمایی پایه گذاری شده است. مشخصات مهم چرخه‌های گرمایی را می‌توان به ساده‌ترین بیان، به گونه زیر خلاصه کرد:

۱. فرایند یا فرایندهایی وجود دارند که در خلال آنها از یک منبع خارجی واقع در دمای زیاد گرما جذب می‌شود (این منبع اختصاراً منبع گرم خوانده می‌شود).
۲. فرایند یا فرایندهایی وجود دارند که در خلال آنها گرما، به یک منبع خارجی با دمای پایینتر پس داده می‌شود (این منبع اختصاراً منبع سرد خوانده می‌شود).
۳. فرایند یا فرایندهایی وجود دارند که در طی آن به محیط کار تحویل می‌شود.

اینها طرح وار در شکل ۵.۶ نشان داده شده‌اند. هرگز ماشیننی ساخته نشده است که گرمایی را که از یک منبع گرفته است بدون اینکه مقداری از آن را به یک منبع واقع در دمای پایینتر پس بدهد، به کار تبدیل کند. این بیان منقی، که نتیجه تجربیات مهندسی است، همان قانون دوم ترمودینامیک است و به راههای مختلفی فرمول بندی شده است. بیان اولیه کلوین این است که: «غیر ممکن است بتوان توسط یک عامل بیجان مادی، با سرد کردن قسمتی از ماده تا دمای کمتر از سردترین اجسام مجاور آن، اثر مکانیکی به دست آورد.» به بیان پلانک،



شکل ۵.۶ نمایش نمادی ماشین گرمایی

«غیرممکن است بتوان ماشینی ساخت که درحین پیمودن یک چرخه کامل هیچ اثری جز بلند کردن یک وزنه و سرد کردن یک منبع گرمایی ایجاد نکند.» می‌توانیم این دو بیان را در قالب یک بیان معادل، که از این پس از آن به عنوان قانون دوم به بیان کلوین - پلانک یاد خواهیم کرد، ترکیب کنیم لذا:

هیچ فرایندی که تنها نتیجه آن جذب گرما از یک منبع و تبدیل این گرما به کار باشد، امکان پذیر نیست.

اگر قانون دوم درست نبود، این امکان وجود داشت که یک کشتی بخار را در اقیانوس با گرفتن گرما از اقیانوس به حرکت درآوریم، یا این که یک نیروگاه را با گرفتن گرما از هوای اطراف به کار اندازیم. دانشجو باید توجه داشته باشد که هیچ یک از این «غیرممکن»ها قانون اول ترمودینامیک را نقض نمی‌کند. زیرا، هم اقیانوس و هم هوای محیط شامل ذخیره زیادی از انرژی داخلی است، که، از نظر اصولی، می‌توان آنها را به صورت جریان گرما استخراج کرد. در قانون اول چیزی وجود ندارد که مانع تبدیل کامل گرما به کار شود. بنابراین، قانون دوم یکی از نتایج قانون اول نیست بلکه خود، قانون طبیعی جداگانه‌ای است که ناظر بر جنبه‌ای از طبیعت است که قانون اول آن را دربر نمی‌گیرد. قانون اول امکان ایجاد و نابودی انرژی را نمی‌دهد؛ قانون دوم، امکان استفاده از یک روش خاص در بهره‌گیری از انرژی را نمی‌دهد. ماشینی که انرژی خود را به وجود می‌آورد و لذا قانون اول را نقض می‌کند، ماشینی حرکت دائمی از نوع اول نامیده می‌شود. ماشینی که فقط از انرژی داخلی یک منبع گرمایی استفاده می‌کند، و لذا قانون دوم را نقض می‌کند،

ماشین حرکت دائمی از نوع دوم خوانده می‌شود.

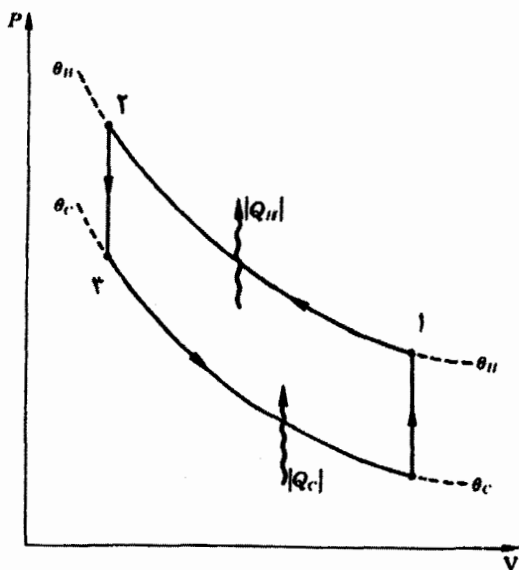
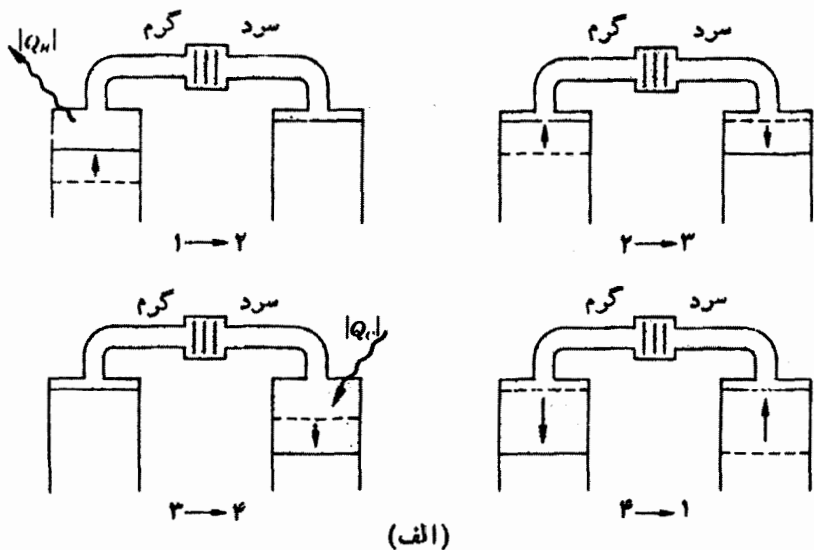
۶.۶ یخچال

دیدیم که یک ماشین گرمایی وسیله‌ای است که توسط آن یک سیستم، چرخه‌ای را می‌پیماید که در آن هنگامی که دما بالاست مقداری گرما جذب می‌شود و مقدار کمتری گرما در یک دمای پایینتر دفع می‌شود، و مقداری کارخالص بر روی محیط انجام می‌گیرد. اگر چرخه‌ای را که در جهتی مخالف جهت ماشین پیموده می‌شود، تصور کنیم، نتیجه‌ی خالص آن جذب مقداری گرمادر یک دمای پایین، و دفع مقدار بیشتری گرما در یک دمای بالاتر، و انجام مقداری کارخالص بر روی سیستم خواهد بود. وسیله‌ای که یک چرخه را در چنین جهتی می‌پیماید یخچال نامیده می‌شود، و سیستمی را که دستخوش چنین چرخه‌ای می‌شود سردکن می‌نامند. چرخه استرلینگ قابلیت معکوس شدن را دارد، و هنگامی که معکوس شود، یکی از مفیدترین انواع یخچال را تولید می‌کند. کاریک یخچال کامل استرلینگ را می‌توان به بهترین نحو به کمک نمودارهای طرح‌وار شکل ۶.۶ الف، و نمودار PV همراه آن در شکل ۶.۶ ب دریافت.

- ۱ → ۲ در حالی که پیستون سمت راست ساکن باقی می‌ماند، پیستون سمت چپ بالامی‌رود، و با تراکم همدمای گاز در دمای θ_H ، گرمای $|Q_H|$ را به منبع گرم پس می‌دهد.
- ۲ → ۳ هر دو پیستون به یک اندازه و به طور همزمان حرکت و گاز را وادار به عبور از «بازمولد» می‌کنند؛ گاز، گرمای $|Q_R|$ را به «بازمولد» می‌دهد و در فضای سمت راست به صورت یک گاز سرد پدیدار می‌شود. این عمل در حجم ثابت رخ می‌دهد.
- ۳ → ۴ در حالی که پیستون سمت چپ ساکن باقی می‌ماند، پیستون سمت راست پایین می‌رود، و باعث یک انبساط همدما در دمای کم θ_C می‌شود، که در طی آن گاز گرمای $|Q_C|$ را از منبع سرد جذب می‌کند.
- ۴ → ۱ هر دو پیستون حرکت می‌کنند و گاز را در حجم ثابت از طریق «بازمولد» از انتهای سرد به انتهای گرم می‌رانند و از این راه تقریباً همان گرمای $|Q_R|$ را که در فرایند ۳ → ۲ به «بازمولد» داده شده بود جذب می‌کند.

در سالهای اخیر تعدادی از شرکت‌های مهندسی چرخه سردکننده استرلینگ را در ساختن یخچالهای معمولی برای تولید دماهای پایین، از 90 K تا 12 K ، به کار گرفته‌اند.

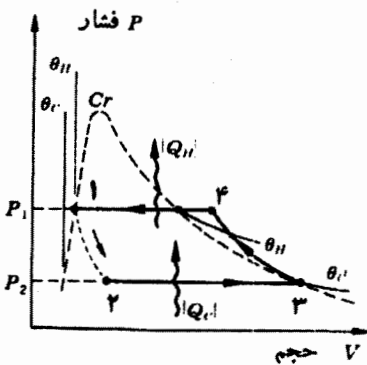
برای اینکه طرز کار یخچال را بهتر بفهمیم، بعضی از جزئیات یک ماشین سرد



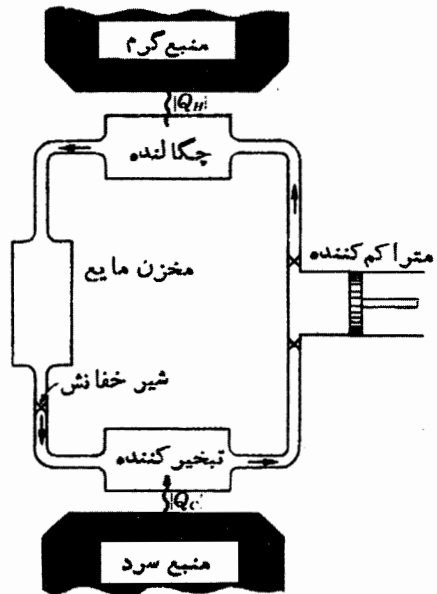
شکل ۶.۶ (الف) نمودار نمایشی مراحل عمل ینچال کامل استرلینگ. (ب) ینچال کامل استرلینگ در نمودار PV .

کننده تجارتنی را که در بیشتر یخچالهای الکتریکی منازل نیز انعکاس یافته است، در نظر می‌گیریم. نمودار طرح‌وار شکل ۷.۶ الف، مسیر انتقال جرم ثابتی از ماده سردکن را از مخزن مایع، که در دما و فشار چگالنده قرار دارد، از طریق شیر فشارشکن و تبخیرکن، به داخل تراکم‌کننده و بالاخره بازگشت آن را به چگالنده نشان می‌دهد.

سردکن، به‌هنگام حضور در چگالنده در فشار بالایی قرار دارد و دمای آن پایینترین دمایی است که می‌توان از سرد کردن هوا یا آب‌بدان دست یافت. ماهیت سردکن همیشه به گونه‌ای است که، در این فشار و دما، به صورت یک مایع اشباع‌شده درمی‌آید. وقتی که یک سیال به طور بی‌دررو از میان یک منفذ باریک (شیرسوزنی) از ناحیه‌ای با فشار ثابت به ناحیه‌ای با فشار ثابت پایینتر می‌رود، می‌گوییم که سیال دستخوش فرایند خفانگی^۱ (رک مسئله ۴-۸)، یا دستخوش یک انبساط ژدل - تامسون یا ژدل - کلونین شده است. این فرایند به‌طور مشروحتر



(ب)



(الف)

شکل ۷.۶ الف) نقشه ابتدایی ماشین سردکننده. (ب) نمودار PV ی چرخه یخچال تجارتنی.

در فصل ۹ بررسی خواهد شد. یکی از ویژگیهای مایعات (ونه گازهای) اشباع شده این است که یک فرایند خفانشی همیشه ایجاد سرما و تبخیر جزئی می کند. در تبخیر کن، سیال کاملاً تبخیر می شود و گرمای تبخیر توسط اجسامی که باید سرد شوند، تأمین می شود. پس، بخار به طور بی دررو متراکم می شود، و بدین وسیله دمای آن افزایش می یابد. در چگالنده، بخار سرد می شود تا اینکه تقطیر و کاملاً به مایع تبدیل شود.

چرخه سردسازی ایده آلی که در نمودار PV در شکل ۷.۶ ب نشان داده شده است نتیجه چشم پوشی از مشکلات معمولی ناشی از تلاطم، اصطکاک، و اتلاف گرما و غیره است. در شکل ۷.۶ ب، دو منحنی همدمای از یک سیال مانند آمونیاک یا فرئون در یک نمودار نشان داده شده اند؛ یکی در θ_H ، یعنی دمای چگالنده، و دیگری در θ_C ، یعنی دمای تبخیر کن است. چرخه سردسازی تجارتي از نقطه ۱، که نمایشگر حالت یک مایع اشباع شده در دما و فشار چگالنده است شروع می شود و از فرایندهای زیر تشکیل شده است:

۲ → ۱ فرایند خفانشی که شامل افت در فشار و دماست. حالتهای بین حالتهای اولیه و نهایی یک سیال در طی یک فرایند خفانشی را نمی توان به کمک مختصات ترمودینامیکی کل سیستم توصیف کرد، و لذا نمی توان آنها را توسط نقاطی بر روی یک نمودار PV نشان داد. از این جهت این نقاط را به صورت یک رشته خط چین بین ۲ و ۱ نشان داده ایم.

۳ → ۲ تبخیر همدمای و هم فشاری که در آن گرمای Q_C توسط سردکن در دمای پایین θ_C جذب می شود، و بدین وسیله مواد موجود در منبع سرد را سرد می سازد.

۴ → ۳ تراکم بی درروی بخار تا دمایی بالاتر از دمای θ_H چگالنده.

۱ → ۴ سرد کردن و تقطیر هم فشار در θ_H .

در مورد هر یخچال، هدف، گرفتن حداکثر ممکن گرما از منبع سرد با صرف حداقل کار است. با این بیان، «خروجی» عبارت است از گرمای گرفته شده از منبع سرد، و «ورودی» عبارت است از کار. بنابراین ضریب عملکرد ω (که نسبت انرژی سردکنندگی نیز نامیده می شود) و برابر است با

$$\omega = \frac{\text{گرمای استخراج شده از منبع سرد}}{\text{کار انجام شده بر روی سردکن}}$$

میزان مناسبی برای عملکرد یخچال به دست می دهد. اگر در یک چرخه، گرمای Q_C توسط سردکن از منبع سرد جذب شود و موتور الکتریکی که یخچال را به کار می اندازد به اندازه $|W|$ کار کند، داریم

$$\omega = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{|Q_c|}{|Q_H| - |Q_c|}$$

ضریب عملکرد يك یخچال می‌تواند به اندازه قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از واحد باشد. اگر مثلاً، مقدار ω را ۵ در نظر بگیریم، داریم

$$\omega = \frac{|Q_c|}{|W|} = 5$$

اما

$$|Q_c| = |Q_H| - |W|$$

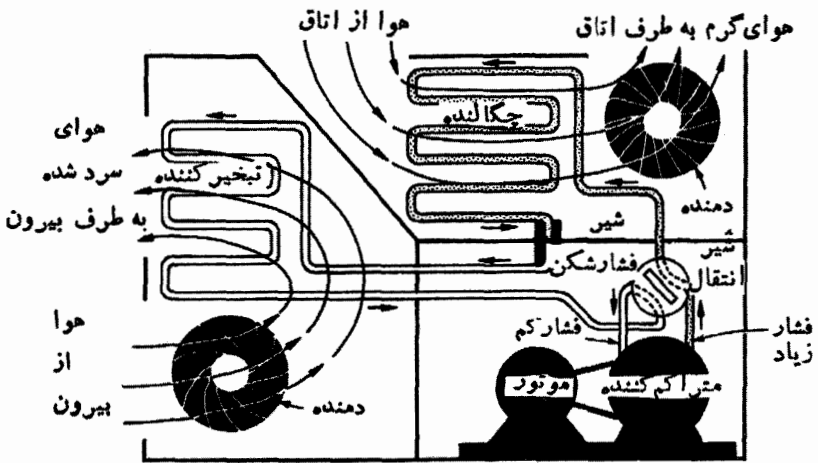
بنابراین

$$\frac{|Q_H| - |W|}{|W|} = 5$$

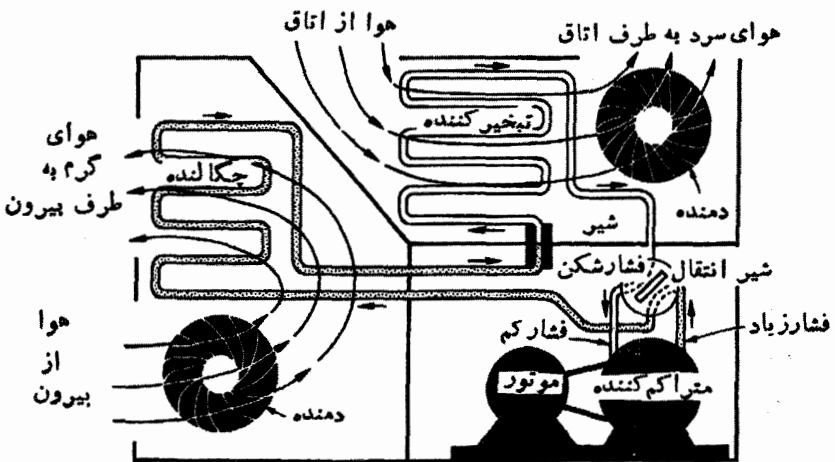
$$\frac{|Q_H|}{|W|} = 6$$

بنابراین گرمای آزاد شده در دمای بالاتر، شش برابر کالای انجام شده است. اگر کار را يك موتور الکتریکی تأمین کند، به ازای هر يك ژول انرژی الکتریکی داده شده، شش ژول گرما آزاد خواهد شد، و حال آنکه اگر يك ژول انرژی الکتریکی در يك مقاومت مصرف می‌شود، حداکثر ممکن بود يك ژول گرما به دست آید. بنابراین خیلی مقرون به صرفه به نظر می‌آید که خانه‌ها را با سرد کردن محیط خارج، گرم کنیم.

این موضوع اولین بار در سال ۱۸۵۲/۱۲۳۱ توسط لرد کلونین، که ماشینی را به این منظور طراحی کرده بود، خاطر نشان شد. اما این وسیله هرگز ساخته نشد، تا اینکه در حدود ۷۵ سال بعد، هالدین اصول آن را به کار گرفت و خانه‌اش را در اسکاتلند با سرد کردن هوای خارج و آب شهر، گرم کرد. وسایل بسیاری که معروف به «همپهای گرمایی» هستند به بازار آمده‌اند که برای گرم کردن خانه در زمستان از طریق سرد کردن زمین و هوای بیرون، یاسرد کردن آب لوله کشی به کار می‌روند. با چرخاندن يك شیر و معکوس کردن جریان ماده سردکننده، همپ گرمایی را می‌توان برای سرد کردن يك خانه در تابستان، همان‌طور که در شکل ۸.۶ نشان داده شده است، نیز به کار برد. ضریب عملکرد یخچالها و همپهای گرمایی تجارتي گوناگون، بین ۲ تا ۷ است. طرح، نصب، و راه اندازی چنین واحدهایی، اکنون شاخه مهمی از مهندسی را تشکیل می‌دهند.



(الف)



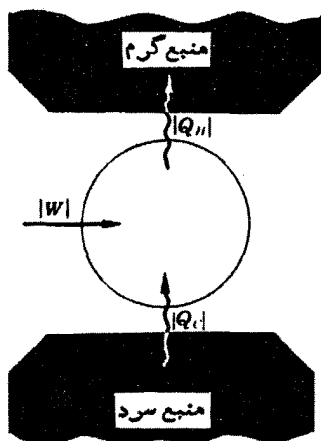
(ب)

شکل ۸۰۶ (الف) گرم کردن خانه با سرد کردن هوای خارج.
 (ب) سرد کردن خانه با گرم کردن هوای خارج.

کریک یخچال را می‌توان با نمودار طرح‌وار شکل ۹.۶، که باید با نمودار ماشین متناظر با آن در شکل ۵.۶ مقایسه شود، نشان داد. همیشه برای انتقال گرما از یک منبع سرد به یک منبع گرم، احتیاج به انجام کار است. در یخچال‌های خانه‌ها این کار معمولاً توسط یک موتور الکتریکی انجام می‌گیرد، که هزینه کار آن به طور منظم در صورت حساب ماهانه ظاهر می‌شود. برای بشرموهبتی بود اگر به هیچ منبع انرژی خارجی نیاز نبود، ولی باید قبول کرد که تجربه عکس این را نشان می‌دهد. این بیان منفی به قانون دوم به بیان کلاسیوس منجر می‌شود:

هیچ فرایندی که تنها نتیجه آن انتقال گرما از یک جسم سردتر به یک جسم گرمتر باشد امکان پذیر نیست.

در نظر اول، بیان کلونین-پلانک و بیان کلاسیوس کاملاً غیر مرتبط به نظر می‌رسند، ولی خواهیم دید که این دو از هر نظر بایکدیگر هم‌ارزند.



شکل ۹.۶ نمایش نمادی یخچال

۷.۶ هم‌ارزی بیان کلونین - پلانک با بیان کلاسیوس

در نخستین گام قراردادهای زیر را می‌پذیریم

$$K = \text{درستی بیان کلونین - پلانک}$$

$$-K = \text{نادرستی بیان کلونین - پلانک}$$

$C =$ درستی بیان کلاؤسیوس

$-C =$ نادرستی بیان کلاؤسیوس

دوموضوع یا بیان را وقتی هم ارزش گویند که درستی اولی دلالت بردرستی دومی ودرستی دومی دلالت بردرستی اولی کند. نماد \supset را برای «دلالت می کند» و نماد \equiv را برای «هم ارزی» به کار می بریم، بنا به تعریف

$$K \equiv C$$

وقتی که $C \supset K$ و $K \supset C$

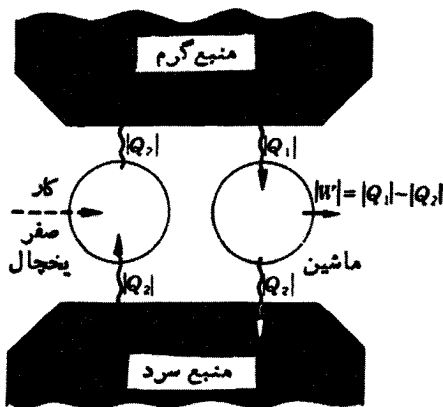
اکنون، این را هم می توان باسانی نشان داد که

$$K \equiv C$$

وقتی که $-C \supset -K$ و $-K \supset -C$

بنابراین، برای اثبات هم ارزی K و C ، باید نشان دهیم که نقض یکی باعث نقض دیگری می شود.

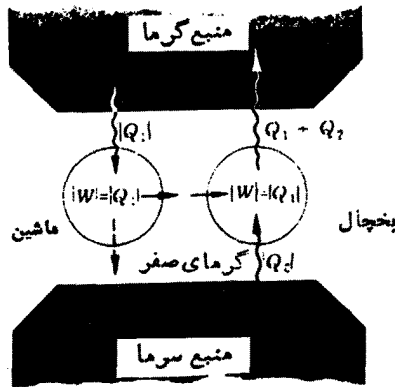
۱. برای اثبات $-C \supset -K$ ، یخچالی را در نظر بگیرید (سمت چپ شکل ۱۰.۶) که برای انتقال $|Q_2|$ واحد گرما از منبع سرد به منبع گرم احتیاج به انجام هیچ کاری نداشته باشد



شکل ۱۰.۶ اثبات $-C \supset -K$. یخچال سمت چپ ناقص C است، یخچال و ماشین وقتی که با یکدیگر عمل می کنند بیان کلون را نقض می کنند.

و لذا بیان کلاؤسیوس را نقض کند. فرض کنید که يك ماشین گرمایی (سمت راست) نیز بین همان دو منبع به طریقی کار می کند که گرمای Q_2 به منبع سرد تحویل داده می شود. ماشین، البته، هیچ قانونی را نقض نمی کند، ولی یخچال و ماشین توأمأ يك دستگاه خودکار تشکیل می دهند که تنها اثرش گرفتن گرمای $Q_1 - Q_2$ از منبع گرم و تبدیل تمام این گرما به کار است. بنابراین یخچال و ماشین توأمأ ناقض بیان کلوین - پلانک هستند.

۲. برای اثبات $C - K - D$ ، ماشینی را (سمت چپ شکل ۱۱.۶) در نظر بگیرید، که هیچ گرمایی به منبع سرد پس نمی دهد و لذا بیان کلوین-پلانک را نقض می کند. فرض کنید که يك یخچال (سمت راست) نیز بین همان دو منبع عمل می کند و تمام کاری را که توسط ماشین آزاد شده است، مصرف می کند. یخچال هیچگونه قانونی را نقض نمی کند، ولی ماشین و یخچال توأمأ تشكيل يك دستگاه خودکار می دهند که تنها اثر آن انتقال گرمای $|Q_2|$ از منبع سرد به منبع گرم است. بنابراین ماشین و یخچال توأمأ بیان کلاؤسیوس را نقض می کنند.



شکل ۱۱.۶ اثبات $C - K - D$ - موتور سمت چپ ناقض K ، و ماشین و یخچال با یکدیگر ناقض C اند.

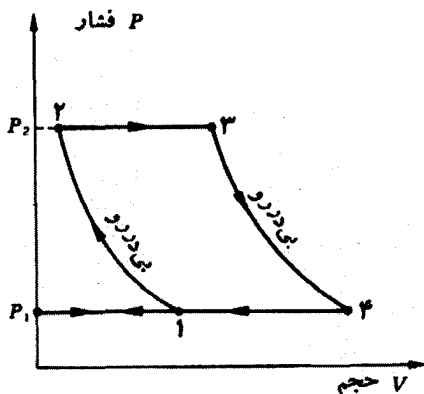
بنابراین به این نتیجه می رسیم که دو بیان قانون دوم هم ارزند. و هیچ فرقی نمی کند که کدام يك را دريك بحث بخصوص به کار ببریم.

مسائل

۱-۶ شکل ۱-۶ معرف يك نمودار PV ساده شده از چرخه ژول برای گاز کامل است.

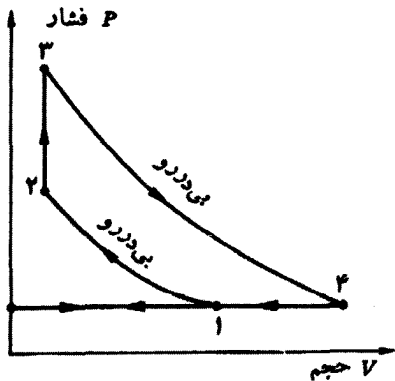
همه فرایندها ایستاوارند، و C_p ثابت است. ثابت کنید که بازده گرمایی ماشینی که این چرخه را انجام می‌دهد عبارت است از

$$1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$



شکل م ۱-۶ چرخه ذول برای گاز کامل.

شکل م ۲-۶ یک نمودار ساده شده PV از چرخه سارجنت^۱ برای گاز کامل را نشان می‌دهد. همه فرایندها ایستاوار، و ظرفیتهای گرمایی ثابت اند. ثابت کنید که بازده گرمایی ماشینی که این چرخه را انجام می‌دهد عبارت است از

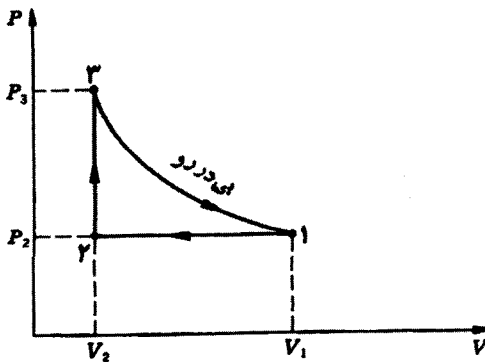


شکل م ۲-۶ چرخه سارجنت برای گاز کامل.

$$1 - \gamma \frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2}$$

۳-۶ شکل م ۳-۶ يك چرخه ماشینی با گاز كامل رانشان می دهد. با فرض ثابت بودن ظرفیتهای گرمایی، نشان دهید که بازده گرمایی عبارت است از

$$\eta = 1 - \gamma \frac{(V_1/V_2) - 1}{(P_2/P_1) - 1}$$



شکل م ۳-۶

۴-۶ يك ماشین گاز كامل در چرخه ای عمل می کند که نمودار PV آن به صورت يك مستطیل است. P_1 و P_2 را بترتیب فشارهای پایینتر و بالاتر، و V_1 و V_2 را بترتیب حجمهای پایینتر و بالاتر فرض کنید.

(الف) کار انجام شده در يك دريک چرخه را حساب کنید.

(ب) تعیین کنید کدام قسمتهای چرخه شامل جریان گرما به داخل گاز است، و مقدار گرمایی را که در يك دريک چرخه وارد گاز می شود حساب کنید. (فرض کنید که ظرفیتهای گرمایی ثابت اند.)

(ج) نشان دهید که بازده این ماشین عبارت است از

$$\eta = \frac{\gamma - 1}{\frac{\gamma P_2}{P_2 - P_1} + \frac{V_1}{V_2 - V_1}}$$

۵-۶ يك ظرف شامل $10^{-2} m^3$ گاز هلیوم در دمای $3 K$ و فشار $10^2 Pa$ است. صفر انرژی داخلی هلیوم را در این نقطه اختیار کنید.

(الف) دما در حجم ثابت به $300 K$ افزایش داده می‌شود. با فرض اینکه هلیوم مانند يك گاز تك اتمی كامل عمل كند، چه مقدار گرما جذب می‌شود، و انرژی داخلی هلیوم چقدر است؟ این انرژی را باید گرمای ذخیره شده دانست یا کار ذخیره شده؟

(ب) اکنون هلیوم به طور بی‌دررو تا دمای $3 K$ منبسط می‌شود. کار انجام شده و انرژی داخلی جدید چقدر است؟ آیا گرما، بلاعوض به کار تبدیل شده و در نتیجه قانون دوم نقض شده است؟

(ج) اکنون هلیوم به‌طور عودما تراکم می‌یابد و به حجم اولیه‌اش رسانده می‌شود. مقادیر گرما و کار در این فرایند چه هستند؟ بازده چرخه چقدر است؟ نمودار آن را در PV رسم کنید.

۶-۶ بازده يك ماشین كامل، که در چرخه هوای دیزل استاندارد عمل می‌کند، یعنی معادله $(4-6)$ را به دست آورید.

۷-۶ (الف) يك گاز كامل در نظر بگیرید که چرخه كامل ماشین استرلینگ را که در شکل ۱.۶ ب نشان داده شده است با «بازمولد» كامل طی می‌کند. نشان دهید

$$\eta = 1 - \frac{\theta_C}{\theta_H}$$

(ب) اگر این چرخه معکوس شود، ضریب عملکرد را محاسبه کنید.

۸-۶ در نواحی استوایی، آب نزدیک به سطح اقیانوس گرم‌تر از آبهای عمقی است. آیا ماشینی که بین این دو سطح کاری کند قانون دوم را نقض می‌کند؟

۹-۶ يك انباره الکتریکی به موتوری که برای بالا کشیدن يك وزنه به کار می‌رود، متصل است. انباره با گرفتن گرما از هوای خارج در دمای ثابت باقی می‌ماند. آیا این ناقض قانون دوم است؟ چرا؟

۱۰-۶ بسیاری از جامدات پارامغناطیسی وجود دارند که انرژی داخلی آنها نظیر يك گاز كامل فقط تابعی از دماست. در يك کاهش همدمای میدان مغناطیسی، گرما از يك جسم جذب و كاملاً تبدیل به کاری شود. آیا این ناقض قانون دوم است؟ چرا؟

۱۱-۶ حالت اولیه 10 مول از يك گاز كامل تك اتمی عبارت است از $P_0 = 32 Pa$ و $V_0 = 8 m^3$ در حالت نهایی $P_1 = 1 Pa$ و $V_1 = 64 m^3$. فرض کنید که گاز فرایندی را

در طول يك خط مستقیم به معادله $P = aV + b$ که در آن $a = -۳۱/۵۶$ و $b = ۲۵۵/۷$ می‌پساید. این خط را با رعایت مقیاس يك نمودار در PV رسم کنید و مقادیر زیر را حساب کنید.

(الف) θ ، که تابعی است از V در طول این خط.

(ب) مقدار V که به ازای آن θ بیشینه است.

(ج) مقادیر θ_0 ، θ_{\max} و θ_1 .

(د) گرمای منتقل شده Q از حجم V_0 به هر حجم دیگر V در طول خط.

(ه) مقدار P و V که به ازای آنها Q بیشینه است.

(و) گرمای منتقل شده در طول خط از V_0 به $V (Q = Q_{\max})$.

(ز) گرمای منتقل شده از $V (Q = Q_{\max})$ به V_1 .

۶-۱۲ نشان دهید که دو نقطه انتهایی مشخص شده در مسئله ۶-۱۱، روی يك منحنی بی‌دررو قرار دارند. چرخه‌ای که توسط ویلیس^۱ و کروان^۲ از دانشگاه ردآیلند^۳ توصیف شده است و چرخه وسطی کارنو^۴ خوانده می‌شود، با پیشروی از ۵ تا ۱ در طول خط مسئله ۶-۱۱ و از ۱ تا ۵ در امتداد منحنی بی‌دررو، به دست می‌آید. نمودار PV ی این چرخه را با رعایت مقیاس رسم کنید. مقادیر زیر را محاسبه کنید.

(الف) کار انجام شده بر روی گاز در طول منحنی بی‌دررو.

(ب) کار خالص انجام شده در چرخه.

(ج) گرمای خالص منتقل شده به گاز.

(د) بازده چرخه.

(ه) بازده چرخه کارنو که بین يك منبع در بیشینه دما و يك منبع در کمینه دما در

چرخه عمل می‌کند.



برگشت پذیری و متمیاس دمای کلوین

۱۰۷ برگشت پذیری و برگشت ناپذیری

در ترمودینامیک، کار یک مفهوم ما کروسکوپیکی است. انجام کار را همیشه می توان برحسب بالا و پایین بردن یک جسم یا باز و بسته کردن یک فنر، یعنی با به کار انداختن وسیله ای که به منظور افزایش یا کاهش انرژی پتانسیل یک سیستم مکانیکی به کار می رود، توصیف کرد. برای سهولت، یک جسم معلق را در نظر بگیرید که توسط قرقره های مناسبی به یک سیستم طوری متصل شده است که بتوان هر کاری را که توسط سیستم ویا بر روی آن انجام می شود برحسب بالا و پایین بردن جسم توصیف کرد. علاوه بر این، 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 می شود را برحسب آنها توصیف کرد. ما به جسم معلق ورشته منابع محیط اطراف سیستم گوئیم. بنابراین، محیط اطراف، آن قسمتهایی از محیط است که مستقیماً با سیستم برهم کنش می کند. سایر وسایل مکانیکی و منبعهایی که در دسترس اند و می توانند با سیستم برهم کنش داشته باشند، محیط کمکی سیستم را تشکیل می دهند، و چون اصطلاح بهتری نداریم، آن را بقیه جهان^۱ می خوانیم. واژه «جهان» در اینجا به معنای فنی و محدود آن به کار برده می شود، نه به معنای کیهان یا سماوات. مراد از واژه جهان صرفاً قسمت معدودی از

1. rest of the universe

دنیاست که عبارت از سیستم و آن محیطی است که می تواند با سیستم برهم کنش داشته باشد. اکنون فرض کنید فرایندی رخ می دهد که در آن (۱) سیستم از یک حالت اولیه i به یک حالت نهایی f می رود؛ (۲) جسم معلق آنقدر پایین آورده می شود که به اندازه W واحد کار انجام می شود؛ و (۳) گرمای Q از سیستم به رشته منابع پیش گفته انتقال می یابد. اگر در پایان این فرایند، سیستم بتواند به حالت اولیه اش i بازگردانده شود، یعنی جسم به ترازی قبلی اش برده شود و منابع به مقدار Q گرما از دست بدهند، بدون اینکه تغییری در وسایل مکانیکی یا منابع دیگر جهان ایجاد کنند، فرایند اصلی اصطلاحاً برگشت پذیر خوانده می شود. به عبارت دیگر، فرایند برگشت پذیر فرایندی است که به گونه ای انجام می شود که، در پایان فرایند، هم سیستم در محیط اطراف می تواند به حالت های اولیه خود بازگردانده شوند، بدون اینکه هیچ تغییری در بقیه جهان ایجاد کنند. فرایندی که چنین شرایط دقیقی را برقرار نکند، برگشت ناپذیر خوانده می شود.

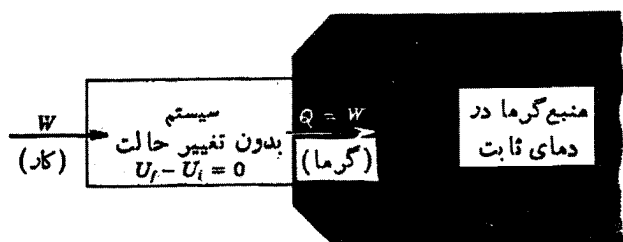
سؤالی که بلافاصله پیش می آید این است که آیا فرایندهای طبیعی، یعنی فرایندهای آشنای طبیعت، برگشت پذیرند یا نه. نشان خواهیم داد که یکی از نتایج قانون دوم ترمودینامیک این است که تمام فرایندهای طبیعی برگشت ناپذیرند. با بررسی نمونه هایی از فرایندهای طبیعی و بررسی جنبه هایی از این فرایندها که مسئول برگشت ناپذیری آنها هستند، خواهیم توانست شرایطی را بیان کنیم که تحت آن شرایط یک فرایند می تواند به طور برگشت پذیر رخ دهد.

۲.۷ برگشت ناپذیری مکانیکی خارجی

رده بزرگی از فرایندها وجود دارد که شامل تبدیل همدمای کار از طریق یک سیستم (که بدون تغییر باقی می ماند) به انرژی داخلی یک منبع هستند. این نوع فرایند طرح وار در شکل ۱.۷ نشان داده شده است و ماهیت آن را پنج مثال زیر روشن می کنند:

۱. بهم زدن نامنظم مایع چسبنده ای که در تماس با یک منبع است.
۲. به سکون درآمدن یک مایع در حال چرخش یا در حال ارتعاش که بایک منبع در تماس است.
۳. تغییر شکل ناکشسان یک جسم جامد که در تماس با یک منبع است.
۴. انتقال الکتریسیته از یک مقاومت که در تماس با یک منبع است.
۵. پس ماند مغناطیسی^۱ یک ماده که در تماس با یک منبع است.

برای این که یک سیستم و محیط اطراف آن را بدون ایجاد تغییراتی در جای دیگر،



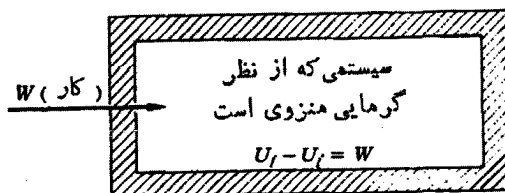
شکل ۱۰۷ تبدیل همدمای کار از طریق یک سیستم (که بدون تغییر باقی می ماند) به انرژی داخلی یک منبع.

به حالت‌های اولیه‌شان برگردانیم، باید Q واحد گرما از منبع استخراج شود و کاملاً به کار تبدیل شود. چون این امر باعث نقض قانون دوم می‌شود، تمام فرایندهای نوع بالا برگشت‌ناپذیرند.

مجموعه دیگری از فرایندها، شامل تبدیل بی‌درروی کار به انرژی داخلی یک سیستم است. این امر طرح‌وار در شکل ۲۰۷ نشان داده شده است و ماهیت آن را به کمک مثال‌های زیر که مشابه با فهرست قبل است، روشن می‌سازیم:

۱. بهم‌زدن نامنظم مایع چسبنده‌ای که از نظر گرمایی عایق بندی شده است.
۲. به سکون درآمدن یک مایع عایق بندی شده از حالت چرخش یا ارتعاش.
۳. تغییر شکل ناکشسان یک جسم جامد که از نظر گرمایی عایق بندی شده است.
۴. انتقال الکتروسیسته از یک مقاومت که از نظر گرمایی عایق بندی شده است.
۵. پسرماند مغناطیسی یک ماده که از نظر گرمایی عایق بندی شده است.

فرایندی از این نوع، با افزایش دمای سیستم، مثلاً، از θ_i به θ_f همراه است. برای



شکل ۲۰۷ تبدیل بی‌درروی کار به انرژی داخلی یک سیستم.

اینکه سیستم و محیط اطراف آن را بدون ایجاد تغییرات در جای دیگر به حالت‌های اولیه‌شان بازگردانیم، باید انرژی داخلی سیستم با خروج $U_i - U_f$ واحد گرما، کاهش داده شود، که این خود باعث کاهش دما از θ_f به θ_i می‌شود، و گرمای مذکور باید کاملاً تبدیل به کار شود. از آنجایی که این ناقص قانون دوم است، تمام فرایندهای از نوع بالا برگشت‌ناپذیرند. مشاهده می‌شود که تبدیل کار به انرژی داخلی يك سیستم و یا يك منبع از طریق دخالت پدیده‌هایی نظیر چسبندگی، اصطکاک، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی، و پس‌ماند مغناطیسی انجام می‌گیرد. این آثار به عنوان آثار اقلانی^۱ مشهورند و اصطلاحاً می‌گویند کار تلف می‌شود. در فرایندهایی که شامل اتلاف کار و تبدیل آن به انرژی داخلی يك سیستم هستند، گفته می‌شود که، از خود برگشت‌ناپذیری مکانیکی خادجی نشان می‌دهند. تجربیات روزمره نشان می‌دهد که آثار اتلافی به ویژه اصطکاک همواره در وسایل در حال حرکت وجود دارند. البته اصطکاک را می‌توان با روغن کاری خوب به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش داد، ولی تجربه نشان داده است که نمی‌توان آن را کاملاً حذف کرد. اگر اصطکاک قابل حذف بود، يك وسیله متحرك می‌توانست بدون اینکه هیچ يك از دو قانون ترمودینامیک رانقص‌کند، پیوسته کار کند. چنین وسیله‌ای معروف به ماشین حرکت دائمی از نوع سوم است.

۳.۷ برگشت‌ناپذیری مکانیکی داخلی

فرایندهای خیلی مهم طبیعی زیر شامل تبدیل انرژی داخلی يك سیستم به انرژی مکانیکی و تبدیل مجدد آن به انرژی داخلی اند:

۱. هجوم ناگهانی گاز کامل به داخل خلاء (انبساط آزاد).
۲. تراوش گاز از طریق يك جدار متخلخل (فرایند خاناشی).
۳. صدای يك سیم تحت کشش پس از بریده شدن آن.
۴. ترکیدن يك حباب صابون پس از سوراخ شدن.

ما فقط برگشت‌ناپذیری مورد اول را ثابت خواهیم کرد.

در طی يك انبساط آزاد، هیچ برهم‌کنشی صورت نمی‌گیرد، و بنابراین محیط اطراف وجود ندارد. تنها اثر ایجاد شده عبارت است از يك تغییر حالت گاز کامل از حجم V_f و دمای θ به حجم بزرگتر V_i و همان دمای θ . برای اینکه گاز به حالت اولش بازگردانده شود باید به طور همدما تا حجم V_f متراکم شود. اگر تراکم به صورت ایستوار انجام می‌شود

هیچ اصطلاحی بین پیستون و سیلندر وجود نداشت، می بایستی مقداری کار، W ، توسط يك وسیله مکانیکی خارجی انجام می گرفت، و يك مقدار مساوی گرما از گاز خارج و وارد منبع در دمای θ می شد. اگر قرار باشد که وسیله مکانیکی و منبع بدون تغییر باقی بمانند، باید گرما از منبع استخراج و کاملاً تبدیل به کار شود. از آنجا که مرحله آخر امکان پذیر نیست، فرایند مذکور برگشت ناپذیر است.

در يك انبساط آزاد، بلافاصله پس از این که شیر باز می شود، مقداری از انرژی داخلی به انرژی جنبشی «حرکت جرم» یا «جریان یابی» تبدیل می شود، و سپس این انرژی از طریق چسبندگی مجدداً به انرژی داخلی تبدیل می گردد. همچنین، وقتی که يك سیم تحت کشش بریده می شود، ابتدا انرژی داخلی به انرژی جنبشی نامنظم و ارتعاش تبدیل می شود و سپس این انرژی از طریق ناکشسانی مجدداً به انرژی داخلی تبدیل می شود. در تمام فرایندها، اولین تبدیل انرژی به علت ناپایداری مکانیکی و دومین تبدیل در نتیجه بعضی آثار تانف-کندنده صورت می گیرد. اصطلاحاً گفته می شود که فرایندی از این نوع، از خود برگشت ناپذیری مکانیکی داخلی نشان می دهد.

۴.۷ برگشت ناپذیری گرمایی خارجی و داخلی

فرایندهای زیر را که شامل انتقال گرما بین يك سیستم و يك منبع در اثر يك اختلاف دمای متناهی هستند، در نظر بگیرید:

۱. رسانش یا تابش گرما از يك سیستم به يك منبع سردتر.
۲. رسانش یا تابش گرما از طریق يك سیستم (که بدون تغییر باقی می ماند) از يك منبع گرم به يك منبع سردتر.

در پایان فرایندی از این نوع، برای بازگرداندن سیستم و محیط اطراف آن به حالت‌های اولیه شان بدون اینکه تغییری در جای دیگر صورت گیرد، گرما باید توسط يك دستگاه خود-کار از يك جسم سردتر به يك جسم گرمتر منتقل شود. از آنجا که این امر ناقص قانون دوم است (بیان کلاؤسیوس)، تمام این نوع فرایندها برگشت ناپذیرند. اصطلاحاً گفته می شود که چنین فرایندهایی از خود برگشت ناپذیری گرمایی خارجی نشان می دهند.

بدیهی است فرایندی که به علت غیریکنواخت بودن دما شامل انتقال گرما بین اجزای يك سیستم می شود نیز به موجب قانون دوم به بیان کلاؤسیوس برگشت ناپذیر است. اصطلاحاً گفته می شود که چنین فرایندی از خود برگشت ناپذیری گرمایی داخلی نشان می دهد.

۵.۷ برگشت ناپذیری شیمیایی

بعضی از جالبترین فرایندهایی که در طبیعت به طور مستمر اتفاق می افتند شامل تغییر خودبه خودی ساختار داخلی، ترکیب شیمیایی، چگالی، شکل بلوری، و غیره می باشند. چند مثال مهم عبارتند از:

تشکیل ترکیبات شیمیایی جدید:

۱. تمام واکنشهای شیمیایی.

اختلاط دو ماده مختلف:

۲. پخش دو گاز کامل بی اثر غیرمشابه در یکدیگر.

۳. اختلاط الکل و آب.

تغییر ناگهانی فاز:

۴. انجماد مایع آب سرد.

۵. تقطیر بخار فوق اشباع.

عبود ماده بین فازهایی که در تماس با یکدیگرند:

۶. حل شدن جامد در آب.

۷. خاصیت اسمزی.

مطالعه این فرایندها خیلی مشکل است و معمولا باید به کمک روشهای ویژه‌ای مورد بررسی قرار گیرند. این روشها بحثی را تشکیل می دهند که ترمودینامیک شیمیایی خوانده می شود و در فصلهای ۱۴، ۱۵ و ۱۶ این کتاب مورد بحث قرار خواهد گرفت. می توان نشان داد که پخش دو گاز کامل بی اثر مختلف در یکدیگر، معادل است با دوانبساط آزاد مستقل. از آنجا که انبساط آزاد برگشت ناپذیر است، نتیجه می شود که پخش نیز برگشت ناپذیر است. در حال حاضر، دانشجو باید قبول کند که فرایندهای فوق، برگشت ناپذیرند. درباره فرایندهایی که شامل تغییر خودبه خودی ساختار شیمیایی، چگالی، فاز، و غیره اند، اصطلاحاً گفته می شود که از خود برگشت ناپذیری شیمیایی نشان می دهند.

۶.۷ شرایط برگشت پذیری

بیشتر فرایندهایی که در طبیعت رخ می دهند در شمار انواع کلی پدیده‌هایی هستند که در بخشهای پیش از آنها یاد شد. فرایندهای زنده نظیر تقسیم یاخته، رشد بافت و غیره، از این قاعده مستثنی نیستند. اگر تمام برهم کنشهایی را که همراه با فرایندهای زنده صورت می گیرند به حساب

آوریم، این فرایندها برگشت ناپذیر می شوند. یکی از نتایج مستقیم قانون دوم ترمودینامیک این است که تمام فرایندهای طبیعی خود به خودی، برگشت ناپذیرند. تاملی دقیق در انواع مختلف فرایندهای طبیعی نشان می دهد که همه آنها شامل یک یا هر دو ویژگی زیرند:

۱. شرایط تعادل مکانیکی، گرمایی یا شیمیایی، یعنی تعادل ترمودینامیکی، برقرار نیست.
۲. آثار تلف کننده، مانند چسبندگی، اصطکاک، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی و پسماند مغناطیسی، حضور دارند.

برای اینکه یک فرایند برگشت پذیر باشد، باید دارای ویژگیهای فوق نباشد. اگر یک فرایند به طور ایستاوار انجام شود، سیستم از بین حالت‌های تعادل ترمودینامیکی، که می توانند در یک جهت یا در جهت مخالف آن پیموده شوند، عبور می کند. اگر هیچ گونه آثار تلف کننده موجود نباشد، تمام کار انجام شده توسط سیستم در حین انجام یک فرایند در یک جهت می تواند در طی یک فرایند در جهت عکس به سیستم برگردانده شود. بنابراین ما به این نتیجه می رسیم که یک فرایند وقتی برگشت پذیر است که (۱) به طور ایستاوار انجام گیرد و (۲) با هیچ اثر اتلاف کننده‌ای همراه نباشد.

از آنجا که غیرممکن است بتوان این دو شرط را به طور کامل برقرار کرد، فرایند برگشت پذیر صرفاً یک تصور ایده آل است که هر چند فوق العاده برای محاسبات نظری مفید است (همان طور که خواهیم دید) ولی کاملاً دور از واقعیت است. از این رو، فرض وجود یک فرایند برگشت پذیر در ترمودینامیک، شبیه به فرضیه‌ای است که اغلب در مکانیک اتخاذ می شوند، مثل نخهای بی وزن، قرقره‌های بدون اصطکاک، و جریمهای نقطه‌ای.

یک منبع گرمایی به صورت جسمی با جرم خیلی زیاد تعریف شد، که می تواند بدون اینکه مختصات ترمودینامیکی آن دستخوش تغییرات قابل ملاحظه‌ای شوند مقدار نامحدودی گرما جذب یا دفع کند. تغییراتی که رخ می دهند آنقدر آهسته و ناچیزند که عوامل تلف کننده هرگز اظهار وجود نمی کنند. بنابراین، وقتی گرما داد یک منبع و یا اذآن خارج می شود، تغییراتی که در منبع صورت می گیرند دست مانند تغییراتی هستند که در صورت انتقال برگشت پذیر همان مقدار گرما، رخ می دادند.

در آزمایشگاه می توان به طور تقریبی شرایط لازم برای انجام فرایندهای برگشت پذیر را ایجاد کرد. مثلاً، مقداری گاز را در نظر بگیرید که در داخل یک استوانه مجهز به یک پیستون که خوب روغنکاری شده است، محبوس است و می تواند در مقابل نیروی مخالفی که از طرف یک جسم آویزان از یک قرقره بدون اصطکاک، یا یک فنر کشسان وارد می آید

بآهستگی انبساط یابد. در این صورت گاز دستخوش يك فرایند تقریباً برگشت پذیر می شود. در مورد يك سیم یا يك فیلم سطحی نیز همین ملاحظات صادق اند.

انتقال برگشت پذیر الكتریسته از داخل يك باتری الكتریکی را می توان به صورت زیر تصور کرد: فرض کنید موتوری را كه مقاومت سیم پیچهای آن ناچیز است، به چرخش در آوریم تا اینکه نیروی ضد محرکه آن فقط کمی بانروی محرکه باتری تفاوت داشته باشد. علاوه بر این، فرض کنید كه موتور مزبور به جسمی كه از يك قرقره بدون اصطكاك یا يك فركشسان آویزان است، متصل باشد. در صورتی كه خود باتری و سیمهای اتصال آن به موتور، مقاومت قابل ملاحظه ای نداشته باشند، انتقال الكتریسته به طور برگشت پذیر رخ می دهد.

برای رسیدن به نتایجی در مورد حالت های تعادل سیستم های ترمودینامیکی، اغلب لازم است به نوعی فرایند كه از این حالتها می گذرد متوسل شویم. این فرض كه فرایند مذکور فقط ایستوار باشد، اغلب اوقات كافی نیست، زیرا اگر فرایندهای تلف كننده حضور داشته باشند، ممكن است باعث ایجاد جریانهای گرمایی یا تغییرات انرژی داخلی در سیستم های مجاور (پوشها، ظروف، محیط اطراف) شوند كه به سهم خود اعتبار استدلال را محدود می كنند. برای اینکه اطمینان حاصل شود كه فقط حالت های تعادل سیستم در نظر گرفته می شوند بدون اینکه مجبور باشیم اثر كار اتلاف كننده را در خود سیستم یا در جسم مجاور دیگری به حساب آوریم. توسل جستن به مفهوم يك فرایند برگشت پذیر، حتی اگر این فرض در بعضی موارد کمی مبالغه آمیز به نظر آید، مفید خواهد بود.

۲.۷ وجود سطوح بی درزوی برگشت پذیر

تا این مرحله، تنها پیامد قانون دوم ترمودیناميك، برگشت ناپذیری فرایندهای طبیعی و خود به خودی بوده است. برای اخذ نتایج بیشتر، چنین مرسوم بوده است كه از یکی از دو راه زیر استفاده شود: روش مهندسی كه به كارنو، كلوین، و كلاؤسیوس منسوب است؛ و روش اصل موضوعی^۱ كه از آن كارا تئودوری^۲ ریاضیدان یونانی است. روش مهندسی مبتنی بر فرمول بندی كلوین - پلانك، یا معادل آن بیان كلاؤسیوس از قانون دوم است. با تعریف يك چرخه ساده، كه چرخه كارنو خوانده می شود، شروع می كنیم و سپس ثابت می كنیم كه بازده ماشینیه كه در این چرخه بین دو منبع یادو دمای مختلف عمل می كند از بازده هر ماشین دیگری كه بین همان دو منبع عمل می كند بیشتر است. پس از اثبات اینکه تمام ماشینهای كارنویی كه بین همان دو منبع كار می كنند دارای بازده یکسانی هستند، بدون توجه

به ماده‌ای که چرخه را می‌پیماید، مقیاس دمای کلوین را طوری تعریف می‌کنیم که مستقل از ویژگیهای هر دماسنج بخصوص باشد. پس از آن، قضیه کلاؤسیوس و به دنبال آن وجود تابع انتروپی اثبات می‌شود. روش مهندسی بسط پیامدهای بیان کلوین-پلانک یا کلاؤسیوس از قانون دوم، دقیق و کلی است. اگر کسی علاقمند به طراحی و ساختن ماشین و یخچال باشد، لازم است اصولی را به کار گیرد که صرفنظر از ماهیت مواد مورد استفاده، همواره برقرار باشند. با این همه اگر کسی علاقمند به مطالعه رفتار سیستمها، مختصات، معادلات حالت، خواص و فرایندهای آنها و غیره، سوای کاربرد آنها در سیلندر ماشینها و یخچالها، باشد، خوب است روشی را که در ارتباط نزدیکتری با مختصات و معادلات سیستمهای واقعی هستند، در نظر بگیرد. در دهه اول قرن بیستم، کاراتئودوری، برای جایگزین کردن قانون دوم به بیان کلوین-پلانک و کلاؤسیوس، اصل موضوع زیر را ارائه داد: در مجادرت هر حالت تعادل یک سیستم (این مجادرت هرچه می‌خواهد نزدیک باشد) با هر تعداد مختصات ترمودینامیکی، حالتی وجود دارد که نمی‌توان توسط فرایندهای بی‌دردو به آنها رسید (یعنی دسترسی-ناپذیرند). او چگونگی به دست آوردن مقیاس دمای کلوین-پلانک و تمام پیامدهای دیگر روش مهندسی را از این اصل موضوع نشان داد. چند فیزیکدان (بورن^۱، اهرنفتست^۲، لانده^۳) به اهمیت نظر کاراتئودوری پی بردند، ولی چون ریاضیات لازم برای به کار گرفتن اصل موضوع کاراتئودوری نسبت به محاسبات ساده‌ای که مشتمل بر خروجیها و ورودیهای ماشینها و یخچالها می‌شد، مشکلات بیشتری در برداشت، سایر فیزیکدانها به کندی روش او را قبول کردند. در سالهای اخیر، بیشتر در اثر فعالیت‌های پی‌پارد^۴، ترنر^۵، لندزبرگ^۶، و سیرز^۷ ریاضیات مربوط به روش کاراتئودوری به طور قابل ملاحظه‌ای ساده شده است، و اکنون چنین به نظر می‌رسد که از خود اصل موضوع می‌توان به طرد کلی صرفنظر کرد. تمام پیامدهای اصل موضوع کاراتئودوری مستقیماً از قانون دوم به بیان کلوین-پلانک، نتیجه می‌شوند.

ابتدا یک سیستم ساده را در نظرمی‌گیریم. متذکر شدیم که dW و dQ دیرانسیلهای غیر کاملی هستند؛ یعنی توابع W و Q وجود ندارند که بر ترتیب نماینده کار و گرمای یک

-
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 یک سیستم را به کمک سه مختصه ترمودینامیکی، مثلاً دمای t (در هر مقیاسی) و یک تغییر مکان تعمیم یافته X توصیف کرد، اگر Y نیروی تعمیم یافته باشد، قانون اول را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$dQ = dU - YdX$$

اگر معادلات حالت نیز معلوم باشند فقط دو تا از مختصات ترمودینامیکی مستقل از یکدیگرند. با در نظر گرفتن U به صورت تابعی از t و X ، داریم

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t\right] dX$$

که در آن $(\partial U/\partial t)_X$ ، Y و $(\partial U/\partial X)_t$ توابع معلومی از t و X هستند. یک فرایند برگشت پذیر بی دررو برای این سیستم با معادله زیر نمایش داده می‌شود

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t\right] dX = 0 \quad (1-7)$$

چنانچه dt/dX را به دست آوریم، 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 جمله dt/dX که نماینده شیب یک منحنی بی دررو بر روی نمودار tX است، در تمام نقاط معلوم است. بنابراین این حل معادله (1-7) شامل یک خانواده منحنی است، و منحنی گذر کننده از هر نقطه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\sigma(t, X) = \text{const.}$$

اگر مقادیر مختلفی به ثابت داده شود، یک مجموعه منحنی به دست می‌آید. وجود خانواده منحنی $\sigma(t, X) = \text{const.}$ ، که نماینده فرایندهای بی درروی برگشت پذیر است، از این واقعیت نتیجه می‌شود که فقط دو مختصه مستقل برای توصیف سیستمی که از قانون اول ترمودینامیک پیروی می‌کند، به کار می‌رود.

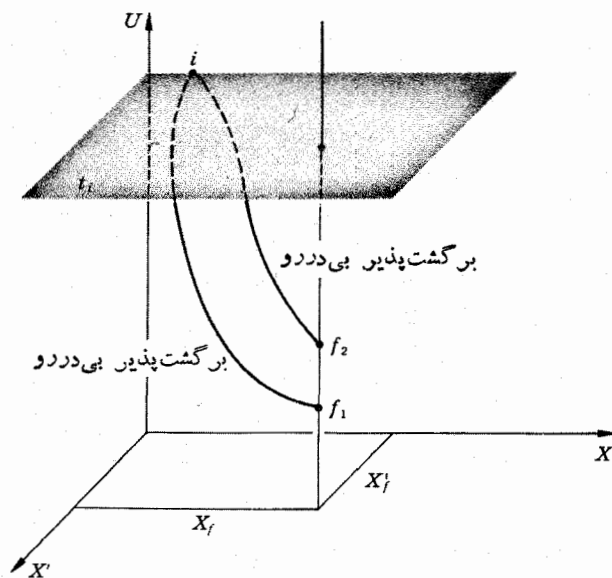
وقتی که سه مختصه مستقل یا بیشتر برای توصیف یک سیستم مورد نیاز باشد، وضعیت کاملاً متفاوت است. به قانون دوم ترمودینامیک نیاز داریم تا بتوانیم نتیجه بگیریم که تمام فرایندهای بی درروی برگشت پذیری که از یک حالت اولیه دلخواه می‌گذرند، بر روی یک سطح قرار می‌گیرند، و تمام فرایندهای بی درروی برگشت پذیری که از سایر حالت‌های اولیه می‌گذرند، یک خانواده سطوح غیر متقاطع را تعیین می‌کنند.

سیستمی را در نظر بگیرید که به کمک پنج مختصه ترمودینامیکی که عبارتند از: دمای تجربی t ، که با یک مقیاس دلخواه اندازه گیری شده باشد؛ دنیروی تعمیم یافته Y و Y' ؛ و دو تغییر مکان تعمیم یافته متناظر X و X' ، توصیف شده باشد. برای چنین سیستمی، قانون اول برای یک فرایند برگشت پذیر عبارت است از

$$\bar{d}Q = dU - YdX - Y'dX'$$

و به علت وجود دو معادله حالت، فقط سه تا از مختصات مستقل اند. نخست U ، X و X' را به عنوان مختصات مستقل انتخاب می کنیم. سیستمی که سه متغیر مستقل دارد به دو دلیل انتخاب می شود: (۱) این کار ما را قادر می سازد که از نمودارهای سه بعدی ساده استفاده کنیم، (۲) تمام نتایج مربوط به خواص ریاضی دیفرانسیل $\bar{d}Q$ بخوبی در مورد تمام سیستمهایی که بیشتر یا کمتر از سه متغیر مستقل دارند، صادق است.

در شکل ۳.۷، سه متغیر مستقل U ، X و X' در امتداد سه محور متعامد ترسیم شده اند و حالت تعادل t ، که به طور دلخواه انتخاب شده است، مشخص گردیده است.

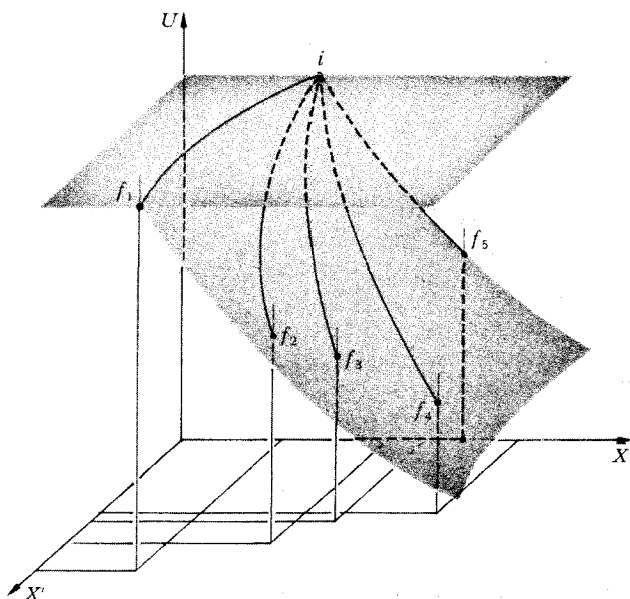


شکل ۳.۷ نمی توان از t توسط فرایندهای برگشت پذیر بی دررو به هر دو حالت f_1 و f_2 که بر روی یک خط با X و X' ثابت قرار گرفته اند، رسید.

فرض می‌کنیم f_1 حالت تعادلی باشد که سیستم، توسط يك فرایند بی‌درروى برگشت‌پذیر بتواند به آن برسد. از f_1 يك خط قائم که در تمام نقاط آن X و X' ثابت هستند رسم کنید. فرض کنید f_2 حالت تعادل دیگری بر روی این خط باشد. اکنون ثابت می‌کنیم که نمی‌توان از طریق فرایندهای بی‌دررو، از i به هر دو حالت f_1 و f_2 رسید. فرض کنید که سیستم بتواند در امتداد هریک از دو مسیر برگشت‌پذیر $f_1 \rightarrow i$ یا $f_2 \rightarrow i$ پیش برود. فرض کنید سیستم از i شروع کند و تا f_1 ، سپس تا f_2 پیش‌رود، آنگاه در امتداد $i \rightarrow f_2$ ، که به علت برگشت‌پذیری بودن می‌تواند در هریک از جهات پیموده شود، به i بازگردد. چون f_2 بالای f_1 قرار دارد، سیستم در X و X' ثابت دستخوش افزایش انرژی می‌گردد که در طی این فرایند هیچ کاری انجام نمی‌شود. از قانون اول نتیجه می‌گردد که دفرایند $f_2 \rightarrow f_1$ گرمای Q باید جذب شود. لیکن، دفرایندهای بی‌درروى برگشت‌پذیر، هیچ گرمایی منتقل نمی‌شود ولی کاد W انجام می‌شود. در چرخه کامل $f_2 \rightarrow f_1 \rightarrow i \rightarrow f_2$ ، انرژی تغییری نمی‌کند، و لذا $Q = W$. بنابراین سیستم چرخه‌ای را انجام داده است که تنها اثر آن جذب گرما و تبدیل کامل این گرما به کار است. چون این عمل، قانون دوم به بیان کلونین-پلانک را نقض می‌کند، نتیجه می‌شود که نمی‌توان از طریق فرایندهای بی‌درروى برگشت‌پذیر به هر دو حالت f_1 و f_2 رسید. از i می‌توان فقط به وسیلهٔ يك فرایند بی‌درروى برگشت‌پذیر به يك نقطه از خطی که بر روی آن X و X' ثابت است، رسید.

برای يك خط دیگر (با X_1 و X_2 متفاوت)، نقطهٔ منفرد دیگری وجود دارد که از i توسط يك فرایند برگشت‌پذیر قابل حصول است، و الخ. چند نقطه از این گونه، مانند f_1 ، f_2 و غیره، در شکل ۴.۷ نشان داده شده‌اند. مکان هندسی تمام نقاطی که از i توسط فرایندهای بی‌دررو قابل حصول هستند، فضایی را تشکیل می‌دهند که بدان یکی کم‌تر از سه است، به عبارات دیگر، این نقاط بر روی يك سطح دوبعدی قرار دارند. اگر سیستم به کمک چهار مختصهٔ مستقل توصیف می‌شود، حالت‌های قابل حصول از هر حالت تعادل معین i توسط فرایندهای بی‌درروى برگشت‌پذیر، بر روی ابر سطح سه‌بعدی قرار می‌گرفت، و الخ. در آنچه که در زیر خواهد آمد، بهتر است دمای تجربی T را به عوض انرژی U به عنوان یکی از مختصات مستقل انتخاب کنیم. چون برای يك i مفروض، نشان داده شد که يك سطح بی‌درروى برگشت‌پذیر در فضای UXX' وجود دارد، چنین سطحی باید در فضای UXX' نیز وجود داشته باشد، اگرچه ممکن است که شکل آن کاملاً متفاوت باشد.

در يك سیستم با سه مختصهٔ مستقل T ، X و X' ، سطح بی‌درروى برگشت‌پذیری را که شامل همهٔ حالت‌های تعادلی باشد که از i توسط فرایندهای بی‌درروى برگشت‌پذیر قابل حصول هستند، می‌توان توسط معادلهٔ زیر بیان کرد



شکل ۴.۷ تمام حالت‌هایی که از طریق فرایندهای بی‌درروی برگشت‌پذیری که از i شروع می‌شوند قابل حصول هستند، بر روی یک سطح قرار دارند.

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.} \quad (۲-۷)$$

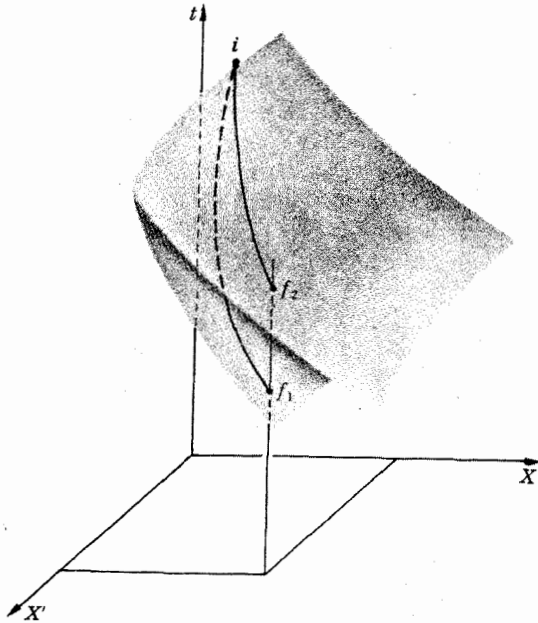
که در آن σ تابعی است که هنوز نامشخص است. سطوح مربوط به حالت‌های اولیه دیگر، توسط مقادیر مختلف این ثابت معرفی می‌شوند.

سطوح بی‌درروی برگشت‌پذیر نمی‌توانند یکدیگر را قطع کنند، زیرا در غیر این صورت این امکان وجود داشت که، مطابق شکل ۵.۷، بتوانیم توسط مسیرهای برگشت‌پذیر از حالت تعادل اولیه i واقع بر روی منحنی تقاطع، به دو حالت نهایی متفاوت f_1 و f_2 ، که دارای X_f و X'_f یکسانی هستند، برسیم. نشان دادیم که این غیرممکن است.

۸.۲ انتگرال پذیری dQ

سیستمی را در نظر بگیرید که مختصات آن عبارت باشند از دمای تجربی t ، دو نیروی تعمیم‌یافته Y و Y' ، و دو تغییر مکان تعمیم یافته X و X' . قانون اول برای یک فرایند برگشت‌پذیر توسط معادله زیر بیان می‌شود

$$dQ = dU - Y dX - Y' dX' \quad (۳-۷)$$



شکل ۵.۷ اگر دو سطح بی دررو می توانستند یکدیگر را قطع کنند، می شد قانون دوم را با پیمودن چرخه $f_1 f_2 i f_1$ نقض کرد.

که در آن U, Y و Y' توابعی از t, X و X' هستند. از آنجا که فضای t, X, X' به یک خانواده سطوح بی درروی برگشت پذیر غیرمتقاطع تقسیم شده است، داریم

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.}$$

که ثابت معادله می تواند مقادیر مختلفی را اختیار کند. هر نقطه این فضا را می توان با مشخص کردن مقادیر σ, X و X' معین کرد، به گونه ای که می توان 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

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'} \right] dX + \left[-Y' + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X} \right] dX' \quad (۲-۷)$$

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 دو تا از دیفرانسیلها، $d\sigma$ و dX ، صفر و dX' مخالف صفر باشد. فرض $d\sigma = 0$ (یا $\sigma = \text{const.}$) شرط لازم برای يك فرایند بی درروی برگشت پذیر است که در آن $dQ = 0$ ، و بنابراین ضریب dX' باید مساوی با صفر گردد. اگر $d\sigma$ و dX' را مساوی صفر اختیار کنیم، در آن صورت به همان دلیلی که ذکر شد، ضریب dX باید مساوی صفر گردد. بنابراین نتیجه می شود که، برای اینکه مختصات σ ، X ، X' مستقل باشند، و همچنین برای اینکه هر وقت $d\sigma$ صفر است dQ نیز صفر باشد، معادله dQ باید به شکل زیر درآید

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'} d\sigma \quad (5-7)$$

اگر تابع λ را به کمک معادله

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{X, X'} \quad (6-7)$$

تعریف کنیم، به این نتیجه می رسیم که

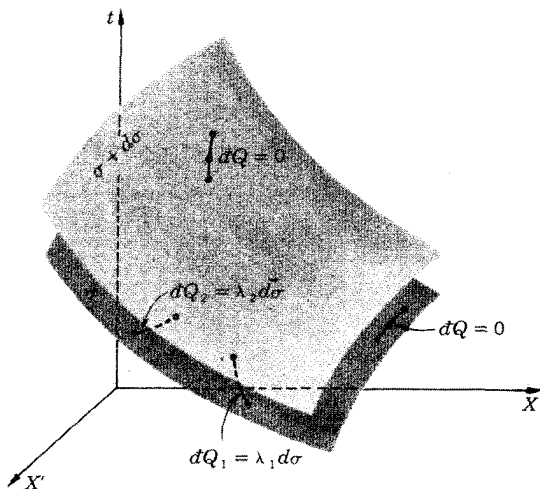
$$\boxed{dQ = \lambda d\sigma} \quad (7-7)$$

برطبق معادله (۶-۷)، λ تابعی است از σ ، X ، و X' . لیکن چون σ تابعی از X ، X' و X است، می توانیم X' را حذف کنیم و نتیجتاً λ را تابعی از X و σ بدانیم. از معادله (۷-۷) پیداست که تابع $1/\lambda$ يك عامل انتگرال گیری است، به طوری که وقتی dQ در $1/\lambda$ ضرب شود يك دیفرانسیل کامل، $d\sigma$ ، به دست می آید. اما، بینهایت کوچکیهای از نوع

$$P dx + Q dy + R dz + \dots$$

که معروف به صورت دیفرانسیلی خطی یا عبادت فا فا هستند، اگر شامل سه متغیر مستقل یا بیشتر باشند، درحالت کلی عامل انتگرال گیری قبول نمی کنند. این صرفاً به علت وجود قانون دوم است که صورت دیفرانسیلی dQ ، وابسته به يك سیستم فیزیکی با هر تعداد مختصات مستقل، دارای يك عامل انتگرال گیری است.

دو سطح بی درروی برگشت پذیر بینهایت نزدیک به هم در شکل ۶.۷ نشان داده شده اند. یکی از سطح توسط مقدار ثابتی از تابع σ و دیگری با مقدار اندک متفاوت $\sigma + d\sigma$ مشخص

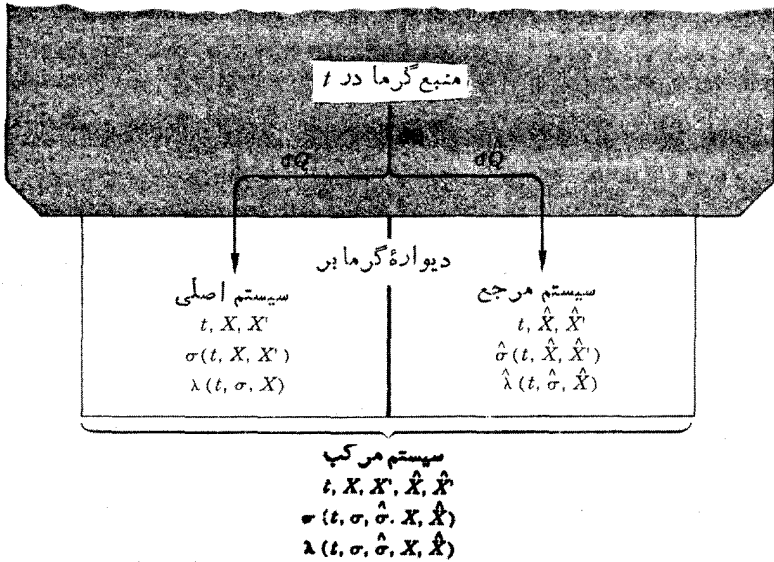


شکل ۶.۷ دوسطح بی‌درروی برگشت‌پذیر، بینهایت نزدیک به هم. وقتی که فرایند توسط منحنی که دوسطح را به یکدیگر متصل می‌کند نشان داده می‌شود، گرمای $dQ = \lambda d\sigma$ انتقال می‌یابد.

می‌شود. در هر فرایندی که به وسیله منحنی واقع بر روی یکی از دوسطح نشان داده می‌شود، $dQ = 0$. لیکن، هنگامی که یک فرایند برگشت‌پذیر توسط یک منحنی که دوسطح را به یکدیگر متصل می‌کند نشان داده می‌شود، گرمای $dQ = \lambda d\sigma$ منتقل می‌گردد. همه منحنی‌هایی که دوسطح را به یکدیگر متصل می‌کنند، نمایشگر فرایندهایی با $d\sigma$ یکسان، دلی λ ‌های متفاوت‌اند.

۹.۷ مفهوم فیزیکی λ

فرایندهای بینهایت کوچک گوناگونی که می‌توانند برای متصل کردن دوسطح بی‌درروی برگشت‌پذیر و نزدیک به هم انتخاب شوند (شکل ۶.۷)، شامل تغییر یکسانی در σ هستند ولی به‌ازای مقادیر مختلفی از λ رخ می‌دهند، چرا که λ تابعی است از t ، σ ، و X . برای پیدا کردن وابستگی λ به دما، بازمی‌گردیم به مفهوم اساسی دما به عنوان خاصیتی از سیستم که تعادل گرمایی بین آن سیستم و یک سیستم دیگر را معین می‌کند. بنابراین، (برای اینکه مسئله از نظر ریاضی عمومیت داشته باشد)، دو سیستم را در نظر می‌گیریم که هریک دارای سهم‌مختصه مستقل باشد و، همان‌طور که در شکل ۷.۷ نشان داده شده‌است، توسط یک دیوارهٔ گرم‌ابر در تماس با یکدیگر باشند. فرض بر این است که دو سیستم در تمام



شکل ۷.۷ دو سیستم در تعادل گرمایی، تشکیل یک سیستم مرکب می دهند که از یک منبع گرما دریافت می دارد.

اوقات در تعادل گرمایی به سر می برند و دمای مشترک آنها t است و با یکدیگر تشکیل یک سیستم مرکب با پنج مختصه مستقل می دهند.

۱. سیستم اصلی. سه مختصه مستقل عبارتند از t, X و X' ، و سطوح بی درروی برگشت پذیر توسط مقادیر مختلف σ ، که تابعی است از t, X ، و X' ، مشخص می شوند. وقتی گرمای dQ انتقال می یابد، σ به اندازه $d\sigma$ تغییر می کند، و داریم $dQ = \lambda d\sigma$ ، که در آن λ تابعی است از t, σ ، و X .

۲. سیستم مرجع. سه مختصه مستقل عبارتند از \hat{t}, \hat{X} و \hat{X}' ، و سطوح بی درروی برگشت پذیر توسط مقادیر مختلف $\hat{\sigma}$ ، که تابعی از \hat{t}, \hat{X} و \hat{X}' است، مشخص می شوند. وقتی گرمای $d\hat{Q}$ انتقال می یابد، $\hat{\sigma}$ به اندازه $d\hat{\sigma}$ تغییر می کند، و خواهیم داشت $d\hat{Q} = \hat{\lambda} d\hat{\sigma}$ ، که در آن $\hat{\lambda}$ تابعی از $\hat{t}, \hat{\sigma}$ و \hat{X} است.

۳. سیستم مرکب. پنج مختصه مستقل عبارتند از $t, X, X', \hat{X}, \hat{X}'$ ، و ابرسطح های برگشت پذیر توسط مقادیر مختلف σ ، که تابعی است از این متغیرهای مستقل، مشخص می شوند.

با به کار بردن معادله σ سیستم اصلی، می توان X' را بر حسب t ، σ ، و X بیان کرد. همچنین، با به کار بردن معادله $\hat{\sigma}$ سیستم مرجع، \hat{X}' را می توان بر حسب t ، $\hat{\sigma}$ و \hat{X} بیان کرد. بنابراین کمیت های پریم دار X' و \hat{X}' را می توان از عبارت σ سیستم مرکب حذف کرد، و σ را تابعی از t ، $\hat{\sigma}$ ، σ ، X ، و \hat{X} به حساب آورد. برای یک فرایند بینهایت کوچک بین دو ابرسطح بی درروی برگشت پذیر مجاور که با σ و $\sigma + d\sigma$ مشخص می شوند، گرمای منتقل شده عبارت است از $dQ = \lambda d\sigma$ ، که در آن λ تابعی از t ، σ ، X ، $\hat{\sigma}$ ، و \hat{X} است. برای دیفرانسیل $d\sigma$ داریم

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}} d\hat{\sigma} + \frac{\partial \sigma}{\partial X} dX + \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{X}} d\hat{X} \quad (۸-۷)$$

اکنون فرض کنید که در یک فرایند برگشت پذیر، بین سیستم مرکب و یک منبع خارجی، مطابق شکل ۷.۷، به اندازه dQ گرما انتقال یافته باشد و گرماهای dQ و $d\hat{Q}$ بترتیب به سیستم اصلی و سیستم مرجع منتقل شده باشند. در آن صورت

$$dQ = dQ + d\hat{Q}$$

و

$$\lambda d\sigma = \lambda d\sigma + \hat{\lambda} d\hat{\sigma}$$

یا

$$d\sigma = \frac{\lambda}{\lambda} d\sigma + \frac{\hat{\lambda}}{\lambda} d\hat{\sigma} \quad (۹-۷)$$

با مقایسه دو عبارت مربوط به $d\sigma$ ، که در معادلات (۸-۷) و (۹-۷) آمده اند، داریم

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{X}} = 0$$

بنابراین σ به t ، X ، یا \hat{X} بستگی ندارد و فقط به σ و $\hat{\sigma}$ بستگی دارد، یعنی

$$\sigma = \sigma(\sigma, \hat{\sigma}) \quad (۱۰-۷)$$

مجددآ با مقایسه دو عبارت مربوط به $d\sigma$ ، می بینیم که

$$\frac{\lambda}{\lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} \quad \text{و} \quad \frac{\hat{\lambda}}{\lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}} \quad (۱۱-۷)$$

بنابراین دو نسبت λ/λ و $\hat{\lambda}/\lambda$ نیز مستقل از t ، X و \hat{X} هستند. این دو نسبت فقط به σ ها بستگی دارند، ولی هر λ به تنهایی باید به دما نیز بستگی داشته باشد. [مثلاً، اگر λ به هیچ چیز دیگری جز σ بستگی نداشت، در آن صورت چون $dQ = \lambda d\sigma$ ، dQ مساوی با $f(\sigma) d\sigma$ می‌شود، که یک دیفرانسیل کامل است!] بنابراین، برای اینکه تمام λ ها به دما بستگی داشته باشند، و در عین حال نسبت‌های λ ها فقط به σ ها بستگی داشته باشند، λ ها باید دارای ساختار زیر باشند

$$\lambda = \phi(t)f(\sigma)$$

$$\hat{\lambda} = \phi(t)\hat{f}(\hat{\sigma}) \quad (12-7)$$

و

$$\lambda = \phi(t)g(\sigma, \hat{\sigma})$$

که در آن $\phi(t)$ یک تابع اختیاری از دمای تجربی t است. (کمیت λ نمی‌تواند شامل X باشد، و $\hat{\lambda}$ نیز نمی‌تواند شامل \hat{X} باشد، زیرا λ/λ و $\hat{\lambda}/\lambda$ باید فقط توابعی از σ ها باشند.) اکنون فقط سیستم اصلی مان را به عنوان نمایندهٔ هر سیستمی با هر تعداد مختصات مستقل در نظر می‌گیریم، از معادلهٔ اول (۱۲-۷) داریم

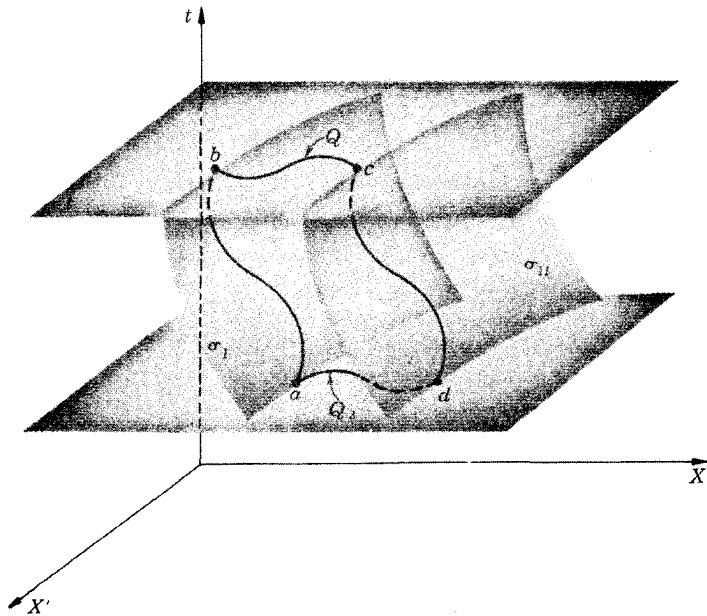
$$dQ = \phi(t)f(\sigma)d\sigma \quad (13-7)$$

چون $f(\sigma)d\sigma$ یک دیفرانسیل کامل است، کمیت $1/\phi(t)$ یک عامل انتگرال‌گیری برای dQ است. این بس شگفت‌آور است که نه تنها یک عامل انتگرال‌گیری برای dQ ی هر سیستم موجود است، بلکه این عامل انتگرال‌گیری فقط تابعی از دماست و برای همهٔ سیستمها یکسان است. این ویژگی جهانی $\phi(t)$ ، مارا قادر می‌سازد که یک دمای مطلق تعریف کنیم.

البته جالب توجه است که یک سیستم با دو متغیر مستقل dQ ای دارد که همیشه، بدون در نظر گرفتن قانون دوم، یک عامل انتگرال‌گیری می‌پذیرد، ولی تا وقتی نشان داده نشود که این عامل انتگرال‌گیری فقط تابعی است از دما و برای همهٔ سیستمها نیز یکسان است، اهمیت آن در فیزیک معقق نمی‌شود.

۱۰۰۷ مقیاس دمای کلوین

سیستمی را با سه متغیر مستقل t ، X و X' ، که برای آن دوسطح هم‌دما و دوسطح بی‌درروی برگشت‌پذیر در شکل ۸۰۷ رسم شده است، در نظر بگیرید. فرض کنید که انتقال هم‌دما و



شکل ۸۰۷ دو انتقال همدمای گرما، Q در a به b و c به d در t_1 از a به d ، بین دو سطح بی‌درزی برگشت پذیر σ_I و σ_{II} . چرخه $abcd$ یک چرخه کارنو است.

برگشت پذیر گرمای Q بین سیستم و یک منبع در دمای t وجود دارد، به طوری که سیستم از حالت b ، واقع بر روی یک سطح بی‌درزی برگشت پذیری که با مقدار σ_I مشخص شده است، به حالت دیگر c ، واقع بر روی سطح بی‌درزی و برگشت پذیر دیگری که با σ_{II} مشخص می‌شود، پیش برود. آنگاه، چون معادله (۷-۱۳) به ما می‌گوید که $dQ = \phi(t) f(\sigma) d\sigma$ داریم

$$Q = \phi(t) \int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma) d\sigma \quad (\text{در } t \text{ ثابت})$$

برای فرایند همدمای برگشت پذیر $a \rightarrow d$ در دمای t_1 بین همان دو سطح بی‌درزی برگشت پذیر، گرمای Q_1 عبارت است از

$$Q_1 = \phi(t_1) \int_{\sigma_I}^{\sigma_{II}} f(\sigma) d\sigma \quad (\text{در } t_1 \text{ ثابت})$$

با به دست آوردن نسبت Q به Q_1 داریم

$$\frac{Q}{Q_p} = \frac{\phi(t)}{\phi(t_p)} = \frac{\text{تابعی از دمایی که در آن } Q \text{ منتقل شده است}}{\text{همان تابع از دمایی که در آن } Q_p \text{ منتقل شده است}}$$

بنابراین نسبت دو دمای کلونین T/T_p را توسط رابطه زیر تعریف می کنیم

$$\boxed{\frac{Q(T \text{ بین } \sigma_{II} \text{ و } \sigma_I \text{ در } T)}{Q_p(T_p \text{ بین } \sigma_{II} \text{ و } \sigma_I \text{ در } T_p)} = \frac{T}{T_p}} \quad (14-7)$$

بدین ترتیب، نسبت دو دما در مقیاس کلونین مانند نسبت گرماهایی است که بین همان دو سطح بی درروی برگشت پذیر در این دو دما منتقل می شوند. می بینیم که مقیاس دمای کلونین، مستقل از مشخصات ویژه هر ماده خاصی است. بنابراین، این مقیاس دقیقاً آنچه را که مقیاس گاز کامل فاقد آن است، تأمین می کند.

اگر دمای T_p را به طور دلخواه، دمای نقطه سه گانه آب (نقطه ثابت استاندارد)، اختیار کنیم و مقدار این دما را برابر با 273.16 K بگیریم، دمای کلونین به صورت زیر تعریف می شود

$$\boxed{T = 273.16 \text{ K} \frac{Q}{Q_{TP}}} \quad (\text{بین دو سطح بی درروی برگشت پذیر}) \quad (15-7)$$

بنابراین برای اینکه يك دمای کلونین را اندازه بگیریم، باید گرماهای منتقل شده در خلال دو فرایند همدمای برگشت پذیر، یکی در دمای مجهول و دیگری در نقطه سه گانه آب، بین دو سطح بی درروی برگشت پذیر را اندازه بگیریم یا محاسبه کنیم. از مقایسه این معادله با معادله مربوط به دمای گاز کامل داریم

$$\theta = 273.16 \frac{\lim(PV)}{\lim(PV)_{TP}}$$

می بینیم که در مقیاس کلونین، Q نقش يك «خاصیت دماسنجی» را بازی می کند، با این همه از آنجا که Q/Q_p مستقل از ماهیت سیستم است، ایراد مربوط به مختصه دماسنجی که به طور اختیاری انتخاب شده است بر آن وارد نیست.

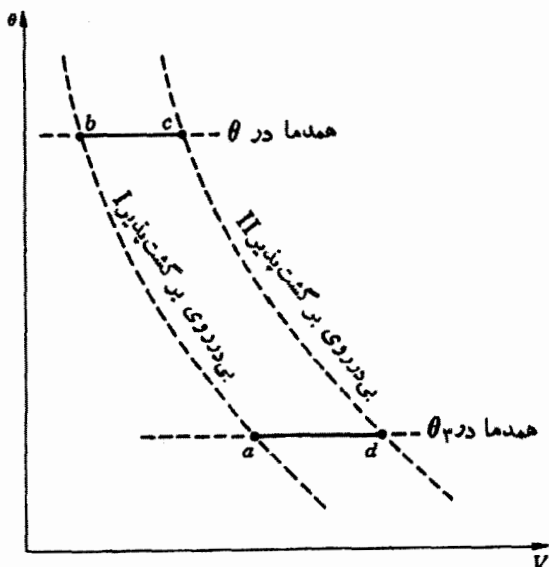
از معادله (15-7) نتیجه می شود که گرمایی که به طور همدمای بین دو سطح بی درروی برگشت پذیر مفروض منتقل می شود، همراه با کاهش دما، کاهش می یابد. بالعکس، هر چه مقدار Q کوچکتر باشد، T مربوط به آن نیز پایینتر خواهد بود. کوچکترین مقدار ممکن Q صفر است و مقدار T مربوط به آن صفر مطلق است. بنابراین، اگر يك سیستم بدون انتقال گرما دستخوش يك فرایند همدمای برگشت پذیر شود، دمایی که فرایند مذکور در

آن رخ می‌دهد صفر مطلق نامیده می‌شود.

باید توجه داشت که تعریف صفر مطلق در مورد 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. به این سؤال که آیا می‌توان به طور تجربی به صفر مطلق رسید، در یکی از فصلهای آینده خواهیم پرداخت.

۱۱.۷ تساوی دمای گاز کامل و دمای کلوین

برای اینکه بحث فراگیر باشد، در این فصل غالباً از سیستمهایی استفاده شده است که سه مختصه یا بیشتر دارند. لیکن، سیستمهایی که در کاربردهای عملی ترمودینامیک بیشتر با آنها مواجه می‌شویم، معمولاً بیش از دو متغیر مستقل ندارند. در چنین حالتی، سطوح همدمای و سطوح بی‌درروی برگشت پذیر به منحنیهای مسطح، مانند آنچه که در نمودار θV یک گاز کامل در شکل ۹.۷ نشان داده شده است، تبدیل می‌شوند.



شکل ۹.۷ دو منحنی همدمای در θ و θ_p ، بین دو منحنی بی‌درروی برگشت پذیر از یک گاز کامل. $abcd$ یک چرخه کارنو است.

برای هر فرایند بینهایت کوچک برگشت پذیر يك گاز كامل، قانون اول را می توان

به صورت زیر نوشت

$$dQ = C_V d\theta + PdV$$

وقتی که این معادله برای فرایند همدمای $c \rightarrow b$ به کار می رود، گرمای منتقل شده از رابطه زیر به دست می آید

$$Q = \int_{V_b}^{V_c} PdV = nR\theta \ln \frac{V_c}{V_b}$$

همچنین، برای فرایند همدمای $a \rightarrow d$ ، گرمای منتقل شده عبارت است از

$$Q_r = nR\theta_r \ln \frac{V_d}{V_a}$$

بنابراین

$$\frac{Q}{Q_r} = \frac{\theta \ln (V_c/V_b)}{\theta_r \ln (V_d/V_a)}$$

از آنجا که فرایند $a \rightarrow b$ بی دررو است، برای هر قسمت بینهایت کوچک می توان

نوشت

$$C_V d\theta = -P dV = -\frac{nR\theta}{V}dV$$

با انتگرال گیری از a تا b ، خواهیم داشت

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_r}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_c}{V_b}$$

همچنین، برای فرایند بی دررو $c \rightarrow d$ ، داریم

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta}^{\theta_r} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

بنابراین

$$\ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \quad \text{و} \quad \ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}$$

و بالاخره، خواهیم داشت

$$\frac{Q}{Q_r} = \frac{\theta}{\theta_r}$$

اما، چون مقیاس دمای کلوین با معادله‌ای از همین نوع تعیین می‌شود، داریم

$$\frac{\theta}{\theta_T} = \frac{T}{T_T}$$

حال اگر θ و T معرف یک دمای نامشخص، و θ_T و T_T معرف نقطه سه گانه آب باشند، داریم

$$\theta_{TP} = T_{TP} = 273.15 \text{ K}$$

و

$$\theta = T$$

(۱۶-۷)

بنابراین دمای کلوین از لحاظ عددی برابر بادمای گاز کامل است و در گستره مناسب، می‌توان آن را توسط یک دماسنج گازی اندازه گرفت.

مسائل

۱-۷ مقداری گاز در داخل مجموعه‌ای مرکب از پیستون و استوانه قرار دارد. در هر یک از شرایط زیر (۱) آیا $dW = -PdV$ ، (۲) فرایند برگشت پذیر است، ایستاوار است، یا برگشت ناپذیر است؟

(الف) هیچ فشار خارجی بر پیستون و هیچ اصطکاک‌کی بین پیستون و دیواره استوانه وجود ندارد.

(ب) هیچ گونه فشار خارجی موجود نیست، و اصطکاک اندک است.

(ج) پیستون سریعتر از سرعت متوسط مولکولی به بیرون رانده می‌شود.

(د) اصطکاک طوری تنظیم شده است که گاز می‌تواند بآرامی انبساط یابد.

(ه) هیچ اصطکاک‌کی موجود نیست، ولی فشار خارجی طوری تنظیم شده است که گاز می‌تواند بآرامی منبسط شود.

۲-۷ در ادامه استدلالی که در ابتدای بخش ۸.۷ در مورد یک سیستم با دو متغیر مستقل آمد، نشان دهید که عبارت مربوط به dQ ، عامل انتگرال گیری می‌پذیرد.

۳-۷ عبارت دیفرانسیلی (یا عبارت ناف)

$$yz dx + dy + dz$$

را در نظر بگیرید. برای اینکه تعیین کنیم آیا عامل انتگرال گیری وجود دارد یا نه، جوابهای

ممکن معادلهٔ فاف

$$yz dx + dy + dz = 0 \quad (۱-۷ م)$$

را بررسی می‌کنیم.

(الف) با فرض ثابت بودن x ، نشان دهید که معادلهٔ حاصل دارای جوابی به صورت

$$y + z = F(x)$$

است ولی این نمی‌تواند جواب معادلهٔ (۱-۷ م) باشد.

(ب) با فرض ثابت بودن z ، نشان دهید که معادلهٔ حاصل دارای جوابی به صورت

$$y = G(z) e^{-xz}$$

است ولی این نمی‌تواند جواب معادلهٔ (۱-۷ م) باشد.

(ج) آیا دو «مقطع» ($x = \text{const.}$ و $z = \text{const.}$) ایجاد یک سطح هموار می‌کنند؟

(د) آیا عامل انتگرال‌گیری وجود دارد؟

۴-۷ معین کنید که آیا معادلهٔ فاف

$$y dx + x dy + 2z dz = 0$$

دارای جواب هست یا خیر؛ در صورت داشتن جواب، معادلهٔ دسته‌سطوح مربوطه را به دست آورید.

۵-۷ عبارت فاف

$$a^2 y^2 z^2 dx + b^2 z^2 x^2 dy + c^2 x^2 y^2 dz$$

را در نظر بگیرید.

(الف) با بررسی وحدس، یک عامل انتگرال‌گیری پیدا کنید.

(ب) معادلهٔ دسته‌سطوحی را که در معادلهٔ فاف، حاصل از مساوی صفر قرار دادن

عبارت فوق، صدق می‌کنند، پیدا کنید.

۶-۷ به کمک عبارت مربوط به $\hat{\lambda}$ ، که در معادلهٔ (۱۲-۷) آمده است، می‌توانیم بنویسیم

$\hat{d}Q = \phi(t) \hat{f}(\hat{\sigma}) d\hat{\sigma}$ ، که همان شکل معادلهٔ (۱۳-۷) است. با این همه عبارت مربوط

به λ معادله‌ای برای $\hat{d}Q$ به دست می‌دهد که دارای همان شکل معادلهٔ (۱۳-۷) است،

مشروط بر اینکه $g(\sigma, \hat{\sigma}) = f(\sigma)$ باشد. منظور از این مسئله پیدا کردن راهی برای اثبات

وابستگی تابعی $g(\sigma, \hat{\sigma})$ به σ است.

(الف) نشان دهید که

$$f = g \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma}, \quad \hat{f} = g \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}}$$

- (ب) از f نسبت به $\hat{\sigma}$ مشتق بگیرید و حاصل را مساوی صفر قرار دهید. از \hat{f} نسبت به σ مشتق بگیرید و حاصل را مساوی صفر قرار دهید.
- (ج) دو معادله قسمت (ب) را از یکدیگر کم کنید.
- (د) قسمت (ج) را به صورت یک دترمینان بنویسید و نتیجه را تفسیر کنید.

۷-۷ یک چرخه کارنو، مطابق شکل‌های ۸.۷ و ۹.۷، شامل فرایندهای زیر است: یک فرایند بی‌دررویی برگشت‌پذیر از دمای T_C به دمای بالاتر T_H ؛ سپس یک فرایند همدمای برگشت‌پذیر در دمای T_H که در آن گرمای Q_H انتقال می‌یابد؛ آنگاه یک فرایند بی‌دررویی برگشت‌پذیر از T_H به T_C ؛ و بالاخره یک فرایند برگشت‌پذیر در دمای T_C که در آن گرمای Q_C انتقال پیدا می‌کند. چرخه کارنو را به طور کیفی برای حالت‌های زیر رسم کنید:

(الف) یک گاز کامل بر روی نمودار PV .

(ب) یک مایع که در حال تعادل با بخارش قرار دارد بر روی یک نمودار PV .

(ج) یک باتری الکتریکی برگشت‌پذیر که نیروی محرکه آن فقط تابعی از دماست، بر روی یک نمودار $\mathcal{E}Z$ ، با فرض اینکه منحنی‌های بی‌دررویی برگشت‌پذیر دارای شیب مثبت باشند.

(د) یک ماده پارامغناطیسی که از قانون کوری پیروی می‌کند بر روی یک نمودار $\mathcal{H}M$ ، با این فرض که \mathcal{H}/T عملاً در طی فرایندهای بی‌دررویی برگشت‌پذیر ثابت باشد.

۷-۸ تعریف مقیاس کلوین را در مورد هر چرخه کارنوی دلخواه به کار ببرید و مقادیر زیر را حساب کنید:

(الف) بازده یک ماشین کارنو.

(ب) ضریب عمل یک یخچال کارنو.

۷-۹ کدام یک از راه‌های زیر برای افزایش بازده یک چرخه کارنو، مؤثرتر است: افزایش T_H با ثابت نگه‌داشتن T_C ؛ یا کاهش T_C با ثابت نگه‌داشتن T_H ؟

۷-۱۰ یک گاز که معادله حالت آن $P(v-b) = R\theta$ است و انرژی کل آن فقط تابعی از θ است، یک چرخه کارنو را طی می‌کند. ثابت کنید $\theta = T$.

۷-۱۱ در يك استوانه، يك مول گاز كامل با ظرفیت گرمایی c توسط يك پیستون متحرك بدون اصطكاك از يك مول گاز كامل متفاوت ديگر با ظرفیت گرمایی c' جدا می شود. اگر گاز اول گرمای dq و گاز دوم گرمای dq' را از دو منبع جدا از هم در دماهای مختلف دریافت دارد، گرمای كل دریافت شده توسط این سیستم ناهمگون مركب عبارت است از

$$dQ = dq + dq'$$

تحت چه شرایطی dQ دارای يك عامل انتگرال گیری است؟



انتروی

۱.۸ مفهوم انتروی

دریک سیستم با هر تعداد متغیر مستقل ترمودینامیکی، تمام حالت‌هایی که بتوان به آنها از یک حالت اولیه معلوم و از طریق فرایندهای برگشت‌پذیری دررو دست یافت، بر روی یک سطح (یا ابرسطح) با معادله $\sigma(t, X, X', \dots) = \text{const.}$ قرار می‌گیرند. می‌توان تصور کرد که تمام فضای t, X, X', \dots توسط بسیاری سطوح غیرمتقاطع از این نوع، هر یک متناظر با مقدار خاصی از σ ، فراگرفته می‌شود. دریک فرایند با ددوی برگشت‌پذیر که شامل انتقال حرارت dQ است، سیستمی که حالت آن با نقطه‌ای بر روی یک سطح σ مشخص می‌شود آن قدر تغییر می‌کند تا نقطه‌ی حالت آن بر روی سطح دیگری مثل $\sigma + d\sigma$ قرار گیرد. دیدیم که

$$dQ = \lambda d\sigma$$

که در آن $1/\lambda$ ، ضریب انتگرال‌گیری dQ ، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$\lambda = \phi(t)f(\sigma)$$

و بنابراین

$$dQ = \phi(t)f(\sigma) d\sigma$$

چون دمای کلوین T طوری تعریف می‌شود که $T/T' = dQ/dQ'$ ، بادر نظر گرفتن اینکه $d\sigma$ برای هر دو مورد انتقال حرارت یکسان است، نتیجه می‌شود

$$T = k\phi(t)$$

که در آن k یک مقدار ثابت دلخواه است. بنابراین

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{k} f(\sigma) d\sigma$$

چون σ تابعی واقعی از t, X, X', \dots است، عبارت سمت راست دیفرانسیل کاملی است که می‌توان آن را با dS مشخص کرد، و از آنجا داریم

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (1-8)$$

اندیس R برای تأکید این مطلب است که dQ باید به صورت برگشت پذیر منتقل شود. کمیت S انتروپی سیستم نامیده می‌شود، و dS یک تغییر انتروپی بینهایت کوچک سیستم است. در یک تغییر محدود حالت سیستم از i به f ، تغییر انتروپی برابر $S_f - S_i$ است و

$$S_f - S_i = \int_R^f \frac{dQ}{T} \quad (2-8)$$

انتروپی یک سیستم تابعی است از مختصات ترمودینامیکی، که تغییرات آن برابر است با انتگرال dQ_R/T بین دو حالت اولیه و نهایی که این انتگرال، در طول هر مسیر برگشت پذیری که در حالت R به هم متصل می‌کند گرفته می‌شود. توجه به این نکته مهم است که در اینجا فقط تغییر انتروپی تعریف شده است، نه انتروپی مطلق - درست مثل تابع انرژی داخلی، که تغییرات آن به عنوان کار بی‌دررو تعریف می‌شود ولی مقدار مطلق آن تعریف نشده است.

می‌توان رابطهٔ سومی را با انتگرال گیری معادلهٔ (۱-۸) در یک چرخهٔ برگشت پذیر به دست آورد، به طوری که انتروپی‌های حالت‌های اولیه و نهایی یکسان باشند. برای یک چرخهٔ برگشت پذیر داریم

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3-8)$$

این معادله به قضیه کلاؤسیوس معروف است.

مفهوم انتروپی را نخستین بار کلاؤسیوس در اواسط قرن نوزدهم در فیزیک نظری وارد کرد. تا این زمان درباره چگونگی رابطه بین گرما و کار و نقش آنها در عملکرد یک ماشین حرارتی سردرگمی زیادی وجود داشت. مهندسين بزرگ فرانسوی، کارنو، پتی^۱، کلمان^۲ و دزرم^۳، اطلاع کمی از قانون اول داشتند. کارنو معتقد بود که کار خروجی یک ماشین محصول خروج مقداری گرما از یک منبع گرم و ورود همان مقدار گرما به یک منبع سرد است. پتی و کلمان بازده یک ماشین حرارتی را با محاسبه کاری که فقط در ضربه قدرت انجام می‌شد بدون در نظر گرفتن تمام چرخه، که کارنو اصرار به منظور کردن آن داشت، محاسبه کردند. به گفته مندوز^۴، «ترمودینامیک به کمک کلاپیرون، کلوین و کلاؤسیوس زمانی شروع به پیشرفت کرد که از طراحی ماشین جدا شد.»

کلاؤسیوس وجود یک تابع انتروپی را ابتدا با ثابت کردن قضیه خود [معادله (۸-۳)؛ ر.ک مسئله ۸-۱] و سپس با به کار بردن آن در چرخه‌ای که عبارت بود از یک مسیر برگشت پذیر R_1 بین دو حالت تعادل i و f و یک مسیر برگشت پذیر دیگر R_2 که مجدداً سیستم را به حالت i برمی‌گرداند، اثبات کرد. برای این چرخه داریم

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = \int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} + \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} = 0$$

یا

$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} = \text{مستقل از مسیر}$$

نتیجه اینکه یک تابع S وجود دارد که تغییر آن برابر است با

$$S_f - S_i = \int_{R}^f \frac{dQ}{T}$$

طرز اثبات قضیه کلاؤسیوس، خواص ماشینهای کارنو که این قضیه مبتنی بر آنهاست، و روش رسیدن کلاؤسیوس به یک تابع انتروپی از هر نظر با روشهای کاراتودوری معادل است و به همان اندازه عمومیت دارد. تنها مزیت روش کاراتودوری آن است که در این روش به سیستم، مختصات آن، حالت‌های آن، و غیره، توجه شده است، در صورتی که در روش مهندسی ممکن است از آنها چشم‌پوشی شود. فیزیکدانها و مهندسين باید به هر دو دیدگاه

توجه داشته باشند.

۲۰.۸ انتروپی يك گاز كامل

چنانچه سیستمی درحین يك فرایند برگشت پذیر، گرمای بینهایت كوچك dQ_R را جذب كند، تغییر انتروپی سیستم برابر است با

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

اگر dQ_R به صورت مجموعی از دفرانسیلهای شامل مختصات ترمودینامیکی بیان شده باشد، پس از تقسیم آن به T می توان عبارت حاصل را انتگرال گیری کرد و انتروپی سیستم را به دست آورد. به عنوان مثال، یکی از عبارات dQ_R برای يك گاز كامل، مثلاً عبارت

$$dQ_R = C_p dT - V dP$$

را در نظر بگیرد. از تقسیم آن بر T داریم

$$\frac{dQ_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

یا

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

اکنون تغییر انتروپی ΔS گاز را بین يك حالت مرجع دلخواه با مختصات T_r ، P_r و حالت دیگری با مختصات T و P محاسبه می کنیم. از انتگرال گیری بین این دو حالت داریم

$$\Delta S = \int_{T_r}^T C_p \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_r}$$

فرض کنید به حالت مرجع، انتروپی S_r را نسبت دهیم و يك مقدار عددی دلخواه را برای این کمیت انتخاب کنیم. در این صورت می توان انتروپی S را به حالت دیگر نسبت داد به طوری که $S - S_r = \Delta S$ باشد. برای آسانتر کردن مسئله، C_p را ثابت فرض می کنیم. بنابراین

$$S - S_r = C_p \ln \frac{T}{T_r} - nR \ln \frac{P}{P_r}$$

که می‌توان آن را به شکل زیر نوشت

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + (S_0 - C_p \ln T_0 + nR \ln P_0)$$

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 جدول بندی یک جدول انترپوی را تشکیل خواهند داد. هر یک از مقادیر این جدول به تنهایی هیچ مفهومی نخواهد داشت. ولی تفاضل بین دو مقدار یک تغییر انترپوی واقعی خواهد بود.

اکنون باز می‌گردیم به معادله 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 رابطه زیر را به دست آوریم

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + S_0$$

که در آن S_0 ثابت انتگرال گیری است. چون این دقیقاً همان معادله‌ای است که قبلاً به دست آمده بود، می‌بینیم که با گرفتن انتگرال نامعین از dS یک «انترپوی مطلق» به دست نمی‌آید، بلکه صرفاً یک انترپوی مربوط به یک حالت مرجع نامشخص، که مختصات آن در مقدار ثابت انتگرال گنجانیده شده است، به دست می‌آید. بنابراین برای یک گاز کامل داریم

$$S = \int C_p \frac{dT}{T} - nR \ln P + S_0 \quad (۲-۸)$$

برای محاسبه انترپوی یک گاز کامل به صورت تابعی از T و V ، عبارت دیگر متعلق به dQ_R یک گاز کامل را به کار می‌بریم. پس

$$\frac{dQ_R}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

و

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

با همان روش قبل برای انتروپی يك حالت مرجع نامشخص عبارت

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + nR \ln V + S_0 \quad (5-8)$$

را به دست می آوریم، که اگر C_V ثابت باشد به صورت زیر درمی آید

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

۳۰۸ نمودار TS

برای هر مقدار بینهایت کوچک گرما که در حین بخش بینهایت کوچکی از يك فرایند برگشت پذیر به سیستم وارد می شود، معادله ای به شکل زیر وجود دارد

$$dQ_R = T dS$$

بنابراین نتیجه می شود که مقدار کل گرمای منتقل شده در يك فرایند برگشت پذیر با رابطه زیر تعیین می شود

$$Q_R = \int_i^f T dS$$

تعبیر این انتگرال به طور ترسیمی عبارت است از سطح زیر يك منحنی در نموداری که در آن T در امتداد محور Y ها و S در امتداد محور X ها رسم شده است. چگونگی منحنی در نمودار TS را نوع فرایند برگشت پذیری که سیستم دستخوش آن است تعیین می کند. واضح است که فرایند همدمای يك خط افقی است. در مورد يك فرایند بی درروی برگشت پذیر داریم

$$dS = \frac{dQ_R}{T}$$

و

$$dQ_R = 0$$

که از آنجا، چنانچه T صفر نباشد

$$dS = 0$$

ولذا، S ثابت است. بنابراین، در طی يك فرایند برگشت پذیر بی درروی انتروپی سیستم ثابت می ماند؛ یا به عبارت دیگر سیستم يك فرایند هم انتروپی را طی می کند. واضح است که يك فرایند هم انتروپی در نمودار TS به صورت يك خط قائم است.

چنانچه دو حالت تعادل بینهایت بهم نزدیک باشند، داریم

$$dQ = T dS$$

و

$$\frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

درحجم ثابت، داریم

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (6-8)$$

و درفشار ثابت، داریم

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (7-8)$$

چنانچه تغییر C_V نسبت به دما معلوم باشد، تغییر انترپی درحین یک فرایند همحجم را می توان از معادله زیر به دست آورد

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT \quad (\text{همحجم}) \quad (8-8)$$

همین طور برای یک فرایند همفشار، داریم

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{همفشار}) \quad (9-8)$$

معادلات بالا یک روش عمومی برای محاسبه تغییر انترپی معادلات می دهند ولی برای محاسبه انترپی مطلق یک سیستم در یک حالت مفروض را می وجود ندارد. چنانچه برای به دست آوردن تفاوت انترپی، نه انترپی مطلق، احتیاج به یک رشته جدول باشد، روش مناسب این است که یک حالت استاندارد دلخواه را انتخاب کنیم و تفاوت انترپی تمام حالت های سیستم را از این حالت استاندارد محاسبه کنیم. از این رو در مورد آب، حالت استاندارد، آب اشباع شده در دمای 0.1°C و در فشار بخار خود، یعنی 0.11 Pa ، انتخاب شده است، و تمام انترپی ها نسبت به این حالت محاسبه می شوند.

از معادله (6-8)، شیب منحنی معرف یک فرایند همحجم برگشت پذیر در نمودار TS ،

عبارت است از

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

و از معادله (۷-۸)، شیب منحنی يك فرایند برگشت پذیر هم فشار عبارت است از

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}$$

منحنیهایی که معرف انواع مختلف فرایندهای مربوط به يك سیستم هیدروستاتیکی هستند، در نمودار TS در شکل ۱.۸ نشان داده شده اند.

نمودار TS برای ماده‌ای نظیر CO_2 در شکل ۲.۸ آمده است. منحنی از A تا F ، نمونه منحنیهای هم فشاری است که معرف يك رشته فرایندهای برگشت پذیر هم فشارند که در آنها نهایتاً جامد به بخار تبدیل می شود. بنابراین

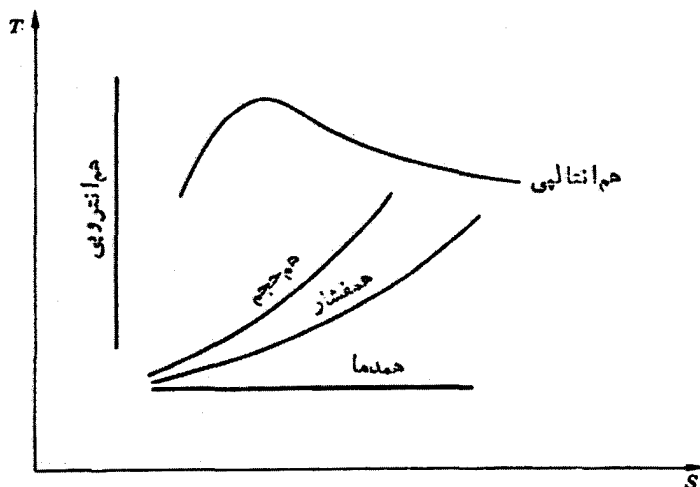
AB = گرم کردن هم فشار جامد تا نقطه ذوب.

BC = ذوب همدمای هم فشار.

CD = گرم کردن هم فشار مایع تا نقطه جوش.

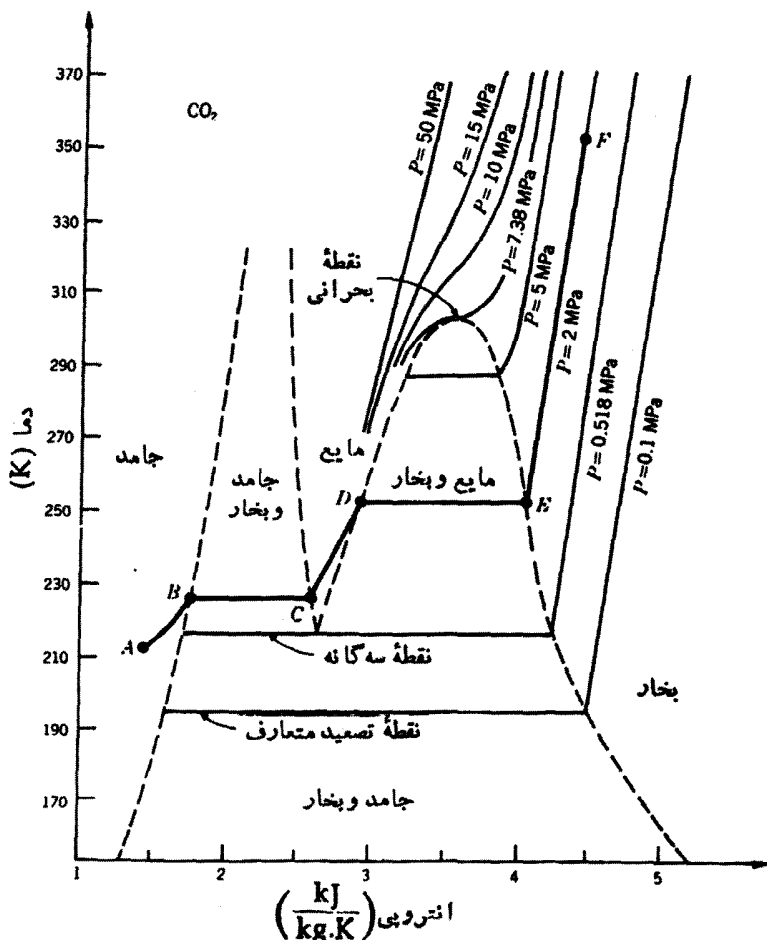
DE = تبخیر همدمای هم فشار.

EF = گرم کردن هم فشار بخار (ایزگرم کردن).



شکل ۱.۸ منحنیهایی که فرایندهای برگشت پذیر يك سیستم هیدروستاتیکی را بر روی نمودار TS نشان می دهند.

مساحت زیرخط BC معرف گرمای ذوب در دمای خاصی است و سطح زیرخط DE ، گرمای تبخیر را نشان می‌دهد. همین‌طور گرمای تصعید را سطح زیر هرخط تصعید نشان می‌دهد. از نمودار پیداست که گرمای تبخیر در نقطه بحرانی صفر می‌شود و همچنین گرمای تصعید برابر است با مجموع گرمای ذوب و گرمای تبخیر در نقطه سه‌گانه.



شکل ۲۰۸ نمودار $T-S$ برای CO_2 . (دومحنی‌خط‌چین که ناحیه جامد-مایع را احاطه کرده‌اند حدسی‌اند.)

۲۰۸ چرخه کارنو

در طی قسمتی از چرخه‌ای که توسط سیستم دریک ماشین انجام می‌گیرد، مقداری گرما از

منبع گرم دریافت می‌شود؛ در طول قسمت دیگری از چرخه، مقدار کمتری گرما به يك منبع سردتر تحویل می‌شود. بدین جهت می‌گوییم ماشین بین این دو منبع عمل می‌کند. چون بتجربه می‌دانیم که همیشه مقداری گرما به منبع سردتر تحویل می‌شود، بازده يك ماشین واقعی هیچگاه صددرصد نیست. اگر فرض کنیم دو منبع در دماهایی معلوم در اختیار داریم، باید به سؤالات زیر پاسخ دهیم: ۱) بازده بیشینه ماشینی که بین این دو منبع عمل می‌کند، چقدر است؟ ۲) مشخصات چنین ماشینی چیست؟ ۳) نوع ماده‌ای که چرخه را می‌پیماید چه اهمیتی دارد؟

به اهمیت این سؤالات يك مهندس جوان و هوشمند فرانسوی به نام نیکلا لئونارد سعدی کارنو پی برد. او در سال ۱۸۲۴/۱۲۰۳ قبل از اینکه قانون اول ترمودینامیک کاملاً جا بیفتد، در مقاله‌ای به نام «تأمل در نیروی محرکه آتش» ماشین ایده‌آلی را تشریح کرده که در چرخه بسیار ساده‌ای، که امروز به نام چرخه کادنو معروف است، عمل می‌کند. يك چرخه کارنوی کلی در شکل ۸.۷، و چرخه دیگری که با گاز کامل و فقط با دومتغیر مستقل عمل می‌کند، در شکل ۹.۷ رسم شده است.

ماشینی که در يك چرخه کارنو عمل می‌کند، ماشین کادنو خوانده می‌شود. يك ماشین کارنو بین دو منبع با سادگی خاصی عمل می‌کند. تمام گرمایی که جذب می‌شود در يك دمای ثابت زیاد، یعنی دمای منبع گرم، جذب می‌شود. همچنین، تمام گرمایی که پس داده می‌شود، در يك دمای ثابت پایین‌تر، یعنی دمای منبع سرد، پس داده می‌شود. فرایندهایی که متعنی‌های همدمای بادماهای کم و زیاد را به یکدیگر وصل می‌کنند، برگشت‌پذیر و بی‌دررواند. چون هر چهار فرایند برگشت‌پذیر هستند، چرخه کارنو چرخه‌ای برگشت‌پذیر است (رک مسئله ۶-۱).

چنانچه قرار باشد ماشین فقط بین دو منبع عمل کند و در عین حال چرخه‌ای برگشت‌پذیر را طی کند، این ماشین باید يك ماشین کارنو باشد. برای مثال، اگر يك چرخه اتو^۲ بین فقط دو منبع انجام می‌شد، انتقالات حرارت در دو فرایند هم‌حجم، شامل اختلاف دماهای محدودی می‌شدند و بنابراین نمی‌توانستند برگشت‌پذیر باشند. به عکس، چنانچه چرخه اتو به صورت برگشت‌پذیر انجام می‌گرفت يك رشته منبع مورد نیاز بود و نه فقط دو منبع. بنابراین عبارت «ماشین کارنو» به معنی «ماشین برگشت‌پذیری که فقط بین دو منبع عمل می‌کند» است.

ماشین کارنوی که گرمای Q_H را از يك منبع گرم در دمای T_H جذب و گرمای Q_C را به منبع سردتری در دمای T_C تحویل می‌دهد دارای بازده η ، برابر با $1 - |Q_C|/|Q_H|$ ، است. چون بین دو سطح هم‌انرژی یکسان داریم

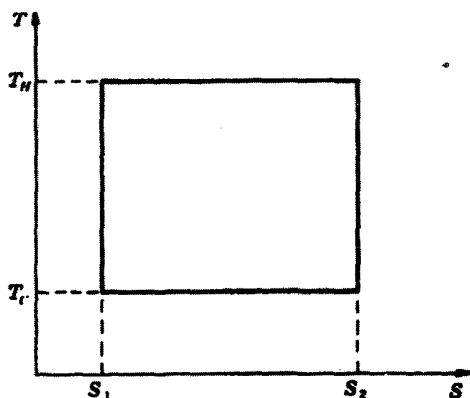
$$\frac{|Q_c|}{|Q_H|} = \frac{T_c}{T_H}$$

لذا

$$\eta \text{ (کارنو)} = 1 - \frac{T_c}{T_H} \quad (۱۵-۸)$$

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 به یک ماشین حرارتی با بازده صددرصد عملاً غیرممکن است.

برای نمایش مشخصات یک چرخه کارنو، نمودار دما-انتروی کاملاً مناسب است. دوفرايند بی‌درروی برگشت‌پذیر به صورت خطوط قائم، و دوفرايند همدمای برگشت‌پذیر به صورت خطوطی افقی هستند که بین دوخط قائم قرار می‌گیرند، به طوری که چرخه کارنو، مطابق شکل ۳.۸، با یک مستطیل نشان داده می‌شود. این مطلب بدون توجه به نوع سیستم و تعداد مختصات ترمودینامیکی مستقل، صادق است.



شکل ۳.۸ یک چرخه کارنو مربوط به هر سیستمی با هر تعداد مختصات مستقل، وقتی در یک نمودار TS نمایش داده می‌شود به صورت مستطیل است.

۵.۸ انتروی و برگشت‌پذیری

به منظور درک معنی فیزیکی انتروی و اهمیت آن در دنیای علم، لازم است تمام تغییرات

انتروبی را که در طول يك فرایند در سیستم رخ می‌دهد، مورد مطالعه قرار دهیم. چنانچه تغییرانتروبی سیستم را محاسبه و به آن تغییرانتروبی محیط را اضافه کنیم، کمیتی به دست می‌آید که عبارت است از مجموع تمام تغییرات انتروبی که در این فرایند خاص پیش آمده است. می‌توانیم این کمیت را تغییر انتروبی جهان در اثر فرایند مورد نظر بنامیم.

وقتی مقدار معینی گرما توسط يك منبع جذب یا دفع می‌شود، در مختصات هر واحد جرم تغییرات فوق‌العاده کوچکی پیش می‌آید. بنابراین تغییرانتروبی يك واحد جرم خیلی کوچک است، ولی چون جرم کل يك منبع خیلی زیاد است، تغییرانتروبی کل محدود است. فرض کنید که منبعی با يك سیستم در تماس باشد و گرمای Q توسط منبع در دمای T جذب شود. منبع دستخوش تغییراتی بدون اتلاف می‌شود که کاملاً توسط مقدار گرمای جذب شده تعیین می‌شوند. چنانچه همین مقدار گرما به‌طور برگشت‌پذیر به منبع منتقل می‌شود، درست همان تغییرات در منبع ایجاد می‌شدند. در نتیجه، تغییرانتروبی منبع عبارت است از Q/T ، بنابراین هرگاه يك منبع گرمای Q را در دمای T از هر سیستمی درحین هرفرآیندی جذب کند، تغییر انتروبی منبع Q/T است.

اکنون تغییر انتروبی جهان را که با انجام يك فرایند برگشت‌پذیر ایجاد می‌شود در نظر بگیرید. عموماً، فرایند با يك جریان گرما بین سیستم و يك رشته منبعهایی که دماهای آنها در گستره T_1 تا T_2 قرار دارند، همراه است. در طول هر قسمت بینهایت کوچک از فرایند، يك مقدار گرمای dQ_R بین سیستم و یکی از منبعها در دمای T مبادله می‌شود. فرض کنید dQ_R عدد مثبتی باشد، چنانچه dQ_R توسط سیستم جذب شود، داریم

$$dS = + \frac{dQ_R}{T} \quad \text{مربوط به سیستم}$$

$$dS = - \frac{dQ_R}{T} \quad \text{مربوط به منبع}$$

و تغییرانتروبی جهان، یعنی $\sum dS$ ، صفر است. چنانچه dQ_R توسط سیستم دفع شود، واضح است که

$$dS = - \frac{dQ_R}{T} \quad \text{مربوط به سیستم}$$

$$dS = + \frac{dQ_R}{T} \quad \text{مربوط به منبع}$$

و تغییرانتروبی جهان، $\sum dS$ ، این بار هم صفر است. اگر dQ_R صفر باشد نه سیستم و نه منبع تغییرانتروبی نخواهند داشت و تغییرانتروبی جهان همچنان صفر باقی می‌ماند. چون این

مطلب برای هر قسمت بینهایت کوچک از فرایند برگشت پذیر صادق است، برای تمامی این قسمتها نیز صادق است؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت که، وقتی يك فرایند برگشت پذیر انجام می گیرد، انتروپی جهان ثابت می ماند. با این همه، تمام فرایندهای طبیعی برگشت ناپذیرند.

۶.۸ انتروپی و برگشت ناپذیری

وقتی يك سیستم، فرایندی برگشت ناپذیر را بین يك حالت تعادل اولیه و يك حالت تعادل نهایی طی می کند، تغییر انتروپی سیستم برابر است با

$$\Delta S (\text{سیستم}) = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

که R معرف فرایند برگشت پذیری است که به طور اختیاری انتخاب شده و توسط آن می توان سیستم را از حالت اولیه معلوم به حالت نهایی معلوم برد. هیچ گونه انتگرال گیری در مسیر برگشت ناپذیر اصلی انجام نمی گیرد. فرایند برگشت ناپذیر با يك فرایند برگشت پذیر جایگزین می شود. این عمل را وقتی که حالت های اولیه و نهایی سیستم حالت های تعادل باشند می توان بسادگی انجام داد. وقتی حالت اولیه یا حالت نهایی حالت تعادل نباشد، باید روشهای خاصی به کار برد. ابتدا بررسی خود را به فرایندهای برگشت ناپذیری محدود می کنیم که جملگی شامل حالت های اولیه و نهایی تعادل باشند.

فرایندهایی که برگشت ناپذیری مکانیکی خارجی از خود نشان می دهند

(الف) فرایندهایی که شامل اتلاف همدمای کار در يك سیستم (که بدون تغییر باقی می ماند) و تبدیل آن به انرژی داخلی يك منبع هستند، از قبیل:

۱. به هم زدن نامنظم يك مایع چسبنده که در تماس با يك منبع است.
۲. به حال سکون درآمدن يك مایع در حال چرخش یا ارتعاش که در تماس با يك منبع است.
۳. تغییر شکل ناکشسان يك جامد که در تماس با يك منبع است.
۴. انتقال الکتریسیته توسط مقاومتی که در تماس با يك منبع است.
۵. پسماند مغناطیسی ماده ای که در تماس با يك منبع است.

در مورد هر فرایندی که شامل تبدیل همدمای کار W از يك سیستم، به انرژی داخلی يك منبع باشد، هیچ تغییر انتروپی برای سیستم وجود ندارد زیرا مختصات ترمودینامیکی

تغییر نمی‌کنند. یک جریان گرمای Q به سمت منبع وجود دارد به طوری که $Q = W$. چون منبع، Q واحد گرما در دمای T جذب می‌کند، تغییر انتروپی آن Q/T یا $+W/T$ است. پس تغییر انتروپی جهان برابر با W/T است، که کمیتی مثبت است.

(ب) فرایندهایی که شامل اتلاف بی‌درروی کار و تبدیل آن به انرژی داخلی یک سیستم هستند، از قبیل:

۱. به هم زدن نامنظم یک مایع چسبنده که از نظر حرارتی عایق بندی شده است.
۲. به حال سکون درآمدن مایعی که از نظر حرارتی عایق بندی شده و در حال چرخش یا ارتعاش است.
۳. تغییر شکل ناکشسان یک جامد که از نظر حرارتی عایق بندی شده است.
۴. انتقال الکتروسیته توسط مقاومتی که از نظر حرارتی عایق بندی شده است.
۵. پسماند مغناطیسی ماده‌ای که از نظر حرارتی عایق بندی شده است.

در مورد هر فرایندی که شامل تبدیل بی‌درروی کار W به انرژی داخلی سیستمی باشد که دمای آن در فشار ثابت از T_i به T_f افزایش می‌یابد، هیچ جریان گرمایی به محیط وارد یا از آن خارج نمی‌شود. ولذا تغییر انتروپی محیط صفر است. برای محاسبه تغییر انتروپی سیستم، باید فرایند برگشت‌ناپذیر اصلی را با یک فرایند برگشت‌پذیر که سیستم را از حالت اولیه مفروض (دمای T_i ، فشار P) به حالت نهایی (دمای T_f ، فشار P) می‌برد، جایگزین کنیم. اکنون، کار برگشت‌ناپذیر را با یک جریان گرمای برگشت‌پذیر هم‌فشار، از رشته منابعی واقع در گستره دمای T_i تا T_f جایگزین می‌کنیم. در این صورت، تغییر انتروپی عبارت خواهد بود از

$$\Delta S (\text{سیستم}) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T}$$

برای یک فرایند هم‌فشار داریم

$$dQ_R = C_p dT$$

و

$$\Delta S (\text{سیستم}) = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T}$$

بالاخره، اگر C_p را ثابت فرض کنیم، داریم

$$\Delta S (\text{سیستم}) = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

و تغییر انتروپی جهان برابر با $C_p \ln(T_f/T_i)$ است، که کمیتی مثبت است.

فرایندهایی که برگشت ناپذیری مکانیکی داخلی از خود نشان می دهند

فرایندهایی که شامل تبدیل انرژی داخلی يك سیستم به انرژی مکانیکی و سپس تبدیل مجدد آن به انرژی داخلی هستند، از قبیل:

۱. ورود سریع گاز کامل به يك خلا (انبساط آزاد).
۲. عبور گاز از يك درپوش متخلخل (فرایند خفانشی).
۳. پاره شدن ناگهانی يك سیم تحت کشش.
۴. ترکیدن يك حباب صابون در اثر نیشتر خوردن.

در مورد انبساط آزاد يك گاز کامل، تغییر انتروپی محیط صفر خواهد بود. برای محاسبه تغییر انتروپی سیستم، باید انبساط آزاد را با فرایند برگشت پذیری که گاز را از حالت اولیه خود (حجم V_i ، دمای T) به حالت نهایی (حجم V_f ، دمای T) می برد جایگزین کنیم. واضح است که مناسبترین فرایند برگشت پذیر عبارت است از يك انبساط همدمای برگشت پذیر در دمای T از حجم V_i به حجم V_f . پس تغییر انتروپی سیستم برابر است با

$$\Delta S (\text{سیستم}) = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T}$$

برای يك فرایند همدمای يك گاز کامل، داریم

$$dQ_R = P dV$$

و

$$\frac{dQ_R}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

در نتیجه داریم

$$\Delta S (\text{سیستم}) = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

بنابراین تغییر انتروپی جهان برابر است با $nR \ln(V_f/V_i)$ ، که عددی مثبت است.

فرایندهایی که برگشت ناپذیری گرمایی خارجی از خود نشان می دهند

فرایندهایی که شامل انتقال گرما به سبب يك اختلاف دمای محدود هستند، نظیر:

۱. رسانش یا تابش گرما از يك سیستم به محیط آن که سردتر است.
۲. رسانش یا تابش گرما از طریق يك سیستم (که بدون تغییر باقی می ماند) از يك منبع

گرم به يك منبع سرد.

در مورد رسانش Q واحد گرما از طریق يك سيستم (که بدون تغییر باقی می ماند) از يك منبع گرم واقع در دمای T_1 به يك منبع سرد واقع در دمای T_2 داریم

$$\Delta S (\text{سيستم}) = 0$$

$$\Delta S (\text{منبع گرم}) = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S (\text{منبع سرد}) = +\frac{Q}{T_2}$$

$$\sum \Delta S = \Delta S (\text{جهان}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$

فرایندهایی که برگشت ناپذیری شیمیایی از خود نشان می دهند فرایندهایی که شامل تغییر خودبه خودی ساختار داخلی، ترکیب شیمیایی، چگالی، و غیره هستند، از قبیل:

۱. واکنش شیمیایی.
۲. پخش دو گاز کامل بی اثر غیر مشابه در یکدیگر.
۳. مخلوط شدن الکل و آب.
۴. انجماد مایع ابرسرد.
۵. میعان بخار فوق اشباع.
۶. حل شدن يك جامد در آب.
۷. اسمز.

با فرض اینکه پخش دو گاز کامل بی اثر متفاوت، معادل با دو انبساط آزاد جداگانه باشد، که برای یکی از آنها

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

و با در نظر گرفتن يك مول از هر گاز با $V_i = v$ و $V_f = 2v$ داریم

$$\sum \Delta S = 2R \ln 2$$

که عددی است مثبت. تمام نتایج این پخش در جدول ۱.۸ خلاصه شده اند.

۷.۸ انتروپی و حالتهای عدم تعادل

محاسبه تغییرات انتروپی در فرایندهای برگشت ناپذیری که در پخش ۶.۸ مورد بحث قرار

جدول ۱۰۸ تغییر انتروپی جهان در اثر فرایندهای طبیعی

تغییر انتروپی جهان $\sum \Delta S$	تغییر انتروپی محیط ΔS (محیط)	تغییر انتروپی سیستم ΔS (سیستم)	فرایند برگشت ناپذیر	نوع برگشت ناپذیری
$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$	۰	اتلاف همدمای کار توسط يك سیستم و تبدیل آن به انرژی داخلی يك منبع	برگشت ناپذیری مکانیکی خارجی
$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	۰	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	اتلاف بی درروی کار و تبدیل آن به انرژی داخلی يك سیستم	برگشت ناپذیری مکانیکی داخلی
$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	۰	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	انبساط آزاد يك گاز کامل	برگشت ناپذیری مکانیکی داخلی
$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	۰	انتقال گرما از طریق يك واسطه از منبع گرم به منبع سردتر	برگشت ناپذیری گرمایی خارجی
$\nu R \ln \nu$	۰	$\nu R \ln \nu$	پخش دو گاز کامل بی اثر متفاوت	برگشت ناپذیری شیمیایی

گرفتند، هیچ مشکل بخصوصی پیش نیاورد زیرا، در تمام موارد، سیستم یا اصلاً تغییر نمی‌کرد (که در این مورد می‌بایستی فقط تغییرات انتروپی منبعها محاسبه شوند) یا حالت‌های اولیه و نهایی سیستم، حالت‌های تعادل بودند که می‌توانستند با فرایند برگشت‌پذیر مناسبی بهم مربوط شوند. اما فرایند زیر را که شامل برگشت‌ناپذیری گرمایی داخلی است در نظر بگیرید. در یک میله رسانای گرما، با تماس دو انتهایش با منبع‌های گرم و سرد یک توزیع غیریکنواخت دما برقرار می‌کنیم، سپس میله را از منبعها جدا و از نظر گرمایی عایق‌بندی می‌کنیم و در فشار ثابتی نگه می‌داریم. یک جریان داخلی گرما، بالاخره میله را به دمای یکنواختی می‌رساند، ولی گذار از یک حالت اولیه عدم تعادل به یک حالت نهایی تعادل انجام گرفته است. واضح است که فرایند برگشت‌پذیری ممکن نیست که توسط آن بتوان سیستم را از یک حالت اولیه به همان حالت نهایی برد. بنابراین مفهوم تغییر انتروپی در این فرایند چیست؟

فرض کنیم که میله از بینهایت جزء خیلی نازک تشکیل شده باشد که هر یک در دمای اولیه متفاوتی است ولی دمای نهایی همه آنها یکسان است. فرض می‌کنیم اجزاء، بدون تماس گرمایی با هم، و در فشار یکسان قرار داشته باشند و سپس هر جزء متوالیاً با یک رشته منبع، که دمایشان از دمای اولیه جزء مورد نظر، تا دمای مشترک نهایی را شامل می‌شود، تماس حاصل کند. در این صورت بینهایت فرایند برگشت‌پذیر هم‌فشار تعریف شده‌اند که می‌توانند برای بردن سیستم از حالت اولیه عدم تعادل به حالت نهایی تعادل به کار روند. حال، تغییر انتروپی را به صورت نتیجه انتگرال گیری dQ/T بروی تمام این فرایندهای برگشت‌پذیر تعریف خواهیم کرد. به عبارت دیگر، در غیاب یک فرایند برگشت‌پذیر برای بردن سیستم از f تعداد بینهایت فرایند برگشت‌پذیر یک فرایند برای هر عنصر حجم در نظر می‌گیریم.

به عنوان مثال، میله یکنواختی به طول L را که در شکل ۴.۸ رسم شده است در نظر بگیرید. یک عنصر نمونه حجم در نقطه x دارای جرم زیر است

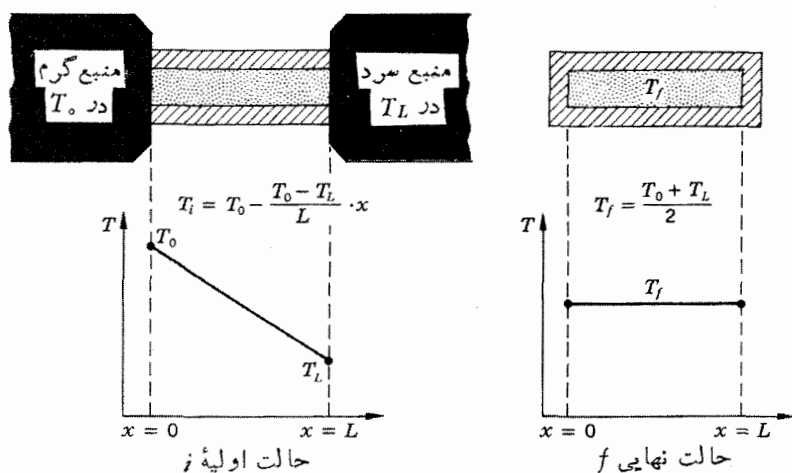
$$dm = \rho A dx$$

که ρ چگالی و A سطح مقطع عرضی است. ظرفیت گرمایی این جزء عبارت است از

$$c_p dm = c_p \rho A dx$$

فرض کنیم که توزیع دمای اولیه خطی باشد، به طوری که مقطع عرضی واقع در x ، دارای دمای اولیه زیر باشد

$$T_i = T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x$$



شکل ۴۰۸ فرایندی که برگشت‌ناپذیری گرمایی داخلی را نشان می‌دهد.

چنانچه گرمایی تلف نشود و برای سهولت فرض کنیم که رسانایی گرمایی، چگالی، ظرفیت گرمایی تمام اجزاء ثابت باقی بمانند، دمای نهایی عبارت خواهد بود از

$$T_f = \frac{T_0 + T_L}{2}$$

با انتگرال‌گیری dQ/T بر روی یک انتقال همشار برگشت‌پذیر گرما بین عنصر حجم و یک رشته منبع که دمای آنها از T_i تا T_f را شامل می‌شود، برای تغییر انتروپی این یک عنصر حجم داریم

$$\begin{aligned} c_p \rho A dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= c_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= c_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x} \\ &= -c_p \rho A dx \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x \right) \end{aligned}$$

با انتگرال‌گیری بر روی تمام میانه، تغییر کل انتروپی برابر است با

$$\sum \Delta S = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x \right) dx$$

که، بعد از انتگرال گیری* و ساده کردن، به صورت زیر درمی آید

$$\sum \Delta S = C_p \left(1 + \ln T_f + \frac{T_L}{T_o - T_L} \ln T_L - \frac{T_o}{T_o - T_L} \ln T_o \right)$$

برای اینکه نشان دهیم تغییر انتروپی مثبت است، يك مورد عددی مناسب مثل

$$T_f = 300\text{K}, T_L = 200\text{K}, T_o = 400\text{K}$$

را در نظر می گیریم. لذا

$$\begin{aligned} \sum \Delta S &= 2730 C_p \left(\frac{1}{2730} + 2777 + 2301 - 2 \times 2602 \right) \\ &= 0.019 C_p \end{aligned}$$

همین روش را می توان برای محاسبه تغییر انتروپی يك سیستم در حین يك فرایند، از يك حالت اولیه عدم تعادل، که با توزیع فشار غیر یکنواختی مشخص می شود، به يك حالت نهایی تعادل که دارای فشار یکنواخت است، به کار برد. نمونه هایی از این فرایندها در مسائل پایان این فصل آورده شده اند.

۸.۸ اصل افزایش انتروپی

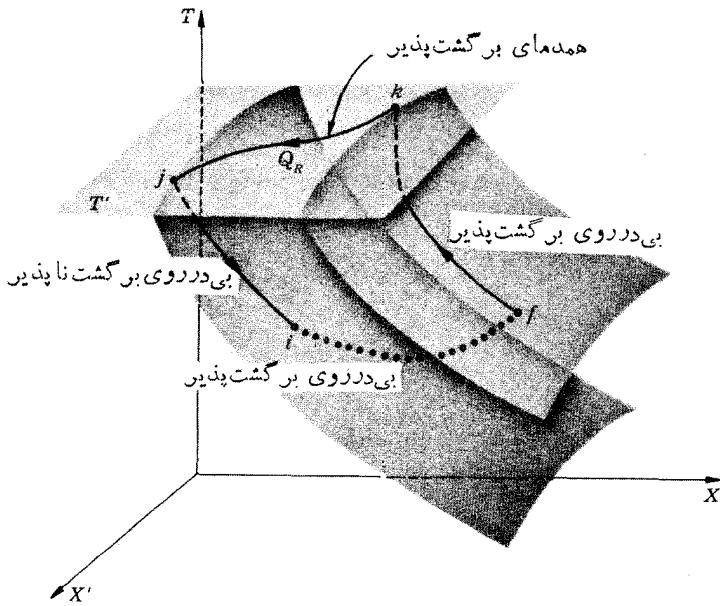
دیدیم که تغییر انتروپی جهان در هریک از فرایندهای برگشت ناپذیری که تا به حال بررسی شدند، مثبت است. بنابراین، به این باور می رسیم که هر وقت يك فرایند برگشت ناپذیر رخ می دهد انتروپی جهان افزایش می یابد. برای اثبات این موضوع، که موسوم به اصل انتروپی است، به طور کلی کافی است که توجه خود را فقط معطوف به فرایندهای بی دررو کنیم، زیرا قبلاً دیده ایم که اصل انتروپی برای همه فرایندهایی که شامل انتقال برگشت ناپذیر گرما هستند، صادق است. اثبات را با در نظر گرفتن مورد خاص يك فرایند برگشت ناپذیر بی دررو بین دو حالت تعادل از يك سیستم، آغاز می کنیم.

۱. طبق معمول، سه متغیر مستقل X ، T و X' را به سیستم نسبت می دهیم و حالت اولیه را با نقطه i بر روی نمودار شکل ۵.۸ نشان می دهیم. فرض کنید که سیستم، فرایند بی درودی برگشت ناپذیری را تا حالت f طی کند؛ لذا تغییر انتروپی عبارت است از

$$\Delta S = S_f - S_i$$

یا تغییر دمایی صورت گرفته است، یا نه. در هر دو حالت، سیستم را و می داریم فرایند بی درودی برگشت پذیر $k \rightarrow f$ را در جهتی طی کند که دمای آن را به دمای يك منبع اختیاری، مثلاً

* $\int \ln(a+bx) dx = \frac{1}{b}(a+bx) \ln(a+bx) - x$



شکل ۵.۸ فرایند $f \rightarrow i$ ، برگشت ناپذیر و بی دررو است. چرخه $ifkji$ قانون دوم را نقض می کند مگر اینکه $S_f > S_i$ باشد.

T' ، برساند. حال فرض کنید که سیستم در تماس با منبع قرار گرفته و وادار شود فرایند همدمای برگشت پذیر $z \rightarrow k$ را پیماید تا اینکه انتروپی آن مساوی انتروپی اول شود. اکنون فرایند بی درروی برگشت پذیر نهایی $i \rightarrow z$ سیستم را دوباره به حالت اولیه آن برخواهد گرداند. تغییر انتروپی کل برای چرخه صفر است، و تغییرات انتروپی فقط در حین دو فرایند $f \rightarrow i$ و $z \rightarrow k$ رخ می دهد. در نتیجه داریم

$$(S_f - S_i) + (S_j - S_k) = 0$$

چنانچه ΔS بیانگر تغییر انتروپی در قسمت برگشت ناپذیر چرخه باشد $(\Delta S = S_f - S_i)$ ، نتیجه می شود

$$\Delta S = S_k - S_j$$

تنها انتقال گرما، Q_R ، که در چرخه انجام گرفته است در حین فرایند همدمای $z \rightarrow k$ بوده است، و داریم

$$Q_R = T'(S_j - S_k)$$

کار خالصی که در چرخه انجام شده عبارت است از

$$W(\text{خالص}) = Q_R$$

از قانون دوم ترمودینامیک به وضوح برمی آید که گرمای Q_R نمی تواند وارد سیستم شده باشد - یعنی، Q_R نمی تواند مثبت باشد - زیرا در آن صورت یک فرایند چرخه ای داریم که نتیجه ای جز استخراج گرما از یک منبع و انجام کاری معادل با آن نداشته است. بنابراین $Q_R \leq 0$ و

$$T'(S_j - S_k) \leq 0$$

وبالاخره

$$\Delta S \geq 0$$

۲. اگر فرض کنیم که فرایند بی دررویی برگشت ناپذیر اصلی بدون تغییر انتروپی روی داده است، باید امکان داشته باشد که سیستم را توسط یک فرایند بی دررویی برگشت پذیر به i بازگردانیم. بعلاوه، چون گرمای خالص منتقل شده در این چرخه صفر است، کار خالص نیز صفر می شود. بنابراین، تحت این شرایط، سیستم و محیط آن باید بدون ایجاد تغییری در جای دیگر به حالت های اولیه خود بازگردند، که این به معنای برگشت پذیر بودن فرایند اصلی است. چون این امر با بیان اولیه ما متناقض است، انتروپی سیستم نمی تواند بدون تغییر باقی بماند. بنابراین

$$\Delta S > 0 \quad (11-8)$$

۳. حال فرض کنید که سیستم همگن نباشد و دما و فشار آن یکنواخت نباشد و دستخوش فرایند بی دررویی برگشت ناپذیری شود که در آن امکان اختلاط و واکنش شیمیایی وجود دارد. چنانچه فرض کنیم سیستم تقسیم پذیر باشد (در صورت لزوم، هر قسمت بینهایت کوچک باشد) و بشود به هر قسمت آن یک دمای معین، فشار معین، ترکیب معین، و غیره نسبت داد، به طوری که هر قسمت، بسته به مختصاتش، دارای انتروپی معین باشد، آنگاه می توان انتروپی تمام سیستم را به صورت مجموع انتروپی های بخش های آن تعریف کرد. حال اگر بتوان تمام قسمت ها را توسط فرایندهای برگشت پذیر مذکور در (۱) با به کار بردن یک منبع مشترک به حالت اولیه شان بازگرداند، نتیجه می شود که ΔS کل سیستم مثبت است. باید تأکید کنیم که دوفرض زیر لازم بوده است: (۱) انتروپی سیستم را می توان با تقسیم سیستم به چند قسمت بر جعب کردن انتروپی های این قسمت ها تعریف کرد، (۲) فرایندهای برگشت پذیری را می توان یافت یا تصور کرد که توسط آنها مخلوطها از هم جدا می شوند و واکنشها در جهت عکس صورت می گیرند. توجیه این فرضها تا حدودی بر زمینه های تجربی استوار است. لذا در یکی از فصول آینده ابزاری را تشریح خواهیم کرد که دارای غشاهای

نیمه تراوا است و توسط آن می توان مخلوطی از دو گاز کامل بی اثر مختلف را به طور برگشت پذیر از یکدیگر جدا کرد. ابزار مشابهی را می توان در نظر گرفت که توسط آن يك واکنش شیمیایی می تواند به طور برگشت پذیر در جهت دلخواهی انجام بگیرد. با این همه، توجیه اصلی این فرضها، و بنابراین توجیه اصل انتروپی، مبتنی بر این واقعیت است که فرضهای بالا به نتایجی منجر می شوند که با تجربه کاملاً توافق دارند؛ و همین برای فیزیکدانان تجربی کافی است.

۴. به عنوان آخرین مرحله بحثمان، مجموعه ای از سیستمها و منبعها را در يك محفظه بی درو در نظر می گیریم. تمام انتقالهای گرمایی که ناشی از اختلاف دماهای محدود هستند، افزایش انتروپی خالصی را در بر دارند، و تمام فرایندهای بی درویی که شامل تغییر حالتها ی برگشت ناپذیر، اختلاط، واکنشهای شیمیایی، و غیره هستند، نیز با افزایش انتروپی همراه اند. محفظه بی درو، تشکیل «جهان» را می دهد زیرا شامل تمام سیستمها و منبعهایی است که در طول فرایند مورد نظر، برهم کنش دارند. بنابراین، نتیجه می شود که رفتار انتروپی جهان در نتیجه هرو نوع فرایند را می توان به صورت مختصر زیر نشان داد

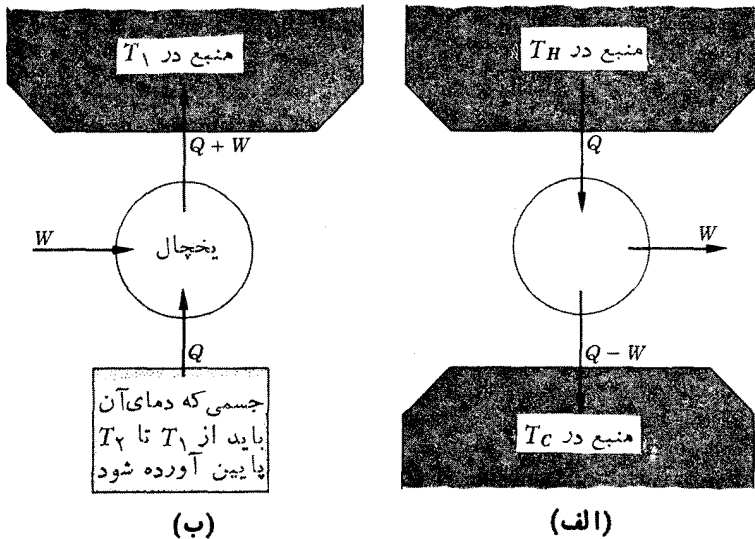
$$\boxed{\sum \Delta S \geq 0} \quad (12-8)$$

که در آن، علامت تساوی در مورد فرایندهای برگشت پذیر و علامت بزرگتر در مورد فرایندهای برگشت ناپذیر برقرار است.

۹.۸ موارد استعمال اصل انتروپی در مهندسی

هرگاه فرایندهای برگشت ناپذیر رخ دهند، انتروپی جهان افزایش می یابد. در عملکرد واقعی وسایلی مانند ماشین یا یخچال، اغلب می توان مجموع تمام تغییرات انتروپی را محاسبه کرد. این واقعیت که حاصل جمع مذکور مثبت است ما را قادر می سازد به نتایج مفیدی در مورد طرز عمل این وسایل دست یابیم. دو مثال مهم مأخوذ از مهندسی مکانیک، کارآیی و سادگی اصل انتروپی را نشان خواهند داد.

۱. يك ماشین حرارتی که چرخه دلخواهی مانند شکل ۸.۶ الف را می پیساید، در نظر بگیرید. این چرخه گرمای Q را از يك منبع واقع در T_H می گیرد، مقدار کار W را تحویل می دهد، و گرمای $Q - W$ را به منبع سردتری واقع در T_C پس می دهد. بر طبق اصل انتروپی داریم



شکل ۶.۸ (الف) ماشینی که بین منبعهای واقع در T_H و T_C عمل می‌کند. (ب) یخچالی که بین یک منبع واقع در T_1 و یک جسم محدود عمل می‌کند و دمای جسم را از T_1 به T_2 کاهش می‌دهد.

$$\sum \Delta S (\text{جهان}) = \frac{Q - W}{T_C} - \frac{Q}{T_H} \geq 0$$

یا

$$W \leq Q - \frac{T_C}{T_H} Q$$

از آنجا داریم

$$W_{\max} = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right)$$

چون W_{\max}/Q بازده بیشینه ماشینی است که Q را از منبعی واقع در دمای T_H جذب می‌کند و به منبعی واقع در دمای T_C گرما پس می‌دهد، و نیز در معادله (۸-۱) نشان داده شد که $1 - T_C/T_H$ بازده یک ماشین کارنو است، به این نتیجه می‌رسیم که بازده بیشینه هر ماشینی که بین دو منبع عمل می‌کند برابر با بازده یک ماشین کارنو است که بین همان دو منبع عمل کند.

۲. فرض کنید بخواهیم آب را منجمد یا هوا را به مایع تبدیل کنیم، یعنی دمای جسمی به جرم محدود را از دمای T_1 محیطش تا یک دمای دلخواه T_2 پایین آوریم. همان

طور که در شکل ۶.۸ ب نشان داده شده است، از یک یخچال که در چرخه‌ای بین یک منبع واقع در دمای T_1 و خود جسم کار می‌کند، استفاده شده است. بعد از این که تعداد محدودی چرخه کامل طی شد مقداری گرما، Q ، از جسم خارج می‌شود، مقداری کار، W ، یخچال دریافت می‌کند و گرمای $Q + W$ به منبع تحویل داده 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 به کار بردن اصل انتروپی داریم

$$S_2 - S_1 + \frac{Q+W}{T_1} \geq 0$$

و از آنجا

$$W \geq T_1(S_1 - S_2) - Q$$

در نتیجه 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 $S_1 - S_2$ ، و در صورتی که جسم دستخوش فرایندی همفشار شود، برای خواندن Q ، تنها چیزی که لازم است دانستن حالت‌های اولیه و نهایی جسم است. مقدار محاسبه شده $W(\min)$ ، برای تخمین حداقل هزینه کار دستگاه سردکننده به کار می‌رود.

۱۰.۸ انتروپی و انرژی دسترسی ناپذیر

فرض کنید بتوانیم گرمای Q را از منبعی واقع در دمای T بگیریم و بخواهیم حداکثر ممکن از این گرما را به کار تبدیل کنیم. چنانچه دمای سردترین منبعی که در دسترس است T_0 باشد، داریم

$$W(\max) = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

این رابطه بیشینه انرژی دسترسی پذیر برای کار را، وقتی که Q واحد گرما در دمای T از منبعی گرفته شود، نشان می‌دهد. بنابراین، واضح است که انرژی که در منبع واقع در دمای

T_0 وجود دارد و استخراج آن فقط به صورت گرما امکان پذیر است، به هیچ وجه قابل تبدیل به کار نیست. ولی، انرژی پتانسیل يك وسیله مکانیکی بدون اصطكاك (که نسبت به وضعیتی که انرژی پتانسیل آن کمینه است اندازه گیری می شود) به شکلی است که می تواند کاملاً به صورت کار درآید. می خواهیم این قضیه را اثبات کنیم که، هرگاه يك فرایند برگشت ناپذیر رخ دهد، تأثیر آن بر جهان نظیر تأثیری است که در پی تبدیل مقدار معینی انرژی، از شکلی که کاملاً قابل تبدیل به کار است به شکلی که به هیچ وجه قابل تبدیل به کار نیست، ایجاد می شود. این مقدار انرژی E مساوی است با T_0 ضرب در تغییری که فرایند برگشت ناپذیر مزبور در اتردهی جهان به وجود می آورد.

چون اثبات کلی این قضیه قدری انتزاعی است، ابتدا يك مورد خاص، یعنی رسانش برگشت ناپذیر گرما تحت يك گرادیان دمای محدود را بررسی می کنیم. فرض کنید گرمای Q در طول يك میله از ناحیه ای در دمای T_1 به ناحیه ای در دمای T_2 رسانده شود. پس از انجام این عمل گرمای Q را در دمای پایتتر T_2 در اختیار داریم، بخشی از آن که می تواند به کار تبدیل شود عبارت است از

$$Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \text{بیشینه کار بعد از رسانش}$$

چنانچه رسانش انجام نمی گرفت، گرمای Q در دمای بالاتر T_1 در اختیار می بود و بیشینه کاری که می توانستیم از آن به دست آوریم برابر بود با

$$Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) = \text{بیشینه کار قبل از رسانش}$$

واضح است که، مقدار انرژی E که به صورتی غیر قابل تبدیل به کار در آمده برابر تفاضل این دو مقدار است، یعنی

$$\begin{aligned} E &= Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \\ &= T_0 \left(\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \right) \\ &= T_0 \Delta S \quad (\text{جهان}) \end{aligned}$$

بنابراین می بینیم که قضیه پیش گفته برای مورد خاص رسانش گرما صحیح است، چون نمی توانیم با همین روش ساده همه فرایندهای برگشت ناپذیر را بررسی کنیم، مجبور خواهیم بود که برای اثبات کلی قضیه دیدگاه انتزاعی تری را اختیار کنیم.

يك ابزار مکانیکی مثل يك جسم آویخته یا يك فرم تراکم که قادر به انجام کار بر روی يك سیستم است در نظر بگیرید. فرض کنید سیستم در تماس با منبعی در دمای T است. ابزار مکانیکی و منبع واقع در T محیط موضعی سیستم را تشکیل می دهند. فرض کنید فرایند برگشت ناپذیری رخ دهد که در آن ابزار مکانیکی کار W را بر روی سیستم انجام دهد، انرژی داخلی سیستم از U_i به U_f برسد، و گرمای Q بین سیستم و منبع انتقال یابد. در این صورت قانون اول ایجاب می کند که

$$Q = U_f - U_i - W$$

و از قانون دوم داریم

$$S_f - S_i > 0 \text{ (سیستم و محیط موضعی)}$$

حال فرض کنید بخواهیم فقط توسط فرایندهای برگشت پذیر، درست همان تغییراتی را که فرایند برگشت ناپذیر در سیستم و محیط موضعی آن به وجود می آورد، ایجاد کنیم. این امر، در حالت کلی، مستلزم استفاده از ماشینها و یخچالهای کارنوی است که به نوبه خود باید همراه با يك ابزار مکانیکی کمکی و يك منبع کمکی به کار گرفته شوند. ابزار مکانیکی کمکی، طبق معمول، می تواند يك جسم آویخته یا يك فرم تراکم باشد. به عنوان منبع کمکی، منبعی را انتخاب می کنیم که دمای آن پایینترین دمای در دسترس، مثلاً، T_0 باشد. این دو، محیطهای کمکی را تشکیل می دهند. اکنون می توان به کمک ماشینها و یخچالهای کارنوی مناسب، که همگی به طور چرخه ای عمل می کنند، و همراه با محیطهای کمکی، فقط به وسیله فرایندهای برگشت پذیر همان تغییراتی را در سیستم و محیطهای موضعی ایجاد کرد که قبلاً توسط فرایند برگشت ناپذیر به وجود آمده بودند. در این صورت، تغییر انتروپی سیستم و محیط مانند قبل است، زیرا از حالت های اولیه یکسان به حالت های نهایی یکسان رسیده اند. ولی محیطهای کمکی باید دستخوش تغییراتی مساوی و مختلف علامه در انتروپی بشوند زیرا تغییر انتروپی خالص جهان در طول فرایندهای برگشت پذیر صفر است.

چون تغییر انتروپی سیستم و محیط موضعی مثبت است، تغییر انتروپی محیطهای کمکی منفی است. بنابراین، منبع واقع در T_0 باید مقدار معینی گرما، مثلاً E ، به بیرون داده باشد. چون هیچ انرژی اضافی در سیستم و محیط موضعی ظاهر نشده است، انرژی E باید تبدیل به کار بر روی ابزار مکانیکی شده باشد. بنابراین به این نتیجه می رسیم که، اگر همان تغییراتی که قبلاً با يك فرایند برگشت ناپذیر در سیستم و محیط آن به وجود آمده بودند، اکنون به طوری برگشت پذیر صورت گیرند، يك مقدار انرژی E به شکل گرما از منبع کمکی واقع در T_0 خارج و به شکل کار بر روی يك ابزار مکانیکی کمکی ظاهر می شود. به عبارت دیگر، انرژی E از شکلی که کاملاً غیر قابل تبدیل به کار بود به شکلی که کاملاً قابل تبدیل به کار

است درمی‌آید. چون فرایند اولیه به‌طور برگشت‌پذیر انجام نگرفته است، انرژی E به‌کار تبدیل‌نگردیده است، و لذا E انرژی است که به‌علت انجام فرایند برگشت‌ناپذیر، غیرقابل تبدیل به‌کال شده است.

معاسبه انرژی که در طول یک فرایند برگشت‌ناپذیر، غیرقابل تبدیل به‌کار می‌شود ساده است. اگر همان تغییرات به‌طور برگشت‌پذیر حاصل شوند، تغییرات تروپی سیستم و محیط موضعی مانند قبل $S_f - S_i$ است. تغییرات تروپی محیط‌های کمکی صرفاً برابر با تغییرات تروپی منبع در اثر پس دادن E واحد گرما در دمای T_0 ، یعنی $-E/T_0$ است. چون مجموع تغییرات تروپی سیستم، محیط موضعی و محیط‌های کمکی صفر است، داریم

$$S_f - S_i - \frac{E}{T_0} = 0$$

که از آنجا

$$E = T_0(S_f - S_i) \quad (8-13)$$

بنابراین، انرژی که در طول یک فرایند برگشت‌ناپذیر غیرقابل تبدیل به‌کال می‌شود برابر است با T_0 ضرب در تغییری که توسط فرایند برگشت‌ناپذیر در تروپی جهان ایجاد شده است. چون در طول یک فرایند برگشت‌پذیر، هیچ انرژی به‌شکل غیرقابل تبدیل به‌کار در نمی‌آید، نتیجه می‌شود که پیشینگی کال 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 به‌اصول پست شدن انرژی معروف است و اولین بار توسط کلونین مطرح شد، تعبیر فیزیکی مهمی برای تغییرات تروپی جهان به‌دست می‌دهد. باید توجه داشت که انرژی که برای تبدیل به‌کار غیرقابل دسترس است، همان انرژی تلف شده نیست. قانون اول در تمام اوقات برقرار است. انرژی صرفاً از یک شکل به‌شکل دیگر تبدیل می‌شود. به‌زبان گویاتر می‌توان گفت که انرژی دائماً به‌پست‌ترین شکل آن که انرژی گرمایی است تبدیل می‌شود.

۱۱-۸ انرژی و بی‌نظمی

متذکر شدیم که کار، به‌شکلی که در ترمودینامیک مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک مفهوم

ماکروسکوپیکی است. باید تغییراتی داشته باشیم که با مختصات ماکروسکوپیکی قابل توصیف باشند. حرکات نامنظم مولکولهای منفرد در مقابل نیروهای بین مولکولی کار انجام نمی‌دهد. کار مستلزم نظم یا حرکت منظم است. هرگاه کار تبدیل به انرژی داخلی شود، حرکت نامنظم مولکولها افزایش می‌یابد. از این رو در طول تبدیل همدمای بی‌درروی کار به انرژی داخلی، حرکت نامنظم مولکولهای منبع یا سیستم افزایش می‌یابد. لذا، این فرایندها شامل انتقال از نظم به بی‌نظمی هستند. همین طور، دو گازی که با هم مخلوط هستند بی‌نظمی بیشتری نسبت به وقتی که از هم جدا هستند دارند. می‌توان تمام فرایندهای طبیعی را از این دیدگاه مورد بررسی قرارداد، و در تمام موارد نتیجه حاصل آن است که طبیعت، تمایل دارد به سمت حالت‌های با بی‌نظمی بیشتر برود.

افزایش انتروپی جهان در طول فرایندهای طبیعی نشان‌دهنده این گذار است؛ به عبارت دیگر، اجمالا می‌توان گفت که انتروپی یک سیستم یا یک منبع معیادی برای سنجش بی‌نظمی مولکولی موجود در آن سیستم یا منبع است. برای اینکه این نظرها را بر پایه محکمی استوار کنیم، باید مفهوم بی‌نظمی را بخوبی تعریف کنیم. در فصل ۱۱ نشان داده خواهد شد که بی‌نظمی یک سیستم را می‌توان به کمک نظریه احتمالات محاسبه کرد و آن را با کمیت Ω ، که معروف به احتمال ترمودینامیکی است، بیان نمود. آنگاه نشان داده خواهد شد که رابطه بین انتروپی و بی‌نظمی عبارت است از

$$S = \text{const.} \ln \Omega \quad (14-8)$$

به وسیله این معادله می‌توان به انتروپی یک سیستم در حالت عدم تعادل معنی بخشید. یعنی یک حالت عدم تعادل با درجه معینی از بی‌نظمی و بنابراین با یک انتروپی معین متناظر است.

۱۲۰۸ انتروپی و جهت؛ انتروپی مطلق

قانون دوم ترمودینامیک، برای این سؤال که درحوزه قانون اول نیست جوابی دارد: یک فرایند در چه جهتی صورت می‌گیرد؟ جواب این است که فرایند همیشه در جهتی صورت می‌گیرد که باعث افزایش انتروپی جهان شود. در مورد یک سیستم منزوی، انتروپی خود سیستم مایل به افزایش است. بنابراین، برای پیدا کردن حالت تعادل یک سیستم منزوی، صرفاً لازم است که انتروپی را به صورت تابعی از مختصات معین بیان کنیم و قوانین معمول ریاضیات را برای پیشینه کردن تابع به کار ببریم. وقتی سیستم منزوی نیست ولی در عوض، مثلاً در دما و فشار ثابتی نگاهداشته شده است، تغییرات انتروپی دیگری وجود دارند که باید به حساب آورده شوند. اما، بعداً نشان داده خواهد شد که تابع دیگری وجود دارد که

تنها به سیستم مربوط می شود و به تابع گیبس معروف است. رفتار این تابع، تعادل را تحت این شرایط تعیین می کند.

در کاربردهای عملی ترمودینامیک، آنچه در رفتن از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی، مورد نظر است فقط مقدار تغییر انتروپی یک سیستم است. در مواردی که لازم است محاسبات بسیاری از این نوع با صرف کمترین نیرو انجام گیرد - برای مثال، در مهندسی بخار، در مسائل سردکنندگی و میعان گاز، و غیره - باید یک جدول انتروپی تشکیل دهیم که در آن «انتروپی» سیستم در هزاران حالت مختلف با اعداد مناسبی آورده شده باشد. این کار با نسبت دادن مقدار صفر به انتروپی سیستم در یک حالت استاندارد اختیاری و محاسبه تغییر انتروپی از این حالت استاندارد به تمام حالت های دیگر، صورت می گیرد. پس از انجام این عمل، باید توجه داشت که هر یک از مقادیری که به نام «انتروپی» در جدول درج شده است به خودی خود معنایی ندارد، اما اختلاف بین دو مقدار، در واقع، تغییر انتروپی است. یک سؤال خیلی جالب توجه و نیز خیلی مهم در فیزیک این است که آیا سیستم یک حالت استاندارد مطلق دارد که در آن انتروپی حقیقتاً صفر باشد، به طوری که عددی که از محاسبه تغییر انتروپی از این حالت صفر به هر حالت دیگری به دست می آید معرف «انتروپی مطلق» سیستم باشد؟ اولین بار پلانک پیشنهاد کرد که انتروپی یک تک بلور از یک ماده خالص در دمای صفر مطلق، صفر اختیار شود. ولی انتروپی صفر از نظر آماری شرایطی را ایجاد می کند که تقریباً عبارت اند از عدم بی نظمی مولکولی، اتمی، الکترونی و هسته ای. قبل از اینکه بتوانیم مفهومی برای انتروپی صفر قائل شویم، باید تمام عواملی را که در بی نظمی یک سیستم سهیم هستند بشناسیم. بحث کافی در این مورد مستلزم استفاده از نظرات کوانتومی در مکانیک آماری است.

فاؤلر^۱ و گاگنهايم^۲ که این موضوع را بتفصیل بررسی کرده اند وضعیت موجود را به شکل زیر خلاصه می کنند:

«در صورت تمایل می توان مقدار صفر را به انتروپی همه بلورهای کامل یک ایزوتوپ خالص از یک عنصر در حالت ایده آل آن در دمای صفر مطلق نسبت داد، ولی این هم به خاطر وجود تأخیرات اسپین هسته ای اعتبار نظری ندارد. برای محاسبه نتایج تجربی، انتخاب یک صفر قراردادی لازم است، و روش بالا، یا چیزی مشابه آن، اغلب مناسب است. اما قراردادی بودن این صفرطوری فراموش نمی شود که در آینده فقط به انتروپی مطلق اهمیت داده شود، چیزی که باعث سردرگمی زیادی شده است و به پیشرفت موضوع هم کمک چندانی نکرده است.»

۱۳.۸ جریان انتروپی و تولید انتروپی

انتقال گرما در طول يك سیم مسی را، که بین يك منبع گرم در T_1 و يك منبع سردتر در T_2 قرار گرفته است، در نظر بگیرید. فرض کنید جریان گرما یا آهنگ جریان گرما با علامت I_Q نشان داده شود. در واحد زمان، انتروپی منبع گرم به اندازه I_Q/T_1 کاهش می‌یابد، سیم مسی تغییر انتروپی نمی‌دهد زیرا وقتی در حالت پابرجا قرار گرفت مختصات آن تغییر نمی‌کند، و در منبع سردتر افزایش انتروپی I_Q/T_2 روی می‌دهد. تغییر انتروپی جهان در واحد زمان $I_Q/T_2 - I_Q/T_1$ خواهد بود، که البته مثبت است.

این فرایند را می‌توان از دیدگاهی بررسی کرد که در آن توجه به سیم معطوف می‌شود نه به جهان. چون منبع گرم دستخوش يك کاهش انتروپی شده است، می‌توان گفت که به سیم، انتروپی داده است، یا يك 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 که منبع از سیم انتروپی گرفته است، یا آنکه يك 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 منجر به وضعیتی می‌شود که در آن جریان انتروپی به‌خارج سیم از جریان ورودی بیشتر می‌شود. 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 در سیم $dS/d\tau$ 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 اگر دمای منبعها بترتیب T و $T + \Delta T$ باشند، به طوری که فقط اختلاف دمای کوچکی در دوسر سیم 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 نشان‌دهنده جریان گرماست، I_Q/T را می‌توان به‌عنوان جریان انتروپی I_S تعبیر کرد، یعنی

$$I_S = \frac{I_Q}{T}$$

لذا به این نتیجه می‌رسیم که وقتی گرما در سیمی که در دو سر آن اختلاف دمای ΔT برقرار است هدایت می‌شود، انتروپی با آهنگ I_S در سیم به جریان می‌افتد و انتروپی با آهنگ

$$\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T}$$

در سیم تولید می‌شود.

حال فرض کنید که به علت وجود يك اختلاف پتانسیل $\Delta \mathcal{E}$ در دوسرهمین سیم مسی، جریان الکتریکی I در آن برقرار شود و همزمان با آن سیم با منبعی در دمای T تماس داشته باشد. انرژی الکتریکی به مقدار $I\Delta \mathcal{E}$ در واحد زمان در سیم تلف می‌شود، و گرما از سیم با همین سرعت $I\Delta \mathcal{E}$ به خارج می‌رود، زیرا خود سیم دستخوش تغییرات تروپی نمی‌شود. در منبع، تروپی به مقدار $I\Delta \mathcal{E}/T$ در واحد زمان افزایش می‌یابد و در سیم پیچ تغییرات تروپی رخ نمی‌دهد. بنابراین، تغییرات تروپی جهان در واحد زمان $I\Delta \mathcal{E}/T$ است، که مثبت می‌باشد. اکنون مثل قبل دید گاهمان را تغییر می‌دهیم و سیم را در نظر می‌گیریم، می‌توان گفت که جریان تروپی به داخل سیم وجود ندارد، بلکه تروپی با سرعت $I\Delta \mathcal{E}/T$ به خارج جریان یافته است. برای تأمین این جریان خروجی تروپی، فرض می‌کنیم که تروپی به میزان

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}$$

در داخل سیم تولید می‌شود.

اکنون اگر هم يك جریان گرما و هم يك جریان الکتریکی به طور همزمان در سیم موجود باشند، می‌توان گفت که تروپی در سیم توسط هر دو فرایند با آهنگ

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}} \quad (15-8)$$

تولید می‌شود.

این يك واقعیت جالب توجه فیزیکی تجربی است که در غیاب اختلاف پتانسیل، جریان گرما فقط به اختلاف دما بستگی دارد؛ اما هنگامی که اختلاف پتانسیل هم وجود داشته باشد، جریان گرما (و همچنین جریان تروپی) به اختلاف دما و اختلاف پتانسیل هر دو بستگی خواهد داشت. همین طور، وقتی در دوسریک سیم هم اختلاف دما و هم اختلاف پتانسیل وجود داشته باشد، جریان الکتریکی به هر دو این اختلافها بستگی دارد. جریان گرما (و جریان تروپی) و جریان الکتریکی جریانهای جفت شدهٔ برگشتناپذیری هستند که به علت انحراف از شرایط تعادل در سیم به وجود می‌آیند. چنانچه انحراف از حالت تعادل خیلی بزرگ نباشد، می‌توان فرض کرد که هر دو I_s و I توابعی خطی از اختلاف

پتانسیل ودما هستند، از این رو

$$I_s = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (16-8)$$

و

$$I = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (17-8)$$

معادلات مشهور انزاگر^۱ هستند که رابطه خطی بین جریانها (یا شدت جریانها) و نیروهای تعمیم- یافته $\Delta T/T$ و $\Delta \mathcal{E}/T$ را نشان می دهند. L ها ضرایبی هستند که به مقاومت الکتریکی، رسانایی گرمایی، و ویژگیهای ترموالکتریکی سیم بستگی دارند. از این چهار L فقط ۳ تا ازهم مستقل اند، زیرا می توان به کمک مکانیک آماری دقیقاً ثابت کرد که چنانچه انحراف از تعادل کوچک باشد

$$L_{12} = L_{21} \quad (18-8)$$

که به رابطه دوجانبه انزاگر معروف است.

با این دیدگاه جدید در مورد جریان انتروپی و تولید انتروپی، و به کمک معادلات و رابطه دوجانبه انزاگر، معادلات مشهور برای ترموکوپل را در فصل ۱۷ به دست خواهیم آورد.

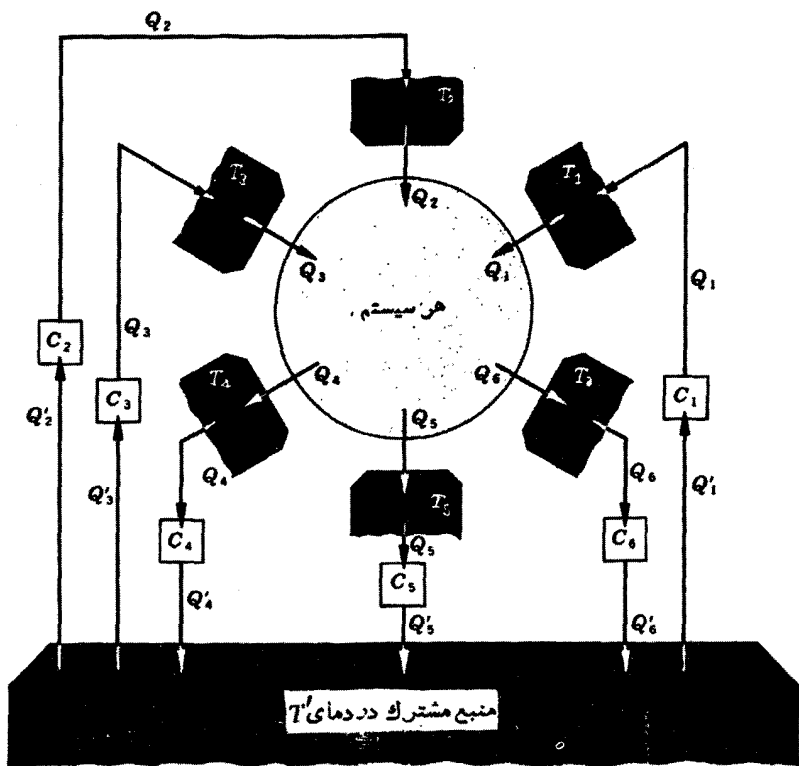
مسائل

۱-۸ شکل م ۱-۸ طرح سیستمی را نشان می دهد که چرخه برگشت پذیری را طی کرده و تبدلات گرمای Q_1, Q_2, \dots ، بین آن سیستم و یک رشته منبع واقع در T_1, T_2, \dots ، روی می دهد. هر یک از T ها دمای سیستم در لحظه ای است که با منبعی در دمای T مبادله حرارت می کند (چنانچه چرخه برگشت پذیر نباشد، دمای منبع و دمای سیستم الزاماً یکسان نیستند). بعضی از Q ها مثبت و بعضی منفی اند. فرض کنید C_1, C_2, \dots ، معرف وسایلی باشند که هر کدام در یک چرخه کارنو، به صورت ماشین یا به صورت یخچال بین یکی از منبعها و منبع مشترکی واقع در T' عمل می کنند. فرض کنید ترتیبی داده شده است که هر وسیله در یک یا چند چرخه کامل همان قدر گرما با منبع خود مبادله کند که منبع با سیستم رد و بدل می کند، به طوری که هر منبع بدون تغییر باقی بماند. Q'_1, Q'_2, \dots گرماهای مبادله شده بین وسایل کارنویی و منبع مشترک هستند. با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک، قضیه

کلاؤسیوس را که عبارت است از

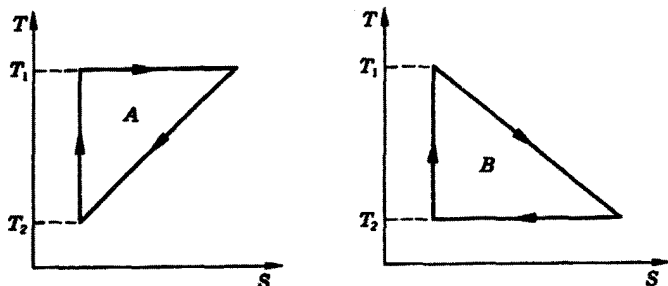
$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0$$

به دست آورید.



شکل ۸-۱ سیستم یک چرخه برگشت پذیر طی می کند.

۲-۸ الف) عبارت مربوط به بازده یک ماشین کارنو را مستقیماً از نمودار TS به دست آورید. ب) بازده چرخه های A و B شکل ۸-۲ را با هم مقایسه کنید.



شکل م ۲-۸

۳-۸ نمودارهای تقریبی TS را برای چرخه‌های گاز کامل زیر رسم کنید: چرخه استرلینگ چرخه اتو، چرخه دیزل؛ یک مستطیل بر روی نمودار PV ؛ یک «مثلث قائم الزاویه» بر روی نمودار PV که قاعده آن یک منحنی هم‌فشار، ارتفاع آن یک منحنی هم‌حجم و «وتر» یک منحنی بی‌دررو است.

۴-۸ مختصات سیستمی عبارتند از دمای T ، هر تعداد نیروی تعمیم یافته، Y, Y', \dots و تغییر مکانهای تعمیم یافته متناظرشان X, X', \dots
 (الف) ثابت کنید

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X, X', \dots}$$

(ب) عبارت $1/T$ برای یک سیال به چه صورت است؟

(ج) این عبارت برای یک گاز پارامغناطیسی چیست؟

۵-۸ نشان دهید که برای یک گاز کامل با ظرفیتهای گرمایی ثابت:

(الف) انترپوی از رابطه زیر معین می‌شود

$$S = C_V \ln P + C_P \ln V + \text{const.}$$

(ب) ضریب تراکم بی‌دررو برابر است با

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

(ج) چنانچه یک گاز، هم کامل و هم پارامغناطیسی باشد و از قانون کوری تبعیت

کند نشان دهید که انترپوی آن از رابطه زیر به دست می‌آید

$$S = C_{V,M} \ln T + nR \ln V - \frac{M^2}{2C_C} + \text{const.}$$

که در آن $C_{p,M}$ ظرفیت گرمایی درحجم و آهنربایش ثابت است، که ثابت فرض می‌شود، و C'_c ضریب کوری است.

۶-۸ شدت جریانی برابر $10A$ به مدت یک ثانیه در یک مقاومت 25Ω برقرار است، درحالی که دمای مقاومت در $27^\circ C$ ثابت نگاه داشته می‌شود:

(الف) تغییرانترژی مقاومت چقدر است؟

(ب) تغییرانترژی جهان چقدر است؟

همین جریان به همین مدت در مقاومت مشابهی برقرار می‌شود، ولی این بار مقاومت از نظر حرارتی عایق بندی شده است و دمای اولیه آن $27^\circ C$ است. چنانچه جرم مقاومت برابر 10 گرم و $c_p = 0.82 \text{ kJ/kg}\cdot K$ باشد:

(ج) تغییرانترژی مقاومت چقدر است؟

(د) تغییرانترژی جهان چقدر است؟

۷-۸ (الف) یک کیلوگرم آب $273K$ را در تماس با یک منبع در $373K$ قرار می‌دهیم. وقتی دمای آب به $373K$ می‌رسد تغییرانترژی آن چقدر است؟ تغییرانترژی منبع چقدر است؟ تغییرانترژی جهان چقدر است؟

(ب) چنانچه دمای آب را با دادن گرما از 273 به $373K$ برسانیم، به این ترتیب که ابتدا آن را با منبعی در $323K$ و سپس با منبعی در $373K$ در تماس قرار بدهیم، تغییرانترژی جهان چقدر می‌شود؟

(ج) توضیح دهید که چگونه می‌توان دمای آب را بدون تغییر درانترژی جهان از 273 به $373K$ رسانید.

۸-۸ جسمی با ظرفیت گرمایی ثابت C_p و دمای T_1 با یک منبع در دمای بالاتر T_f تماس پیدا می‌کند. در مدت زمانی که طول می‌کشد تا جسم با منبع به تعادل برسد فشار ثابت می‌ماند. نشان دهید که تغییرانترژی جهان برابر است با

$$C_p[x - \ln(1+x)]$$

که در آن $x = -(T_f - T_1)/T_f$ ، ثابت کنید که این تغییرانترژی مثبت است.

۹-۸ طبق قانون دی، ظرفیت گرمایی مولی درحجم ثابت برای یک الماس به طریق زیر با دما تغییر می‌کند

$$c_p = 3R \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^2$$

تغییر انتروپی يك قطعه الماس به جرم 1.2g وقتی آن را در حجم ثابت از دمای 10K تا دمای 350K گرم می‌کنیم، برحسب R چقدر است؟ وزن اتمی کربن 12 ، و Θ برابر با 2230K است.

۸-۱۰ تغییر انتروپی جهان را در نتیجهٔ هریک از فرایندهای زیر محاسبه کنید:

(الف) يك قطعه مس به جرم 2kg با ظرفیت گرمایی کل 150 J/K در فشار ثابت، و با دمای 100°C بدریاچه‌ای با دمای 10°C انداخته می‌شود.

(ب) همین قطعه مس، در دمای 10°C ، از ارتفاع 100m به داخل دریاچه انداخته می‌شود.

(ج) دو قطعه از این مس در دمای 100 و 0°C بهم متصل می‌شوند.

۸-۱۱ تغییر انتروپی جهان در نتیجهٔ هریک از فرایندهای زیر چقدر است؟

(الف) يك خازن با ظرفیت $1\mu\text{F}$ به يك باتری 100 ولتی برگشت پذیر واقع در دمای 0°C متصل می‌شود.

(ب) همین خازن، پس از باردار شدن تا 100V ، در مقاومتی که در 0°C نگه داشته شده است تخلیه می‌شود.

۸-۱۲ 36 گرم آب در دمای 20°C ، در فشار ثابت اتمسفری به بخار 250°C تبدیل می‌شود. با فرض اینکه ظرفیت گرمایی بر گرم آب (در حالت مایع) عملاً در $4.2\text{ J/g}\cdot\text{K}$ ثابت بماند و گرمای تبخیر در 100°C برابر 2260 J/g باشد، با به کار بردن جدول ۲.۵، تغییر انتروپی سیستم را حساب کنید.

۸-۱۳ 10 گرم آب 20°C در فشار ثابت اتمسفری به یخ 10°C — تبدیل می‌شود. با فرض اینکه ظرفیت گرمایی بر گرم آب (در حالت مایع) عملاً در $4.2\text{ J/g}\cdot\text{K}$ ثابت بماند، و ظرفیت گرمایی بر گرم یخ نصف این مقدار باشد، و گرمای ذوب یخ در 0°C برابر 335 J/g باشد، تغییر انتروپی کل سیستم را محاسبه کنید.

۸-۱۴ در يك استوانه که عایق بندی حرارتی شده و دوسر آن بسته است، يك پیستون بدون اصطکاک و رسانای گرما قرار دارد که استوانه را به دو بخش تقسیم می‌کند. ابتدا، پیستون در مرکز قرار دارد، 10^{-2} m^3 هوا با دمای 300K و فشار 10^5Pa در يك طرف، و 10^{-2} m^3 هوا با دمای 300K و فشار 10^5Pa در طرف دیگر آن، قرار دارد. پیستون را رها می‌کنیم تا از نظر فشار و دما در وضعیت جدیدی به تعادل برسد. فشار و دمای نهایی و افزایش کل انتروپی را محاسبه کنید. چه فرایند برگشت ناپذیری اتفاق افتاده است؟

حداقل سرعت تولید انتروپی همراه است.

(د) نشان دهید که با ثابت ماندن Δg ، 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 300K ، 400K و 100K قرار دارند. چنانچه هیچ گونه کار یا گرمایی از خارج تأمین نشود، بالاترین دمایی که هر یک از اجسام می‌تواند بر اثر کار ماشینها یا یخچالهای حرارتی به آن برسد، چیست؟

و با رسم نیم دایره‌ای به قطر $T_1 + T_2$ ثابت کنید که این تغییر انتروپی مثبت است.

۱۸-۸ طبق معادله (۸-۹)، تغییر انتروپی یک جسم جامد که فرایندی همشار را در فشار P از یک حالت استاندارد ($T = 0$ و $S = S_0$) تا حالت دیگر (T و S) طی می‌کند برابر است با

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

آیا می‌توان به نتایجی درباره رفتار C_P یک جسم جامد وقتی که 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 ، و غیره تغییر می‌کند.

(ج) C_P متناسب با T ، متناسب با T^2 ، و غیره تغییر می‌کند.

اگر هنگامی که T به سمت صفر میل می‌کند، S به سمت بینهایت میل نکند چه نتیجه‌ای درباره رفتار C_P در دماهای پایین می‌توانید بگیرید؟

۱۹-۸ با به کار بردن اصل انتروپی که در معادله (۸-۱۲) آورده شده است

(الف) قانون دوم به بیان کلون-پلانک را ثابت کنید.

(ب) قانون دوم به بیان کلاؤسیوس را ثابت کنید.

۲۰-۸ جسمی با جرم محدود ابتدا در دمای T_1 ، که بیش از دمای T_2 یک منبع است، قرار دارد. فرض کنید یک ماشین در چرخه‌ای بین جسم و منبع عمل می‌کند تا دمای جسم از T_1 به T_2 کاهش یابد، و به این ترتیب به اندازه Q از منبع گرما بگیرد. اگر ماشین، کاری برابر W انجام دهد، گرمای $Q - W$ را به منبع واقع در دمای T_2 پس می‌دهد. با به کار بردن اصل انتروپی، ثابت کنید بیشینه کاری که می‌توان از ماشین به دست آورد برابر است با

$$W(\max) = Q - T_2(S_1 - S_2)$$

که در آن $S_1 - S_2$ کاهش انتروپی جسم است.

۲۱-۸ دو جسم مشابه با ظرفیت گرمایی ثابت که دماهای آنها بترتیب عبارت از T_1 و T_2 است، به عنوان منبعهای یک ماشین حرارتی به کار می‌روند. چنانچه این دو جسم در فشار ثابت باقی‌مانند و تغییر فاز ندهند، نشان دهید که مقدار کار قابل حصول برابر است با

$$W = C_P(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

۸-۱۵ پیستونی که دو انتهای آن بسته، و دارای دیواره‌های بی‌دررو است، توسط پیستون بی‌درروی متحرک بدون اصطکاک به دو بخش تقسیم می‌شود. در آغاز فشار، حجم و دما در دو طرف پیستون یکسان و برابر (P_0, V_0, T_0) هستند. گاز کامل است، C_V مستقل از T است و $\gamma = ۱.۵$. به وسیله یک پیچک گرمکن که در گاز طرف چپ قرار دارد بآرامی به گاز گرما می‌دهیم تا فشار آن به $۲۷P_0/۸$ 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 به گاز سمت چپ داد؟ (از گرمکن صرف نظر کنید.)
- (ه) چقدر کار بر روی گاز سمت راست انجام می‌گیرد؟
- (و) تغییر انتروپی گاز سمت راست چقدر است؟
- (ز) تغییر انتروپی گاز سمت چپ چقدر است؟
- (ح) تغییر انتروپی جهان چقدر است؟

۸-۱۶ طبق معادله (۸-۵)، انتروپی n مول گاز کامل با ظرفیت گرمایی ثابت C_V در یک دمای T و حجم V برابر است با

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

جعبه‌ای را در نظر بگیرید که توسط یک دیواره به دو قسمت مساوی، هریک به حجم V ، تقسیم شده است، هر محفظه شامل یک مول از گاز واحدی در دما و فشار یکسان است.

(الف) انتروپی هر دو قسمت گاز را در حالی که دیواره در محل خود قرار دارد محاسبه کنید.

- (ب) انتروپی کل سیستم را بعد از برداشتن دیواره محاسبه کنید.
- (ج) آیا هیچ فرآیندی رخ داده است؟ اگر چنین است، آیا این فرایند برگشت‌پذیر بوده است یا برگشت‌ناپذیر؟
- (د) آیا هیچ تغییری در انتروپی رخ داده است؟ در صورت منفی بودن جواب، علت آن چیست؟

۸-۱۷ مقداری آب به جرم m و دمای T_1 با همان مقدار آب در دمای T_2 به طور هم‌فشار و بی‌دررو مخلوط می‌شود. نشان دهید که تغییر انتروپی جهان عبارت است از

$$\gamma mc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

حالت خاص B انبساط می‌یابد. بعد، در تماس با يك منبع سرد در 300K قرار می‌گیرد و تا حالت C به‌طور هم‌حجم خنك می‌شود. سپس يك انبساط همدمای دیگر از C تا نقطه تحتانی D انجام می‌گیرد. باقی‌ماندهٔ چرخهٔ صفر توسط يك تراکم بی‌دررو از D به A تکمیل می‌شود. منحنی هم‌حجم BC برای این انتخاب شده است که شرط صفر بودن کار خالص دو چرخه را برقرار کند.

(الف) W_{DA} را محاسبه کنید.

(ب) Q_{BC} را محاسبه کنید.

(ج) تغییر انتروپی خالص گاز (نه منبعها) را محاسبه کنید و رابطهٔ زیر را به‌دست

آورید

$$\frac{Q_{AB}}{600\text{K}} + \frac{Q_{CD}}{300\text{K}} = 8.64 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

(د) W_{AB} را محاسبه کنید.

(ه) W_{CD} را محاسبه کنید.

(و) تغییر انتروپی خالص منبعها را محاسبه کنید.

(ز) نمودار TS را رسم کنید.

۲۴-۸ يك جریان گرمایی و يك جریان الکتریکی هردو به‌طور همزمان در سیمی به‌سبب اختلاف دمای ΔT و اختلاف پتانسیل $\Delta \mathcal{E}$ برقرار می‌شوند، ثابت کنید:

$$\left(\frac{\partial I_s}{\partial \Delta \mathcal{E}}\right)_{\Delta T} = \left(\frac{\partial I}{\partial \Delta T}\right)_{\Delta \mathcal{E}} \quad (\text{الف})$$

(ب) $L_{11} = KA/\Delta x$ ، که در آن K ضریب رسانایی گرمایی و A و Δx به‌ترتیب سطح مقطع و طول سیم هستند.

(ج) $L_{22} = T/R'$ ، که در آن R' مقاومت الکتریکی سیم است.

۲۵-۸ نشان دهید که، در مورد جریانهای جفت‌شدهٔ برگشت‌ناپذیر گرما و الکتریسیته داریم

$$T^2 \frac{dS}{d\tau} = L_{11}(\Delta T)^2 + (L_{12} + L_{21})\Delta T \Delta \mathcal{E} + L_{22}(\Delta \mathcal{E})^2 \quad (\text{الف})$$

$$\frac{\partial}{\partial \Delta \mathcal{E}} \left(T \frac{dS}{d\tau} \right)_{\Delta T} = 2I \quad \text{و} \quad \frac{\partial}{\partial \Delta T} \left(T \frac{dS}{d\tau} \right)_{\Delta \mathcal{E}} = 2I_s \quad (\text{ب})$$

(ج) نشان دهید که با ΔT ثابت، حالت تعادلی که با $I = 0$ حاصل می‌شود با

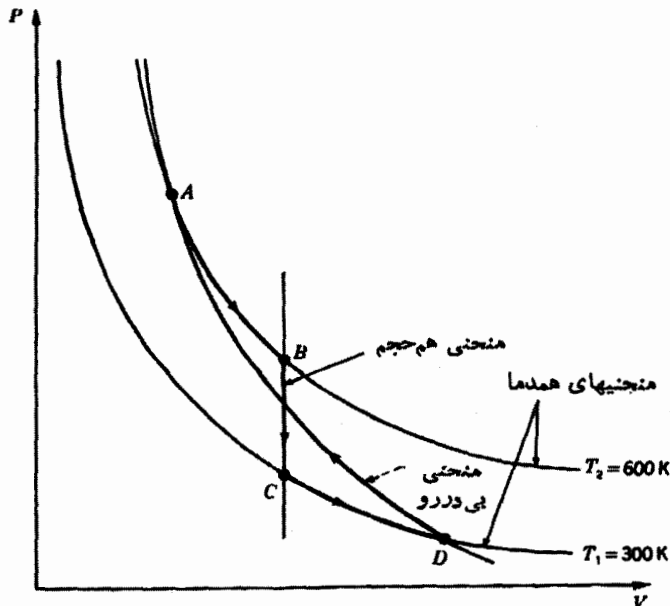
که در آن T_f دمای نهایی هر دو جسم است. نشان دهید که وقتی W بیشینه است، داریم

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

۲۲-۸ دو جسم مشابه با ظرفیت گرمایی ثابت ابتدا در دمای یکسان T_i قرار دارند. یخچالی بین این دو جسم کار می‌کند تا یکی از آنها خنک شود و دمایش به T_f برسد. چنانچه این دو جسم در فشار ثابت باقی‌مانند و تغییر فاز ندهند، نشان دهید کمینه کار لازم برای انجام این عمل برابر است با

$$W(\min) = C_p \left(\frac{T_i^2}{T_f} + T_f - 2T_i \right)$$

۲۳-۸ یک چرخه گاز کامل که از سوی آرتوت^۱ از کلمبیای بریتانیا، در کانادا، پیشنهاد شد در شکل م ۳-۸ نمایش داده شده است. در این شکل، دو منحنی همدمای که توسط یک منحنی بی‌دررو قطع شده‌اند، برای یک مول از یک گاز تک‌اتمی بر روی یک نمودار PV نشان داده شده است. گاز از A ، نقطه تقاطع فوقانی، شروع می‌کند و به‌طور همدمای در 600K تا



شکل م ۳-۸ چرخه صفر آرتوت برای یک مول از یک گاز کامل تک‌اتمی

مواد خالص

۱۰۹ انتالی

تا اینجا قوانین ترمودینامیک را بیان کردیم. نتایج ناشی از این قوانین به اندازه‌ای کلی است که می‌توان آنها را در مورد سیستم‌هایی با هر تعداد مختصات به کار برد. وقتی سه مختصه مستقل یا بیشتر وجود دارند، سخن از سطوح هم‌دما و سطوح هم‌انرژی (برگشت پذیر بی‌دررو) به میان می‌آید. اگر، همان طور که اغلب اتفاق می‌افتد، فقط دو مختصه مستقل وجود داشته باشند، این سطوح به منحنیهای مسطح ساده تبدیل می‌شوند. مهمترین سیستم دو مختصه‌ای، يك سیستم هیدروستاتیکی است که از يك ماده خالص به جرم ثابت تشکیل شده است. پس از اینکه معادلات ترمودینامیکی برای این سیستم را به دست آوردیم، خواهیم دید که نوشتن معادلات مشابه برای هر سیستم دو مختصه‌ای دیگر چندان آسان است.

در بحث پیرامون بعضی از ویژگیهای گازها در فصل ۴، حاصل جمع U و PV چندین مرتبه ظاهر شد (رک مسائل ۴-۸، ۴-۹ و ۴-۱۱). تعریف يك تابع جدید H ، به نام انتالی، با رابطه

$$H = U + PV$$

(۱-۹)

خیلی مفید تشخیص داده شده است. به منظور مطالعه خواص این تابع، تغییر انتالپی را، موقمی که یک سیستم طی فرایند بینهایت کوچکی از یک حالت تعادل اولیه به یک حالت تعادل نهایی می‌رود، بررسی می‌کنیم. داریم

$$dH = dU + P dV + V dP$$

ولی

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

بنابراین، داریم

$$dH = \delta Q + V dP \quad (۲-۹)$$

از تقسیم هر دو طرف به dT نتیجه می‌شود

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} + V \frac{dP}{dT}$$

و در فشار ثابت P ، داریم

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = C_P \quad (۳-۹)$$

چون

$$dH = \delta Q + V dP$$

تغییر انتالپی در طول یک فرایند همفشار برابر با گرمایی است که منتقل می‌شود. آنچه که معروف به گرمای نهان است و در حین یک انتقال فاز در فشار ثابت (مثل ذوب، جوش، تصعید) اندازه‌گیری می‌شود همان تغییر انتالپی است. یعنی

$$\left. \begin{aligned} H_f - H_i &= Q \\ H_f - H_i &= \int_i^f C_P dT \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{(همفشار)} \\ \text{یا} \end{array} \quad (۲-۹)$$

چون در رشته‌های مهندسی و شیمی فرایندهای همفشار خیلی مهمتر از فرایندهای هم‌حجم هستند، انتالپی در این رشته‌ها بیشترین کاربرد را دارد.

چنانچه یک ماده خالص فرایند برگشت‌پذیر بینهایت کوچکی را طی کند، معادله (۲-۹) را می‌توان به صورت

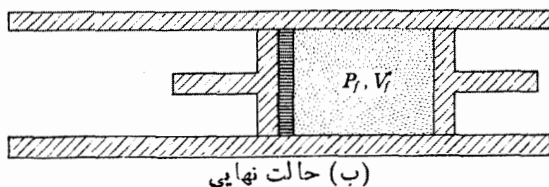
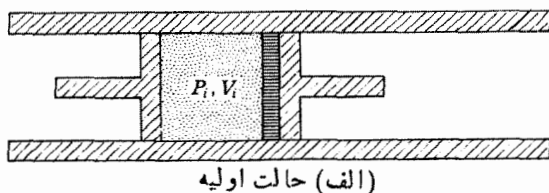
$$dH = T dS + V dP$$

نوشت که نشان می‌دهد

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (5-9)$$

معادلات (۵-۹) اشاره بر این دارند که ویژگیهای يك ماده خالص را می‌توان در نموداری که در آن H به شکل تابعی از S و P رسم شده است، نمایاند. این نمودار سه بعدی، يك سطح است و T و V در هر نقطه توسط دوشیب که يك صفحه مماس بر سطح در آن نقطه را تعیین می‌کنند، نشان داده می‌شوند.

یکی از جالب توجه‌ترین ویژگیهای تابع انتالپی مربوط به يك فرایند خفانشی است. مطابق شکل ۱۰۹ الف، استوانه‌ای را در نظر بگیرید که از نظر گرمایی عایق بندی شده و مجهز به دو پیستون نارسا در دو طرف يك دیواره متخلخل است. دیواره‌ای که با خطوط افقی هاشور زده شده است، عبارت است از يك مانع متخلخل، يك گذرگاه باریک، یا يك رشته سوراخهای کوچک. بین پیستون سمت چپ و دیواره، گازی در فشار P_1 و حجم V_1 قرار گرفته است؛ و چون پیستون سمت راست مقابل دیواره است - که در نتیجه مانع عبور هر گازی می‌شود - حالت اولیه گاز يك حالت تعادل است. حال فرض کنید هر دو پیستون را همزمان، طوری حرکت دهیم که فشار ثابت P_1 در طرف چپ دیواره و فشار ثابت پایتتر P_2 در طرف راست برقرار شود. بعد از اینکه همه گاز از دیواره متخلخل عبور کرد، حالت تعادل نهایی سیستم مطابق شکل ۱۰۹ ب برقرار می‌شود. این فرایند، يك فرایند خفانشی است. واضح است که فرایند خفانشی فرایندی است برگشت ناپذیر، زیرا گاز در گذار خود



شکل ۱۰۹ فرایند خفانشی

از حالت تعادل اولیه به حالت تعادل نهایی، از حالت‌های عدم تعادل می‌گذرد. این حالتها را نمی‌توان توسط مختصات ترمودینامیکی توصیف کرد، ولی دربارهٔ حالت‌های تعادل اولیه و نهایی می‌توان نتیجهٔ جالبی به دست آورد. از اعمال قانون اول در مورد 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 هر دو فشار ثابت باقی می‌مانند، داریم

$$W = -(P_f V_f - P_i V_i)$$

علامت منفی عبارت بالا، در مهندسی، به کاد جریان معروف است، زیرا معرف کار لازم برای حفظ جریان گاز است. بنابراین

$$0 = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i$$

یا

$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f$$

و، بالاخره، داریم

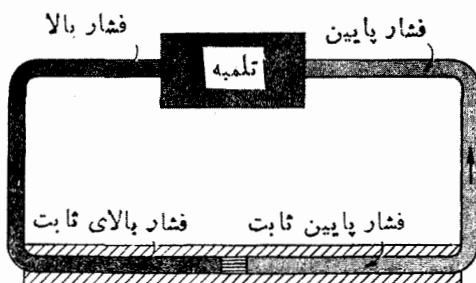
$$H_i = H_f \quad (\text{فرایند خفانشی}) \quad (۶-۹)$$

بنابراین، در یک فرایند خفانشی، انتالپی‌های اولیه و نهایی مساوی‌اند. نمی‌توان گفت که انتالپی ثابت باقی می‌ماند، زیرا انتالپی سیستمی که در حال عبور از چنین حالات غیر تعادلی است تعریف نشده است. در رسم یک فرایند خفانشی بر روی یک نمودار، حالات تعادل اولیه و نهایی را می‌توان با نقاطی چند نشان داد. ولی حالات میانی را نمی‌توان ترسیم کرد.

یک فرایند خفانشی پیوسته می‌تواند توسط یک تلمبه که فشار زیاد و ثابتی را در یک سمت گذرگاه یا دیوارهٔ متخلخل و فشار پایینتر ثابتی را در سمت دیگر، مطابق شکل ۲.۹ برقراری کند، انجام گیرد. برای یک مول از سیال که فرایند خفانشی را طی می‌کند، می‌توانیم بنویسیم

$$h_i = h_f$$

که حروف کوچک، انتالپی مولی را نشان می‌دهند.



شکل ۲.۹ دستگاه مربوط به انجام يك فرایند خفانسی پیوسته

دانشجو باید خواص تابع انتالپی را به دقت درك کند، چون در کتاب مرتباً به کار خواهد رفت. مقایسه انرژی داخلی و انتالپی، که در جدول ۱.۹ آمده است، به دانشجو کمک خواهد کرد تا این کمیتها را به خاطر بسپارد.

۲.۹ توابع هلمهولتز و گیبس

تابع هلمهولتز (که گاهی انرژی آزاد هلمهولتز خوانده می‌شود) به شکل زیر تعریف می‌شود

$$F = U - TS \quad (۷-۹)$$

برای يك فرایند برگشت پذیر بینهایت کوچک داریم

$$dF = dU - TdS - SdT$$

و

$$TdS = dU + PdV$$

بنابراین

$$dF = -SdT - PdV \quad (۸-۹)$$

از این رابطه نتیجه می‌شود که: (۱) برای يك فرایند همدمای برگشت پذیر داریم

$$dF = -PdV$$

یا

$$F_f - F_i = - \int_i^f P dV \quad (۹-۹)$$

جدول ۱.۹ مقایسه H و U

U انرژی داخلی	H انتالپی
<p>در حالت کلی</p> $dU = \delta Q - PdV$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$	<p>در حالت کلی</p> $dH = \delta Q + VdP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$
<p>فرایند هم حجم</p> $U_f - U_i = Q$ $U_f - U_i = \int_i^f C_V dT$	<p>فرایند هم فشار</p> $H_f - H_i = Q$ $H_f - H_i = \int_i^f C_P dT$
<p>فرایند بی دررو</p> $U_f - U_i = - \int_i^f PdV$	<p>فرایند بی دررو</p> $H_f - H_i = \int_i^f VdP$
<p>انبساط آزاد</p> $U_i = U_f$	<p>فرایند خفانشی</p> $H_i = H_f$
<p>برای گاز کامل</p> $U = \int C_V dT + \text{const.}$	<p>برای گاز کامل</p> $H = \int C_P dT + \text{const.}$
<p>حالت‌های تعادل مجاور</p> $dU = T dS - P dV$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	<p>حالت‌های تعادل مجاور</p> $dH = T dS + V dP$ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$

بنابراین تغییر تابع هلمهولتز در طول يك فرایند همدمای برگشت پذیر برابر است با کار انجام شده بودی سیستم. (۲) برای يك فرایند همدمای برگشت پذیر و هم حجم داریم

$$dF = 0$$

و

$$F = \text{const.} \quad (10-9)$$

این ویژگیها در شیمی مورد توجه هستند و در بررسی واکنشهای شیمیایی که به طور همدمای و هم حجم رخ می دهند مفیدند. ولی اهمیت اصلی تابع هلمهولتز در مکانیک آماری است که با تابع افراز Z ، که با معادله

$$Z = \sum g_i e^{\epsilon_i/kT}$$

تعریف می شود و در آن ϵ_i و g_i بترتیب معرف مقادیر و واکنشهای انرژی سیستم ذرات هستند، در ارتباط نزدیک است.

چون

$$dF = -S dT - P dV$$

می توان انتروپی و فشار را با مشتق گیریهای ساده

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

محاسبه کرد. تابع گیبس (که انرژی آزاد گیبس نیز خوانده می شود) به شکل زیر تعریف می شود

$$\boxed{G = H - TS} \quad (11-9)$$

برای يك فرایند برگشت پذیر بینهایت کوچک، داریم

$$dG = dH - T ds - S dT$$

ولی، یادآور می شویم که

$$dH = T dS + V dP$$

و در نتیجه

$$dG = -S dT + V dP \quad (12-9)$$

در مورد يك فرایند هم فشار و همدمای برگشت پذیر، داریم

$$dG = 0$$

و

$$G = \text{const.}$$

این نتیجه بخصوص در مورد فرایندهایی که شامل تغییر فاز هستند مهم است. تصعید، ذوب و تبخیر به طور همدم و هم فشار رخ می دهند و می توان آنها را برگشت پذیر دانست، بنابراین، در طول چنین فرایندهایی تابع گیس سیستم ثابت باقی می ماند. چنانچه توابع گیس مولی یک جامد اشباع شده، یک مایع اشباع شده و یک بخار اشباع شده را بترتیب با g' ، g'' و g''' نشان دهیم، معادله منحنی ذوب عبارت خواهد بود از

$$g' = g''$$

معادله منحنی تبخیر عبارت است از

$$g'' = g'''$$

و معادله منحنی تصعید عبارت است از

$$g' = g'''$$

در نقطه سه گانه، دو معادله به طور همزمان برقرارند، یعنی داریم

$$g' = g'' = g'''$$

تمام g ها را می توان توابعی از فقط P و T دانست و بنابراین دو معادله بالا، P و T را منحصر به فردی برای نقطه سه گانه به دست می دهند.

تابع گیس بیشترین اهمیت را در شیمی دارد، چون می توان تصور کرد که واکنشهای شیمیایی در P و T ثابت رخ می دهند. این تابع در مهندسی نیز کاربردهایی دارد.

۳.۹ دو قضیه ریاضی

قضیه ۱ چنانچه رابطه ای بین x ، y و z وجود داشته باشد، می توان z را بر حسب تابعی از x و y بیان کرد؛ لذا

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

اگر فرض 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

$$dz = Mdx + Ndy$$

که در آن z ، M و N همگی توابعی از x و y هستند. با گرفتن مشتق جزئی 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 مرتبه دوم جملات سمت راست مساوی اند، نتیجه می شود که

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y} \quad (۱۳-۹)$$

این رابطه شرط یک دیفرانسیل کامل است.

قضیه ۲ اگر کمیت f تابعی از x ، y و z باشد، و بین x ، y و z رابطه ای داشته باشیم، می توان f را به صورت تابعی از هرگونه دو قلابی از متغیرهای x ، y و z در نظر گرفت. به همین نحو، هر یک از x ، y و z را می توان تابعی از f و یکی دیگر از متغیرهای x ، y و z در نظر گرفت. لذا، با در نظر گرفتن x به صورت 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 در نظر گرفتن y به صورت 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 جایگزین کردن این عبارت برای dy در معادله 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 دو معادله آخر، داریم

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f \quad (۱۴-۹)$$

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

۴.۹ روابط ماکسول

دیدیم که ویژگیهای يك ماده خالص براحتی برحسب این چهار تابع معرفی می‌شوند:

انرژی داخلی U ،

انتالپی $H = U + PV$ ،

تابع هلمهولتز $F = U - TS$ ،

تابع گیبس $G = H - TS$.

هریک از این توابع را می‌توان به صورت تابعی از دو کمیت از کمیت‌های P ، V و T در نظر گرفت. برای مثال فرض کنید که U و S هر دو به صورت توابعی از T و V بیان شوند، در این صورت داریم

$$U = U(T, V) \text{ تابعی از } (T \text{ و } V)$$

و

$$S = S(T, V) \text{ تابعی از } (T \text{ و } V)$$

اگر فرض کنیم که بتوان از معادله دوم T را برحسب S و V محاسبه کرد، با قراردادن این مقدار T در اولین معادله باید داشته باشیم

$$U = U(V, S) \text{ تابعی از } (V \text{ و } S)$$

در نتیجه، می‌توانیم فراتر رفته و بگوییم که هر یک از هشت کمیت P ، V ، T ، S ، U ، H ، F و G را می‌توان به صورت تابعی از دو کمیت دیگر از این کمیتها بیان کرد. اکنون يك سیستم هیدروستاتیکی را در نظر بگیرید که طی يك فرایند برگشت پذیر بینهایت کوچک، از يك حالت تعادل به حالت دیگر می‌رود:

۱. انرژی داخلی به اندازه مقدار زیر تغییر می‌کند

$$dU = dQ - P dV$$

$$= T dS - P dV$$

۲. U ، T و P همگی توابعی از S و V فرض می‌شوند.
 انتالپی به اندازه مقدار زیر تغییر می‌کند

$$dH = dU + P dV + V dP \\ = T dS + V dP$$

۳. H ، T و V همگی توابعی از S و P فرض می‌شوند.
 تابع هلمهولتز به اندازه مقدار زیر تغییر می‌کند

$$dF = dU - T dS - S dT \\ = -S dT - P dV$$

۴. F ، S و P همگی توابعی از T و V فرض می‌شوند.
 تابع گیبس به اندازه مقدار زیر تغییر می‌کند

$$dG = dH - T dS - S dT \\ = -S dT + V dP$$

که G ، S و V همگی توابعی از T و P فرض می‌شوند.

چون U ، H ، F و G همگی توابعی واقعی هستند، دیفرانسیل هریک، دیفرانسیل کامل از نوع

$$dz = M dx + N dy$$

است که z ، M و N همگی توابعی از x و y هستند. بنابراین داریم

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

از اعمال این نتیجه در مورد چهار دیفرانسیل کامل dU ، dH ، dF و dG داریم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{بنابراین} \quad dU = T dS - P dV \quad ۱$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{بنابراین} \quad dH = T dS + V dP \quad ۲$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{بنابراین} \quad dF = -S dT - P dV \quad ۳$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{بنابراین} \quad dG = -S dT + V dP \quad ۴$$

(۱۵-۹)

چهار معادله سمت چپ روابط ماکسول خوانده می‌شوند. این معادلات مربوط به یک فرایند نیستند بلکه بیانگر روابطی هستند که در همه حالات تعادل یک سیستم هیدروستاتیکی برقرارند. روابط ماکسول خیلی سودمندند، زیرا روابط بین کمیت‌های قابل اندازه‌گیری با کمیت‌هایی اند که اندازه‌گیری آنها مشکل و یا غیرممکن است. برای مثال چهارمین رابطه ماکسول، یعنی

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

را می‌توان با تعبیر آماری انتروپی ترکیب کرد و به روش زیر اطلاعاتی راجع به ضریب انبساط حجمی یک ماده خالص، β ، به دست آورد. اگر ماده‌ای به طور هم‌دما متراکم شود، و اگر هیچ گونه تغییر غیرعادی در آرایش مولکولی (مثل تجزیه یا ترکیب) روی ندهد، مولکولها صرفاً حجم کمتری را اشغال می‌کنند و بنابراین درحالتی با نظم بیشتر قرار می‌گیرند. به زبان نظریه اطلاعات، می‌شود گفت معلومات ما راجع به این مولکولها افزایش یافته است. بنابراین انتروپی کاهش می‌یابد، و جمله $(\partial S/\partial P)_T$ منفی است. نتیجه آنکه $(\partial V/\partial T)_P$ مثبت است و ماده باید دارای ضریب انبساط مثبتی باشد.

۵.۹ معادلات $T dS$

انتروپی یک ماده خالص را می‌توان به صورت تابعی از T و V تصور کرد؛ 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 یک فرایند برگشت‌پذیر $T dS = dQ$ ، نتیجه می‌شود

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

و، از سومین معادله ماکسول داریم

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

که از آنجا

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \quad (۱۶-۹)$$

معادله بالا را اولین معادله $T ds$ می نامیم این معادله از جهات متعددی مفید است. برای مثال، یک مول از یک گاز واندرالس، یک انبساط همدمای برگشت پذیر را از حجم v_i تا حجم v_f طی می کند. چقدر گرما انتقال یافته است؟
برای یک مول داریم

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

با استفاده از معادله حالت واندرالس داریم

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

و

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

در نتیجه

$$T ds = c_v dT + RT \frac{dv}{v-b}$$

چون T ثابت است، $c_v dT = 0$ ؛ و چون فرایند برگشت پذیر است، $q = \int T ds$. 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 یک ماده خالص را به صورت تابعی از T و P در نظر بگیریم، 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 از معادله چهارم ماکسول

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

در نتیجه

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (۱۷-۹)$$

این معادله، دومین معادله TdS است. سومین معادله TdS در بین مسائل آخر این فصل پیدا خواهد شد. دو کاربرد مهم دومین معادله TdS عبارتند از:

۱. تغییر فشار همدمای برگشت پذیر. 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 برابر است 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 به فشار معلوم باشد می توان انتگرال را محاسبه کرد. در مورد یک جامد یا مایع، V و β هیچکدام نسبت به تغییر فشار، خیلی حساس نیستند. برای مثال بریجن در مسورد جیوه دریافت که وقتی در 0°C فشار از صفر تا ۱۰۰۰ اتمسفر

$(1.013 \times 10^8 \text{ Pa})$ افزایش می‌یابد، حجم یک مول جیوه از 14.72 cm^3 به 14.67 cm^3 می‌رسد، که این تغییر فقط برابر $1/3$ درصد است، و ضریب انبساط حجمی از $181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ به $174 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ می‌رسد، که این تغییر برابر 4 درصد است. حجم و ضریب انبساط اکثر جامدات و مایعات رفتار مشابهی دارند، بنابراین V و β را می‌توان از زیر علامت انتگرال بیرون آورد و به جای آنها مقادیر متوسط \bar{V} و $\bar{\beta}$ را گذاشت. (علامت خط تیره در بالای یک 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 به‌طور هم‌دما افزایش می‌یابد، اگر $\bar{\beta}$ مثبت باشد گرما به خداج جریان می‌یابد، ولی، برای ماده‌ای با ضریب انبساط منفی (مثل آب بین 0 و 4°C)، افزایش همدمای فشار باعث جذب گرما می‌شود.

اگر فشار بر روی 15 cm^3 جیوه در 0°C به‌طور برگشت‌پذیر و هم‌دما از صفر تا 1000 اتمسفر افزایش یابد، گرمای انتقالی عبارت خواهد بود از

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}(P_f - P_i)$$

که در آن $T = 273 \text{ K}$ ، $\bar{V} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ، $\bar{\beta} = 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ، $P_i = 0$ ، $P_f = 1.013 \times 10^8 \text{ Pa}$ و در نتیجه

$$\begin{aligned} Q &= -273 \text{ K} \times 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 178 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 1.013 \times 10^8 \text{ Pa} \\ &= -73.8 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \\ &= -73.8 \text{ J} \end{aligned}$$

بدنیست گرمای آزاد شده را با کار انجام شده در حین 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 همدم نیز تقریباً نسبت به تغییر فشار حساس نیست. بریچمن نشان داد که در 0°C با افزایش فشار از صفر تا 1000 اتمسفر، ضریب تراکم جیوه از 3.92×10^{-6} به $3.83 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ (تغییری برابر ۲ درصد) می‌رسد. بنابراین می‌توانیم مجدداً V و κ را با مقادیر متوسط جایگزین کنیم و بنویسیم

$$W = \frac{V_{\kappa}}{\gamma} (P_f^{\gamma} - P_i^{\gamma})$$

و با اختیار کردن $(3.83 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1})$ $\kappa = 3.88 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ برای جیوه، داریم

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{\gamma} (1.05 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times 3.83 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \times 1.027 \times 10^{16} \text{ Pa}^{\gamma}) \\ &= 2.95 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \\ &= 2.95 \text{ J} \end{aligned}$$

بنابراین، دیده می‌شود که وقتی فشار بر روی 15 cm^3 جیوه در 0°C از صفر تا 1000 اتمسفر افزایش می‌یابد، $[73.8 \text{ گرم}]$ آزاد می‌شود ولی فقط $[2.95 \text{ کار}]$ انجام می‌گیرد! مقدار اضافی گرما، البته، از ذخیره انرژی داخلی، که به مقدار

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q + W \\ &= -73.8 + 3.0 = -70.8 \text{ J} \end{aligned}$$

تغییر کرده است، تأمین می‌شود. در مورد هر ماده‌ای با ضریب انبساط مثبت نتیجه مشابهی حاصل می‌شود، برای ماده‌ای با ضریب انبساط منفی، گرما جذب و انرژی داخلی افزایش می‌یابد.

۲. تغییر فشار بی‌دردی برگشت پذیر. چون انتروپی ثابت می‌ماند، داریم

$$T dS = 0 = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

یا

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \frac{TV\beta}{C_p} dP$$

در مورد يك جامد يا مایع، افزایش فشار تا حد ۱۰۰۰ اتمسفر فقط تغییر دمای کوچکی ایجاد می‌کند. همچنین آزمایش نشان می‌دهد که C_p برای افزایش فشاری برابر ۱۰۰۰۰ اتمسفر بسختی تغییر می‌کند. پس معادله بالا را وقتی برای يك جامد یا يك مایع به کار رود می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\Delta T = \frac{TV\bar{\beta}}{C_p}(P_f - P_i)$$

از بحث بالا پیداست که افزایش فشار بی‌دررو در ماده‌ای با ضریب انبساط مثبت، يك افزایش دما، و در ماده‌ای با ضریب انبساط منفی يك کاهش دما ایجاد می‌کند.

اگر فشار بر روی 15cm^3 جیوه ($C_p = 28.8\text{J/K}$) در 0°C به طور هم‌انتهایی از صفر تا ۱۰۰۰ اتمسفر افزایش یابد، تغییر دما برابر خواهد بود با

$$\Delta T = \frac{273\text{K} \times 1.5 \times 10^{-5} \text{m}^3 \times 178 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \times 1.013 \times 10^6 \text{Pa}}{28.8\text{J/K}}$$

$$= 258\text{K}$$

۶.۹ معادلات انرژی

چنانچه يك ماده خالص فرایند برگشت پذیر بینهایت کوچکی را بین دو حالت تعادل طی کند، تغییر انرژی داخلی برابر است با

$$dU = T dS - P dV$$

از تقسیم آن بر dV ، داریم

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P$$

که U ، S ، و P به صورت توابعی از T و V در نظر گرفته شده‌اند. اگر T ثابت نگه داشته شود، مشتقات تبدیل به مشتقات جزئی می‌شوند و داریم

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

با به کار بردن رابطه سوم ماکسول، $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ ، داریم

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P} \quad (18-9)$$

این معادله را اولین معادله انرژی خواهیم خواند. دو مثال از کار آبی آن به قرار زیر است
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 وان دروالس (یک مول)

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b}$$

و

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

در نتیجه

$$du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

و

$$u = \int c_v dT - \frac{a}{v} + \text{const.}$$

بنابراین، نتیجه می شود که با ثابت ماندن دما، وقتی حجم افزایش می یابد، انرژی داخلی یک گاز وان دروالس افزایش پیدا می کند.

دومین معادله انرژی بستگی به فشار را نشان می دهد. طبق معمول با معادله

$$dU = T dS - P dV$$

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 به مشتقات 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 به کار بردن چهارمین رابطهٔ ماکسول، $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ ، داریم

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (۱۹-۹)$$

که دومین معادلهٔ انرژی است.

۷.۹ معادلات ظرفیت گرمایی

از مساوی قرار دادن 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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P - C_V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V}$$

از دو معادله بالا نتیجه می‌شود

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T$$

در بخش ۷.۲ نشان داده شد که

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

و بنابراین داریم

$$\boxed{C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad (20-9)$$

این معادله یکی از مهمترین معادلات ترمودینامیک است و نشان می‌دهد که:

۱. چون $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ همیشه برای همه مواد شناخته شده منفی است و $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ باید مثبت باشد، پس $C_P - C_V$ هرگز نمی‌تواند منفی باشد، یا C_P هرگز نمی‌تواند کمتر از C_V باشد.

۲. وقتی $T \rightarrow 0$ ، $C_P \rightarrow C_V$ ؛ یا در صفر مطلق دو ظرفیت گرمایی باهم برابرند.

۳. وقتی $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$ ، داریم، $C_P = C_V$. برای مثال، در 4°C که در آن چگالی آب بیشینه است، $C_P = C_V$.

معمولاً اندازه‌گیریهای آزمایشگاهی ظرفیت گرمایی جامدات و مایعات در فشار ثابت انجام می‌گیرند و بنابراین مقادیر C_P را تعیین می‌کنند. اندازه‌گیری C_V مربوط به جامد یا مایع، با هر درجه دقت، فوق‌العاده مشکل است ولی به منظور مقایسه با نتایج نظری باید مقادیر C_V معلوم باشند. معادله تفاضل ظرفیتهای گرمایی برای محاسبه C_V برحسب C_P و سایر کمتهای قابل اندازه‌گیری خیلی مفید است. با یادآوری اینکه

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

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

می‌توان معادله مزبور را به شکل زیر نوشت

$$C_P - C_V = \frac{TV \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}} \quad (21-9)$$

به عنوان مثال، ظرفیت گرمایی مولی جیوه در حجم ثابت را در 0°C و فشار یک اتمسفر اندازه می‌گیریم. از آزمایش داریم $T = 273\text{K}$ ، $c_P = 28.0\text{J/mol} \cdot \text{K}$ ، $\kappa = 3.94 \times 10^{-6} \text{atm}^{-1}$ و $\beta = 181 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ، $v = 1.47 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$ (یا $3.89 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$). بنابراین

$$c_P - c_V = \frac{273\text{K} \times 1.47 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol} \times (181)^2 \times 10^{-12} \text{K}^{-2}}{3.89 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}}$$

$$= 3.40 \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

و

$$c_V = 28.0 - 3.4 = 24.6 \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

بالاخره

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{28.0}{24.6} = 1.14$$

دو معادله $T dS$ 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

$$C_V dT_s = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_s$$

از تقسیم 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

$$\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial P / \partial V)_s}{(\partial P / \partial V)_T}} \quad (۲۲-۹)$$

ضریب تراکم بی‌درد به شکل زیر تعریف 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

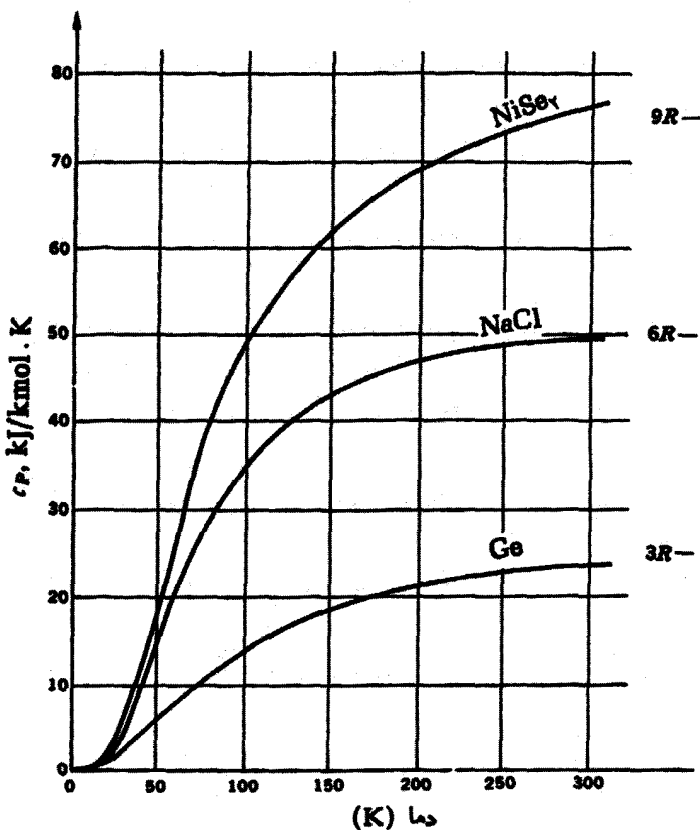
$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \frac{\kappa}{\kappa_s} \quad (۲۳-۹)$$

۸.۹ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

اندازه گیری تجربی C_P قبلاً در بخش ۷.۴ مورد بحث قرار گرفت، و مشخصات عمومی یک نوع گرماسنج مناسب برای چنین اندازه گیریهایی به همراه بعضی جزئیات فنی آن تشریح شد. داده‌های مربوط به ظرفیت گرمایی عناصر، آلیاژها، ترکیبات، پلاستیکها و غیره، که در وسیعترین گستره دمایی ممکن به دست آمده‌اند، از نظر علمی و مهندسی اهمیت زیادی دارند. برای یک فیزیکدان مهمترین گستره دما از صفر مطلق تا تقریباً دمای اتاق (۳۰۰K) است، به طوری که ما بر روی این گستره بیشتر از هر گستره دمایی دیگر تأکید خواهیم کرد.

در این گستره اکثر مواد در فاز جامدند. ما به بررسی جامدات به صورت بلور، خواه یک بلور منفرد، خواه یک میله، یا پودر شامل تعداد زیادی بلور کوچک اکتفا می‌کنیم.

رفتار سه غیرفلز بلوری در شکل ۳.۹ نشان داده شده است. (فلزات به علت اثر الکترونیهای آزاد رفتار بخصوصی از خود نشان می‌دهند، چنین رفتاری بعداً در همین فصل مورد بحث قرار خواهد گرفت.) دقتی T به سمت صفر میل می‌کند، m سی همهٔ مواد به سمت



شکل ۳.۹ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت غیرفلزات بلوری. (Ge، کیمسام^۱ و سیدل^۲، NaCl، کلاؤسیوس، گلدمن^۳ و پرسلیک^۴، NiSe₂، گرانولده و وسترام^۶). ($R = 8.31 \text{ kJ/k mol} \cdot \text{K}$)

- | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| 1. Keesom | 2. Seidel | 3. Goldmann | 4. Perlick |
| 5. Gronvold | 6. Westrum | | |

صفر میل می‌کند. در ۲۰ تا ۴۰ درجهٔ اول، c_p با سرعت افزایش می‌یابد ولی سپس خم می‌شود و در نزدیکی دمای اتاق شروع به یکتواخت شدن می‌کند. ولی در هیچ یک از سه بلور، معنی c_p واقعاً افقی نمی‌شود.

در بلور Ge مواضع شبکه‌ای را اتمهای ژرمانیوم منفرد اشغال می‌کنند و بنابراین یک مول ژرمانیوم دارای N_A ذره مرتعش است، که N_A عدد آووگادرو است. مقدار c_p در دمای اتاق با تقریب خوبی برابر $3R$ است. در NaCl، مواضع شبکه‌ای به وسیله یونهای سدیم و یونهای کلر، با آرایش مکعبی مرکز رخ‌پر اشغال شده‌اند. بنابراین یک مول NaCl عبارت است از N_A یون کلر به اضافه N_A یون سدیم، به طوری که رویهم‌رفته $2N_A$ ذره مرتعش وجود دارد. مقدار c_p در دمای اتاق خیلی نزدیک به $6R$ است. در $NiSO_4$ مواضع شبکه‌ای توسط اتمهای نیکل و اتمهای سلیوم اشغال شده‌اند به طوری که مرکز خطی که دو اتم سلیوم و اتم نیکل را بهم متصل می‌کند یک ترتیب مکعبی، با مرکز رخ‌پر نظیر مورد NaCl به وجود می‌آورد. در یک مول $NiSO_4$ ، $3N_A$ ذره مرتعش وجود دارد و مقدار c_p در دمای اتاق خیلی نزدیک به $9R$ است. در تمام موارد مقدار c_p مربوط به دقیقاً N_A اتم یا یون در دمای اتاق نزدیک به $3R$ ، یعنی تقریباً $25 J/mol \cdot K$ است.

محنیه‌های شکل ۳.۹ مربوط به بلورهای هستند که عمداً برای نشان دادن نظمی که در دمای اتاق بر آنها حاکم است انتخاب شده‌اند، اما در دمای $300K$ هیچ سری نهفته نیست. مقادیر c_p همه بلورها آنگونه نیستند که افزایش سربعشان در $300K$ کند شود. برای مثال، c_p ی الماس آنقدر بآرامی افزایش می‌یابد که در $300K$ هنوز کاملاً از مقدار $3R$ به دور است. بعلاوه، c_p هیچ وقت در دماهای بالا به یک حد نزدیک نمی‌شود بلکه در همه دماها به بالا رفتن ادامه می‌دهد. قوانین حاکم بر تغییر دمای ظرفیت گرمایی را نمی‌توان بسادگی برحسب c_p بیان کرد. برای بیان نتایج تجربی به گونه‌ای روش‌تر و نیز برای ارزشیابی رابطه بین تجربه و نظریه لازم است تغییر c_p نسبت به دما مورد مطالعه قرار گیرد. به این منظور فرمول ترمودینامیکی زیر را به کار می‌بریم

$$c_p - c_v = \frac{Tv\beta^2}{\kappa} \quad (9-21)$$

که احتیاج به اطلاعاتی در مورد وابستگی کامل β ، κ و v به دما دارد. این اطلاعات، برای NaCl در جدول ۲.۹ توسط مینک^۱ و گراهام^۲ داده شده است. قبل از اینکه این

معادله را به کاربریم، نخست راجع به ضریب انبساط و ضریب تراکم گرمایی اطلاعاتی کسب می کنیم.

جدول ۲.۹ خواص گرمایی NaCl
(گردآوری توسط مینک و گراهام)

$\kappa_g,$ (TPa) ⁻¹	$c_p,$ kJ/kmol · K	$\nu,$ 1/kmol	$\kappa_s,$ (TPa) ⁻¹	$\beta,$ (MK) ⁻¹	$c_p,$ kJ/kmol · K	$T,$ K
۳۸٫۹	۰٫۱۵۱	۲۶٫۲۴	۳۸٫۹	۰٫۱۷۱	۰٫۱۵۱	۱۰
۳۸٫۹	۱٫۳۰	۲۶٫۲۴	۳۸٫۹	۱٫۷۲	۱٫۳۰	۲۰
۳۸٫۹	۲٫۷۶	۲۶٫۲۴	۳۸٫۹	۷٫۴۴	۲٫۷۶	۳۰
۳۸٫۹	۹٫۹۷	۲۶٫۲۴	۳۸٫۹	۱۷٫۲	۹٫۹۸	۴۰
۳۸٫۹	۱۵٫۷	۲۶٫۲۴	۳۹٫۰	۲۹٫۳	۱۵٫۷	۵۰
۳۹٫۱	۲۰٫۹	۲۶٫۲۴	۳۹٫۲	۴۱٫۴	۲۱٫۰	۶۰
۳۹٫۲	۲۵٫۳	۲۶٫۲۴	۳۹٫۴	۵۲٫۲	۲۵٫۵	۷۰
۳۹٫۳	۲۹٫۱	۲۶٫۵	۳۹٫۶	۶۱٫۵	۲۹٫۳	۸۰
۳۹٫۴	۳۲٫۰	۲۶٫۵	۳۹٫۸	۶۹٫۵	۳۲٫۳	۹۰
۳۹٫۶	۳۴٫۷	۲۶٫۵	۴۰٫۰	۷۵٫۸	۳۵٫۰	۱۰۰
۳۹٫۸	۳۹٫۵	۲۶٫۶	۴۰٫۴	۸۸٫۲	۴۰٫۱	۱۲۵
۳۹٫۹	۴۲٫۴	۲۶٫۶	۴۰٫۷	۹۶٫۳	۴۳٫۳	۱۵۰
۴۰٫۰	۴۴٫۲	۲۶٫۷	۴۱٫۱	۱۰۳	۴۵٫۴	۱۷۵
۴۰٫۶	۴۶٫۶	۲۶٫۹	۴۲٫۳	۱۱۴	۴۸٫۶	۲۵۰
۴۰٫۸	۴۶٫۷	۲۷٫۰	۴۳٫۰	۱۱۸	۴۹٫۲	۲۹۰

۹.۹ انبساط گرمایی

در آزمایشهای جدید مربوط به انبساط جامدات، معمولاً "ضریب انبساط طولی α اندازه گیری

می‌شود. اگر سه بعد متعامد یک جامد عبارت باشند 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

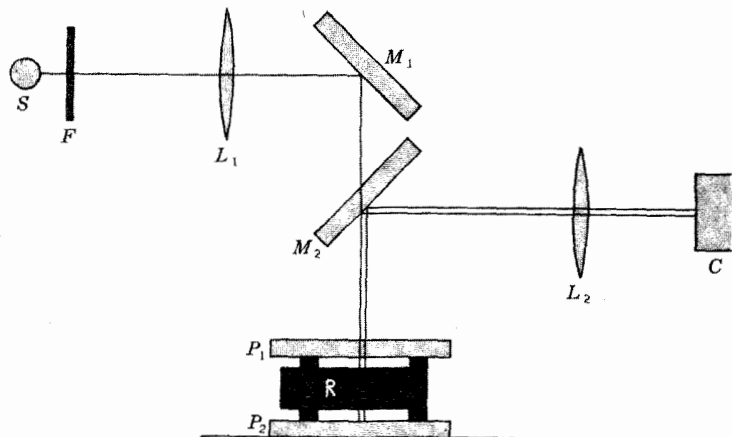
$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

که α_1 ، α_2 و α_3 ضرایب انبساط خطی در راستای سه بعد هستند. در مورد کوارتز دوضرب خطی عمود بر محور z برابرند، به طوری که $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$. اگر جسم جامد همسانگرد باشد، نظیر یک 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 نور مرئی، تغییر ظرفیت الکتریکی، و تغییر شدت نور. روشهای جدید، بخصوص آنهایی که برای اندازه‌گیری در گستره صفر تا 50K به کار می‌روند، مستلزم تجهیزات کمکی سرمایشی زیادی هستند، ولی اصول فیزیکی آنها باسانی قابل درک است.

در روش پراش پرتو X ، با به کار بردن باریکه‌ای از پرتوهای X با طول موج معلوم، پارامتر شبکه‌ای بلور به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود.

در شکل ۴.۹ نمودار تقریبی یک تداخل سنخ دیده می‌شود که ابتدا توسط آبه^۱ و پالفریچ^۲ طراحی شد و بعداً توسط جیمز^۳ و بیتن^۴ اصلاح گردید. نور کاملاً تکفام، نظیر نور قرمزی که از لامپ کادمیوم در فشار کم تولید می‌شود، پس از گذشتن از صافی F توسط عدسی L_1 متمرکز شده و از آیینة M_1 بازتاب می‌یابد و بر روی صفحات P_1 و P_2 می‌افتد. این صفحات توسط حلقه یا استوانه R از جنس ماده‌ای که قرار است ضریب انبساط آن مورد مطالعه قرار گیرد، از هم جدا می‌شوند. حلقه و صفحات در ته یک سرما یا قرار می‌گیرند، که در آن هیدروژن مایع یا هلیوم مایع برای ایجاد دماهای پایین، که اغلب اندازه‌گیریها در آن دماها صورت می‌گیرند، به کار می‌رود. در شکل ۴.۹ همه جزئیات مربوط به سرما یا، گرمکن، دماسنج، لونه‌های تخلیه، سیمهای الکتریکی و غیره حذف شده‌اند. تداخل، بین



شکل ۴.۹ طرح جدید انبساط سنج تداخل سنجی فیزو (جیمز و بیتس).

پرتوهای بازتابیده از ته P_1 و بالای P_2 روی می دهد و یک دور بین C برای عکسبرداری از فریزهای تداخلی به کار می رود. دما خیلی آهسته از، مثلاً، $۲K$ تا دمای اتاق تغییر می کند، و از سیستم فریز در فواصل منظم عکسبرداری می شود. اگر در حالی که دما تغییر می کند و از T_0 به T می رسد N فریز در میدان دید حرکت کند، اختلاف راه نوری به اندازه $N\lambda$ تغییر می کند، که λ طول موج نور است، و ضخامت قشر هوا به اندازه $N\lambda/2$ 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 $N\lambda/2L_0$ بر حسب T رسم شود و شیب منحنی حاصل در دماهای مختلف تعیین شود، ضریب انبساط خطی به دست می آید. پس داریم

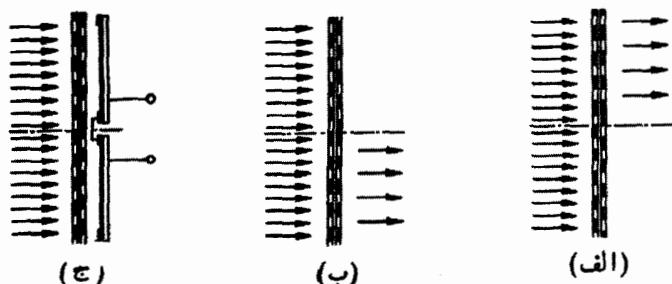
$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{N\lambda}{2L_0} \right)$$

به منظور پرهیز از تأخیری که در جریان ظاهر کردن عکس پیش می آید، کربن^۱ و دستیارانش در مؤسسه ملی استانداردهای امریکا یک تداخل سنج فوتوالکتریک ساختند که در آن حرکت فریزهای تداخلی با یک لامپ تکثیرکننده فوتون آشکارسازی می شود و تعداد فریزها به طور خودکار بر حسب دمای اندازه گرفته شده نمونه مورد نظر بر روی یک ثبات

رسم می‌شود. بنابراین، تمام عملیاتی که باید با دست انجام می‌گرفتند حذف شده‌اند و داده‌ها بر روی يك صفحه کاغذ بزرگ، به شکلی که برای تعیین فوری ضرایب انبساط مناسب باشد، ارائه می‌شوند.

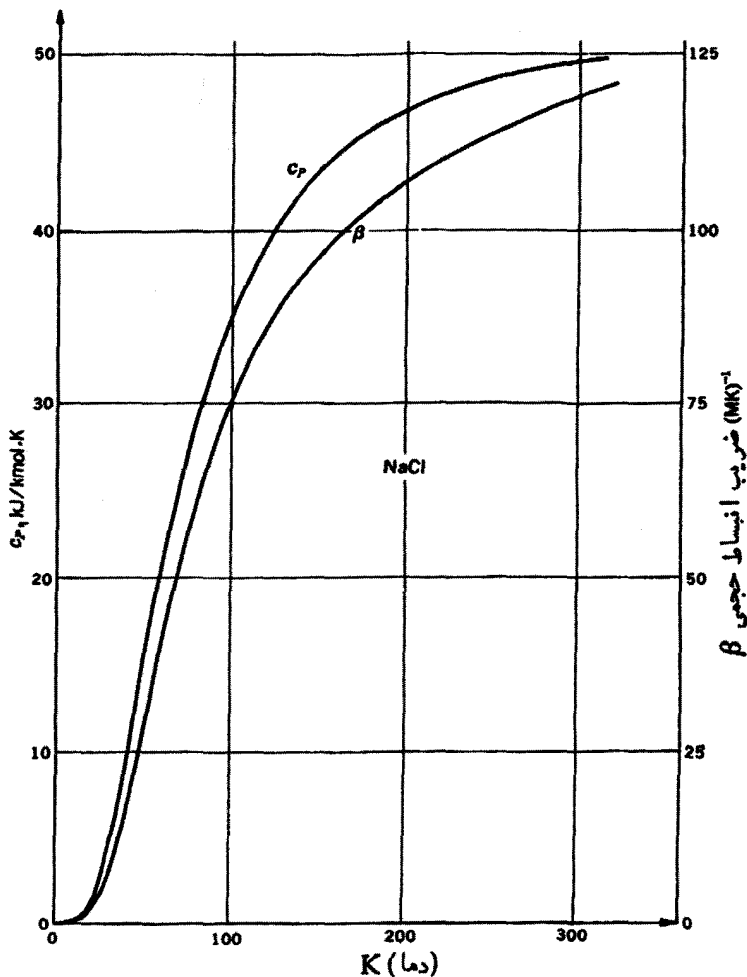
در روش الکتریکی، انبساط نمونه تحت بررسی به یکی از صناعات خازن، که صفحه دیگر آن در همان نزدیکی کز گذاشته شده است، منتقل می‌شود. تغییر ظرفیت توسط پل فوق‌العاده حساسی اندازه‌گیری می‌شود؛ يك گروه فیزیکدان استرالیایی به سرپرستی وایت^۱ نشان داده‌اند که این دستگاه می‌تواند تغییرات طولی از مرتبه $10^{-3}m$ را آشکار کند.

روش شبکه نوری جونز^۲، که باموفقیت زیاد توسط آندر^۳ در سوس به کار رفته است، فوق‌العاده حساس است. نمونه تحت بررسی به یکی از شبکه‌های شکل ۵.۹ متصل می‌شود در حالی که شبکه دیگر ثابت باقی می‌ماند. شبکه سمت چپ منظم است و شبکه سمت راست در وسط دارای بی‌نظمی است. در وضعیت (الف)، هیچ نوری نمی‌تواند از نیمه پایین شبکه‌ها عبور کند؛ در صورتی که در وضعیت (ب)، که در آن شبکه سمت راست نسبت به دیگری به اندازه يك خط پایین کشیده شده است، هیچ نوری نمی‌تواند از نیمه بالای شبکه‌ها بگذرد. در وضعیت (ج) دو نیمه به يك اندازه شفاف‌اند، و در نتیجه، خروجی خالص دوفوتوسل که به طور متقابل وصل شده‌اند (یکی در پشت نیمه بالا، و دیگری در پشت نیمه پایین) صفر است. لذا يك تغییر در طول نمونه، تغییری در خروجی خالص این دوفوتوسل ایجاد می‌کند. وابستگی ضریب انبساط حجمی به دما در بسیاری از مواد مشابه آنچه که در شکل ۶.۹ برای NaCl آمده است می‌باشد، یعنی β در صفر مطلق صفر است، در فاصله بین صفر تا $50K$ به سرعت بسالا می‌رود، سپس خم شده و بدون اینکه واقعاً افقی شود یکنواخت



شکل ۵.۹ روش شبکه نوری برای اندازه‌گیری ضریب انبساط گرمایی (جونز).

می‌شود. بنابراین رفتار β ، همان‌طور که در شکل ۶.۹ نشان داده شده است، مشابه رفتار c_p است. وجه تشابه دیگر بین β و c_p ، عدم حساسیت هر دو کمیت در مقابل تغییرات فشار است.



شکل ۶.۹ وابستگی β و c_p به دما تقریباً یکسان است (β ، مینک و گراهام؛ c_p ، کلاؤسیوس، گلدمن و پرلیک).

۱۰.۹ ضریب تراکم

اندازه گیریهای ضریب تراکم به دو طریق و به دو دلیل متفاوت انجام می گیرند. تأسیساتی که بتوانند جامدات را در دمای ثابت تحت فشارهای هیدروستاتیکی عظیم قرار دهند و قادر به ایجاد مقادیر عددی ضریب تراکم همدم در فشارهای تا حدود یک میلیون اتمسفر باشند، برای مطالعه انتقالات فاز، تغییرات ساختار بلوری و دیگر تغییرات داخلی جامدات و مایعات به کار می روند. این اندازه گیریها موسوم به اندازه گیریهای ایستا هستند. اندازه گیریهای سرعت امواج طولی در مایعات و امواج عرضی و طولی در جامدات، در فشار جو یا در فشارهای متوسط، دارای سرشت دینامیکی هستند و مقادیر عددی ضریب تراکم بی «دری» κ_s را به دست می دهند، که برابر است با

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$$

در فصل ۵ نشان داده شد که سرعت یک موج طولی، w ، در یک سیال عبارت است از

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}}$$

که ρ چگالی است. اندازه گیری w و ρ برای تعیین κ_s یک سیال کافی است، ولی اندازه گیری κ_s یک جامد بلوری مشکلتر است. لازم است که هم سرعت امواج عرضی و هم سرعت امواج طولی را اندازه گیری کنیم و از این دو اندازه گیری دو مقدار ثابت کشسانی مختلف محاسبه کنیم. در مورد NaCl، این کمیتها با c_{11} و c_{12} مشخص می شوند، و در کتابهای مربوط به کشسانی، نشان داده شده است که

$$\kappa_s = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}$$

پس از اینکه κ_s به دست آمد، می توان ضریب تراکم همدم را با به کار بردن دو معادله ترمودینامیکی که در این فصل به دست آمدند، یعنی

$$c_p - c_v = \frac{T_V \beta^2}{\kappa} \quad (21-9)$$

و

$$c_f \kappa = c_p \kappa_s \quad (23-9)$$

محاسبه کرد. c_p را از معادله دوم در معادله اول قرار می دهیم، خواهیم داشت

$$c_p - \frac{c_p \kappa_s}{\kappa} = \frac{T v \beta^2}{\kappa}$$

که به صورت زیر خلاصه می شود

$$\kappa - \kappa_s = \frac{T v \beta^2}{c_p} \quad (24-9)$$

مناسبتین روش اندازه گیری سرعت امواج در جامدات بلوری روشی است که در آن فن آشنای رادار به کار گرفته می شود. تپهای فرا صوتی کوتاه با عمر تقریبی ۱ μs توسط يك گسیل دارنده بلور کوارتز به داخل بلور فرستاده می شوند. پس از بازتابش از يك انتهای بلور، گسیل دارنده کوارتزی به عنوان يك گیرنده به کار می رود. تپ و پژواك آن روی يك نوسان نما دیده می شوند و سرعت موج با استفاده از ابعاد بلور و تأخیر زمانی بین تپ و پژواك آن محاسبه می شود. این روشی است که توسط اوورتون و سویم برای به دست آوردن مقادیر κ_s ، که در جدول ۲.۹ آمده اند، به کار رفته است.

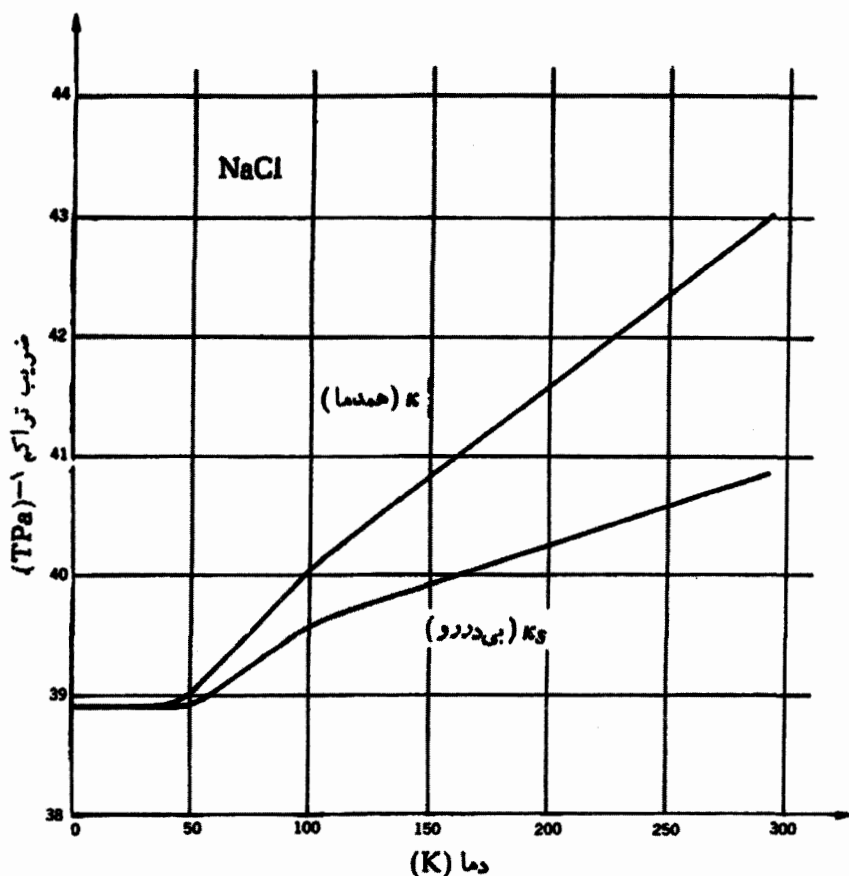
تغییرات κ_s و κ نسبت به دما برای NaCl در شکل ۷.۹ نشان داده شده است، می بینیم که κ_s و κ ، برخلاف c_p و β ، با نزدیک شدن T به صفر، به سوی صفر میل نمی کنند. از صفر تا ۳۰۰K، ضرایب تراکم همدا و بی دررو تقریباً مساوی اند. در دماهای بالاتر، همان طور که معادله (۲۴-۹) ایجاب می کند، κ از κ_s بزرگتر است.

حجم مولی NaCl در شکل ۸.۹ نشان داده شده است، مشاهده می کنیم که تغییر آن نسبت به دما شباهت زیادی به تغییر κ نسبت به دما دارد. c_p و β تقریباً تغییرات مشابهی نسبت به دما دارند. ν و κ نیز نسبت به دما تغییرات مشابهی دارند ولی این تغییر کاملاً با آنچه که در مورد c_p و β مشاهده می شود متفاوت است.

سرعت امواج طولی در يك مایع معمولاً به كمك يك تداخل سنج صوتی نظیر آنچه در بخش ۸.۵ شرح داده شد اندازه گیری می شود. ابزار اخیر با گاز هلیوم کار می کند و به عنوان يك دماسنج مطلق در گستره ۴ تا ۱۰K به کار می رود. نتایج اندازه گیریها برای آب در جدول ۳.۹ درج، و در شکل ۹.۹ نمایش داده شده است. کمینه ضریب تراکم همدمای آب در دمای حدود ۵۰°C، کاملاً بی هنجار است. معمولاً، ضریب تراکم همدمای بیشتر مایعات با بالا رفتن دما افزایش می یابد و کاملاً از معادله نمایی ساده

$$\kappa = \kappa_0 e^{bT} \quad (25-9)$$

که در آن κ_0 و b مقادیر ثابتی هستند، پیروی می کند. ثابت b برای جیوه برابر $-1.37 \times 10^{-3} K^{-1}$ است.

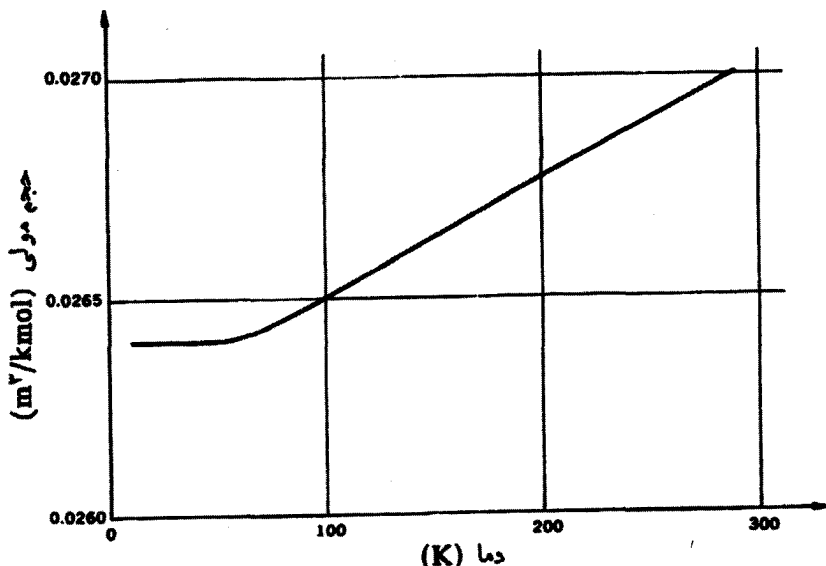


شکل ۷.۹ تغییر ضریب تراکم همدمای و بی‌درو نسبت به دما برای NaCl (اوردتون^۱ و سویم^۲).

تمام مایعات، از جمله آب، هرچه بیشتر متراکم شوند کمتر قابل تراکم می‌شوند؛ معکوس ضریب تراکم همدمای به‌طور خطی با فشار افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} = cP \quad (۲۶-۹)$$

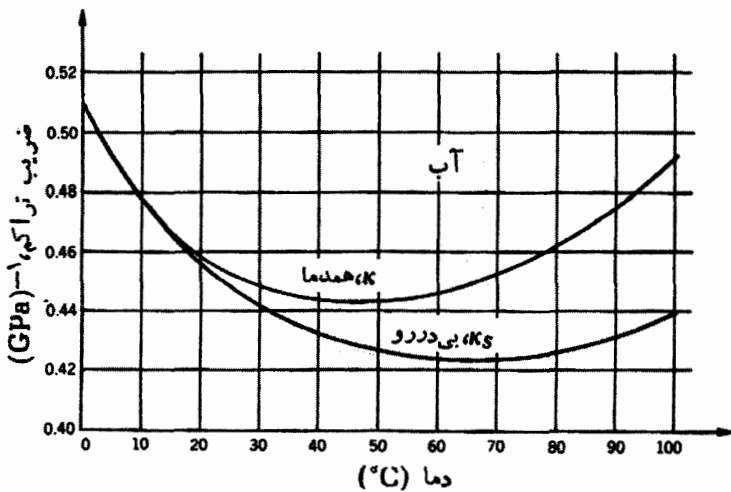
κ_0 ضریب تراکم در فشار صفر و c برای آب برابر ۶۷ و برای جیوه ۸۷۲ است.



شکل ۸۰۹ تغییر حجم مولی NaCl نسبت به دما که شبیه به منحنی ضریب تراکم هیدما (هینگلن^۱) است.

جدول ۳۰۹ ویژگیهای گرمایی آب

$\kappa_s,$ (GPa) ⁻¹	$\kappa,$ (GPa) ⁻¹	$\rho,$ kg/m ³	$c_p,$ kJ/kg · K	$\beta,$ (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	۱۴۲۷٫۲	۱۰
۰٫۴۵۵۹۱	۰٫۴۵۸۹۱	۹۹۸٫۲۱	۴٫۱۸۱۹	۲۰۶٫۸۰	۱۴۸۲٫۳	۲۰
۰٫۴۴۱۰۰	۰٫۴۴۷۷۰	۹۹۵٫۶۵	۴٫۱۷۸۵	۴۰۳٫۲۳	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	۰٫۴۴۲۹۶	۹۸۳٫۲۰	۴٫۱۸۴۴	۵۲۳٫۰۷	۱۵۵۰٫۹	۶۰
۰٫۴۲۳۰۷	۰٫۴۵۱۶۱	۹۷۷٫۷۶	۴٫۱۸۹۶	۵۸۳٫۷۴	۱۵۵۲٫۷	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



شکل ۹۰۹ ضرایب تراکم همدمما و بی درروی آب.

۱۱۰۹ ظرفیت گرمایی درحجم ثابت

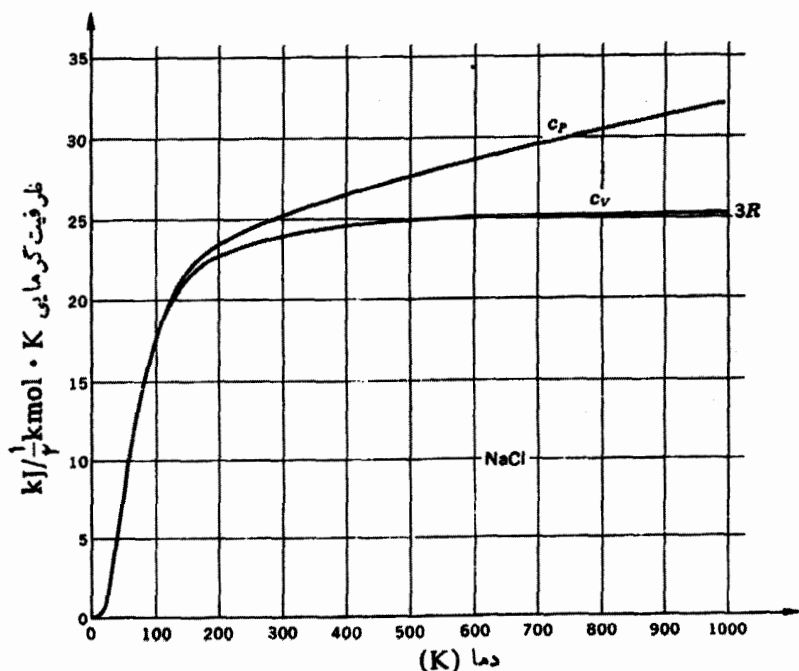
اندازه گیری c_p ، β و κ ی مربوط به جامدات بلوری، خواه فلزی و خواه غیرفلزی، بخصوص در دماهای پایین، همیشه از مشکلات فیزیکدانان تجربی بوده است. این رشته از فیزیک هنوز خیلی فعال است، زیرا هر کمیت درجای خود از لحاظ نظری جالب توجه است. درحال حاضر می‌خواهیم این اندازه‌گیریها را درارتباط با معادله ترمودینامیکی

$$c_p - c_v = \frac{T v \beta^2}{\kappa} \quad (۲۱-۹)$$

برای پیدا کردن وابستگی کامل c_p به دما به کاربریم. تمام اندازه‌گیریها برای NaCl همراه با مقادیر محاسبه شده c_v در جدول ۲۰۹ درج شده است، و c_p و c_v هر دو برحسب T تا 1000K در شکل ۱۰۰۹ رسم شده‌اند. چون یک مول از NaCl شامل $2N_A$ یون است، ظرفیتهای گرمایی، مربوط به $1/2$ مول یا N_A یون هستند.

در دماهای پایین، زیر 100K ، c_p و c_v عملاً یکسان‌اند. در تمام دماهای بالاتر، درحالی که افزایش c_p ادامه می‌یابد، c_v به سمت مقدار ثابت $3R$ میل می‌کند. به احترام فیزیکدانهایی که برای اولین بار دریافتند c_p درحدود دمای اتاق به این مقدار ثابت نزدیک می‌شود، آنرا مقدار دولون و پتی^۱ می‌نامیم. اکنون می‌بینیم که این مقدار در واقع مقداری

1. Dulong and Petit value

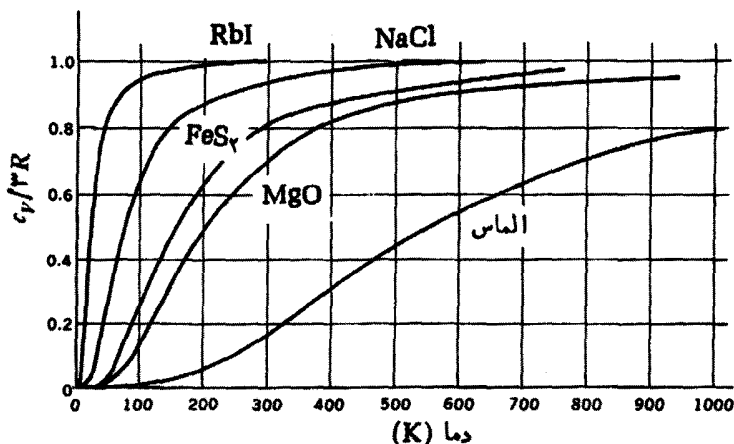


شکل ۱۰.۹ تغییر c_p و c_v ی $1/2$ مول NaCl نسبت به دما. مقدار c_p به حد $3R$ میل می کند.

است که c_p به آن نزدیک می شود و فقط در شرایط خاصی از آن فزونی می یابد. وابستگی $c_p/3R$ به دما در مورد پنج غیر فلز نمونه در شکل ۱۱.۹ نشان داده شده است، مشاهده می کنیم که RbI ، حتی قبل از دمای اتاق عملاً به مقدار دولون و پتی می رسد، در صورتی که الماس فقط به $1/5$ این مقدار رسیده است. در واقع، دمایی بالاتر از 2000K لازم است تا c_p ی الماس را به نزدیک $3R$ برساند.

هرچند پنج منحنی شکل ۱۱.۹ در دمایی که در آن c_p به سمت $3R$ میل می کند، تفاوت قابل ملاحظه ای دارند، ولی شکل منحنیها خیلی به هم شبیه اند. یک آزمایشگر مجرب ممکن است به این نتیجه برسد که پارامتری - مثلاً نظیر Θ - وجود دارد که برای RbI کوچک و برای الماس بزرگ است، به طوری که c_p یک تابع جهانی از نسبت T/Θ است. چنین تغییری، به نام قانون حالت های متناظر خوانده می شود و در فصل ۱۲

1. law of corresponding states



شکل ۱۱.۹ تغییر $c_p/3R$ غیر فلزات نسبت به دما. (یک مول الماس؛ $1/2$ مول RbI ، $NaCl$ ، Mg ؛ و $1/3$ مول FeS_2 .)

خواهیم دید که یک قانون تقریبی از این نوع، از نظریه نتیجه می‌شود.

مسائل

۱-۹ نشان دهید که، برای یک گاز کامل

(الف)

$$F = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - nRT \ln V - \text{const.} \cdot T + \text{const.}$$

(ب)

$$G = \int C_P dT - T \int \frac{C_P}{T} dT + nRT \ln P - \text{const.} \cdot T + \text{const.}$$

(ج) معادلات بالا را برای یک مول از یک گاز کامل تک اتمی به کار ببرید.

۲-۹ (الف) با تعریف تابع ماسیو، F_M ، با معادله

$$F_M = -\frac{U}{T} + S$$

نشان دهید که

$$dF_M = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV$$

(ب) با تعریف تابع پلانک، F_P ، با معادله

$$F_P = -\frac{H}{T} + S$$

نشان دهید که

$$dF_P = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP$$

۳-۹ از این امر که dV/V یک دیفرانسیل کامل است، رابطه زیر را به دست آورید

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

۴-۹ معادلات زیر را به دست آورید

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V \quad (\text{الف})$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad (\text{ب})$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P \quad (\text{معادله گیبس-هلمهولتز}) \quad (\text{ج})$$

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad (\text{د})$$

۵-۹ سومین معادله 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 به دست آورید و نشان دهید که سه معادله TdS را می توان به صورت زیر نوشت

$$TdS = C_V dT + \frac{\beta T}{\kappa} dV \quad (\text{الف})$$

$$TdS = C_P dT - V \beta T dP \quad (\text{ب})$$

$$Tds = \frac{C_p}{\beta} dP + \frac{C_p}{\beta V} dV \quad (ج)$$

۶-۹ فشار بر روی ۵۰۰g مس در ۱۰۰K به طور برگشت پذیر و همدا از صفر تا ۵۰۰ atm افزایش داده می شود. (فرض کنید که چگالی $\rho = ۸۷۹۳ \times ۱۰^۳ \text{ kg/m}^۳$ ، ضریب انبساط حجمی $\beta = ۳۱۵ \times ۱۰^{-۶} \text{ K}^{-۱}$ ، ضریب تراکم همدا $C_p = ۰.۲۵۴ \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ و ظرفیت گرمایی $K = ۷۲۱ \times ۱۰^{-۱۲} \text{ Pa}^{-۱}$ ثابت می ماند.)

(الف) درحین تراکم چه مقدار گرما منتقل شده است؟

(ب) درحین تراکم چه مقدار کار صورت گرفته است؟

(ج) تغییر انرژی داخلی را تعیین کنید.

(د) چنانچه مس تحت تراکم بی درروی برگشت پذیری قرار گرفته بود افزایش دما

چقدر می شد؟

۷-۹ فشار بر روی ۲ kg آب در ۰°C به طور برگشت پذیر و همدا از ۱ تا $۳ \times ۱۰^۸ \text{ Pa}$ افزایش داده می شود (مقادیر عددی در جدول ۳.۹ درج شده اند).

(الف) چه مقدار گرما منتقل می شود؟

(ب) چه مقدار کار صورت می گیرد؟

(ج) تغییر انرژی داخلی را محاسبه کنید.

۸-۹ فشار بر روی یک گرم آب به طور برگشت پذیر و بی دررو از صفر تا $۱۰^۸ \text{ Pa}$ افزایش می یابد. تغییر دما را، وقتی دمای اولیه سه مقدار مختلف زیر را داراست، محاسبه کنید.

c_p , kJ/kg · K	β , $۱۰^{-۶} \text{ K}^{-۱}$	حجم ویژه v ، $۱۰^{-۳} \text{ m}^۳/\text{kg}$	دما، °C
۲۲۲۰	- ۶۸	۱۰۰۰۰	۰
۲۲۰۰	+ ۱۶	۱۰۰۰۰	۵
۲۱۸۰	+ ۲۵۸	۱۰۰۱۲	۵۰

۹-۹ گازی با c_p ثابت، از معادله $P(v-b) = RT$ 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) رابطه ای که درحین یک فرایند بی دررو برقرار است، عبارت است از

$$P(v-b)^\gamma = \text{const.}$$

۱۰-۹ نشان دهید برای گازی که از معادله وان دروالس $(P+a/v^2)(v-b) = RT$ پیروی می کند و c_p آن فقط تابعی از T است، معادله یک فرایند بی دررو عبارت است از

$$T(v-b)^{R/c_p} = \text{const.}$$

۱۱-۹ (الف) با به کار بردن بسط ویریا

$$Pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$

$(\partial u / \partial v)_T$ و حد آن را وقتی $v \rightarrow \infty$ محاسبه کنید.

(ب) با به کار بردن همین بسط، $(\partial P / \partial v)_T$ و حد آن را وقتی $v \rightarrow \infty$ محاسبه کنید.

(ج) با به کار گرفتن (الف) و (ب)، $(\partial u / \partial P)_T$ و حد آن را وقتی $v \rightarrow \infty$ حساب کنید.

(جواب را با نتایج روسینی و فرانسن که در بخش ۲.۵ آمده اند مقایسه کنید.)

(د) با به کار بردن بسط ویریا

$$Pv = RT + B'P + C'P^2 + \dots$$

و در نظر داشتن $B' = B$ ، $(\partial u / \partial P)_T$ را مستقیماً از معادله (۱۹-۹) حساب کنید.

۱۲-۹ نشان دهید که دیفرانسیل‌های سه تابع ترمودینامیکی U ، H و F را می توان به صورت‌های زیر نوشت

$$dU = (C_p - PV\beta)dT + V(\kappa P - \beta T)dP$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \beta T)dP$$

$$dF = -(PV\beta + S)dT + PV\kappa dP$$

۱۳-۹ (الف) معادله زیر را به دست آورید

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

(ب) ثابت کنید که C_V مربوط به یک گاز کامل فقط تابعی از T است.

(ج) در مورد گازی که از معادله حالت

$$\frac{P_V}{RT} = 1 + \frac{B}{V}$$

پیروی می کند و در آن B تابعی فقط از T است، نشان دهید

$$c_V = -\frac{RT}{V} \frac{d^2 B}{dT^2} + (c_V)_0$$

که $(c_V)_0$ مقدار c_V در حجمهای خیلی بزرگ است.

۱۴-۹ الف) معادله زیر را به دست 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_P مربوط به یک گاز کامل فقط تابعی از T است.

(ج) در مورد گازی که از معادله حالت

$$P_V = RT + BP$$

پیروی می کند و در آن 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 در فشارهای خیلی پایین است.

۱۵-۹ در جدول ذیل ویژگیهای گرمایی نئون مایع، که توسط گلادن^۱ گردآوری گردیده، درج شده است. الف) c_V ، ب) K_S و ج) γ را محاسبه و آنها را بر حسب دما رسم کنید.

$C_p,$ kJ/kmol·K	$\kappa,$ $10^{-8}Pa^{-1}$	$\beta,$ $10^{-3}K^{-1}$	$\rho,$ kmol/m ³	$T,$ K
۳۶۹۶	۰٫۴۳	۱٫۳۳	۶۱٫۵	۲۵
۳۷۹۶	۰٫۵۰	۱٫۴۶	۵۹٫۹	۲۷
۳۹۹۲	۰٫۶۲	۱٫۶۳	۵۸٫۱	۲۹
۴۱۹۲	۰٫۷۹	۱٫۸۴	۵۶٫۲	۳۱
۴۳۹۹	۱٫۰۳	۲٫۱۲	۵۴٫۰	۳۳
۴۷۹۷	۱٫۴۰	۲٫۵۲	۵۱٫۷	۳۵
۵۳	۲٫۰۴	۳٫۱۴	۴۹٫۱	۳۷
۶۲	۳٫۳	۳٫۲۴	۴۶٫۱	۳۹
۸۲	۶٫۹	۶٫۸	۴۲٫۳	۴۱
۱۰۰	۱۱	۱۰	۴۰٫۰	۴۲
۱۶۰	۲۶	۱۸	۳۶٫۸	۴۳

۱۶-۹ معادلات زیر را به دست آورید:

$$C_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \quad (\text{الف})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s = -\frac{C_v \kappa}{\beta T} \quad (\text{ب})$$

$$\frac{(\partial V / \partial T)_s}{(\partial V / \partial T)_p} = \frac{1}{1 - \gamma} \quad (\text{ج})$$

۱۷-۹ معادلات زیر را به دست آورید:

$$C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s \quad (\text{الف})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s = \frac{C_p}{V \beta T} \quad (\text{ب})$$

$$\frac{(\partial P / \partial T)_s}{(\partial P / \partial T)_v} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad (\text{ج})$$

۹-۱۸ (الف) میزان يك انبساط آزاد ژول، به وسیله خریب ذول $\eta = (\partial T / \partial V)_H$ بیان می شود. نشان دهید

$$\eta = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\beta T}{\kappa} - P \right)$$

(ب) میزان يك انبساط ژول-کلوین (فرایند خفانشی)، به وسیله خریب ذول-کلوین $\mu = (\partial T / \partial P)_H$ بیان می شود. نشان دهید

$$\mu = \frac{V}{C_P} (\beta T - 1)$$

گذارهای فاز: ذوب، تبخیر و تصعید

۱۰.۱۰ گذار مرتبه اول؛

معادله کلایپرون

در گذارهای فاز متداول - ذوب، تبخیر، و تصعید - همچنین در گذارهایی که کمتر متداول اند، نظیر تغییر از یک حالت بلوری به حالت بلوری دیگر، دما و فشار ثابت می مانند در حالی که انتروپی و حجم تغییر می کنند. n_0 مول از ماده در فاز i را با انتروپی مولی $s^{(i)}$ و حجم مولی $v^{(i)}$ در نظر بگیرید. $s^{(i)}$ و $v^{(i)}$ هر دو تابعی از T و P هستند و بنابراین در حین گذار فازی که ماده را به فاز f با انتروپی مولی $s^{(f)}$ و حجم مولی $v^{(f)}$ می رساند ثابت می مانند. (فازهای مختلف به این علت با شاخصهای بالا نشان داده می شوند که شاخصهای پایین برای مشخص کردن حالت‌های مختلف یک فاز یا مواد مختلف اختصاص داده شوند.) فرض کنید x معادل کسری از فاز اولیه باشد که در هر لحظه به فاز نهایی گذار می یابد. در این صورت انتروپی و حجم مخلوط در هر لحظه، بترتیب S و V ، با عبارات زیر تعیین می شوند

$$S = n_0(1-x)s^{(i)} + n_0xs^{(f)}$$

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 به صورت برگشت‌پذیر روی دهد، گرمای منتقل شده به ازای هر مول (که معمولاً به گرمای نهان موسوم است) با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$l = T(s^{(f)} - s^{(i)})$$

بنابراین، وجود گرمای نهان به این معنی است که تغییر انتروپی وجود دارد. چون داریم

$$dg = -s dT + v dP$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P$$

و

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$$

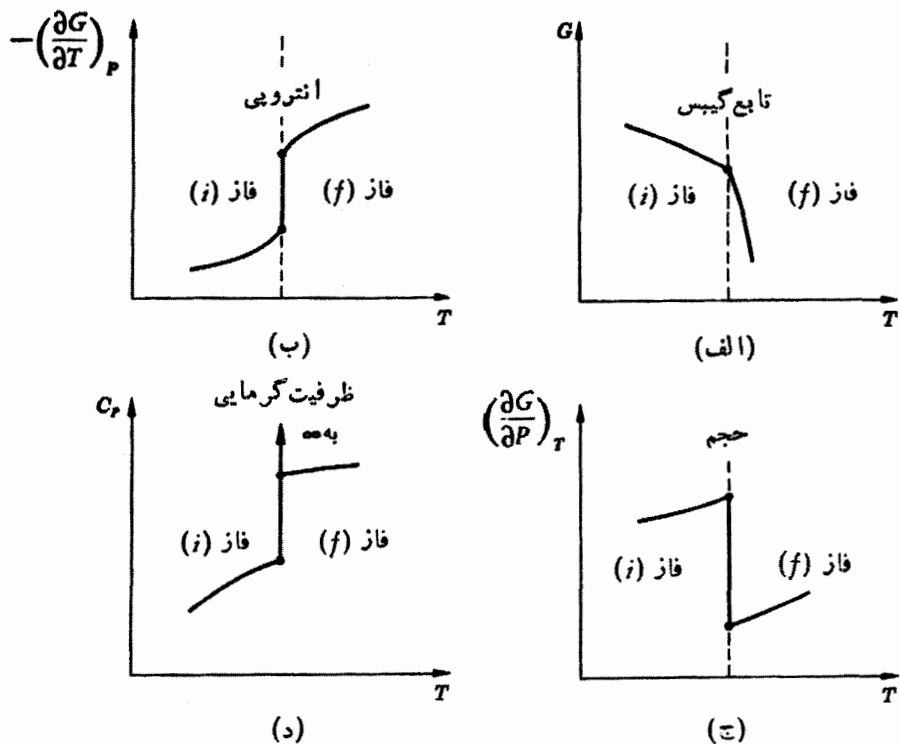
می‌توانیم گذار فازهای معمول را با هریک از عبارات معادل زیر مشخص کنیم:

۱. انتروپی و حجم تغییر پیدا می‌کنند.
۲. مشخصات مرتبه اول تابع گیبس به طور ناپیوسته تغییر می‌کنند.

هر تغییر فازی که این شروط در آن صدق کند به تغییر فاز مرتبه اول مشهور است. برای یک چنین تغییر فازی، تغییرات G ، S ، V و C_p نسبت به دما توسط چهار منحنی تقریبی در شکل ۱.۱۰ نشان داده شده‌اند. می‌توان پنداشت که تغییر فاز به طور برگشت‌پذیر در یکی از دو جهت صورت می‌گیرد. چهارمین منحنی که رفتار C_p را نشان می‌دهد بخصوص از این نظر با اهمیت است که C_p ی مخلوطی از دو فاز در حین گذار فاز، بینهایت است. این مطلب از آنجا 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 صادق‌اند که هر دو فاز حضور داشته باشند. همان‌طور که در شکل ۱.۱۰ نشان داده شده است، C_p ی مربوط به فاز (i) تا دمای گذار محدود باقی می‌ماند. قبل از رسیدن به این دما، C_p نمی‌تواند شروع گذار فاز را «پیش‌بینی» کند و افزایش یابد. این مطلب همیشه در مورد گذار مرتبه اول صادق



شکل ۱۰-۱۰ مشخصات یک گذار فاز مرتبه اول. (الف) تابع گیبس؛ (ب) انتروپی؛ (ج) حجم؛ (د) ظرفیت گرمایی.

است، ولی همان طور که در فصل ۱۳ نشان داده خواهد شد، در مورد همه گذارها صادق نیست.

وقتی دومین معادله $T dS$ برای یک گذار فاز مرتبه اول به کار رود مقدار نامعینی را به دست خواهد داد. برای هر جزء کوچک 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 معادله $T dS$ را می توان درحین گذار فاز انتگرال گیری کرد. وقتی یک مول از ماده به طور برگشت پذیر، همدماً، و هم فشار از فاز (i) به فاز (f) تبدیل می شود، از اولین معادله $T dS$ ، یعنی

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

می‌توان انتگرال گرفت. باید در نظر داشت که P و T های مختلفی که در آنها یک تغییر فاز پیش می‌آید از رابطه‌ای پیروی می‌کنند که در آن P فقط تابعی از T ، و مستقل از V است، به طوری که $(\partial P / \partial T)_v = dP/dT$. بنابراین

$$T(s^{(f)} - s^{(i)}) = T \frac{dP}{dT} (v^{(f)} - v^{(i)})$$

جمله سمت چپ این معادله عبارت است از گرمای نهان برمول، و بنابراین

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}} \quad (1-10)$$

این معادله، که به معادله کلاپیرون معروف است، برای هر تغییر فاز یا گذار مرتبه اولی که در T و P ثابتی روی می‌دهد به کار می‌رود.

آموزنده است که معادله کلاپیرون را به طریق دیگری نیز به دست بیاوریم. در فصل ۹ نشان داده شد که درحین یک فرایند برگشت پذیر که در دما و فشار ثابتی روی می‌دهد، تابع گیبس ثابت می‌ماند. بنابراین، برای یک تغییر فاز در T و P داریم

$$g^{(i)} = g^{(f)}$$

و برای یک تغییر فاز در $T + dT$ و $P + dP$ داریم

$$g^{(i)} + dg^{(i)} = g^{(f)} + dg^{(f)}$$

از تفاضل این دو 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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}$$

در بررسی گزاره‌های فاز لازم است که به‌نحوساده‌ای فازهای اولیه و نهایی و گرمای گزاره مربوط به آنها نشان داده شوند. علامت گذاری به‌کاررفته در این کتاب بدین‌قرار است. نماد معرف هرویزگی فاز جامد با پریم مشخص خواهد شد؛ نماد فاز مایع دوپریم و نماد فاز بخار سه‌پریم خواهد داشت. بنابراین، l حجم مولی يك جامد، l' حجم مولی يك مایع و l'' حجم مولی يك بخار است. گرمای ذوب برمول l_F ، و گرمای تبخیر (جوشیدن) برمول l_V ، و گرمای تصعید برمول l_S ، خواهد بود.

۲۰۱۰ ذوب

ساده‌ترین روش اندازه‌گیری گرمای ذوب يك جسم جامد، دادن انرژی الکتریکی به آن با آهنک ثابت و اندازه‌گیری دما در فواصل زمانی مناسب است. از رسم دما برحسب زمان، يك منحنی گرمایی به‌دست می‌آید که در آن گزاره فاز در دمای ثابت به‌صورت خط مستقیمی به‌طول ΔT در امتداد محور زمان ظاهر می‌شود. دستگاه آزمایش، حفاظت، پیش‌بینیهای احتیاطی، و غیره دقیقاً همانها هستند که در اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی مورد نیازند و در فصل ۴ تشریح شدند. چنانچه با دادن انرژی الکتریکی با آهنک $\mathcal{E}I$ ، n مول از جسم جامد در مدت ΔT ذوب شود، داریم

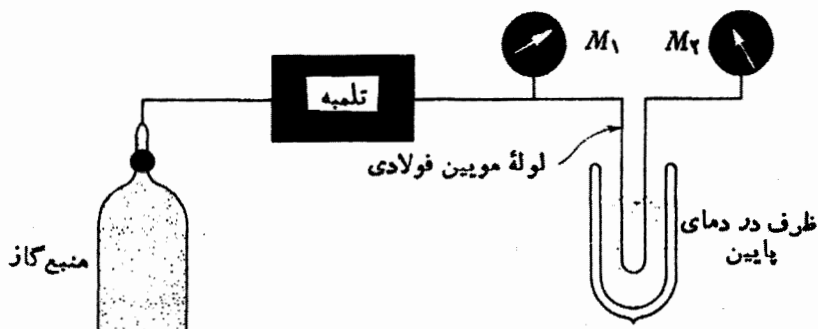
$$l_F = \frac{\mathcal{E}I \Delta T}{n}$$

اگر T_M نقطه ذوب متعارف يك جامد و l_{FM} گرمای نهان ذوب در نقطه ذوب متعارف باشد، تغییر انتروپی مربوط به ذوب در این دما برابر است با l_{FM}/RT_M ، که برحسب واحد R بیان می‌شود. این تغییر انتروپی در جدول ۱۰۱۰ برای ۱۵ جامد غیر فلز و ۱۵ فلز درج شده است و می‌بینیم که فلزات از غیر فلزات نظم بیشتری نشان می‌دهند. به‌طور خیلی تقریبی، l_{FM}/RT_M برای فلزات حدود ۱ است.

فشارها و دماهای مختلفی که در آنها فازهای جامد و مایع توأم در تعادل به‌سر می‌برند منحنی ذوب را تعیین می‌کنند، و یکی از اولین وظایف آزمایشگر تعیین معادله این منحنی است. در ناحیه دماهای پایین، دماها و فشارهای ذوب اغلب توسط روش «سد موینگی»^۱ که در شکل ۲۰۱۰ نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شوند. ماده واقع در فاز گازی تا رسیدن به فشار زیادی متراکم می‌شود و به داخل يك لوله مویین فولادی رانده می‌شود. قسمتی از این لوله مویین در ظرفی با دمای پایین، که دمای آن را می‌توان با انتخاب

جدول ۱۰۱۰ تغییرانترژی همراه با ذوب در نقطه جوش متعارف T_M .

$\frac{I_{FM}}{RT_M}$	I_{FM} , kJ/mol	T_M , K	فلز	$\frac{I_{FM}}{RT_M}$	I_{FM} , kJ/mol	T_M , K	غیر فلز
۱۲۲۰	۲۲۳۳	۲۲۲	Hg	۰۲۹۸	۰۲۴۲۵	۵۲۲۸	O _۲
۰۲۸۳	۲۲۰۹	۳۰۲	Cs	۱۲۳۷	۰۲۷۲۱	۶۳۲۳	N _۲
۰۲۸۵	۲۲۲۰	۳۱۲	Rb	۱۲۴۸	۰۲۸۳۷	۶۸۲۱	CO
۰۲۸۶	۲۲۴۰	۳۳۷	K	۱۲۷۳	۱۲۲۱	۸۲۲۰	Ar
۰۲۸۶	۲۲۶۲	۳۷۱	Na	۳۲۸۳	۲۲۸۶	۸۹۲۹	C _۲ H _۲
۱۲۲۲	۲۲۶۰	۴۵۲	Li	۱۲۲۵	۰۲۹۴۱	۹۰۲۷	CH _۴
۱۲۲۴	۶۲۱۱	۵۹۴	Cd	۳۲۸۷	۳۲۳۵	۱۰۲	C _۲ H _۴
۱۲۰۲	۵۲۱۲	۶۰۱	Pb	۱۲۶۸	۱۲۶۳	۱۱۷	Kr
۱۲۱۶	۶۲۶۷	۶۹۳	Zn	۲۲۳۲	۳۲۱۰	۱۶۱	Xe
۱۲۱۸	۹۲۰۴	۹۲۲	Mg	۲۲۴۸	۶۲۴۱	۱۷۲	Cl _۲
۱۲۱۰	۱۱۲۳	۱۲۳۵	Ag	۱۲۱۹	۲۲۴۷	۲۵۰	CCl _۴
۱۲۱۴	۱۲۲۷	۱۳۳۸	Au	۴۲۲۷	۱۴۲۵	۴۰۸	CH _۴ ON _۲
۱۲۱۵	۱۳۲۰	۱۳۵۸	Cu	۲۲۹۱	۲۵۲۵	۱۰۵۵	CaCl _۲
۰۲۹۱	۱۱۲۷	۱۵۵۱	Be	۳۲۴۵	۳۲۲۷	۱۲۱۱	Ge
۱۲۲۳	۱۷۲۶	۱۷۲۶	Ni	۲۲۸۳	۳۲۹۶	۱۶۸۳	Si

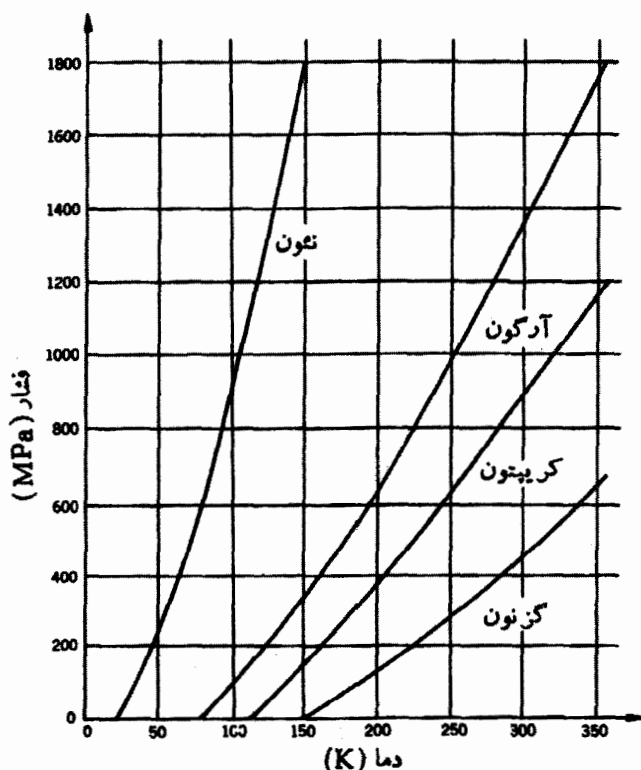


شکل ۲۰۱۰ روش «سد موئینگی» برای اندازه‌گیری فشار ذوب

دقیق مایع داخل ظرف و فشار آن به دلخواه تنظیم کرد، فرورده شده است. دوفشارسنج، یکی M_1 که قبل از ظرف و دیگری M_2 که بعد از ظرف قرار داده شده‌اند، با لوله موئین در ارتباط هستند. فشار ذوب که به‌دست‌آمده ظرف وابسته است حداکثر فشاری است که M_2 می‌خواند. چهار منحنی ذوب نمونه، مربوط به نئون، آرگون، کریپتون و گزنون در شکل ۳.۱۰ نشان داده شده‌اند.

در سال ۱۹۲۹/۱۳۰۸، سایمون^۱ و گلاتزل^۲ معادله‌ای به‌صورت زیر ارائه کردند که در نشان دادن داده‌ها بر روی منحنیهای ذوب، نسبتاً موفق بوده است

$$P - P_{TP} = a \left[\left(\frac{T}{T_{TP}} \right)^c - 1 \right] \quad (2-10)$$



شکل ۳.۱۰ منحنیهای ذوب نئون، آرگون، کریپتون و گزنون.

که T_{TP} و P_{TP} مختصات نقطه سه گانه، و a و c ثابت‌هایی هستند که به ماده بستگی دارند. در فشارهای زیاد، P_{TP} قابل صرف نظر است، به طوری که معادله معمولاً به شکل زیر به کار می‌رود

$$\frac{P}{a} = \left(\frac{T}{T_{TP}} \right)^c - 1$$

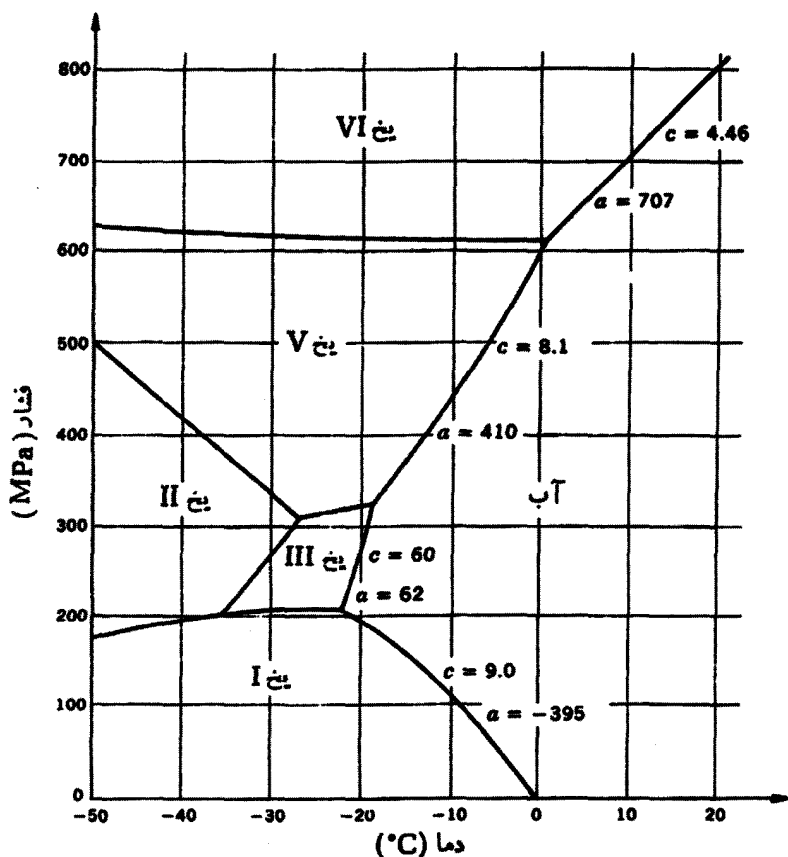
مقادیر a و c برای چهار گاز بی اثر متراکم شده شکل ۳.۱۰، در جدول ۲.۱۰ درج شده است و این مقادیر برای بسیاری از جامدهای دیگر توسط باب ۱ ارائه شده‌اند.

جدول ۲.۱۰ پارامترهای ذوب گازهای بی اثر متراکم شده

c	a , MPa	P_{TP} , kPa	T_{TP} , K	گاز متراکم شده
۱٫۶	۱۰۴٫۶	۴۳٫۲	۲۴٫۶	Ne
۱٫۵	۲۲۷٫۰	۶۹٫۰	۸۳٫۸	Ar
۱٫۴	۳۰۵٫۰	۷۳٫۳	۱۱۶	Kr
۱٫۳۱	۳۴۵٫۵	۸۱٫۷	۱۶۱	Xe

شیب منحنی ذوب برای مواد معدودی نظیر یخ I که بر اثر ذوب منقبض می‌شوند منفی است. این رفتار که Ca ، Si ، Ge ، Bi هم از خود نشان می‌دهند، ایجاب می‌کند که مقادیر T در معادله سایمون کمتر از T_{TP} باشند، در نتیجه مقادیر a منفی هستند. مقادیر مختلف a و c برای چهار نوع یخ در شکل ۴.۱۰ نشان داده شده است. در شکل ۵.۱۰، فشارها و دماهای بسیار بزرگی که برای ایجاد کربن مایع و گازی و همچنین شکل بلوری الماس لازم هستند، ذکر شده‌اند.

نظریه‌های راجع به فرایندهای دقیقی که به هنگام ذوب یک جامد رخ می‌دهند سال‌های زیادی است که توجه فیزیکدانان را مشغول داشته است. لیندمن^۲ برای اولین بار نظرداد که یک جامد وقتی ذوب می‌شود که دامنه ارتعاشات شبکه آن، آنقدر بزرگ شود که نیروهای جاذبه‌ای که شبکه را منسجم نگاه می‌دارند، درهم بشکنند؛ به زبان تمثیل می‌گوییم



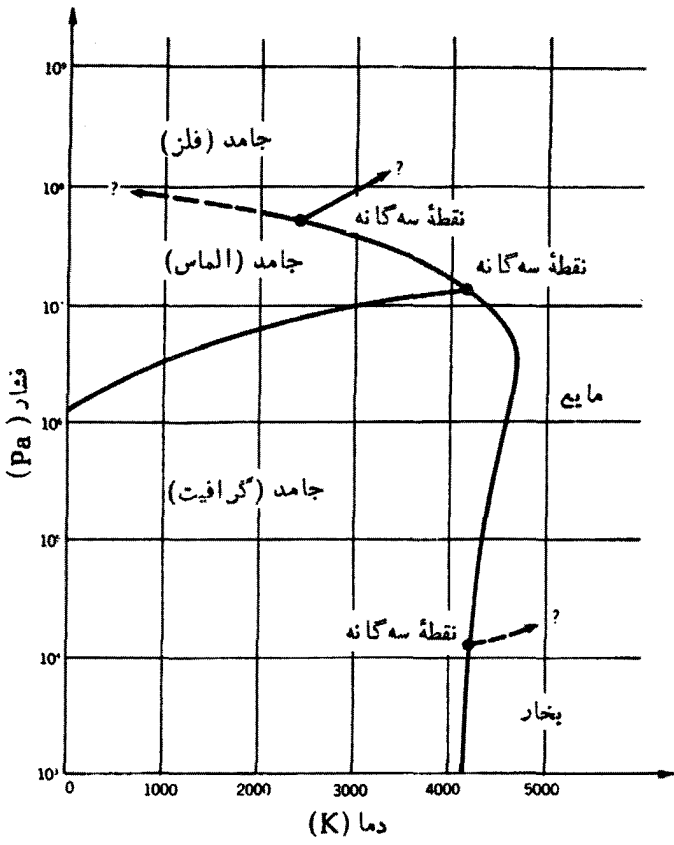
شکل ۴.۱۰ نمودار فاز آب، با پارامترهای ذوب یخ I، III، V و VI.

«یک جامد در حال ذوب خود را تکه تکه می‌کند». با این فکر، لیندمن فرمول زیر را به دست آورد

$$\frac{m v^{2/3} \Theta^2}{T_M} = \text{const.} \quad (۳-۱۰)$$

که m و v وزن مولکولی و حجم مولی، Θ دمای سرشتی دبی^۱ و T_M دمای ذوب است. این رابطه به خوبی برای بسیاری از فلزات و غیرفلزات برقرار است، ولی از هر دو گروه تعداد کمی هستند که اصلاً از فرمول پیروی نمی‌کنند. این امر را می‌توان این طور تلقی کرد

1. Debye characteristic temperature

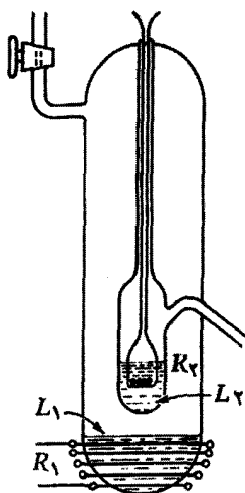


شکل ۵.۱۰ نمودار فاز کربن

که فرایند ذوب منحصر آ ارتعاشات شبکه‌ای نیست. به نظر می‌رسد که جابه‌جا شدگیها و حفره‌های موجود در شبکه بلور، همچنین کمیت‌هایی که، هم در مایع و هم در جامد، بیانگر قانون نیروی بین مولکولها هستند، همگی دارای نقشی باشند. بر پایه این عقاید، می‌توان یک مبنای نظری - البته ناکامل - برای معادله سایمون فراهم ساخت.

۳.۱۰ تبخیر

گرمای تبخیر مایعات با نقاط جوش متعارف از، مثلاً، 250K تا حدود 550K ، معمولاً به طور مستقیم توسط گرماسنجی شبیه آنچه که در شکل ۶.۱۰ نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود. نمونه مایع L_2 در یک ظرف کوچک قرار می‌گیرد و در داخل آن یک



شکل ۶.۱۰ دستگاه اندازه گیری گرمای تبخیر

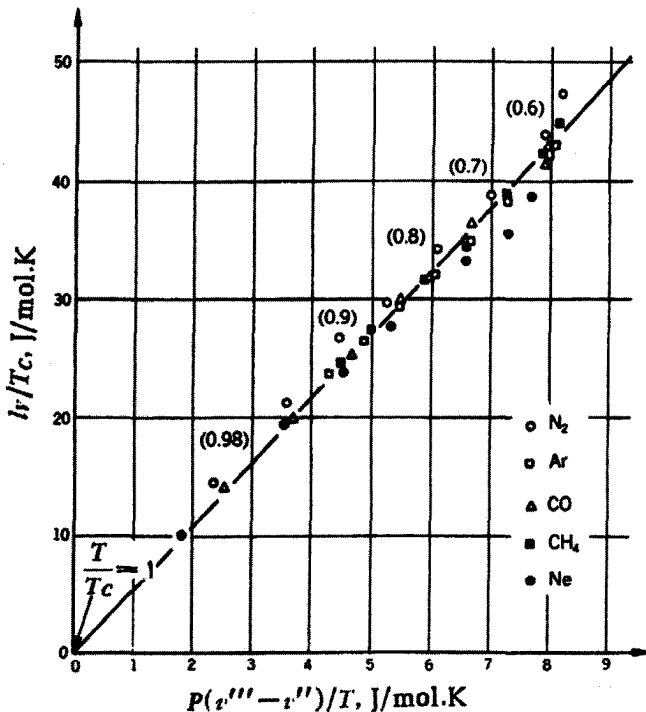
پیچک گرم کننده کوچک R_2 فروبرده می شود. این ظرف به طور کامل توسط یک «ظرف دما» شامل مخلوطی از هوا و بخار یک مایع دیگر L_1 ، احاطه می شود. با انتخاب یک مایع مناسب L_1 و نگهداشتن آن در نقطه جوش، توسط پیچک گرم کننده R_1 در حضور هوا با فشار مناسب، می توان ظرف دما را در هر دمای دلخواهی نگاه داشت. در این دمای انتخاب شده، مایع L_2 با بخارش در تعادل است. ظرف کوچک حاوی L_2 با ظرف دیگری در خارج (که در شکل نشان داده نشده است) مرتبط است، که می توان آن را به طور جداگانه توسط یک وسیله سرد یا گرم کننده قابل کنترل در هر دمای دلخواهی نگاه داشت.

چنانچه ظرف خارجی در دمایی کمتر از دمای L_2 نگاه داشته شود، یک گرادیان فشار به وجود می آید و مقداری از L_2 تقطیر و خارج می شود. با برقراری یک جریان کوچک I در پیچک گرم کننده R_2 ، دمای L_2 مساوی دمای محیط نگاه داشته می شود، و بدین ترتیب انرژی لازم برای تبخیر آن تأمین می شود. پس L_2 دائماً تقطیر می شود و به داخل ظرف خارجی می رود؛ گرمای تبخیر را پیچک گرم کننده R_2 تأمین می کند و گرمای چگالش توسط محیط اطراف ظرف خارجی گرفته می شود. بعلاوه، تمام انرژی که پیچک گرم کننده R_2 پس می دهد، برای تبخیر L_2 به مصرف می رسد، زیرا هیچ گونه اتلاف گرمایی بین لوله داخلی و محیط آن وجود ندارد. در نتیجه، اگر n مول در زمان t تبخیر شود،

گرمای تبخیر برمول عبارت است از

$$l_v = \frac{\mathcal{E}I\tau}{n}$$

مایعات سرمازا با نقاط جوش متعارف در نزدیکی ۱۰۰K یا کمتر، بیشتر مورد توجه هستند. برای این مایعات، اطلاعاتی از نوع موجود در کتابهای راهنمای مهندسی، یعنی فشار، انتروپی، انتالپی، و حجم بخار و همچنین مایع اشباع شده در دماهای بین دمای نقطه سه گانه و دمای نقطه بحرانی، مورد نیاز هستند. تعداد کمی از این جداول اکنون در دسترس اند، و گرمای تبخیر را می توان از تفاضل $h''' - h''$ به دست آورد. در جدول ۳.۱۰ داده های تبخیر برای چند مایع ساده درج شده اند. این داده ها از جداول ترمودینامیکی که توسط وارگاف تیک تنظیم شده اند، به دست آمده است. در شکل ۷.۱۰، گرمای تبخیر



شکل ۷.۱۰ يك قانون حالتهاي متناظر كه در دماهای تقلیل یافته، بین حدود ۰.۵ تا ۱، معتبر است.

l_f تقسیم بردمای بحرانی T_c برحسب کمیت $P(v''' - v'')/T$ ، (از حدود $5T_c$ تا $0.98T_c$) رسم شده است. می توان دید که نقاط مربوط به پنج گاز بر روی یک خط مستقیم مشترک قرار گرفته اند، و بنابراین به این فرض می رسیم که نقاط مشابه برای مایعات ساده دیگر نیز بر روی همین خط مستقیم قرار می گیرند. منظور ما از کلمه «ساده» مایعاتی نظیر O_2 ، Xe ، Kr هستند که مولکولهای آنها دارای گشتاور دوقطبی نیستند (یا لاقط گشتاور دوقطبی شان کوچک است)، و در فاز مایع یا بخار به هم وابسته نمی شوند. اگر شیب خط شکل ۷.۱۰ را برابر ۵.۴ بگیریم، می توانیم بنویسیم

$$\frac{l_f/T_c}{P(v''' - v'')/T} = 5.4 \quad (0.5 < \frac{T}{T_c} < 1) \quad (4-10)$$

این رابطه را می توان به عنوان یک قانون برای حالت های متناظر تلقی کرد. با وجود این، کارآیی این فرمول در شکل فعلی محدود است، چرا که مستلزم دانستن کمیت های خیلی زیادی است. از این روجالب است که نتایج این تناسب عجیب را بررسی کنیم. ابتدا معادله کلایرون را به شکل زیر می نویسیم

$$\frac{dP/P}{dT/T^2} = \frac{l_f}{P(v''' - v'')/T} = \frac{(l_f/T_c)T_c}{P(v''' - v'')/T}$$

توجه داشته باشید که طرف راست برابر $5.4T_c$ است. معادله حاصل

$$\frac{dP}{P} = 5.4T_c \frac{dT}{T^2}$$

را می توان، به شرط اینکه T/T_c کوچکتر از ۰.۵ نباشد، از T تا T_c و از P تا P_c انتگرال گیری کرد. بنابراین داریم

$$\ln \frac{P_c}{P} = 5.4T_c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right)$$

یا

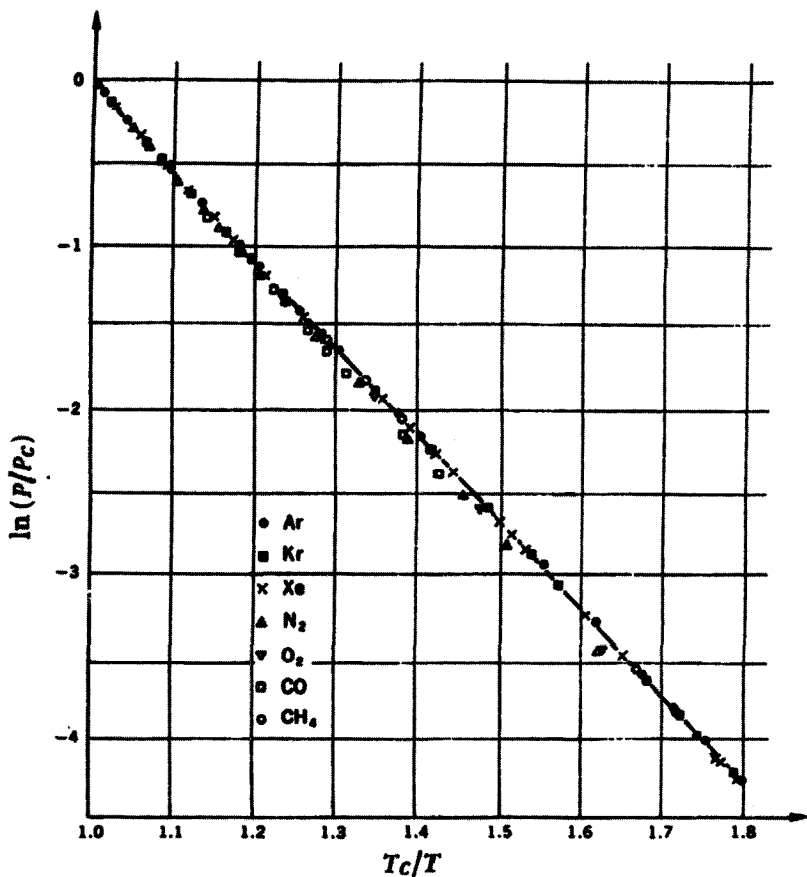
$$\ln \frac{P}{P_c} = 5.4 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (0.5 < \frac{T}{T_c} < 1) \quad (5-10)$$

معادله (۵-۱۰) واقعاً یک قانون حالت های متناظر است، که برحسب دمای تقلیل یافته و فشار تقلیل یافته بیان شده است. این معادله را اول بار گانهایم ارائه کرد و، همان طور که در شکل ۸.۱۰ نشان داده شده است، لگاریتم فشار بخار تقلیل یافته را برحسب عکس

جدول ۳.۱۰ داده‌های تبخیر

$P(v''' - v'')/T$ J/mol · K	$v''' - v''$, l/mol	P , kPa	h_1/T_c , J/mol · K	h_2 , J/mol	T/T_c	T , K	ماده
۸۲۰	۴۱۳۵	۱۲۵۳	۴۷۱۸	۵۹۵۶	۰٫۵۰۰	۶۳۱۵	N_2 $T_c = ۱۲۶٫۲۵ K$ $P_c = ۳٫۳۹۶ MPa$
۷۹۱	۶۰۴۲	۱۰۱۳	۴۳۸۵	۵۵۳۶	۰٫۶۱۳	۷۷۳۵	
۷۰۰	۱۳۱۷	۴۹۹۵	۳۸۵۷	۴۸۶۹	۰٫۷۲۵	۹۴	
۶۱۰	۰٫۶۲۴	۱۰۱۶	۳۴۰۰	۴۲۹۲	۰٫۸۲۴	۱۰۴	
۵۲۴	۰٫۳۷۴	۱۵۵۴	۲۹۷۳	۳۷۵۴	۰٫۸۷۹	۱۱۱	
۴۳۳	۰٫۲۵۱	۲۰۴۷	۲۶۷۰	۳۲۴۲	۰٫۹۱۹	۱۱۶	
۳۶۰	۰٫۱۷۲	۲۵۱۵	۲۱۲۲	۲۶۸۱	۰٫۹۵۰	۱۲۰	
۲۳۹	۰٫۰۹۷	۳۰۵۷	۱۴۲۰	۱۸۱۸	۰٫۹۸۲	۱۲۴	
۸۰۷	۹۸۳۴	۶۸۷۵	۴۲۸۴	۶۴۶۳	۰٫۵۵۵	۸۳۷۸	Ar $T_c = ۱۵۰٫۸۶ K$ $P_c = ۴٫۸۹۸ MPa$
۷۹۹	۶۸۸۲	۱۰۱۳	۴۲۲۶	۶۳۷۵	۰٫۵۷۹	۸۷۲۹	
۷۲۹	۱۵۲۳	۵۰۷۳	۳۸۱۸	۵۷۶۰	۰٫۷۰۳	۱۰۶	
۶۶۲	۰٫۷۵۸	۱۰۲۲	۳۴۷۷	۵۲۲۵	۰٫۷۷۶	۱۱۷	

۶۲۰۶	۰۲۵۰۱	۱۴۹۹	۳۱۲۹۸	۴۸۲۵	۰۲۸۲۲	۱۲۴	
۵۲۲۷	۰۲۳۵۲	۲۰۲۰	۲۹۲۱۰	۴۳۹۰	۰۲۸۶۲	۱۳۰	
۴۲۸۸	۰۲۲۵۹	۲۵۴۵	۲۶۲۱۸	۳۹۵۰	۰۲۸۹۵	۱۳۵	
۴۲۳۲	۰۲۱۹۸	۳۰۳۲	۲۳۲۴۶	۳۵۳۹	۰۲۹۲۱	۱۳۹	
۸۲۰۰	۱۹۲۰۲۷	۳۰۲۴	۴۵۲۸۵	۶۴۲۹	۰۲۵۱۶	۷۲۲۴	CO $T_c = 140.23K$ $P_c = 3.298MPa$
۷۲۸۵	۶۲۳۲۵	۱۰۱۲۳	۴۳۲۰۷	۶۰۴۰	۰۲۵۸۲	۸۱۲۶۳	
۶۲۶۷	۱۲۳۰۴	۵۰۶۲۵	۳۶۲۵۴	۵۱۲۴	۰۲۷۰۶	۹۹	
۶۲۰۴	۰۲۶۵۰	۱۰۱۲	۳۲۲۰۲	۴۴۹۰	۰۲۷۷۷	۱۰۹	
۵۲۵۵	۰۲۴۵۰	۱۴۱۸	۲۹۲۴۶	۴۱۳۱	۰۲۸۲۰	۱۱۵	
۴۲۶۷	۰۲۲۷۹	۲۰۲۶	۲۵۲۱۲	۳۵۲۲	۰۲۸۶۳	۱۲۱	
۳۲۷۲	۰۲۱۸۵	۲۵۳۲	۱۹۲۹۸	۲۸۰۲	۰۲۸۹۹	۱۲۶	
۲۲۵۵	۰۲۱۰۹	۳۰۳۹	۱۴۲۱۹	۱۹۹۰	۰۲۹۲۷	۱۳۰	



شکل ۸-۱۰ يك قانون حالتهای متناظر برای مایعات ساده.

دمای تقطیل یافته برای هفت مایع ساده رسم کرد. مشاهده می‌شود که نقاط بخوبی در امتداد يك خط مستقیم قرار می‌گیرند که معادله آن عبارت است از

$$\ln \frac{P}{P_c} = 5.73 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad \left(0.55 < \frac{T}{T_c} < 1 \text{ برای } \right)$$

و توافق عددی با معادله (۵-۱۰) کاملاً رضایت بخش است. قابل تصور است 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.

از قانون حالت‌های متناظر، به‌شکلی که در معادله (۵-۱۰) آمده است، نتیجه جالب توجه دیگری نیز کسب می‌شود. این نتیجه هنگامی آشکار می‌شود که بررسی خود را به یک ناحیه کوچک دما، که به حد کافی از نقطه بحرانی دور باشد، مثلاً حول وحوش نقطه متعارف جوش، محدود سازیم تا مجاز باشیم l_V را یک مقدار ثابت بگیریم. در این ناحیه l_V در مقایسه با v''' قابل چشمپوشی است، و فشار بخار آنقدر کوچک است که می‌توان تقریباً آن را با فشار بخار یک گاز کامل، یعنی $v''' = RT/P$ برابر گرفت. تحت این شرایط، معادله کلاپیرون به صورت 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 در یک گستره خیلی کوچک حول T_B که در آن l_V مقدار ثابت l_{VB} را داراست، انتگرال بگیریم، داریم

$$\ln \frac{P}{P_C} = \text{const.} - \frac{l_{VB}}{RT} \quad (6-10)$$

در جدول ۴.۱۰، نقاط جوش متعارف ۱۴ مایع ساده همراه با نقاط بحرانی آنها درج شده است و مشاهده می‌شود که نقاط جوش متعارف تقلیل یافته آنها، T_B/T_C ، بین ۰.۵۷ و ۰.۶۱، یعنی در گستره اعتبار قانون حالت‌های متناظر قرار می‌گیرند. بنابراین، از مقایسه معادلات (۵-۱۰) و (۶-۱۰)، داریم

$$\frac{l_{VB}}{R} = 5.4 T_C \quad (7-10)$$

با به‌کار بردن داده‌های موجود در جدول ۴.۱۰، یک منحنی l_{VB}/R بر حسب T_C در شکل ۹.۱۰ نشان داده شده است، این بار هم برای ۱۴ مایع ساده تنها یک خط مستقیم پیدا می‌شود. شیب این خط برابر ۵.۴ است، که با مقدار مورد انتظار بخوبی مطابقت می‌کند. (اگر فقط ۹ مایع اول در نظر گرفته می‌شدند، مطابقت از این هم بهتر می‌شد.) چون نقطه جوش تقلیل یافته بیشتر مایعات در نزدیکی ۰.۶۱ است، معادله (۷-۱۰) را می‌توان یک قانون حالت‌های متناظر دانست. با قید اینکه

$$l_{VB} = 5.4 RT_C \quad (\text{وقتی که } T/T_C \text{ تقریباً مساوی ۰.۶۱ است})$$

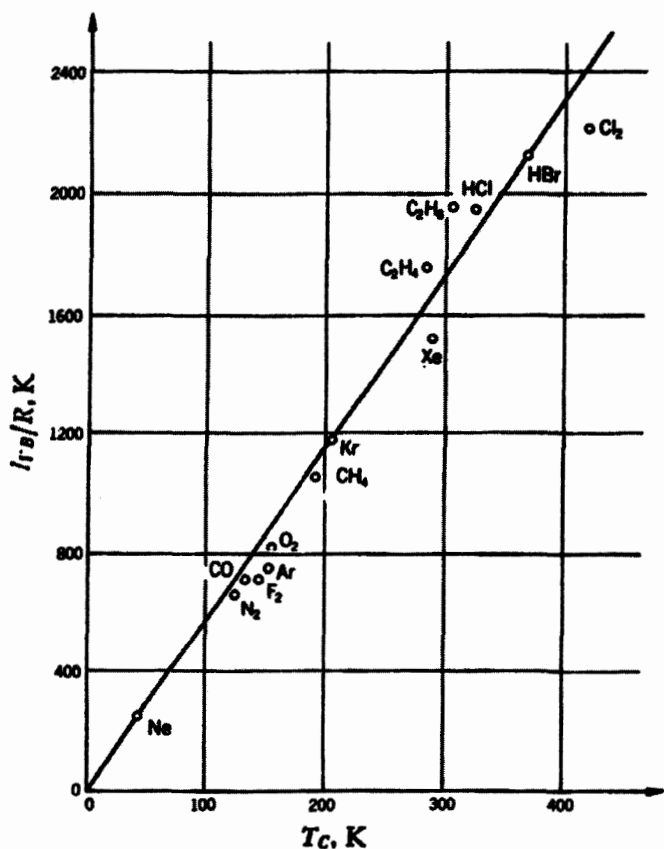
جدول ۴.۱۰ گرمای تبخیر در نقطه جوش متعارف، l_{VB}

l_{VB}/RT_B	$l_{VB}/R,$ K	$l_{VB},$ kJ/kmol	T_B/T_C	$T_C,$ K	$T_B,$ K	مایع
۹٫۴	۲۵۲	۲۱۱۲	۰٫۶۰۹	۴۲٫۵	۲۷٫۱	Ne
۸٫۷	۶۷۱	۵۵۸۳	۰٫۶۱۳	۱۲۶	۷۷٫۳	N _۲
۸٫۹	۷۲۸	۶۰۵۱	۰٫۶۱۴	۱۳۳	۸۱٫۷	CO
۸٫۵	۷۲۷	۶۰۴۶	۰٫۵۹۲	۱۴۲	۸۵٫۲	F _۲
۸٫۷	۷۵۷	۶۲۸۸	۰٫۵۷۸	۱۵۱	۸۷٫۳	Ar
۹٫۱	۸۲۲	۶۸۳۳	۰٫۵۸۶	۱۵۲	۹۰٫۲	O _۲
۹٫۵	۱۰۵۸	۸۷۹۷	۰٫۵۸۱	۱۹۱	۱۱۱	CH _۴
۹٫۸	۱۱۸۰	۹۸۱۲	۰٫۵۷۴	۲۰۹	۱۲۰	Kr
۹٫۲	۱۵۲۱	۱۲٫۶۴۲	۰٫۵۶۹	۲۹۰	۱۶۵	Xe
۱۰٫۴	۱۷۶۶	۱۴٫۶۸۰	۰٫۶۰۱	۲۸۳	۱۷۵	C _۲ H _۶
۱۰٫۶	۱۹۵۳	۱۶٫۲۲۱	۰٫۶۰۱	۳۰۸	۱۸۵	C _۲ H _۴
۱۰٫۲	۱۹۴۶	۱۶٫۱۸۳	۰٫۵۷۸	۳۲۵	۱۸۸	HCl
۱۰٫۳	۲۱۱۹	۱۷٫۶۱۸	۰٫۵۶۷	۳۶۳	۲۰۶	HBr
۹٫۳	۲۲۱۴	۱۸٫۴۰۸	۰٫۵۷۰	۴۱۷	۲۳۸	Cl _۲

* Kuzman Ražnjević, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts*, McGraw-Hill, New York, 1976.

در جدول ۴.۱۰ توجه داشته باشید که نسبتی که در ستون آخر آمده است و تغییر انتروپی ناشی از تبخیر در نقطه جوش متعارف را تشکیل می‌دهد، ثابت نیست بلکه با T_B افزایش می‌یابد. ولی این افزایش کوچک است، از این‌رو به‌طور خیلی تقریبی می‌توانیم l_{VB}/RT_B را در حدود ۹ بگیریم - اینس قاعده مفید، معروف به قاعده تروتون^۱ است که در مواردی که T_C معلوم نیست به‌کار می‌آید.

1. Trouton's rule



شکل ۹.۱۰ يك قانون حالتهاي متناظر برآی گرمای تبخیر مایعات ساده در دمای تقطیل یافته حدود ۰.۶۰.

۴.۱۰ تصعید؛ معادله کیرشهوف

معادله کلابرون 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 در فشار پایین، آنجا که بخار را بتوان گازی کامل انگاشت، روی می‌دهد، به طوری که

$$v''' \approx \frac{RT}{P}$$

چون P کوچک است، v''' بزرگ است - در واقع، آنقدر از حجم ویژه جامد بزرگتر است که می‌توان از v' صرف‌نظر کرد، یعنی

$$v''' - v' \approx v'''$$

بنابراین، معادله کلاپیرون را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} l_s &= R \frac{dP/P}{dT/T^2} \\ &= -R \frac{d \ln P}{d(1/T)} \\ &= -2.30R \frac{d \log P}{d(1/T)} \end{aligned}$$

می‌بینیم که در این معادله l_s برابر است با $2.30R$ - ضرب در شیب منحنی‌ای که از رسم $\log P$ بر حسب $1/T$ به دست می‌آید. فشارهای بخار جامدات معمولاً فقط در یک گستره کوچک دما اندازه‌گیری می‌شوند. در این گستره، منحنی $\log P$ بر حسب $1/T$ عملاً یک خط مستقیم است، یا

$$\log P = -\frac{\text{const.}}{T} + \text{const.}$$

برای مثال، در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۷۳۹ K، فشار بخار منیزیم با دقت قابل قبولی در معادله زیر صدق می‌کند

$$\log P = -\frac{7527}{T} + 8.9589$$

فشار بخار «روی» بین ۵۷۵ و ۶۳۰ K، با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$\log P = -\frac{6787}{T} + 8.972$$

بنابراین از ۷۰۰ تا ۷۳۹ K، گرمای تصعید منیزیم برابر است با $2.30R \times 7527 = 142 \text{ kJ/mol}$ برای روی بین ۵۷۵ و ۶۳۰ K داریم $2.30R \times 6787 = 130 \text{ kJ/mol}$ در دماهای دیگر گرمای تصعید متفاوت است. چنانچه برای فشار بخار داده‌های قابل اطمینانی در دیگر گستره‌های دما وجود می‌داشتند، تغییر دمای l_s را می‌توانستیم به دست آوریم. اما معمولاً این کار غیرممکن است زیرا در دماهای پایین، فشار بخار یک جامد آنقدر ناچیز است که قابل اندازه‌گیری نیست.

در صفحات بعد معادله کیرشهوف برای گرمای تصعید را در هر دمای دلخواهی به دست خواهیم آورد.

تغییر جزئی انتالپی مولی بین دو حالت تعادل یک سیستم شیمیایی از رابطه زیر به دست می آید

$$dh = T ds + v dP$$

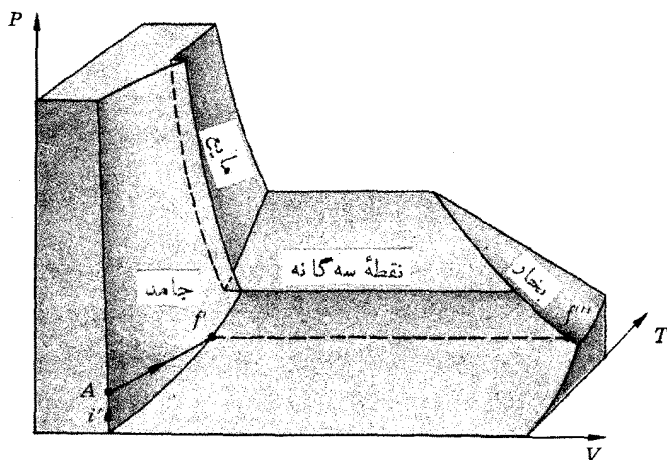
با قراردادن دومین معادله $T ds$ در این رابطه داریم

$$\begin{aligned} dh &= c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \\ &= c_p dT + v(1 - \beta T) dP \end{aligned}$$

تغییر محدود انتالپی بین $P_f T_f$ و $P_i T_i$ برابر است با

$$h_f - h_i = \int_i^f c_p dT + \int_i^f v(1 - \beta T) dP$$

این معادله را در مورد جامدی به کار می بریم که حالت اولیه آن i' در فشار صفر و دمای صفر مطلق است و حالت نهایی آن f' عبارت از حالت جامد اشباع شده است (یعنی جامدی که در آستانه تصعید است) که با نقطه ای بر روی منحنی اشباع جامد واقع در زیر نقطه سه گانه نشان داده شده است. این دو حالت بر روی یک سطح PVT در شکل ۱۰.۱۰ نشان داده شده اند. برای محاسبه تغییر انتالپی از i' تا f' ، می توانیم در طول هر مسیر



شکل ۱۰.۱۰ قسمتی از سطح PVT که در زیر نقطه سه گانه قرار دارد.

برگشت پذیری از i' تا f' انتگرال گیری کنیم. آسانترین آنها مسیری است که با دومرحله $A \rightarrow f'$ و $i' \rightarrow A$ نشان داده شده است، که اولی همدمای درصفرمطلق و دومی همفشار در فشار P است. اگر انتالپی نهایی را با h' و انتالپی اولیه را با h'_0 مشخص کنیم، داریم

$$\begin{aligned} h' - h'_0 &= \int_{i'}^A v'(1 - \beta T) dP + \int_A^{f'} c_p dT \\ &= \int_{i'}^P v' dP + \int_{i'}^T c_p dT \end{aligned}$$

که v' حجم مولی جامد درصفرمطلق و c_p' ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت P است. اما در تمام نقاط واقع بر منحنی تصعید، فشار برای اکثر جامدات خیلی اندک است. برای مثال این فشار برای یخ معمولی از صفر تا تقریباً 650 Pa و برای کادمیوم، از صفر تا 15 Pa است. بنابراین، اگر کاربرد این فرمولها را به جامدات در دماهایی که در آنها فشار بخار خیلی اندک است محدود کنیم، می توانیم از $\int_{i'}^P v' dP$ صرف نظر کنیم و بنویسیم

$$h' = \int_{i'}^T c_p' dT + h'_0 \quad (8-10)$$

چون c_p' ی جامد با فشار تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند، می توان در انتگرال بالامقدار c_p' در فشار اتمسفری را به کار برد.

انتالپی بخار اشباع شده ای را که در شکل ۱۰.۱۰ با نقطه $'''$ مشخص شده است می توان بر اساس این فرض که فشار اشباع شده در یک چنین فشار پایینی مانند یک گاز کامل رفتار می کند محاسبه کرد. با بازگشت به معادله $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ و به خاطر آوردن اینکه انتالپی یک گاز کامل فقط تابعی از دماست، داریم

$$dh''' = c_p''' dT$$

با انتگرال گیری از صفرمطلق تا T ، داریم

$$h''' = \int_{i'''}^T c_p''' dT + h'''_0 \quad (9-10)$$

که h'''_0 انتالپی مولی یک بخار اشباع شده درصفرمطلق است. حال تصعید برگشت پذیر یک مول از جامدی در دمای T و فشار P را که مربوط به گذار از f' به $'''$ در شکل ۱۰.۱۰ است در نظر بگیرید. داریم

$$\begin{aligned} I_g &= h''' - h' \\ &= \int_{i'''}^T c_p''' dT - \int_{i'}^T c_p' dT + h'''_0 - h'_0 \end{aligned}$$

چون با نزدیک شدن T به صفر این دو انتگرال به سمت صفر میل می کنند، نتیجه می شود که

$$l_s \rightarrow h'_s - h'_c, \quad T \rightarrow 0 \text{ وقتی}$$

و گرمای تصعید در صفر مطلق است که با l_0 نشان داده می شود. بنابراین داریم

$$l_s = \int_0^T c_p'' dT - \int_0^T c_p' dT + l_0 \quad (10-10)$$

این معادله که به معادله کیرشهوف موسوم است فقط یک معادله تقریبی است و اعتبار آن به این بستگی دارد که فشار پایین باشد و بخار اشباع شده نظیر یک گاز کامل رفتار کند.

۵.۱۰ ثابت فشار بخار

چنانچه فرض شود بخاری که در تعادل با یک جامد است نظیر یک گاز کامل رفتار می کند، و اگر از حجم جامد در مقایسه با حجم بخار صرف نظر شود، معادله کلاپیرون عبارت می شود از

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_s}{RT^2} dT$$

اگر، علاوه بر این فرضها، فرض کنیم که فشار خیلی اندک است، می توان معادله کیرشهوف را به کاربرد. بنابراین

$$l_s = l_0 + \int_0^T c_p'' dT - \int_0^T c_p' dT$$

ظرفیت گرمایی مولی یک گاز کامل را می توان به صورت حاصل جمع یک جمله ثابت و جمله ای که تابعی از دماست نشان داد. بنابراین

$$c_p'' = c'' + c_i'' \quad (11-10)$$

که c'' برای تمام گازهای تک اتمی برابر $5R/2$ و برای تمام گازهای دو اتمی بجز هیدروژن برابر $7R/2$ است. ضریب c_i'' ناشی از درجات آزادی داخلی بخار است و این خاصیت را دارد که با نزدیک شدن T به سمت صفر یا وقتی گاز تک اتمی است، به سرعت به سمت صفر میل می کند. بنابراین معادله کیرشهوف را می توان به صورت زیر نوشت

$$l_s = l_0 + c_i'' T + \int_0^T c_i'' dT - \int_0^T c_p' dT$$

و بعد از جایگزینی در معادله کلاپیرون، داریم

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_0}{RT^2} dT + \frac{c_0'''}{RT} dT + \frac{\int_0^T c_i'''' dT}{RT^2} dT - \frac{\int_0^T c_p' dT}{RT^2} dT$$

از انتگرال گیری این معادله، بالاخره داریم

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{c_0'''}{R} \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_i'''' dT}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT + i \quad (12-10)$$

که i ثابت انتگرال گیری است. این رابطه خیلی دقیق نیست، اما آنقدر دقیق هست که در مورد اندازه گیریهای تجربی فشار بخار جامدات به کار گرفته شود. این نوع اندازه گیریها معمولاً با خطاهایی همراه هستند که خیلی بزرگتر از خطاهای ناشی از فرضهای آسانساز در به دست آوردن رابطه مورد نظر است.

چنانچه بخاری که بایک جامد در تعادل است تک اتمی باشد، c_0''' دارای مقدار $\frac{5}{2}R$ و c_0'''' صفر است. در این صورت معادله منحنی تصعید عبارت می شود از

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT + i \quad (13-10)$$

با تغییر لگاریتمها به لگاریتمهای اعشاری و بیان فشار بر حسب اتمسفر، داریم

$$\log P = -\frac{l_0}{2.303RT} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{2.303R} \int_0^T \frac{\int_0^T c_p' dT}{T^2} dT + \frac{i}{2.303} - \log 1,013,250$$

دوجمله آخر به ثابت عملی فشار بخار i' موسوم اند. بنابراین

$$\begin{aligned} i' &= \frac{i}{2.303} - \log 1,013,250 \\ &= \frac{i}{2.303} - 6.70052 \end{aligned}$$

بالاخره، با بیان فشار بر حسب میلیمتر، و وارد کردن مقادیر عددی

$$۲۳۰R = ۱۹۱ J/mol \cdot deg$$

و

$$\log ۷۶۰ = ۲۸۸۱$$

و قراردادن

$$B = \frac{۱}{۲۳۰R} \int_0^T \frac{c'_p dT}{T^2}$$

معادله عبارت می‌شود از

$$\log P = -\frac{I_0}{۱۹۱T} + \frac{۵}{۲} \log T - B + i' + ۲۸۸۱$$

این مفیدترین شکل معادله برای فیزیکدانها یا شیمیدانها در آزمایشگاه است.

معادله تصعید به دو طریق به کار می‌رود: (۱) برای به دست آوردن اندازه گیریهای تجربی ثابت فشار بخار i' ، که باید آنها را با محاسبات نظری i' مقایسه کرد؛ (۲) برای محاسبه فشار بخار يك ماده در دماهایی که در آنها P برای اندازه گیری خیلی کوچک است. در هر دو مورد، انتگرال B یا باید بر اساس اندازه گیریهای تجربی c'_p یا مقادیر نظری c'_p محاسبه شود. به این منظور، c'_p بر حسب T از صفر مطلق تا هر دمای بالایی که لازم است رسم می‌شود. سطح زیر منحنی در مقادیر مختلف T با انتگرال گیری عددی به دست می‌آید و بدین طریق تغییر دمای $\int_0^T c'_p dT$ حاصل می‌شود. سپس این مقادیر را به T^2 تقسیم و بر روی کاغذ دیگری بر حسب T رسم می‌کنند. سرانجام سطح زیر این منحنی جدید در مقادیر مختلف T ، تغییر B را با دما به دست می‌دهد.

اگر نتایج اندازه گیریهای فشار بخار در گستره وسیعی از دما موجود باشد، مقدار

عددی $\log P - \frac{۵}{۲} \log T + B$ بر حسب $۱/T$ رسم می‌شود. چون

$$\log P - \frac{۵}{۲} \log T + B = -\frac{I_0}{۱۹۱} \frac{۱}{T} + i' + ۲۸۸۱$$

منحنی حاصل خطی است مستقیم با

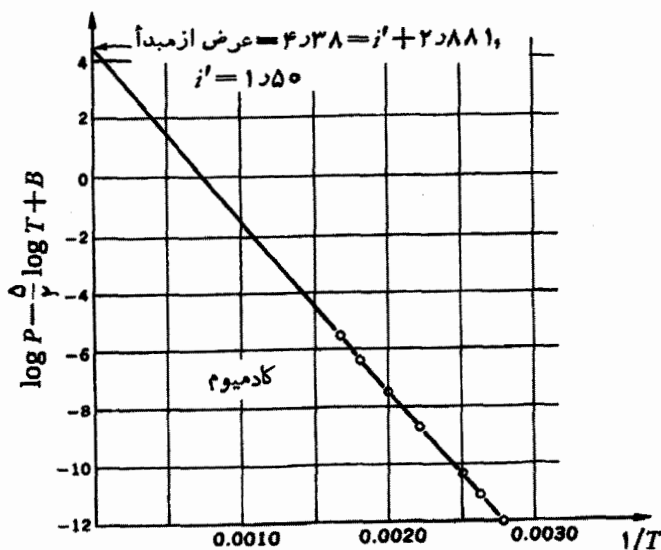
$$\text{شیب} = -\frac{I_0}{۱۹۱}$$

و

$$عرض از مبدأ = i' + ۲۸۸۱$$

جدول ۵.۱۰ داده‌های لازم برای تعیین i' کادمیوم

$1/T$	$\log P - \frac{\Delta}{\gamma} \log T + B$	B	$\frac{\Delta}{\gamma} \log T$	$\log P$	T, K
۰٫۰۰۰۲۷۸	-۱۲٫۰۰	۱٫۸۲	۶٫۳۸	-۷٫۲۴	۳۶۰
۰٫۰۰۰۲۶۳	-۱۱٫۱۴	۱٫۸۸	۶٫۴۵	-۶٫۵۷	۳۸۰
۰٫۰۰۰۲۵۰	-۱۰٫۳۶	۱٫۹۴	۶٫۵۰	-۵٫۸۰	۴۰۰
۰٫۰۰۰۲۲۲	-۸٫۷۲	۲٫۰۸	۶٫۶۳	-۴٫۱۷	۴۵۰
۰٫۰۰۰۲۰۰	-۷٫۴۱	۲٫۲۰	۶٫۷۵	-۲٫۸۶	۵۰۰
۰٫۰۰۰۱۸۲	-۶٫۳۰	۲٫۳۲	۶٫۸۵	-۱٫۷۷	۵۵۰
۰٫۰۰۰۱۶۸	-۵٫۵۲	۲٫۴۱	۶٫۹۴	-۰٫۹۹	۵۹۲



شکل ۱۱.۱۰ منحنی برای تعیین ثابت فشار بخار کادمیوم

داده‌های مربوط به کادمیوم در جدول ۵.۱۰ درج شده است. اندازه گیریهای فشار بخار توسط اگرتون^۱، و راله^۲، و اندازه گیریهای B توسط لانگ^۳ و سایمون انجام گرفته است. از منحنی شکل ۱۱.۱۰، l برابر 112 kJ/mol و l' برابر 1750 به دست می‌آید.

۶.۱۰ اندازه‌گیری فشار بخار

تعیین گرمای تصعید در صفر مطلق، l ، و ثابت فشار بخار، l' ، نیاز به اندازه گیریهای 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 به خود مشغول داشته است و هنوز یکی از شاخه‌های فعال ترمودینامیک جدید را تشکیل می‌دهد. ما فقط چند روشی را که عموماً به کار می‌روند بررسی می‌کنیم:

۱. روش ایستا^۴. وقتی فشار بخار در داخل گستره^۵ بین حدود $2-10$ تا 10^3 میلیمتر Hg (10^{-1} تا 10^5 Pa) است، ظرف حاوی جامد یا مایع را به یک فشارسنج ستون مایعی متصل می‌کنند و بدین ترتیب فشار به‌طور مستقیم به دست می‌آید. لاقل یک دو جین فشارسنج حساستر وجود دارد (مانند سنجه مک‌لند^۶، سنجه بوردن^۶، سیم داغ، یونش). این فشارسنجها اندازه‌گیری فشارهای پایینتر تا 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 نقطه ذوبشان بالاست غالباً مناسب نیست.

۲. روش تبخیری لانگمویر^۷. جامدی که قرار است فشار بخار آن اندازه‌گیری شود بدقت توزین می‌شود و مساحت آن، A ، تعیین می‌شود. سپس جسم جامد در یک محفظه تخلیه شده قرار داده شده و دمای آن تا دمای دلخواه بالا برده می‌شود. این جامد با آهنک ثابتی تبخیر می‌شود و در این حال بخار آن به خارج رانده می‌شود. فرض می‌شود که آهنک تبخیر برابر با آهنکی است که مولکولهای بخار، اگر بین جامد و بخار تعادل برقرار می‌بود، به جامد برمی‌خوردند. در فصل ۵ (مسئله ۵-۵، ۵) نشان داده شد که این آهنک برابر $P/\sqrt{2\pi mkT}$ است، بنابراین آهنک 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 موقعی که ماده مورد نظر به صورت سیمی با نقطه ذوب بالا است خیلی مفید است.

۳. دوش بردن پخش نودسن^۱. این روش نوعی دیگر از روش لانگمویر است که در آن نیازی به اندازه گیری وزن و سطح جامد نیست. در عوض، بخار در حال تبخیر از میان یک روزنه با سطح مقطع معلومی گذرد و آنگاه در یک تله سرد چگالیده می شود. اندازه گیری جرم بخار چگالیده شده بعد از یک فاصله زمانی، کمیت \dot{M} را به دست می دهد.

روشهای ماهرانه زیادی که شامل جذب نوری، چرخیدن امتداد ارتعاش نور با قطبش خطی، اندازه گیری پرتو زایی، تبادل ایزوتوپ و غیره می شوند وجود دارند، ولی این روشها فقط به کار محققان این رشته می خورند. هیچ یک از این روشها آنقدر که به نظر می رسد ساده نیستند و همگی همراه با خطاهایی هستند که ممکن است تا حدود ۵ یا ۱۰ درصد هم برسد. نقدی بر تمامی این روشها، همراه با جداول مفصل، در کتاب سودمندی توسط نسیمانوف^۲ آمده است.

وابستگی کامل فشار بخار به دما نیاز به یک فرمول با چهار ثابت قابل تنظیم دارد. فرمولهای زیادی پیشنهاد شده اند، ولی فرمولی که نسیمانوف بهترین می داند عبارت است از

$$\log P = A - \frac{B}{T} + CT + D \log T \quad (14-10)$$

مقادیر ثابتها و l در کتاب او آورده شده اند.

در رابطه بین l و حد نسبت c_v/β (وقتی $T \rightarrow 0$)، نظم جالب توجهی پیدا شده است. در جدول ۶.۱۰ مقادیر این دو کمیت برای ۲۰ عنصر فلزی درج شده است. منحنی ترسیم شده در شکل ۱۲.۱۰ نشان می دهد که

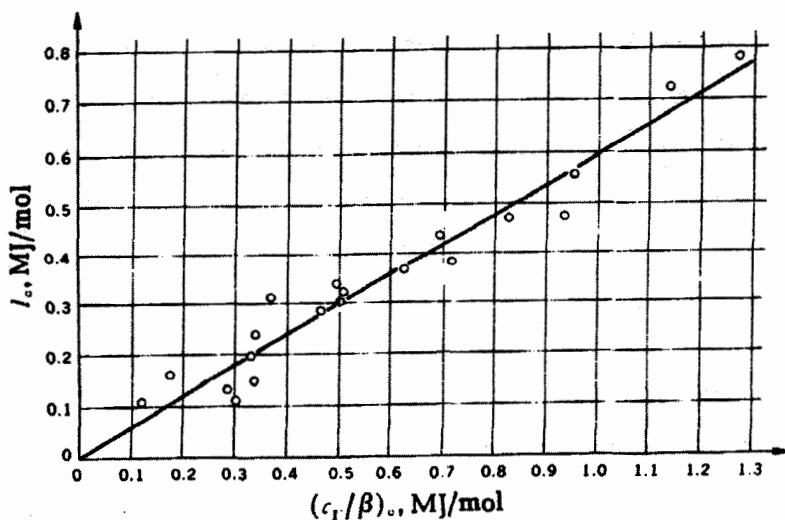
$$l_0 \approx \frac{3}{5} \left(\frac{c_v}{\beta} \right). \quad (15-10)$$

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

I_{\circ} kJ/mol	$(c_p/\beta)_{\circ}$ kJ/mol	فلز	I_{\circ} kJ/mol	$(c_p/\beta)_{\circ}$ kJ/mol	فلز
۱۰۸	۱۲۰	Na	۲۸۴	۴۷۰	Ag
۷۲۲	۱۱۵۰	Nb	۳۱۲	۳۷۴	Al
۱۹۷	۳۳۲	Pb	۳۶۷	۶۳۲	Au
۳۸۲	۷۲۵	Pd	۳۲۱	۵۱۳	Be
۵۵۵	۹۶۴	Pl	۱۱۲	۳۰۲	Cd
۳۰۲	۵۰۷	Sn	۳۳۸	۵۰۰	Cu
۷۸۰	۱۲۸۰	Ta	۲۳۸	۳۴۳	In
۴۷۰	۸۳۵	Th	۴۳۶	۷۰۰	Fe
۴۷۲	۹۲۳	Ti	۱۶۰	۱۷۷	Li
۱۳۱	۲۸۸	Zn	۱۲۶	۳۴۰	Mg



شکل ۱۲.۱۰ گرمای تصعید در صفر مطلق متناسب با $(c_p/\beta)_{\circ}$ است.

مسائل

۱-۱۰ مایع اشباع شده دی اکسید کربن در دمای ۲۹۳K و فشار $10^6 \text{ Pa} \times 5.72$ يك فرایند خفانشی را تا فشار $10^5 \text{ Pa} \times 1.01$ طی می کند. دمای مخلوط حاصل از جامد و بخار ۱۹۵K است. چه کسری از مایع تبخیر می شود؟ (انتالپی مایع اشباع شده در حالت اولیه 24200 J/mol ، و انتالپی جامد اشباع شده در حالت نهایی 6750 J/mol است. گرمای تصعید در حالت نهایی 25100 J/mol است.)

۲-۱۰ ثابت کنید که درحین يك انتقال فاز مرتبه اول، (الف) انتروپی کل سیستم تابعی خطی از حجم کل است و (ب) تغییر انرژی عبارت است از

$$\Delta U = L \left(1 - \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)$$

۳-۱۰ وقتی سرب در فشار اتمسفری ذوب می شود، نقطه ذوب آن ۶۰۰K است، چگالی آن کاهش می یابد و از 11001 g/cm^3 به 10065 g/cm^3 می رسد و گرمای نهان ذوب 24.75 J/g است. نقطه ذوب در فشاری برابر $10^7 \text{ Pa} \times 1.01$ چقدر است؟

۴-۱۰ مقداری آب در نقطه انجماد (T_i, P_i) يك ظرف فولادی محکم را به طور کامل پرمی کند. دما در حجم ثابت تا T_f تقلیل داده می شود، درحالی که فشار تا P_f بالا می رود. (الف) نشان دهید که کسری از آب، y ، که یخ می زند برابر است با

$$y = \frac{v_f'' - v_i''}{v_f'' - v_f'}$$

(ب) فرضهای آسان سازی را که باید در نظر گرفت تا بتوان y را به صورت زیر نوشت، صریحاً بیان کنید

$$y = \frac{v''[\beta''(T_f - T_i) - \kappa''(P_f - P_i)]}{v_f'' - v_f'}$$

(ج) y را به ازای

$$i = 0^\circ\text{C}, 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}; f = -5^\circ\text{C}, 5.98 \times 10^7 \text{ Pa};$$

$$\beta'' = -67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \kappa'' = 120.4 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1};$$

$$v_f'' - v_f' = -102 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$$

محاسبه کنید.

۵-۱۰ (الف) ثابت کنید که برای يك فاز تنها

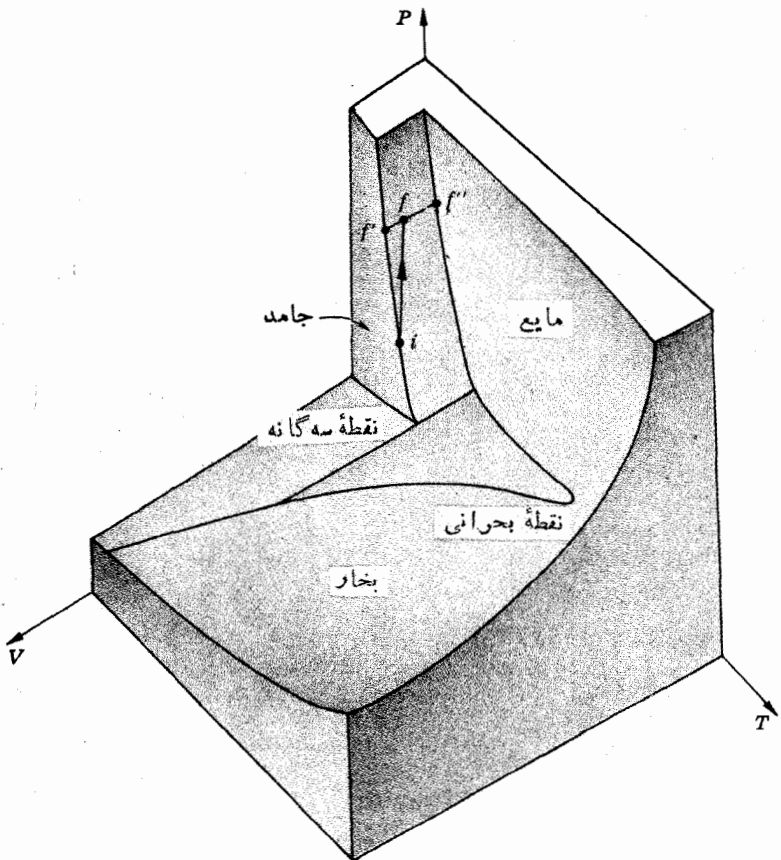
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s = \frac{c_p}{T v \beta}$$

(ب) $(\partial P/\partial T)_v$ را برای یخ در -3°C ، در صورتی که $c_p = 2010 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ ،
 $\beta = 1558 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ و $v = 1099 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ باشد، محاسبه کنید.

(ج) یخ در ابتدا در -3°C و 10^5 Pa است. فشار به طور بی دررو افزایش داده می شود تا اینکه یخ به نقطه ذوب خود برسد. این نقطه ذوب در چه دما و فشاری است؟

[دانهایی: خطی که شیب آن $(\partial P/\partial T)_v$ است درجه نقطه ای خطی را که شیب آن برابر شیب منحنی ذوب، یعنی $-135 \times 10^7 \text{ Pa/K}$ ، است قطع می کند؟]

۹-۱۰ شکل ۱-۱۰ یک سطح ترمودینامیکی را برای آب، آن طور که از سمت مربوط



شکل ۱-۱۰ م

به دمای زیاد دیده می‌شود، نشان می‌دهد. یک کیلوگرم یخ را در حالت i تا حالت f را طی کند:

(الف) چرا حالت f در ناحیه آمیزه است؟ به عبارت دیگر، چرا مقداری از یخ ذوب می‌شود؟

(ب) نشان دهید که کسری از یخ، x ، که ذوب می‌شود با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$x = \frac{s'_f - s'_i}{s_f - s'_f}$$

(ج) به طور صریح بیان کنید که چه فرضهای آسان سازی باید قائل شد تا x را بتوان به صورت زیر نوشت

$$x = \frac{c'_p(T_f - T_i) - T_f v' \beta' (P_f - P_i)}{(l_f)_f}$$

(د) به ازای $T_f = 272\text{K}$ ، $P_f = 1.35 \times 10^7\text{Pa}$ ، $c'_p = 2.01\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ ، $(l_f)_f = 331\text{kJ/kg}$ ، $\beta' = 1.58 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ ، $v' = 1.09 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$ را محاسبه کنید.

۷-۱۰ یک میله فولادی به شکل متوازی السطوح قائم به ارتفاع a و عرض b مطابق شکل ۲-۱۰ در قطعه‌ای از یخ جای دارد، به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی، نیروی ثابت به طرف پایین \mathcal{G} را بر میله وارد می‌آوریم. کل سیستم در دمای 0°C است.

(الف) نشان دهید که کاهش دمای یخی که مستقیماً زیر میله قرار گرفته عبارت است از

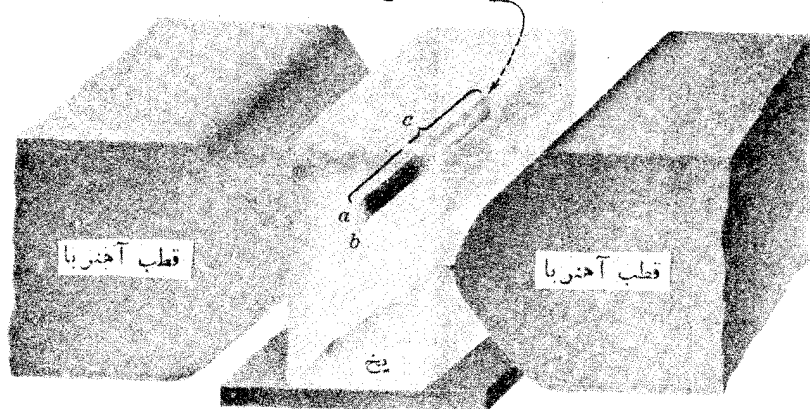
$$\Delta T = \frac{\mathcal{G}T(v' - v'')}{bc l_F}$$

(ب) یخ زیر میله ذوب می‌شود (رک مسئله ۱۰-۶)، و تمام آبی که به این صورت تشکیل شده است به قسمت بالای میله رانده می‌شود و در آنجا دوباره یخ می‌زند. این پدیده به انجماد مجدد معروف است. بنابراین گرما در بالای میله آزاد می‌شود و از طریق فلز و لایه آب زیر فلز هدایت می‌شود و توسط یخ زیر لایه آب جذب می‌شود. نشان دهید سرعتی که با آن میله در یخ فرو می‌رود برابر است با

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{U'T(v' - v'')\mathcal{G}}{\rho l_F^2 bc}$$

که U' ضریب انتقال گرمای سراسری مسیر هدایت گرما، مرکب از فلز و لایه آب،

میله آهنی که در داخل یخ منجمد شده است



شکل م ۱۰-۲

می باشد. U' از رابطه زیر به دست می آید

$$\frac{1}{U'} = \frac{x_m}{K_m} + \frac{x_r}{K_r}$$

که x_m و x_r بترتیب ضخامت فلز و لایه آب اند، و K_m و K_r رسانایی گرمایی آنهاست.

(ج) با فرض اینکه ضخامت لایه آب در حدود 10^{-5} m و رسانایی آن در حدود

$0.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ، طول میله 0.1 m و a و b هر یک برابر 10^{-2} m باشد، وقتی 10^2 N σ

است میله با چه سرعتی پایین می رود؟ (رسانایی گرمایی فولاد $60 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ است.)

۸-۱۰ بعضی از ویژگیهای آب و بخار اشباع شده در نزدیکی نقطه بحرانی در جدول

زیر آمده است

$h''',$ kJ/kg	$h'',$ kJ/kg	$v''',$ $10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$	$v'',$ $10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$	$P,$ 10^5 Pa	$T,$ K
۲۷۹۱۷۲	۸۵۲۷۲	۱۲۷۷۱۲	۱٫۱۵۶۵	۱۵٫۵۵۱	۲۷۳
۲۷۹۹۷۵	۱۰۸۵۷۸	۵۰٫۰۵۲	۱٫۲۵۱۲	۳۹٫۷۷۶	۵۲۳
۲۷۲۸۷۲	۱۳۴۵۷۲	۲۱٫۶۲	۱٫۲۰۴۱	۸۵٫۹۱۷	۵۷۳
۲۵۶۶۶۱	۱۶۷۲۷۹	۸٫۸۲۲	۱٫۲۴۰۷	۱۶۵٫۳۷	۶۲۳
۲۰۹۵۷۲	۲۰۹۵۷۲	۳٫۱۴۷	۳٫۱۴۷	۲۲۱٫۱۴۵	۶۴۷

شکل ۱۰-۳ را بر حسب $P(v''' - v'')/T$ رسم و شیب آن را تعیین کنید و با شیب خط شکل ۱۰-۷ مقایسه کنید.

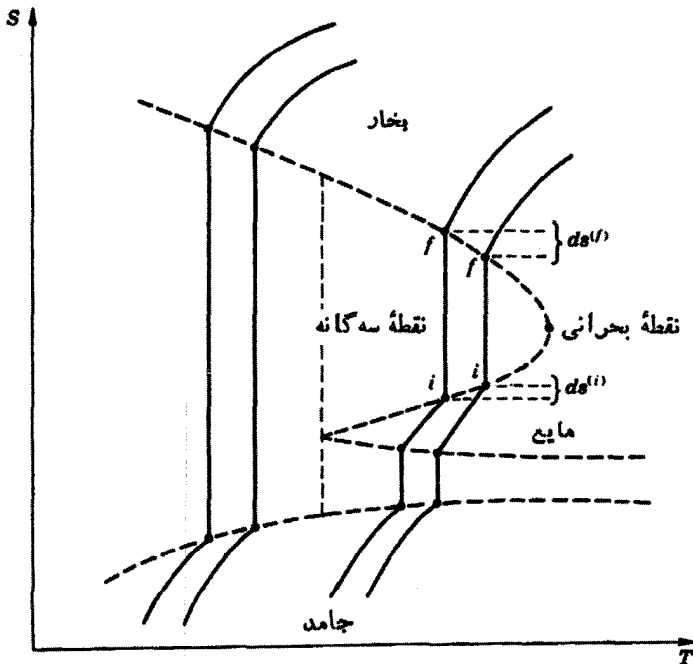
۱۰-۹ در شکل م ۱۰-۳ چندین نمونه از دو گذار فاز مجاور هم - یکی در (T, P) و دیگری در $(T + dT, P + dP)$ - بر روی یک نمودار ST نشان داده شده‌اند. ظرفیت گرمایی در اشباع ثابت به طریق زیر تعریف می‌شود

$$c_{\text{sat}}^{(i)} = T \frac{ds^{(i)}}{dT}$$

و

$$c_{\text{sat}}^{(f)} = T \frac{ds^{(f)}}{dT}$$

نشان دهید



شکل م ۱۰-۳

$$\frac{dl}{dT} - \frac{l}{T} = c_{\text{sat}}^{(f)} - c_{\text{sat}}^{(l)} \quad (\text{الف})$$

$$c_{\text{sat}} = c_p - T v \beta \frac{dP}{dT} \quad (\text{ب})$$

$$\frac{dl}{dT} = c_p^{(f)} - c_p^{(l)} + l \left(\frac{1}{T} - \frac{(v\beta)^{(f)} - (v\beta)^{(l)}}{v^{(f)} - v^{(l)}} \right) \quad (\text{ج})$$

۱۰-۱۰ دو تبخیر مجاور هم، یکی در (T, P) و دیگری در $(T+dT, P+dP)$ را در نظر بگیرید. فرض کنید $v''' \gg v''$ و $v''' = RT/P$. نشان دهید که برای بخار خریب انبساط در اشباع ثابت عبارت است از

$$\frac{1}{v'''} \left(\frac{dv'''}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{l_v}{RT} \right)$$

۱۱-۱۰ با به کار بردن معادله حالت وان دروالس

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

نشان دهید

$$P_c = \frac{a}{\sqrt[3]{b^3}}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{\lambda a}{\sqrt[3]{b^3 R}}$$

و $RT_c/P_c v_c$ را محاسبه کنید.

۱۲-۱۰ با به کار بردن معادله حالت دیتریچی^۱

$$P = \frac{RT}{v-b} e^{-a/RTv}$$

نشان دهید

$$P_c = \frac{a}{\sqrt[3]{e^3 b^3}}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{a}{\sqrt[3]{e^3 R b}}$$

و $RT_c/P_c v_c$ را محاسبه کنید.

۱۳-۱۰ بلورهای یخ دارای وزن اتمی 18 kg/kmol و گرمای ویژه

۰ K 197 kJ/kg می‌باشند. بخار ید را می‌توان یک گاز کامل دواتمی با c_p ثابت تصور کرد. در 301 K ، فشار بخار 51.5 N/m^2 ، و در 299 K برابر 43.75 N/m^2 است. گرمای نهان تصعید را (الف) در 300 K ، (ب) در صفر مطلق و (ج) در 200 K محاسبه کنید.

۱۰-۱۴ گرمای تصعید «روی» در 600 K برابر 130 kJ/mol است. ظرفیت گرمایی روی جامد طوری است که داریم

$$\int_0^{600} c_p' dT = 13800 \text{ J/mol}$$

و B در 600 K برابر 1996 است. فشار بخار روی در 600 K برابر $467 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{Hg}$ است. با فرض اینکه بخار روی یک گاز کامل است، حساب کنید (الف) گرمای تصعید در صفر مطلق و (ب) ثابت فشار بخار را.

۱۰-۱۵ فشار بخار آمونیاک جامد بر حسب میلی‌متر جیوه از رابطه $\ln P = 27.92 - 3754/T$ و فشار بخار آمونیاک مایع از رابطه $\ln P = 24.38 - 3063/T$ به دست می‌آیند.

(الف) دمای نقطه سه گانه چقدر است؟

(ب) سه گرمای نهان در نقطه سه گانه چه مقدارند؟

۱۰-۱۶ نقطه سه گانه هیدروژن در $T_{TP} = 14 \text{ K}$ است. چگالی H_2 جامد در این نقطه 81 kg/m^3 ، و از آن H_2 مایع 71 kg/m^3 است. فشار بخار مایع از رابطه

$$\ln P(\text{atm}) \approx 6.8 - \frac{122}{T} - 0.3 \ln T$$

و دمای ذوب از رابطه

$$T_M = 12 + \frac{P(\text{atm})}{33}$$

به دست می‌آید.

(الف) سه گرمای نهان در نقطه سه گانه را بر حسب R با تقریب ۵ درصد محاسبه کنید.

(ب) شیب منحنی فشار بخار جامد را در T_{TP} محاسبه کنید.

۱۰-۱۷ در مسئله ۱۱-۱۰ نشان داده خواهد شد که شدت باریکه اتمی، I ، که از شکاف

پاریک یر کوره حاوی یر جامد، که در دمای T با بخارش در تعادل است، خارج می‌شود
برابراست با

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

که m جرم اتمی، k ثابت بولتزمن و P فشار یر است. اگر l گرمای نهان مولی باشد،
حجم مولی جامد قابل صرف‌نظر باشد و بخار نظیر یر گاز کامل رفتار کند، نشان دهید

$$\frac{1}{I} \frac{dI}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{l}{RT} - \frac{1}{2} \right)$$

بخش دوم

کاربرد مفاهیم اساسی

مکانیک آماری

۱۰۱۱ اصول اساسی

در بررسی نظریه جنبشی، که در بخش ۱۰.۵ آمد، مولکولهای يك گاز کامل را نمی توانستیم کاملاً مستقل از یکدیگر در نظر بگیریم، زیرا در این صورت مولکولها نمی توانستند به يك توزیع سرعت متعادل برسند. بنابراین فرض کردیم که برهم کنش رخ می دهد، اما فقط در موقع برخورد با سایر مولکولها و با دیوارها. برای توصیف این شکل محدود از برهم کنش، می گوئیم مولکولها «برهم کنشی ضعیف دارند» و یا «مستقل گونه»^۱ هستند. بررسی ذراتی که برهم کنشی نیرومند می کنند خارج از حوزه بحث حاضر است.

مولکولهای يك گاز کامل علاوه بر اینکه مستقل گونه هستند، مشخصه دیگری هم دارند. آنها تمیز ناپذیرند؟ زیرا جایشان در قضا معلوم نیست. در بخش ۱۰.۵ تأکید شد که مولکولها نه مکان مرجعی دارند و نه سرعت مرجعی. ذراتی که جایگاه شبکه ای منظمی را در يك بلور اشغال می کنند تمیز پذیرند، زیرا مقیدند که حول مواضع ثابتی نوسان کنند؛ بنابراین يك ذره را می توان از روی مکان آن از همسایگانش تمیز داد. بررسی آماری يك بلور کامل به عنوان تعدادی ذره تمیز پذیر مستقل گونه، در فصل بعد انجام خواهد شد. در

این فصل توجه خود را به ذرات تمیزناپذیر مستقل گونه یک گاز کامل معطوف می‌کنیم. فرض کنید که یک گاز کامل تک‌اتمی شامل N ذره باشد که N ، طبق معمول، عدد بسیار بزرگی، مثلاً 10^{20} ، است. گاز را محبوس در محفظه‌ای مکعبی شکل به ضلع L در نظر می‌گیریم و ابتدا فرض می‌کنیم که تمام انرژی ϵ هر ذره از نوع انرژی جنبشی انتقالی است، در جهت x داریم

$$\epsilon_x = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 = \frac{(m\dot{x})^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m}$$

که p_x مؤلفه x اندازه حرکت است. چنانچه فرض شود که ذره آزادانه بین دو صفحه به فاصله L از یکدیگر در رفت و آمد است، ساده‌ترین شکل مکانیک کوانتومی می‌گوید که، در یک رفت و برگشت کامل (از یک دیواره به دیواره دیگر و بازگشت مجدد، یا پیمودن مسافت کل $2L$)، حاصلضرب اندازه حرکت ثابت p_x در کل مسیر $2L$ مساوی است با حاصلضرب عدد صحیح n_x در ثابت پلانک h . بنابراین داریم

$$p_x \cdot 2L = n_x h$$

با جایگزین کردن این نتیجه در معادله قبل، داریم

$$\epsilon_x = n_x^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

یا

$$n_x = \frac{L}{h} \sqrt{8m\epsilon_x}$$

مقادیر مجاز انرژی جنبشی ϵ_x گسسته هستند و وابسته به اعداد صحیح n_x ، ولی وقتی n_x به اندازه یک واحد تغییر می‌کند، تغییری که در ϵ_x به وجود می‌آید خیلی کوچک است، زیرا خود n_x خیلی بزرگ است. برای اینکه نشان دهیم n_x نوعاً خیلی بزرگ است، جمعی‌ای مکعبی را در نظر بگیرید که حاوی هلیوم گازی در 300 K باشد و هر بعد آن مثلاً 10 cm باشد. در پایان فصل ۵ [معادله (۲۲-۵)] نشان داده شد که میانگین انرژی یک گاز کامل $3/2 kT$ است. چون یک مولکول دارای سه درجه آزادی است و هیچ جهت مرجعی وجود ندارد، نتیجه می‌شود که میانگین انرژی وابسته به هر درجه آزادی انتقالی برابر $1/2 kT$ است. پس داریم

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \times 300 \text{ K} \\ &= 2.07 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_x &= \frac{0.1 \text{ m}}{6.02 \times 10^{23} \text{ J} \cdot \text{s}} \sqrt{1.8 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ kg} \times 2.07 \times 10^{-21} \text{ J}} \\ &= \frac{0.1 \times 1.075 \times 10^{-24}}{6.02 \times 10^{23}} \\ &\approx 10^9 \end{aligned}$$

بنابراین، وقتی n_x به اندازه واحد تغییر می‌کند، تغییر انرژی به قدری کوچک است که برای اکثر مقاصد عملی می‌توان فرض کرد که انرژی به‌طور پیوسته تغییر می‌کند. این فرض بعداً، وقتی لازم باشد که انتگرال را به جای حاصل جمع قرار دهیم، مفید واقع خواهد شد. با احتساب سه مؤلفه اندازه حرکت، برای انرژی جنبشی کل یک ذره داریم

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{\lambda m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-11)$$

تخصیص یک عدد صحیح به هر یک از n_x ، n_y و n_z معادل است با تعیین یک حالت کوانتومی برای ذره. تمام حالت‌هایی که با مقادیری از n ها که در رابطه $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \text{const.}$ صدق می‌کنند مشخص می‌شوند، دارای انرژی یکسانی هستند. مثالی که گاه‌نگاهیم* آورده است حالت‌های مربوط به مقادیر n_x ، n_y و n_z مندرج در جدول ۱.۱۱ هستند که انرژی هر یک $\epsilon = 66h^2/\lambda m L^2$ است. ۱۲ حالت کوانتومی وجود دارند که وابسته به یک تراز انرژی واحد هستند و بنابراین می‌گوییم که این تراز انرژی دارای واگنی ۱۲ است. در حالت‌های واقعی، $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ عدد بسیار بزرگی است، به طوری که واگنی یک تراز واقعی فوق‌العاده زیاد است.

ترازهای انرژی هرچقدر هم که به یکدیگر نزدیک باشند، باز فقط تعداد گسسته‌ای از آنها برای مولکول‌های یک‌گاز کامل وجود دارد. تعیین جمعیت این ترازهای انرژی به‌هنگام تعادل، یعنی تعیین تعداد ذرات N_x با انرژی ϵ_x ، تعداد ذرات N_y با انرژی ϵ_y

* E. A. Guggenheim, *Boltzmann's Distribution Law*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.

جدول ۱۰۱۱ $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 66$

۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۴	۵	۵	۱	۴	۷	۴	۱	۷	۱	۱	۸	n_x
۵	۴	۵	۲	۷	۱	۱	۷	۴	۱	۸	۱	n_y
۵	۵	۴	۷	۱	۴	۷	۴	۱	۸	۱	۱	n_z

و غیره، مسأله بنیادی مکانیک آماری است. اثبات اینکه تعداد حالت‌های کوانتومی g_i مربوط به یک تراز انرژی i (واگنی تراز) خیلی بزرگتر از تعداد ذراتی است که تراز را پرمی کنند، کار ساده‌ای است (رک مسأله ۱۱-۲). پس داریم

$$g_i \gg N_i \quad (2-11)$$

بنابراین، خیلی بعید است که در هر لحظه یک حالت کوانتومی را بیشتر از یک ذره اشغال کند. در هر لحظه، بعضی از ذرات سریع حرکت می‌کنند و بعضی کند، به طوری که ذرات بین تعداد زیادی حالت‌های کوانتومی مختلف توزیع می‌شوند. با گذشت زمان، ذرات با یکدیگر و با دیواره‌ها برخورد می‌کنند یا فوتون‌هایی را گسیل و جذب می‌کنند، به طوری که هر ذره با رفتن از یک حالت کوانتومی به حالت دیگر، دستخوش تغییرات زیادی می‌شود. فرض اساسی مکانیک آماری آن است که احتمال اشغال شدن تمام حالت‌های کوانتومی یکسان است. احتمال اینکه یک ذره خود را در یک حالت کوانتومی معلوم بیابد برای تمام حالتها یکسان است.

حال N_i ذره را در هر یک از g_i حالت کوانتومی مربوط به انرژی ϵ_i در نظر بگیرید. یک ذره برای اشغال g_i حالت کوانتومی مختلف، g_i راه دارد. ذره دوم هم g_i راه دارد و الی. بنابراین، تعداد کل راهها برای توزیع N_i ذره تمیزپذیر بین g_i حالت کوانتومی، برابر $g_i^{N_i}$ است. اما کمیت $g_i^{N_i}$ زیاد از حد بزرگ است، چرا که به ذرات تمیزپذیری نظیر A ، B و C در شکل ۱۰۱۱ مربوط می‌شود. این شکل ۶ راه متفاوت را، که از آنها سه ذره تمیزپذیر می‌توانند حالت‌های کوانتومی ۲، ۷ و ۱۳ را اشغال کنند، نشان می‌دهد. چنانچه ذرات هویت نداشته باشند، فقط یک راه برای اشغال این حالت‌های کوانتومی خاص وجود دارد، یعنی باید تعداد راههای مختلف را به ۶، که ۳! است تقسیم کرد. تعداد

1	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 ذره تمیزپذیر A، B و C سه حالت کوانتومی معلوم را اشغال کنند.

جایگشتهای N_i جسم تمیزپذیر عبارت است از $N_i!$. پس چنانچه کمیت $g_i^{N_i}$ به این ضریب تقسیم شود نتیجه حاصل برای ذرات تمیزناپذیر برقرار خواهد بود. بنابراین

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{تعداد راههایی که می توان } N_i \\ \text{ذره تمیزناپذیر را بین } g_i \text{ حالت} \\ \text{کوانتومی توزیع کرد} \end{array} \right\} = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (۳-۱۱)$$

باید یادآور شد که N ذره تمیزناپذیر مستقل گونه را فقط برای سادگی در داخل جعبه مکعبی فرض کردیم. براحتی می توانستیم جعبه ای مکعب مستطیل شکل یا سه بعد متفاوت اختیار کنیم، که در این صورت معادله (۳-۱۱) تغییری نمی کرد.

۲۰۱۱ توزیع تعادلی

دیدیم که در مورد یک گاز کامل، حالت های کوانتومی زیادی وجود دارند که به یک تراز انرژی مربوط می شوند و واگنی هر تراز خیلی بیشتر از تعداد ذراتی است که در هر لحظه در آن تراز پیدا می شوند. تصریح اینکه در هر لحظه تعداد

$$\begin{array}{l} N_1 \text{ ذره در تراز انرژی } \epsilon_1 \text{ با واگنی } g_1 \\ N_2 \text{ ذره در تراز انرژی } \epsilon_2 \text{ با واگنی } g_2 \\ \vdots \\ N_i \text{ ذره در تراز انرژی } \epsilon_i \text{ با واگنی } g_i \\ \vdots \end{array}$$

در ظرفی به حجم V وجود دارند، درحالی که تعداد کل ذرات گاز N و انرژی آن U است، در واقع توصیف یک حالت ماکروسکوپی یک گاز است. تعداد راههایی که از آنها می توان به این حالت ماکروسکوپی رسید، Ω ، برابر است با حاصلضرب جملاتی از نوع معادله (۳-۱۱)، یا

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad (4-11)$$

کمیت Ω را احتمال ترمودینامیکی این حالت ماکروسکوپی خاص گویند. اسامی دیگر این کمیت عبارتند از تعداد حالت‌های میکروسکوپی و تعداد سیماها. اسم آن هرچه باشد، هر قدر Ω بزرگتر باشد، احتمال پیدا کردن دستگاه N ذره‌ای در این حالت بیشتر است. فرض بر این است که، چنانچه V ، N و U ثابت نگاه داشته شوند، حالت تعادل گاز، حالت ماکروسکوپی‌ای است که در آن Ω بیشینه است. بنابراین برای پیدا کردن جمعیت تعادلی ترازهای انرژی، به دنبال 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^۲ را به کار ببریم، که به طریق زیر می‌توان آن را به دست آورد: لگاریتم طبیعی فاکتوریل x عبارت است از

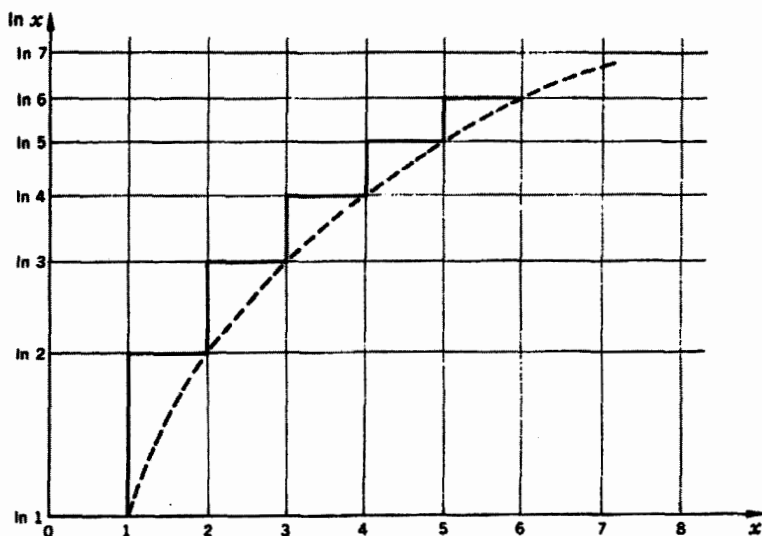
$$\ln(x!) = \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln x$$

چنانچه مطابق شکل ۲.۱۱، یک رشته پله بر روی نموداری که اعداد صحیح در امتداد محور x و $\ln x$ در امتداد محور y های آن برده شده‌اند، رسم کنیم، سطح زیر هر پله درست برابر لگاریتم طبیعی است، زیرا عرض هر پله برابر واحد است. بنابراین سطح زیر پله‌ها از $x=1$ تا $x=x$ برابر با $\ln(x!)$ است. وقتی x بزرگ باشد می‌توان پله‌ها را با منحنی همواری که در شکل ۲.۱۱ با خط چین نشان داده شده است، جایگزین کرد. بنابراین وقتی x بزرگ است داریم

$$\ln(x!) \approx \int_1^x \ln x \, dx$$

با انتگرال گیری جزء به جزء داریم

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x + 1$$



شکل ۲-۱۱ وقتی x بزرگ است، سطح زیر منحنی خط چین تقریباً برابر با سطح زیر پله‌ها $(\ln 2 + \ln 3 + \ln 4 + \dots + \ln x)$ است.

آنگاه اگر از ۱ در مقابل x صرف نظر کنیم، داریم

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x \quad (۵-۱۱)$$

این فرمول، تقریب استرلینگ است.

با به کار بردن تقریب استرلینگ در معادله (۴-۱۱)، داریم

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N_1 \ln g_1 - N_1 \ln N_1 + N_1 + N_2 \ln g_2 - N_2 \ln N_2 + N_2 + \dots \\ &= \sum N_i \ln g_i - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i \end{aligned}$$

یا

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \quad (۶-۱۱)$$

که در آن از رابطه $\sum N_i = N$ استفاده شده است. حال مسأله این است که $\ln \Omega$ را با توجه به شرایط زیر بیشینه کنیم

$$\sum N_i = N = \text{const.} \quad (۷-۱۱)$$

$$\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.} \quad (۸-۱۱)$$

قبل از اینکه با روش ضرایب لاگرانژ اقدام به حل این مسأله بکنیم، باید به خاطر داشته باشیم که ϵ ها و g ها ثابت هستند. تنهامتغیرها عبارتند از جمعتهای ترازهای انرژی، و حاصل جمع آنها، یعنی N ، ثابت است. چون $dN = 0$ ، دیفرانسیل $\ln \Omega$ برابر است با

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \sum d \left(N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \right) = \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum \frac{N_i}{g_i} \left(-\frac{g_i}{N_i^2} \right) dN_i \\ &= \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - d \sum N_i \\ &= \sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i \end{aligned} \quad (۹-۱۱)$$

با صفر قراردادن دیفرانسیل $\ln \Omega$ و گرفتن دیفرانسیل از معادلات (۷-۱۱) و (۸-۱۱)، داریم

$$\begin{aligned} \ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \dots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \dots &= 0 \\ dN_1 + dN_2 + \dots + dN_i + \dots &= 0 \end{aligned}$$

و

$$\epsilon_1 dN_1 + \epsilon_2 dN_2 + \dots + \epsilon_i dN_i + \dots = 0$$

از ضرب کردن دومین معادله در $\ln A$ و سومین معادله در $-\beta$ ، که $-\beta$ و $\ln A$ ضرایب لاگرانژ هستند (رک ضمیمه ب)، داریم

$$\begin{aligned} \ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \dots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \dots &= 0 \\ \ln A dN_1 + \ln A dN_2 + \dots + \ln A dN_i + \dots &= 0 \end{aligned}$$

و

$$-\beta \epsilon_1 dN_1 - \beta \epsilon_2 dN_2 - \dots - \beta \epsilon_i dN_i - \dots = 0$$

اگر این معادلات را با هم جمع کنیم، می‌توانیم ضریب هر dN را برابر صفر قرار دهیم. جمله 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

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (10-11)$$

بنابراین می‌بینیم که جمعیت هر تراز انرژی به‌هنگام تعادل با واکنی تراز متناسب است و با انرژی تراز به‌صورت نمایی تغییر می‌کند. قدم بعدی تعیین اهمیت فیزیکی ضرایب لاگرانژ A و β است.

۳.۱۱ اهمیت A و β

جمعیت N_i مربوط به i امین تراز انرژی از رابطه 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

$$A = \frac{N}{\sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (11-11)$$

حاصل‌جمع‌ی که در مخرج کسر آمده است، در مکانیک آماری نقشی اساسی ایفا می‌کند. این حاصل‌جمع اولین بار توسط بولتزمن معرفی شد و او آن را *Zustandsumme*، یا «جمع بر روی حالتها» نامید. ما اولین حرف این کلمه را به‌صورت یک نماد ریاضی اختیار می‌کنیم، ولی عبارتی که برای آن به‌کار می‌بریم «تابع افراز» است. لذا

$$Z = \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (12-11)$$

و

$$A = \frac{N}{Z} \quad (13-11)$$

با جایگزین کردن این نتیجه در معادله (۱۰-۱۱) داریم

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} \quad (14-11)$$

بعداً نشان داده خواهد شد که Z متناسب با حجم ظرف است. چون خواص يك گاز هم به حجم بستگی دارد و هم به دما، انتظار می رود که رابطه ای بین β و دما وجود داشته باشد. برای وارد کردن مفهوم دما در مکانیک آماری باید، درست نظیر روشی که در فصل ۷ برای یافتن رابطه بین λ و دما انتخاب شد، از ایده اساسی تعادل گرمایی بین دو سیستم کمک بگیریم. در نتیجه، مطابق شکل ۳.۱۱، يك سیستم مرکب منزوی شامل دو نمونه گاز کامل را که توسط يك دیواره رسانای گرما از هم جدا شده اند، در نظر می گیریم. نمادهایی که ترازهای انرژی، جمعیتها و غیره نمونه دوم را بیان می کنند با علامت « \wedge » مشخص می شوند. احتمال ترمودینامیکی سیستم مرکب، Ω ، برابر است با حاصلضرب احتمالات ترمودینامیکی جداگانه، به طوری که لگاریتم آن عبارت است از

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N + \sum \hat{N}_j \ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \hat{N}$$

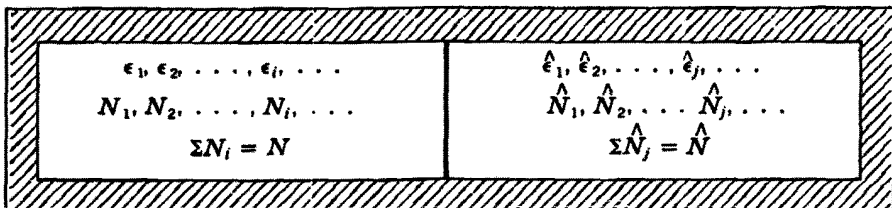
هر نمونه دارای تعداد ثابتی مولکول است، به طوری که

$$\sum N_i = N = \text{const.}$$

و

$$\sum \hat{N}_j = \hat{N} = \text{const.}$$

ولی انرژی هر نمونه به تنهایی ثابت نیست. فقط انرژی کل سیستم مرکب ثابت است، بنابراین داریم



شکل ۳.۱۱ يك سیستم مرکب منزوی شامل دو نمونه گاز کامل که توسط يك دیواره رسانای گرما جدا شده اند. انرژی کل 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 به دست می‌آوریم

$$\sum \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum \ln \frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} d\hat{N}_j = 0$$

$$\ln A \sum dN_i = 0$$

$$\ln \hat{A} \sum d\hat{N}_j = 0$$

$$-\beta \sum \epsilon_i dN_i - \beta \sum \hat{\epsilon}_j d\hat{N}_j = 0$$

با جمع کردن و مساوی با صفر قراردادن هر ضرب dN و $d\hat{N}$ ، دو مجموعه معادله به دست می‌آوریم

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\hat{N}_j = \hat{A} \hat{g}_j e^{-\beta \hat{\epsilon}_j}$$

که در آنها تمام کمیتها، به جز β ، متفاوت هستند. وقتی دو سیستم که به وسیله دیوارهٔ رسانا از یکدیگر جدا شده‌اند به تعادل می‌رسند، دماها و β های آنها یکسان‌اند. رسیدن به این نتیجه که β به دما مربوط است، اجتناب‌ناپذیر می‌شود.

در فصل ۸ نشان داده شد که انتروپی یک سیستم منزوی هنگامی که خود به خود دستخوش یک فرایند برگشت‌ناپذیر می‌شود، افزایش می‌یابد. در خاتمهٔ چنین فرایندی، وقتی تعادل برقرار می‌شود، انتروپی دارای بیشینهٔ سازگار با انرژی و حجم سیستم است. احتمال ترمودینامیکی نیز افزایش می‌یابد و با نزدیک شدن حالت تعادل، به سمت یک بیشینه میل می‌کند. بنابراین ما به دنبال رابطه‌ای بین S و Ω هستیم. دو سیستم مشابه A و B را که با یکدیگر در تماس گرمایی هستند، یکی با انتروپی S_A و احتمال ترمودینامیکی Ω_A ، دیگری با انتروپی S_B و احتمال ترمودینامیکی Ω_B ، در نظر بگیرید. چون انتروپی یک متغیر فزونور است، انتروپی کل سیستم مرکب برابر است با

$$S = S_A + S_B$$

اما، احتمال ترمودینامیکی برابر است با حاصلضرب احتمالات ترمودینامیکی، یا

$$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$$

اگر قرار دهیم

$$S = f(\Omega)$$

خواهیم داشت

$$f(\Omega_A \Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$$

تنها تابعی که در این رابطه صدق می کند لگاریتم است. با وارد کردن يك ثابت اختیاری k' ، می توان رابطه

$$\boxed{S = k' \ln \Omega} \quad (15-11)$$

را بین انتروپی و احتمال ترمودینامیکی نوشت.

قانون اول ترمودینامیک برای يك فرایند بینهایت کوچک يك سیستم هیدروستاتیکی عبارت است از

$$dQ = dU + P dV$$

چنانچه فرایند بین دو حالت تعادل نزدیک به هم روی دهد، می توان آن را به صورت برگشت پذیر انجام داد، که در این حالت $dQ = T dS$ ، و داریم

$$dU = T dS - P dV$$

حال اگر قید کنیم که فرایند برگشت پذیر در حجم ثابت V روی می دهد، پیوند مهم بین ترمودینامیک و مکانیک آمادی، یعنی

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} \quad (16-11)$$

را به دست خواهیم آورد. چون می توان هم S و هم U را توسط مکانیک آماری محاسبه کرد، عبارات دیفرانسیلی $(\partial S / \partial U)_V$ ، عکس دمای کلین دا به دست می دهد. به این طریق مفهوم ماکروسکوپیکی دما داد مکانیک آمادی می شود.

با به کار بردن روش لاگرانژ برای پیدا کردن مقادیر تعادلی جمعیت های تراز انرژی [معادلات (۹-۱۱) و (۱۰-۱۱)]، 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. در نتیجه

$$\beta = \frac{d \ln \Omega}{dU} = \frac{1}{k'} \frac{d}{dU} k' \ln \Omega = \frac{1}{k'} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_T$$

چون $(\partial S / \partial U)_T = 1/T$ ، به نتیجه زیبایی زیر می‌رسیم

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k'T}} \quad (17-11)$$

وقتی مقادیر واقعی ϵ ها 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 i امین تراز انرژی عبارت است از

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

با قرار دادن $1/k'T$ به جای β و N/Z به جای A ، داریم

$$\boxed{N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/k'T}} \quad (18-11)$$

که در آن

$$\boxed{Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/k'T}} \quad (19-11)$$

تابع افراز Z ، دربرگیرنده مرکز اطلاعات آماری راجع به ذرات سیستم است،

از این رو ارزش دارد 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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V &= \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{k'T^2}\right) e^{-\epsilon_i/k'T} \\ &= \frac{1}{k'T^2} \sum \epsilon_i g_i e^{-\epsilon_i/k'T} \\ &= \frac{Z}{Nk'T^2} \sum \epsilon_i N_i \\ &= \frac{ZU}{Nk'T^2} \end{aligned}$$

که از آنجا نتیجه می شود

$$\boxed{U = Nk'T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V} \quad (۲۰-۱۱)$$

و با معلوم بودن $\ln Z$ به صورت تابعی از T و V ، می توان U را محاسبه کرد. همچنین

$$S = k' \ln \Omega$$

که، طبق معادله (۶-۱۱)

$$\ln \Omega = \sum N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N$$

و از آنجا

$$S = -k' \sum N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + k'N$$

به جای N_i/g_i مقدارش را از معادله (۱۸-۱۱) قرار می دهیم، و داریم

$$S = -k' \sum N_i \left(\ln \frac{N}{Z} - \frac{\epsilon_i}{k'T}\right) + k'N$$

و، بالاخره

$$\boxed{S = Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk'} \quad (۲۱-۱۱)$$

که وقتی $\ln Z$ معلوم باشد روشی برای محاسبه S برای ما فراهم می‌سازد. تابع هلمهولتز را نیز می‌توان برحسب تابع افراز S از معادله (۱۱-۲۱) تعیین کرد. چون

$$F = U - TS$$

پس

$$\begin{aligned} F &= U - T \left(Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk' \right) \\ &= -k'T(N \ln Z - N \ln N + N) \end{aligned}$$

بنابراین

$$F = -k'T(N \ln Z + \ln N!) \quad (11-22)$$

یک معادله دیگر که دارای اهمیت است، رابطه بین فشار و تابع افراز است. چون

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -P dV - S dT \end{aligned}$$

نتیجه می‌شود که

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

از جایگزینی مقدار F در معادله (۱۱-۲۲)، داریم

$$P = Nk'T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (11-23)$$

به طوری که باز وقتی $\ln Z$ به صورت تابعی از T و V معلوم باشد، می‌توان فشار را محاسبه کرد.

مزیت مکانیک آماری این است که مجموعه‌ای از قواعد ساده برای به دست آوردن ویژگی‌های سیستم ذراتی که برهم کنشی ضعیف دارند، فراهم می‌آورد:

۱. با استفاده از مکانیک کوانتومی، مقادیر ϵ مربوط به حالت‌های کوانتومی را پیدا کنید.
۲. تابع افراز Z را برحسب T و V پیدا کنید.
۳. با گرفتن 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 تک اتمی

برای به کار بردن قواعد مطرح شده در بخش قبل در مورد 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 جمع بندی بر روی تمام ترازهای انرژی صورت می گیرد. چنانچه عبارت

$$Z = \sum_{\text{حالتها}} e^{-\epsilon_j k'T}$$

را روی تمام حالت‌های کوانتومی جمع کنیم درست همان نتیجه به دست می آید. ما ابتدا فقط انرژی جنبشی انتقالی ذرات محبوس در یک جعبه مکعب مستطیل شکل را که ابعاد x ، y و z آن برترتیب a ، b و c هستند، به حساب می آوریم. انرژی حالت کوانتومی z توسط معادله (۱-۱۱) به صورت زیر تعیین می شود

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

که n_x ، n_y و n_z اعداد کوانتومی مشخص کننده حالت‌های کوانتومی مختلف هستند. بنابراین تابع افراز یک حاصل جمع سه تایی است؛ بدین ترتیب

$$Z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)}$$

یا

$$Z = \sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2)} \sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_y^2/b^2)} \sum e^{-(h^2/8mk'T)(n_z^2/c^2)}$$

از آنجا که مقادیر n_x ، n_y و n_z که منجر به مقادیر قابل ملاحظه انرژی می شوند خیلی بزرگ هستند و چون تغییر n_x یا n_y یا n_z به اندازه یک واحد، تغییر خیلی کوچکی در انرژی

ایجاد می کند، با قراردادن علامت انتگرال به جای علامت جمع و نوشتن رابطه بالا به صورت

$$Z = \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/\lambda mk'T)(n_x^2/a^2)} dn_x \right] \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/\lambda mk'T)(n_y^2/b^2)} dn_y \right] \\ \times \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/\lambda mk'T)(n_z^2/c^2)} dn_z \right]$$

هیچ خطایی پیش نمی آید. هر یک از این انتگرالها از نوع زیر است (رک ضمیمه ج)

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

بنابراین

$$Z = \left[\frac{a}{2} \sqrt{\frac{\lambda \pi m k' T}{h^2}} \right] \left[\frac{b}{2} \sqrt{\frac{\lambda \pi m k' T}{h^2}} \right] \left[\frac{c}{2} \sqrt{\frac{\lambda \pi m k' T}{h^2}} \right]$$

و چون $abc = V$

$$Z = V \left(\frac{\lambda \pi m k' T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (24-11)$$

و

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\lambda \pi m k'}{h^2} \right) \quad (25-11)$$

۱. فشار یک گاز کامل تک اتمی

$$P = Nk'T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

$$= Nk'T \left(\frac{1}{V} \right)$$

$$= \frac{N}{V} k'T \quad (26-11)$$

از مقایسه این نتیجه با عبارت $P = NkT/V$ برای فشار (معادله ۵-۲۳)، که براساس نظریه جنبشی گازها به دست آمده و در آن k ثابت بولتزمن است، می بینیم که ضریب ثابت

اختیاری k' که در معادله $S = k' \ln \Omega$ وارد شده است چیزی جز ثابت بولتزمن نیست، یعنی

$$k' = k = \frac{R}{N_A} \quad (۲۷-۱۱)$$

۲. انرژی یک گاز کامل تک اتمی

$$\begin{aligned} U &= NkT^\gamma \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_\nu \\ &= NkT^\gamma \left(\frac{\gamma}{T} \right) \\ &= \frac{\gamma}{2} NkT \end{aligned} \quad (۲۸-۱۱)$$

این درست همان نتیجه‌ای است که از طریق نظریه جنبشی گازها برای یک گاز کامل تک اتمی بدست آمد و نشان می‌دهد که وقتی ذراتی که هر یک دارای سه درجه آزادی انتقالی هستند بدتعادل آماری می‌رسند، انرژی هر ذره برابر $3/2 kT$ می‌شود.

۳. انتروپی یک گاز کامل تک اتمی

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk \\ &= Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{\gamma}{2} \ln T + \ln \left(\frac{\gamma \pi m k}{h^2} \right)^{\gamma/2} \right] + \frac{\gamma}{2} Nk + Nk \\ &= Nk \left[\frac{\gamma}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{\gamma \pi m k}{h^2} \right)^{\gamma/2} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

چنانچه یک مول از گاز را در نظر بگیریم، $N = N_A$ و $N_A k = R$. بنابراین

$$s = c_v \ln T + R \ln \nu + R \ln \frac{(\gamma \pi m k / h^2)^{\gamma/2}}{N_A} + \frac{5}{2} R \quad (۲۹-۱۱)$$

این عبارت باید با معادله (۵-۸)، یعنی

$$s = c_v \ln T + R \ln \nu + s_0$$

مقایسه شود، و می‌بینیم که نه فقط توانستیم بدوسیله روشهای مکانیک آماری بدین معادله

برسیم بلکه توانستیم ثابت s_0 را نیز محاسبه کنیم. معادله (۱۱-۲۹) که اولین بار توسط ساکورا و تترود^۲ به دست آمد معمولاً به همین اسامی خوانده می شود.

۶.۱۱ تقسیم مساوی^۳ انرژی

هرگاه نظریه جنبشی و مکانیک آماری هردو را در مورد مولکولهای یک گاز کامل (هریک با سه درجه آزادی انتقالی) به کار ببریم، به این نتیجه می رسیم که در حالت تعادل، انرژی هر ذره وابسته به هریک از درجات آزادی انتقالی عبارت است از $kT/2$. روشهای نظریه جنبشی را نمی توان در مورد درجات آزادی ارتعاشی و چرخشی به کار برد، ولی روش آماری ساده ای که اخیراً شرح داده شد قادر است در بررسی نه فقط انرژی جنبشی انتقالی، بلکه همه انواع انرژی مولکولی به کار گرفته شود.

ویژگی تابع افراز که آن را تا این حد سودمند می کند آن است که هر موقع انرژی یک مولکول به صورت مجموعه جملات مستقلی که هر یک به درجه آزادی متفاوتی مربوط است، بیان شود، داریم

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon'' + \epsilon''' + \dots$$

در نتیجه

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\epsilon kT} = \sum e^{-(\epsilon' + \epsilon'' + \epsilon''' + \dots)kT} \\ &= \sum e^{-\epsilon' kT} \sum e^{-\epsilon'' kT} \sum e^{-\epsilon''' kT} \dots \\ &= Z' Z'' Z''' \dots \end{aligned} \quad (۱۱-۳۰)$$

چنانچه انواع مختلف انرژی به کمک فیزیک کلاسیک محاسبه شوند، رسیدن به اصل کلاسیک تقسیم مساوی انرژی کار ساده ای است. معادله (۱۱-۲۰)، یعنی

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_r$$

را اختیار می کنیم و آن را به صورت زیر می نویسیم

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial (1/kT)}$$

$$\langle \epsilon \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

فرض کنید ϵ شامل جملاتی معرف انرژی جنبشی انتقالی از نوع $1/2 mv^2$ ، انرژی جنبشی چرخشی از نوع $1/2 I\omega^2$ ، انرژی ارتعاشی از نوع $1/2 k\xi^2 + 1/2 m\xi^2$ ، و غیره باشد. این شکلهای مختلف انرژی همگی به صورت جملات مربعی از نوع $b_i p_i^2$ بیان می شوند. فرض کنید تعداد چنین جملاتی f باشد، یعنی

$$\epsilon = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + \dots + b_f p_f^2$$

در این صورت چون تابع افراز برابر حاصلضرب توابع افراز جداگانه است، داریم

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta b_1 p_1^2} dp_1 \int_0^\infty e^{-\beta b_2 p_2^2} dp_2 \dots \int_0^\infty e^{-\beta b_f p_f^2} dp_f$$

فرض کنید

$$y_i = \beta^{1/2} p_i \quad \text{و} \quad dy_i = \beta^{1/2} dp_i$$

آنگاه داریم

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i &= \int_0^\infty e^{-\beta b_i y_i^2 / \beta} dy_i / \beta^{1/2} \\ &= \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-b_i y_i^2} dy_i \\ &= \beta^{-1/2} K_i \end{aligned}$$

که K_i شامل β نیست. حال تابع افراز به شکل زیر درمی آید

$$\begin{aligned} Z &= \beta^{-1/2} K_1 \cdot \beta^{-1/2} K_2 \dots \beta^{-1/2} K_f \\ &= \beta^{-f/2} K_1 K_2 \dots K_f \end{aligned}$$

که هیچ یک از K ها شامل β نیست. چون $\langle \epsilon \rangle = -\partial(\ln Z) / \partial \beta$ ، داریم

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{f}{2} \ln \beta + \ln K_1 + \ln K_2 + \dots + \ln K_f \right) \\ &= \frac{f}{2\beta} \end{aligned}$$

و چون $\beta = 1/kT$ ، داریم

$$\boxed{\langle \epsilon \rangle = \frac{f}{2} kT} \quad (11-31)$$

بنابراین گفته شده است که، وقتی تعداد زیادی ذرات مستقل گونه تمیзнаپذیر که انرژیشان به صورت حاصل جمع f جمله مربعی بیان می شود به تعادل برسند، انرژی متوسط هر ذره f برابر $kT/2$ است. این همان اصل مشهور تقسیم مساوی انرژی است.

یک گاز کامل تک اتمی دارای سه درجه 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 $c_p = c_v + R$ ، $c_p = 5/2 R$ ، $c_p = 5/3 \gamma$ و این محاسبات با نتایج تجربی مندرج در بخش ۴.۵ مطابقت دارند.

گازهای دو اتمی H_2 ، D_2 ، O_2 ، N_2 ، CO و NO ، در نزدیکی دمای اتاق - که چرخش روی می دهد، ولی ارتعاش به وقوع نمی پیوندد - به شکل دمبل اند و دو درجه آزادی دارند. بنابراین، انرژی مولی برابر است با

$$u = \frac{5}{2} RT$$

و

$$c_v = \frac{5}{2} R, \quad c_p = \frac{7}{2} R, \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

که با نتایج بخش ۴.۵ نیز مطابقت دارند.

وقتی مولکولهای چند اتمی «نرم» اند و بآسانی با بسامدهای بسیاری، مثل q ، ارتعاش می کنند، اصل تقسیم مساوی انرژی ایجاب می کند که

$$u = (3+q)RT$$

و

$$c_v = (3+q)R, \quad c_p = (4+q)R, \quad \gamma = \frac{4+q}{3+q}$$

چنانچه q بزرگ باشد، γ تقریباً یک است. این نتیجه با تجربه ناسازگاری کامل دارد.

ظرفیتهای گرمایی چنین مولکولهایی ثابت نیستند بلکه به اندازه قابل ملاحظه‌ای، حتی در دمای اتاق، با دما تغییر می‌کنند، و γ نزدیک واحد نیست.

وقتی اصل تقسیم مساوی انرژی درباره جامدات ومایعات به کار می‌رود، ناسازگاری از این هم بیشتر است، و این اصل باید، به سود نظریه‌های کوانتومی، کنار گذاشته شود.

۷.۱۱ توزیع تندیهای مولکولی

اگر در یک گاز کامل که شامل N مولکول است، w معرف تندی یک مولکول باشد، اغلب لازم می‌آید که 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 محاسبه این انتگرالها باید عبارت dN_w را بر حسب w - رابطه‌ای که به قانون ماکسولی توزیع تندیهای مولکولی معروف است - بدانیم. در شیوه اولیه به دست آوردن این قانون توسط ماکسول، به کار گرفتن هیچ قانون فیزیکی حاکم بر رفتار مولکولها هنگام برخورد با یکدیگر یا با دیواره لازم نمی‌آید. این قوانین فیزیکی در فرض اساسی بی‌نظمی^۱ نهفته‌اند. این فرض عبارت از این است که در تعادل یا نزدیک آن، سرعت مولکولها هیچ جهت مرجعی ندارد و مولکولها هیچ مکان مرجعی در داخل ظرف ندارند. چون این خصوصیات بی‌نظمی با آنچه که در بررسی ساده مکانیک آماری در این فصل آمده بود، یکسان‌اند، ما قانون توزیع ماکسول را از مکانیک آماری به دست می‌آوریم.

با معادله‌ای که تعداد مولکولها در حالت تعادل، N_e ، (جمعیت تعادلی تراز انرژی ϵ) را بر حسب انرژی ϵ بیان می‌کند، یعنی معادله (۱۱-۱۸)، شروع می‌کنیم

$$N_e = \frac{N}{Z} g_e e^{-\epsilon/kT}$$

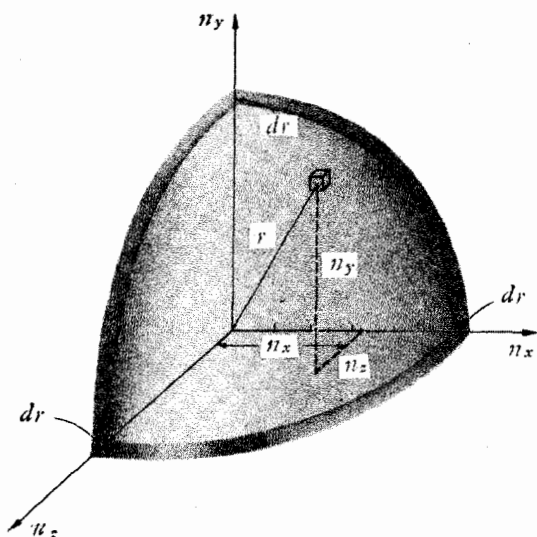
که در آن g_e تعداد حالت‌های کوانتومی است که در دسترس مولکولهای با انرژی ϵ می‌باشد (واکنی تراز انرژی ϵ). این حالتها مربوط به مقادیر صحیح مثبت برای هر n_x ، n_y ، و n_z

برطبق معادله (۱-۱۱)، یعنی

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{L^2}{h^2} \lambda m \epsilon = r^2$$

هستند. در یک فضای سه بعدی اقلیدسی با مختصات n_x ، n_y و n_z ، هر واحد حجم شامل یک حالت کوانتومی خواهد بود. یک چنین فضایی در شکل ۴.۱۱ نشان داده شده است، که در آن فضای شامل عناصر با حجم واحد مربوط به انرژیهای مولکولی بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ ، میان $1/8$ مثبت دو سطح کروی به شعاعهای $r = (L/h)(\lambda m \epsilon)^{1/2}$ و $r + dr$ واقع می شود. حجم این ناحیه dg_ϵ است، که

$$\begin{aligned} dg_\epsilon &= \frac{1}{8} 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{1}{8} 4\pi \cdot \frac{L^2}{h^2} \lambda m \epsilon d \left[\frac{L}{h} (\lambda m \epsilon)^{1/2} \right] \end{aligned}$$



شکل ۴.۱۱ فضای عدد کوانتومی. تمام مولکولهایی که انرژیهایشان بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ قرار دارد، دارای اعداد کوانتومی ای هستند که در محدوده بین دو سطح کروی به شعاعهای r و $r + dr$ قرار می گیرند، که $r = (L/h)(\lambda m \epsilon)^{1/2}$.

با ساده کردن این رابطه و قراردادن $V = L^3$ ، داریم

$$dg_\epsilon = \frac{\sqrt{2}\pi V (\sqrt{2}m)^{3/2}}{h^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (۳۲-۱۱)$$

واضح است که dN_ϵ ، یعنی تعداد مولکولها در گستره انرژی بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ ، برابر است با

$$dN_\epsilon = N \frac{dg_\epsilon}{Z} e^{-\epsilon/kT} \quad (۳۳-۱۱)$$

در معادله (۳۳-۱۱) نشان دادیم که تابع افراز گاز کامل برابر است با

$$Z = V \left(\frac{\sqrt{2}\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

بنابراین

$$\frac{dg_\epsilon}{Z} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{3/2} (kT)^{3/2}} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

چنانچه تندی یک مولکول w باشد، داریم

$$\epsilon = \frac{1}{2} m w^2$$

و با جایگزینی dg_ϵ/Z و ϵ در معادله (۳۳-۱۱)، داریم

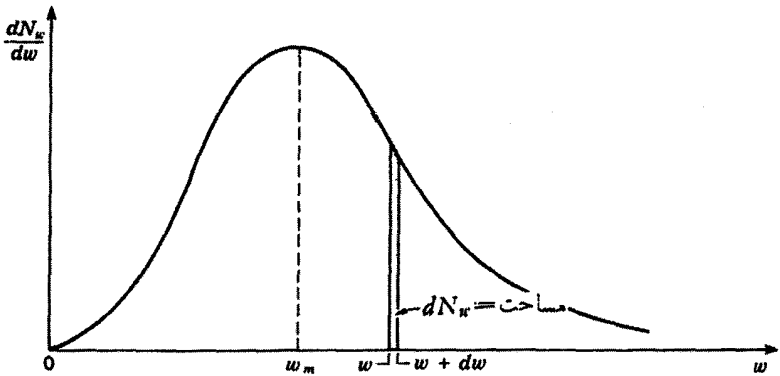
$$dN_w = \frac{\sqrt{2}N}{\pi^{3/2} (kT)^{3/2}} \left(\frac{1}{2} m w^2 \right)^{1/2} m w d(w e^{-(1/2) m w^2 / kT})$$

و بالاخره

$$\boxed{\frac{dN_w}{dw} = \frac{\sqrt{2}N}{V \sqrt{2}\pi} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} w^2 e^{-(1/2) m w^2 / kT}} \quad (۳۴-۱۱)$$

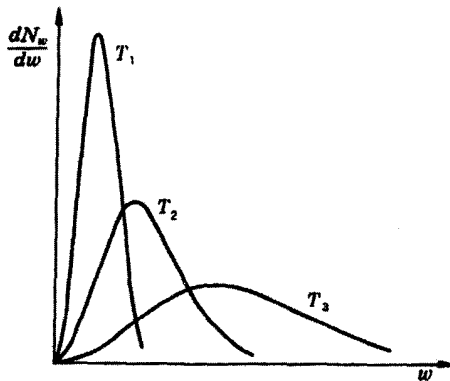
عبارت سمت راست، تابع مشهور توزیع تندی ماکسول است که در شکل ۵.۱۱ رسم شده است. شکل ۶.۱۱، این تابع را برای سه دمای مختلف نشان می‌دهد. هرچه دما بالاتر باشد، پراکندگی مقادیر تندی زیادتر است.

معادله ماکسول برای توزیع تندیهای مولکولی هم به طور مستقیم و هم به طور غیرمستقیم از نظر تجربی تأیید شده است. یکی از متقاعدکننده‌ترین آزمایشها را استرمن^۱،

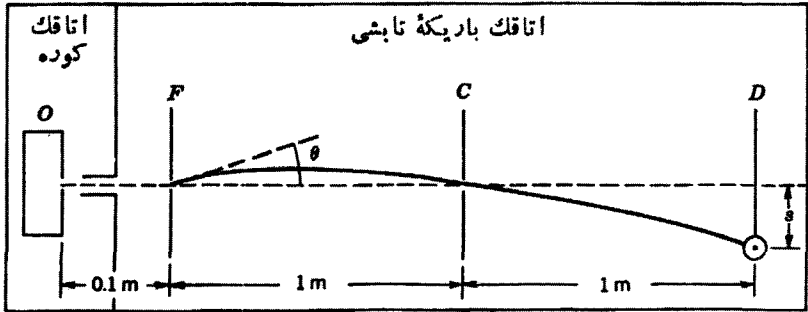


شکل ۵.۱۱ منحنی تابع توزیع تندی ماکسول.

سیمپسون^۱ و اشترن^۲ در سال ۱۹۲۷/۱۳۲۶ به وسیله دستگاهی که در آن اتمها فقط توسط نیروی گرانشی منحرف می شوند انجام دادند. این دستگاه طرح وار در شکل ۷.۱۱ نمایش داده شده است. اتمهای سزیوم از یک شکاف خیلی باریک در کوره O واقع درست چپ یک اتاقک طویل که تا حد زیادی از هوا تخلیه شده است، خارج می شوند. اکثر این اتمها توسط دیافراگم F متوقف می شوند و آنهایی که از شکاف می گذرند تشکیل یک باریکه نازک



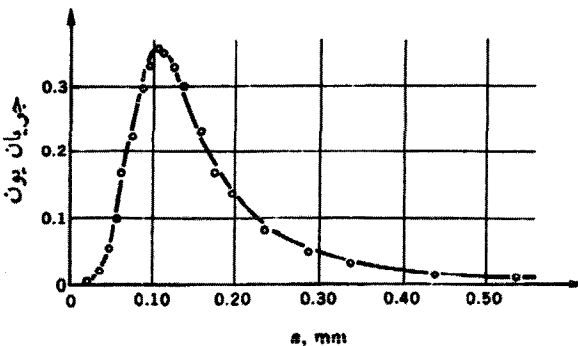
شکل ۶.۱۱ توزیع سرعت ماکسولی در دماهای مختلف، $T_3 > T_2 > T_1$.



شکل ۷۰۱۱ دستگاه استرمن، سیمپسون و اشترن برای انحراف یک باریکه مولکول توسط نیروی گرانش. O ، کوره، F و C ، شکافها و D ، آشکارساز است.

تقریباً افقی می‌دهند. شکاف C ، معروف به شکاف همخط سازا در نیمه راه بین F و آشکارساز D قرار دارد. آنها به روش یونش سطحی آشکار می‌شوند. در این روش تقریباً هراتم سزیوم که به یک سیم تنگستن داغ برمی‌خورد، به صورت یک یون مثبت سیم را ترک می‌کند و توسط یک صفحه که بار منفی دارد، جمع می‌شود. بنابراین جریان صفحه، میزانی از تعداد اتمهای سزیومی که در واحد زمان به سیم آشکارساز برمی‌خورند به دست می‌دهد.

یک تحلیل ساده از مسیرهای سهمی شکل اتمهایی که از F و C عبور می‌کنند، رابطه‌ای بین انحراف s و تندی w به دست می‌دهد. زاویه شروع مسیر θ عملاً صفر است. نتایج تجربی در شکل ۸.۱۱ نشان داده شده‌اند، که در آن منحنی هموارتریسی از تابع ماکسول



شکل ۸۰۱۱ توزیع تندیهای اتمهای سزیوم در باریکه اتمی که توسط نیروی گرانشی منحرف شده است. (استرمن، سیمپسون و اشترن.)

است و نقطه‌های مشخص شده نقاط تجربی اند.

۸.۱۱ تعبیر آماری کار و گرما

تا به حال تعادل آماری تعداد زیادی N ذره مستقل گونه تمیزناپذیر در یک طرف مکعبی شکل به حجم V را بررسی می‌کرده‌ایم. ترازهای انرژی ϵ_i ذرات منفردی که فقط حرکت انتقالی انجام می‌دهند از رابطه زیر تعیین می‌شود

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

چون $L^2 = V$ ، پس $L^2 = V^{2/3}$ ، و با فرض اینکه B_i مجموع مربعات اعداد کوانتومی مناسب برای تراز انرژی i ام باشد، داریم

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} B_i V^{-2/3}$$

با معلوم بودن مجموعه اعداد کوانتومی ای که B_i را تعیین می‌کنند، می‌توان گفت که انرژی متناظر ϵ_i فقط به حجم بستگی دارد. با گرفتن لگاریتم داریم

$$\ln \epsilon_i = \ln \frac{h^2}{8m} + \ln B_i - \frac{2}{3} \ln V$$

تأثیر یک تغییر کوچک در V بر روی ϵ با گرفتن 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

$$\sum N_i d\epsilon_i = -\frac{2}{3} \frac{U}{V} dV \quad (۱۱-۳۵)$$

حال هم با نظریه جنبشی و هم با نظریه مکانیک آماری نشان دادیم که فشار یک گاز کامل از رابطه زیر به دست می‌آید

$$P = \frac{NkT}{V}$$

چون انرژی هر ذره فقط از نوع انرژی جنبشی انتقالی با سه درجه آزادی است، داریم

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

از آنجا نتیجه می‌شود که

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (36-11)$$

با جایگزین کردن این نتیجه در معادله (۳۵-۱۱)، داریم

$$\sum N_i d\epsilon_i = -P dV \quad (37-11)$$

بنابراین تغییر حجم باعث تغییراتی در مقادیر انرژی ترازهای انرژی می‌شود، بدون اینکه تغییراتی در جمعیت‌های ترازها ایجاد کند. هر گاه N_i تغییر کند و ϵ_i ثابت باقی بماند، از صفحه ۳۶۹ داریم

$$d \ln \Omega = \beta \sum \epsilon_i dN_i$$

چون $k d \ln \Omega = dS$ ، $k\beta \sum \epsilon_i = dS$ و با قراردادن $k\beta = 1/T$ ، بالاخره داریم

$$\sum \epsilon_i dN_i = T dS$$

می‌بینیم که یک انتقال برگشت پذیر گرما، تغییراتی در جمعیت‌های ترازها ایجاد می‌کند، بدون اینکه تغییری در مقادیر انرژی خود ترازها به وجود آورد. بنابراین، معادله $dU = \sum \epsilon_i dN_i + \sum N_i d\epsilon_i$ ، با $\sum \epsilon_i dN_i = T dS$ و $\sum N_i d\epsilon_i = -P dV$ ، قوانین اول و دوم ترمودینامیک را بیان می‌کند.

۹.۱۱ بی‌نظمی، آنتروپی و اطلاعات

هرگاه در سیستمی، کار یا انرژی جنبشی به علت وجود اصطکاک، چسبندگی، ناکشسانی، مقاومت الکتریکی یا پسماندا مغناطیسی تلف شود، حرکات نامنظم مولکولها افزایش می‌یابد. هرگاه مواد مختلفی با یکدیگر مخلوط یا در هم حل یا در داخل یکدیگر پخش شوند، مکانهای مولکولها در فضا ترتیب نامنظمتری اختیار می‌کنند. صخره‌ها خرد می‌شوند، آهن

زنگ می زند، بعضی فلزات خورده می شوند، چوب می پوسد، چرم متلاشی می شود، رنگ پوسته پوسته می شود، و مردم پیر می شوند. تمام این فرایندها شامل گذار از يك نوع «نظم» به بی نظمی بیشتر است. در زبان ترمودینامیک کلاسیک، این گذار بدین گونه بیان می شود که می گویند انتروپی جهان افزایش می یابد. بی نظمی مولکولی و انتروپی به موازات هم تغییر می کنند، و اگر بی نظمی را با تعداد راههای متفاوتی که از آنها می توان به يك حالت ماکروسکوپیکی خاص رسید اندازه بگیریم، احتمال ترمودینامیکی Ω میزانی از بی نظمی را به دست می دهد. پس معادله $S = k \ln \Omega$ رابطه ساده بین انتروپی و بی نظمی است.

می توان تعداد راههای ممکن برای رسیدن به يك حالت ماکروسکوپیکی خاص را به گونه ای دیگر نیز تعبیر کرد. فرض کنید از شما بخواهند که اسم کوچک شخصی را حدس بزنید. راههای انتخاب اسامی مردان و زنان به طور گنج کننده ای زیاد است. اگر هیچ نشان یا رهنمونی وجود نداشته باشد، تعداد راههایی که می توان به اسامی رسید خیلی زیاد است، و اطلاعات در دسترس کم. حال فرض کنید که به ما گفته شود که شخص مورد نظر يك مرد است. فوراً راههای انتخاب اسامی کاهش می یابد، در صورتی که اطلاعات افزایش یافته است. اگر به ما گفته شود که اسم این مرد با «ه» شروع می شود اطلاعات باز هم افزایش می یابد، 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 يك وضعیت یا حالت خاص از يك سیستم کمتر باشد، اطلاعات بیشتر است.

رابطه زیر میزانی از اطلاعات منتقل شده، وقتی که تعداد راههای انتخاب تقلیل می یابد و از Ω_0 به Ω_1 می رسد، به دست می دهد 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 می توان آن را این طور تعبیر کرده انتروپی يك سیستم به مقدار اطلاعات درباره آن سیستم کاهش می یابد. به گفته بریلوئن، «انتروپی، فقدان اطلاعات درباره حالت دقیق يك سیستم را اندازه می گیرد.»

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 در نظر بگیرید. می‌دانیم که کاهش انتروپی برابری است با

$$S_0 - S_1 = Nk \ln \frac{V_0}{V_1}$$

اما وقتی حجم گاز را کاهش می‌دهیم، تعداد راه‌های رسیدن به این حالت را کاهش داده‌ایم، زیرا تعداد حالت‌های میکروسکوپی که مختصات مکانی‌شان در این حجم کوچکتر قرار گرفته، کمتر است. قبل از تراکم، معلوم است که هر مولکول در حجم V_0 قرار دارد. تعداد محلهایی که هر مولکول می‌تواند اشغال کند برابر $V_0/\Delta V$ است، که ΔV یک حجم کوچک اختیاری است. بعد از تراکم، هر مولکول باید در حجم V_1 با تعداد کمتری از محلهای ممکن، یعنی $V_1/\Delta V$ ، باشد. نتیجه می‌شود که

$$I = k \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_1} = k \ln \frac{V_0/\Delta V}{V_1/\Delta V} = k \ln \frac{V_0}{V_1}$$

و برای تمام گاز شامل N مولکول، داریم

$$I = Nk \ln \frac{V_0}{V_1}$$

که با نتیجه ترمودینامیک کلاسیک مطابقت دارد. می‌بینیم که افزایش اطلاعات حاصل از تراکم با کاهش انتروپی همراه با آن یکسان است.

ارتباط بین انتروپی و اطلاعات را می‌توان دربارهٔ مسألهٔ شیطانک ماکسول^۱ به کار برد. ماکسول، موجود کوچکی را نزدیک دریچه‌ای که دو قسمت از یک ظرف محتوی گاز را از هم جدا می‌ساخت، در نظر مجسم کرد. فرض کنید شیطانک فقط وقتی دریچه را باز می‌کند که مولکولهای سریع به آن نزدیک می‌شوند، و به این ترتیب باعث می‌شود که مولکولهای سریع در یک قسمت و مولکولهای کند در قسمت دیگر جمع شوند. واضح است که این عمل منجر به گذار از بی‌نظمی به نظم می‌شود و به این ترتیب، قانون دوم را نقض می‌کند. طبق نظر بریلونن، شیطانک نمی‌تواند بین یک نوع مولکول و نوع دیگر فرق بگذارد، زیرا که او و مولکولها در یک محفظه در دمای یکنواخت قرار دارند و همگی در تابش همسانگرد جسم سیاه غرق هستند. شیطانک نمی‌تواند تک‌تک آنها را ببیند. با این‌همه، مطابق تحلیل راد^۲، فرض کنید که بگذاریم شیطانک چراغ قوه‌ای به کار برده که تابش آن با محفظه در تعادل

1. Maxwell's demon

2. Rodd

نیست. در این صورت شیطانک می‌تواند دربارهٔ مولکولها اطلاعاتی به‌دست آورد و بدین وسیله انتروپی سیستم را کاهش دهد. اما پدیده‌های دیگری وارد بحث می‌شوند. (۱) انتروپی رشته‌لامپ در چراغ قوه افزایش می‌یابد. (۲) فوتونی که توسط يك مولکول پراکنده می‌شود توسط شیطانک جذب شده و باعث افزایش انتروپی او می‌شود. (۳) عمل شیطانک در باز کردن دریچه تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی را که در دسترس مولکولهاست کاهش می‌دهد (از افزایش انتروپی باتری چراغ قوه می‌توان صرف‌نظر کرد). «راد» توانست با به‌حساب آوردن همهٔ این فرایندها و محاسبهٔ تغییرات حاصل در انتروپی از نظر افزایش و کاهش اطلاعات، نشان دهد که تغییر انتروپی کل مثبت است. پس قانون دوم نقض نمی‌شود.

دربارهٔ برگشت‌پذیری و برگشت‌ناپذیری، نظم و بی‌نظمی و موارد نقض ظاهری قانون دوم مطلب زیاد نوشته شده است. بسختی می‌توان چیزی، به هرزبانی، قابل مقایسه با شرحی که در فصلی از کتاب فاینمن* آمده است پیدا کرد. مطالعهٔ این فصل صمیمانه به‌تمام دانشجویان، چه آنها که مبتدی هستند و چه آنها که به سطوح بالاتری دست یافته‌اند، به‌خاطر مطالب درخشان، عمیق و دلچسب آن، توصیه می‌شود.

مسائل

(ارزش ثابتها: $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ و $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

۱-۱۱ يك اتم جیوه در جعبه‌ای مکعبی شکل به یال ۱ متر حرکت می‌کند. انرژی جنبشی آن برابر انرژی جنبشی متوسط يك مولکول گاز کامل در 1000 K است. چنانچه اعداد کوانتومی n_x ، n_y و n_z همگی برابر n باشند، n را محاسبه کنید.

۲-۱۱ نشان دهید که وقتی N اتم گاز کامل به‌تبادل می‌رسند، داریم

$$\frac{g_i}{N_i} = \frac{Z}{N} e^{\epsilon_i/kT}$$

و

$$\frac{Z}{N} = \frac{(kT)^{3/2}}{P} \left(\frac{\gamma \pi m}{h^2} \right)^{3/2}$$

به ازای $\epsilon_i = \frac{3}{2} kT$ ، $T = 300 \text{ K}$ ، $P = 10^5 \text{ Pa}$ و $m = 10^{-26} \text{ kg}$ ، g_i/N_i ،

* Feynman Lectures on Physics (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963-1965, Chap. 46).

را محاسبه کنید.

۳-۱۱ تابع f را که با رابطه زیر تعریف می‌شود در نظر 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

$$f(\Omega) = \text{const.} \ln \Omega + \text{const.}$$

۴-۱۱ اگر N ذره تمیزپذیر داشته باشیم، تعداد راههایی (Ω) که با آن می‌توان به حالت ماکروسکوپیکی که در آن N_1 ذره در g_1 حالت کوانتومی یا انرژی ϵ_1 ، N_2 ذره در g_2 حالت کوانتومی یا انرژی ϵ_2 و غیره هستند رسید، وقتی $N_i \gg g_i$ باشد، با رابطه

$$\Omega = N! \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots}{N_1! N_2! \dots}$$

تعیین می‌شود.

(الف) با به‌کار بردن تقریب استرلینگ، $\ln \Omega$ را محاسبه کنید.

(ب) $\ln \Omega$ را با تید $\sum N_i = N = \text{const.}$ و $\sum N_i \epsilon_i = U = \text{const.}$ بیشینه کنید، و توضیح دهید که چرا باید U و P همانند U و P ذرات تمیزناپذیر باشند ولی S باید متفاوت باشد.

۵-۱۱ ذره تمیزناپذیر، مستقل‌گونه داریم که قادرند در ترازهای انرژی $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ با واکنشهای g_1, g_2, \dots قرار گیرند. فرض کنید که در هر حالت ماکروسکوپیکی که N_1 ذره در تراز انرژی ϵ_1 ، N_2 ذره در تراز انرژی ϵ_2 ، و غیره قرار دارند، احتمال ترمودینامیکی با عبارت بوز - اینشتین

$$\Omega_{BE} = \frac{(g_1 + N_1)! (g_2 + N_2) \dots}{g_1! N_1! g_2! N_2! \dots}$$

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، و نشان دهید که

$$N_i = \frac{g_i}{Ae^{-\beta \epsilon_i} - 1}$$

۶-۱۱ همان سیستم مسأله ۵-۱۱ را، با این تفاوت که این بار احتمال ترمودینامیکی با

عبارت فرمی-دیراک

$$\Omega_{FD} = \frac{g_1! g_2! \dots}{N_1! (g_1 - N_1)! N_2! (g_2 - N_2)! \dots}$$

تعیین می‌شود، در نظر بگیرید. با به کار بردن 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 و نشان دهید که

$$N_i = \frac{g_i}{Ae^{-\beta \epsilon_i} + 1}$$

۷-۱۱ یک سیستم گازی متشکل از N_A مولکول دواتمی تمیزناپذیر با برهم کش ضعیف داریم

(الف) هر مولکول می‌تواند با بسامد یکسان ν ولی با انرژی ϵ_i

$$\epsilon_i = \left(\frac{1}{2} + i\right) h\nu \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

ارتعاش کند. نشان دهید که تابع افراز ارتعاشی Z_ν برابر است با

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

(ب) هر مولکول می‌تواند بچرخد، و تابع افراز چرخشی Z_r همان شکل تابع افراز انتقالی را دارد، با این تفاوت که حجم V را با زاویه فضایی کل 4π ، جرم را با گشتاور لغت I ، و نمای $3/2$ را (که مربوط به سه درجه آزادی انتقالی است) با $2/2$ جایگزین می‌کنیم، زیرا فقط دو درجه آزادی وجود دارد. تابع افراز چرخشی را بنویسید.

(ج) با به حساب آوردن انتقال، ارتعاش و چرخش، تابع هلمهولتز را محاسبه کنید.

(د) فشار را محاسبه کنید.

(ه) انرژی را محاسبه کنید.

(و) ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت را محاسبه کنید.

۸-۱۱ با تعریف تندی متوسط $\langle w \rangle$ با عبارت

$$\langle w \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty w dN_x$$

نشان دهید که

$$\langle w \rangle = \sqrt{\frac{\lambda k T}{\pi m}}$$

۹-۱۱ (الف) در شکل 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. بیشینه $dN_x/N dx$ را محاسبه کنید.

۱۰-۱۱ (الف) $\langle 1/w \rangle$ را محاسبه و آن را با $1/\langle w \rangle$ مقایسه کنید.

(ب) نشان دهید که تعداد مولکولهایی که در واحد زمان به واحد سطح یک دیواره برخورد می کند برابر است با

$$\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

۱۱-۱۱ پهن شدگی دوپلر یک خط طیفی، با ریشه میانگین مربعی (rms) تندی آنها در منبع نور افزایش می یابد. کدام یک از لامپهای زیر خط طیفی باریکتری تولید می کند: یک لامپ جیوه ۱۹۸ در ۳۰۰ K یا یک لامپ کریبتون ۸۶ در ۷۷ K؟

۱۲-۱۱ درجه دمایی انرژی متوسط انتقالی یک مولکول با انرژی متوسط انتقالی یک یون تک بار با همان جرم که از حالت سکون تحت اختلاف پتانسیل (الف) یک ولت، (ب) ۱۰۰۰ ولت، (ج) ۱۰۰۰۰، ۰۰۰ ولت، شتاب می گیرد، برابر است؟ (از اثرهای نسبیتی صرف نظر کنید.)

۱۳-۱۱ کوره ای حاوی بخار کادمیوم در فشار ۲۷۸ پاسکال و دمای ۵۵۰ K می باشد. در یک دیواره کوره شکافی به طول ۱۰-۲ m و پهنای ۱۰-۵ m وجود دارد. در طرف دیگر دیواره تاحد بالایی خلا است. اگر همه اتمهایی که به شکاف می رسند از آن عبور کنند، شدت جریان باریکه اتمی چقدر است؟

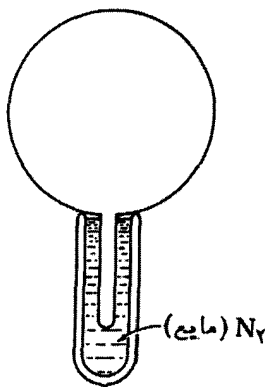
۱۴-۱۱ ظرفی به حجم V حاوی گازی است که دمای آن ثابت نگاه داشته شده است. گاز به آرامی از سوراخ کوچکی به سطح A به خارج نشت می کند. فشار خارج به قدری پایین است که هیچ مولکولی به داخل ظرف نشت نمی کند. ثابت کنید که فشار P در هر زمان t بارابطة

$$P = P_0 e^{-kt}$$

1. Doppler broadening

تعیین می‌شود، که P_0 فشار اولیه است. k' را برحسب V ، A و (11) محاسبه کنید. (فرض کنید که همه مولکولهایی که به سوراخ می‌رسند از آن عبور می‌کنند.)

۱۱-۱۵ یک حباب شیشه‌ای کروی به شعاع m در دمای 300 K نگاه داشته می‌شود و فقط زائده‌ای از آن به سطح مقطع $m^2 \times 10^{-4}$ در ازت مسایع فروبرده شده است، شکل ۱۱-۱. حباب در آغاز حاوی بخار آب با فشار $\text{Pa } 1333$ است.



شکل ۱۱-۱

فرض کنید که هر مولکول آب که وارد زائده می‌شود روی جدار آن به مایع تبدیل می‌شود و همانجا می‌ماند، مدت زمان لازم برای اینکه فشار کاهش یابد و به $\text{Pa } 10^{-4} \times 1333$ برسد را پیدا کنید.

۱۱-۱۶ در قسمتی از یک ظرف سربسته که سوراخی به مساحت $m^2 \times 10^{-2}$ در بالای آن قرار دارد، مقداری جیوه ریخته شده است. این ظرف را در محفظه‌ای که به طور پیوسته تخلیه می‌شود در دمای ثابت 0°C قرار می‌دهند. بعد از ۳۰ روز معلوم می‌شود که $\text{kg } 22 \times 10^{-5}$ جیوه فرار کرده است. فشار بخار جیوه در 0°C چقدر است؟

ویژگیهای گرمایی جامدات

۱۰۱۲ مکانیک آماری يك 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 به صعود ادامه می دهد، درحالی که c_v به يك مقدار ثابت $3R$ نزدیک می شود، این رفتار به قاعدهٔ دولون دپتی معروف است. مقادیر نظری $c_v = (\partial u / \partial T)_v$ را، که در آن u انرژی داخلی مولی است، می توان به کمک مکانیک آماری به دست آورد. درحالت کلی، این محاسبه فوق العاده پیچیده است، زیرا پدیده های مختلف بسیاری در انرژی داخلی جامد سهیم هستند. به طور مثال، فرض کنید که جسم جامد بلوری است دارای شبکه ای مرکب از مولکولهایی که هر کدام متشکل از چند اتم است، و بعلاوه فرض کنید که تقریباً در هر مولکول يك الکترون آزاد وجود دارد. در این صورت انرژی داخلی کل می تواند ناشی از عوامل زیر باشد:

۱. حرکات انتقالی الکترونهاي آزاد.

۲. ارتعاشات مولکولها حول مواضع تعادلشان، که اختصاراً ارتعاشات شبکه ای خوانده می شوند.

۳. ارتعاشات داخلی اتمها در درون هر مولکول.
۴. چرخش جزئی مولکولها.
۵. برانگیختگی ترازهای بالای انرژی مولکولها.
۶. اثرات بی‌هنگار.

خوشبختانه تمام این اثرها در همه جامدات بروز نمی‌کنند. برای مثال، در غیر فلزات، حرکات الکترونیهای آزاد وجود ندارد و در فلزات، شبکه از اتمهای منفردی تشکیل شده است که اجزای آنها چرخش یا ارتعاش نمی‌کنند. علاوه بر این، تمام اثرها در همه گستره‌های دما روی نمی‌دهند. بنابراین، حرکات الکترونیهای آزاد فلزات فقط در دماهای پایین، زیر حدود 20 K ، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی ظرفیت گرمایی دارند. در دماهای بالاتر از این، می‌توان از آنها صرف‌نظر کرد. همچنین، برانگیختگی ترازهای بالای انرژی فقط در دماهای خیلی بالا رخ می‌دهد و بنابراین می‌توان در دماهای معتدل از آنها صرف‌نظر کرد.

در این بخش ما فقط یک بلور غیر فلزی را بررسی می‌کنیم که در آن جایگاههای شبکه‌ای توسط یک اتم منفرد یا یک یون، یا توسط یک مولکول صلب که در آن ارتعاشات، چرخشها، برانگیختگیهای داخلی و غیره را می‌توان نادیده گرفت، اشغال شده است. ذراتی را که در جایگاههای شبکه‌ای قرار می‌گیرند، نقاط شبکه‌ای خواهیم نامید و فرض خواهیم کرد که تعداد آنها N است. جای این نقاط شبکه‌ای در فضا معلوم است و بنابراین با مکانهایشان تمیز پذیرند؛ بعلاوه، فاصله این نقاط از یکدیگر کم است و با همسایگان خود قویاً برهم کنش می‌کنند. ابتدا این طور به نظر می‌رسد که روشهای آماری تشریح شده در فصل ۱۱، که برای ذرات تمیز ناپذیر با برهم کنش ضعیف مناسب بودند، در اینجا به کار نمی‌آیند. اما چنین نیست. چون هر نقطه شبکه‌ای دارای سه مختصه x ، y و z است، پس دستگاه با N نقطه شبکه‌ای دارای $3N$ مختصه است. چنانچه هر نقطه شبکه‌ای از وضعیت تعادلش جابه‌جا شود و این جابه‌جایی در مقایسه با فضای بین نقاط شبکه‌ای کوچک باشد، تغییر انرژی پتانسیل بلور شامل جملات زیادی می‌شود که نه فقط حاوی مربعهای این تغییر مکانها بلکه شامل جملات حاصلضربی نیز هست. در نظریه نوسانهای کوچک نشان داده می‌شود که همیشه یک مجموعه جدید از $3N$ مختصه (که توابعی خطی از مختصات اصلی هستند) وجود دارد که نسبت به آن، انرژی پتانسیل به صورت حاصل جمع دقیقاً $3N$ جمله مربعی درمی‌آید. متناظر با این مختصات جدید، که به نام مختصات پنج‌جدا خوانده می‌شوند، $3N$ اندازه حرکت وجود دارد، و انرژی جنبشی به صورت مجموع $3N$ جمله است که هر یک شامل مربع یک اندازه حرکت است.

انرژی ذره‌ای که یک حرکت هماهنگ ساده را در جهت x طی می‌کند مساوی $\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$ است. از این واقعیت که انرژی N نقطه شبکه‌ای ارتعاشگر با $3N$ عبارت از این نوع تعیین می‌شود، می‌توانیم به این نتیجه برسیم که وقتی N نقطه شبکه‌ای دستخوش جایه‌جاییهای کوچکی می‌شوند، حرکت بلور را می‌توان همچون حرکت $3N$ نوسانگر هماهنگ ساده مستقل، تشریح کرد.

این نوسانگرهای هماهنگ (یا مدهای بهنجار) به تک‌تک نقاط شبکه‌ای وابسته نیستند بلکه هر کدام به حرکت تمامی بلور مربوط است. این نتیجه مستقل از نوع شبکه بلور است و فقط وقتی صادق است که جابه‌جایی‌هایی که از وضعیتهای تعادل صورت می‌گیرند، کوچک باشند. وقتی ارتعاشات به حد کافی بزرگ می‌شوند، اثرهای ناهماهنگ روی می‌دهند و نوسانگرها دیگر مستقل نیستند. در واقع، تعیین مختصات بهنجاریک بلور مفروض و محاسبه بسامدهای مختلف ارتعاش $3N$ مد بهنجار، یک مسأله خیلی پیچیده در مکانیک است. جای خوشبختی است که می‌توان با به کار بردن مکانیک آماری در مورد این مدهای بهنجار و در نظر گرفتن یکی از دوفرض ساده‌ساز، که اولی را اینشتین و دومی را دبی ارائه کرده است، اطلاعات قابل ملاحظه‌ای به دست آورد.

مسأله ما در مکانیک آماری، اکنون به مسأله $3N$ نوسانگر هماهنگ ساده مستقل (با برهم کنش ضعیف) ولی تمیзнаپذیر تبدیل شده است. فرض کنید تعداد N_p از این نوسانگرها که همگی با بسامد ν ارتعاش می‌کنند، در اختیار داریم، بر طبق نظریه کوانتومی، انرژی ϵ هر یک از این نوسانگرها می‌تواند فقط مقادیر گسسته

$$\epsilon_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (1-12)$$

را اختیار کند، که h ثابت پلانک برابر 6.626×10^{-34} J.s است. فرض کنید که در هر لحظه یک حالت ماکروسکوپیکی بلور با مشخصات زیر مشخص شود

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad N_0 \text{ نوسانگر با انرژی}$$

$$\epsilon_1 = \frac{3}{2} h\nu \quad N_1 \text{ نوسانگر با انرژی}$$

$$\epsilon_2 = \frac{5}{2} h\nu \quad N_2 \text{ نوسانگر با انرژی}$$

.....

این حالت‌های انرژی غیرواکن هستند: یعنی هر حالت کوانتومی بیش از یک انرژی ندارد.

تعداد راههایی که از آنها N_4 ارتعاشگر می‌توانند بین حالت‌های انرژی برطبق حالت ماکروسکوپیکی مشخص شده توزیع شوند، برابر با تعداد راههایی است که از آنها N_3 شیء تمیزپذیر (گویهای رنگی، اجسام علامت‌دار و غیره) را می‌توان در تعدادی جعبه توزیع کرد، به طوری که N_0 شیء در جعبه صفر، N_1 شیء در جعبه ۱ و غیره قرار گیرند. برای روشن شدن مطلب، فرض کنید که فقط ۴ شیء a, b, c, d داریم که قرار است آنها را بین دو جعبه طوری توزیع کنیم که یکی از آنها در جعبه اول و سه‌تای دیگر در جعبه دوم باشند. تعداد راههای مختلف قرار دادن ۴ حرف در کنار هم، همان‌طور که در شکل ۱۰۱۲ نشان داده شده است، برابر $4! = 24$ است. ترتیب (حالت میکروسکوپیکی) نشان داده شده در گوشه چپ بالای شکل را در نظر بگیرید، a در جعبه چپ و b, c, d در جعبه راست قرار دارند. تمام حالت‌های میکروسکوپیکی دیگر که در آنها حرف a در جعبه سمت چپ است (که در زیر خط چین نشان داده شده‌اند) زائد هستند، زیرا صرفاً شامل جابه‌جایی‌های در داخل یک جعبه هستند. از ۶ ترتیب سمت چپ، فقط $1/6$ یا $1/3!$ آنها را باید به حساب آورد. آنچه گفته شد برای ترتیب‌هایی که در آنها b در جعبه سمت چپ قرار دارد نیز صحیح است، و الخ. بنابراین تعداد کل ترتیب‌های مختلف برابر $4! / 3! = 4$ است.

a	bcd	b	cda	c	dab	d	abc

a	bdc	b	cad	c	dba	d	acb
a	cdb	b	dac	c	abd	d	bca
a	cbd	b	dca	c	adb	d	bac
a	dbc	b	acd	c	bda	d	cab
a	dob	b	adc	c	bad	d	cba

شکل ۱۰۱۲ تعداد حالت‌های میکروسکوپیکی مختلف مربوط به یک حالت ماکروسکوپیکی که در آن یک ارتعاشگر در یک حالت انرژی و سه ارتعاشگر در حالت انرژی دیگری هستند برابر $4! / 3! = 4$ است. چهار حالت میکروسکوپیکی متفاوت در بالای خط چین قرار دارند؛ آنها که در زیر خط چین قرار گرفته‌اند زائد هستند.

در حالت کلی که N_p ارتعاشگر بین سطوح انرژی به صورت N_0 ارتعاشگر در حالت با انرژی ϵ_0 ، N_1 در حالت با انرژی ϵ_1 ، و غیره توزیع شده‌اند، تعداد کل حالت‌های میکروسکوپی، یا احتمال ترمودینامیکی Ω ، را رابطه زیر تعیین می‌کند

$$\Omega = \frac{N_p!}{N_1! N_2! \dots} \quad (2-12)$$

که همان عبارتی است که در مسأله ۱۱-۵ آمده و شامل واکنی نیز هست. انتروپی S به صورت زیر بیان می‌شود

$$S = k \ln \Omega$$

$$= k(\ln N_p! - \ln N_1! - \ln N_2! - \dots)$$

$$= k(N_p \ln N_p - N_p - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 - \dots)$$

$$= k(N_p \ln N_p - \sum N_i \ln N_i)$$

که باید تحت شرایط معمول، یعنی

$$\sum N_i = N_p = \text{const.}$$

و

$$\sum N_i \epsilon_i = U_p = \text{const.}$$

پیشینه شود. جزئیات این محاسبه با آنچه در فصل ۱۱ آمد یکسان است، و فقط نتایج را ذکر خواهیم کرد. داریم

$$N_i = N_p \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{Z_p} \quad (3-12)$$

که Z_p تابع افراز عبارت است از

$$Z_p = \sum e^{-\epsilon_{ii}/kT} \quad (4-12)$$

عبارات مربوط به انرژی U_p و فشار P شبیه عباراتی هستند که برای ذرات تمیزناپذیر

داشتیم، یعنی

$$U_p = N_p kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_p}{\partial T} \right)_p \quad (5-12)$$

و

$$P = N_p kT \left(\frac{\partial \ln Z_p}{\partial V} \right)_T \quad (۶-۱۲)$$

ولی عبارت مربوط به انتروپی ساده تر است

$$S_p = N_p k \ln Z_p + \frac{U_p}{T} \quad (۷-۱۲)$$

تعیین تابع افراز مخصوصاً ساده است، چون صرفاً يك تصاعد هندسی است با قدر نسبتی کمتر از ۱ و بینهایت جمله

$$\begin{aligned} Z_p &= e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} + \dots \\ &= e^{-h\nu/kT} (1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots) \end{aligned}$$

یا

$$Z_p = \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (۸-۱۲)$$

و

$$\ln Z_p = -\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (۹-۱۲)$$

انرژی U_p مربوط به N_p ارتعاشگر هماهنگ برابر است با

$$\begin{aligned} U_p &= N_p kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_p) \\ &= N_p kT^2 \left[\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT^2} - \frac{-e^{-h\nu/kT} (h\nu/kT^2)}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right] \\ &= N_p \left(\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \end{aligned}$$

بنابراین انرژی متوسط هر ارتعاشگر عبارت است از

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U_p}{N_p} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (۱۰-۱۲)$$

درحالت کلی، تمام $3N$ نوسانگر هماهنگ ساده هم‌ارز دارای بسامد یکسانی نیستند. فرض کنید dN_p ، تعداد نوسانگرهایی باشد که بسامد آنها بین ν و $\nu + d\nu$ قرار

دارد. بنابراین

$$dN_v = g(v) dv \quad (11-12)$$

که $g(v)$ ، یا تعداد ارتعاشگرها در واحد نوار بسامد، باید برای یک بلور مفروض یا رده‌ای از بلورهای مفروض تعیین شود و شرط زیر را برآورده سازد

$$\int dN_v = \int g(v) dv = 3N \quad (12-12)$$

لذا انرژی N ذره از بلور برابر است با

$$U = \int \langle \epsilon \rangle dN_v = \int \left(\frac{hv}{2} + \frac{hv}{e^{hv/kT} - 1} \right) g(v) dv \quad (13-12)$$

و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت این مقدار از بلور عبارت است از

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int \frac{(1/k)(hv/T)^2 e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT} - 1)^2} g(v) dv \quad (14-12)$$

۲.۱۲ طیف بسامد بلورها

ساده‌ترین فرض دربارهٔ خصوصیات ارتعاشی یک بلور فرض اینشتین بود، به این معنی که تمام $3N$ نوسانگر هماهنگ هم‌ارز، مطابق شکل ۲.۱۲ الف، دارای بسامد واحد ν_E (شاخص پایین E حرف اول اسم اینشتین را نشان می‌دهد) هستند. در این صورت، معادله (۱۴-۱۲) به صورت ساده زیر درمی‌آید

$$C_V = 3N \frac{k(h\nu_E/kT)^2 e^{h\nu_E/kT}}{(e^{h\nu_E/kT} - 1)^2}$$

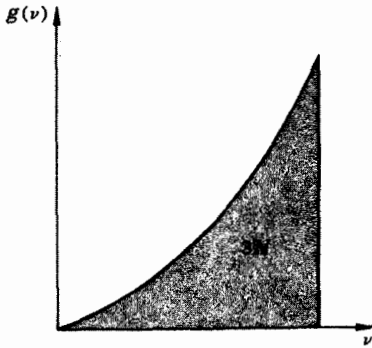
اگر Θ_E ، دمای مشخصه اینشتین، را با عبارت

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k} \quad (15-12)$$

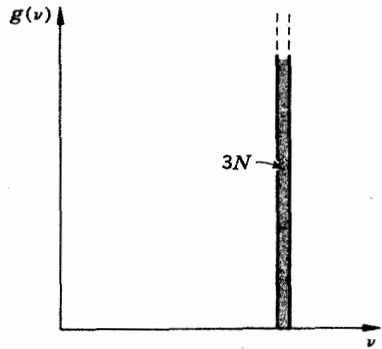
تعریف کنیم و قراردادیم $N = N_A$ (عدد آووگادرو است) - با به‌خاطر آوردن اینکه $N_A k = R$ (ثابت گازی جهانی است) - داریم

$$\frac{C_V}{3R} = \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (16-12)$$

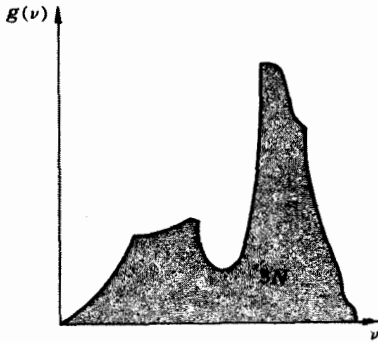
این اولین بار بود که نظریهٔ کوانتومی در مورد گرمای ویژه جامدات به کار می‌رفت، و اگر چه



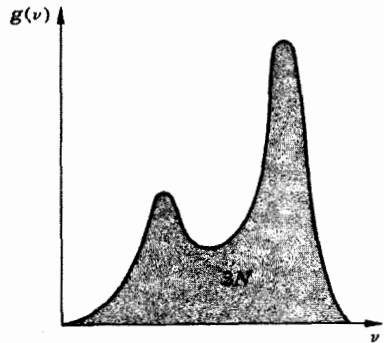
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۲۰۱۲ طیفهای بسامد ارتعاشات شبکه‌ای. (الف) تقریب اینشتین، (ب) تقریب دبی، (ج) تقریب بلاکمن^۱، (د) محاسبه دقیقتر.

فرض یکسان بودن بسامدها برای همه نوسانگرهای هماهنگ هم‌ارز بسیار دور از واقعیت است، عبارت اینشتین همان شکل کلی منحنیهای شکل ۱۲.۹ را دارد. موافق با قاعده دولون و پتی، هرگاه $c_V/3R \rightarrow 1$ ، $T \rightarrow \infty$ و وقتی $c_V/3R$ ، $T \rightarrow 0$ در توافق با نتایج تجربی به صفر نزدیک می‌شود، ولی به صورت نمایی به سمت صفر میل می‌کند 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

می‌شوند. با این فرض، نشان دادن اینکه يك طیف پیوسته بسامد طبق رابطه ساده

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 \quad (17-12)$$

وجود دارد که از صفر شروع می‌شود و به يك بسامد بیشینه ν_m منتهی می‌شود، کار ساده‌ای است. با کمی تأمل می‌توان دید که $\int g(\nu) d\nu$ مساوی $3N$ است. تقریب دبی در شکل ۲.۱۲ ب نشان داده شده است.

با قراردادن تقریب دبی در معادله (۱۲-۱۲) داریم

$$\frac{C_V}{3Nk} = \int_0^{\nu_m} \frac{(3\nu^3/\nu_m^3)(h\nu/kT)^x e^{h\nu/kT} d\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

بتر است يك متغیر انتگرال گیری جدید x به صورت

$$x = \frac{h\nu}{kT}, \quad x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta}{T}$$

و دمای مشخصه دبی را به صورت

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k} \quad (18-12)$$

تعریف کنیم. با این کمیت‌های جدید و قراردادن $N = N_A$ ، داریم

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (19-12)$$

وقتی $T \rightarrow \infty$ ، حد بالایی انتگرال کوچک می‌شود، و عبارت زیر انتگرال برای مقادیر کوچک x به x^2 تبدیل می‌شود و پس از انتگرال گیری مقدار $1/3(\Theta/T)^3$ حاصل می‌شود. بنابراین همان‌طور که قاعده دولون و پتی ایجاب می‌کند، $c_V/3R \rightarrow 1$.

برای یافتن مقدار حدی $c_V/3R$ وقتی $T \rightarrow 0$ ، بهتر است معادله (۱۲-۱۹) را با انتگرال گیری جزء به جزء به شکل دیگری بیان کنیم

$$\begin{aligned} \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 e^x dx}{(e^x - 1)^2} &= \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} x^3 d\left(\frac{-1}{e^x - 1}\right) \\ &= \frac{3}{(\Theta/T)^3} \left[\int_0^{\Theta/T} \frac{3x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{(\Theta/T)^3}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \end{aligned}$$

بنابراین

$$\frac{c_v}{3R} = 2 \times \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T} - 1} \quad (20-12)$$

وقتی $\Theta \rightarrow 0$ ، داریم

$$\frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T} - 1} \rightarrow 0$$

و

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2! \zeta(3)$$

که در آن $\zeta(3)$ عبارت است از یک تابع زتای دیمین^۱، که برابر است با

$$\zeta(3) = 1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \dots = \frac{\pi^3}{90}$$

بنابراین

$$\frac{c_v}{3R} \rightarrow 2 \times \frac{3}{(\Theta/T)^3} \frac{2! \pi^3}{90} = \frac{4\pi^3}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

چون $\frac{4\pi^3}{5} = 77.9$ ، و در دماهای پایین $c_p = c_v = c$ ، می‌توانیم قانون $c = 3RT$ دبی را به یکی از دو صورت زیر بنویسیم

$$\left. \begin{aligned} \frac{c}{3R} &= 77.9 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \\ c &= \frac{(125)^3 \text{ mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \end{aligned} \right\} \left(\frac{T}{\Theta} < 0.04\right) \quad (21-12)$$

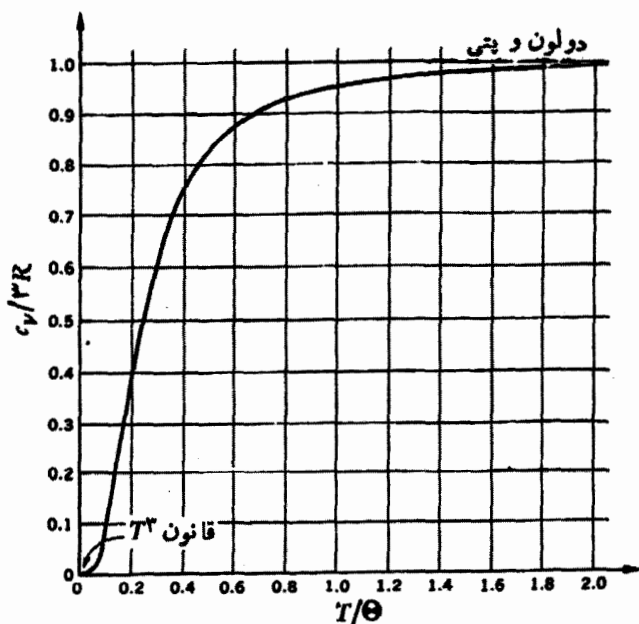
یا

تمام مقادیر $c_p/3R$ را که از معادله (۱۹-۱۲) و (۲۰-۱۲) به دست می‌آیند نمی‌توان به یک شکل ساده درآورد بلکه باید آنها را به طور عددی تعیین کرد. نتایج این محاسبه در جدول ۱۰.۱۲ درج و در شکل ۳.۱۲ رسم شده است. یک جدول مفصل‌تر، در کتاب راهنمای AIP یافت می‌شود.

1. Riemann zeta function (رک پیوست د)

جدول ۱۰۱۲ ظرفیت گرمایی دبی

$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_p}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_p}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_p}{3R}$
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

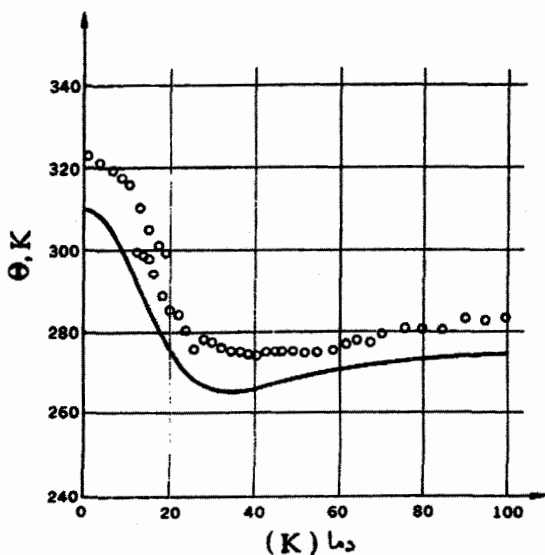


شکل ۳۰۹۲ ظرفیت گرمایی دبی

۳.۱۲ خواص گرمایی غیر فلزات

فرض اساسی نظریه دبی، که منجر به یک تابع ساده درجه دوم $g(10)$ شکل ۲.۱۲ ب می گردد، در مقایسه با توابعی که به روش نظری به دست می آیند، نظیر تابع بلاک من که در شکل ۲.۱۲ ج آمده است، ناپخته است. اینکه منحنی دبی (شکل ۳.۱۲) تا این اندازه با نتایج تجربی توافق دارد بسیار تعجب آور است. فقط وقتی که ظرفیتهای گرمایی با دقت زیاد اندازه گیری می شوند، انحرافها از منحنی دبی پیش می آیند. این انحرافها با روشهای زیر به دست می آیند. مقدار تجربی دقیق $c_p/3R$ در یک دمای معلوم T با منحنی دبی در شکل ۳.۱۲ مقایسه می شود، و مقدار T/Θ نظیر آن به دست می آید که از آن مقدار Θ حاصل می شود. این عمل در دماهای گوناگون تکرار می شود. چنانچه تمام مقادیر Θ که به این طریق به دست می آیند یکسان می بودند، نظریه دبی کاملاً معتبر می بود. ولی، همان طور که نقاط تجربی شکل ۴.۱۲ نشان می دهند این حالت پیش نمی آید. محاسبه دقیق طیف بسامد ارتعاشات شبکه ای کار خیلی پیچیده و پرهزمتی است. کاربرد کامپیوترهای مدرن، کمک خیلی زیادی به محاسبات عددی کرده است، و فیزیکدانها برای توجیه ظرفیتهای گرمایی تجربی تا حد قابل قبولی موفق بوده اند.

الگوی دبی، اگر چه در گستره دماهای متوسط تقریبی است، ولی در دماهای بسیار



شکل ۴.۱۲ تغییرات Θ بر حسب T برای NaCl .

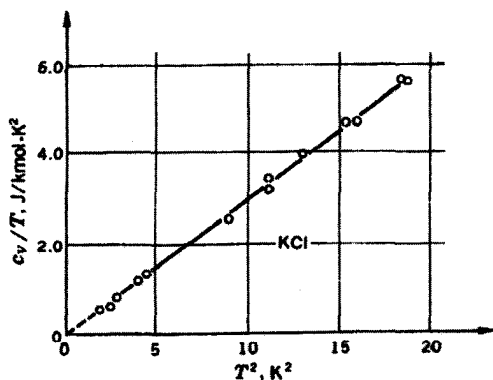
پایین، زیر $100/\Theta$ که کاملاً در داخل ناحیه T^3 قرار دارد، خیلی دقیق است. دلیل آن را می توان در منحنیهای (ب) و (ج) و (د) شکل ۲.۱۲ یافت. در دماهای خیلی پایین، فقط بسامدهای کوچک ارتعاش شبکه‌ای برانگیخته می‌شوند به طوری که فقط قسمتهای ابتدایی منحنیها دارای نقشی هستند. محاسبه $g(\nu)$ هر قدر دقیق باشد، قسمت ابتدایی $g(\nu)$ همیشه درجه دوم است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که در دماهای پایین، از قاعده T^3 دبی اکیداً پیروی شود و نیز مقدار Θ که از این اندازه‌گیریها به دست می‌آید باید مقدار صحیح Θ در صفر مطلق باشد. با به کار بردن قاعده T^3 به صورت

$$c_v = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^2 T^2 \quad \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

و تقسیم هر دو طرف به T ، داریم

$$\frac{c_v}{T} = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^2 T \quad \frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$$

منحنی شکل ۵.۱۲، میزان پیروی از این قانون را بین صفر و 405K برای KCl نشان می‌دهد. در جدول ۲.۱۲ مقادیر Θ در نزدیکی صفر مطلق برای چند غیر فلز درج شده است.



شکل ۵.۱۲ تأیید قانون T^3 دبی برای KCl .

جدول ۲.۱۲ دماهای ذوب برای غیرفلزات

Θ, K	غیرفلز	Θ, K	غیرفلز
۱۷۴	KBr	۱۶	^۳ He (bcc)
۲۳۵	KCl	۲۶	^۳ He (hcp)
۳۳۶	KF	۷۵	Ne
۱۳۲	KI	۹۳	Ar
۱۳۱	RbBr	۷۲	Kr
۱۶۵	RbCl	۶۴	Xe
۱۰۳	RbI	۹۰	Se
۲۰۰	InSb	۱۵۳	Te
۵۱۰	CaF _۲	۲۸۲	As
۴۷۰	SiO _۲	۳۷۰	Ge
۶۶۰	Fe _۳ O _۴	۶۴۰	Si
۳۶۶	FeSe _۲	۲۲۰	C (گرافیت)
۶۳۷	FeS _۲	۲۲۳۰	C (الاس)
۹۲۶	MgO	۲۲۲	LiCl
۳۱۵	ZnS	۷۳۲	LiF
۷۶۰	TiO _۲	۲۲۵	NaBr
۲۹۷	NiSe _۲	۳۲۱	NaCl
۱۵۵	Bi _۲ Te _۳	۲۹۲	NaF
۱۹۲	H _۲ O	۱۶۴	NaI

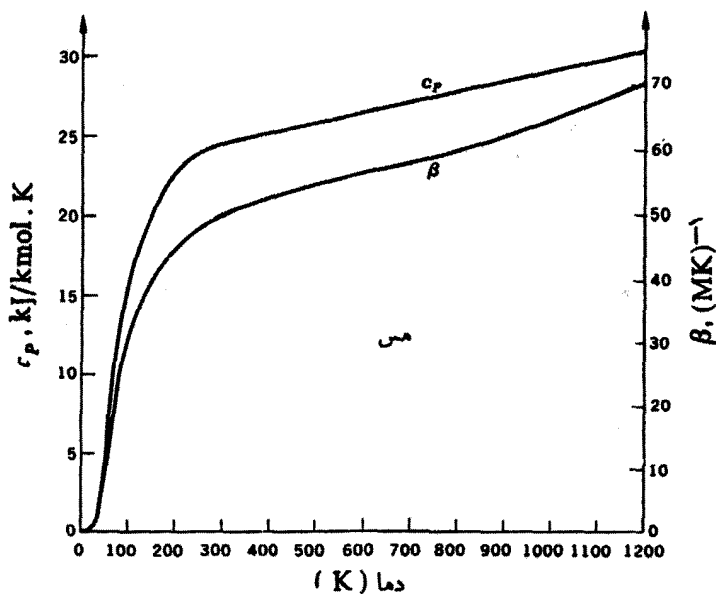
۲.۱۲ خواص گرمایی فلزات

در یک بلور فلزی، جایگاههای شبکه‌ای را اتمهای فلزی منفردی اشغال می‌کنند که ارتعاشاتشان از قوانینی شبیه آنچه که برای غیرفلزات جاری است، پیروی می‌کند. ولی،

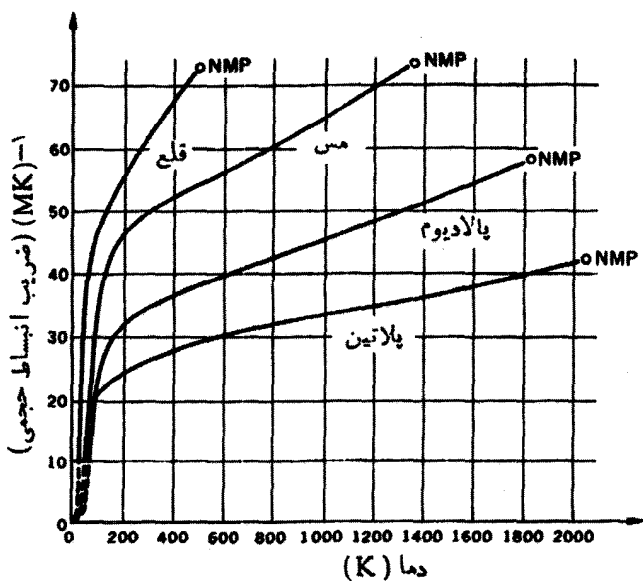
علاوه بر ارتعاشات شبکه‌ای، الکترونهاى آزاد هم وجود دارند که تعداد آنها از نظر مرتبه به اندازه تعداد اتمهاست و حرکات آنها شباهت به حرکات مولکولهای يك گاز دارد. اگر نظریه کلاسیک گاز کامل برای گاز الکترون در يك فلز معتبر بود، می‌بایست ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت در تمام دماها به اندازه مقدار ثابت R $3/2$ ، بیشتر می‌شد. بنابراین، در دماهای بالا، به جای رسیدن به مقدار دولون و پتی، یعنی $3R$ ، باید به مقدار R $9/2$ ، یا حدود $37 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ می‌رسید، و در دماهای پایین با نزدیک شدن T به سمت صفر، c_p باید نه به سمت صفر بلکه به سمت R $3/2$ میل می‌کرد. این واقعیت که تغییر c_p نسبت به دما در فلزات همان شکل کلی را داراست که در غیر فلزات داشت، به صورت معمایی باقی ماند تا اینکه زومرفلد، آمار کوانتومی (آمار فرمی-دیراک) را برای الکترونهاى آزاد در يك فلز به کاربرد و نشان داد که سهم الکترونها در ظرفیت گرمایی فلزات نسبت به T خطی است و فقط در دماهای پایین وقتی جمله T^3 γ دبی کوچک می‌شود، این سهم قابل ملاحظه می‌شود. در دماهای بالاتر، جمله خطی در مقایسه با اثر ارتعاشات شبکه‌ای کوچک است. ما بعداً، پس از اینکه دیگر خواص گرمایی فلزات را بررسی کردیم، به این نکته باز خواهیم گشت.

c_p و β در فلزات نسبت به تغییرات متعادل فشار حساس نیستند و همانند c_p و β γ غیر فلزات با دما تغییر می‌کنند. منحنیهای مربوط به مس (به عنوان نمونه‌ای از فلزات) در شکل ۶.۱۲، که باید با منحنیهای NaCl در شکل ۶.۹ مقایسه شوند، نشان می‌دهند که c_p و β هر دو در صفر مطلق برابر صفرند، و از صفر تا 50 K به سرعت بالا می‌روند. در دماهای بالاتر سیر صعودی منحنیها کاهش می‌یابد ولی به سمت مقادیر مجانبی میل نمی‌کند. وابستگی β به دما در فلزات، همان‌طور که در شکل ۷.۱۲ نشان داده شده است، دارای نظم حیرت‌انگیزی است. در آنجا می‌توان مشاهده کرد که هرچه نقطه ذوب بالاتر باشد ضریب انبساط حجمی پایتتر است. در نتیجه در فاصله دمایی از صفر مطلق تا نقطه ذوب، تمام فلزات به اندازه کسری از حجمهای اولیه خود منبسط می‌شوند و این کسر برای تمام آنها تقریباً یکسان است. تقریباً این‌طور به نظر می‌رسد که فلزی مثل قلع، چون می‌داند که زود ذوب می‌شود، به سرعت با افزایش دما منبسط می‌شود، در صورتی که پلاتین که نقطه ذوبش بالاست از آهنگ انبساطش می‌کاهد.

در شکل ۸.۱۲ می‌بینیم که تغییر ضرایب تراکم بی‌دررو و همدمای مس با دما نظیر مورد NaCl در شکل ۷.۹ است. وابستگی کامل ویژگیهای حرارتی مس به دما، در جدول



شکل ۶.۱۲ تغییر c_p و β مس نسبت به دما نظیر مورد فیر فلزات است. (با شکل ۶.۹ مقایسه کنید).

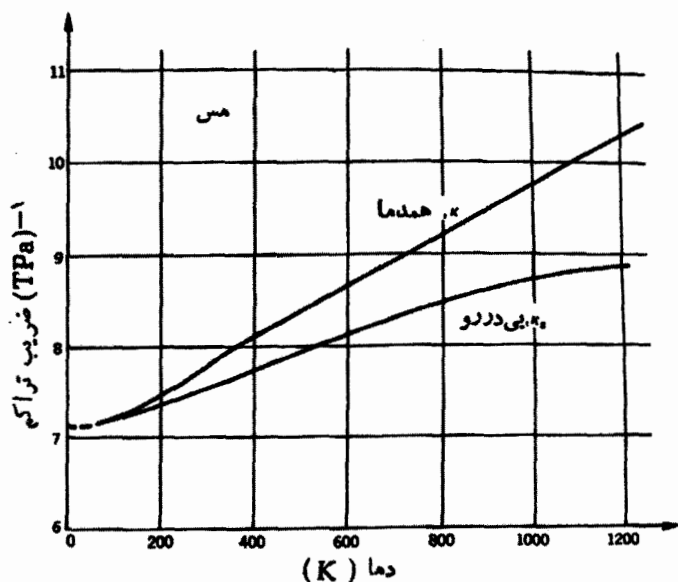


شکل ۷.۱۲ تغییر متعارف ضریب انبساط حجمی فلزات نسبت به دما. (NMP، نقطه ذوب متعارف).

۳.۱۲ درج شده است، و در شکل ۹.۱۲، c_p با c_m مقایسه شده است. توجه داشته باشید که c_p مس در بالای 700 K اندکی از مقدار دولون و پتی تجاوز می کند. بعداً خواهیم دید که این ظرفیت گرمایی اضافی را می توان به گاز الکترون آزاد در داخل فلز نسبت داد. گاز الکترون آزاد در یک فلز از دو نظر اساسی با یک گاز معمولی تفاوت دارد. در یک گاز معمولی، تعداد حالت های کوانتومی قابل دسترس برای مولکول های گاز، خیلی بیشتر از تعداد مولکول هاست ($g_i \gg N_i$)، در صورتی که در یک فلز تعداد حالت های کوانتومی و تعداد الکترون ها تقریباً با هم برابرند. بینیم علت این امر چیست. یک الکترون که در یک فلز مکعبی به ابعاد L و حجم $V = L^3$ کم و بیش آزادانه در حرکت است دارای انرژی جنبشی ϵ است که دقیقاً شباهت به عبارتی دارد که در فصل ۱۱ برای مولکولی که در یک جعبه مکعبی در حرکت است به دست آمد، یعنی

$$\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

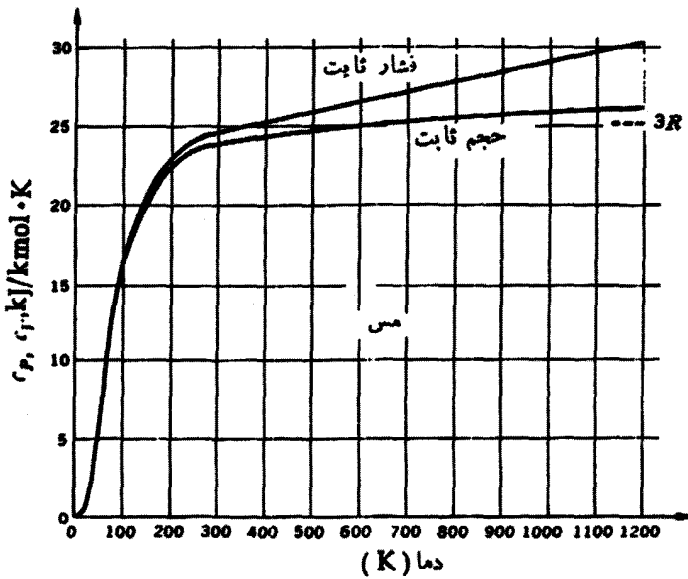
که m جرم یک الکترون و n_x ، n_y و n_z اعداد صحیح خیلی بزرگی هستند. هر مجموعه سه تایی از مقادیر n_x ، n_y و n_z دلالت بر یک حالت کوانتومی دارد، و تمام حالت های کوانتومی



شکل ۸.۱۲ تغییر همدمای و بی درروی ضرایب تراکم مس نسبت به دما.

جدول ۳۰۱۲ ویژگیهای گرمایی مس

$\kappa_g,$ (TPa) ⁻¹	$c_p,$ kJ/kmol K	$v,$ liters/kmol	$\kappa,$ (TPa) ⁻¹	$\beta,$ (MK) ⁻¹	$c_p,$ kJ/mol·K	$T,$ K
۷۷۱۲	۶۷۲۴	۷۷۰۰	۷۷۱۳	۱۱۷۴	۶۷۲۵	۵۰
۷۷۱۹	۱۶۷۰	۷۷۰۱	۷۷۲۱	۳۱۷۵	۱۶۷۱	۱۰۰
۷۷۲۷	۲۰۷۳	۷۷۰۲	۷۷۳۴	۴۰۷۷	۲۰۷۵	۱۵۰
۷۷۳۴	۲۲۷۴	۷۷۰۳	۷۷۴۹	۴۵۷۳	۲۲۷۸	۲۰۰
۷۷۴۴	۲۳۷۵	۷۷۰۴	۷۷۶۳	۴۸۷۳	۲۴۷۰	۲۵۰
۷۷۵۴	۲۳۷۸	۷۷۰۶	۷۷۷۸	۵۰۷۴	۲۴۷۵	۳۰۰
۷۷۹۵	۲۴۷۵	۷۷۱۲	۸۷۳۹	۵۲۷۹	۲۵۷۸	۵۰۰
۸۷۴۹	۲۵۷۴	۷۷۲۶	۹۷۲۳	۶۰۷۰	۲۷۷۷	۸۰۰
۸۷۸۹	۲۶۷۰	۷۷۴۵	۱۰۷۳۱	۷۰۷۲	۳۰۷۲	۱۲۰۰



شکل ۹۰۱۲ تغییر همدمای و بی‌دردوی ضرایب تراکم مس نسبت به دما.

منتسب به یک انرژی ϵ ، بر روی سطح کره‌ای به شعاع r در فضایی 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 فاصله بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ ، بین کره‌هایی به شعاعهای r و $r + dr$ قرار گرفته‌اند، و تعداد این حالتها برابر حجم قسمت مثبت این پوسته کروی است. چون

$$r^2 = \frac{\lambda m L^2}{h^2} \epsilon$$

پس

$$2r dr = \frac{\lambda m L^2}{h^2} d\epsilon$$

و حجم پوسته کروی بین r و $r + dr$ برابر $4\pi r^2 dr$ است. بنابراین تعداد حالت‌های کوانتومی $g d\epsilon$ با انرژی بین ϵ و $\epsilon + d\epsilon$ برابر است با $1/8$ این حجم، یا

$$\begin{aligned} g d\epsilon &= \frac{1}{8} \times 4\pi r^2 dr = \frac{\pi}{4} r^2 \times 2r dr \\ &= \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\lambda m L^2}{h^2}} \epsilon^{1/2} \frac{\lambda m L^2}{h^2} d\epsilon \end{aligned}$$

یا

$$g = 2\pi V \left(\frac{\gamma m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (12-22)$$

می‌بینیم که g ، تعداد حالت‌های کوانتومی در واحد فاصله انرژی، بستگی به $m^{3/2}$ دارد. چون الکترون، جرمی فقط در حدود $1/10,000$ جرم یک اتم، مثلاً هلیوم، دارد، نتیجه می‌شود که به‌ازای یک انرژی معلوم ممکن است تعداد حالت‌های کوانتومی در یک گاز الکترون $(10^{-4})^{3/2}$ ، یا 10^{-6} برابر آنچه که در یک گاز معمولی یافت می‌شود، باشد. همچنین، در یک حجم معلوم (مثلاً 1 cm^3)، ممکن است 10^{19} اتم هلیوم وجود داشته باشد، ولی در یک فلز با همان حجم، با فرض وجود تقریباً یک الکترون در هر 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 يك حالت کوانتومی واحد را اشغال کنند. در دمای صفر مطلق، همه الکترونها نمی‌توانند در پایینترین حالت انرژی قرار گیرند، در عوض، تمام حالت‌های انرژی تا يك انرژی ϵ_F ، مشهور به انرژی فرمی، پر شده‌اند. فرض کنید که حجم V از فلز شامل N الکترون آزاد باشد. در صفر مطلق، تعداد حالت‌های اشغال شده توسط این الکترونها $N/2$ است، که از معادله (۱۲-۲۲) داریم

$$\frac{N}{2} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

یا

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (12-23)$$

برای پی‌بردن به بزرگی انرژی فرمی، محاسبه دمای يك گاز معمولی که هم‌مولکول آن دارای انرژی ϵ_F است آموزنده است. این دما که دمای فرمی نام دارد، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \quad (12-24)$$

که در آن k ثابت بولتزمن است. از معادله (۱۲-۲۳)، داریم

$$T_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (12-25)$$

حجم مولی مس m^3/kmol 7.1×10^{-3} است، و با فرض وجود يك الکترون آزاد در هر دو اتم مس، N مساوی است با $10^{26} \times 3$ الکترون بر کیلومول. بنابراین، داریم

$$T_F = 0.724 \frac{(6.6)^2 \times 10^{-68} \times 12 \times 10^{18}}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 1.2 \times 10^{-23}}$$

یا

$$T_F \sim 50,000 \text{ K}$$

این به آن معنی است که الکترون‌های نزدیک به هم در يك فلز در صفر مطلق همان انرژی را دارند که يك گاز معمولی در دمای $50,000 \text{ K}$ دارد! این انرژی، که به انرژی نقطه صفر گاز الکترونی موسوم است، می‌تواند چند صد هزار ژول بر مول باشد.

وقتی دمای فلز تا مقداری مثل T بالا برده شود، فقط الکترونهايي که انرژی آنها نزدیک به ϵ_F است می‌توانند به حالت‌های بالاتر برده شوند، به طوری که افزایش انرژی به ازای افزایش دمای واحد dU/dT ، که همان ظرفیت گرمایی است، کوچک است. برای محاسبه سهم الکترون در ظرفیت گرمایی مولی فلز، c_v ، لازم است آماري از ذرات تمیزناپذیر ارائه شود که از اصل طرد پائولی در حالت $N_i \approx g_i$ پیروی کند. این آمار که نخست توسط فرمی و دیراک فرمولبندی شد، آمار فرمی-دیراک نامیده می‌شود، نشان دادن اینکه تعداد ذرات N_i با انرژی ϵ_i از رابطه

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + 1}$$

به دست می‌آید کار ساده‌ای است، و انرژی U مربوط به تمام سیستم N ذره عبارت است از

$$U = \frac{3N/V}{2\epsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1}$$

محاسبه این انتگرال مشکل است. وقتی T/T_F کوچک است، می‌توان تابع زیر انتگرال را به صورت یک رشته بسط داد و جمله به جمله انتگرال گرفت. وقتی فقط به دو جمله اول اکتفا کنیم، داریم

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{\Delta\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 - \dots \right]$$

و

$$C_V = Nk \frac{\pi^2 kT}{2 \epsilon_F} + \dots$$

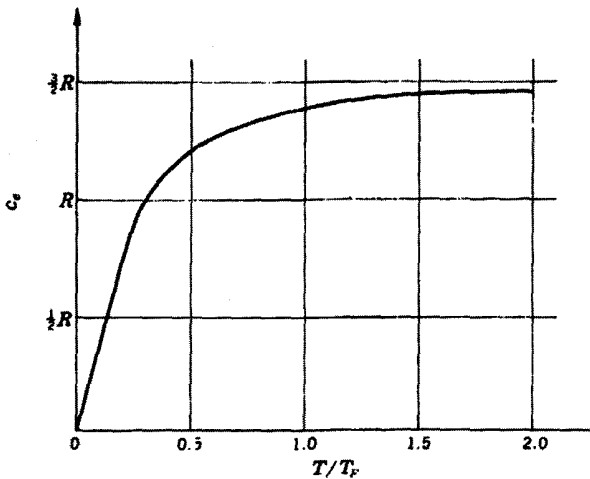
اگر ثابت را با γ نشان دهیم، می‌توانیم برای ظرفیت گرمایی مولی بنویسیم

$$\boxed{c_v = \gamma T} \quad (\text{برای } T \ll T_F) \quad (12-26)$$

همه مقادیر c_v در شکل ۱۰.۱۲ نشان داده شده است و مشاهده می‌کنیم که وقتی $T \approx T_F$ ، داریم $c_v \approx 3/2 R$. در ناحیه خطی منحنی داریم

$$c_v = \left(31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \frac{T}{T_F} \quad (\text{برای } T/T_F < 0.2)$$

قبلاً توضیح دادیم که c_v مس در 1200 K ، همان طور که در شکل ۹.۱۲ نشان داده



شکل ۱۰.۱۲ تغییر ظرفیت گرمایی یک گاز الکترونی نسبت به دما.

شده است، از مقدار دولون و پتی بیشتر می‌شود. سهم الکترونی در این دما برابر است با

$$c_e = \left(31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \frac{1200}{50000} = 0.75 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

و وقتی این مقدار به سهم شبکه‌ای $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ افزوده شود، نتیجه $25.78 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ است که به خوبی با مقدار $26 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ که در شکل ۹.۱۲ نشان داده شده است، توافق دارد.

ناحیه‌ای که بیشتر از همه برای مطالعه گاز الکترونی در یک فلز مورد توجه است، ناحیه دماهای پایین ($T < \Theta/25$) است، که قانون T^3 دبی در آن برقرار می‌باشد.

در این ناحیه مقدار کل ظرفیت گرمایی برحسب $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}$ با رابطه زیر تعیین می‌شود

$$c = \left(\frac{125}{\Theta} \right)^3 T^3 + \gamma' T$$

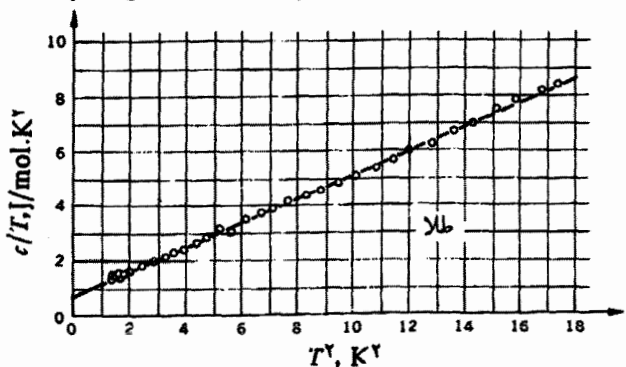
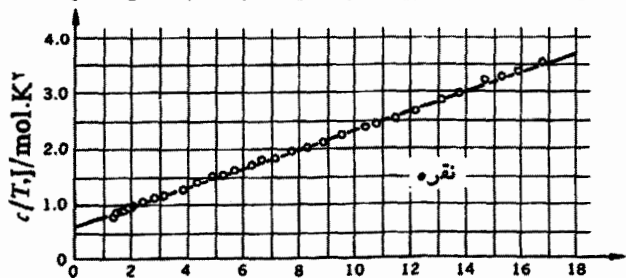
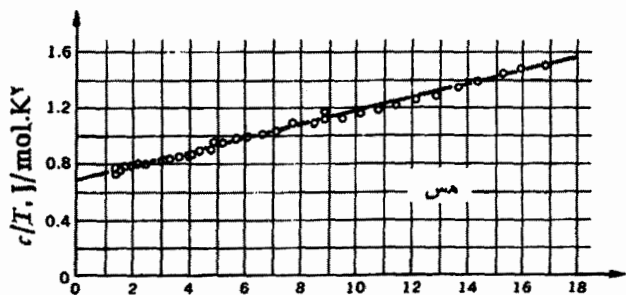
این رابطه نخست توسط زومرفلد به دست آمد. از تقسیم این رابطه بر T ، داریم

$$\frac{c}{T} = \left(\frac{125}{\Theta} \right)^3 T^2 + \gamma' \quad (12-27)$$

بنابراین، از رسم منحنی c/T برحسب T^2 ، باید یک خط مستقیم باشی برابر $(125/\Theta)^3$ حاصل شود و تقاطع آن با محور c/T برابر γ' باشد. اندازه گیریهای تجربی بر روی

مس، نقره و طلا که در آزمایشگاههای وستینگهاوس^۱ به عمل آمده و در شکل ۱۱.۱۲ رسم شده است، خیلی خوب صحت معادله (۱۲-۲۷) را تأیید می کنند و مقادیر معتبری برای Θ و γ' به دست می دهند. مقادیر Θ و γ' مربوط به بقیه فلزات در جدول ۲.۱۲ درج شده است.

يك واقعیت جالب توجه این است که، الکترونهاي رسانا در يك فلز، بر طبق يك رابطه واحدهم در انبساط گرمایی سهیم اند و هم در ظرفیت گرمایی. این رابطه عبارت است از



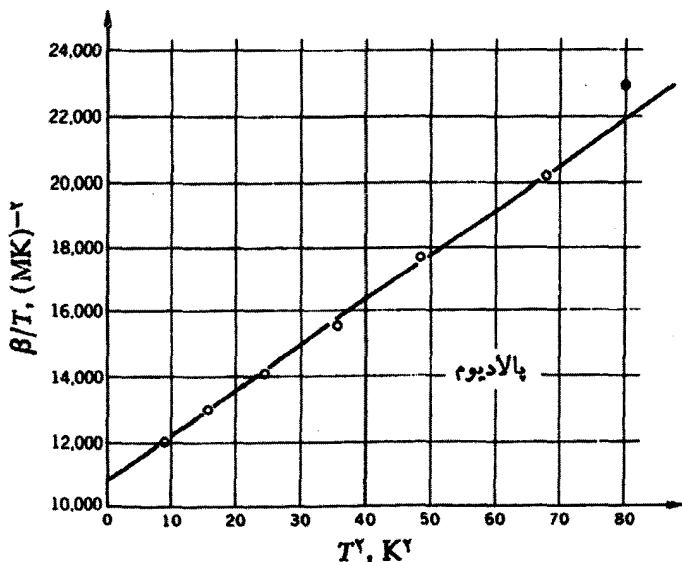
شکل ۱۱.۱۲ اندازه گیریهای ظرفیت گرمایی.

جدول ۴.۱۲ دماهای دبی و ثابتهای الکترونی برای فلزات

γ' , J/kmol · K ^۲	Θ , K	فلز	γ' , J/kmol · K ^۲	Θ , K	فلز	γ' , J/kmol · K ^۲	Θ , K	فلز
۲۳۹	۱۲۰	Yb	۲۳۲	۵۶	Rb	۱۳۶۳	۳۴۲	Li
۱۱۳۳	۲۱۰	Lu	۳۳۶	۱۲۷	Sr	۰۳۱۷	۱۲۲۰	Be
۲۳۱۶	۲۵۲	Hf	۱۰۳۲	۲۸۰	Y	۱۳۲	۱۵۸	Na
۵۳۹	۲۲۰	Ta	۲۸۰	۲۹۱	Zr	۱۳۳	۲۰۰	Mg
۱۳۳	۲۰۰	W	۷۳۷۹	۲۷۵	Nb	۱۳۳۵	۲۲۸	Al
۲۳۳	۲۳۰	Re	۲۳۰	۲۵۰	Mo	۲۳۱	۹۱	K
۲۳۲	۵۰۰	Os	۳۳۳	۶۰۰	Ru	۲۳۹	۲۳۰	Ca
۳۳۱	۲۲۰	Ir	۲۳۹	۲۸۰	Rh	۱۰۳۷	۳۶۰	Sc
۶۳۸	۲۴۰	Pt	۹۳۴۲	۲۷۲	Pd	۳۳۵	۲۲۰	Ti
۰۳۶۹	۱۶۵	Au	۰۳۶۵۰	۲۲۵	Ag	۹۳۸	۲۸۰	V
۱۳۷۹	۷۲	Hg	۰۳۶۹	۲۰۹	Cd	۱۳۴۰	۶۳۰	Cr
۱۳۲۷	۷۹	Tl	۱۳۶	۱۰۸	In	۱۲	۲۱۰	Mn
۳۳۰	۱۰۵	Pb	۱۳۷۸	۱۹۹	Sn	۳۳۱	۲۲۰	Fe
۱۰۳۰۲۱	۱۱۹	Bi	۰۳۱۱۲	۲۱۱	Sb	۲۳۷	۲۲۵	Co
۲۳۳	۱۶۳	Th	۳۳۲	۳۸	Cs	۷۳۱	۲۵۰	Ni
۱۰۳۰	۲۰۷	U	۲۳۷	۱۱۰	Ba	۰۳۶۸۸	۳۲۳	Cu
۱۳	۱۶۰	Pu	۱۰	۱۲۲	La	۰۳۶۵	۳۲۷	Zn
				۲۱۰	Dy	۰۳۶۰	۳۲۰	Ga
			۱۰۳۵	۲۰۰	Tm	۰۳۱۹	۲۸۲	As

$$\beta = aT + bT^2 \quad (12-28)$$

که جمله خطی آن معرف سهم الکترونی و جمله مکعبی مربوط به سهم شبکه است. تأییدی بر این معادله در مورد پالادیوم در شکل ۱۲.۱۲ نشان داده شده است و مقادیر عددی a و b در جدول ۵.۱۲ درج شده است.



شکل ۱۲.۱۲ انبساط گرمایی پالادیوم^۲ برای نمایش اثر الکترونیهای رسانا.

جدول ۵.۱۲ انبساط فلزات در دماهای پایین $(\beta = aT + bT^2)$

$b,$ $(kK)^{-2}$	$a,$ $(MK)^{-2}$	فلز	$b,$ $(kK)^{-2}$	$a,$ $(MK)^{-2}$	فلز
۷۲	۳۳۰۰	Al	۱۱۲۴	۱۲۹۰	Mo
۲۲۰۰	۳۰۰۰	Pb	۱۳۲۵	۹۰	W
۱۲۶	۳۶۰۰	Mg	۲۰۲۴	۲۷۰۰	Re
۹۶	۳۱۰۰	Ta	۱۷۷	۶۶۰۰	Pt
۱۲۹	۱۰۸۰۰	Pd	۱۱۴۰	۶۰۰	Cd

مسائل

۱-۱۲ در بخش ۱.۱۲ نشان داده شد که تابع افراز يك بلور اینشتین عبارت است از

$$Z = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

چنانچه بلور از N_A نقطه شبکه‌ای تشکیل شده باشد، حساب کنید (الف) تابع هلمهولتز F ، (ب) فشار P و (ج) انتروپی S را، (د) انرژی نقطه صفر را برحسب Θ_E بیان کنید.

۲-۱۲ با به کار بردن تقریب دی، نشان دهید که انرژی کس N_A نقطه شبکه‌ای ($3N_A$) نوسانگر هماهنگ (مستقل)، U ، عبارت است از

$$U = \frac{9}{8} R\Theta + \frac{9RT}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

تعبیر جمله $9/8 R\Theta$ چیست؟

۳-۱۲ منحنی $c_V/3R$ اینشتین را برحسب T/Θ_E بر روی همان نموداری که در آن منحنی $c_V/3R$ دی برحسب T/Θ ترسیم شده است رسم کنید، و سپس دو منحنی را مقایسه کنید.

۴-۱۲ سیستمی شامل N_A ذره تمیزپذیر مستقل است که هر یک از آنها می‌تواند فقط در دو حالت انرژی غیرواکن 0 و ϵ موجود باشد.

(الف) تابع افراز به چه صورت 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.

۵-۱۲ بلوری داریم که با فرض اینکه Θ فقط تابعی از V است از تقریب دی پیروی می‌کند و فرض می‌کنیم که انتروپی S تابعی از T/Θ باشد. Γ با معادله زیر تعریف می‌شود

$$\Gamma = -\frac{d \ln \Theta}{d \ln V}$$

(الف) نشان دهید

$$\Gamma = \frac{\beta V}{C_V \kappa}$$

[داهنمایی: رابطه سوم ماکسول را به کار ببرید.]

(ب) Γ ی NaCl را در چند دما، با به کار بردن جدول ۲.۹ محاسبه کنید و Γ را

بر حسب T رسم کنید.

(ج) نشان دهید که داریم

$$\gamma = 1 + \Gamma\beta T$$

۶-۱۲ تابع افراز یک بلور دی عبارت است از

$$\ln Z = -\frac{q}{(\Theta/T)^2} \int_0^{\Theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$$

(الف) نشان دهید

$$\ln Z = -3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) + \frac{q}{(\Theta/T)^2} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

(ب) تابع هلمهولتز را محاسبه کنید.

(ج) نشان دهید که معادله حالت بلور با رابطه زیر تعیین می شود

$$PV + f(V) = \Gamma(U - U_0)$$

که U_0 انرژی نقطه صفر است.

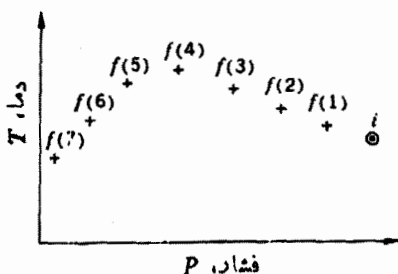
گذارهای فاز مرتبه بالاتر؛ پدیده‌های بحرانی

۱۰۱۳ اثر ژول - کلوین

در این فصل رفتار مواد خالص را درحین یک گذار مرتبه بالاتر از یک فاز به فاز دیگر بررسی خواهیم کرد. در مشهورترین گذارهای فاز مرتبه اول، یعنی ذوب یخ و تبخیر آب، نواحی دما و فشار باسانی وبدون نیاز به دستگاه بخصوصی قابل حصول اند. باوجود این، بعضی از جالب توجه ترین مواد، مثل ازت، هیدروژن و هلیوم، که گذارهای فاز آنها هنوز در بردارنده مشکلات حل نشده‌ای هستند، فقط در دماهای پایین وجود دارند. بنابراین، آموختن نحوه دست یافتن به این دماهای پایین و چگونگی حفظ آنها حائز اهمیت است. اولین گام در این راه آن است که هوا را به مایع تبدیل کنیم و اقتصادبترین راه انجام این کار کمک گرفتن از اثر ژول - کلوین است که قبلاً، آزمایش توپی متخلخل نامیده شده بود. در آزمایش توپی متخلخل، گاز وادار به انجام یک فرایند خفایش پیوسته می‌شود. به وسیله یک تلمبه، فشار ثابتی در یک طرف توپی متخلخل و فشار ثابت کمتری در طرف دیگر آن برقرار می‌شود. در آزمایشهای اصلی ژول و کلوین، توپی پنبه‌ای به کار می‌رفت و گاز از میان آن به موازات محور لوله جریان می‌یافت. در اندازه گیریهای جدید یک قطعه فتجانی شکل از یک ماده متخلخل سخت که قادر به تحمل نیروی زیاد است گاز را در جهت شعاعی از خود عبور می‌دهد. تدابیر شدیدی اندیشیده می‌شوند تا عایق بندی گرمایی کافی

برای توپی و قسمتی از لوله که نزدیک به توپی است، فراهم شود. فشارسنجها و دماسنجهای مناسبی برای اندازه گیری فشار و دمای گاز در هر دو طرف توپی به کار گرفته می شوند. آزمایش به طریق زیر انجام می گیرد. فشار P_i و دمای T_i در طرف «فشار زیاد» توپی به طور اختیاری انتخاب می شوند. سپس در طرف دیگر توپی فشار P_f را طوری تنظیم می کنند که کمتر از P_i باشد و دمای گاز T_f اندازه گیری می شود. P_i و T_i ثابت می مانند؛ مقدار P_f تغییر داده می شود و T_f متناظر با آن اندازه گیری می شود. این عمل برای تعدادی از مقادیر مختلف P_f تکرار می شود، و در هر حالت T_f متناظر اندازه گیری می شود. P_f متغیر مستقل، و T_f متغیر وابسته آزمایش است. نتایج به دست آمده، مجموعه ای از نقاط گسسته بر روی نمودار TP ایجاد می کند، که یک نقطه آن $P_i T_i$ است و نقاط دیگر P_f ها و T_f های مختلفی هستند که در شکل ۱۰۱۳ با اعداد (۱) تا (۷) نشان داده شده اند. هر چند که نقاط نشان داده شده در این شکل به هیچ گاز خاصی مربوط نمی شوند، ولی نمونه ای برای اکثر گازها هستند. می بینیم که اگر یک فرایند خفانشی بین حالت های $P_i T_i$ و $P_f T_f$ (۳) رخ دهد، دما افزایش می یابد. ولی بین $P_i T_i$ و $P_f T_f$ (۷) دما افت می کند. به طور کلی، تغییر دمای یک گاز بر اثر عبور از یک 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 در آن رخ ندهد.

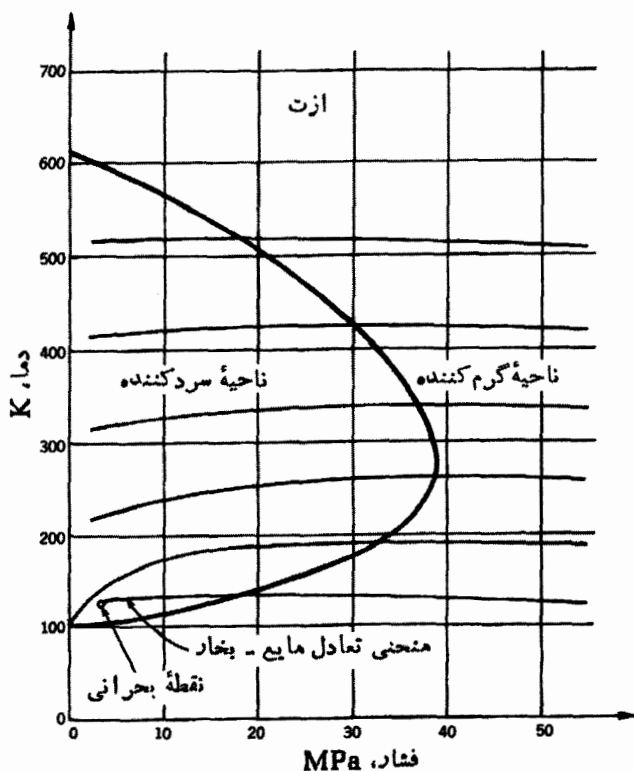
بر طبق اصولی که در بخش ۱۰۹ بررسی شدند، هشت نقطه ترسیمی در شکل ۱۰۱۳ معرف حالت های تعادل جرم ثابتی از گاز (مثلاً یک کیلوگرم) هستند که در آن حالتها، انتالپی گاز یکسان است. تمام حالت های تعادل گاز مربوط به این انتالپی، باید بر روی یک منحنی قرار گیرند، و منطقی است فرض کنیم که این منحنی را می توان از رسم یک منحنی هموار که از نقاط گسسته می گذرد، به دست آورد. چنین منحنی ای را اصطلاحاً یک منحنی هم انتالپی می نامند. دانشجویان باید متوجه باشند که یک منحنی هم انتالپی، نمودار یک



شکل ۱۰۱۳ حالت های هم انتالپی یک گاز.

فرایند خفانشی نیست. چنین نموداری را نمی‌توان رسم کرد زیرا در هر فرایند خفانشی حالت‌های میانی را که گاز از آن عبور می‌کند نمی‌توان به وسیله مختصات ترمودینامیکی توصیف کرد. یک منحنی هم‌انتالپی مکان هندسی نقاطی است که معرف حالت‌های تعادل با انتالپی مشابهند. آزمایش تویی متخلخل برای تعیین تعدادی از این نقاط انجام می‌شود، و بقیه نقاط از طریق برون‌یابی منحنی به دست می‌آیند.

اینک، مقدار دمای T_i در طرف فشار زیاد را تغییر می‌دهیم، در حالی که P_i را ثابت نگه می‌داریم. مجدداً P_r تغییر داده می‌شود، و T_r های متناظر اندازه‌گیری می‌شوند. با رسم $P_i T_i$ جدید و P_r ها و T_r های جدید، یک مجموعه دیگر از نقاط گسسته به دست می‌آید که منحنی هم‌انتالپی دیگری را که مربوط به یک انتالپی متفاوت است، تعیین می‌کند. بدین طریق، یک رشته منحنی‌های هم‌انتالپی به دست می‌آید. این رشته منحنی‌ها در شکل ۲.۱۳ برای ازت نشان داده شده است.



شکل ۲.۱۳ منحنی‌های هم‌انتالپی و منحنی وارونی برای ازت.

مقدار عددی شیب يك منحنی هم‌انتالپی بر روی نمودار TP در هر نقطه، ضریب ژول - کلونین نامیده شده و با μ نشان داده می‌شود. بنابراین، داریم

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (1-13)$$

مکان هندسی تمام نقاطی که در آنها ضریب ژول - کلونین صفر است، یعنی مکان هندسی تمام بیشینه‌های منحنیهای هم‌انتالپی، به منحنی وادنی^۱ معروف است و برای N_2 در شکل ۲.۱۳ به صورت يك منحنی بسته ضخیم نشان داده شده است. ناحیه داخلی منحنی وارونی، که در آنجا μ مثبت است، ناحیه سرد کننده نامیده می‌شود، در صورتی که ناحیه خارجی، که در آن μ منفی است، ناحیه گرم کننده خوانده می‌شود.

چون ضریب ژول - کلونین شامل T ، P ، و h است، رابطه‌ای را بین دیفرانسیلهای h و P ، T جستجوی می‌کنیم. به‌طور کلی، اختلاف انتالپی مولی بین دو حالت تعادل مجاور برابر است با

$$dh = T ds + v dP$$

و، برطبق دومین معادله $T ds$ ، 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

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] \quad (2-13)$$

این رابطه، معادله ترمودینامیکی ضریب ژول - کلونین است. واضح است که برای يك گاز کامل داریم

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{R}{P} - v \right) = 0$$

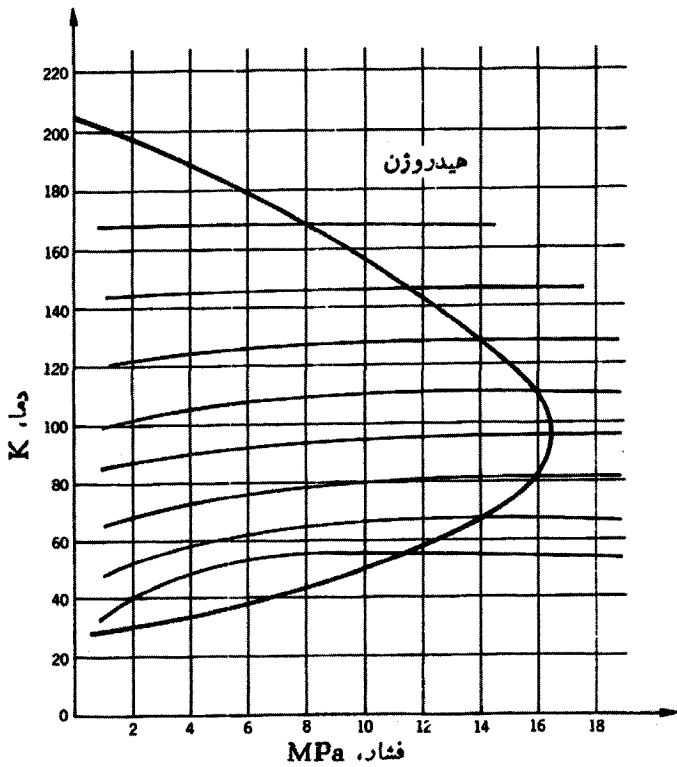
مهمترین کاربرد اثر ژول - کلون در میعان گازهاست.

۲.۱۳ میعان گازها توسط اثر ژول - کلون

کاشی در منحنی‌های هم‌انتالپی و متحنی وارونی شکل ۲.۱۳ نشان می‌دهد که اگر بخواهیم اثر ژول - کلون منجر به سرد شدن شود، دمای اولیه گاز باید زیر نقطه‌ای که در آن متحنی وارونی محور دما را قطع می‌کند، یعنی زیر دمای وارونی بیشینه باشد. در مورد بسیاری از گازها، دمای اتاق از قبل کمتر از دمای وارونی بیشینه است، به طوری که «پیش سرد» سازی لازم نیست. بنابراین، چنانچه هوا را متراکم کنیم تا فشار آن به ۲۰۰ atm و دمای آن به ۵۲°C برسد، بعد از آنکه فشار آن افت کند و به یک اتمسفر برسد، تا ۲۳°C سرد خواهد شد. از طرف دیگر، چنانچه فشار هلیومی که ابتدا در فشار ۲۰۰ atm و دمای ۵۲°C است افت کند و به ۱ atm برسد، دمای آن افزایش خواهد یافت و به ۶۴°C خواهد رسید.

شکل ۳.۱۳ نشان می‌دهد برای اینکه پدیده ژول - کلون در هیدروژن ایجاد سرما کند، باید هیدروژن تا زیر ۲۰۰K سرد شود. برای این منظور در بیشتر آزمایشگاهها از مایع به کار می‌رود. برای ایجاد سرما به روش ژول - کلون در هلیوم، ابتدا هلیوم به کمک هیدروژن مایع سرد می‌شود. جدول ۱.۱۳ دماهای وارونی بیشینه برخی از گازها را که معمولاً برای کار در دماهای پایین به کار می‌روند، ارائه می‌دهد. متحنی وارونی برای هلیوم در شکل ۴.۱۳ نشان داده شده است.

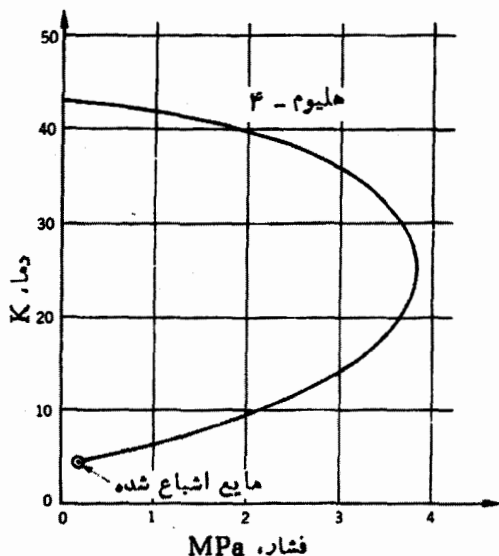
شکل‌های ۲.۱۳، ۳.۱۳ و ۴.۱۳ بوضوح نشان می‌دهند که، پس از اینکه یک گاز تا دمایی پایینتر از دمای وارونی بیشینه «پیش سرد» شد، فشار بهینه (اپتیموم) ای که فرایند خفانشی باید از آن شروع شود، متناظر با نقطه‌ای بر روی متحنی وارونی می‌شود. اگر شروع فرایند در این فشار و خاتمه آن در فشار اتمسفری باشد، بزرگترین افت دما حاصل می‌شود. اما، این افت دما برای ایجاد میعان کافی نیست. در نتیجه، گازی که توسط فرایند خفانشی سرد شده است، برای سرد کردن گاز ورودی به کار می‌رود، که بعد از خفانش باز هم سردتر می‌شود. پس از اینکه سرد کردنهای پیاپی به دفعات زیاد تکرار شد، گاز تا دمایی پایین برده می‌شود که بعد از فرایند خفانشی، بخشی از آن به صورت مایع درمی‌آید. وسیله‌ای که برای این منظور به کار گرفته می‌شود یک مبادله گر گرمای



شکل ۳۰۱۳ منحنیهای هم‌انتالی و منحنی وارونی برای هیدروژن.

جدول ۱۰۱۳ دماهای وارونی بیشینه

دمای وارونی بیشینه (K)	گاز
۱۴۸۶	Xe
۱۲۷۵	CO _۲
۱۰۷۹	Kr
۷۹۴	Ar
۶۴۴	CO
۶۰۷	N _۲
۲۲۸	Ne
۲۰۴	H _۲
۴۳	^۴ He

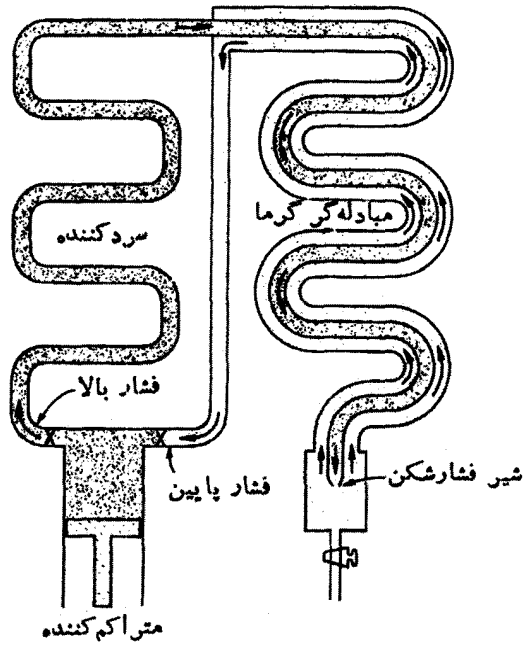


شکل ۴.۱۳ منحنی هم‌انتالی و وارونی برای هلیوم.

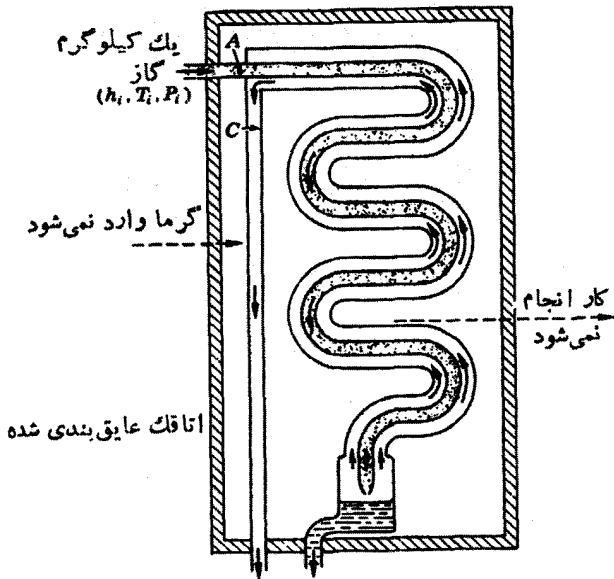
دوجریانه^۱، است که در شکل ۵.۱۳ نشان داده است.

گاز را بعد از پیش‌سرد سازی، به داخل لوله میانی مارپیچی طویل از یک لوله دوجداره می‌فرستند و گاز بعد از خفانش از طریق فضای مارپیچ خارجی، که لوله میانی را احاطه کرده است، برمی‌گردد. برای اینکه مبادله گر گرما کارآ باشد، دمای گاز به هنگام خروج باید فقط کمی با دمای آن به هنگام ورود تفاوت داشته باشد. برای انجام این امر، مبادله گر گرما باید خیلی طویل باشد و بخوبی عایق بندی شده باشد، و گاز باید با سرعت کافی در آن جریان یابد تا یک جریان متلاطم ایجاد کند، به طوری که تماس گرمایی خوبی بین جریانهای گاز در جهت مخالف برقرار شود.

وقتی که سرانجام حالت پایدار حاصل شد، مایع با آهنکی ثابت تشکیل می‌شود. از هر واحد جرم از گاز ورودی، یک کسر معین γ به مایع تبدیل می‌شود، و کسر $1-\gamma$ به تلمبه برمی‌گردد. اگر فرض کنیم که، مطابق شکل ۶.۱۳، فقط مبادله گر گرما و شیرهای فشار شکن کاملاً عایق بندی شده باشند، در این صورت فرایندی داریم که در آن انتالی گاز ورودی برابر است با انتالی γ واحد از مایع خروجی به علاوه انتالی $1-\gamma$ واحد از گاز خروجی. اگر



شکل ۵.۱۳ میعان یک گاز به وسیله اثر ژول - کلونین .



y کیلوگرم مایع $(1-y)$ کیلوگرم گاز

شکل ۶.۱۳ شیر فشار شکن مبادله گرما در حالت پایدار .

$$\begin{aligned} h_i &= \text{انتالی گاز ورودی در } (T_i, P_i) \\ h_L &= \text{انتالی مایع خروجی در } (T_L, P_L) \\ h_f &= \text{انتالی گاز خروجی در } (T_f, P_f) \end{aligned}$$

باشند، داریم

$$h_i = y h_L + (1 - y) h_f$$

یا

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L} \quad (3-13)$$

اما در حالت پایدار، h_L توسط فشار وارده بر مایع، که دما را تثبیت می‌کند و بنابراین ثابت است، تعیین می‌شود. h_f توسط افت فشار در لوله برگشت و دمای نقطه C ، که فقط کمی زیر دمای نقطه A است، تعیین می‌شود و بنابراین ثابت می‌ماند. h_i مربوط است به دمای تثبیت شده T_i و فشاری که می‌تواند به دلخواه انتخاب شود. بنابراین y ، یعنی کسر 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 بود که h_i کمینه باشد؛ و چون h_i را می‌توان فقط با تغییر دادن فشار تغییر داد، شرط کمینه بودن آن این است که

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_{T=T_i} = 0$$

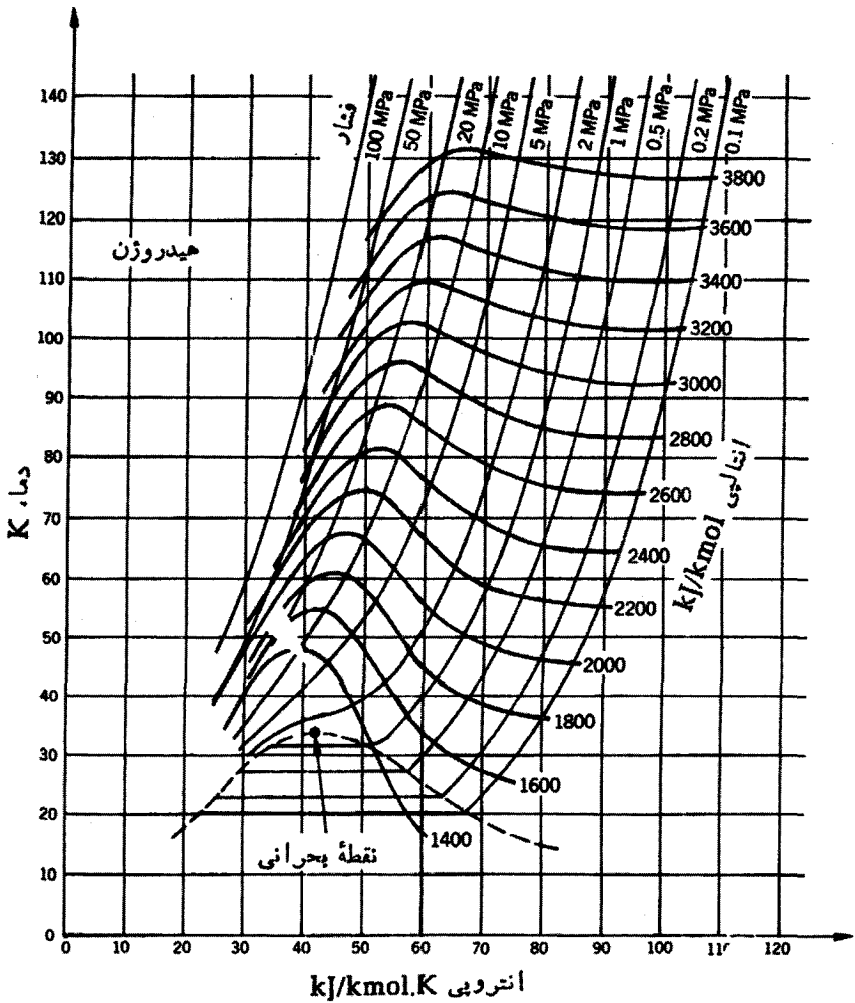
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = -c_p \mu \quad \text{اما}$$

بنابراین، برای اینکه y بیشینه شود باید به ازای $T = T_i$ داشته باشیم

$$\mu = 0$$

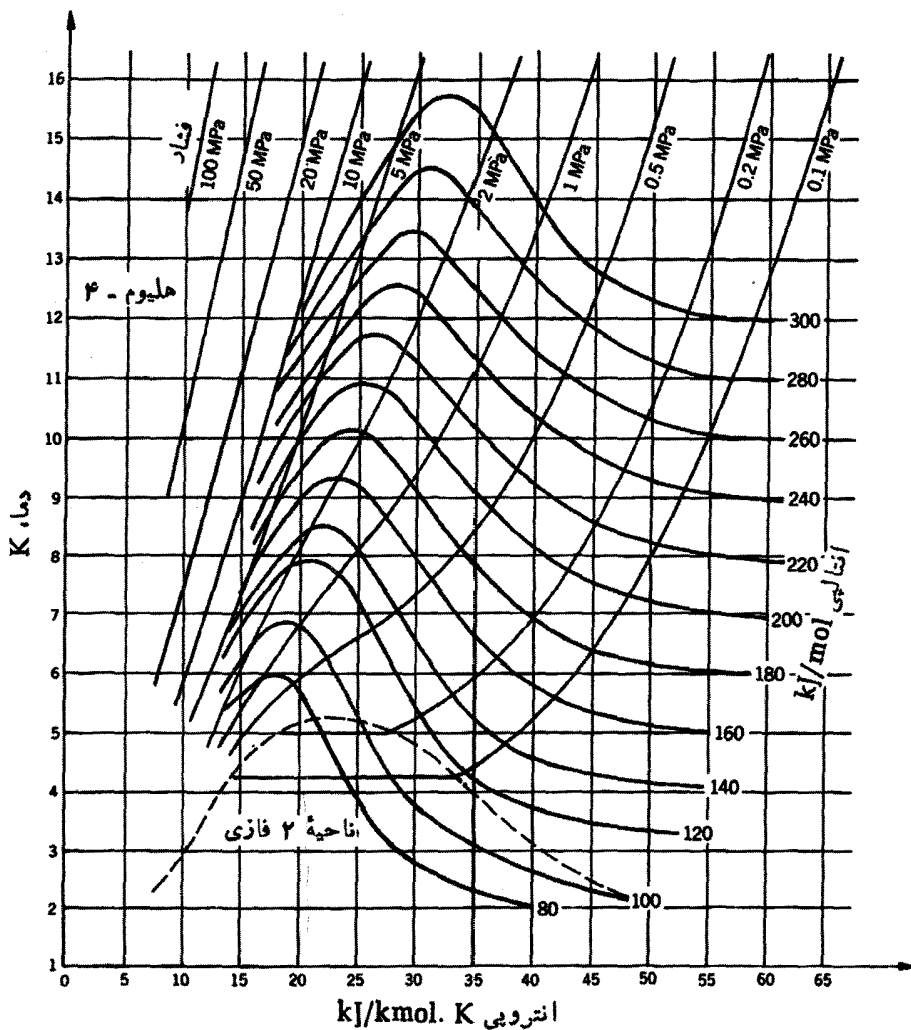
یا اینکه نقطه (T_i, P_i) باید بر روی منحنی دادونی قرار گیرد.

در طرح دستگاه میعان گاز، نمودار TS که منحنیهای همفشار و هم‌انتالی را نشان دهد بخصوص مفید است. برای مثال، برای محاسبه y ، یعنی کسر مایع شده در حالت پایدار، سه انتالی h_i ، h_f و h_L را می‌توان به طور مستقیم از چنین نموداری به دست آورد. نمودارهای TS برای هیدروژن و هلیوم در شکلهای ۷.۱۳ و ۸.۱۳ نشان داده شده‌اند. کاربرد اثر ژول-کلوین برای میعان گازها دارای دو مزیت است: (۱) در دمای پایین



شکل ۷.۱۳ نمودار دما - انترپی برای هیدروژن.

روان‌سازی هیچ کدام از اجزای متحرک مشکل نخواهد بود. (۲) همانطور که توسط منحنیهای هم‌انتالی در شکل‌های ۲.۱۳ و ۳.۱۳ نشان داده شده است، هرچه دما پایینتر باشد، افت دما به‌ازای یک افت فشار معین بیشتر است. با وجود این، به‌کار گرفتن این اثر برای میعان هیدروژن و هلیوم دارای یک 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 پرخارج می‌کند. یک انبساط تقریباً برگشت‌پذیر بی‌دررو در مقابل یک پیستون یا یک پره توربین،



شکل ۸.۱۳ نمودار دما - انترپی برای هلیوم.

بدون توجه به دمای اولیه، همیشه دما را کاهش می‌دهد. بنابراین، چنانچه گازی مثل هلیوم را بتوان به وسیله یک موتور یا یک توربین وادار به انجام کار خروجی بی‌دررو کرد، می‌توان آن را به کمک مبادله گر گرما بدون «پیش‌سرد سازی» به مایع تبدیل کرد. ولی نقص این روش در این است که افت دما در اثر انبساطی بی‌دررو، با کاهش دما کاهش می‌یابد. ترکیبی از هر دو روش با موفقیت به کار گرفته شده است. به این معنی که، نخست انبساط برگشت پذیر بی‌دررو برای دست یافتن به دمایی در داخل منحنی وارونی به کار

می‌رود، و آنگاه اثر ژول-کلوین میعان را تکمیل می‌کند. کاپیتزا^۱ اولین کسی بود که به این طریق هلیوم را به کمک یک ماشین انبساطی کوچک که توسط خود هلیوم روان سازی می‌شد، به مایع تبدیل ساخت. بعدها، وی هوا را به کمک توربین گریز از مرکزی که فقط اندکی بزرگتر از یک ساعت مچی بود به مایع تبدیل کرد.

مهمترین پیشرفت در زمینه میعان گاز، مایع‌کننده هلیوم کالینزا^۲ است، که در آن هلیوم در یک ماشین دوجانبه^۳ انبساطی بی‌دررو انجام می‌دهد. سپس گاز منبسط شده در یک «مبادله گر گرمای دو جریان» معمولی برای سرد کردن گاز ورودی به کار می‌رود. وقتی دما به حد کافی پایین باشد، گاز از یک شیر فشار شکن می‌گذرد، و برای تکمیل میعان، از سرد کردن به روش ژول-کلوین استفاده می‌شود. دستگاه تشکیل شده است از یک متر اکم-کننده چهارهنگامه، یک منبع گاز، یک تصفیه کننده و یک سرماپا که شامل تعدادی ماشین، مبادله گر گرما، ظرف دوثر^۴، تلمبه تخلیه و سنجه است.

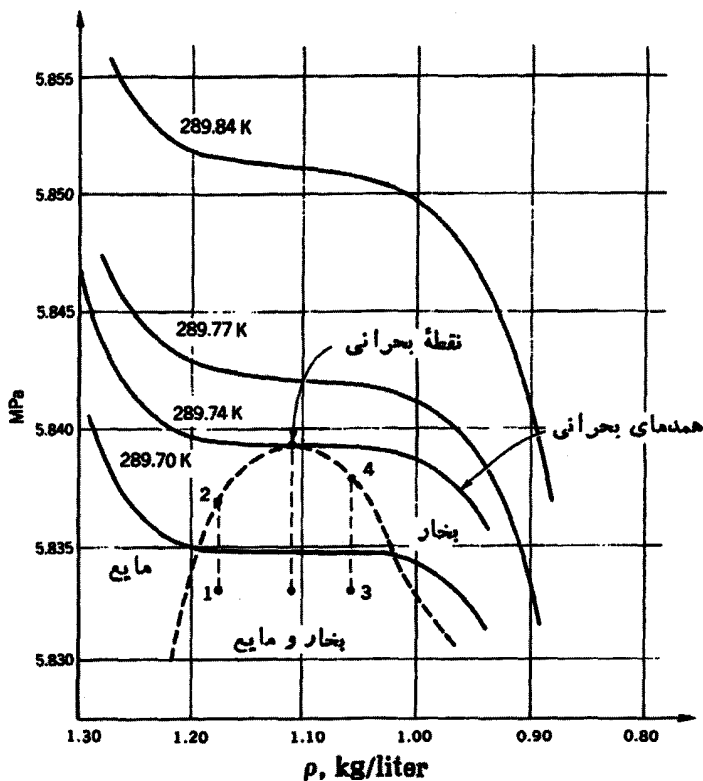
ساده ترین وسایل آزمایشگاهی برای تولید مقادیر اندک هوای مایع، یخچالهای استرلینگ^۵ هستند، که در بخش ۶.۶ توصیف شدند.

۳.۱۳ حالت بحرانی

فازهای بخار و مایع یک ماده می‌توانند در یک گستره وسیع حجمی از v ، که در آن عملاً تمام ماده به شکل مایع است، تا v'' ، که در آن عملاً تمام ماده به صورت بخار است، در دما و فشار ثابتی باهم در تعادل بسر برند. در دما و فشار بالاتر، v افزایش و v'' کاهش می‌یابد. در نقطه بحرانی، دوحجم (و بنابراین دوچگالی) برهم منطبق می‌شوند. بر روی یک نمودار Pv ، نقطه بحرانی عبارت از وضعیت حدی دو نقطه واقع بر روی یک خط افقی است که به یکدیگر نزدیک می‌شوند. بنابراین، در نقطه بحرانی، منحنی همدمای بحرانی دارای مماسی افقی است، یعنی $(\partial P / \partial v)_{T_c} = 0$. همان طور که از شکل ۹.۱۳ پیداست، منحنی همدمای بحرانی باید دارای یک نقطه عطف در نقطه بحرانی باشد، و بنابراین $(\partial^2 P / \partial v^2)_{T_c} = 0$.

در تمام نقاط واقع در ناحیه همیافت فازهای مایع و بخار، از جمله در نقطه 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 همدمای گزنون نزدیک نقطه 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 چه موقع حالت بحرانی فرا می‌رسد. به این منظور، دمای ماده، باهستگی و به طور یکنواخت در یک لوله در بسته با حجم ثابت بالا برده می‌شود. لوله را پر فرض می‌کنیم به طوری که مایع محذباً جدا کننده فازها در ابتدا نزدیک به بالای لوله باشد. وقتی دما بالا برده شود، مایع منبسط خواهد شد و مایع، مطابق خط چین ۱ → ۲ در شکل ۹.۱۳، با میعان آخرین بخش بخار، به بالای لوله صعود خواهد کرد. چنانچه لوله طوری پر شود که موضع اولیه مایع، نزدیک به ته آن باشد، وقتی آخرین بخش مایع تغییر می‌شود، مایع، مطابق خط چین ۳ → ۴ در شکل ۹.۱۳، به پایین لوله سقوط خواهد کرد. برای مشاهده

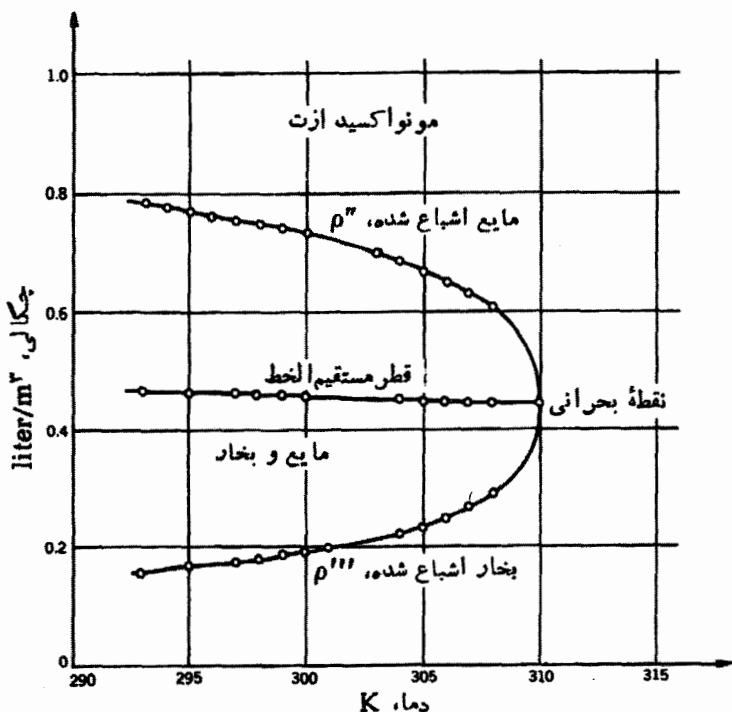
نقطه بحرانی، لوله باید طوری پر شود که مالهک، تقریباً در وسط لوله باقی بماند، همان گونه که توسط خط چینی که از نقطه بحرانی می گذرد نشان داده شده است. با نزدیک شدن به نقطه بحرانی، به علت عوامل زیر، مشاهده مشکل می شود:

۱. چون ضریب تراکم بینهایت است، میدان گرانشی زمین باعث تشکیل گرادایانهای چگالی بزرگ از بالا به پایین می شود. این گرادایانها را می توان با مشاهده لوله در وضعیتهای قائم و افقی تا حدودی جبران کرد.
۲. چون ظرفیت گرمایی بینهایت است، دست یافتن به تعادل گرمایی مشکل است. لازم است سیستم را در یک دمای ثابت (در محدوده 10^{-2} یا حتی $10^{-3} K$) برای مدتی طولانی نگاه داریم و مدام آن را بهم بزیم.
۳. چون ضریب انبساط گرمایی بینهایت است، تغییرات کوچک دمای یک عنصر جرم محلی در داخل سیستم، تغییرات حجم بزرگی را ایجاد می کنند و از این رو افت و خیزهای شدیدی در چگالی پدید خواهد آمد که منجر به پراکندگی شدید نور شده و ماده تقریباً تیره می شود. این پدیده قیرگی بحرانی^۱ نامیده می شود.

فشار بحرانی را می توان همزمان با دمای بحرانی، با در نظر گرفتن فشاری که در آن مالهک معذب ناپدید می شود، اندازه گیری کرد. ولسی تعیین حجم بحرانی خیلی مشکلتر است. این اندازه گیری، بیشتر با اندازه گرفتن چگالیهای مایع اشباع شده و بخار اشباع- شده به صورت تابعی از گرما، تا نزدیکترین دمای ممکن به دمای بحرانی، انجام می شود. آنگاه چگالیهای بخار و مایع بر حسب دما رسم شده، و مطابق شکل ۱۳.۱۰، خطی که معرف میانگین عددی این چگالیهاست رسم می شود. خط اخیر را معمولاً قطر مستقیم الخط^۲ می خوانند، و تجربه هم نشان می دهد که این خط واقعاً «مستقیم» است. از برون یابی منحنی تا دمای بحرانی، چگالی بحرانی به دست می آید.

تناضل $m'' - m$ پسادامتر نظم^۳ نامیده می شود و میزانی از برهم کنشهای میکروسکوپیکی ذرات موجود در یک سیستم هیدروستاتیکی در زیر نقطه بحرانی به دست می دهد. در دماهای بالاتر از دمای بحرانی T_c ، پارامتر نظم $m'' - m$ صفر است، زیرا سیستم در فاز گازی است و احتمالاً اندکی برهم کنش بین ذرات رخ می دهد و نظم کمی پدید می آید. با وجود این بتدریج که دما کاهش می یابد و به سوی دمای بحرانی می رود، ذرات به یکدیگر پیوسته و «قطرات» کوچکی را تشکیل می دهند که کوچکتر از طول موج

1. critical opalescence
2. rectilinear diameter
3. order parameter

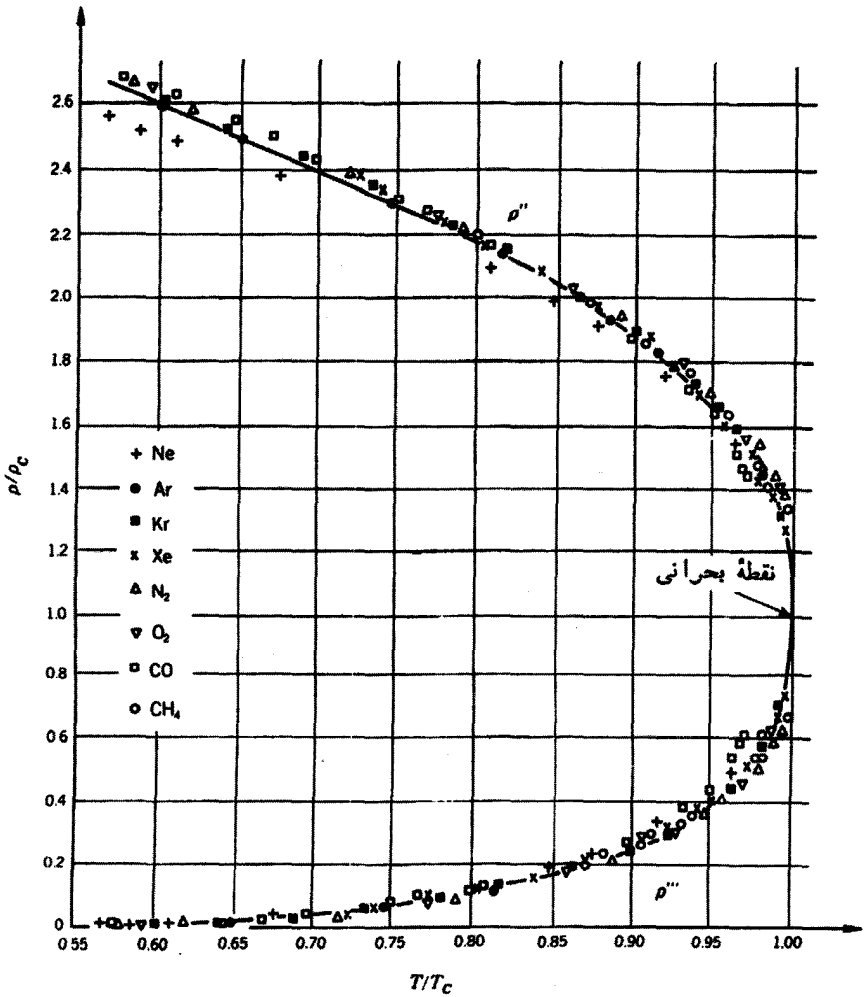


شکل ۱۰.۱۳ اندازه‌گیریهای چگالیهای مایع و بخار مونواکسید ازت، و برون‌یابی چگالی متوسط تا نقطه بحرانی.

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 تقلیل‌یافته $\bar{P} = P/P_c$ و چگالی تقلیل‌یافته $\bar{\rho} = \rho/\rho_c$ باید هر دو تابعی از دمای تقلیل‌یافته $\bar{T} = T/T_c$ باشند. در واقع، رابطهٔ تابعی اول در شکل ۸.۱۰ و رابطهٔ تابعی دوم در شکل ۱۱.۱۳ نشان داده شده است. در مورد چگالی‌موسوم است پارامتر نظم تقلیل‌یافته $(\rho'' - \rho''')/\rho_c$ را به کارگیرند که آن را تابعی از کمیت ϵ با تعریف

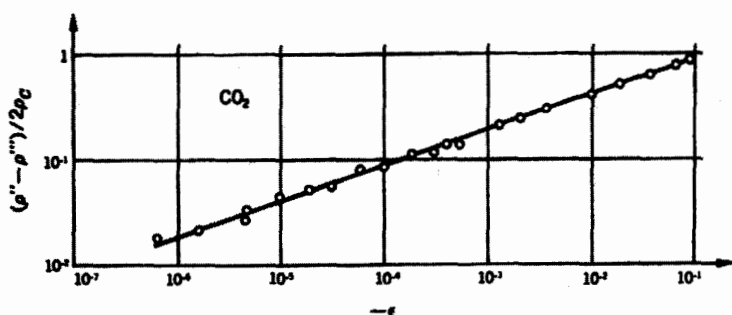
$$\epsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \quad (۲-۱۳)$$



شکل ۱۱-۱۳ جگالیهای تقلیل یافته فازهای مایع و بخار همیافت بر حسب دمای تقلیل یافته.

می‌دانند. متغیر بدون بعد ϵ تناضل تقلیل یافته دما از دمای بحرانی را اندازه می‌گیرد. در شکل ۱۲-۱۳ پارامتر نظم تقلیل یافته برای دی‌اکسید کربن به صورت تابعی از ϵ بر روی نمودار $\log-\log$ و با استفاده از اصل قطر مستقیم الخط که می‌گوید $\rho_c \sim (\rho'' + \rho'''/2)$ رسم شده است.

خط مستقیم به دست آمده در شکل ۱۲-۱۳ به این معنی است که رابطه بین پارامتر



شکل ۱۲.۱۳ لگاریتم پارامتر نظم تقلیل یافته بر حسب $\log(-\epsilon)$ از داده‌های منحنی همیافت برای CO_2 .

نظم و ϵ عبارت است از

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\epsilon)^\beta \quad (5-13)$$

که در آن شیب β به نمای نقطه بحرانی^۱ یا به طور خلاصه به نمای بحرانی معروف است. پارامتر نظم در نقطه بحرانی صفر می‌شود، ولی سایر متغیرهای ترمودینامیکی در نقطه بحرانی، واگرایی دارند.

۴.۱۳ نماهای نقطه بحرانی

در بخش ۳.۱۳ خاطر نشان ساختیم که گرمای ویژه و ضریب تراکم هم‌دما در نقطه بحرانی بینهایت هستند. اما، در نزدیکی نقطه بحرانی بیان ریاضی مشروح‌تری درباره توابع دقیق حاکم بر رفتار سیستمهای مختلف وجود دارد. بنابراین ما شش نمای نقطه بحرانی را با حروف یونانی $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta$ ، که علامتهای متعارف در توصیف مجانبی توابع تکنیده^۲ در نزدیکی نقطه بحرانی هستند، معرفی می‌کنیم.

ضریب α رفتار گرمای ویژه در حجم (چگالی) ثابت را در امتداد منحنی هم‌حجم مشخص می‌کند

$$C_V - c_v \sim \epsilon^{-\alpha}, \quad \epsilon \rightarrow 0_+ \quad (6-13)$$

که کمیت $0_+ \rightarrow \epsilon$ ، گویای این واقعیت است که دمای T از طرف بالا به‌دمای بحرانی T_c نزدیک می‌شود. همچنین می‌توان یک ضریب مشابه α' را معرفی کرد، که گرمای ویژه در حجم ثابت را در دمای زیر نقطه بحرانی مشخص می‌کند. بنابراین

$$C_{T-T_c} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}, \quad \epsilon \rightarrow 0_- \quad (7-13)$$

که α و α' لزوماً باهم مساوی نیستند.

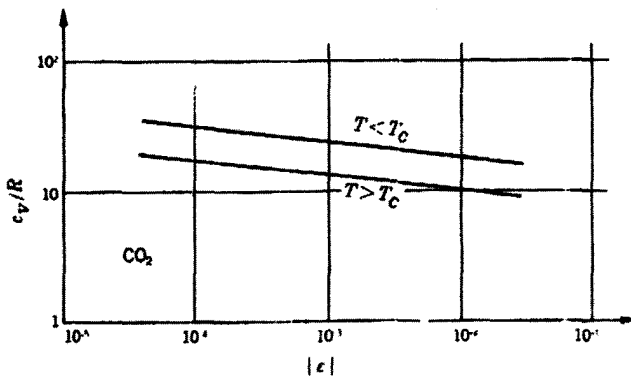
همان گونه که توسط قانون حالت‌های متناظر پیش بینی شد، مقادیر تجربی نماهای نقطه بحرانی، α و α' ، ممکن است برای همه سیستم‌های ساده یکسان نباشند. کادانوف^۱ در سال ۱۹۶۷/۱۳۴۶ برای آرگون نتایج $\alpha < 0.25$ و $\alpha' < 0.25$ را به دست آورد. نتایج بعدی لپا^۲، ادواردز^۳ و باکینگهام^۴، که مقادیر خیلی دقیق c_p را برای CO_2 به دست آوردند، در شکل ۱۳.۱۳ نشان داده شده است. از تحلیل شکل ۱۳.۱۳ مقادیر $\alpha = 0.124 \pm 0.012$ و $\alpha' = 0.124 \pm 0.012$ به دست می‌آیند.

نمای نقطه بحرانی، β ، که در بخش ۳.۱۳ از آن یاد کردیم، و نشان داده شد که رفتار پارامتر نظم را مشخص می‌کند، نمای تابع مجانبی زیر است

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\epsilon)^\beta, \quad \epsilon \rightarrow 0_- \quad (5-13)$$

که، البته، این تابع فقط در زیر نقطه بحرانی در ناحیه‌ای که $\rho'' - \rho'''$ صفر نیست، بامعنی است. داده‌های به دست آمده از منحنی همیافت برای CO_2 در شکل ۱۲.۱۳ نشان داده شده است که در آن نتایج پنج آزمایش جداگانه به چشم می‌خورد. هار برای CO_2 مقدار $\beta = 0.34 \pm 0.015$ را محاسبه کرده است.

دو ضریب γ و γ' ، رفتار ضریب تراکم عمده را مشخص می‌کنند. درست مثل مورد گرمای ویژه هم حجم، این دو ضریب بسته به اینکه از طرف بالا به دمای بحرانی



شکل ۱۳.۱۳ گرمای ویژه بر حسب $\log(\epsilon)$ برای CO_2 .

1. Kadanoff
2. Lipa
3. Edwards
4. Buckingham

نزدیک شویم یا از طرف پایین، با یکدیگر تفاوت دارند. در مورد اول

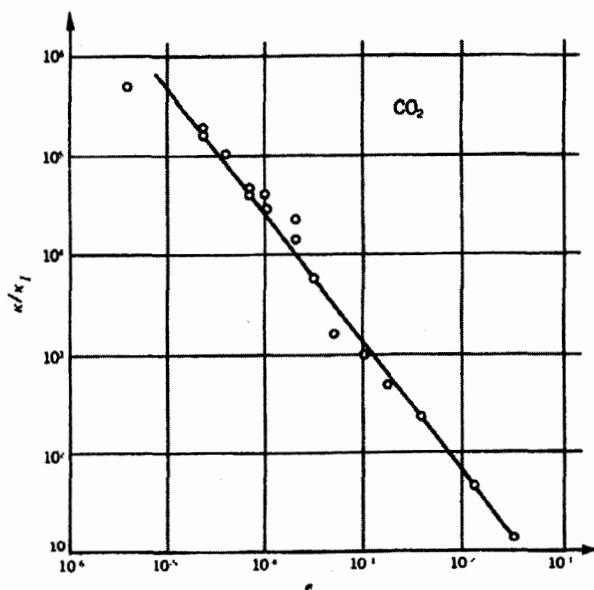
$$\kappa \sim \epsilon^{-\gamma}, \quad \epsilon \rightarrow \epsilon_+$$
(۸-۱۳)

و در مورد دوم

$$\kappa \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}, \quad \epsilon \rightarrow \epsilon_-$$
(۹-۱۳)

نظیر مورد قبل، این دو دمای بحرانی لزوماً مساوی هم نیستند.

داده‌های ضریب تراکم همدمای برای دی‌اکسید کربن را که نسبت به κ یک گاز کامل که چگالی و دمای آن نظیر دما و فشار CO_2 در نقطه بحرانی است، بهنجار شده‌اند در شکل ۱۴.۱۳ می‌بینیم. شیب این خط مستقیم، مقدار نمای بحرانی $15 \pm 135 \gamma =$ را برای CO_2 در بالای T_c به دست می‌دهد. در پایین T_c ، ضریب تراکم همدمای را می‌توان برای مایع یا بخار در چگالی‌های واقع بر روی منحنی همیافت، تعیین کرد. از تحلیل داده‌های CO_2 ، مقدار γ' برای CO_2 برابر 11 ± 4 می‌شود. چنانچه آزمایش‌های



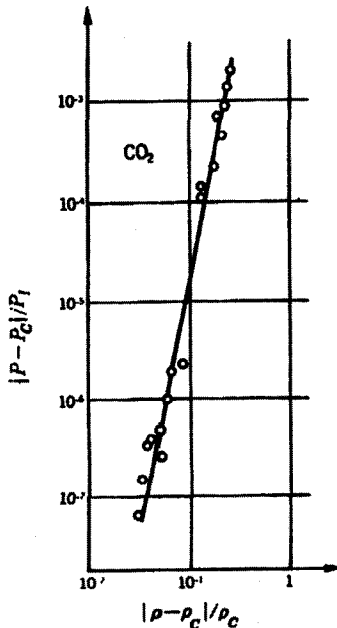
شکل ۱۴.۱۳ لگاریتم ضریب تراکم همدمای تقلیل یافته در بالای T_c بر حسب $\log(\epsilon)$ برای CO_2 . فاکتور بهنجارنده κ_1 ضریب تراکم یک گاز کامل است که چگالی و دمای آن همان چگالی و دمای CO_2 در نقطه بحرانی است.

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 می کند

$$P - P_C \sim (\rho - \rho_C)^\delta, \quad \rho \rightarrow \rho_C \quad (10-13)$$

که در آن پارامتر ϵ همواره صفر است. نمای بحرانی δ ، همان طور که در شکل ۹.۱۳ نشان داده شده است، میزانی از «پهنی» منحنی همدمای بحرانی در نقطه بحرانی به دست می دهد. به علت مشکل بودن اندازه گیریهای دقیق چگالی و فشار در نزدیکی نقطه بحرانی در امتداد منحنی همیافت، شکل منحنی همیافت تا حدودی نامعین است. شکل ۱۵.۱۳ اختلاف فشار برای دی اکسید کربن، که نسبت به فشار یک گاز کامل در چگالی و دمای CO_2



شکل ۱۵.۱۳ لگاریتم اختلاف فشار تقلیل یافته بر حسب لگاریتم چگالی تقلیل یافته برای CO_2 . فاکتور بهنجارنده P_1 ، فشار یک گاز کامل در چگالی و دمای بحرانی CO_2 است. (هلر)

در نقطه بحرانی بهنجار شده است را به صورت تابعی از چگالی نشان می‌دهد. هله برای δ مقدار $1 \pm 5r$ را محاسبه کرده است. برای داده‌های گزنون که در شکل ۹.۱۳ نشان داده شده‌اند، مقدار δ برابر $4r \pm 4r$ است. در جدول ۲.۱۳ تعاریف و شرایط شش نمای نقطه بحرانی برای يك سیستم هیدروستاتیکی خلاصه شده است و مقادیر تجربی نماها در چند سیستم ارائه شده‌اند.

تنها روابط دقیقی که تا به حال بین نماهای نقطه بحرانی پیشنهاد شده‌اند، مجموعه‌ای از نامساویهاست. نامساوی داش بروک عبارت است از

$$\alpha' + 2\beta' + \gamma' \geq 2$$

از جدول ۲.۱۳ پیداست که در مورد اکثر مواد یا نامساوی راش بروک برقرار است و یا با برقرار بودن فاصله چندانی ندارد. عدم قطعیت‌های بزرگ در بعضی از داده‌های تجربی، علت برقرار نبودن نامساوی در مورد آن مواد بخصوص است.

يك رابطه دیگر بین نماهای نقطه بحرانی نامساوی گریفیث^۲، یعنی

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2$$

است که در مورد بعضی از داده‌های جدول ۲.۱۳ صادق است. نامساویهای دیگری وجود دارند که تعداد زیادی از آنها نماهای نقطه بحرانی توابع تکینه‌ای را که در اینجا معرفی نشده‌اند در برمی‌گیرند.

۵.۱۳ نماهای نقطه بحرانی يك سیستم مغناطیسی

دیدیم که نماهای بحرانی رفتار مجانبی توابع تکینه را در نزدیکی نقطه بحرانی يك سیستم هیدروستاتیکی توصیف می‌کنند. سیستم دیگری که می‌توان آن را برحسب نماهای نقطه بحرانی تجزیه و تحلیل کرد ماده فرومغناطیسی است. يك فرومغناطیس توسط آهنربایش دائمی M ، که وقتی شدت میدان مغناطیسی \mathcal{H} صفر است از بین نمی‌رود، مشخص می‌شود. وقتی دما تا نقطه کوری T_c بالا برده شود، آهنربایش مستقیماً متناسب با شدت مغناطیسی می‌شود؛ یعنی ماده از فرومغناطیس بودن خارج شده و پارامغناطیسی می‌شود. در ناحیه بالای نقطه کوری، وابستگی نسبت M/\mathcal{H} به دما توسط قانون کوری-ویز^۲، که شکل اصلاح شده قانون کوری است و شرح آن در بخش ۱۲.۲ آمده، یعنی

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{C_c}{T - T_c}, \quad T > T_c \quad (11-13)$$

جدول ۲.۱۳ خلاصه نامهای نقطه بحرانی برای سیستمهای هیدروستاتیکی

۴He	۳He	CO₂	Xe	Ar	شرایط			تابع	نما
					$\rho - \rho_c$	$P - P_c$	ϵ		
۰٫۰۱۷	۰٫۱۰۵	۰٫۱۲۲	< ۰٫۲	< ۰٫۲۵	۰	۰	< ۰	$c_{V-T_c} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	α'
۰٫۰۱۷	۰٫۱۰۵	۰٫۱۲۲	—	< ۰٫۲	۰	۰	> ۰	$c_{V-T_c} \sim \epsilon^{-\alpha}$	α
۰٫۳۵۴	۰٫۳۶۱	۰٫۳۴	۰٫۳۵	۰٫۳۶۲	$\neq ۰$	۰	< ۰	$\rho'' - \rho''' \sim (-\epsilon)^\beta$	β
۱٫۲۴	۱٫۱۷	۱٫۱	—	۱٫۲۰	$\neq ۰$	۰	< ۰	$\kappa \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	γ'
۱٫۲۴	۱٫۱۷	۱٫۳۵	۱٫۳	۱٫۲۰	۰	۰	> ۰	$\kappa \sim \epsilon^{-\gamma}$	γ
۴٫۰	۴٫۲۱	۵٫۰	۴٫۴	—	$\neq ۰$	$\neq ۰$	۰	$P - P_c \sim \rho'' - \rho''' ^\delta$	δ

بیان می‌شود، که در آن ثابت کوری C_c بستگی به ویژگیهای اتمی ماده دارد و بنابراین برای هر ماده متفاوت است. نقاط کوری فرومغناطیسه‌های ساده و مرکب در جدول ۳.۱۳ درج شده‌اند.

جدول ۳.۱۳ نقاط کوری
فرومغناطیسه‌های مختلف

T_c , K	ماده
۱۳۸۸	Co
۱۰۴۲٫۵	Fe
۶۴۳	$YFeO_2$
۶۳۱٫۶	Ni
۳۸۶٫۵	CrO_2
۲۹۲٫۵	Gd
۳۲٫۵۶	$CrBr_2$
۱۶٫۵۰	EuS

شکل معادله (۳-۱۱) نشان می‌دهد که ممکن است در نقطه کوری يك تکنیکی در خواص مغناطیسی، یعنی يك مقدار بینهایت برای نسبت M/H ، پیش آید. چون پیشینه M متناهی است (و محدود است به آهنربایش اشباع که موقعی به دست می‌آید که همه دو قطبیه‌های مغناطیسی میکروسکوپیکی ماده به موازات یکدیگر قرار گیرند)، باید نتیجه گرفت که $H = 0$. به عبارت دیگر، ماده حتی در غیاب يك میدان مغناطیسی خارجی مغناطیسی شده است. این «آهنربایش خود به خود» که ناشی از يك میدان داخلی است یکی از مشخصه‌های فرومغناطیسه‌هاست. نقطه کوری 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 مقایسه کنند. اعمال فشار P به يك مایع، چگالی ρ را افزایش می‌دهد، و اعمال يك شدت

میدان مغناطیسی \mathcal{H} به یک مغناطیس، آهنربایش M را افزایش می‌دهد. بنابراین \mathcal{H} مشابه P و M مشابه ρ است.

شکل ۱۶.۱۳، یک سطح MT را نشان می‌دهد که مشابه سطوح هیدروستاتیکی نمایش داده شده در شکل‌های ۳.۲ و ۴.۲ است. در دماهایی که در مقایسه با T_c خیلی بزرگ هستند، قانون کوری حاکم است و بنابراین منحنی همدمای با معادله زیر تعیین می‌شود

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

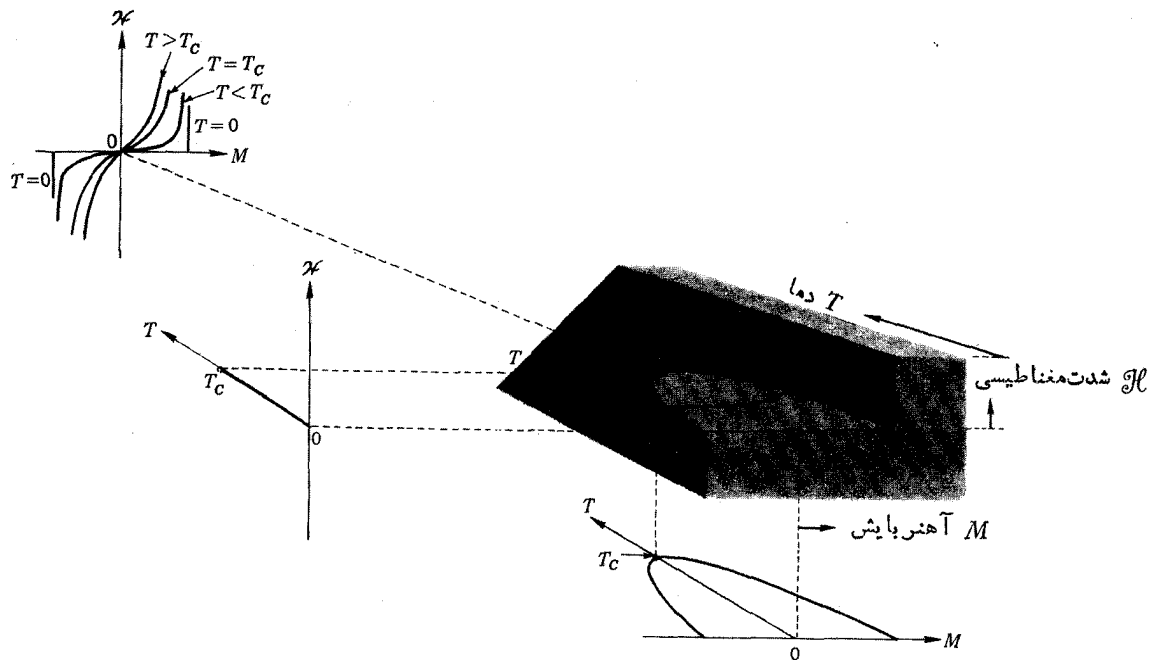
با کاهش دما تا نزدیکی T_c ، رفتار منحنیهای همدمای با قانون کوری-ویز، یعنی معادله (۱۳-۱۱)، توصیف می‌شود. در پایین T_c عبارت تحلیلی ساده‌ای برای توصیف وابستگی M/\mathcal{H} به دما موجود نیست. در واقع، در ناحیه مسطح منحنی شکل ۱۶.۱۳، حالت‌های ناپایدار یافت نمی‌شود. تصاویر سطح MT بر روی صفحات $\mathcal{H}M$ ، $\mathcal{H}T$ ، و MT در شکل ۱۷.۱۳ نشان داده شده‌اند.

در سیستم هیدروستاتیکی، پارامتر نظم به صورت اختلاف در چگالیهای مایع و بخار تعریف شد، برای سیستم مغناطیسی، پارامتر نظم عبارت است از آهنربایش M در شدت مغناطیسی $\mathcal{H} = 0$. همچنین، ضریب تراکم همدمای سیستم هیدروستاتیکی، κ ، مشابه خودگیری دیفرانسیلی همدمای، χ' ، است که به صورت زیر تعریف می‌شود

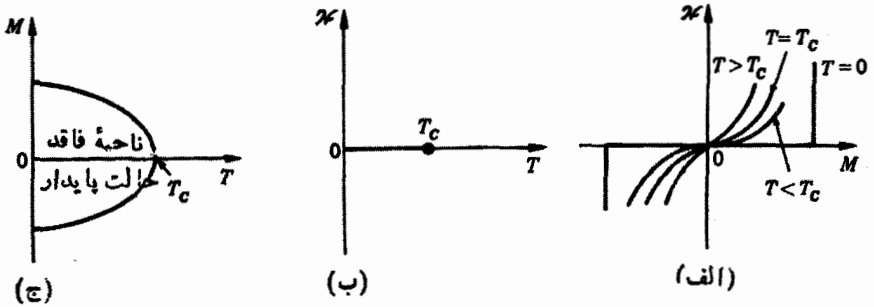
$$\chi' = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \quad (13-12)$$

بالاخره، گرمای ویژه در شدت میدان مغناطیسی ثابت جایگزین گرمای ویژه هم‌حجم سیستم سیال می‌شود.

هرسه تابع مغناطیسی، یعنی گرمای ویژه، پارامتر نظم و خودگیری دیفرانسیلی، در دمای کوری دارای رفتار تکینه‌گونه‌اند و در نتیجه شش نمای نقطه بحرانی دارند که بترتیب عبارتند از α' ، α ، β ، γ' ، γ و δ . در جدول ۴.۱۳، خلاصه‌ای از نمای نقطه بحرانی برای یک سیستم مغناطیسی فراهم آمده و مقادیر تجربی مربوط به چند ماده فرومغناطیسی درج شده است.



شکل ۱۶.۱۳ سطح H و M ی یک ماده فرومغناطیسی فرضی.



شکل ۱۷.۱۳ تساوی سطح MT \mathcal{H} یک ماده فرومغناطیسی فرضی بر روی (الف) صفحه M \mathcal{H} ، (ب) صفحه T \mathcal{H} ، و (ج) صفحه MT .

جدول ۴.۱۳ خلاصه نماهای نقطه بحرانی برای سیستمهای مغناطیسی

CrBr _۲	Gd	Ni	Fe	شرایط			تابع	نما
				M	\mathcal{H}	ϵ		
—	—	—۰۵۱۰	—۰۵۱۲	۰	۰	< ۰	$c_{\chi=0} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	α'
—	—	—۰۵۱۰	—۰۵۱۲	۰	۰	> ۰	$c_{\chi=0} \sim \epsilon^{-\alpha}$	α
۰.۳۶۵	—	۰.۳۳	۰.۳۲	$\neq 0$	۰	< ۰	$M \sim (-\epsilon)^\beta$	β
—	۱.۳۳	۱.۳۲	۱.۳۳	$\neq 0$	۰	< ۰	$\chi' \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	γ'
۱.۲۱۵	۱.۳۳	۱.۳۲	۱.۳۳	۰	۰	> ۰	$\chi' \sim \epsilon^{-\gamma}$	γ
۲.۳	۲.۵	۲.۲	—	$\neq 0$	$\neq 0$	۰	$\mathcal{H} \sim M ^\delta$	δ

۶.۱۳ گذارهای مرتبه بالاتر

فرایندهای تصعید، تبخیر و ذوب، گذارهای فاز مرتبه اول نامیده شدند زیرا مشتقات مرتبه اول تابع کسب، $S = -(\partial G / \partial T)_P$ و $V = (\partial G / \partial P)_T$ ، در حین انتقال، دستخوش تغییراتی متناهی می‌شدند. در مقابل، گذارهای فاز زیادی وجود دارند که در آنها انتروپی و حجم در آغاز و پایان انتقال، یکسان است. در این تغییرات فاز، G ، P ، T ، S و V بدون تغییر باقی می‌مانند و بنابراین H ، U و F نیز تغییر نمی‌کنند. اگر در یک

چنین انتقالی C_p ، κ و β دستخوش تغییراتی متناهی شوند، آنگاه چون داریم

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

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

$$\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

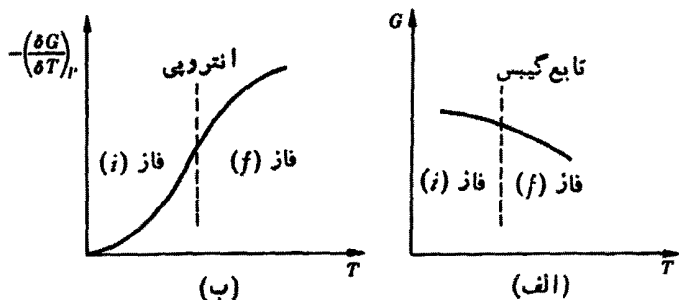
و

تغییراتی متناهی در مشتقات مرتبه دوم تابع گیبس به وجود خواهد آمد. یک چنین گذاری را گذار فاز مرتبه دوم می‌نامیم. این انتقال را اولین بار اهرنفتس^۱ معرفی کرد. او دو معادله ساده به دست آورد که ثابت بودن S و V را بیان می‌کردند. تغییرات G و S با دما برای یک انتقال فاز مرتبه دوم در شکل ۱۸.۱۳ نشان داده شده است.

ابتدا تصور می‌شده که موارد زیادی از گذارهای مرتبه دوم وجود دارند، ولی با نزدیک شدن هرچه بیشتر دمای اندازه‌گیریهای تجربی به دمای گذار (که این نزدیکی گاهی تا یک میلیونیم یک درجه نیز می‌رسید!) معلوم شد که C_p و β هیچ‌کدام در شروع یا در خاتمه گذار فاز به یک مقدار متناهی نمی‌رسد. احتمالاً فقط یک مورد از گذار فاز مرتبه دوم وجود دارد، و آن تغییر ابررسانایی به رسانایی متعارف در میدان مغناطیسی صفر است.

جالب توجه‌ترین گذار فاز مرتبه بالاتر گذاری است که اصطلاحاً گذار لاندا خوانده می‌شود و مشخصه‌های آن عبارتند از:

۱. T ، P و G ثابت می‌مانند.



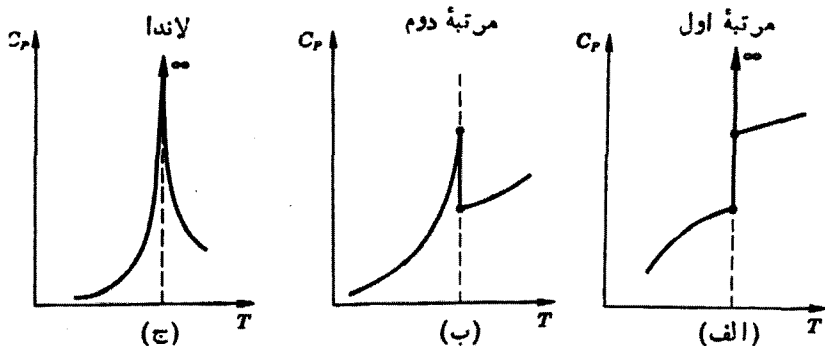
شکل ۱۸.۱۳ مشخصات گذار فاز مرتبه دوم (الف) تابع گیبس، (ب) انتروپی.

۲. V و S (همچنین U ، H و F) ثابت می‌مانند.

۳. C_p ، β و κ بینهایت هستند.

همان‌طور که در شکل ۱۹.۱۳ نشان داده شده است، منحنی C_p بر حسب T برای تمایز بین این سه نوع گذار به کار می‌رود. نام «گذار لاند» از اینجا ناشی می‌شود که شکل منحنی $C_p - T$ در نمودار سوم شباهت به حرف یونانی لاند λ دارد. از میان نمونه‌های زیاد گذارهای λ ، می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد: (۱) گذارهای «نظم - بی‌نظمی» در آلیاژها؛ (۲) شروع فروالکتريسيته در بعضی از بلورها نظیر نمک رشل؛ (۳) گذار از فرومغناطیس به پارامغناطیس در نقطه کوری؛ (۴) تغییر جهت یک یون در شبکه بلوری، نظیر گذار کلرید آمونیم، و سرانجام جالبتر از همه (۵) گذار از هلیوم مایع معمولی (هلیوم مایع I) به هلیوم ابرسیال (هلیوم مایع II) در دما و فشاری مشهور به نقطه لاند.

در شکل ۱۹.۱۳ الف می‌توان دید که، با نزدیک شدن یک ماده - در هرفازی که باشد - به دمایی که قرار است در آن یک گذار فاز مرتبه اول پدید آید، C_p آن تا دمای گذار متناهی باقی می‌ماند و تنها وقتی بینهایت می‌شود که مقدار کمی از فاز دیگر حضور داشته باشد، و رفتار آن پیش از وقوع این امر، هیچ نشانی از آنچه که می‌خواهد رخ دهد به دست نمی‌دهد. اما در مورد یک گذار λ ، همان‌طور که از شکل ۱۹.۱۳ ج پیداست، C_p قبل از رسیدن به نقطه گذار شروع به صعود می‌کند، گویی ماده، که فقط به صورت یک فاز است، گذار فاز آینده را «پیش‌بینی می‌کند». چون مولکولهای موادی که دستخوش گذارهای λ می‌شوند، حتی در فواصلی وراى نزدیکترین همسایگانشان، قویاً با یکدیگر



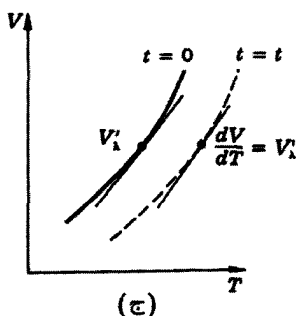
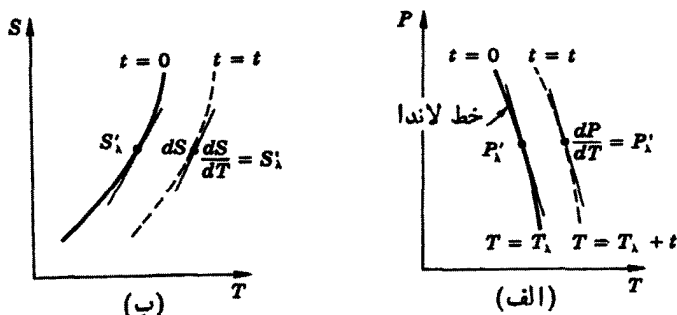
شکل ۱۹.۱۳ مشخصه‌های متمایز سه نوع گذار فاز. (الف) مرتبه اول، (ب) مرتبه دوم؛ (ج) لاند.

برهم کنش می‌کنند یک بررسی آماری دقیق خیلی مشکل است. یکی از فرایندهای فیزیکی که تن به حل ریاضی داده است، یعنی گذار از فرومغناطیس به پارامغناطیس براساس الگوی ساده‌ای به نام الگوی دوبعدی آیزینگ^۱، نمونه صعود پیش‌بینی شده C_p را قبل از اینکه گذار λ رخ دهد، نشان می‌دهد.

دماها و فشارهایی که در آنها انتقال λ در ${}^4\text{He}$ رخ می‌دهد خط λ را که بر روی نمودار شکل ۲۰.۱۳ الف نشان داده شده است، تشکیل می‌دهند. چنانچه یک متغیر جدید t به صورت

$$t = T - T_\lambda$$

تعریف کنیم، شیب خط λ در هر نقطه، $dP/dT (= P'_\lambda)$ ، برابر است با شیب در یک نقطه



شکل ۲۰.۱۳ الف) خط λ ی ${}^4\text{He}$ بر روی یک نمودار فاز. (ب)، (ج) انتروپی و حجم در نقاط واقع بر خط λ . شیب یک منحنی در یک نقطه با اختلاف دمای کوچک t در بالا (یا پایین) خط λ ، با شیب در یک نقطه متناظر بر روی خط λ یکسان است.

متناظر واقع بر منحنی 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 به اندازه t به سمت راست منتقل شده است. ما فقط مقادیر خیلی کوچک t را در نظر می‌گیریم.

بر روی منحنی انتروپی شکل ۲۰.۱۳ ب، شیب منحنی خطچینی که با علامت $t = t$ مشخص شده است، با شیب منحنی (S'_λ) در نقطه‌ای با همان فشار مساوی است، زیرا t خیلی کوچک است. این مطلب برای نمودار حجم شکل ۲۰.۱۳ ج نیز صادق است. با در نظر داشتن این واقعیتها می‌خواهیم دومین معادله $T dS$ را برای نشان دادن يك تغییر انتروپی کوچک بر روی منحنی خط چین انتروپی شکل ۲۰.۱۳ ب، که در آن $T = T_\lambda + t$ ، به کار ببریم. اگر از حروف کوچک برای نشان دادن کمیت‌های مولی استفاده کنیم داریم

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - v\beta dP$$

یا

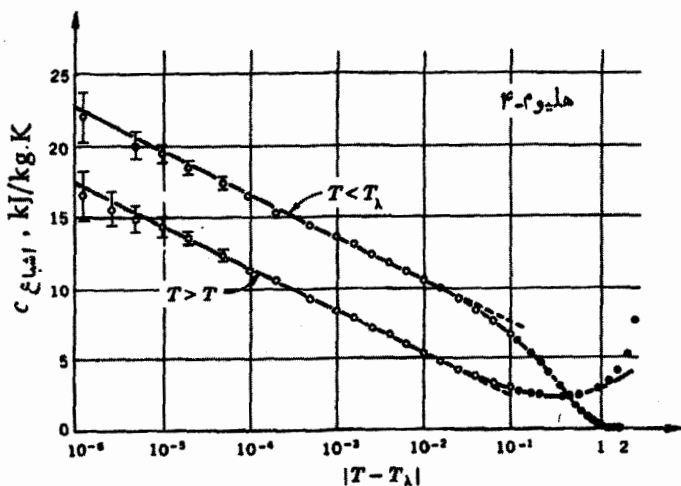
$$\frac{c_p}{T} = \frac{ds}{dT} + v\beta \frac{dP}{dT}$$

چون ds/dT و dP/dT از این جهت که شیبهای نقاط متناظر بر روی منحنیهای $T = T_\lambda$ هستند با یکدیگر برابرند، داریم

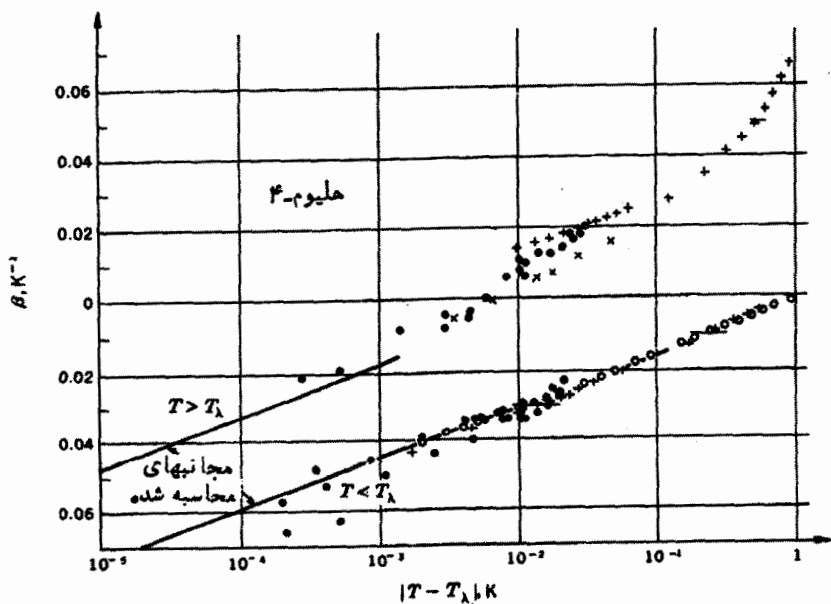
$$\frac{c_p}{T} = s'_\lambda + v\beta P'_\lambda \quad (13-13)$$

این معادله خواه $T > T_\lambda$ یا $T < T_\lambda$ باشد صحیح است و نشان می‌دهد که با نزدیک شدن به گذار (از بالا یا از پایین)، c_p/T باید با $v\beta$ به صورت خطی با شیبی مساوی P'_λ ، تغییر کند. با به کار بردن t به عنوان يك پارامتر مناسب، وقتی اندازه‌گیریهای تجربی c_p و β به صورت تابعی از t باهم ترکیب شوند، باید منجر به يك رابطه خطی بین c_p/T و $v\beta$ شوند. چون اندازه‌گیری c_p مربوط به هلیوم مایع آسان نیست، معمولاً ظرفیت گرمایی مولی در اشباع ثابت، c_g ، اندازه‌گیری می‌شود و c_p از يك رابطه ساده که می‌توان آن را در مسائل انتهای این فصل پیدا کرد محاسبه می‌شود. در مورد هلیوم مایع، تصحیح کاملاً کوچک است.

تغییر c_g (که معادل c_p است) هلیوم مایع II با t در شکل ۲۱.۱۳ نشان داده شده است، و تغییر β هلیوم مایع II با t را در شکل ۲۲.۱۳ می‌بینیم، که در آن وابستگی به لگاریتم t ، که مشخصه گذارهای λ است، حتی تا حد پایین $10^{-6} K$ نیز مشاهده

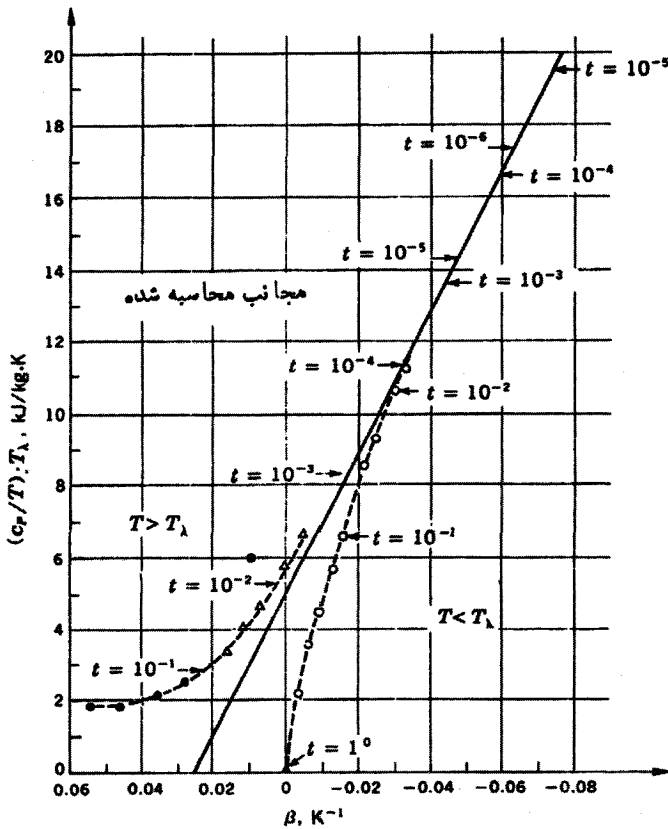


شکل ۲۱.۱۳ گرمای ویژه هلیوم مایع II بر حسب $\log |T - T_\lambda|$



شکل ۲۲.۱۳ ضریب انبساط حجمی هلیوم مایع II بر حسب $\log |T - T_\lambda|$

می‌شود. رابطه خطی مسورد انتظار بین c_p/T و $v\beta$ در شکل ۲۳.۱۳ نشان داده شده است. چند مقدار عددی در سه نقطه واقع بر روی خط λ در جدول ۵.۱۳ آورده شده‌اند.



شکل ۲۳.۱۳ رابطه خطی بین c_p/T و β برای هلیوم مایع II.

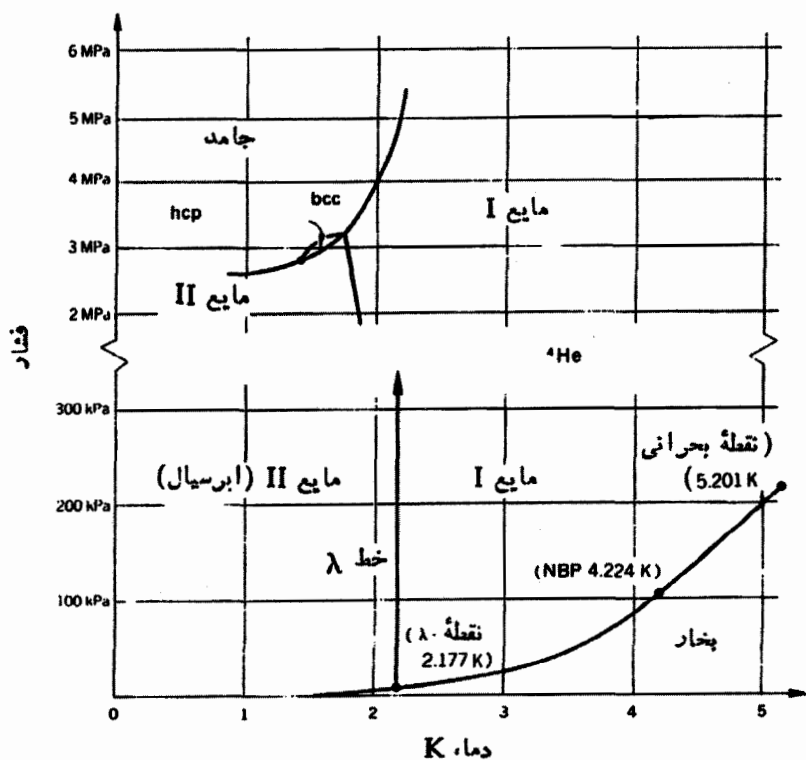
جدول ۵.۱۳ کمیت‌های مربوط به سه نقطه واقع بر خط λ ^4He

$(\partial s/\partial T)_\lambda$, kJ/mol · K	$(\partial v/\partial T)_\lambda$, l/kmol · K	$(dP/dT)_\lambda$, MPa/K	ρ_λ , kg/m ³	T_λ , K	P_λ , kPa
۱۰۷۹	۵۱۱	-۱۱۲۵	۱۴۶۲	۲٫۱۷۷	۵۰۳۵
۳۷۸	۱۱۰	-۷۱	۱۶۷	۲٫۰۰	۱۴۸۷
۲۷۷	۵۳	-۵۷۵	۱۸۰۲	۱٫۷۶۳	۳۰۱۳

۲.۱۳ هلیوم مایع و جامد

هر دما و فشاری که در آن سه فاز از یک ماده بتوانند با هم در تعادل بسر برند، یک نقطه سه گانه است. آب و خیلی از مواد دیگر چندین نقطه سه گانه دارند، ولی فقط یک نقطه سه گانه به تعادل فازهای جامد، مایع و بخار مربوط می‌شود. تمام موادی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، به استثنای هلیوم، دارای چنین نقطه سه گانه هستند. وقتی بخار ${}^4\text{He}$ را با تلمبه خارج کنیم، مایع باقی مانده خنکتر می‌شود؛ و در نقطه λ ، هلیوم مایع II تشکیل می‌شود، به طوری که، مطابق شکل ۲۴.۱۳، نقطه λ را می‌توان نقطه سه گانه مایع I، مایع II، و بخار تلقی کرد.

انرژی نقطه صفر هلیوم مایع حدود 210 J/mol ، یا تقریباً سه برابر گرمای تبخیر است. چنانچه قرار بود بلوری تشکیل شود، تحت فشار بخار خودش ناپایدار می‌بود؛ بنابراین وقتی که بخار بالای هلیوم مایع تخلیه شود، هلیوم تا پایینترین دمایی که تا به حال

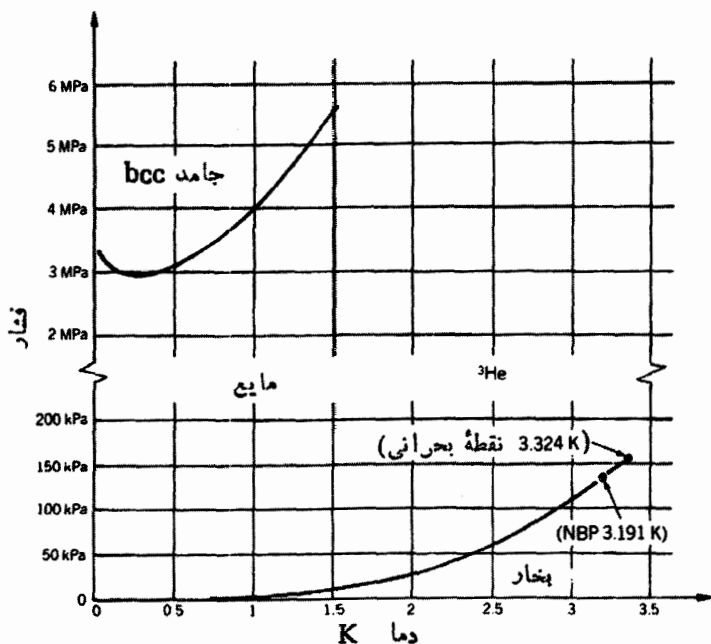


شکل ۲۴.۱۳ نمودار فاز ${}^4\text{He}$.

به دست آمده است ($6-10 \sim K$) به صورت مایع باقی می ماند. برای تهیه هلیوم جامد، لازم است اتمهای هلیوم را، تا حدی که نیروهای جاذبه بتوانند ایجاد همدموش^۱ کنند، به یکدیگر نزدیک کنیم. این عمل نیاز به افزایش فشار تا بیش از 25 atm دارد، بنابراین نقطه سه گانه بالاتری، که در آن دو مایع و یک جامد بتوانند با هم در تعادل باشند، وجود دارد. در حقیقت، نمودار فاز شکل ۲۴.۱۳ حضور دوساختار بلوری مختلف را برای ${}^4\text{He}$ نشان می دهد، یکی، تنگجین ششگوشی^۲ و دیگری مکعبی مرکز حجم^۳.

تقریباً یک قسمت در میلیون از ${}^4\text{He}$ ، ایزوتوپ سبکتر ${}^3\text{He}$ است که در شکل ۲۵.۱۳، به همراه ${}^4\text{He}$ نشان داده شده است. سه مشخصه کاملاً^۴ به چشم می خورند:

۱. نقطه جوش متعارف ${}^3\text{He}$ (که در آن فشار بخار برابر است با 101 kPa) 3.2 K است، به طوری که با تخلیه بخار ${}^3\text{He}$ دماهایی را می توان ایجاد کرد که پایینتر از دماهای قابل حصول توسط ${}^4\text{He}$ هستند. بنابراین، با پایین آوردن فشار بخار ${}^3\text{He}$



شکل ۲۵.۱۳ نمودار فاز ${}^4\text{He}$.

1. cohesion
2. hexagonal close-packed (hcp)
3. body-centered cubic (bcc)

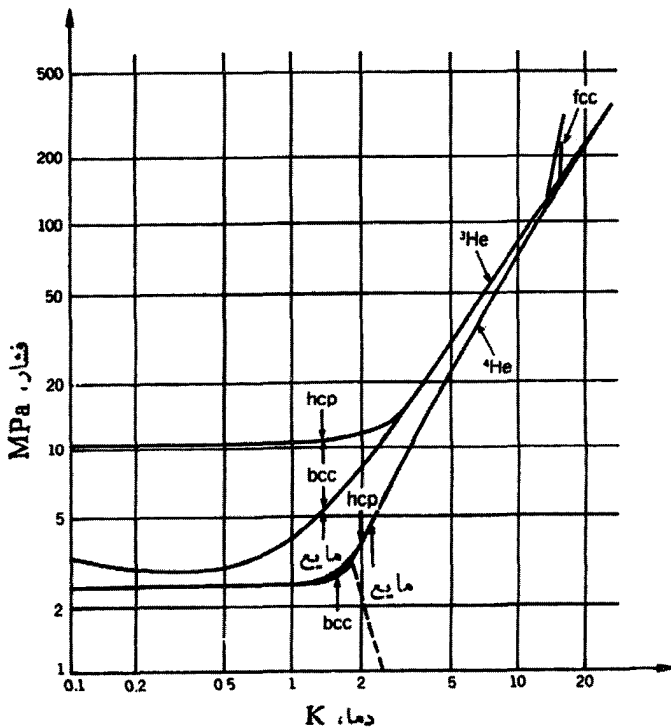
تا 32 Pa می‌توان به دمایی برابر 4 K رسید. برای رسیدن به همین دما با ^4He ، نیاز به پایین آوردن فشار بخار تا $36 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ داریم که ممکن نیست.

۲. ^3He اصلاً نقطه سه‌گانه ندارد.

۳. منحنی ذوب، که مکان هندسی نقاط معرف دماها و فشارهایی است که در آن ^3He جامد و مایع باهم در تعادلند، در دمای تقریباً 3 K ، یک پیشینه نشان می‌دهد.

^4He مایع و ^3He ی مایع، هر دو، در دماهای بالای حدود 1 K از خود یک ضریب انبساط منفی نشان می‌دهند.

در ناحیه فشارهای بالا، از 10 تا 500 MPa ، مطابق شکل ۲۶.۱۳، ساختارهای بلوری دیگری نیز در ^3He و ^4He تشکیل می‌شوند. ظرفیت گرمایی این جامدات را



شکل ۲۶.۱۳ نمودارهای فاز ^3He و ^4He در فشارهای بالا (بنمان و کترسون*).

* K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, *The Physics of Liquid and Solid Helium*, Interscience, 1976.

اندازه گرفته‌اند و معلوم شده است که از قانون T^3 دبی پیروی می‌کند، در این حال Θ دبی به T و حجم مولی v ، هردو وابسته است. وابستگی دما طوری است که برون‌یابی منحنی تا دمای صفر را میسر می‌سازد، به طوری که وابستگی حجمی Θ_0 را می‌توان بررسی کرد. این بررسی در شکل ۲۷.۱۳ نشان داده شده است. این منحنیها به دو منظور ترسیم شده‌اند:

۱. با به کار بردن نتیجه مسأله ۱۲-۲، یعنی اینکه انرژی نقطه صفر يك بلور مساوی $R\Theta_0/8$ است، می‌توان انرژی نقطه صفر هلیوم جامد را محاسبه و آن را با انرژی نقطه صفر هلیوم مایع مقایسه کرد. در $\Theta_0 = 30\text{ K}$ داریم،

$$\Theta_0 = 110\text{ K} \quad \text{و در } R\Theta_0/8 \sim 270\text{ J/mol}$$

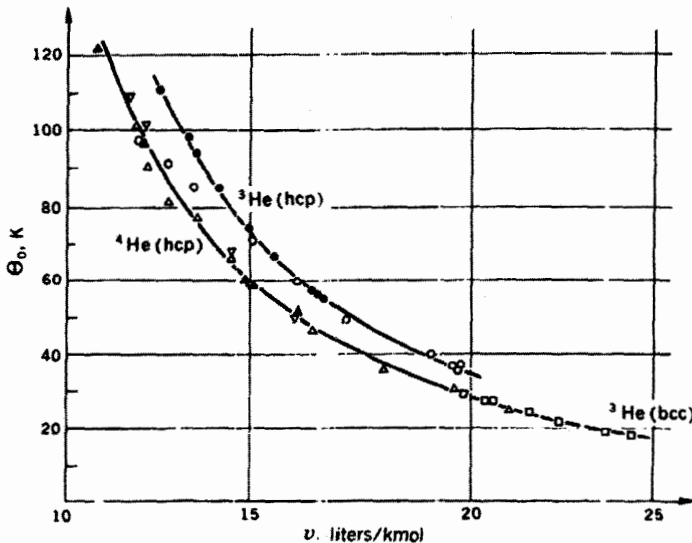
$$\frac{9}{8}R\Theta_0 \sim 1000\text{ J/mol}$$

هردوی این مقادیر حدی، از انرژی نقطه صفر مایع بیشتراند.

۲. با به کار گرفتن نتیجه مسأله ۱۲-۵ در مورد منحنیهای شکل ۲۷.۱۳، یعنی

$$\Gamma = -\frac{d \ln \Theta_0}{d \ln v}$$

این نتیجه به دست می‌آید که $\Gamma \sim 2.5$.



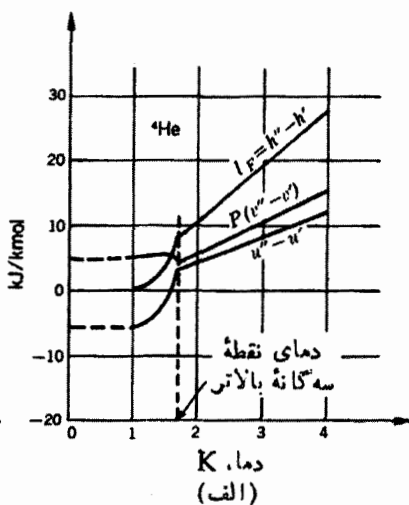
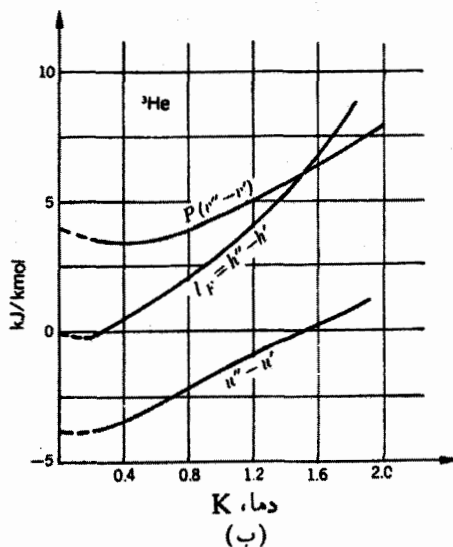
شکل ۲۷.۱۳ دبی به صورت تابعی از حجم برای ^4He و ^3He جامد.

گذار بین فازهای جامد و مایع ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ ، بخصوص جالب توجه است. گرمای نهان ذوب را می‌توان با به‌کار بردن معادله کلاپیرون از مقادیر تجربی $v'' - v'$ و dP/dT محاسبه کرد. نتایج چنین محاسباتی را برای ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ در شکل ۲۸.۱۳ می‌بینیم. توجه داشته باشید که، در هر دو مورد، گرمای نهان عملاً در دماهای پایین‌تر صفر است، در صورتی که $P(v'' - v')$ چنین نیست. در نتیجه، 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 در چنین دماهایی صرفاً یک فرایند مکانیکی است، چون عملاً در این ناحیه از دما، گرمای نهانی وجود ندارد. کاهش همدمای در فشار، 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 از ضریب تراکم هلیوم مایع است.



شکل ۲۸.۱۳ روابط انرژی برای هلیوم مایع و جامد که به کمک معادله کلاپیرون و قانون اول ترمودینامیک محاسبه شده‌اند. (الف) ${}^4\text{He}$ ، (ب) ${}^3\text{He}$.

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 دهید که

$$\mu_{C_P} = T^2 \left(\frac{\partial(v/T)}{\partial T} \right)_P$$

در ناحیه فشارهای متوسط، معادله حالت ۱ مول از گاز را می‌توان به صورت 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 دهید که با نزدیک شدن فشار به صفر

$$\mu_{C_P} \rightarrow T \frac{dB'}{dT} - B'$$

(د) نشان دهید که معادله 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-کلوین μ میزانی از تغییر دما در حین فرایند خفانشی به دست می‌دهد.
ضریب μ_s میزان مشابه دیگری از تغییر دماست که توسط یک تغییر فشار هم‌انرژی 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^۱ و لونازما^۲، معادله منحنی وارونی هلیوم عبارت است از

$$P = -2110 + 5744T - 0.132T^2$$

که P برحسب اتمسفر است.

(الف) دمای وارونی بیشینه چقدر است؟

(ب) چه نقطه‌ای بر روی منحنی وارونی دارای فشار بیشینه است؟

۴-۱۳ ماده‌ای در دماها و فشارهایی که توسط نقاط روی منحنیهای شکلهای ۲۰.۱۳ الف، ب، و ج نشان داده شده‌اند، دستخوش گذار فاز می‌شود. يك نقطه 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

$$\frac{c_v}{T} = \left(\frac{ds}{dT} \right)_\lambda - \frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{dv}{dT} \right)_\lambda \quad (\text{الف})$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_\lambda - \kappa \left(\frac{dP}{dT} \right)_\lambda \quad (\text{ب})$$

۵-۱۳ دريك گذار فاز مرتبه دوم، در (T, P) داریم $s^{(i)} = s^{(f)}$ و در $P + dP$ و $T + dT$ داریم $s^{(i)} + ds^{(i)} = s^{(f)} + ds^{(f)}$.
(الف) ثابت کنید

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv} \cdot \frac{c_p^{(f)} - c_p^{(i)}}{\beta^{(f)} - \beta^{(i)}}$$

دريك گذار فاز مرتبه 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 اهرنفت هستند.

۶-۱۳ برای يك سیستم دوفازی در حال 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 دهید که، بدون توجه به نوع گذار بین فازها، داریم

$$\frac{C_v}{\kappa_s} = Tv \left(\frac{dP}{dT} \right)^2$$

تبادل شیمیایی

۱.۱۴ قانون دالتون

مخلوط همگنی از چند گاز کامل بی اثر را در یک دمای T ، فشار P ، و حجم V در نظر بگیرید. فرض کنید که تعداد n_1 مول از گاز A_1 ، n_2 مول از گاز A_2 ، و همین طور الی آخر تا n_c مول از گاز A_c وجود دارند. چون هیچگونه واکنش شیمیایی وجود ندارد، مخلوط در یک حالت تبادل شیمیایی با معادله حالت

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_c) RT$$

با

$$P = \frac{n_1}{V} RT + \frac{n_2}{V} RT + \dots + \frac{n_c}{V} RT$$

قرار دارد. روشن است که عبارت

$$\frac{n_k}{V} RT$$

فشاری را بیان می کند که گاز k ام، اگر به تنهایی حجم V را اشغال می کرد، وارد می نمود.

این فشار موسوم است به فشار جزئی^۱ گاز k ام و با p_k نشان داده می‌شود. بنابراین

$$p_1 = \frac{n_1}{V} RT, \quad p_2 = \frac{n_2}{V} RT, \quad \dots, \quad p_c = \frac{n_c}{V} RT$$

و

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_c \quad (1-14)$$

معادله (۱-۱۴) این واقعیت را بیان می‌کند که فشار کلی مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر مساوی است با حاصل جمع فشارهای جزئی و این قانون دالتون است. اکنون

$$V = (n_1 + n_2 + \dots + n_c) \frac{RT}{P}$$

$$= \sum n_k \frac{RT}{P}$$

و فشار جزئی گاز k ام 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 به کسر مولی^۲ مربوط به گاز k ام و با x_k نشان داده می‌شود. بنابراین

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum n_k}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum n_k}, \quad \dots, \quad x_c = \frac{n_c}{\sum n_k}$$

و

$$p_1 = x_1 P, \quad p_2 = x_2 P, \quad \dots, \quad p_c = x_c P$$

کسرهای مولی کمیتهای بدون بعد مناسبی هستند که به وسیله آنها می‌توان ترکیب یک مخلوط را بیان کرد. روشن است که

$$x_1 + x_2 + \dots + x_c = \frac{n_1}{\sum n_k} + \frac{n_2}{\sum n_k} + \dots + \frac{n_c}{\sum n_k} = 1$$

1. partial pressure

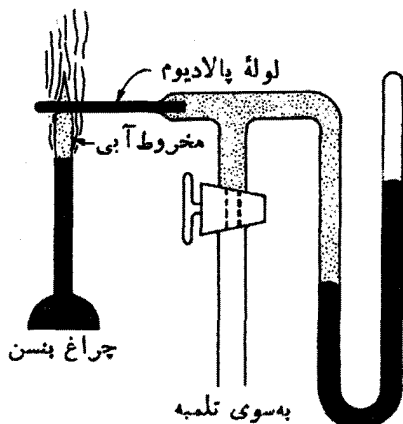
2. mole fraction

بنابراین، اگر تمام کسرهای مولی به غیر از یکی از آنها معین باشند، کسر مجهول رامی توان از معادله بالا محاسبه کرد.

۲.۱۴ غشاء نیمه تراوا

اگر مطابق شکل ۱.۱۴، يك انتهای يك لوله باریك از جنس پالادیوم مسدود باشد و انتهای باز آن در داخل يك لوله شیشه‌ای جوش خورده باشد، در سیستم حاصل می‌توان خلا خیلی بالایی ایجاد کرد. اگر پالادیوم در دمای اتاق باقی بماند، خلا حاصل را می‌توان برای همیشه حفظ کرد. اما، اگر يك چراغ بنسن معمولی طوری قرار داده شود که مخروط آبی رنگ شعله آن بخشی از لوله را دربرگیرد، و بقیه شعله باعث شود که لوله پالادیوم از شدت حرارت سرخ شود، هیدروژن موجود در مخروط آبی از لوله عبور خواهد کرد، اما سایر گازها از آن عبور نخواهند کرد. اصطلاحاً گفته می‌شود که پالادیوم سرخ شده يك غشاء نیمه تراواست، به این معنی که فقط نسبت به هیدروژن تراوا می‌باشد. این روش، ساده‌ترین روش آزمایشگاهی برای به دست آوردن هیدروژن خالص خشك است.

آزمایش نشان می‌دهد که هیدروژن به عبور از لوله پالادیوم سرخ شده ادامه می‌دهد تا اینکه فشار هیدروژن داخل ظرف، مساوی فشار جزئی هیدروژن داخل شعله شود. وقتی که جریان هیدروژن متوقف می‌شود، اصطلاحاً می‌گویند که تعادل غشائی^۲ به وجود آمده است. تعادل غشائی هنگامی حاصل می‌شود که فشار جزئی گازی که غشاء نسبت به آن

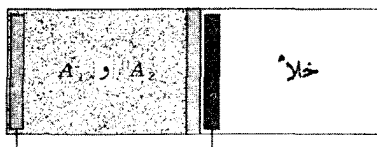


شکل ۱.۱۴ لوله پالادیوم، که نسبت به هیدروژن تراواست.

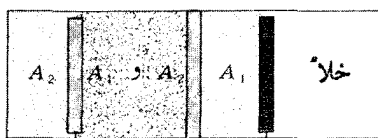
تراواست، در دو طرف غشاء یکسان باشد. فرض خواهیم کرد که برای هر گازی که با آن سروکار داریم، یک غشاء تراوای مخصوص وجود دارد. اینکه آیا در عمل هم چنین است یا نه مهم نیست. اصل غشاء نیمه تراوا را به عنوان وسیله ای ایده آل برای مقاصد نظری به کار خواهیم گرفت.

۳.۱۴ قضیه گیسیس

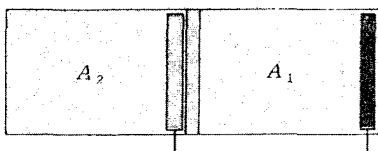
به کمک یک وسیله مجهز به دو غشاء نیمه تراوا، می توان مخلوطی از دو گاز کامل بی اثر را به گونه ای برگشت پذیر از یکدیگر جدا کرد. ظرف نشان داده شده در شکل ۲.۱۴ توسط یک دیواره صلب که فقط نسبت به گاز A_1 تراواست به دو قسمت مساوی تقسیم می شود. دو پیستون طوری باهم جفت شده اند که همواره با هم و به فاصله ثابتی از یکدیگر حرکت می کنند، و از موادی ساخته شده اند که یکی از آنها نسبت به تمام گازها ناتراوا و دیگری فقط نسبت به گاز A_2 تراواست. حالت اولیه در شکل ۲.۱۴ الف نشان داده شده است. در اتاقک دست چپ مخلوطی از A_1 و A_2 قرار دارد، و اتاقک دست راست تخلیه شده است. حالا فرض کنید که پیستونهای جفت شده طوری به راست رانده شوند که شرایط زیر برقرار شوند:



(الف) حالت تعادل اولیه



(ب) حالت تعادل میانی



(ج) حالت تعادل نهایی

شکل ۲.۱۴ جداسازی برگشت پذیر و همدمای دو گاز کامل بی اثر.

۱. حرکت بینهایت آهسته است، به گونه‌ای که در تمام اوقات تعادل غشائی وجود دارد.
۲. هیچ اصطکاکی وجود ندارد.
۳. تمام سیستم در دمای ثابت نگهداشته می‌شود.

این شرایط، یک فرایند همدمای برگشت‌پذیر را تعریف می‌کنند. سیستم را در یک حالت میانی، نظیر آنچه که در شکل ۲.۱۴ ب نشان داده شده است، در نظر بگیرید. اگر p_1 و p_2 بترتیب فشارهای جزئی A_1 و A_2 در مخلوط، P_1 فشار A_1 به‌تنهایی و P_2 فشار A_2 به‌تنهایی باشند، نیروهای وارده بر پیستونهای جفت شده عبارتند از:

$$\text{نیروی وارده به چپ} = (p_1 + p_2) \times (\text{سطح})$$

و

$$\text{حاصل جمع نیروهای وارده به سمت راست} = (P_1 + P_2) \times (\text{سطح})$$

چون تعادل غشائی وجود دارد، $p_1 = P_1$ و $p_2 = P_2$ ، بنابراین نیروی برآیند وارده بر پیستونهای جفت شده صفر است. پس از اینکه پیستونها تمام مسیر را به سمت راست پیمودند، همان‌طور که در شکل ۲.۱۴ ج نشان داده شده است، گازها کاملاً از یکدیگر جدا خواهند شد.

چون نیروی برآیند در آغاز بینهایت کوچک و در خلال بقیه فرایند صفر است، $W = 0$. همچنین، چون فرایند همدمای است و انرژی داخلی یک گاز کامل فقط تابعی از T است، $U_f = U_i$. بالاخره، چون فرایند هم برگشت‌پذیر است و هم همدمای، حرارت انتقال یافته Q مساوی است با $T(S_f - S_i)$. بنابراین، به‌این نتیجه می‌رسیم که

$$T(S_f - S_i) = 0$$

و چون T صفر نیست

$$S_i = S_f$$

اکنون S_i عبارت است از انتروپی مخلوط در دمای T و حجم V ، درحالی که S_f حاصل جمع انتروپی دو گاز است، که دمای هر دو یکسان است و حجم هر یک به‌تنهایی V است. اگر انتروپی جزئی یکی از گازهای یک مخلوط را به صورت انتروپی آن، به‌هنگامی که آن گاز به‌تنهایی تمام حجم را در همان دما اشغال کرده است، تعریف کنیم، این نتیجه به‌دست می‌آید که انتروپی مخلوطی از گازهای کامل، عبارت است از حاصل جمع انتروپی‌های جزئی. این بیان، معروف است به قضیه گیبس. تعمیم این قضیه به هر تعداد گاز، باسانی انجام می‌پذیرد.

۴.۱۴ انتروپی مخلوطی از گازهای کامل بی اثر

تعدادی گاز کامل بی اثر 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_k مول از گاز A_k وجود دارند. پیش از اینکه دیواره‌ها برداشته شوند، انتروپی تمام سیستم، S_i ، عبارت است از حاصل جمع انتروپی‌های جزئی. انتروپی 1 مول از گاز k ام در دمای T و فشار P عبارت است از

$$s_k = \int c_{pk} \frac{dT}{T} + s_{o,k} - R \ln P$$

بنابراین

$$\begin{aligned} S_i &= \sum n_k \left(\int c_{pk} \frac{dT}{T} + s_{o,k} - R \ln P \right) \\ &= R \sum n_k \left(\frac{1}{R} \int c_{pk} \frac{dT}{T} + \frac{s_{o,k}}{R} - \ln P \right) \end{aligned}$$

بهتر است که دو جمله اول داخل پرانتز را با σ نمایش دهیم، بنابراین

$$\sigma_k = \frac{1}{R} \int c_{pk} \frac{dT}{T} + \frac{s_{o,k}}{R} \quad (۲-۱۴)$$

پس

$$S_i = R \sum n_k (\sigma_k - \ln P) \quad (۳-۱۴)$$

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، بنا به قضیهٔ گیبس، انتروپی مخلوط حاصل جمع انتروپی‌های جزئی است. انتروپی جزئی گاز k ام عبارت است از انتروپی آن گاز در صورتی که خود به تنهایی 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

$$S_f = R \sum n_k (\sigma_k - \ln P - \ln x_k) \quad (۴-۱۴)$$

بنابراین، تغییر انتروپی ناشی از پخش تعدادی از گازهای بی‌اثر در یکدیگر مساوی است با

$$S_f - S_i = -R \sum n_k \ln x_k \quad (5-12)$$

هریک از کسرهای مولی عددی است کوچکتر از واحد و در نتیجه لگاریتم آن منفی است. بنابراین، همان‌گونه که انتظار می‌رود کل عبارت فوق مثبت است. چون

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n} = \frac{n_k RT}{\sum n RT} = \frac{n_k P V}{P V} = \frac{n_k V'}{V}$$

می‌توان نوشت

$$S_f - S_i = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 V'} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 V'} + \dots$$

نتیجهٔ بالا نشان می‌دهد که تغییر انتروپی ناشی از پخش تعدادی از گازهای بی‌اثر در یکدیگر مساوی است با تغییری که در انتروپی در اثر انبساط آزاد هر یک از گازها از حجمی که آن‌ها از آن گاز به تنهایی در T و P اشغال می‌کند به حجم مخلوط در همان T و P رخ می‌دهد. نتیجهٔ اخیر را در فصل ۸ برای محاسبهٔ تغییر انتروپی جهان به هنگام پخش دو گاز در یکدیگر، پیشاپیش معتبر فرض کرده بودیم. بنابراین، اکنون فرض پیش‌گفته موجه به نظر می‌آید.

به عنوان نمونه، پخش ۱ مول هایوم و ۱ مول نئون را در یکدیگر در نظر بگیرید. در

این حال داریم

$$\begin{aligned} S_f - S_i &= -R \left(1 \ln \frac{1}{2} + 1 \ln \frac{1}{2} \right) \\ &= 2R \ln 2 \end{aligned}$$

در این عبارت، هیچ کمیتی مانند ظرفیتهای حرارتی یا ثابتهای انتروپسی که گازی را از گاز دیگر متمایز سازد وجود ندارد، نتیجه برای پخش هر «دو گاز» دیگری، صرف نظر از اینکه آن دو گاز چقدر به هم شبیه یا باهم متفاوت باشند، یکسان است. اما، اگر دو گاز کاملاً همانند باشند، مفهوم پخش، دیگر بی‌معنی است و تغییر انتروپی وجود ندارد. از دیدگاه میکروسکوپی، این بدان معناست که پخش هر دو گاز متفاوت در یکدیگر، به یک اندازه بی‌نظمی به بار می‌آورد، و حال آن‌که پخش دو گاز همانند، هیچ نوع بی‌نظمی را باعث نمی‌شود.

کاربرد ریاضیات در مورد فرایندهای ماکروسکوپیکی طبیعت، معمولاً به نتایج «پیوسته» منتهی می‌شود. آزمایش به ما می‌گوید که وقتی دو گاز پخش‌شونده، بیشتر و بیشتر به هم شبیه می‌شوند، تغییر انتروپی ناشی از پخش آنها در یکدیگر باید کوچکتر شود، و هنگامی که گازها همانند می‌شوند، این تغییر باید به صفر نزدیک شود. این واقعیت که چنین امری رخ نمی‌دهد، اصطلاحاً به باطلنمای گیبس^۱ معروف است. باطلنما را بریچمن به روش زیر حل کرده است: تشخیص اینکه دو گاز از هم متفاوت‌اند انجام یک رشته عملیات آزمایشی را ایجاب می‌کند. این عملیات هنگامی که شباهت گازها به یکدیگر بیشتر می‌شود، مشکلتر می‌شوند؛ اما لاقلاً از لحاظ اصولی، این عملیات امکان‌پذیر هستند. در حد، هنگامی که دو گاز همانند می‌شوند، یک ناپیوستگی در انجام عملیات با ابزار آزمایشگاهی به وجود می‌آید، به گونه‌ای که، هیچ عملی با ابزار آزمایشگاهی وجود ندارد که بتوان توسط آن، گازها را تمیز داد. بنابراین پیدایش یک ناپیوستگی در تابع، مثل ناپیوستگی ناشی از تغییر انتروپی، دور از انتظار نیست.

۵.۱۴ تابع گیبس مخلوطی از گازهای کامل بی‌اثر

انتالپی و انتروپی ۱ مول گاز کامل در دمای T و فشار 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 به کار بردن قاعده انتگرال‌گیری جزء به جزء

$$\int c_p dT - T \int c_p \frac{dT}{T} = -T \int \frac{c_p dT}{T^2} dT$$

داریم

$$g = h_o - T \int \frac{c_p dT}{T^2} - Ts_o + RT \ln P$$

$$= RT \left(\frac{h_o}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} - \frac{s_o}{R} + \ln P \right)$$

بهتر است که سه جمله اول داخل پرانتز را با ϕ نشان دهیم، بنابراین

$$\phi = \frac{h_o}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} - \frac{s_o}{R} \quad (۶-۱۴)$$

بنابراین تابع گیبس مولی يك گاز کامل را می توان به صورت زیر نوشت

$$g = RT(\phi + \ln P) \quad (۷-۱۴)$$

که در آن ϕ فقط تابعی است از T .

تعدادی گاز کامل بی اثر جدا از هم را، که همه در دما و فشار یکسانی قرار دارند، در نظر بگیرید. فرض کنید که n_1 مول از گاز A_1 ، n_2 مول از گاز A_2 ، و همین طور الی آخر تا n_c مول از گاز A_c وجود دارند. قبل از اینکه گازها با یکدیگر مخلوط شوند، تابع گیبس سیستم، G ، عبارت است از حاصل جمع توابع گیبس جزئی، یا

$$G_i = \sum n_k g_k$$

$$= RT \sum n_k (\phi_k + \ln P)$$

که عمل جمع از $k = 1$ تا $k = c$ ادامه می یابد. برای بیان تابع گیبس، G_f ، پس از مخلوط شدن گازها با یکدیگر فقط لازم است که به جای 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 يك کمیت منفی است. بنابراین مشاهده می شود که تابع گیبس پس از پخش، کوچکتر از تابع پیش از پخش است. بعدها نشان خواهیم داد که این امر صورتی است از يك قانون عمومی که برای تمام فرایندهای برگشت ناپذیری که در دما و فشار ثابت T و P

رخ می دهند، برقرار است.

نشان دادیم که تابع گیبس مخلوطی از گازهای کامل بی اثر در دمای T و فشار P عبارت است از

$$G = RT \sum n_k (\phi_k + \ln P + \ln x_k) \quad (۸-۱۴)$$

که در آن ϕ را معادله (۶-۱۴) تعیین می کند.

۶.۱۴ تعادل شیمیایی

مخلوط همگنی از ۱ مول هیدروژن و ۱ مول اکسیژن را در دمای اتاق و فشار اتمسفری در نظر بگیرید. این را خوب می دانیم که این مخلوط برای همیشه در همان دما، فشار و ترکیب باقی خواهد ماند. دقیقترین اندازه گیریها در یک دوره زمانی طولانی هم هیچ تغییر حالت خود به خودی قابل ملاحظه ای را نشان نخواهند داد. ممکن است بخواهیم از این امر چنین نتیجه بگیریم که این مخلوط معرف یک سیستم ترمودینامیکی در حال تعادل است. اما حقیقت امر چنین نیست. اگر یک قطعه کوچک از پنبه نسوز را که با پلاتین روکش شده است داخل مخلوط کنیم و یا اگر یک جرقه الکتریکی در بین دو الکترود داخل مخلوط ایجاد کنیم، انفجاری رخ می دهد که باعث یک تغییر ناگهانی در دما، فشار و ترکیب مخلوط خواهد شد. اگر بعد از انفجار سیستم به دما و فشار قبلی بازگردانده شود، معلوم خواهد شد که اکنون ترکیب عبارت است از ۱/۲ مول اکسیژن و ۱ مول بخار آب و مقدار بسیار ناچیزی هیدروژن، به گونه ای که مقدار اخیر اصلاً قابل اندازه گیری نیست.

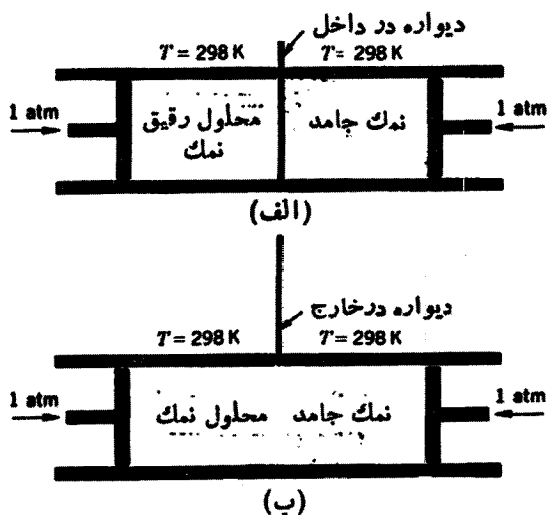
قطعه ای از یک ماده نظیر پنبه نسوز با روکش پلاتین، که باعث شروع واکنش شیمیایی می شود یک کاتالیزور است. اگر در مخلوطی از ۱ مول هیدروژن و ۱ مول اکسیژن واکنش شیمیایی با مقادیر و انواع مختلفی از کاتالیزورها شروع شود، و اگر ترکیب نهایی مخلوط در هر مورد اندازه گرفته شود، معلوم می شود که: (۱) ترکیب نهایی به مقدار کاتالیزور به کار برده شده بستگی ندارد، (۲) ترکیب نهایی به نوع کاتالیزور به کار برده شده بستگی ندارد، (۳) کاتالیزور، خود، در پایان واکنش همان است که در آغاز بود. این نتایج به برداشتهای زیر منتهی می شوند:

۱. حالت اولیه مخلوط، حالتی است از تعادل مکانیکی و حرارتی اما نه از تعادل شیمیایی.
۲. حالت نهایی، حالتی است از تعادل ترمودینامیکی.
۳. انتقال از حالت غیر تعادل اولیه به حالت تعادل نهایی، با یک 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 در نظر بگیرید که توسط دیواره‌ای که قابل برداشتن است به دو قسمت تقسیم شود. فرض کنید که یک قسمت حاوی محلول رقیقی از آب و کلرید سدیم در فشار یک اتمسفر و دمای 298 K است - کسر مولی نمک، مثلاً، 0.01 است. تحت این شرایط، محلول در حال تعادل ترمودینامیکی است. فرض کنید که قسمت دیگر حاوی نمک جامد در حال تعادل هم در فشار یک اتمسفر و دمای 298 K است. حالا تصور کنید که دیواره را بردارند (شکل ۳.۱۴ ب) و فشار و دمای تمام سیستم را برابر مقادیر اولیه‌شان نگهدارند. آزمایش نشان می‌دهد که مقداری از نمک جامد حل می‌شود، یعنی کسر مولی نمک در درون محلول خودبه‌خود در فشار و دمای ثابت افزایش می‌یابد. پس از مدتی، تغییر متوقف شده و معلوم می‌شود که کسر مولی تقریباً مساوی 0.1 است. اگر توجهمان را بر محلول، از لحظه‌ای که در تماس با نمک جامد قرار داده شد، معطوف کنیم به نتایج زیر می‌رسیم:

۱. حالت اولیه محلول (در لحظه‌ای که در تماس با نمک جامد قرار داده شد) حالتی است از تعادل مکانیکی و حرارتی اما نه از تعادل شیمیایی.
۲. حالت نهایی محلول، یک حالت تعادل ترمودینامیکی است.



شکل ۳.۱۴ انتقال ماده از مرز بین دو فاز.

۳. انتقال از حالت عدم تعادل اولیه به حالت تعادل نهایی، با انتقال يك ماده شیمیایی به درون محلول همراه است.

۷.۱۴ توصیف ترمودینامیکی حالت‌های عدم تعادل

فاز عبارت است از يك سیستم یا بخشی از يك سیستم که متشکل از تعداد نامشخصی از اجزای شیمیایی است و شرایط زیر در آن برقرار است: (۱) سیستم همگن است، (۲) سیستم دارای مرز معینی است. مخلوط «هیدروژن - اکسیژن» که در بخش ۶.۱۴ شرح داده شد، عبارت است از يك فاز گازی متشکل از دو جزء شیمیایی و با جرم ثابت. محلول نمک عبارت است از يك فاز مایع متشکل از دو جزء شیمیایی که جرم آن، هنگامی که در تماس با فاز نمک جامد است، متغیر می‌باشد. هر چند حالت‌های اولیه هردو فاز مذکور، حالت‌های غیر تعادلی هستند، ولی توصیف آنها بر حسب مختصات ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. چون هر يك از فازها در تعادل مکانیکی و حرارتی است، می‌توان يك T و P معین به آن نسبت داد؛ چون هر يك دارای مرز معینی است، پس حجم هر يك نیز معین می‌باشد؛ و چون هر يك از فازها همگن است، ترکیب هر فاز را می‌توان با مشخص کردن تعداد مول‌های هر يك از اجزای تشکیل‌دهنده آن توصیف کرد. عموماً، فازی را که شامل تعداد c جزء تشکیل دهنده شیمیایی است و در حال تعادل مکانیکی و حرارتی بسر می‌برد، می‌توان به کمک مختصات $T, V, P, n_1, n_2, \dots, n_c$ توصیف کرد.

تحت مجموعه‌ای از شرایط مفروض، يك فاز می‌تواند دستخوش تغییر حالتی شود که در نتیجه آن تمام یا بخشی از این مختصات تغییر کند. هنگامی که این عمل در حال انجام است، فاز از حالت‌هایی عبور می‌کند که در تعادل ترمودینامیکی نیستند بلکه فقط در تعادل مکانیکی و حرارتی بسر می‌برند. این حالتها توسط يك معادله حالت، که رابطه‌ای است بین V, P, T ، و n ها، بهم مربوط می‌شوند. يك فاز چه در تعادل شیمیایی باشد و چه نباشد، دارای انرژی داخلی و انتالپی معین است. U و H هردو را می‌توان به صورت توابعی از V, P, T ، و n ها در نظر گرفت، و با حذف یکی از مختصات به کمک معادله حالت، U و H را می‌توان به صورت تابعی از دوتا از مختصات T, V, P ، و تمام n ها، بیان کرد. از آنجا که انتروپی میزان بی‌نظمی مولکولی سیستم را به دست می‌دهد، انتروپی فازی که در حال تعادل شیمیایی نیست باید دارای معنایی باشد. ما فرض خواهیم کرد که انتروپی يك فاز، و بنابراین توابع هلمهولتز و گیبس هم می‌توانند به صورت توابعی از هر مجموعه دوتایی از V, P, T و تمام n ها، بیان شوند.

در خلال يك تغییر حالت، n ها که ترکیب فاز را تعیین می‌کنند، یا به سبب يك

واکنش شیمیایی یا به سبب انتقال ماده از مرزهای بین فازها، و یا به هردو علت، تغییر می‌کنند. عموماً، تحت شرایط منروضی، مجموعه‌ای از مقادیر n ها وجود دارد که برای آنها، فاز در تعادل ترمودینامیکی است. توابعی که خواص یک فاز را هنگامی که فاز در تعادل شیمیایی نیست، بیان می‌کنند، باید مسلماً هنگامی که مقادیر تعادلی n ها در آنها جایگزین می‌شوند، به توابع مربوط به تعادل ترمودینامیکی تبدیل شوند. بنابراین، مابراین فرض می‌رسیم که هر یک از ویژگیهای یک فاز در تعادل مکانیکی و حرارتی را می‌توان به وسیله تابعی از هرگروه دوتایی از T, V, P و n ها، به همان شکلی که این تابع برای نشان دادن همان ویژگی به هنگامی که فاز در تعادل ترمودینامیکی است به خود می‌گیرد، نمایش داد. به عنوان مثال، فازی را در نظر بگیرید که شامل مخلوطی از گازهای کامل است. وقتی گازها بی‌اثر باشند، معادله حالت عبارت است از

$$PV = \sum n_k RT$$

انرژی برابر است با

$$S = R \sum n_k (\sigma_k - \ln P - \ln x_k)$$

و تابع گیبس مساوی است با

$$G = RT \sum n_k (\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

طبق فرضی که در بالا اتخاذ شد، عین همین معادلات را می‌توان در مورد یک فاز گاز کامل که در تعادل مکانیکی و حرارتی است، هنگامی که گازها از نظر شیمیایی فعال باشند، یا هنگامی که فاز مورد نظر در تماس با فازهای دیگری باشد، یا تحت هر دو این شرایط به کاربرد، خواه تعادل شیمیایی برقرار باشد و خواه نباشد. تحت این شرایط، n ها و x ها متغیر هستند. اینکه آیا تمام این متغیرها مستقل هستند یا نه، سؤالی است که تا شرایطی که در آن یک تغییر حالت صورت می‌گیرد مشخص نشود نمی‌توان به آن پاسخ داد. روشن است که، اگر جرم فاز ثابت باقی بماند و گازها بی‌اثر باشند، n ها و x ها ثابت خواهند بود. اگر جرم فاز ثابت باقی بماند و گازها از نظر شیمیایی فعال باشند، نشان داده خواهد شد که هر n (و بنابراین هر x) فقط تابعی است از یک متغیر مستقل، که عبارت است از درجه واکنش. اگر جرم فاز متغیر باشد، تعداد n هایی که مستقل هستند، بستگی به تعداد فازهای دیگری که با فاز اولیه در تماس هستند، و نیز بستگی به اجزای شیمیایی تشکیل دهنده این فازهای دیگر دارد.

سیستمی که متشکل از دو یا تعداد بیشتری فاز است، اصطلاحاً یک سیستم ناهمگن

خوانده می‌شود. هر ویژگی فزونور نظیر F, U, S, H, V ، یا G مربوط به هر یک از فازها را می‌توان به صورت تابعی از، مثلاً، P, T ، و n های آن فاز بیان کرد. بنابراین، برای تابع گیبس فاز اولیه داریم

$$G^{(1)} = (T, P, n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, \dots)$$

برای فاز دوم داریم

$$G^{(2)} = (T, P, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, \dots)$$

و غیره. بنابراین تابع گیبس کل سیستم ناهمگن عبارت است از

$$G = G^{(1)} + G^{(2)} + \dots$$

این نتیجه، برای هر ویژگی فزونور یک سیستم ناهمگن برقرار است.

۸.۱۴ شرایط تعادل شیمیایی

یک سیستم هیدروستاتیکی با جرم ثابت، همگن یا ناهمگن، را که در تعادل مکانیکی و حرارتی قرار دارد ولی در تعادل شیمیایی نیست، در نظر بگیرید. فرض کنید که سیستم با یک منبع واقع در دمای T در تماس باشد و دستخوش یک فرایند بینهایت کوچک برگشت ناپذیر که شامل تبادل حرارت dQ با منبع است، شود. فرایند ممکن است شامل یک واکنش شیمیایی یا یک انتقال ماده بین فازها و یا هر دو اینها باشد. فرض کنید dS تغییر انتروپی سیستم و $dS_0 + dS$ تغییر انتروپی منبع باشد. بنابراین، تغییر انتروپی کل جهان مساوی با $dS_0 + dS$ خواهد بود، و چون انجام فرایند برگشت ناپذیر، با افزایش در انتروپی جهان همراه است، می‌توانیم بنویسیم

$$dS_0 + dS > 0$$

چون

$$dS_0 = -\frac{dQ}{T}$$

داریم

$$-\frac{dQ}{T} + dS > 0$$

یا

$$dQ - T dS < 0$$

طی فرایند بینهایت کوچک برگشت ناپذیر، انرژی داخلی سیستم به اندازه dU تغییر می کند و به مقدار $P dV$ کار انجام می شود. بنابراین، قانون اول را می توان به شکل معمولی آن

$$dQ = dU + P dV$$

نوشت و نامساوی به صورت زیر درمی آید

$$dU + P dV - T dS < 0 \quad (14-9)$$

این نامساوی، در طی هر قسمت بینهایت کوچک، و بنابراین، در طی تمام قسمت‌های بینهایت کوچک فرایند برگشت ناپذیر، برقرار است. طبق فرضی که در بخش پیش اتخاذ شد، V ، U و S همه می توانند به عنوان توابعی از مختصات ترمودینامیکی در نظر گرفته شوند.

طی فرایند برگشت ناپذیری که برای آن نامساوی بالا برقرار است، ممکن است تمام یا بخشی از مختصات تغییر کنند. اگر فرایند برگشت ناپذیر را با اعمال این قید که دوتا از مختصات ترمودینامیکی ثابت باقی بمانند، محدود کنیم، نامساوی را می توانیم به شکل ساده تری درآوریم. مثلاً، فرض کنید که انرژی داخلی و حجم ثابت باقی بمانند. در این صورت نامساوی به $dS > 0$ تبدیل می شود، که به این معناست که انترنپی یک سیستم در U و V ثابت، در طی یک فرایند برگشت ناپذیر، افزایش می یابد و در حالت تعادل نهایی به یک مقدار بیشینه می رسد. با این همه، این نتیجه از اصل انترنپی آسانی به دست می آید چرا که یک سیستم با U و V ثابت، منزوی است و بنابراین، به اصطلاح، خود دنیای خویش است. دو مجموعه از شرایط که دارای بیشترین اهمیت هستند عبارتند از:

۱. اگر T و V ثابت باشند، نامساوی به

$$d(U - TS) < 0$$

یا

$$dF < 0 \quad (14-10)$$

تبدیل می شود که بیانگر این امر است که تابع هلمهولتز یک سیستم در T و V ثابت در طی یک فرایند برگشت ناپذیر کاهش یافته و در حالت تعادل نهایی کمینه می شود.

۲. اگر T و P ثابت باشند، نامساوی به

$$d(U + PV - TS) < 0$$

یا

$$dG < 0 \quad (11-14)$$

تبدیل می‌شود که بیانگر این امر است که تابع گیبس یک سیستم در T و SP ثابت در طی یک فرایند برگشت ناپذیر کاهش یافته و در حالت تعادل نهایی کمینه می‌شود.

دانشجو به خاطر می‌آورد که شرط تعادل یک سیستم مکانیکی پایستار این است که انرژی پتانسیل آن کمینه باشد. بنابراین مشاهده می‌شود که توابع هلمهولتز و گیبس نقشی مشابه انرژی پتانسیل در ترمودینامیک ایفا می‌کنند. به این دلیل، گیبس تابع F را پتانسیل ترمودینامیکی در حجم ثابت و تابع G را پتانسیل ترمودینامیکی در فشار ثابت نامید.

۹.۱۴ شرط پایداری مکانیکی

هنگام بحث پیرامون معادله 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 یک سیستم با جرم ثابت اثبات می‌کنیم. سیستمی را که به طور نمادی در شکل ۴.۱۴ رسم شده است، در نظر بگیرید. در آغاز، هر نیمه از سیستم و همچنین تمام سیستم در حال تعادل است. اکنون فرض کنید که نیمه سمت چپ به اندازه δl متراکم و نیمه سمت راست به همان اندازه منبسط شود، در حالی که دمای هر نیمه ثابت باقی می‌ماند و حجم کلی نیز همین‌طور. اکنون تابع هلمهولتز نیمه سمت چپ، یعنی f_L ، را می‌توان حول مقدار تعادلش، یعنی $F_{min}/2$ ، به صورت یک رشته تیلور به شکل زیر بسط داد

ثابت T, V

$\begin{matrix} F/2 \\ V/2 \\ T \end{matrix}$	$\begin{matrix} F/2 \\ V/2 \\ T \end{matrix}$	$f_L = \frac{f_L}{V} \delta v$	$f_R = \frac{f_R}{V} + \delta v$
تعادل $F = F_{min}$		غیر تعادل $F = f_L + f_R$	

شکل ۴.۱۴ انتقال از یک حالت تعادل ترمودینامیکی به حالتی که فاقد تعادل مکانیکی است.

$$f_L = \frac{F_{\min}}{\gamma} - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T (\delta v)^2 - \dots$$

که اگر δv به اندازه کافی کوچک باشد، از جمله مربعی به بعد آن می توان صرف نظر کرد. اما هیچ تفاوتی بین رفتار نیمی از سیستم و رفتار کل سیستم وجود ندارد، یعنی

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

بنابراین

$$f_L = \frac{F_{\min}}{\gamma} - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2$$

همچنین، برای طرف راست داریم

$$f_R = \frac{F_{\min}}{\gamma} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2$$

با افزودن این دو معادله به یکدیگر، تابع علمهولتز کل سیستم در حالت غیر تعادل عبارت می شود از

$$f_L + f_R = F_{\min} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2$$

یا

$$f_L + f_R - F_{\min} = \delta F_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2$$

رابطه بین F و حجم v یکی از نیمه های سیستم، هنگامی که سیستم در T و V ثابت قرار دارد، در شکل ۵.۱۴ نشان داده شده است. چون $\delta F_{T,V}$ مثبت است، نتیجه می شود که

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0$$

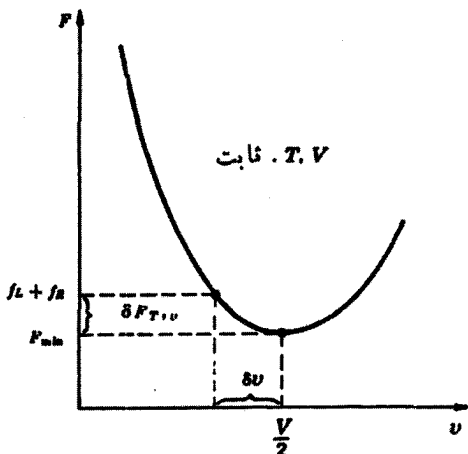
اما

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

ولذا نهایتاً داریم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

این، شرط پایداری مکانیکی است.



شکل ۵۰۱۴ وابستگی تابع هلمهولتز کل سیستم به حجم نیمه‌ای از آن، هنگامی که حجم کل و دما ثابت هستند.

۱۰۱۴ معادلات ترمودینامیکی برای یک فاز

فازی را در نظر بگیرید که متشکل از c جزء شیمیایی است، به این ترتیب که n_1 مول از ماده 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 در تعادل حرارتی و در فشار P در تعادل مکانیکی می‌باشد. تابع گیبس فاز را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

اگر اجزای تشکیل دهنده فاز بی‌اثر باشند، فاز در تعادل شیمیایی و بنابراین در تعادل ترمودینامیکی است. انجام فرایند بینهایت کوچک برگشت‌پذیری را در نظر بگیرید که در آن دما و فشار بترتیب به اندازه dT و dP ، و تعداد مول‌های اجزای گوناگون، به اندازه‌های dn_1, dn_2, \dots, dn_c تغییر یابند. چون فرض کرده‌ایم که اجزای تشکیل دهنده بی‌اثر هستند، تغییرات حاصله در n ها باید نتیجه‌ای از داخل یا خارج شدن برگشت‌پذیر اجزای تشکیل دهنده فاز، به کمک غشاهای نیمه‌تراوای مناسب، تلقی شوند. تغییر حاصل در تابع گیبس فاز عبارت است از

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c$$

واضح است که در این رابطه G تابعی است از T, P, n ها، و هر مشتق جزئی دلالت به این

نکته دارد که تمام متغیرها به غیر از متغیر مورد اشاره باید ثابت نگهداشته شوند. به عنوان یک مورد خاص، فرایند بینهایت کوچک برگشت پذیری را در نظر بگیرید که در آن تمام dn ها صفر هستند. تحت این شرایط، ترکیب و جرم فاز ثابت باقی می ماند و معادله تبدیل می شود به

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP \quad (\text{برای ترکیب و جرم ثابت})$$

اما، برای این مورد، قبلاً نشان داده شده که

$$dG = -S dT + V dP$$

بنابراین نتیجه می شود

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_c} = -S \quad (12-14)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_c} = V \quad (13-14)$$

و

$$dG = -S dT + V dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c$$

اکنون اثر حاصل بر تابع گیبس را، هنگامی که مقدار اندکی از یکی از اجزای تشکیل دهنده (مثلاً جزء k ام، A_k) به داخل فاز وارد می شود، درحالی که T ، P و سایر n ها ثابت باقی می ماند، در نظر بگیرید. اگر تعداد dn_k مول از A_k داخل شود، اثر حاصل بر تابع گیبس توسط مشتق جزئی زیر بیان می شود

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k} \quad (14-14)$$

که در آن μ_k موسوم است به پتانسیل شیمیایی جزء k ام فاز مورد نظر. پتانسیل شیمیایی یک جزء تشکیل دهنده فاز تابعی است از T ، P ، و تمام n ها. اگر ماده ای در یک فاز وجود نداشته باشد، این به معنای آن نیست که پتانسیل شیمیایی آن ماده صفر است. پتانسیل شیمیایی اندازه ای به دست می دهد از اثری که داد کردن یک ماده بر تابع گیبس می گذارد. اگر چه ماده در داخل فاز حضور ندارد، ولی همواره امکان داخل کردن آن وجود دارد که در آن صورت تابع گیبس تغییر می کند و مقدار μ متناهی خواهد بود.* اکنون می توانیم برای

* در اینجا متناهی بودن به معنای غیر صفر بودن است.

تغییر بینهایت کوچک تابع گیبس متعلق به هر فاز متشکل از اجزای بی اثر، رابطه زیر را بنویسیم

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c$$

اکنون فرض کنید که اجزای تشکیل دهنده از نظر شیمیایی فعال باشند. در آن صورت، در اثر یک واکنش شیمیایی ممکن است تغییری در n ها به وجود آید. اگرچه فرض بر این است که فاز همواره در تعادل حرارتی و مکانیکی باقی می ماند، ولی یک فرایند بینهایت کوچک که شامل تغییری در T ، P ، و n هاست، عموماً برگشت ناپذیر خواهد بود، زیرا ممکن است تعادل شیمیایی وجود نداشته باشد. مطابق فرض قبلی مان در مورد شکل عبارتهایی که خواص یک فاز را در تعادل حرارتی و مکانیکی، ولی نه در تعادل شیمیایی، بیان می کنند، فرض خواهیم کرد که معادله

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c \\ &= -S dT + V dP + \sum \mu_k dn_k \end{aligned} \quad (15-14)$$

برای فرایند بینهایت کوچک که در آن بتوان یا با انتقال اجزای تشکیل دهنده به داخل یا خارج فاز و یا توسط یک واکنش شیمیایی، و یا هر دو اینها، n ها را تغییر داد، به گونه صحیحی تغییر تابع گیبس را بیان می کند.

فازی را در T و P ثابت در نظر بگیرید و فرض کنید که تمام اجزای آن به یک نسبت افزایش داده شوند. چون تابع گیبس یک کمیت فزونور است، آن نیز به همان نسبت افزایش خواهد یافت. تغییرات بینهایت کوچک در تعداد مولها، اگر به یک نسبت باشند، عبارتند از

$$dn_1 = n_1 d\lambda, \quad dn_2 = n_2 d\lambda, \quad \dots, \quad dn_c = n_c d\lambda$$

و تغییر متناظر در G مساوی است با

$$dG = G d\lambda$$

که در آنها $d\lambda$ ضریب تناسب است. چون

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c$$

داریم

$$G d\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda + \dots + \mu_c n_c d\lambda$$

یا

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_c n_c$$

$$= \sum \mu_k n_k \quad (16-14)$$

معادله (۱۶-۱۴) نشان می‌دهد که پتانسیل‌های شیمیایی، کمیت‌هایی نافزونود هستند، چرا که اگر تمام n ها در T و P ثابت به یک نسبت افزایش داده شوند، μ ها باید ثابت باقی بمانند تا G به همان نسبت افزایش یابد.

۱۱.۱۴ پتانسیل‌های شیمیایی

پتانسیل‌های شیمیایی، نقشی اساسی در ترمودینامیک شیمیایی ایفا می‌کنند. پتانسیل شیمیایی k امین جزء تشکیل دهنده یک فاز، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k}$$

که تابعی است از T ، P ، و تمام n ها. برای اینکه μ_k بتواند یک کمیت نافزونور باشد، روشن است که n ها باید طوری باهم ترکیب شوند که وقتی تمام آنها در یک ضریب ضرب می‌شوند، مقدار μ_k ثابت باقی بماند. کسر مولی جزء تشکیل دهنده k ام، یعنی

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n}$$

این شرط را برآورده می‌کند، لذا باید انتظار داشت که μ_k تابعی باشد از T ، P ، و x_k . البته، شکل واقعی تابع بستگی به طبیعت فاز دارد. فازهای زیر را در نظر بگیرید:

۱. فازی که فقط متشکل از یک جزء است. در این مورد ساده ولی غیر بدیهی داریم

$$G = \mu n$$

و

$$\mu = \frac{G}{n} = g \quad (17-14)$$

یعنی، پتانسیل شیمیایی عبارت است از تابع کیس مولی و فقط تابعی است از T و P . ۲. فازی که متشکل از مخلوطی از گازهای کامل است. در این مورد، از بخش ۵.۱۴ داریم

$$G = RT \sum n_k (\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

که وقتی با معادله عمومی

$$G = \sum n_k \mu_k$$

مقایسه شود، نشان می‌دهد که پتانسیل شیمیایی گاز کاملی که در مخلوطی از گازهای کامل قرار دارد عبارت است از

$$\mu = RT(\phi + \ln P + \ln x) \quad (18-14)$$

که می‌تواند به‌دوشکل مترادف زیر نوشته شود

$$\mu = RT(\phi + \ln P) \quad (19-14)$$

و

$$\mu = g + RT \ln x$$

۳. فازی که متشکل از یک محلول کامل است. یک محلول کامل به‌صورت مخلوطی تعریف می‌شود که در آن پتانسیل شیمیایی هر جزء به‌شکل زیر است

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k \quad (20-14)$$

در این رابطه g_k تابع گیبس ۱ مول از جزء k ام در حالت خالص است که به‌صورت تابعی از T و P بیان می‌شود.

۴. فازی که متشکل از یک محلول دقیق است. در مورد محلول رقیقی که در آن کسر مولی حلال، x_0 ، خیلی بزرگتر از هریک از کسرهای مولی اجسام حل شده، x_1 ، x_2 ، ... باشد، می‌توان نشان داد که برای حلال رابطه زیر را داریم

$$\mu_0 = g_0 + RT \ln x_0 \quad (21-14)$$

که g_0 تابع گیبس مولی حلال در حالت خالص است و به‌صورت تابعی از T و P بیان شده است. برای هریک از اجسام حل شده داریم

$$\mu_k = g_{0k} + RT \ln x_k \quad (22-14)$$

که g_{0k} فقط تابعی است از T و P ولی به‌ماهیت حلال و جسمهای حل شده نیز بستگی دارد.

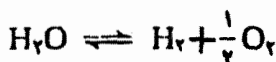
۵. سایر فازه‌ها. با تعریف توابعی موسوم به توابع زدگذری^۲ و ضرایب فعالیت، این امکان وجود دارد که پتانسیلهای شیمیایی اجزای تشکیل دهنده مخلوطی از گازهای حقیقی و همچنین پتانسیلهای شیمیایی محلولهای غلیظ را بیان کنیم. اما شرح این موضوع از

سطح کتاب خارج است.

فرض خواهیم کرد که همواره بتوان پتانسیل شیمیایی هر جزء تشکیل دهنده ازهر فازی را به صورت تابعی از x, v, P, T آن جزء بیان کرد. اگر دانشجو بداند که بدون دانستن عبارات دقیق برای پتانسیلهای اجزای تشکیل دهنده يك فاز، چه مقدار اطلاعات گرانبها به کمک این فرض، به دست می آید تعجب خواهد کرد.

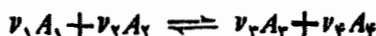
۱۲-۱۴ درجه واکنش

اگر مخلوطی از تعدادی دلخواه از مولهای بخار آب، هیدروژن، و اکسیژن را وارد ظرفی کنیم، واکنش شیمیایی ای که می تواند رخ دهد عبارت است از



که در آن، کمیت طرف چپ موسوم است به جزء اولیه و کیتهای طرف راست موسوم هستند به اجزای نهایی. اعدادی که در جلو علامه شیمیایی می آیند و معادله را «توازن» می بخشند (بدیهی است که H_2O و H_2 ، هردو، ضریب «واحد» را در جلو خود دارند.) موسوم به ضرایب ثابت استوکیومتری هستند و متناسب با تعداد مولهای اجزای تشکیل دهنده می باشند که در خلال واکنش تغییر می کنند. بنابراین اگر ۱ مول بخار آب تجزیه شود ۱ مول هیدروژن و ۱/۲ مول اکسیژن تشکیل می شود؛ یا اگر ۱۰ مول بخار آب تجزیه شود، در پی آن آن ۱۰ مول هیدروژن و ۵ مول اکسیژن تشکیل می شود؛ یا اگر n_0 مول بخار آب تجزیه شود (n_0 می تواند هر عددی باشد)، در پی آن n_0 مول هیدروژن و $n_0/2$ مول اکسیژن تشکیل می شود. همچنین، اگر واکنش به سوی چپ انجام شود، و n'_0 مول هیدروژن با $n'_0/2$ مول اکسیژن ترکیب گردد، n'_0 مول بخار آب تشکیل می شود.

به طور کلی، فرض کنید که مخلوطی داریم از چهار جسم که نمادهای شیمیایی آنها عبارتند از A_1, A_2, A_3 ، و A_4 . همچنین، فرض کنید که A_1 و A_2 اجزای اولیه و A_3 و A_4 اجزای نهایی باشند و واکنش عبارت باشد از



ما فقط برای سهولت چهار ماده انتخاب کرده ایم. معادلاتی که به دست می آیند دارای ویژگیهایی هستند که به سادگی می توانند برای واکنشهایی که در آنها تعداد دلخواهی از مواد شرکت دارند نیز به کار گرفته شوند. آنها عبارتند از ضرایب ثابت استوکیومتری، که

همواره اعداد صحیح یا کسره‌های مثبتی هستند.

عملیات را با مقادیر دلخواهی از اجزای اولیه و نهایی آغاز می‌کنیم. اگر فرض کنیم که واکنش کاملاً به سوی راست انجام بگیرد، حداقل یکی از اجزای اولیه (مثلاً A_1) کاملاً از بین خواهد رفت. آنگاه، امکان دارد که عددی مثبت مثل n_0 به گونه‌ای پیدا کنیم که تعداد مول‌های ابتدایی اجزای اولیه به شکل 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 ثابتی است که تعداد مول‌های A_2 را که نمی‌توانند ترکیب شوند نشان می‌دهد. اگر فرض کنیم که واکنش کاملاً به سوی چپ انجام شود، حداقل یکی از اجزای نهایی (مثلاً A_3) کاملاً از بین خواهد رفت. در این صورت، می‌توان عدد مثبت دیگری مثل n'_0 پیدا کرد، به گونه‌ای که تعداد مول‌های اولیه اجزای نهایی به شکل زیر بیان شوند

$$n_3(\text{اولیه}) = n'_0 \nu_3$$

و

$$n_4(\text{اولیه}) = n'_0 \nu_4 + N_4$$

اگر فرض شود که واکنش کاملاً به سوی چپ انجام می‌پذیرد، مقادیر بیشینه ممکن اجزای اولیه، و مقادیر کمینه اجزای نهایی، عبارت خواهند بود از

$$n_1(\text{max}) = (n_0 + n'_0) \nu_1, \quad n_3(\text{min}) = 0$$

$$n_2(\text{max}) = (n_0 + n'_0) \nu_2 + N_2, \quad n_4(\text{min}) = N_4$$

اگر فرض شود که واکنش کاملاً به سوی راست انجام می‌شود، مقادیر کمینه ممکن اجزای اولیه، و مقادیر بیشینه اجزای نهایی عبارتند از

$$n_1(\text{min}) = 0, \quad n_3(\text{max}) = (n_0 + n'_0) \nu_3$$

$$n_2(\text{min}) = N_2, \quad n_4(\text{max}) = (n_0 + n'_0) \nu_4 + N_4$$

فرض کنید که واکنش، تا حدودی به سوی چپ یا تا حدودی به سوی راست، انجام شود، به گونه‌ای که در يك لحظه 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. درجه واکنش ϵ را بر حسب هر کدام از اجزای اولیه (مثلاً A_1) به صورت کسر زیر تعریف می‌کنیم

$$\epsilon = \frac{n_1(\text{max}) - n_1}{n_1(\text{max}) - n_1(\text{min})} \quad (14-23)$$

از این تعریف نتیجه می شود که وقتی واکنش کاملاً به سوی چپ است، $\epsilon = 0$ و وقتی واکنش کاملاً به سوی راست است، $\epsilon = 1$. وقتی که واکنش عبارت از تجزیه يك جزء اولیه باشد، ϵ را درجه تفكیک می گویند؛ هنگامی که واکنش شامل یونش يك جزء اولیه باشد، ϵ موسوم است به درجه یونش^۲. با بیان $n_1(\max)$ و $n_1(\min)$ برحسب ثابتهای که مقادیر اولیه اجزا را بیان می کنند، داریم

$$\epsilon = \frac{(n_0 + n'_0)v_1 - n_1}{(n_0 + n'_0)v_1}$$

و اگر این معادله را برای n_1 حل کنیم، خواهیم داشت

$$n_1 = (n_0 + n'_0)v_1(1 - \epsilon)$$

بنابراین، تعداد مولهای اجزا، توسط عبارات زیر بیان می شوند

$$n_1 = (n_0 + n'_0)v_1(1 - \epsilon), \quad n_2 = (n_0 + n'_0)v_2 \epsilon \quad (14-24)$$

هنگامی که واکنش شیمیایی رخ می دهد، تمام n ها تغییر می کنند، اما نه به طور مستقل. محدودیتهای اعمال شده بر روی n ها از روابط (۱۴-۲۴) به دست می آیند. لذا، این معادلات، مثالهایی از معادلات قیدی^۳ هستند.

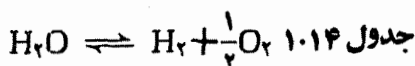
معادلات قیدی، چه سیستم ناهمگن باشد و چه همگن معتبراند. اگر هر جزء تشکیل دهنده، مثلاً، در ϕ فاز مختلف با $n_1^{(1)}$ مول از جزء A_1 در فاز ۱ و $n_1^{(2)}$ مول از همان جزء در فاز ۲، و غیره حضور داشته باشد، تعداد کل مولهای جزء A_1 مساوی است با

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(\phi)} = (n_0 + n'_0)v_1(1 - \epsilon)$$

برای سایر اجزا نیز رابطه مشابهی داریم. با این همه، در حال حاضر، ما به بررسی سیستمهای همگن اکتفا می کنیم و پرداختن به سیستمهای ناهمگن را برای فصل ۱۶ می گذاریم.

چون تمام n ها فقط توابعی از ϵ هستند، نتیجه می شود که در يك سیستم همگن تمام کسرهای مولی فقط توابعی از ϵ می باشند. يك مثال نشان خواهد داد که وقتی شرایط اولیه ساده باشند، چقدر این عبارات ساده خواهند بود. ظرفی را در نظر بگیرید که فقط حاوی n مول بخار آب است و هیدروژن و اکسیژن در آن حضور ندارد. اگر تجزیه تا رسیدن درجه تجزیه به ϵ ادامه یابد، n ها و x ها به صورت توابعی از ϵ خواهند بود که در جدول ۱۰۱۴ آورده شده اند. چون پتانسیل شیمیایی هر گاز درون مخلوط تابعی است از P ، T و x ، نتیجه می شود که هر پتانسیل شیمیایی تابعی است از P ، T ، و ϵ .

1. degree of dissociation
2. degree of ionization
3. equations of constraint



A	ν	n	x
$A_1 = \text{H}_2\text{O}$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1 - \epsilon)$	$x_1 = \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon/2}$
$A_2 = \text{H}_2$	$\nu_2 = 1$	$n_2 = n_0\epsilon$	$x_2 = \frac{\epsilon}{1 + \epsilon/2}$
$A_3 = \text{O}_2$	$\nu_3 = \frac{1}{2}$	$n_3 = \frac{n_0\epsilon}{2}$	$x_3 = \frac{\epsilon/2}{1 + \epsilon/2}$
		$\sum n = n_0(1 + \frac{\epsilon}{2})$	

اگر فرض شود که واکنش به مقدار بینهایت کوچکی انجام پذیرد و درجه واکنش از ϵ به $\epsilon + d\epsilon$ تغییر کند، n های گوناگون به اندازه مقادیر زیر تغییر خواهند کرد

$$dn_1 = -(n_0 + n'_0)\nu_1 d\epsilon, \quad dn_2 = (n_0 + n'_0)\nu_2 d\epsilon$$

$$dn_3 = -(n_0 + n'_0)\nu_3 d\epsilon, \quad dn_4 = (n_0 + n'_0)\nu_4 d\epsilon$$

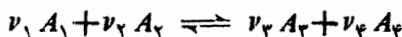
این معادلات نشان می‌دهند که تغییرات n ها متناسب با ν ها هستند، و ضرایب تناسب برای اجزای اولیه مساوی $d\epsilon$ و برای اجزای نهایی مساوی $-(n_0 + n'_0)d\epsilon$ می‌باشند. روش دیگر نوشتن این معادلات، به گونه زیر است

$$\frac{dn_1}{-1} = \frac{dn_2}{1} = \frac{dn_3}{1/2} = \frac{dn_4}{1/2} = (n_0 + n'_0) d\epsilon \quad (۱۴-۲۵)$$

که شاید به نحو روشنتری نشان دهد که dn ها متناسب با ν ها هستند.

۱۳.۱۴ معادله تعادل واکنش

فاز همگنی را که متشکل از مقادیر دلخواهی از چهار جزء A_1 ، A_2 ، A_3 ، و A_4 است و می‌تواند دستخوش واکنش زیر شود در نظر بگیرید



فرض کنید که فاز در دما و فشار یکنواخت T و P است. اگر n_1 ، n_2 ، n_3 ، و n_4 معرف

تعداد مول‌های موجود از هر جزء در هر لحظه، و μ_1 ، μ_2 ، μ_3 ، μ_4 و μ_5 بترتیب پتانسیل‌های آنها باشند، تابع گیبس مخلوط عبارت خواهد بود از

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4$$

نما را معادلات قیدی تعیین می‌کنند

$$n_1 = (n_0 + n'_0) v_1 (1 - \epsilon), \quad n_2 = (n_0 + n'_0) v_2 \epsilon$$

$$n_3 = (n_0 + n'_0) v_3 (1 - \epsilon) + N_3, \quad n_4 = (n_0 + n'_0) v_4 \epsilon + N_4$$

μ ها تسوایی از T ، P ، و ϵ هستند. بنابراین، نتیجه می‌شود که G تابعی است از T ، P ، و ϵ .

فرض کنید که واکنش بتواند در دما و فشار ثابت T و P رخ دهد. تحت این شرایط تابع گیبس کاهش پیدا می‌کند، یعنی در خلال یک تغییر بینهایت کوچک در ϵ از ϵ به $\epsilon + d\epsilon$ ، داریم

$$dG_{T,P} < 0$$

پیش از این نشان دادیم که برای هر تغییر بینهایت کوچکی که به آن فاز در حال تعادل حرارتی و مکانیکی نسبت داده می‌شود، داریم

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

بنابراین، برای این مخلوط چهار جزئی داریم

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \mu_4 dn_4$$

و معادلات قید به صورت دیفرانسیل عبارتند از

$$dn_1 = -(n_0 + n'_0) v_1 d\epsilon, \quad dn_2 = (n_0 + n'_0) v_2 d\epsilon$$

$$dn_3 = -(n_0 + n'_0) v_3 d\epsilon, \quad dn_4 = (n_0 + n'_0) v_4 d\epsilon$$

با جایگزین کردن این مقادیر در معادله پیش، یک عبارت کلی برای تغییر بینهایت کوچک تابع گیبس در دما و فشار ثابت T و P به دست می‌آید. بنابراین

$$dG_{T,P} = (n_0 + n'_0) (-v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2 + v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4) d\epsilon \quad (۱۴-۲۶)$$

از این معادله نتیجه می‌شود که وقتی واکنش خود به خود به سوی راست انجام گیرد، به طوری که $d\epsilon$ مثبت باشد، برای اینکه $dG_{T,P} < 0$ باشد، باید داشته باشیم

$$v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 > v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4 \quad (\text{واکنش به طرف راست})$$

برعکس، اگر واکنش خود به خود به سوی چپ انجام گیرد، داریم

$$v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 < v_3 \mu_3 + v_4 \mu_4 \quad (\text{واکنش به طرف چپ})$$

مخلوط در یک T و P مفروض هنگامی در حال تعادل خواهد بود که تابع گیبس بیشینه باشد که در آن صورت یک تغییر بینهایت کوچک در ϵ هیچ تغییری را در تابع گیبس ایجاد نمی کند. بنابراین، برای $dG_{T,P} = 0$ در حال تعادل، خواهیم داشت

$$(۱۴-۲۷) \quad (\text{در تعادل}) \quad \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$$

که موسوم به معادله تعادل واکنش^۱ است. باید توجه کرد که این معادله فقط شامل متغیرهای نافزونور است. مسلماً، برای تعیین ترکیب یک مخلوط همگن پس از اینکه واکنش به حال تعادل در آمد، صرفاً لازم است که در معادله تعادل واکنش عبارات مناسب را برای پتانسیل‌های شیمیایی جایگزین کنیم. در فصل بعد این امر در مورد گازهای کامل انجام خواهد شد.

مسائل

۱-۱۴ با استفاده از دستگاهی که در شکل ۲.۱۴ نشان داده شده است، قضیه گیبس را طوری اثبات کنید که گازها به صورت برگشت پذیر و بی دررو از یکدیگر جدا شوند.

۲-۱۴ حداقل کار لازم برای جدا کردن ۱ مول هوای 27°C و فشار ۱ اتمسفر (با فرض اینکه، هوا متشکل است از $1/5\text{O}_2$ و $4/5\text{N}_2$) و تبدیل آن به O_2 و 5N_2 در 27°C و فشار ۱ atm چقدر است؟

۳-۱۴ تغییر انتروپی جهان در اثر پخش دو گاز کامل (۱ مول از هر کدام)، در دما و فشار یکسان را با محاسبه dQ/T [بر روی یک رشته از فرایندهای برگشت پذیری که شامل کاربرد دستگاه شکل ۲.۱۴ است، حساب کنید.

۴-۱۴ تعداد n_1 مول از یک گاز کامل تک اتمی با دمای T_1 و فشار P در یک قسمت از یک ظرف عایق بندی شده قرارداد. در قسمت مجاور، که توسط یک دیواره عایق جدایی شده، تعداد n_2 مول از یک گاز کامل تک اتمی دیگر در دمای T_2 و فشار P قرارداد. اگر دیواره جداکننده برداشته شود

(الف) نشان دهید که فشار نهایی 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 از یک گاز کامل با فشار P_1 و دمای T در یک قسمت از یک ظرف عایق-

بندی شده قرار دارد. در قسمت مجاور، که با یک دیواره جدا می‌شود، تعداد n_2 مول از یک گاز کامل با فشار P_2 و دمای T قرار دارد. هنگامی که دیواره 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 کنید که تغییر انتروپی قسمت (ج) مساوی تغییر انتروپی ناشی از دو انبساط آزاد مستقل از هم است.

۱۴-۶ فرض کنید که ۱ مول از یک گاز تک‌اتمی A که هسته‌های آن در پایینترین حالت انرژی قرار دارند، و نیز ۱ مول از یک گاز تک‌اتمی B در اختیار داشته باشیم که اتمهای آن درست همان اتمهای A هستند با این تفاوت که هسته‌هایشان در یک حالت برانگیخته قرار دارند که انرژی ϵ آنها خیلی بزرگتر از kT ، و طول عمر آنها خیلی بیشتر از زمانی است که در طی آن پخش صورت می‌گیرد. فشار هر دو گاز یکی است و هر دو توسط یک منبع گرمای واحد در دمای T نگهداشته می‌شوند.

(الف) بلافاصله پس از اینکه هسته‌های گاز B برانگیخته شدند پخش صورت می‌گیرد. تغییر انتروپی جهان را محاسبه کنید.

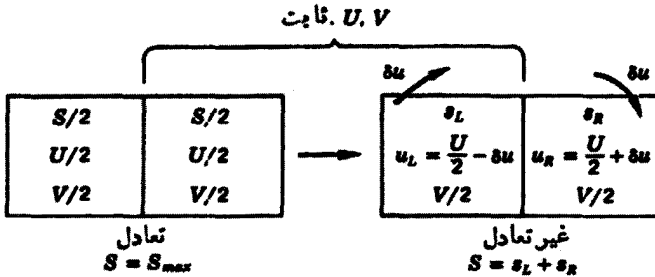
(ب) پس از اینکه هسته‌های گاز B برانگیخته شدند، و بعد از گذشت مدت زمانی خیلی بیش از طول عمر حالت برانگیخته، پخش صورت می‌گیرد. تغییر انتروپی جهان را محاسبه کنید.

(ج) نشان دهید که جواب قسمت (ب) از جواب قسمت (الف) بزرگتر است (این مسأله را کلین طرح کرده است).

۱۴-۷ سیستم نشان داده شده در شکل م ۱۴-۱ را که تمام سیستم و همچنین هر نیمه آن در حال تعادل است، در نظر بگیرید. فرایندی را تصور کنید که در آن حجم هر نیمه سیستم $V/2$ باقی بماند ولی، همان‌طور که در شکل م ۱۴-۱ نشان داده شده است، گرمای اندک δu (در حجم ثابت، $\delta Q = dU$) از نیمه چپ خارج شود و به نیمه راست انتقال یابد. با توجه به اینکه داریم

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

(الف) انتروپی s_L نیمه چپ را به صورت رشته تیلور در حول مقدار تعادل آن $S_{max}/2$ بسط دهید و پس از جمله مربعی از بقیه جملات رشته صرف نظر کنید. همین کار را



شکل ۱۴-۱ انتقال از یک حالت ترمودینامیکی به حالتی که فاقد تعادل حرارتی است.

برای S_R نیز انجام دهید.
(ب) نشان دهید که

$$\delta S_{T,V} = S_L + S_R - S_{max} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_T (\delta u)^2$$

(ج) نشان دهید $C_V > 0$ ، که شرط پایداری حرارتی است.

۱۴-۸ (الف) نشان دهید که تابع هلمهولتز مخلوطی از گازهای کامل بی اثر عبارت است از

$$f = u_0 - T \int \frac{c_V dT}{T^2} - Ts_0 - RT \ln v$$

(ب) نشان دهید که تابع هلمهولتز مخلوطی از گازهای کامل بی اثر عبارت است از

$$F = \sum n_k (f_k + RT \ln x_k)$$

(ج) نشان دهید که تغییر حاصله در تابع هلمهولتز بر اثر پخش عبارت است از

$$F_f - F_i = RT \sum n_k \ln x_k$$

۱۴-۹ یک سیستم هیدروستاتیکی را که با جرم ثابت در حال تعادل حرارتی و مکانیکی است در نظر بگیرید. این سیستم به علت وجود واکنشهای شیمیایی و انتقال ماده در بین فازها در حال تعادل شیمیایی نیست. تحت این شرایط، سیستم دستخوش یک چرخه برگشت ناپذیر می شود. ثابت کنید که

$$\oint \frac{dq}{T} < 0$$

۱۴-۱۰ با استفاده از معادلات $G = \sum \mu_k n_k$ و $dG = -S dT + V dP + \sum \mu_k dn_k$ ثابت کنید که:

$$-S dT + V dP = \sum n_k d\mu_k \quad (\text{الف})$$

$$-s dT + v dP = \sum x_k d\mu_k \quad (\text{ب})$$

۱۴-۱۱ نشان دهید که اگر انرژی داخلی یک فاز به صورت تابعی از $n_1, n_2, \dots, n_r, V, S$ داریم

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_k dn_k \quad (\text{الف})$$

که در آن

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{\text{سایر}}}$$

$$U = TS - PV + \sum \mu_k n_k \quad (\text{ب})$$

$$-S dT + V dP = \sum n_k d\mu_k \quad (\text{ج})$$

۱۴-۱۲ نشان دهید که اگر تابع همپولتز یک فاز به صورت تابعی از $n_1, n_2, \dots, n_r, V, T$ داریم

$$dF = -S dT - P dV + \sum \mu_k dn_k \quad (\text{الف})$$

که در آن

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_{\text{سایر}}}$$

$$F = -PV + \sum \mu_k n_k \quad (\text{ب})$$

$$-S dT + V dP = \sum n_k d\mu_k \quad (\text{ج})$$

۱۴-۱۳ ثابت کنید که

$$Td\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T} dT - P dV + \sum \mu_k dn_k \quad (\text{الف})$$

$$d(PV) = S dT + P dV + \sum n_k d\mu_k \quad (\text{ب})$$

۱۴-۱۴ نشان دهید که برای یک 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 با جرم متغیر در نظر بگیرید. فرض کنید که در هر لحظه تعداد n مول از جسم وجود دارد و سیستم دستخوش نراینند بینهایت کوچک برگشت پذیری می شود که در آن n به اندازه dn تغییر می کند. برای هر ۱ مول از جسم داریم

$$\delta q = T ds = du + P dv$$

وکل حرارت انتقال یافته عبارت است از

$$\delta Q = n \delta q = nT ds$$

(الف) ثابت کنید

$$\delta Q = dU + P dV - h dn$$

که U و V مربوط به تمام سیستم هستند اما h انتالپی مولی است.

(ب) درمسأله ۱۴-۱۱ الف نشان دهید که

$$T ds = dU + P dV - g dn$$

(ج) تفاوت δQ و $T ds$ در چیست؟

(د) نشان دهید که اگر T و P ثابت باقی بمانند، $\delta Q = 0$ ولی $T ds$ صفر

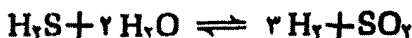
نی شود.

۱۴-۱۶ با n_0 مول CO و n_0 مول H_2O که می توانند در یک فاز گازی دستخوش واکنش زیر شوند



شروع کنید و جدولی شبیه جدول ۱۰۱۴ از مقادیر A ، v ، n ، x تهیه کنید.

۱۴-۱۷ با n_0 مول H_2S و $2n_0$ مول H_2O که می توانند در یک فاز گازی دستخوش واکنش زیر شوند

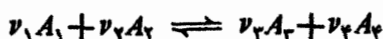


شروع کنید و جدولی شبیه جدول ۱۰۱۴ از مقادیر A ، v ، n ، x بسازید.

واکنشهای گاز کامل

۱.۱۵ قانون کنش جرم

پیش از این نشان دادیم که وقتی چهار جسم که می‌توانند دستخوش واکنش



شوند و فاز همگنی را در دما و فشار ثابت تشکیل می‌دهند، سرانجام با یکدیگر به تعادل می‌رسند، و معادله تعادل واکنش

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$$

باید در مورد آنها برقرار باشد. اگر اجزای تشکیل‌دهنده فاز همگی گاز کامل باشند، پتانسیل‌های شیمیایی را عباراتی از نوع زیر تعیین می‌کنند

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

که ϕ ها توابعی فقط از دما هستند. با جایگزینی این عبارات در معادله تعادل واکنش، داریم

$$\begin{aligned} \nu_1(\phi_1 + \ln P + \ln x_1) + \nu_2(\phi_2 + \ln P + \ln x_2) \\ = \nu_3(\phi_3 + \ln P + \ln x_3) + \nu_4(\phi_4 + \ln P + \ln x_4) \end{aligned}$$

و با مرتب کردن جملات خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \nu_r \ln x_r + \nu_f \ln x_f - \nu_1 \ln x_1 - \nu_2 \ln x_2 + (\nu_r + \nu_f - \nu_1 - \nu_2) \ln P \\ = -(\nu_r \phi_r + \nu_f \phi_f - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2) \end{aligned}$$

یا

$$\ln \frac{x_r^{\nu_r} \cdot x_f^{\nu_f}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2}} P^{\nu_r + \nu_f - \nu_1 - \nu_2} = -(\nu_r \phi_r + \nu_f \phi_f - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2)$$

طرف راست کمیتی است که مقدار آن فقط به دما بستگی دارد. اگر این عبارت را با $\ln K$ نشان دهیم، که در آن K موسوم به ثابت تعادل است، داریم

$$\ln K = -(\nu_r \phi_r + \nu_f \phi_f - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2) \quad (1-15)$$

و نهایتاً خواهیم داشت

$$\left(\frac{x_r^{\nu_r} \cdot x_f^{\nu_f}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2}} \right)_{\epsilon = \epsilon_e} P^{\nu_r + \nu_f - \nu_1 - \nu_2} = K \quad (2-15)$$

این شکل معادله واکنش را برای نخستین بار در سال ۱۸۶۳/۱۲۴۲ دوشیمیدان نروژی به نامهای گلدبرگ^۲ و واک^۳ ارائه کردند. به دلیل نامعلومی این معادله را قانون کنش جرم می خوانند. کسری که شامل مقادیر تعادلی x هاست، تابعی است از مقدار تعادلی ϵ ، یعنی ϵ_e ، و بنابراین می بینیم که قانون کنش جرم رابطه ای است بین P و T . واضح است که اگر بیش از دو جزو اولیه و دو جزو نهایی وجود داشته باشند، قانون کنش جرم تبدیل می شود به

$$\left(\frac{x_r^{\nu_r} \cdot x_f^{\nu_f} \cdots}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \cdots} \right)_{\epsilon = \epsilon_e} P^{\nu_r + \nu_f + \cdots - \nu_1 - \nu_2 - \cdots} = K$$

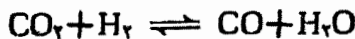
که K از رابطه زیر به دست می آید

$$\ln K = -(\nu_r \phi_r + \nu_f \phi_f + \cdots - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2 - \cdots)$$

۲۰۱۵ تعیین تجربی ثابتهای تعادل

پیش از این نشان دادیم که مخلوطی از هیدروژن و اکسیژن برای مدت نامحدودی در فشار جو و دمای اتاق بدون انجام هیچگونه واکنشی باقی می ماند. اما اگر دما به مقدار

زیادی بالا برده شود، بخار آب تشکیل می‌شود و تعادل سریعاً به وجود می‌آید. اگر پس از آن، مخلوط را به‌طور ناگهانی سرد کنیم، به گونه‌ای که تعادل برهم نخورد، از تجزیه و تحلیل ترکیبات مخلوط می‌توان مقادیر کسرهای مولی مربوط به تعادل در دمای زیاد را به دست آورد. گویی، تعادل «میخکوب» شده است. گاهی اوقات روشی که موسوم به «روش شارش» است به‌کار گرفته می‌شود. در یک دمای پایین، گازهای واکنشگر را به نسبت‌های معلومی باهم مخلوط می‌کنند و مخلوط را با هستگی، در دمای مطلوب، از میان یک لوله دراز واکنشگر عبور می‌دهند. گازها به اندازه کافی در این دما باقی می‌مانند تا تعادل به وجود آید. پس از آن، مخلوط از میان یک لوله موئین عبور داده می‌شود و در آنجا به‌طور ناگهانی سرد می‌شود. آنگاه به کمک روشهای تجزیه شیمیایی، مقادیر کسرهای مولی اندازه گرفته می‌شوند. یکی از نتایج قانون کنش جرم این است که ثابت تعادل متناظر با یک دمای مفروض، مستقل از مقادیر فرآورده‌هایی است که در ابتدا باهم مخلوط می‌شوند. مثلاً در مورد واکنش «آب-گاز»



قانون کنش جرم ایجاب می‌کند که در حالت تعادل و در یک دمای ثابت و مستقل از شرایط شروع کار رابطه زیر برقرار باشد

$$\frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}} p^{1+1-1-1} = K$$

یا

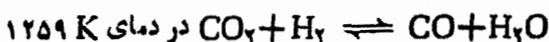
$$\frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}} = \text{const.}$$

اگر در آغاز مقادیر دلخواهی از CO_2 و H_2 وجود داشته باشد و دما در 1259 K ثابت باقی بماند، مقادیر تعادلی کسرهای مولی در آن شرایط مطابق جدول ۱.۱۵ خواهند بود، که می‌بینیم در آن K کاملاً ثابت است.

واکنش آب-گاز نمونه‌ای است از واکنشی که شامل هیچ تغییری در تعداد کل مول‌ها نمی‌شود. اگر قرار بود که چنین واکنشی در دما و فشار ثابت رخ دهد، هیچ تغییری در حجم به وجود نمی‌آمد. با وجود این، واکنشهای بسیاری وجود دارند که در آنها تعداد کل مول‌ها تغییر می‌کند. در چنین مواردی می‌توان درجه واکنش در حالت تعادل را صرفاً با اندازه‌گیری حجم (یا چگالی) مخلوط در حال تعادل اندازه گرفت. اگر ϵ معلوم باشد، ثابت تعادل را

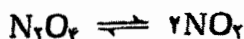
1. flow method

جدول ۱۰۱۵ داده‌های تعادلی برای واکنش آب-گاز



$K = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}$	مخلوط تعادل			مخلوط اولیه	
	x_{H_2}	$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}}$	x_{CO_2}	x_{H_2}	x_{CO_2}
۱٫۶۰	۰٫۸۰۵	۰٫۰۹۴	۰٫۰۹۶	۰٫۸۹۹	۰٫۱۰۱
۱٫۵۸	۰٫۴۶۹۳	۰٫۲۲۹۶	۰٫۰۷۱۵	۰٫۶۹۹	۰٫۳۱۰
۱٫۶۰	۰٫۲۲۹۵	۰٫۲۷۹۰	۰٫۲۱۲۲	۰٫۵۰۹	۰٫۴۹۱
۱٫۶۰	۰٫۱۲۶۷	۰٫۲۶۴۵	۰٫۳۴۴۳	۰٫۳۹۱	۰٫۶۰۹
۱٫۶۰	۰٫۰۶۸۵	۰٫۲۲۸۲	۰٫۴۷۵۰	۰٫۲۹۷	۰٫۷۰۳

می‌توان محاسبه کرد. به‌عنوان نمونه‌ای از این روش، تفکیک تتراکسید ازت را طبق معادله زیر در نظر بگیرید



اگر واکنش با n_0 مول N_2O_4 در دمای T و فشار P شروع شود، حجم اولیه به‌صورت زیر بیان 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 درجه تفکیک در حال تعادل است. این رابطه را می‌توان به‌صورت زیر نوشت

$$V_e = (1 + \epsilon_e)V_0$$

یا

$$\epsilon_e = \frac{V_e}{V_0} - 1$$

چون چگالی ρ با معکوس حجم متناسب است، نهایتاً خواهیم داشت

$$\epsilon_r = \frac{\rho_o}{\rho_e} - 1$$

اکنون، در حال تعادل

$$x_{N_2O_4} = \frac{n_o(1-\epsilon_r)}{n_o(1+\epsilon_r)}, \quad x_{NO_2} = \frac{2n_o\epsilon_r}{n_o(1+\epsilon_r)}$$

بنابراین، قانون کنش جرم تبدیل می‌شود به

$$\frac{[2\epsilon_r/(1+\epsilon_r)]^2}{(1-\epsilon_r)/(1+\epsilon_r)} P = K$$

یا

$$\frac{4\epsilon_r^2}{1-\epsilon_r^2} P = K$$

بنابر معمول، فشار برحسب اتمسفر اندازه گرفته می‌شود، هرچند که «اتمفر» يك واحد SI نیست. داده‌های عددی برای این واکنش در جدول ۲۰۱۵ آمده‌اند. در این جدول می‌بینیم که در دمای ثابت ۳۲۳ K، ثابت تعادل تقریباً برای سه مقدار مختلف فشار، ثابت باقی می‌ماند.

جدول ۲۰۱۵ $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

$K = \frac{4\epsilon_r^2}{1-\epsilon_r^2} P,$ atm	$\epsilon_r = \frac{\rho_o}{\rho_e} - 1$	$\rho_o,$ kg/m ³	$\rho_e,$ kg/m ³	$P,$ atm	دما، K
۰٫۷۵۶	۰٫۷۷۷	۰٫۶۱۵	۱٫۰۹۳	۰٫۱۲۴	
۰٫۸۲۵	۰٫۶۷۹	۰٫۶۵۱	۱٫۰۹۳	۰٫۲۴۱	۳۲۳
۰٫۷۹۷	۰٫۴۸۳	۰٫۷۳۷	۱٫۰۹۳	۰٫۶۵۵	

روشهای بسیار دیگری برای اندازه‌گیری ثابتهای تعادل وجود دارند. برای

اطلاع کامل از این شاخه مهم شیمی-فیزیک، دانشجوی می‌تواند به کتابهای جامعه‌تر مراجعه کند.

۳.۱۵ گرمای واکنش

ثابت تعادل با معادله زیر تعریف می‌شود

$$\ln K = -(\nu_r \phi_r + \nu_f \phi_f - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2)$$

با انتگرال‌گیری از $\ln K$ نسبت به T ، خواهیم داشت

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\left(\nu_r \frac{d\phi_r}{dT} + \nu_f \frac{d\phi_f}{dT} - \nu_1 \frac{d\phi_1}{dT} - \nu_2 \frac{d\phi_2}{dT}\right)$$

چون

$$\phi = \frac{h_o}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_o}{R}$$

داریم

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dT} &= -\frac{h_o}{RT^2} - \frac{\int c_p dT}{RT^2} \\ &= -\frac{1}{RT^2} \left(h_o + \int c_p dT \right) \end{aligned}$$

و

$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h}{RT^2} \quad (3-15)$$

بنابراین

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{1}{RT^2} (\nu_r h_r + \nu_f h_f - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2)$$

که تمام h ها مربوط به دمای واحد T و فشار واحد P هستند. جمله 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_f مول از A_f و ν_r مول از A_r تبدیل شوند، گرمای انتقال یافته مساوی است با انتالپی نهایی $(\nu_r h_r + \nu_f h_f)$ منهای انتالپی اولیه $(\nu_1 h_1 + \nu_2 h_2)$. اگر این گرما را گرمای واکنش

1. heat of reaction

بنامیم و آن را با ΔH نشان دهیم، داریم

$$\Delta H = \nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2 \quad (۴-۱۵)$$

و

$$\boxed{\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}} \quad (۵-۱۵)$$

این معادله که موسوم به همفشار و انت هف^۱ است، یکی از مهمترین معادلات در ترمودینامیک شیمیایی است.

اگر معادله را به صورت زیر بنویسیم

$$\frac{d \ln K}{dT/T^2} = \frac{\Delta H}{R}$$

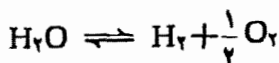
یا

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

خواهیم داشت

$$\Delta H = -2.30 R \frac{d \log K}{d(1/T)} \quad (۶-۱۵)$$

به کمک همفشار و انت هف می‌توانیم، اگر تغییرات ثابت تعادل نسبت به دما معلوم باشد، گرمای واکنش را در هر دمای مطلوب و یا در هر گستره دمایی مطلوب محاسبه کنیم. شیب منحنی به دست آمده از رسم $\log K$ بر حسب $1/T$ ، ضربدر $2.30R$ برابر است با گرمای واکنش در دمای متناظر با نقطه انتخاب شده. معمولاً $\log K$ را می‌توان فقط در یک گستره کوچک دما، که در آن منحنی معمولاً یک خط مستقیم است، اندازه گرفت. به عنوان مثالی از این روش، تفکیک بخار آب را طبق واکنش زیر در نظر بگیرید



اگر واکنش با n مول بخار آب و بدون حضور هیچگونه هیدروژن یا اکسیژن شروع شود، کسرهای مولی متناظر با مقادیر مختلف درجه تفکیک، ϵ ، مطابق جدول ۱۰۱۴ هستند.

در حالت تعادل داریم

$$\left(\frac{x_2^{p_2} \cdot x_4^{p_4}}{x_1^{p_1}}\right)_{\epsilon=\epsilon_e} P^{p_2+p_4-p_1} = K$$

یا

$$\frac{\frac{\epsilon_e}{1+\epsilon_e/2} \left(\frac{\epsilon_e/2}{1+\epsilon_e/2}\right)^{1/2}}{\frac{1-\epsilon_e}{1+\epsilon_e/2}} P^{1/2} = K$$

یا

$$\frac{\epsilon_e^{3/2}}{(\frac{1}{2} + \epsilon_e)^{1/2} (1 - \epsilon_e)} P^{1/2} = K$$

هنگامی که ϵ_e خیلی کوچکتر از واحد است، این معادله به معادله زیر تبدیل می‌شود

$$K = \sqrt{\frac{\epsilon_e^3 P}{2}}$$

در جدول ۳.۱۵ مقادیر تجربی ϵ_e در تعدادی از دماهای مختلف و در فشار ثابت اتمسفری،

همراه با مقادیر متناظر $\log K$ ، $\log K$ و $1/T$ درج شده‌اند. نمودار $\log K$ بر حسب $1/T$

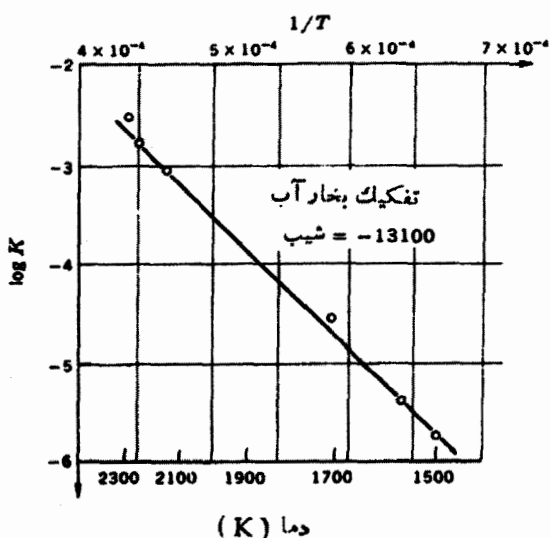
جدول ۳.۱۵ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 (P=1 \text{ atm})$

$\frac{1}{T}$	$\log K$	$K = \frac{\epsilon_e^{3/2} P^{1/2}}{(\frac{1}{2} + \epsilon_e)^{1/2} (1 - \epsilon_e)} (\text{atm})^{1/2}$	ϵ_e (تجربی)	دما، K
6.67×10^{-4}	-۵.۷۱	1.95×10^{-6}	1.97×10^{-4}	۱۵۰۰
6.41×10^{-4}	-۵.۳۶	2.28×10^{-5}	3.34×10^{-4}	۱۵۶۱
5.87×10^{-4}	-۴.۵۳	2.95×10^{-5}	1.2×10^{-3}	۱۷۰۵
4.62×10^{-4}	-۳.۰۵	9.0×10^{-4}	1.2×10^{-2}	۲۱۵۵
4.23×10^{-4}	-۲.۷۸	1.67×10^{-3}	1.77×10^{-2}	۲۲۵۷
4.35×10^{-4}	-۲.۵۳	2.95×10^{-3}	2.6×10^{-2}	۲۳۰۰

در شکل ۱۰۱۵ نشان داده شده است. در شکل می بینیم که نقطه‌ها بر روی خط مستقیمی به شیب ۱۳۱۰۰ - قرار دارند. بنابراین ملاحظه می شود که گرمای تفکیک در دمای متوسط حدود ۱۹۰۰ K، مساوی است با

$$\Delta H = -2730 \cdot R \times (-13100) \\ = 250 \text{ kJ/mol}$$

اندازه گیری دقیق گرمای واکنش با روش مستقیم کالریمتری کار نسبتاً مشکلی است. بیشتر گرماهای واکنش یا به کمک هم فشار و انت هف به دست می آیند و یا توسط یک باتری برگشت پذیر. در موارد معدودی که بتوان ثابت تعادل را در یک گستره خیلی وسیع دما اندازه گرفت نمودار $\log K$ بر حسب $1/T$ دارای شیب متغیری است و این دال بر آن است که گرمای واکنش به دما بستگی دارد. اما در بیشتر موارد به دست آوردن چنین نموداری غیر ممکن است، چرا که در دماهای پایین یا واکنشی رخ نمی دهد یا اگر رخ دهد، مقدار تعادلی درجه واکنش کوچکتر از آن است که بتوان آن را اندازه گرفت. بنابراین، در مورد تفکیک بخار آب، درجه تفکیک در دمای اتاق و فشار اتمسفر تقریباً 10^{-27} است، یعنی تحت این شرایط حتی یک مولکول از بخار H_2O هم تفکیک نمی شود.



شکل ۱۰۱۵ نمودار $\log K$ بر حسب $1/T$ برای تفکیک بخار آب.

برای به دست آوردن گرمای واکنش در هر دمای دلخواه، لازم است که وابستگی ظرفیتهای حرارتی تمام گازهای واکنشگر را به دما بدانیم. چون

$$\Delta H = \nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2$$

و

$$h = h_0 + \int c_p dT$$

در آن صورت

$$\Delta H = \nu_3 h_{0,3} + \nu_4 h_{0,4} - \nu_1 h_{0,1} - \nu_2 h_{0,2}$$

$$+ \int (\nu_3 c_{p,3} + \nu_4 c_{p,4} - \nu_1 c_{p,1} - \nu_2 c_{p,2}) dT$$

اگر قسمت ثابت را با ΔH_0 نشان دهیم، داریم

$$\Delta H_0 = \nu_3 h_{0,3} + \nu_4 h_{0,4} - \nu_1 h_{0,1} - \nu_2 h_{0,2} \quad (7-15)$$

و با تعریف

$$\Delta C_p = \nu_3 c_{p,3} + \nu_4 c_{p,4} - \nu_1 c_{p,1} - \nu_2 c_{p,2} \quad (8-15)$$

داریم

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT \quad (9-15)$$

اگر به جای c_p ها معادلات تجربی ای که وابستگی آنها را به دما بیان می کنند قرار دهیم، انتگرال را می توان تعیین کرد. بنابراین، اگر ΔH در یک دما معلوم باشد، ΔH_0 را می توان محاسبه کرد و در نتیجه معادله را می توان برای به دست آوردن ΔH در هر دمایی به کاربرد.

۴.۱۵ معادله نرنست

ثابت تعادل با معادله زیر تعریف می شود

$$\ln K = -(\nu_3 \phi_3 + \nu_4 \phi_4 - \nu_1 \phi_1 - \nu_2 \phi_2)$$

که در آن

$$\phi = \frac{h_o}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_o}{R}$$

بنابراین داریم

$$\ln K = -\frac{1}{RT} (\nu_r h_{o,r} + \nu_f h_{o,f} - \nu_1 h_{o,1} - \nu_2 h_{o,2})$$

$$+ \frac{1}{R} \int \frac{(\nu_r c_{p,r} + \nu_f c_{p,f} - \nu_1 c_{p,1} - \nu_2 c_{p,2}) dT}{T^2} dT$$

$$+ \frac{1}{R} (\nu_r s_{o,r} + \nu_f s_{o,f} - \nu_1 s_{o,1} - \nu_2 s_{o,2})$$

با تعریف

$$\Delta S_o = \nu_r s_{o,r} + \nu_f s_{o,f} - \nu_1 s_{o,1} - \nu_2 s_{o,2}$$

معادله تبدیل می شود به

$$\ln K = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{\Delta C_p dT}{T^2} dT + \frac{\Delta S_o}{R} \quad (10-15)$$

که موسوم است به معادله نرنست.

یکی از کاربردهای جالب توجه معادله نرنست را مق ناد ساها^۱ در مورد یونش حرارتی يك گاز تك اتمی ابداع کرد. اگر يك گاز تك اتمی حرارت داده شود تا دمای آن به اندازه کافی بالا رود، یونش صورت می گیرد و در این صورت اتمها، یونها، و الکترونها را می توان به عنوان مخلوطی از سه گاز کامل تك اتمی که دستخوش واکنش



می شوند تلقی کرد. اگر تنها با n_o مول اتم شروع کنیم، وضعیت به هنگام تعادل مطابق جدول ۴.۱۵ خواهد بود. برای این واکنش

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln \frac{x_2^{\nu_2} \cdot x_3^{\nu_3}}{x_1^{\nu_1}} p^{\nu_2 + \nu_3 - \nu_1} \\ &= \ln \frac{[\epsilon_r / 1 + \epsilon_r][\epsilon_e / 1 + \epsilon_e]}{(1 - \epsilon_e) / (1 + \epsilon_e)} P \end{aligned}$$

جدول ۲.۱۵ $A \rightleftharpoons A^+ + e$

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. اگر پتانسیل یونش اتم را، برحسب ولت، با E نشان دهیم خواهیم داشت $\Delta H_0 = N_F E$ ، که N_F ثابت فاراده است. چون هر سه گاز تک اتمی هستند، هر یک از c_p ها مساوی $5/2R$ است. بنابراین $\Delta C_p = 5/2R$ و

$$\frac{1}{R} \int \frac{\Delta C_p dT}{T^2} = \frac{5}{2} \ln T$$

اگر قرار دهیم

$$\frac{\Delta S_0}{R} = \ln B$$

و این نتایج را در معادله نرنست وارد کنیم، 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 وارد کردن

مقدار B از مکانیک آماری معادله زیر را به دست آورد

$$\log \frac{\epsilon_i^2}{1-\epsilon_i^2} P(\text{atm}) = - \left(5050 \frac{\text{K}}{V} \right) \frac{E}{T} + \frac{5}{2} \log T + \log \frac{\omega_i \omega_e}{\omega_e} - 6.491 \quad (11-15)$$

که ω_i ، ω_e و ω ثابتهایی هستند که بترتیب به یون، الکترون، و اتم مربوط اند. برای به کار گرفتن معادله ساها در مورد یک مسأله خاص، لازم است که پتانسیل یونش و ω ها را بدانیم. بحث کامل این کمیته خارج از حوصله این کتاب است. مقادیر این ثابتها برای چند عنصر در جدول ۵.۱۵ درج شده اند. ثابت ω برای الکترون مساوی ۲ است.

جدول ۵.۱۵ مقادیر E و ω

ω_i	ω_e	E, V	عنصر
۱	۲	۵۱۲	Na
۱	۲	۳۸۷	Cs
۲	۱	۶۰۹	Ca
۲	۱	۸۹۶	Cd
۲	۱	۹۳۶	Zn
۱	۲	۶۰۷	Tl

ساها معادله اش را برای تعیین دمای جو ستاره ای^۱ به کار برد. طیف یک ستاره شامل خطوطی است که از اتمها سرچشمه می گیرند (خطوط کمائی^۲)، و همچنین خطوطی که از یونها سرچشمه می گیرند (خطوط جرقه ای^۳). مقایسه شدت یک خط جرقه ای و شدت یک خط کمائی، در صورتی که هر دو مربوط به یک عنصر باشند، مقدار درجه یونش ϵ_e را به دست می دهد. اگر ستاره را کره ای از گاز کامل در نظر بگیریم، می توانیم تخمینی از فشار یک جو ستاره ای به دست آوریم. چون سایر کمیتهها تماماً معلوم هستند، دما را می توان محاسبه کرد.

1. stellar atmosphere

2. arc lines

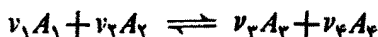
3. spark lines

۵.۱۵ میل ترکیبی^۱

در بخش 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



کمیت $\sum \nu g$ را با عبارت زیر تعریف می‌کنیم

$$\sum \nu g = \nu_3 g_3 + \nu_4 g_4 - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2 \quad (12-15)$$

که گها مربوط به گازهای کاملاً جدا از هم در T و P هستند. باید تأکید شود که $\sum \nu g$ برحسب تابع گیبس هر یک از گازها تعریف می‌شود، نه برحسب تابع گیبس مخلوط. ارتباط بین $\sum \nu g$ و رفتار گازها وقتی که مخلوط هستند با وارد کردن مقادیر گها 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

$$\sum \nu g = -RT \ln K + RT \ln P^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2} \quad (13-15)$$

دانشجو به‌خاطر می‌آورد که K نیز شامل ضریب P به‌توان $(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)$ است. بنابراین، نتیجه می‌شود که معادله بالا هنگامی برقرار خواهد بود که هر دو P برحسب واحدهای یکسانی اندازه گرفته شوند، حال آن واحدها هرچه می‌خواهند باشند. اگر طبق معمول P را برحسب اتمسفر بیان کنیم و $\sum \nu g$ را هنگامی که هر یک از گازها در فشار 1 atm است محاسبه کنیم، جمله دوم طرف راست حذف می‌شود. تحت این شرایط $\sum \nu g$ را با $\sum (\nu g)^\circ$ نشان می‌دهند. بنابراین

$$\sum (\nu g)^\circ = -RT \ln K \quad (14-15)$$

1. Affinity

فرض کنیم که ν_1 مول از A_1 و ν_2 مول از A_2 در دما و فشار یکنواخت T و P با هم مخلوط شوند و واکنش شیمیایی رخ دهد و در اثر آن اجزای A_1 و A_2 تشکیل شوند. اگر در هر لحظه درجه واکنش ϵ باشد، تابع گیبس مخلوط عبارت می‌شود از

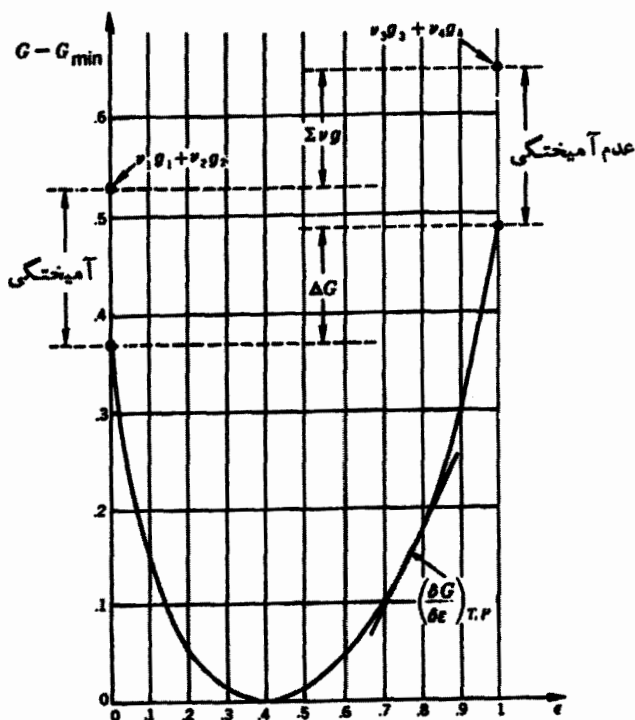
$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4$$

که در آن

$$n_1 = \nu_1(1 - \epsilon), \quad n_2 = \nu_2 \epsilon$$

$$n_3 = \nu_3(1 - \epsilon), \quad n_4 = \nu_4 \epsilon$$

و هر پتانسیل شیمیایی تابعی است از T ، P و ϵ . پس نتیجه می‌شود که G تابعی است از T ، P و ϵ ؛ بنابراین، در T و P 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 P ثابت.

در نقطه تعادل که $\epsilon = \epsilon_e$ ، منحنی دارای کمینه است که در آن نقطه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = 0 \quad (\epsilon = \epsilon_e \text{ در})$$

شیب منحنی در نقاط $\epsilon = 0$ و $\epsilon = 1$ را می توان از معادله ای که در بخش ۱۳.۱۴ به دست آمد، یعنی

$$dG_{T,P} = (n_o + n'_o)(\nu_r \mu_r + \nu_f \mu_f - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2) d\epsilon$$

محاسبه کرد، که در این مورد تبدیل می شود به

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = \nu_r \mu_r + \nu_f \mu_f - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 \quad (15-15)$$

چون

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

و

$$g_k = RT(\phi_k + \ln P)$$

پتانسیل شیمیایی را می توان به شکل مناسب زیر نوشت

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} &= \nu_r g_r + \nu_f g_f - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2 \\ &+ RT(\nu_r \ln x_r + \nu_f \ln x_f - \nu_1 \ln x_1 - \nu_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

یا

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = \sum \nu g + RT \ln \frac{x_r^{\nu_r} \cdot x_f^{\nu_f}}{x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2}} \quad (16-15)$$

باید به خاطر داشت که x ها در این معادله مقادیر تعادلی نیستند بلکه متناظر با هر مقدار ϵ می باشند. حال اگر $\epsilon = 0$ باشد، اجزای نهایی وجود ندارند و بنابراین x_r و x_f هر دو صفراند. لذا

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = -\infty \quad (\epsilon = 0 \text{ در})$$

از سوی دیگر اگر $\epsilon = 1$ باشد، اجزای اولیه وجود ندارند و بنابراین x_1 و x_2

صفراند. لذا

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} = +\infty \quad (\epsilon = 1 \text{ در})$$

منحنی شکل ۲.۱۵ دارای این خواص است.

نقطه $\epsilon = 1/2$ را که در آن تعداد $\nu_1/2$ مول از A_1 ؛ $\nu_2/2$ مول از A_2 ؛ $\nu_3/2$ مول از A_3 ؛ و $\nu_4/2$ مول از A_4 وجود دارد، در نظر بگیرید. در این نقطه اجزای تشکیل-دهنده به نسبت ضرایب استوکیومتریشان وجود دارند، و کسرهای مولی عبارتند از

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\sum \nu} \quad x_3 = \frac{\nu_3}{\sum \nu}$$

$$x_2 = \frac{\nu_2}{\sum \nu} \quad x_4 = \frac{\nu_4}{\sum \nu}$$

شیب منحنی در این نقطه نشان می‌دهد که آیا مخلوط در حال تعادل است یا خیر. اگر شیب مثبت باشد نقطه تعادل در طرف چپ است، یعنی هنگامی که اجزای اولیه و نهایی هر دو مخلوط می‌شوند، این میل به وجود خواهد آمد که واکنش به سوی چپ انجام گیرد و باعث تشکیل اجزای اولیه شود. برعکس، اگر شیب منحنی در نقطه $\epsilon = 1/2$ منفی باشد، نقطه تعادل در طرف راست است، یعنی هنگامی که اجزای اولیه و نهایی هر دو مخلوط می‌شوند، این تمایل به وجود خواهد آمد که واکنش به سوی راست انجام شود و اجزای نهایی را تشکیل دهد. بالاخره، اگر این شیب صفر باشد، مخلوطی از اجزای اولیه و نهایی در حال تعادل است و هیچ تمایلی به انجام گرفتن واکنشی وجود ندارد.

بنابراین، مشاهده می‌شود که علامت شیب منحنی $G\epsilon$ در $\epsilon = 1/2$ نشانه‌ای از رفتار سیستمی است که متشکل از اجزای اولیه و نهایی است و این اجزا به نسبت ضرایب استوکیومتریشان باهم مخلوط شده‌اند. علاوه بر این، از منحنی پیدا است که اندازه این شیب میزان دوری و نزدیکی چنین مخلوطی را نسبت به حالت تعادل بیان می‌کند. شیب منحنی $G\epsilon$ در نقطه $\epsilon = 1/2$ را، میل ترکیبی واکنش می‌نامیم که مساوی است با

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} \left(\epsilon = \frac{1}{2}\right) = \sum \nu g + RT \ln \frac{\left(\frac{\nu_3}{\sum \nu}\right)^{\nu_3} \left(\frac{\nu_4}{\sum \nu}\right)^{\nu_4}}{\left(\frac{\nu_1}{\sum \nu}\right)^{\nu_1} \left(\frac{\nu_2}{\sum \nu}\right)^{\nu_2}} \quad (17-15)$$

این معادله برای تمام دماها و فشارها صحیح است. فرض کنید $T = 298\text{ K}$ و $P = 1\text{ atm}$. برای هر واکنش آخرین جمله طرف راست ثابت است. اگر تمام v_i ها مساوی واحد باشند این جمله صفر است. در حالت عمومی مقدار آن خیلی کمتر از $\sum (v_i g)_{298}$ است. در نتیجه، $\sum (v_i g)_{298}$ بر روی $\partial G / \partial \epsilon$ بیشتر تأثیر دارد تا بر روی هر جمله دیگر. بنابراین می توان نوشت

$$\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \left[\begin{array}{l} \epsilon = \frac{1}{2} \\ T = 298\text{ K} \\ P = 1\text{ atm} \end{array} \right] \sim \sum (v_i g)_{298} \quad (18-15)$$

از این رو کمیت $\sum (v_i g)_{298}$ نشانه‌ای است از جهت و مقداری که واکنش در این دما پیشرفت می‌کند. به عنوان مثال، $\sum (v_i g)_{298}$ برای واکنش آب-بخار عددی است بزرگ و مثبت، یعنی نقطه تعادل به فاصله زیادی در طرف چپ $\epsilon = 1/2$ قرار دارد و بنابراین ϵ خیلی کوچک است. از سوی دیگر $\sum (v_i g)_{298}$ برای واکنش $1/2\text{ NO}_2 \rightleftharpoons 1/2\text{ N}_2 + 1/2\text{ O}_2$ ، عددی است بزرگ و منفی؛ بنابراین، نقطه تعادل به فاصله زیادی در طرف راست $\epsilon = 1/2$ قرار می‌گیرد و ϵ تقریباً مساوی واحد است.

۶.۱۵ جابجایی تعادل

مقدار تعادلی درجه واکنش با صرف قرار دادن $(\partial G / \partial \epsilon)_{T,P}$ بدست آمد. اما این شرط هم شرط پیشینه بودن G است و هم شرط کمینه بودن آن. برای تحقیق کمینه بودن G لازم است نشان دهیم که $(\partial^2 G / \partial \epsilon^2)_{T,P}$ در نقطه تعادل مثبت است. برای مخلوطی از مقادیر دلخواهی از چهار گاز کامل که از نظر شیمیایی فعال هستند به ازای تمام مقادیر ϵ داریم

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} = (n_o + n'_o) \left(\sum v_i g + RT \ln \frac{x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2}}{x_1^{n'_1} \cdot x_2^{n'_2}} \right)$$

بنابراین، چون $\sum (v_i g)$ فقط تابعی است از T و P ، داریم

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} \right)_{T,P} = (n_o + n'_o) RT \frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2}}{x_1^{n'_1} \cdot x_2^{n'_2}} \quad (19-15)$$

طرف راست این معادله را می‌توان بسادگی برای هر مقدار ϵ محاسبه کرد (جزئیات این محاسبه موضوع مسأله ۱۴-۱۵ الف است)، نتیجه عبارت است از

$$\frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_3^{v_3} \cdot x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} \cdot x_2^{v_2}} = \frac{n_0 + n'_0}{\sum n_k} \left[\frac{v_1}{x_1} + \frac{v_2}{x_2} + \frac{v_3}{x_3} + \frac{v_4}{x_4} - (\Delta v)^2 \right] \quad (20-15)$$

که در آن $\Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2$. دقیقاً می‌توان ثابت کرد که عبارت داخل قلاب برای تمام مقادیر v ها و x ها مثبت است. ولی این اثبات نسبتاً طولانی است. اگر ما اصراری نداشته باشیم که حالت کلی را در نظر بگیریم و به‌عنوان شرایط اولیه، $n_0 v_1$ مول از A_1 و $n_0 v_2$ مول از A_2 را بدون حضور A_3 و A_4 انتخاب کنیم، معادله پیش به‌شکل ساده‌تر زیر درمی‌آید (این محاسبه موضوع مسأله ۱۵-۱۴ ب را تشکیل می‌دهد)

$$\frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_3^{v_3} \cdot x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} \cdot x_2^{v_2}} = \frac{n_0}{\sum n_k} \frac{(v_1 + v_2)(v_3 + v_4)}{\epsilon(1 - \epsilon)} \quad (21-15)$$

چون طرف راست این معادله به‌ازای تمام مقادیر v ها و تمام مقادیر ϵ همواره مثبت است، نتیجه می‌شود که $(\partial^2 G / \partial \epsilon^2)_{T,P}$ همیشه مثبت است؛ بنابراین، هنگامی که $\epsilon = \epsilon_e$ ، G کمینه است نه بیشینه. خواهیم دید که این امر نقش مهمی را در تعیین جابجایی تعادل، هنگامی که دما یا فشار تغییر داده می‌شود، ایفا می‌کند.

ابتدا اثر یک تغییر دما را در فشار ثابت بر روی مقدار تعادلی درجه واکنش در نظر می‌گیریم. می‌دانیم که به‌هنگام تعادل، قانون کنش جرم رابطه‌ای بین T ، ϵ_e و P به‌دست می‌دهد که این رابطه را می‌توان به‌شکل زیر نوشت

$$\ln K = \ln \left(\frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} \right)_{\epsilon = \epsilon_e} + (v_3 + v_4 - v_1 - v_2) \ln P$$

که در آن $\ln K$ تابعی است فقط از T ، و اولین جمله طرف راست تابعی است فقط از ϵ_e . اکنون داریم

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial \ln K} \right)_P \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \\ &= \frac{(d \ln K) / dT}{(\partial \ln K / \partial \epsilon_e)_P} \end{aligned}$$

اگر هم‌فشار و انت‌هف را برای محاسبه صورت کسر و قانون کنش جرم را برای محاسبه مخرج آن به‌کاربریم، خواهیم داشت

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_3^{v_3} x_4^{v_4} / x_1^{v_1} x_2^{v_2})] / d\epsilon_e} \quad (22-15)$$

چون پیش از این دیدیم که منفرج 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 درجه واکنش دجتهی می‌شود که در آن گرمای واکنش جذب می‌شود. برای تعیین اثر یک تغییر فشار در دمای ثابت، داریم

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial \ln K}\right)_P \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{\epsilon_e} \\ &= -\frac{(\partial \ln K / \partial P)_{\epsilon_e}}{(\partial \ln K / \partial \epsilon_e)_P} \end{aligned}$$

با به کاربردن قانون کنش جرم برای محاسبه صورت و منفرج داریم

$$\left(\frac{\partial \epsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}{P d[\ln(x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} / x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4})] / d\epsilon_e} \quad (23-15)$$

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 درجه واکنش دجتهی می‌شود که در آن حجم کاهش می‌یابد.

۷.۱۵ ظرفیت گرمایی گازهای واکنشگر به هنگام تعادل

طبق معمول، مخلوطی از مقادیر دلخواهی از چهار گاز کامل را که می‌توانند دستخوش واکنش



شوند در نظر بگیرید. به هنگام تعادل، انتالپی مخلوط عبارت است از

$$H = \sum n_k h_k$$

که در آن

$$n_1 = (n_o + n'_o) \nu_1 (1 - \epsilon_e)$$

$$n_3 = (n_o + n'_o) \nu_3 \epsilon_e$$

$$n_2 = (n_o + n'_o) \nu_2 (1 - \epsilon_e) + N_2$$

$$n_4 = (n_o + n'_o) \nu_4 \epsilon_e + N_4$$

و ϵ_e مقدار تعادلی درجه واکنش است. فرض کنید که یک تغییر بینهایت کوچک دما در فشار ثابت به گونه‌ای رخ دهد که تعادل برهم نخورد. در آن صورت، ϵ_e به مقدار جدید $\epsilon_e + d\epsilon_e$

می‌رسد و انتالپی به اندازه

$$dH_P = \sum n_k dh_k + \sum h_k dn_k$$

تغییر خواهد کرد. چون $dh_k = c_{pk} dn_k$ و $dn_k = \pm(n_o + n'_o)v_k d\epsilon_c$ داریم،

$$dH_P = \sum n_k c_{pk} dT + (n_o + n'_o)(v_r h_r + v_f h_f - v_1 h_1 - v_2 h_2) d\epsilon_c$$

و ظرفیت گرمایی مخلوط گاز واکنشگر عبارت است از

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \sum n_k c_{pk} + (n_o + n'_o) \Delta H \left(\frac{\partial \epsilon_c}{\partial T}\right)_P$$

از بخش پیش، داریم

$$\left(\frac{\partial \epsilon_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_F^{r_1} x_F^{f_1} / x_{V_1}^{r_1} x_{V_2}^{f_1})] / d\epsilon_c}$$

در نتیجه

$$C_P = \sum n_k c_{pk} + (n_o + n'_o) \frac{(\Delta H)^2}{RT^2 d[\ln(x_F^{r_1} x_F^{f_1} / x_{V_1}^{r_1} x_{V_2}^{f_1})] / d\epsilon_c} \quad (22-15)$$

به عنوان مثال، مخلوط در حال تعادل بخار H_2O ، H_2 و O_2 را که بر اثر تجزیه ۱ مول

H_2O در ۱ atm و ۱۹۰۰ K به وجود می‌آید، در نظر بگیرید. در این مورد داریم $n_o = 1$ ،

$\epsilon_c = 3.72 \times 10^{-2}$ ، $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ، $\Delta H = 250 \text{ kJ/mol}$ ، $n'_o = 0$

و $v_f = 1/2$ ، $v_r = 1$ ، $v_1 = 0$ ، $v_2 = 1$ ، $\sum n_k = n_o(1 + \epsilon_c/2)$

$$\frac{d}{d\epsilon_c} \ln \frac{x_F^{r_1} x_F^{f_1}}{x_{V_1}^{r_1} x_{V_2}^{f_1}} = \frac{n_o (v_1 + v_2)(v_r + v_f)}{\sum n_k \epsilon_c (1 - \epsilon_c)}$$

بنابراین

$$\begin{aligned} C_P - \sum n_k c_{pk} &= \frac{(\Delta H)^2 (1 + \epsilon_c/2) \epsilon_c (1 - \epsilon_c)}{RT^2 (v_1 + v_2)(v_r + v_f)} \\ &= \frac{(250000)^2 \times 3.72 \times 10^{-2}}{8.31 \times (1900)^2 \times \frac{3}{2}} \end{aligned}$$

$$= 2.32 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

مسائل

۱-۱۵ نشان دهید که قانون کنش جرم را می توان به صورت زیر نوشت

$$\frac{P_{F_2}^{2\nu} P_{F_4}^{\nu_4}}{P_{F_2}^{\nu_2} P_{F_4}^{\nu_4}} = K$$

که در آن p ها مقادیر تعادلی فشارهای جزئی هستند.

۲-۱۵ اگر n_0 مول NH_3 ، که طبق معادله $1/2 N_2 + 3/2 H_2 \rightleftharpoons NH_3$ تفکیک می شود داشته باشیم، نشان دهید که به هنگام تعادل داریم

$$K = \frac{\sqrt{27} \epsilon_c^2}{4(1-\epsilon_c^2)} P$$

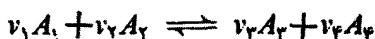
۳-۱۵ اگر n_0 مول CO و $3n_0$ مول H_2 ، که طبق معادله



واکنش می کنند داشته باشیم، نشان دهید که به هنگام تعادل داریم

$$K = \frac{4\epsilon_c^2(2-\epsilon_c^2)}{27(1-\epsilon_c)^4 P^2}$$

۴-۱۵ مخلوطی از $n_0 v_1$ مول A_1 و $n_0 v_2$ مول A_2 در دمای T و فشار P دارای حجمی مساوی V_0 است. هنگامی که واکنش



در همان T و P به تعادل می رسد، حجم عبارت است از V_c ، نشان دهید که

$$\epsilon_c = \frac{V_c - V_0}{V_0} \frac{v_1 + v_2}{v_3 + v_4 - v_1 - v_2}$$

۵-۱۵ در $35^\circ C$ و ۱ اتمسفر، درجه تفکیک N_2O_4 به هنگام تعادل مساوی است با ۲۷٪.

(الف) K را محاسبه کنید.

(ب) ϵ_c را در همان دما، هنگامی که فشار مساوی ۱۰۰ میلیمتر جیوه است محاسبه کنید.

(ج) ثابت تعادل برای تفکیک N_2O_4 در دماهای $318 K$ و $298 K$ بترتیب مقادیر ۶۶۴ و ۱۴۱ را داراست. میانگین گرمای واکنش را در این گستره از دما

محاسبه کنید.

۶-۱۵ ثابت تعادل واکنش $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2 O_2$ ، مقادیر زیر را داراست:

۱۱۰۵	۱۰۰۰	۹۰۰	۸۰۰	دمای کلوین
۱۷۵۹	۰۰۵۴۰	۰۰۱۵۳	۰۰۳۱۹	ثابت تعادل

میانگین حرارت تفکیک را به وسیله رسم منحنی تعیین کنید.

۷-۱۵ درجه یونش بخار سزیوم را در 10^{-6} اتمسفر و در دماهای 2260 K و 2520 K محاسبه کنید.

۸-۱۵ درجه یونش بخار کلسیم را در فام سپهر^۱ خورشید محاسبه کنید. دما و فشار فام سپهر خورشید بترتیب عبارتند از 6000 K و 10^{-10} atm .

۹-۱۵ (الف) نشان دهید

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

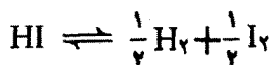
(ب) نشان دهید

$$\Delta G = -RT \ln \frac{x_3^{p_3} x_4^{p_4}}{x_1^{p_1} x_2^{p_2}}$$

که در آن p ها مقادیر تعادلی هستند.

۱۰-۱۵ ظرفیت گرمایی مخلوط در حال تعادل مسأله ۷-۱۵ را در دمای 2260 K محاسبه کنید.

۱۱-۱۵ هنگامی که ۱ مول HI طبق واکنش



در دمای $T = 675\text{ K}$ تفکیک می شود، $K = 0.132$ و $\Delta H = 2950\text{ J/mol}$ است.

۱. فام سپهر یا chromosphere جو خورشید است که متشکل از هیدروژن، هلیوم و کلسیم می باشد.

$(\partial \epsilon_e / \partial T)_P$ را در این دما محاسبه کنید.

۱۲-۱۵ اگر n_1 مول A_1 و n_2 مول A_2 داشته باشیم، نشان دهید که:
(الف) به ازای هر مقدار ϵ از ϵ داریم

$$G = \epsilon (n_2 \mu_2 + n_1 \mu_1 - n_1 \mu_1 - n_2 \mu_2) + n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

(ب) به هنگام تعادل داریم

$$G(\min) = n_1 \mu_{1e} + n_2 \mu_{2e}$$

که شاخص پایین، e ، یک مقدار تعادلی را نشان می‌دهد

$$\frac{G - G(\min)}{RT} = \epsilon \left(\ln \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_1^{n_1} x_2^{n_2}} - \ln \frac{x_{1e}^{n_1} x_{2e}^{n_2}}{x_{1e}^{n_1} x_{2e}^{n_2}} \right) \quad (\text{ج})$$

$$+ \ln x_1^{n_1} x_2^{n_2} - \ln x_{1e}^{n_1} x_{2e}^{n_2}$$

(د) در $\epsilon = 0$

$$\frac{G_0 - G(\min)}{RT} = \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)^{n_1} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^{n_2} - \ln x_{1e}^{n_1} x_{2e}^{n_2}$$

(ه) در $\epsilon = 1$

$$\frac{G_1 - G(\min)}{RT} = \ln \left(\frac{n_2}{n_2 + n_1} \right)^{n_2} \left(\frac{n_1}{n_2 + n_1} \right)^{n_1} - \ln x_{1e}^{n_1} x_{2e}^{n_2}$$

۱۳-۱۵ در مورد یونش یک گاز تک‌اتمی، نشان دهید

$$\frac{G - G(\min)}{RT} = \epsilon \left(\ln \frac{\epsilon^2}{1 - \epsilon^2} - \ln \frac{\epsilon_e^2}{1 + \epsilon_e^2} \right) \quad (\text{الف})$$

$$+ \ln \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon} - \ln \frac{1 - \epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$$

(ب) در $\epsilon = 0$

$$\frac{G_0 - G(\min)}{RT} = - \ln \frac{1 - \epsilon_e}{1 + \epsilon_e}$$

(ج) در $\epsilon = 1$

$$\frac{G_1 - G(\min)}{RT} = \ln \frac{1}{2} - \ln \frac{\epsilon_e^2}{(1 + \epsilon_e)^2}$$

(د) با به کار بردن نتایج مسأله ۱۵-۷، $\gamma = 1.30$ ، RT را بر حسب ϵ برای یونش بخار سزیوم در 2260 K و 10^{-6} atm رسم کنید.

۱۴-۱۵ (الف) ثابت کنید که برای مخلوطی از گازهای کامل واکنشگر داریم

$$\frac{d}{d\epsilon} \ln \frac{x_2^{\nu_2} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_3^{\nu_3}} = \frac{n_0 + n'_0}{\sum n_k} \psi$$

که در آن

$$\frac{1}{\psi} = \frac{\nu_1}{x_1} + \frac{\nu_2}{x_2} + \frac{\nu_3}{x_3} + \frac{\nu_4}{x_4} - (\Delta\nu)$$

و

$$\Delta\nu = \nu_4 + \nu_2 - \nu_1 - \nu_3$$

(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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} - \frac{(n_0 + n'_0)RT(\Delta\nu)^2}{P^2(d/d\epsilon_c) \ln(x_2^{\nu_2} x_4^{\nu_4} / x_1^{\nu_1} x_3^{\nu_3})} \quad (\text{الف})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} + \frac{(n_0 + n'_0) \Delta\nu \Delta H}{PT(d/d\epsilon_c) \ln(x_2^{\nu_2} x_4^{\nu_4} / x_1^{\nu_1} x_3^{\nu_3})} \quad (\text{ب})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\epsilon_c} = -\frac{P\Delta H}{RT^2 \Delta\nu} \quad (\text{ج})$$

۱۶-۱۵ ثابت کنید که برای مخلوطی از گازهای کامل واکنشگر، به هنگام تعادل، داریم

$$dS = \sum n_k \left[\sum x_k c_{pk} + \frac{\psi(\Delta H)^2}{RT^2} \right] \frac{dT}{T} - R \sum n_k \left[1 + \frac{\psi \Delta H \Delta\nu}{RT} \right] \frac{dP}{P}$$

سیستمهای ناهمگن^۱

۱۰۱۶ معادلات ترمودینامیکی برای يك سیستم ناهمگن

در بخش ۱۰.۱۴ نشان داده شد که تابع گیبس هر فاز همگن که متشکل از c جزء است و در دمای T و فشار P در تعادل حرارتی و مکانیکی بسر می‌برد، برابر است با

$$G = \sum \mu_k n_k$$

که هر يك از پتانسیلهای شیمیایی تابعی از T ، P ، و کسر مولی جزء مربوطه است، و جمع بر روی تمام اجزا صورت می‌گیرد. علاوه بر این، اگر فاز دستخوش يك فرایند بینهایت کوچک شامل تغییر دمای dT ، تغییر فشار dP ، و تغییراتی در هر يك از n ها شود، تغییر حاصل در تابع گیبس عبارت خواهد بود از

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_k dn_k$$

فرض کنید که سیستمی ناهمگن متشکل از ϕ فاز در اختیار داریم که همگی همگن اند و 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، G ، عبارت است از حاصل جمع توابع گیبس تمام فازها، یعنی

برای يك لحظه به سیستمی که در فصل ۱۴ مورد بحث قرار گرفت، یعنی يك فاز شامل مخلوطی از موادی که از نظر شیمیایی فعال هستند، باز می گردیم. دیدیم که در آن مورد معادلات قیدی دارای چنان شکل ساده‌ای هستند که می توان با جایگزینی مستقیم G آنها را به صورت تابعی از P, T ، و فقط يك متغیر مستقل دیگر ϵ بیان کرد، و نیز $dG_{T,P}$ را می توان برحسب فقط يك دیفرانسیل $d\epsilon$ بیان کرد. در این صورت

$$dG_{T,P} = (n_o + n'_o)(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2) d\epsilon$$

به هنگام تعادل، و وقتی که $dG_{T,P} = 0$ ، فقط يك معادله، یعنی معادله تعادل واکنش، به دست می آید.

اما، در مورد يك سیستم ناهمگن وضعیت پیچیده تر است. اولاً، معمولاً علاوه بر T و P ، بیش از يك متغیر مستقل دیگر وجود دارد. ثانیاً، معادلات قیدی معمولاً دارای چنان طبیعتی هستند که بیان G فقط برحسب متغیرهای مستقل، و dG برحسب دیفرانسیلهای این متغیرهای مستقل با جایگزینی مستقیم یا غیرممکن است یا بسیار پرزحمت. بالاخره، به جای فقط يك معادله تعادل ممکن است، بسته به نوع سیستم ناهمگن، چندین معادله تعادل وجود داشته باشد.

بنابراین در اینجا با آن نوع از مسائل مواجه هستیم که کاربرد روش ضرایب نامعین لاگرانژ را ضروری می سازد.

۲.۱۶ قاعده فاز بدون واکنش شیمیایی

سیستم ناهمگنی متشکل از c جزء شیمیایی را که از نظر شیمیایی با یکدیگر ترکیب نمی شوند، در نظر بگیرید. فرض کنید که تعداد φ فاز وجود دارند که هر یک از آنها به گونه ای با سایر فازها در تماس است به طوری که هیچ مانعی بر سر راه انتقال هر یک از اجزا از يك فاز به فاز دیگر وجود ندارد. موقتاً فرض می کنیم که در هر فاز تمام اجزای تشکیل دهنده حضور دارند. طبق معمول، اجزای تشکیل دهنده با شاخصهای پایینی، و فازها با شاخصهای بالایی نمایش داده خواهند شد. همان طور که قبلاً نشان دادیم، تابع گیبس تمامی سیستم ناهمگن عبارت است از

$$G = \sum_1^c n_k^{(1)} \mu_k^{(1)} + \sum_1^c n_k^{(2)} \mu_k^{(2)} + \dots + \sum_1^c n_k^{(\varphi)} \mu_k^{(\varphi)}$$

که عمل جمع در تمام جملات از $k=1$ تا $k=c$ است، زیرا تمام اجزای تشکیل دهنده در تمام فازها حضور دارند. G تابعی است از T, P, η ، و η ها، که تعدادشان مساوی $c\eta$ است. اما، تمام η ها مستقل نیستند. چون هیچ واکنش شیمیایی وجود ندارد، تنها راهی که از طریق آن η ها می‌توانند تغییر کنند عبارت است از انتقال اجزای تشکیل دهنده از یک فاز به فاز دیگر، که در آن حال تعداد کل مول‌های هر جزء تشکیل دهنده ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، معادلات قیدی عبارتند از

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(\varphi)} = \text{const.}$$

$$n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \dots + n_2^{(\varphi)} = \text{const.}$$

.....

$$n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \dots + n_c^{(\varphi)} = \text{const.}$$

برای پیدا کردن معادلات تعادل شیمیایی، لازم است که با در نظر گرفتن این معادلات قیدی، G را در T و P ثابت کمینه بسازیم. با به کار بردن روش لاگرانژ، داریم

$$dG = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} + \dots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)} = 0$$

$$\lambda_1 dn_1^{(1)} + \dots + \lambda_1 dn_1^{(\varphi)} = 0$$

.....

$$\lambda_c dn_c^{(1)} + \dots + \lambda_c dn_c^{(\varphi)} = 0$$

که c تا، ضریب لاگرانژ، یعنی برای هر معادله قیدی یک ضریب، وجود دارد. با جمع کردن و مساوی صفر قرار دادن هر یک از ضرایب dn ، داریم

$$\begin{matrix} \mu_1^{(1)} = -\lambda_1 & \mu_1^{(2)} = -\lambda_1 & \dots & \mu_1^{(\varphi)} = -\lambda_1 \\ \mu_2^{(1)} = -\lambda_2 & \mu_2^{(2)} = -\lambda_2 & \dots & \mu_2^{(\varphi)} = -\lambda_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mu_c^{(1)} = -\lambda_c & \mu_c^{(2)} = -\lambda_c & \dots & \mu_c^{(\varphi)} = -\lambda_c \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)} \end{aligned}$$

(۴-۱۶)

اینها معادلات تعادل فاز هستند، که بیانگر این واقعیت مهم اند که به هنگام تعادل، پتانسیل شیمیایی یک جزء تشکیل دهنده در داخل یک فاز باید مساوی پتانسیل شیمیایی همان جزء در سایر فازها باشد. یک مثال ساده را در نظر می‌گیریم؛ فرض کنید که فقط یک جزء داشته باشیم که در دوفاز حضور دارد. در آن 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، فرض کنید که پیش از حصول تعادل، جریانی از ماده، از فاز ۱ به فاز 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

$$\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)} \quad (\text{جریان ماده از فاز ۱ به فاز ۲})$$

مسئلاً، هنگامی که دو پتانسیل شیمیایی مساوی یکدیگر شوند، جریان ماده متوقف می‌شود. پتانسیل‌های شیمیایی یک جزء تشکیل دهنده در دوفاز مجاور را می‌توان با دماها و فشارهای این فازها مقایسه کرد، 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 که تعادل گرمایی برقرار شود، متوقف می‌شود.
۲. اگر فشار فاز ۱ از فشار فاز ۲ بیشتر باشد، یک «جریان» کار وجود دارد که وقتی فشارها مساوی یکدیگر شوند، یعنی هنگامی که تعادل مکانیکی برقرار شود، متوقف می‌شود.
۳. اگر پتانسیل شیمیایی یک جزء تشکیل دهنده فاز ۱ بیش از پتانسیل شیمیایی آن جزء در فاز ۲ باشد، جریانی از آن جزء وجود دارد که وقتی پتانسیل‌های شیمیایی مساوی

یکدیگر شوند، یعنی هنگامی که تعادل شیمیایی برقرار شود، متوقف می‌شود.

تعداد معادلات تعادل فاز که تساوی پتانسیل‌های شیمیایی هر یک از اجزا را در تمام φ فاز بیان می‌کنند، مسلماً مساوی $(\varphi - 1)$ است. بنابراین، برای تعداد c جزء تشکیل دهنده، بر روی هم تعداد $(\varphi - 1)c$ معادله بین φ ها وجود دارد. مطابق روش لاگرانژ باید حل مسأله را با حل $(\varphi - 1)c$ معادله تعادل فاز و c معادله قیدی برای φ مقدار مختلف n که G را کمینه می‌سازند، کامل کنیم. این مقادیر، البته، باید توابعی از پارامترهای T و P باشند. با این همه معلوم می‌شود که این معادلات به صورتی شامل n ها نیستند که بتوانند مقادیر آنها را تعیین کنند، و دلیل آن این واقعیت است که معادلات تعادل معادلاتی هستند بین پتانسیل‌های شیمیایی که کمتهایی فزون‌وراند و به x ها بستگی دارند. x ها به نوبه خود به صورت زیر شامل n ها هستند

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n}$$

این راه دیگری است برای گفتن اینکه پتانسیل شیمیایی برای یک جزء در یک فاز بستگی به ترکیب آن فاز دارد ولی به جرم کل آن بستگی ندارد.

مجموعه‌های مختلف بسیاری از n ها وجود دارند که در معادلات تعادل فاز صدق می‌کنند و همگی منجر به یک مقدار کمینه واحد از تابع گیبس می‌شوند. این موضوع را می‌توان از اینکه داریم

$$G = \mu_1^{(1)} n_1^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} n_c^{(1)} + \dots + \mu_1^{(\varphi)} n_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} n_c^{(\varphi)}$$

دریافت، اما به هنگام تعادل، پتانسیل‌های یک جزء تشکیل دهنده در تمام فازها یکسان هستند و لذا می‌توان آنها را بدون شاخص بالایی نوشت. با فاکتور گرفتن از μ ها خواهیم داشت

$$G(\min) = \mu_1 (n_1^{(1)} + \dots + n_1^{(\varphi)}) + \dots + \mu_c (n_c^{(1)} + \dots + n_c^{(\varphi)})$$

بنابراین، کمینه تابع گیبس در ازای توزیع‌های مختلف و متعددی از جرم کل در میان فازها، یکی است. پس چون نمی‌توانیم مقادیر n را به هنگام تعادل پیدا کنیم، ممکن است پرسیم آیا اصلاً می‌توانیم اطلاع دقیقی در مورد یک 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 φ عدد کسر مولی تعیین می‌شود، بنابراین

$$c\varphi + 2 = \text{تعداد کل متغیرها}$$

در میان این متغیرها دو نوع معادله وجود دارد: ۱) معادلات تعادل فاز، که تعدادشان مساوی $(\varphi - 1)c$ است؛ ۲) معادلات از نوع $\sum x = 1$ برای هرفاز، که بر روی هم تعدادشان φ تا است. بنابراین

$$c(\varphi - 1) + \varphi = \text{تعداد کل معادلات}$$

اگر تعداد معادلات مساوی تعداد متغیرها باشد، دما، فشار و ترکیب تمام سیستم به هنگام تعادل تعیین می‌شوند. چنین سیستمی به سیستم غیر آزاد^۱ موسوم است و اصطلاحاً گفته می‌شود که درجه آزادی^۲ آن صفر است. اگر تعداد متغیرها یکی بیش از تعداد معادلات باشد، در آن صورت تعادل سیستم تعیین نمی‌شود مگر اینکه یکی از متغیرها به طور دلخواه انتخاب شود. چنین سیستمی موسوم است به سیستم با یک درجه آزادی^۳ و اصطلاحاً گفته می‌شود که درجه آزادی آن ۱ است. به طور کلی، فزونی تعداد متغیرها بر تعداد معادلات، درجه آزادی f نامیده می‌شود. بنابراین

$$f = (\text{تعداد معادلات}) - (\text{تعداد متغیرها}) = \text{درجه آزادی}$$

یا

$$f = (c\varphi + 2) - [c(\varphi - 1) + \varphi]$$

پس

$$f = c - \varphi + 2 \quad (5-16)$$

این رابطه معروف است به قاعدهٔ فزاد، که اول بار در سال ۱۸۷۵/۱۲۵۴ توسط گیبس^۴، که در آن هنگام استاد فیزیک ریاضی در دانشگاه ییل بود، به دست آمد. قاعدهٔ فاز از یک نظریهٔ عمومی دربارهٔ تعادل سیستمهای ناهمگن نتیجه می‌شود که گیبس آن را در سالهای ۱۸۷۵ تا ۱۸۷۸ پرداخت و در مجله‌ای گمنام^۵ به چاپ رساند. مقالهٔ اصلی، تحت عنوان «تعادل مواد ناهمگن»^۶، تقریباً ۳۰۰ صفحه بود. در این مقاله، گیبس نه تنها آثار شیمیایی بلکه آثار ناشی از قوهٔ جاذبه، خاصیت موینگی^۷، و مسائل ناهمگن بودن سیستم را نیز در نظر گرفته بود. این مقاله امروزه از جمله مقالاتی است که سهم بسیار بزرگی در عرصهٔ تفکر بشری دارد و همراه با تحقیقات گیبس در آنالیز برداری و مکانیک 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 هر جزء تشکیل دهنده بایستی در هر فازی حضور داشته باشد کار ساده‌ای است. فرض کنید که جزء تشکیل دهنده A_1 در فاز ۱ حضور ندارد. در آن صورت معادله تعادلی که هنگام حضور جزء مزبور داشتیم، یعنی

$$\mu_1^{(1)} = -\lambda_1$$

اکنون دیگر وجود ندارد. با این حال، برای توصیف ترکیب فاز اول، نسبت به قبل، بديك كسر مولی کمتر نیاز داریم. بنابراین، چون تعداد معادلات و تعداد متغیرها هر دو به اندازه يك واحد کاسته شده‌اند، اختلاف آنها همان است که قبلاً بود، و قاعده فاز بدون تغییر باقی می‌ماند.

از میان برداشتن محدودیت دوم - اینکه هیچ واکنش شیمیایی رخ ندهد - مشکلتتر است و منوط به حل مجدد مسأله است. اما، پیش از انجام این کار بهتر است چند کاربرد ساده قاعده فاز را در شکل، فعلی آن، مطالعه کنیم.

۳.۱۶ چند کاربرد ساده قاعده فاز

به عنوان چند مثال ساده از کاربرد قاعده فاز، يك ماده خالص، يك اوتکتیک ساده، و يك مخلوط سردکننده را در نظر می‌گیریم.

۱. ماده خالص. در مورد يك ماده خالص، مثل آب، قاعده فاز صرفاً آنچه را که قبلاً می‌دانستیم، تأیید می‌کند. اگر دو فاز در حال تعادل وجود داشته باشند (مثلاً جامد و بخار)، درجه آزادی ۱ است و يك معادله 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 يك جزء تشکیل دهنده باشد، پتانسیل شیمیایی مساوی تابع گیبس مولی است، لذا

$$g' = g''$$

عبارت است از معادله تعادل بین دو مختصه T و P ، که آن را به عنوان معادله منحنی تصعید می‌شناسیم. اگر سه فاز در تعادل باشند، سیستم غیر آزاد است و دو معادله تعادل

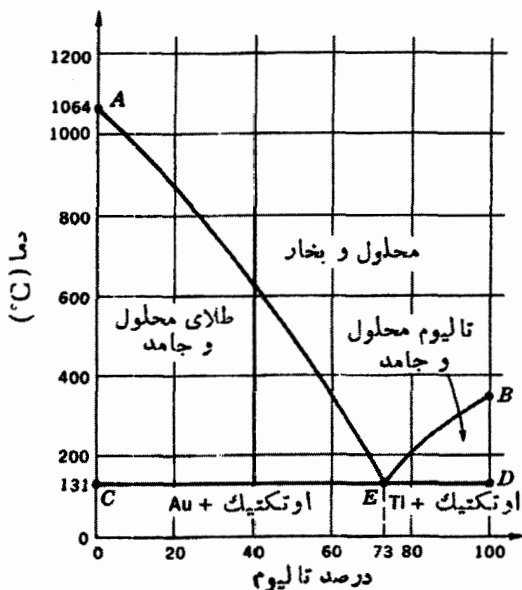
$$g' = g''', \quad g'' = g'''$$

برای تعیین T و P به کار می‌روند. قاعده فاز نشان می‌دهد که بیشینه تعداد فازهای يك

سیستم تک جزئی^۱ که می‌توانند در تعادل بسر برند مساوی سه است. نقاط سه گانه گوناگون آب این نتیجه را تأیید می‌کنند.

۴. **اوتکتیک ساده.** سیستمی متشکل از دو جزء را در نظر می‌گیریم که این دو جزء نه باهم ترکیب می‌شوند تا جسم مرکبی را تولید کنند و نه تشکیل یک محلول معمولی را می‌دهند، بلکه در فاز مایع بهر نسبتی با یکدیگر قابل امتزاج اند. مخلوطی از طلا و تالیوم دارای این خواص است. فرض کنید که در یک اتاقک تخلیه شده که دمای اولیه آن حدود 1000°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 $c = 2$ و $\varphi = 2$. از اینجا نتیجه می‌شود که درجه آزادی مساوی ۲ است؛ بنابراین، با انتخاب دما و اجزای مخلوط، فشار بخار تعیین می‌شود. اکنون اگر دما رفته رفته کاهش داده شود، یک فاز جامد طلای خالص در دمایی حدود 600°C از مایع جدا خواهد شد و به این ترتیب درصد تالیوم در محلول افزایش می‌یابد. در هر غلظت مفروض، تنها یک دمای واحد وجود خواهد داشت که در آن سه فاز - مخلوط بخار، محلول مایع و طلای جامد - با یکدیگر در تعادل خواهند بود، چون اکنون $c = 2$ و $\varphi = 3$ ؛ بنابراین، $f = 1$. با قرار دادن یک پیستون بر روی فلزات، که اعمال هر فشار مطلوبی بر آنها را امکان پذیر می‌سازد، می‌توانیم فاز بخار را حذف کنیم و درجه 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 در شکل ۱۰۱۶ بر روی یک نمودار فاز رسم شده است خواهند بود.

نقطه A عبارت است از نقطه ذوب (دقیقتاً بگوییم، نقطه سه گانه) طلای خالص، و B عبارت است از نقطه ذوب تالیوم خالص. هنگامی که دو فاز، محلول و بخار، حضور دارند، سیستم دارای ۲ درجه آزادی است؛ و تعادل می‌تواند در هر دما و با هر ترکیبی که توسط نقطه‌ای در ناحیه بالای AEB نشان داده می‌شود، برقرار باشد. وقتی که سه فاز (طلای محلول، بخار، و جامد) حضور دارند، سیستم یک درجه آزادی دارد و تعادل می‌تواند فقط در دماها و با ترکیباتی که توسط نقاط واقع بر روی منحنی AE نشان داده می‌شوند، برقرار باشد. همچنین، منحنی BE معرف دماها و ترکیباتی است که در آنها، سیستم با یک درجه آزادی، شامل سه فاز - تالیوم محلول، بخار، و جامد - در تعادل بسر می‌برد. منحنی کامل AEB معروف به منحنی میغان^۲ است.



شکل ۱۰۱۶ نمودار فاز برای سیستم اوتکتیک طلا و تالیوم.

در E چهار فاز حضور دارند: محلول، بخار، طلای جامد و تالیوم جامد. بنابراین $c = 2$ ، $\varphi = 4$ و $f = 0$ ، یعنی سیستم غیر آزاد است. این نقطه معروف است به نقطه اوتکتیک^۱ و ترکیب در این نقطه معروف است به ترکیب اوتکتیک^۲.

طلای محلول و طلای جامد می‌توانند در تمام دماها و ترکیباتی که توسط نقاط واقع در ناحیه ACE نشان داده می‌شوند، توأمأ وجود داشته باشند. اما در زیر خط CE هیچ مایعی نمی‌تواند وجود داشته باشد و سیستم مشتمل است بر یک جامد با مخلوط اوتکتیک بعلاوه طلای آزاد. تالیوم محلول و تالیوم جامد در ناحیه BED توأمأ وجود دارند و در زیر ED اوتکتیک و تالیوم آزاد داریم. خط CED معروف است به خط انجماد^۳.

انواع بسیاری از سیستمهای اوتکتیک وجود دارند که هر یک دارای نمودارهای فاز بامشخصات متفاوتی است. اما به کمک قاعده فاز می‌توان کاملاً به‌ماهیت تمام آنها پی برد.

۳. مخلوط سردکننده. سالها پیش، یعنی قبل از تجارتنی شدن دی‌اکسید کربن جامد («یخ خشک») به عنوان یک عامل سردکننده، خوراکیهایی نظیر بستنی را در ظرفی که با

1. eutectic point 2. eutectic composition 3. solidus

مخلوطی از یخ و نمک طعام احاطه شده بود، نگهداری می کردند. اگر مخلوط را از نظر حرارتی عایق بندی می کردند و می پوشاندند، در دمای ثابتی در حدود 21°C — باقی می ماند. کار دیگری که هنوز هم معمول است، ذوب کردن یخ پیاده روها با پراکندن ذرات نمک بر روی آنهاست. این پدیده‌ها را می توان بر پایه قاعده فاز، بروشنی فهمید.

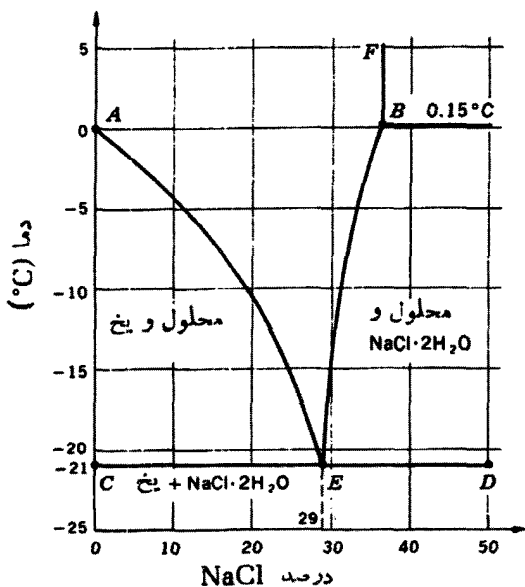
نمودار فاز NaCl و آب را که در شکل ۲.۱۶ نشان داده شده است، در نظر بگیرید. A نقطه سه گانه آب خالص است، و B نقطه انتقال، که در آن دی هیدرات $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به NaCl تبدیل می شود. بجز قسمت بالای طرف راست شکل، نمودار از هر حیث شبیه نمودار شکل ۱.۱۶ اوتکتیک ساده است. در تمام نقاط واقع بر AE ، سیستم دارای یک درجه آزادی است و شامل سه فاز، محلول، بخار، و یخ است. همچنین، بر روی EB محلول، بخار، و دی هیدرات وجود دارند. نقطه E عبارت است از نقطه اوتکتیک، که چون در این مورد سیستم شامل آب است، نقطه کرایوهایدریک خوانده می شود. مخلوط دی هیدرات و آب که در نقطه کرایوهایدریک تشکیل می شود موسوم به کرایوهیدرات است.

نقطه در نقاط زیر خط انجماد CED یخ و $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ می توانند به صورت جامد در کنار هم وجود داشته باشند. در نتیجه اگر آنها را در دمایی بالای 21°C — (مثل دمای سطح پیاده روها) باهم مخلوط کنیم، دیگر در تعادل نیستند و در نتیجه یخ ذوب و نمک حل می شود. در اینجا باید یادآور شویم که اگر سیستم به فضای آزاد در فشار جو راه داشته باشد، یک جزء تشکیل دهنده اضافی (هوا) وجود خواهد داشت که طبق معمول درجه آزادی را یک واحد افزایش می دهد. اما، چون فشار ثابت است این درجه آزادی اضافی به مصرف می رسد و سیستم مثل پیش عمل می کند.

اگر در 0°C ، یخ، نمک، آب، و بخار در ظرفی که از نظر حرارتی عایق بندی شده است در کنار هم قرار داشته باشند، با یکدیگر در تعادل نخواهند بود و قدری یخ ذوب می شود و مقداری از نمک را حل می کند. اما این محلول اشباع شده خیلی غلیظتر از آن خواهد بود که بتواند با یخ در تعادل باشد. بنابراین، یخ ذوب خواهد شد و در نتیجه غلظت محلول را پایین خواهد آورد، که این به نوبه خود نمک بیشتری را حل خواهد کرد. در حین این کار دمای تمامی سیستم خود به خود تا 21°C — کاهش می یابد. چنین سیستمی را یک مخلوط سردکننده می نامند.

در نقطه انتقال B ، که در آن NaCl تشکیل می شود، سه جزء تشکیل دهنده حضور دارند؛ لذا می توان انتظار داشت که حداکثر پنج فاز در کنار هم وجود داشته باشند. اما،

1. cryohydric point



شکل ۲۰۱۶ نمودار فاز برای مخلوط NaCl و H₂O.

جدول ۱۰۱۶ مخلوطهای سردکننده

کمترین دما °C	جزء دوم	جزء اول
-۱۵٫۲	یخ	NH ₄ Cl
-۲۱	یخ	NaCl
-۳۰	یخ	الکل
-۵۵	یخ	CaCl _۲ ·۰٫۶H ₂ O
-۷۲	جامد CO _۲	الکل
-۷۷	جامد CO _۲	اتر

واقعیت امر چنین نیست، زیرا واکنش شیمیایی زیر رخ می‌دهد

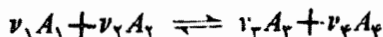


در بخش بعد خواهیم دید که حضور این واکنش باعث می‌شود که سیستم طوری عمل کند که گویی فقط دو جزء تشکیل‌دهنده وجود دارند، به گونه‌ای که در نقطه B فقط چهار فاز باهم وجود دارند: NaCl جامد، محلول، و بخار.

تعدادی مخلوط سرد نشده وجود دارند که اغلب برای نگهداری اجسام در دماهای پایین به کار می‌روند. این مخلوطها در جدول ۱.۱۶ درج شده‌اند.

۴.۱۶ قاعده فاز همراه با واکنش شیمیایی

سیستم ناهمگنی را در نظر می‌گیریم که شامل مقادیر دلخواهی از c جزء است. به منظور سهولت فرض می‌کنیم که چهار جزء از اجزای تشکیل‌دهنده از نظر شیمیایی فعال باشند و بتوانند واکنش زیر را انجام دهند



فرض کنید که تعداد φ فاز وجود داشته باشند و همچنین موقتاً فرض می‌کنیم که تمام اجزای تشکیل‌دهنده در تمام فازها حضور دارند. مثل قبل، تابع گیبس سیستم عبارت است از

$$G = \sum_k \mu_k^{(1)} n_k^{(1)} + \sum_k \mu_k^{(2)} n_k^{(2)} + \dots + \sum_k \mu_k^{(\varphi)} n_k^{(\varphi)}$$

معادلات قیدی برای آن اجزایی که واکنش انجام نمی‌دهند از نوع معادلات پیشین هستند؛ یعنی این واقعیت را بیان می‌کنند که تعداد کل مولهای هر جزء بی‌اثر ثابت است. اما، در مورد اجزایی که از نظر شیمیایی فعال هستند، تعداد کل مولهای هر یک ثابت نیست بلکه تابعی است از درجه واکنش. بنابراین، معادلات قیدی عبارتند از

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(\varphi)} = (n_0 + n'_0) \nu_1 (1 - \epsilon)$$

$$n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \dots + n_2^{(\varphi)} = (n_0 + n'_0) \nu_2 (1 - \epsilon) + N_2$$

$$n_3^{(1)} + n_3^{(2)} + \dots + n_3^{(\varphi)} = (n_0 + n'_0) \nu_3 \epsilon$$

$$n_4^{(1)} + n_4^{(2)} + \dots + n_4^{(\varphi)} = (n_0 + n'_0) \nu_4 \epsilon + N_4$$

$$n_\delta^{(1)} + n_\delta^{(2)} + \dots + n_\delta^{(\varphi)} = \text{const.}$$

$$\dots \dots \dots$$

$$n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \dots + n_c^{(\varphi)} = \text{const.}$$

که در آنها n_0 ، n'_0 ، و N_φ معنای همیشگی خود را دارند. با به کار بردن روش لاگرانژ، معادلات صفحه بعد را به دست خواهیم آورد

$$\begin{array}{rcccc}
\mu_{\lambda}^{(\lambda)} dn_{\lambda}^{(\lambda)} + \dots + \mu_{\varphi}^{(\lambda)} dn_{\varphi}^{(\lambda)} + \dots + \mu_{\epsilon}^{(\lambda)} dn_{\epsilon}^{(\lambda)} + \dots + \mu_{\lambda}^{(\varphi)} dn_{\lambda}^{(\varphi)} + \dots + \mu_{\varphi}^{(\varphi)} dn_{\varphi}^{(\varphi)} + \dots + \mu_{\epsilon}^{(\varphi)} dn_{\epsilon}^{(\varphi)} & & & = 0 \\
\lambda_{\lambda} dn_{\lambda}^{(\lambda)} & + \dots + \lambda_{\lambda} dn_{\lambda}^{(\varphi)} & & + \lambda_{\lambda}(n_o + n'_o) \nu_{\lambda} d\epsilon = 0 \\
\lambda_{\varphi} dn_{\varphi}^{(\lambda)} & + \dots + \lambda_{\varphi} dn_{\varphi}^{(\varphi)} & & + \lambda_{\varphi}(n_o + n'_o) \nu_{\varphi} d\epsilon = 0 \\
\lambda_{\epsilon} dn_{\epsilon}^{(\lambda)} & + \dots + \lambda_{\epsilon} dn_{\epsilon}^{(\varphi)} & & - \lambda_{\epsilon}(n_o + n'_o) \nu_{\epsilon} d\epsilon = 0 \\
\lambda_{\delta} dn_{\delta}^{(\lambda)} & + \dots + \lambda_{\delta} dn_{\delta}^{(\varphi)} & & - \lambda_{\delta}(n_o + n'_o) \nu_{\delta} d\epsilon = 0 \\
\cdot & & & \cdot \\
\cdot & & & \cdot \\
\cdot & & & \cdot \\
\cdot & & & \cdot \\
\lambda_{\epsilon} dn_{\epsilon}^{(\lambda)} + \dots + & & & \lambda_{\epsilon} dn_{\epsilon}^{(\varphi)} = 0
\end{array}$$

با جمع کردن و مساوی صفر قرار دادن ضرایب d_n ها، $(\varphi - 1)c$ عدد «معادله تعادل فاز» معمول را به دست می آوریم

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)}$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}$$

با مساوی صفر قرار دادن ضرایب $d \in$ ، يك معادله تعادلی اضافی، یعنی

$$\lambda_1 \nu_1 + \lambda_2 \nu_2 - \lambda_3 \nu_3 - \lambda_4 \nu_4 = 0$$

به دست می آوریم که چون برای هر فاز $\lambda_1 = -\mu_1$ ، $\lambda_2 = -\mu_2$ ، و غیره، معادله به صورت زیر درمی آید

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$$

این معادله را به عنوان معادله تعادل می شناسیم، همان معادله ای که در مورد گازهای کامل معلوم شد که منجر به قانون «کنش جرم» می شود.

بقیه استدلال از همان طریق قبلی صورت می گیرد. تعداد $(\varphi - 1)c$ معادله تعادل فاز، يك معادله تعادل واکنش و φ معادله از نوع $\sum x = 1$ وجود دارند. بنابراین، تعداد کل معادلات برابر است با

$$c(\varphi - 1) + 1 + \varphi$$

چون متغیرها همان متغیرهای سابق، یعنی T ، P ، و x ها هستند، و تعداد آنها مساوی $c\varphi + 2$ است، درجه آزادی برابر است با

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + 1 + \varphi]$$

یا

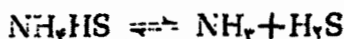
$$f = (c - 1) - \varphi + 2 \quad (6-16)$$

می بینیم که «قاعده فاز» در این مورد متفاوت است، به این ترتیب که اکنون به جای آنچه که قبلاً c بود، $(c - 1)$ قرار می گیرد. به دلیلی که قبلاً ذکر شد، این شکل «قاعده فاز»، هنگامی که تمام جزءهای تشکیل دهنده در تک تک فازها حضور ندارند، بدون تغییر باقی می ماند. بنابراین مشاهده می کنیم که هنگامی که c جزء تشکیل دهنده با مقادیری دلخواه حضور دارند و فقط يك واکنش شیمیایی وجود دارد، يك معادله تعادل اضافی داریم و درجه آزادی به اندازه يك واحد کاهش می یابد. واضح است که اگر دو واکنش شیمیایی

مستقل وجود داشته باشند، دو معادله تعادل اضافی وجود خواهند داشت؛ در نتیجه «قاعده فاز» به $f = (c - r) - q + 2$ تبدیل می‌شود. برای تعداد r واکنش مستقل خواهیم داشت

$$f = (c - r) - q + 2 \quad (7-16)$$

تاکنون مبنای استدلال بر این واقعیت استوار بوده است که فقط سه نوع معادله بین متغیرهای P ، T و x ها وجود دارد. معادلات تعادل فاز، معادلات تعادل واکنش و معادلات از نوع $\sum x_i = 1$. اما، اغلب اتفاق می‌افتد که یک واکنش شیمیایی به گونه‌ای رخ می‌دهد که یک رشته معادلات اضافی، که بیانگر محدودیت‌های بیشتری بر x ها هستند، به وجود می‌آیند. مثلاً فرض کنید که مقدار داخلی از NH_4HS جامد را در داخل یک اتاقک تغلیب شده قرار دهیم و دو جزء تشکیل‌دهنده جدید طبق واکنش



به وجود آیند. چون گزهای NH_3 و H_2S در یک فاز هستند، محدودیت زیر همواره وجود دارد

$$x_{\text{NH}_3} = x_{\text{H}_2\text{S}}$$

این رابطه، معادله نوع چهارمی است که باید به سه نوع معادله‌ای که در ابتدای این پاراگراف ذکر شدند اضافه شود.

نمونه دیگری از معادلات اضافی محدود کننده بین x ها را پدیده تفکیک در داخل محلول عرضه می‌کند. فرض کنید که سیستم ناهمگنی داریم که یکی از فازهای آن عبارت است از محلولی از نمک ۲ در داخل حلال ۱. همچنین فرض کنید که نمک طبق طرح نشان داده شده در شکل ۳.۱۶ الف تفکیک می‌شود. البته تمام یونها در داخل فاز مایع باقی می‌مانند و هیچ رسوبی به وجود نمی‌آید. در نتیجه، معادله زیر را داریم

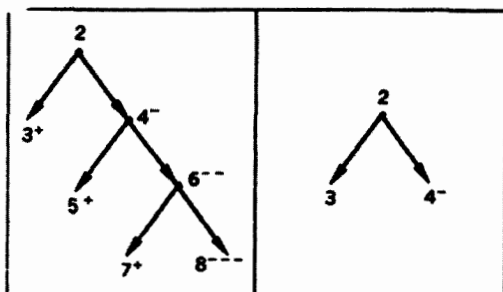
$$x_7 = x_8$$

که این واقعیت را می‌گوییم که محلول از نظر الکتریکی خنثی است. اگر، طبق طرح نشان داده شده در شکل ۳.۱۶ ب تفکیک چندگانه رخ دهد، سه معادله محدود کننده مستقل بین x ها وجود خواهد داشت که عبارتند از

$$x_7 = x_8 + x_9 + x_{10}$$

$$x_8 = x_8 + x_9$$

$$x_7 = x_8$$



(ب)

(الف)

شکل ۳.۱۶ تفکیک نمک که منجر به معادلات محدود کننده اضافی بین کسرهای مولی می شود. (الف) تفکیک یگانه. (ب) تفکیک چندگانه.

با افزودن این معادلات به یکدیگر، معادله غیرمستقل زیر را به دست می آوریم

$$x_3 + x_5 + x_7 = 3x_8 + 2x_6 + x_4$$

که واقعیت خنثی بودن الکتریکی را بیان می کند.

معادلات از نوع بالا را معادلات محدود کننده می نامیم و فرض می کنیم که z تای آنها مستقل از یکدیگر هستند. بنابراین می توانیم چهار نوع معادله بین T ، P و x ها به صورت زیر، بنویسیم:

۱. معادلات تعادل فاز [به تعداد $c(\varphi - 1)$].

۲. معادلات تعادل واکنش (به تعداد r).

۳. معادلات از نوع $\sum x = 1$ (به تعداد φ).

۴. معادلات محدود کننده (به تعداد z).

بنابراین، تعداد کل معادلات برابر است با

$$c(\varphi - 1) + r + \varphi + z$$

و طبق معمول تعداد کل متغیرها مساوی است با $c\varphi + 2$. بنابراین

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + r + \varphi + z]$$

یا

$$f = (c - r - z) - \varphi + 2$$

اگر تعداد مؤلفه‌ها، c' ، λ به صورت تعداد کل اجزای تشکیل دهنده منهای تعداد واکنشهای مستقل منهای تعداد معادلات محدودکننده مستقل تعریف کنیم، یعنی

$$c' = c - r - z \quad (۸-۱۶)$$

می‌توانیم همواره قاعده‌ی فاز را به همان شکل پیش بنویسیم، بدین ترتیب

$$f = c' - \varphi + 2 \quad (۹-۱۶)$$

۵.۱۶ تعیین تعداد مؤلفه‌ها

برای يك شخص مبتدی، مسأله تعیین مؤلفه‌ها در يك سیستم ناهمگن ممکن است قدری مشکل باشد. برپایه تجربه‌ای که از رفتار سیستمهای ناهمگن متداول به دست می‌آید، يك متخصص شیمی - فیزیک می‌تواند با شمارش کمترین تعداد اجزای تشکیل دهنده‌ای که خصوصیات آنها برای تعیین ترکیب يك فاز کافی است، تعداد مؤلفه‌ها را تعیین کند. اعتبار این قاعده عملی بسته به چند واقعیت اساسی است که مابین 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 نمک NaH_2PO_4 در آب و يك فاز بخار متشکل از بخار آب باشد. باید نشان داد که مادامی که هیچ دسویی بر اثر واکنش بین نمک و آب تشکیل نشود، هرگونه واکنش دیگری هم که در محلول روی دهد، تعداد مؤلفه‌ها مساوی ۲ است.

۱. تمام تفکیکها را نادیده می‌گیریم. دو جزء تشکیل دهنده داریم و هیچ گونه واکنش شیمیایی و هیچ معادله محدودکننده‌ای وجود ندارد. بنابراین

$$c' = 2 - 0 - 0 = 2$$

۲. تفکیک یگانه نمک را در نظر می‌گیریم. چهار جزء تشکیل دهنده، NaH_2PO_4 ، H_2O ، Na^+ ، H_2PO_4^- ، و يك واکنش شیمیایی



و نیز يك معادله محدودکننده

$$x_{\text{Na}^+} = x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

وجود دارند. بنابراین، $c' = 4 - 1 - 1 = 2$.

۳. تفکیک چندگانه نمک را در نظر می‌گیریم. هفت جزء تشکیل‌دهنده و سه واکنش شیمیایی مستقل، همان‌گونه که در شکل ۴.۱۶ الف نشان داده شده است، و دو معادله محدودکننده مستقل به صورت

$$x_{Na^+} = x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}} + x_{H_2PO_4^-}$$

و

$$x_{H^+} = 2x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}}$$

وجود دارند. (با افزودن این دو معادله به یکدیگر، معادله مستقلی به دست می‌آید که بیان‌کننده خنثی بودن الکتریکی محلول است.) بنابراین

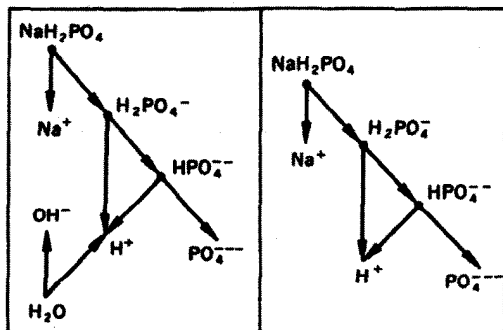
$$c' = 7 - 3 - 2 = 2$$

۴. آب نیز تفکیک می‌شود. هشت جزء تشکیل‌دهنده و چهار واکنش شیمیایی مستقل، همان‌گونه که در شکل ۴.۱۶ ب نشان داده شده است، و دو معادله محدودکننده مستقل به صورت

$$x_{Na^+} = x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}} + x_{H_2PO_4^-}$$

و

$$x_{H^+} = 2x_{PO_4^{3-}} + x_{HPO_4^{2-}} + x_{OH^-}$$



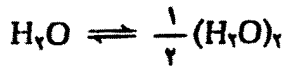
(ب)

(الف)

شکل ۴.۱۶ تفکیک چندگانه NaH_2PO_4 . (الف) بدون تفکیک آب؛ (ب) با تفکیک آب.

وجود دارند. بنابراین، $c' = 8 - 2 - 2 = 2$.

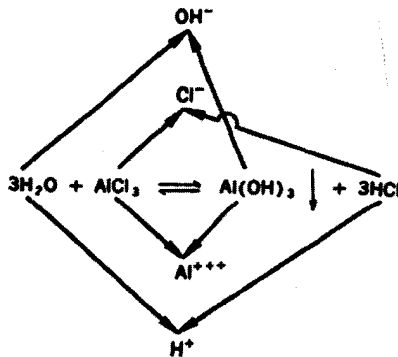
۵. آب تشکیل می‌شود. جزء تشکیل‌دهنده نهم، $(H_2O)_2$ ؛ در اثر پنجمین واکنش مستقل، یعنی واکنش زیر، به وجود می‌آید



باز هم همان دو معادله محدودکننده مستقل وجود دارند، و لذا $c' = 9 - 5 - 2 = 2$.

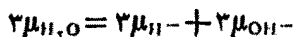
بنابراین، روشن است که نوع تغییرات شیمیایی که دره محلول رخ می‌دهد مهم نیست. تعداد مؤلفه‌ها همواره مساوی ۲ است. مشروط بر اینکه هیچ رسوبی به وجود نیاید.

مثال ۰۲. برای بررسی اثر رسوب، مخلوطی از $AlCl_3$ و آب را در نظر می‌گیریم. در این مورد، $AlCl_3$ با آب ترکیب می‌شود و $Al(OH)_3$ را تشکیل می‌دهد که مقداری از آن، طبق واکنش نشان داده شده در شکل ۵.۱۶، از محلول 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 $AlCl_3$ در آب به وجود می‌آید.

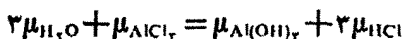
معادلات تعادل واکنش مربوط به چهار تفکیک را به گونه زیر بنویسیم



و



و دو معادله اول را با هم جمع کنیم و حاصل جمع دو معادله آخر را از آن کم کنیم داریم

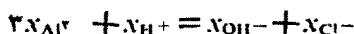


که عبارت است از معادله تعادل واکنش مربوط به واکنش



که می بینیم واکنشی است غیرمستقل.

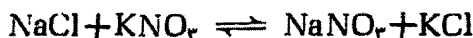
چون قسمتی از $Al(OH)_3$ رسوب کرده است، تنها یک معادله محدودکننده وجود دارد که آن هم معادله ای است که خنثی بودن محلول را از نظر الکتریکی بیان می کند، یعنی



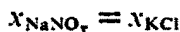
در نتیجه، $c' = 8 - 4 - 1 = 3$ و با وضعیت جالب توجهی روبرو هستیم که در آن یک سیستم ناهمگن که در ابتدا با مخلوط کردن دو ماده به وجود آمده بود، دارای سه مؤلفه است.

مثال ۳. به عنوان آخرین مثال، سیستمی را در نظر می گیریم که مشتمل است بر بخار آب و محلولی که شامل مقادیر دلخواهی از $NaCl$ و KNO_3 است.

۱. تمام تفکیکها را نادیده می گیریم. تعداد پنج جزء، یعنی H_2O ، $NaCl$ ، KNO_3 ، $NaNO_3$ ، KCl ؛ یک واکنش

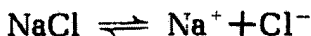
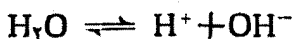


و یک معادله محدودکننده



وجود دارند. بنابراین، $c' = 5 - 1 - 1 = 3$.

۲. تمام واکنشها را در نظر می‌گیریم. تعداد یازده جزء وجود دارد که واکنشهای زیر را انجام می‌دهند



باید یادآور شد که واکنش



مستقل از پنج معادله پیش نیست بلکه معادله تعادل واکنش آن را می‌توان با جمع کردن معادلات دوم و سوم و کم کردن حاصل جمع معادلات چهارم و پنجم از آن به‌دست آورد.

تعداد سه معادله محدودکننده وجود دارند. اولین آنها، یعنی

$$x_{\text{Na}^+} + x_{\text{NaNO}_3} = x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{KCl}}$$

این واقعیت را بیان می‌کند که مقدار سدیمی که NaCl (برای تشکیل Na^+ و NaNO_3) از دست می‌دهد مساوی است با مقدار کلری که NaCl (برای تشکیل Cl^- و KCl) از دست می‌دهد. دومین معادله، یعنی

$$x_{\text{K}^+} + x_{\text{KCl}} = x_{\text{NO}_3^-} + x_{\text{NaNO}_3}$$

به گونه‌ای مشابه از دست دادن پتاسیم و نیترات توسط KNO_3 را بیان می‌کند. سومین معادله عبارت است از

$$x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-}$$

(معادله غیرمستقل خنثی بودن الکتریکی با افزودن این سه معادله به یکدیگر به‌دست می‌آید). بنابراین $c' = 11 - 5 - 3 = 3$.

اگر با مقادیر دلخواهی از همه پنج ماده (H_2O ، NaCl ، KNO_3 ، NaNO_3 و KCl) شروع کنیم، بازهم یازده جزء و پنج واکنش مستقل

وجود دارند، اما فقط ۲ معادله محدودکننده داریم که عبارتند از

$$x_{Na^+} + x_{K^+} + x_{H^+} = x_{Cl^-} + x_{NO_3^-} + x_{OH^-}$$

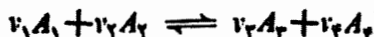
که بیانگر خنثی بودن الکتریکی است، و

$$x_{H^+} = x_{OH^-}$$

$$c' = 11 - 5 - 2 = 4 \text{ بنابراین،}$$

۶.۱۹ جابجایی تعادل

یک سیستم ناهمگن متشکل از φ فاز و c جزء را که چهارتای آن دستخوش واکنش



می‌شوند در نظر می‌گیریم. هر فرایند بینهایت کوچکی که شامل تغییری در دما، فشار، و ترکیب فازها باشد، با تغییری در تابع گیبس برابر با

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \dots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} \\ + \dots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \dots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)}$$

همراه است. عموماً، در خلال چنین تغییرات بینهایت کوچکی، نه درین فازها تعادلی وجود دارد و نه از نظر واکنش شیمیایی تعادل برقرار است. لازمه تعادل شیمیایی کامل هم تعادل فاز و هم تعادل واکنش است. فرض کنید که ما فقط تعادل فاز را در نظر بگیریم، در آن صورت

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\varphi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\varphi)}$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \dots = \mu_c^{(\varphi)}$$

و تغییر تابع گیبس خواهد شد

$$dG = -\varphi S dT + V dP + \mu_1 (dn_1^{(1)} + \dots + dn_1^{(\varphi)}) \\ + \dots + \mu_r (dn_r^{(1)} + \dots + dn_r^{(\varphi)}) + \mu_s (dn_s^{(1)} + \dots + dn_s^{(\varphi)}) \\ + \dots + \mu_c (dn_c^{(1)} + \dots + dn_c^{(\varphi)})$$

$$dn_1^{(1)} + \dots + dn_1^{(\varphi)} = -(n_o + n'_o)v_1 d\epsilon$$

$$dn_2^{(1)} + \dots + dn_2^{(\varphi)} = -(n_o + n'_o)v_2 d\epsilon$$

$$dn_3^{(1)} + \dots + dn_3^{(\varphi)} = +(n_o + n'_o)v_3 d\epsilon$$

$$dn_4^{(1)} + \dots + dn_4^{(\varphi)} = +(n_o + n'_o)v_4 d\epsilon$$

$$dn_5^{(1)} + \dots + dn_5^{(\varphi)} = 0$$

$$dn_6^{(1)} + \dots + dn_6^{(\varphi)} = 0$$

بنابراین، تغییر حاصل در تابع گیبس در خلال يك فرایند بینهایت كوچك، كه در آن تعادل فاز وجود دارد اما تعادل واكنش وجود ندارد، عبارت است از

$$dG = -S dT + V dP + (n_o + n'_o)(v_3\mu_3 + v_4\mu_4 - v_1\mu_1 - v_2\mu_2) d\epsilon$$

چون تحت این شرایط G تابعی است از T ، P ، و ϵ ، نتیجه می‌شود كه

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V$$

و

$$\frac{\partial G}{\partial \epsilon} = (n_o + n'_o)(v_3\mu_3 + v_4\mu_4 - v_1\mu_1 - v_2\mu_2)$$

هنگامی كه در دمای T و فشار P تعادل واكنش وجود دارد، باید به ازای ϵ داشته باشیم $\partial G / \partial \epsilon = 0$. اگر به حالت تعادل اندك متفاوتی در دمای $T + dT$ و فشار $P + dP$ برویم، درجه جدید واكنش مساوی خواهد بود با $\epsilon_e + d\epsilon_e$ ، و تغییر حاصل در $\partial G / \partial \epsilon$ در خلال این فرایند صفر خواهد بود. بنابراین

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right) = 0$$

اما

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right) &= \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \epsilon} dT + \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \epsilon} dP + \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} d\epsilon = 0 \\ &= \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} d\epsilon = 0 \\ &= -\frac{\partial S}{\partial \epsilon} dT + \frac{\partial V}{\partial \epsilon} dP + \frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon^2} d\epsilon = 0 \end{aligned}$$

از حل این معادله به ازای $d\epsilon = d\epsilon_c$ ، داریم

$$d\epsilon_c = \frac{\partial S/\partial \epsilon}{\partial^2 G/\partial \epsilon^2} dT - \frac{\partial V/\partial \epsilon}{\partial^2 G/\partial \epsilon^2} dP \quad (10-16)$$

با در نظر گرفتن اینکه در تعادل ترمودینامیکی، $dQ = T dS$ ، یا

$$\left(\frac{dQ}{d\epsilon}\right)_{T,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right)_{T,P} \quad (11-16)$$

خواهیم داشت

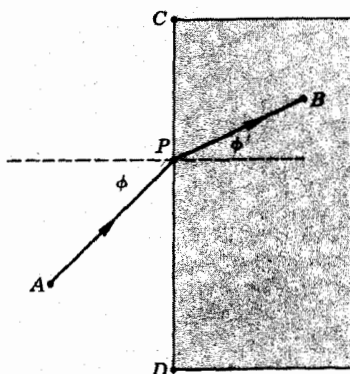
$$\left(\frac{\partial \epsilon_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\left(\frac{dQ}{d\epsilon}\right)_{T,P}}{T(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,P}} \quad (12-16)$$

$$\left(\frac{\partial \epsilon_c}{\partial P}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \epsilon)_{T,P}}{(\partial^2 G/\partial \epsilon^2)_{T,P}} \quad (13-16)$$

چون به هنگام تعادل ترمودینامیکی، G کمینه است، پس $\partial^2 G/\partial \epsilon^2$ مثبت است. بنابراین، معادله (۱۲-۱۶) می گوید که افزایش دما در فشار ثابت همواره باعث می شود که واکنش در جهتی انجام گیرد که در آن، به هنگام ثابت بودن T و P ، حرارت جذب می شود؛ در حالی که از معادله (۱۳-۱۶) پیداست که افزایش فشار در دمای ثابت باعث می شود که واکنش در جهتی انجام گیرد که در آن، به هنگام ثابت بودن T و P ، حجم کاهش می یابد.

مسائل

۱-۱۶ تمام نقاطی که در شکل م ۱-۱۶ با حروف مشخص شده اند، در یک صفحه واقع اند.

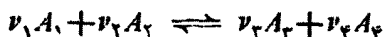


شکل م ۱-۱۶

خط CD صفحه را به دوناچه تقسیم می‌کند؛ موجی در طرف چپ دارای سرعت v و در طرف راست دارای سرعت v' است. به روش لاگرانژ نشان دهید که زمانی که موج برای طی مسیر APB لازم دارد هنگامی کمینه است که $v/v' = \sin \phi / \sin \phi'$ باشد.

۲-۱۶ يك فلز داغ به جرم m ، گرمای ویژه c_m و دمای T_i را به داخل مایع سردتری به جرم m' ، گرمای ویژه c'_m و دمای T'_i می‌کنیم. تمامی سیستم از نظر حرارتی عایق-بندی شده است. اگر دمای نهایی فلز T_f و از آن مایع T'_f باشد، به روش لاگرانژ نشان دهید که شرط بیشینه بودن تغییر انتروپی جهان عبارت است از $T_f = T'_f$.

۳-۱۶ يك مخلوط همگن از چهار گاز کامل را که می‌توانند دستخوش واکنش



شوند، در نظر بگیرید. اگر در آغاز

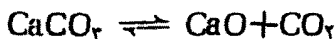
(الف) مقادیر دلخواهی از فقط A_1 و A_2

(ب) مقادیر دلخواهی از هر چهار گاز

(ج) فقط تعداد ν_1 مول از A_1 و ν_2 مول از A_2

داشته باشیم، چند مؤلفه وجود دارد؟

۴-۱۶ يك سیستم متشکل از يك فاز جامد کربنات کلسیم (CaCO_3)، يك فاز جامد اکسید کلسیم (CaO) و يك فاز گازی مرکب از مخلوطی از بخار CO_2 و CaCO_3 و بخار CaO را در نظر بگیرید. مقادیر هر سه جزء در ابتدا دلخواه است. مواد یاد شده آنهایی هستند که در يك کوره آهک‌پزی، که واکنش



در آن رخ می‌دهد، حضور دارند.

(الف) چند مؤلفه وجود دارد و درجه آزادی چقدر است؟

(ب) با فرض اینکه فاز گازی مخلوطی باشد از گازهای کامل، نشان دهید

$$\frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{NH}_4\text{HS}}} = K$$

(ج) اگر CaCO_3 جامد به درون يك اتاقک تخلیه شده از هوا وارد شود، چند

مؤلفه وجود خواهد داشت و درجه آزادی چه خواهد بود؟

۵-۱۶ هیدروسولفور آمونیوم جامد (NH_4HS) با مقادیر دلخواهی از گازهای NH_3 و

H_2S مخلوط می‌شود و تولید يك سیستم ۲ فازي سه جزئی می‌کند که دستخوش واکنش زیر می‌شود



(الف) چند مؤلفه وجود دارد و درجه آزادی چقدر است؟
 (ب) با فرض اینکه فاز گازی مخلوطی باشد از گازهای کامل، نشان دهید

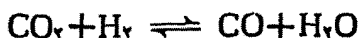
$$\frac{P_{NH_3} P_{H_2S}}{P_{NH_4HS}} = K$$

(ج) اگر NH_4HS جامد در داخل يك اتاقك تخلیه شده از هوا قرار داده شود، چند مؤلفه وجود خواهد داشت و درجه آزادی چقدر خواهد بود؟
 ۶-۱۶ در سیستمی که متشکل از مقادیر دلخواهی آب، کلرورسدیم، و کلرورباريوم است، چند مؤلفه وجود دارد؟

۷-۱۶ در دمای زیاد، واکنشهای زیر رخ می‌دهند



و



اگر در آغاز

(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؟

۸-۱۶ سیستمی متشکل از يك فاز مایع خالص در تعادل با يك فاز گازی را در نظر بگیرید. فاز گازی خود از مخلوطی از بخار همین مایع و يك گاز بی اثر غیر قابل حل در این مایع تشکیل شده است. فرض کنید که گاز بی اثر (گاهی اوقات گاز بیگانه هم خوانده می‌شود) بتواند وارد فاز گازی شود و یا از آن خارج گردد، به گونه‌ای که فشار کلی را بتوان به دلخواه تغییر داد.

(الف) چند مؤلفه وجود دارد و درجه آزادی چقدر است؟

(ب) با فرض اینکه فاز گازی مخلوطی باشد از گازهای کامل، نشان دهید

$$g'' = RT(\phi - \ln p)$$

که در آن v^g تابع گیبس مولی مایع است و ϕ و p مربوط به بخارند.
 (ج) فرض کنید که مقدار بیشتری گاز بی اثر افزوده شود و به این ترتیب فشار در دمای ثابت افزایش یابد و از P به $P+dP$ برسد. نشان دهید

$$v^g dP = RT \frac{dP}{P}$$

که در آن v^g حجم مولی مایع است که عملاً ثابت است.
 (د) با انتگرال گیری، در دمای ثابت، از یک حالت اولیه، که در آن هیچ گاز بیگانه وجود ندارد، تا یک حالت نهایی که در آن فشار کلی و فشار جزئی بخار بترتیب P و p هستند، نشان دهید

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{v^g}{RT} (P - P_0) \quad (\text{معادله گیبس})$$

که در آن P_0 فشار بخار به هنگامی است که گاز بیگانه حضور ندارد.
 (ه) در مورد آب در 0°C که در آن $P_0 = 4.57 \text{ mm Hg}$ ، نشان دهید که هنگامی که آن قدر هوا در بالای آب وجود داشته باشد که فشار کلی مساوی 10 atm شود، داریم $p = 4.61 \text{ mm Hg}$.

۹-۱۶ تابع گیبس G یک فاز مایع که شامل یک حلال و مقادیر بسیار کمی از چند جسم حل شده در آن است عبارت است از

$$G = \mu_0 n_0 + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots$$

که شاخص پایینی صفر اشاره به حلال دارد، و

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k$$

(الف) با به کار گرفتن رابطه $V = (\partial G / \partial P)_T$ ، نشان دهید

$$V = \sum n_k v_k$$

(ب) با به کار گرفتن رابطه $H = G - T(\partial G / \partial T)_P$ ، نشان دهید

$$H = \sum n_k h_k$$

که به معنای این است که گرمای ترقیق وجود ندارد.

۱۰-۱۶ مقدار بسیار کمی شکر در داخل آب حل شده و محلول حاصل با بخار آب خالص در حال تعادل است.

(الف) نشان دهید که معادله تعادل فاز عبارت است از

$$g''' = g'' + RT \ln(1-x)$$

که در آن g''' تابع گیبس مولی بخار آب، g'' تابع گیبس مولی آب خالص و x کسر مولی شکر در محلول است.

(ب) نشان دهید که برای یک تغییر بینهایت کوچک x در دمای ثابت

$$(g''' - g'') dP = RT d \ln(1-x)$$

(ج) با فرض اینکه بخار نظیر یک گاز کامل عمل می کند و v'' ثابت است، از معادله

قبل در دمای ثابت از یک حالت اولیه $x=0$ ، $P=P_0$ تا یک حالت نهایی $x=x$ و $P=P_x$ انتگرال بگیرید و رابطه زیر را به دست 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) صرف نظر کردن از آخرین جمله سمت راست را توجیه کنید و نشان دهید که

$$P_x = P_0(1-x) \quad (\text{قانون راول})$$

یا

$$\frac{P_0 - P_x}{P_0} = x$$

۱۱-۱۶ سیستم یاد شده در مسأله ۱۰-۱۶ را در نظر بگیرید و فرض کنید که x معرف کسر مولی شکر باشد.

(الف) برای یک تغییر بینهایت کوچک x در فشار ثابت، نشان دهید

$$-s''' dT = -s'' dT + R \ln(1-x) dT + RT d \ln(1-x)$$

(ب) با جایگزینی مقدار به دست آمده از معادله تعادل فاز برای $R \ln(1-x)$ ،

نشان دهید که (الف) تبدیل می شود به

$$0 = \frac{h''' - h''}{T} dT + RT d \ln(1-x)$$

(ج) با در نظر گرفتن اینکه $x \ll 1$ ، و $h''' - h''$ گرمای نهان تبخیر I_F است، نشان دهید که افزایش نقطه جوش عبارت است از

$$\Delta T = \frac{RT^2}{I_F} x$$

۱۶-۱۲ مقدار بسیار کمی شکر در آب حل شده است و محلول حاصل با یخ خالص در حال تعادل است. معادله تعادل فاز عبارت است از

$$g' = g'' + RT \ln(1-x)$$

که در آن

g' تابع گیبس مولی یخ خالص =

g'' تابع گیبس مولی آب خالص =

x کسر مولی شکر در محلول =

(الف) برای یک تغییر بینهایت کوچک x ، در فشار ثابت، نشان دهید

$$-s' dT = -s'' dT + R \ln(1-x) dT + RT d \ln(1-x)$$

(ب) با جایگزینی مقدار به دست آمده از معادله تعادل فاز برای $R \ln(1-x)$ ،

نشان دهید که (الف) تبدیل می شود به

$$\frac{h'' - h'}{T} dT = RT d \ln(1-x)$$

(ج) با در نظر گرفتن اینکه $x \ll 1$ ، و $h'' - h'$ گرمای ذوب I_F است، نشان

دهید که کاهش نقطه انجماد برابر است با

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{I_F} x$$

۱۶-۱۳ در دستگاه فشار اسمزی نشان داده شده در شکل ۱۶-۲، فرض کنید که فشار

حلال خالص P_0 ، و فشار محلول رقیق P ، و دما در همه جا T باشد. تابع گیبس مولی

حلال خالص عبارت است از g'' .

(الف) نشان دهید که به هنگام تعادل

$$g''(T, P_0) = g''(T, P) + RT \ln(1-x)$$

که در آن x عبارت از کسر مولی جسم حل شده است.

مباحث ویژه

۱۰۱۷ سیم تحت کشش

در مورد يك فرایند بینهایت كوچك برگشت پذیر مربوط به يك سیم تحت کشش، دو قانون ترمودیناميك معادله زیر را به دست می دهند

$$T dS = dU - \mathcal{F} dL$$

بنابراین، برای به دست آوردن يك معادله مطلوب برای سیم تحت کشش، فقط لازم است معادله مربوط به يك سیستم هیدروستاتیکی را انتخاب کنیم و در آن \mathcal{F} را جایگزین P و L را جایگزین V کنیم. بدین ترتیب، دومین معادله $T dS$ به صورت زیر درمی آید

$$T_s dS = C \mathcal{F} dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_s d\mathcal{F} \quad (1-17)$$

کاربرد این معادله در فرایندهای بی دررو و همدا در چند مسأله در پایان فصل نشان داده خواهد شد.

۲۰۱۷ فیلم سطحی

برای به دست آوردن هر معادله مطلوبی برای يك فیلم سطحی، فقط لازم است که در معادله

نشان داد، که σ کشش سطحی در 0°C ، t_c دمای بحرانی و n مقدار ثابتی بین ۱ و ۲ است. برای مثال در مورد آب داریم، $\sigma_0 = 75.85 \text{ dyn/cm}$ ، $t_c = 374^\circ\text{C}$ و $n = 1.72$. چون $d\sigma/dT$ همان $d\sigma/dt$ است، تمام کمیت‌های لازم برای محاسبه $(U - U_0)/A$ در دسترس هستند. داده‌های مربوط به آب در جدول ۱۰۱۷ درج شده‌اند.

جدول ۱۰۱۷ کشش سطحی، انرژی سطحی، و گرمای تبخیر آب*

t_c , kJ/kg	$\frac{U - U_0}{A}$ ergs/cm ²	σ , dyn/cm	T , K
۲۵۰۱	۱۴۳	۷۵٫۸۵۰	۲۷۳
۲۲۵۷	۱۳۸	۵۸٫۹۹۱	۳۷۳
۱۹۳۹	۱۲۹	۳۷٫۷۷۷	۴۷۳
۱۷۱۴	۱۲۲	۲۶٫۱۱۳	۵۲۳
۱۴۰۳	۱۱۱	۱۴٫۲۲۹	۵۷۳
۸۹۳	۸۰	۳٫۶۶۴	۶۲۳
۰	۰	۰	۶۴۷

$$* 1 \text{ dyn/cm} = 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}, \quad 1 \text{ erg/cm}^2 = 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

۳۰۱۷ پیل بوگشت پذیر

معادلات مربوط به پیل بوگشت پذیری را که فقط مرکب از جامدات و مایعات است می‌توان از معادلات مربوط به یک سیستم شیمیایی، با جایگزینی V با Z و P با σ - به دست آورد. بدین ترتیب، اولین معادله $T dS$ به صورت زیر درمی‌آید

$$T dS = C_z dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_z dS \quad (4-17)$$

و برای یک پیل بوگشت پذیر اشباع شده که نیروی محرکه الکتریکی آن فقط به دما بستگی

متناظر مربوط به یک سیستم هیدروستاتیکی، A را جایگزین V و \mathcal{L} را جایگزین P کنیم. بدین ترتیب، اولین معادله $T dS$ به صورت زیر درمی آید

$$T dS = C_A dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} \right)_A dA \quad (2-17)$$

مقدار بسیار کمی مایع را که به صورت قطره ای بایک فیلم سطحی خیلی کوچک درآمده است در نظر بگیرید. فرض کنید که به کمک یک قاب سیمی مناسب، فیلم سطحی به طور همدمنا منبسط شود تا اینکه مساحت آن، A ، از مقدار اولیه خیلی بزرگتر شود. اگر کشش سطحی فقط تابعی از دما باشد، گرمای منتقل شده برابر خواهد بود با

$$Q = -T \frac{d\mathcal{L}}{dT} (A - 0)$$

و کار انجام شده برابر است با

$$W = \mathcal{L} (A - 0)$$

از قانون اول داریم

$$U - U_0 = \left(\mathcal{L} - T \frac{d\mathcal{L}}{dT} \right) A$$

که U انرژی مایعی است که مساحت آن عملاً صفر است، و U انرژی مایع با مساحت A است. بنابراین داریم

$$\boxed{\frac{U - U_0}{A} = \mathcal{L} - T \frac{d\mathcal{L}}{dT}} \quad (3-17)$$

طرف چپ معادله را به عنوان انرژی بر واحد مساحت که فقط به سطح وابسته است، یعنی انرژی سطحی بر واحد مساحت تعبیر می کنند. این نکته قابل ملاحظه است که $(U - U_0)/A$ دارای همان ابعاد \mathcal{L} ، یعنی ژول بر متر مربع، معادل با نیوتون بر متر، می باشد. به کمک معادله (۳-۱۷) می توان انرژی سطحی بر واحد مساحت فیلم را پس از آنکه کشش سطحی به صورت تابعی از دما اندازه گرفته شد، محاسبه کرد.

در دمای بحرانی، کشش سطحی تمام مایعات صفر است. کشش سطحی یک مایع خالص که با بخار خود در حال تعادل است را معمولاً می توان با فرمولی از نوع

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 \left(1 - \frac{t}{t_c} \right)^2$$

نشان داد، که δ کشش سطحی در 0°C ، t_c دمای بحرانی و n مقدار ثابتی بین ۱ و ۲ است. برای مثال در مورد آب داریم، $\delta_0 = 75.95 \text{ dyn/cm}$ ، $t_c = 374^\circ\text{C}$ و $n = 1.72$. چون $d\delta/dT$ همان $d\delta/dt$ است، تمام کمیت‌های لازم برای محاسبه $(U-U_0)/A$ در دسترس هستند. داده‌های مربوط به آب در جدول ۱۰۱۷ درج شده‌اند.

جدول ۱۰۱۷ کشش سطحی، انرژی سطحی، و گرمای تبخیر آب*

t_c , kJ/kg	$\frac{U-U_0}{A}$ ergs/cm ²	δ , dyn/cm	T , K
۲۵۰۱	۱۴۳	۷۵٫۹۵	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

$$* 1 \text{ dyn/cm} = 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}, \quad 1 \text{ erg/cm}^2 = 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

۳۰۱۷ پیل برگشت پذیر

معادلات مربوط به پیل برگشت پذیری را که فقط مرکب از جامدات و مایعات است می‌توان از معادلات مربوط به یک سیستم شیمیایی، با جایگزینی V با Z و P با g - به دست آورد. بدین ترتیب، اولین معادله $T dS$ به صورت زیر درمی‌آید

$$T dS = C_z dT - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_z dS \quad (۲-۱۷)$$

و برای یک پیل برگشت پذیر اشباع شده که نیروی محرکه الکتریکی آن فقط به دما بستگی

دارد، معادله تبدیل می شود به

$$T dS = C_p dT - T \frac{d\varepsilon}{dT} dZ$$

در مورد انتقال همدمای برگشت پذیر مقداری الکتریسیته برابر با $Z_f - Z_i$ داریم

$$Q = -T \frac{d\varepsilon}{dT} (Z_f - Z_i)$$

که وقتی الکتریسیته مثبت در مدار خارجی از الکتروود مثبت به الکتروود منفی می رود، $Z_f - Z_i$ منفی است. در خلال این فرایند، پیل کاری برابر با

$$W = \varepsilon (Z_f - Z_i)$$

تحويل می دهد. اگر در مدار خارجی، jN_f کولن الکتریسیته مثبت از مثبت به منفی برود j ظرفیت و N_f ثابت فاراده است - داریم

$$Z_f - Z_i = -jN_f$$

که از آنجا

$$Q = jN_f T \frac{d\varepsilon}{dT}$$

و

$$W = -jN_f \varepsilon$$

از قانون اول، تغییر انرژی داخلی برابر است با

$$U_f - U_i = -jN_f \left(\varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right)$$

هنگامی که فرایندی در فشار ثابت با یک تغییر حجم ناچیز روی می دهد، تغییر انرژی داخلی برابر تغییر انتالپی است. زیرا

$$H = U + PV$$

و

$$dH = dU + P dV + V dP$$

لذا، تحت شرایط مذکور، داریم

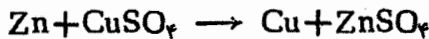
$$dH = dU$$

بنابراین، برای انتقال برگشت پذیر jN_f کولن الکتریسیته از داخل پیل برگشت پذیری که

حجم آن در فشار 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 الکتریسیته مثبت در مدار خارجی از الکترود مس به الکترود روی، با واکنش زیر همراه است



وقتی jN_F کولن الکتریسیته منتقل می‌شود، یک مول از هر یک از اجزای اولیه از بین می‌رود و یک مول از هر یک از اجزای نهایی تشکیل می‌شود. تغییر انتالپی در این مورد برابر است با انتالپی یک مول از هر یک از اجزای نهایی منهای انتالپی یک مول از هر یک از اجزای اولیه در همان دما و فشار. این تفاضل اصطلاحاً گرمای واکنش نامیده می‌شود و آن را با ΔH نشان می‌دهند. از این رو داریم

$$\Delta H = -jN_F \left(\mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \right) \quad (۵-۱۷)$$

در مورد یک پیل برگشت پذیر اشباع شده که در آن گازهایی آزاد می‌شوند، می‌توان به روش دقیق نشان داد (رک مسأله ۱۷-۲۰)

$$\Delta H = -jN_F \left[\mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p \right] \quad (۶-۱۷)$$

خصوصیت مهم این معادله آن است که بدون توسل به کالری سنجی، روشی برای اندازه گیری گرمای واکنش یک فعل و انفعال شیمیایی به دست می‌دهد. اگر واکنش بتواند در یک پیل الکتریکی صورت گیرد، آنچه که لازم است این است که نیروی محرکه الکتریکی پیل را در فشار اتمسفری بر حسب تابعی از دما اندازه بگیریم. بنابراین، گرمای واکنش توسط یک پتانسیل سنج و یک دماسنج اندازه گرفته می‌شود. هر دو اندازه گیری را می‌توان با دقت خیلی زیاد انجام داد، بنابراین روش فوق مقادیر گرمای واکنش را با دقتی به مراتب بیش از روشهای دیگر به دست می‌دهد. خوب است که مقادیر ΔH را که به طریق الکتریکی اندازه گرفته شده‌اند با مقادیری که از طریق کالری سنجی به دست آمده‌اند، مقایسه کنیم. این مقایسه برای چندین پیل در جدول ۲.۱۷ نشان داده شده است. اکثر مقادیر ΔH منفی هستند. ΔH منفی دلالت بر رانده شدن گرما، یعنی یک واکنش گرمازا دارد.

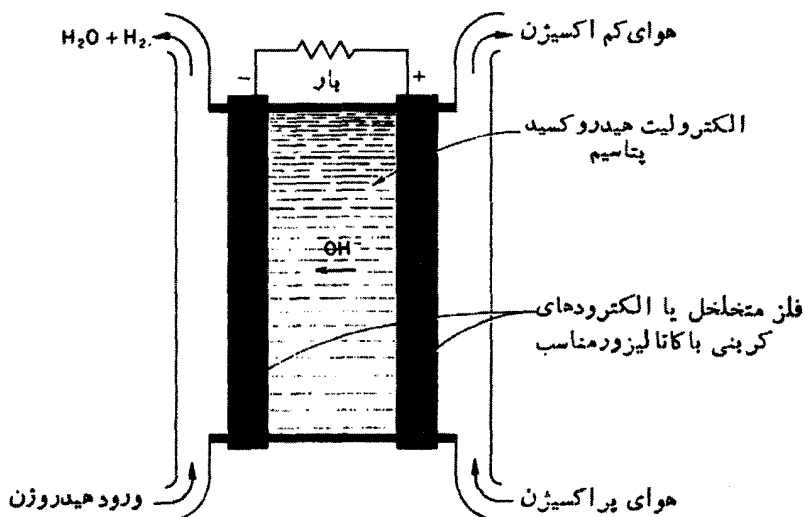
جدول ۲۰۱۷ پیلوهای برگشت پذیر ($N_F = 96500 \text{ C/mol}$)

ΔH روش گرماسنجی kJ/mol	ΔH روش الکتریکی kJ/mol	$\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ mV/K	Emf \mathcal{E} , V	ظرفیت j	T, K	واکنش
-۲۳۲	-۲۳۵	-۰٫۴۵۳	۱٫۰۹۳۴	۲	۲۷۳	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
-۲۰۶	-۲۰۷	-۰٫۲۱۰	۱٫۰۱۷۱	۲	۲۷۳	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$
-۱۶۵	-۱۶۸	-۰٫۶۵۰	۰٫۶۲۵۳	۲	۲۹۸	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$
- ۵۱٫۱	- ۵۱٫۱	-۰٫۱۷۳	۰٫۲۱۳۵	۲	۲۹۸	$\text{Pb} + 2\text{AgI} = 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$
+ ۳٫۷۷	+ ۵٫۴۵	+۰٫۳۳۸	۰٫۰۴۵۵	۱	۲۹۸	$\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{AgCl}$
- ۹۸٫۰	- ۹۶٫۰	+۰٫۱۴۵	۰٫۵۳۵۶	۲	۲۹۸	$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$
-۱۰۴	-۱۰۵	-۰٫۱۸۶	۰٫۲۹۰۰	۲	۲۹۸	$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$

۴.۱۷ پیل سوختی^۱

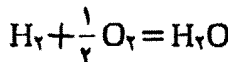
در پیل‌های برگشت‌پذیری که در جدول ۲.۱۷ آمده‌اند و همچنین در باتری مشهور اتومبیل، مواد واکنشگر و محصولات واکنش در داخل خود پیل جای دارند. در انواع جدید، که اصطلاحاً پیل سوختی نامیده می‌شوند، مواد واکنشگر بایک جریان ثابت وارد پیل می‌شوند و محصولات مدام از آن خارج می‌گردند و در همین حال پیل جریان ثابتی را به یک بار خارجی تحویل می‌دهد. یک نمونه از پیل سوختی طرح‌وار در شکل ۱.۱۷ رسم شده است. الکترولیت مورد استفاده، محلول آبی هیدروکسید پتاسیم است که به منظور تأمین منبعی غنی از یونهای هیدروکسید، انتخاب شده است. الکترودها از جنس فلز یا کربن‌اند که به طور مخصوصی پخته و پرورده شده‌اند و در آنها خلل و فرج متعددی، هر یک به قطر چند میکرون، ایجاد شده است. این خلل و فرج آنقدر کوچک هستند که عمل جذب الکترولیت را بر اساس خاصیت موینگی میسر می‌سازند و از حرکت هیدروژن موجود در یک الکترود و هوای موجود در الکترود دیگر جلوگیری می‌کنند.

در داخل خلل و فرج الکترود منفی، گاز هیدروژن به صورت اتمهای هیدروژن جذب می‌شود تا با یونهای OH^- ترکیب شود و تولید آب و الکترون کند. الکترون‌ها از داخل



شکل ۱.۱۷ نمودار طرح‌وار یک پیل سوختی هیدروژن-اکسیژن.

الکترودها به مدار خارجی می‌روند، در حالی که آب با جریان هیدروژن مخلوط می‌شود و به خارج می‌رود. در داخل خلل و فرج الکتروده مثبت، مولکولهای جذب شده اکسیژن با آب و الکترونهای ترکیب می‌شود تا یونهای هیدروکسیل و یونهای پرهیدروکسیل O_2H^- را تولید کند. بایک کاتالیزور مناسب، یونهای پرهیدروکسیل به یک یون اضافی هیدروکسیل و یک اتم اکسیژن تجزیه می‌شوند. اتمهای اکسیژنی که به این ترتیب تشکیل می‌شوند با یکدیگر متحد می‌شوند و مولکولهای اکسیژن را می‌سازند. اثر خالص واکنشهای انجام شده در داخل خلل و فرج دو الکتروده، به صورت واکنش زیر است



که کمیت‌های زیر در آن دخیل‌اند: گرمای واکنش ΔH در 1 atm و 298 K ، عبارت است از $Q = -286 \text{ kJ/mol}$ برای حفظ شرایط همدمايي در 298 K ، $Q = -286 \text{ kJ/mol}$ گرما باید بین پیل و محیط مجاور آن انتقال یابد. بنابراین کار خروجی $W = jN_F \mathcal{E}$ پیل سوختی عبارت است از

$$\begin{aligned} jN_F \mathcal{E} &= Q - \Delta H \\ &= (-286 + 286) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

بنابراین

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{238000 \text{ J/mol}}{2 \times 96500 \text{ C/mol}} \\ &= 1.23 \text{ V} \end{aligned}$$

ولتاژ خروجی واقعی این پیل هنگام تحویل جریان، کمتر از 1.23 V است، و این نه تنها به خاطر افت Ir در داخل پیل است بلکه به خاطر عدم حصول شرایط همدمايي نیز هست. کار مداوم پیل مستلزم این است که الکتروده دارای خلل و فرجی درست به اندازه مناسب باشند و این الکترودها با کاتالیزور مناسبی آمیخته شده باشند تا تجزیه یونهای پرهیدروکسیل را شروع کنند، و بالاخره اینکه هیچ ناخالصی 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 در پیش است.

۵.۱۲ دی‌الکتريک

معادلات ترمودینامیکی مناسب برای یک دی‌الکتريک را می‌توان بسادگی از معادلات مربوط به یک سیستم هیدروستاتیکی، از طریق جایگزینی P با $-E$ ، و V با Π ، به دست

آورد. بنابراین، دومین معادله $T dS$ به صورت زیر درمی آید

$$T dS = C_E dT + T \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_E dE \quad (۷-۱۷)$$

این معادله را می توان در مورد ۱) تغییر همدمای برگشت پذیر میدان الکتریکی، یا ۲) تغییر بی درروی برگشت پذیر میدان الکتریکی، به کار برد. تغییر دمای ناشی از فرایند دوم، به اثر الکتروکالریک^۱ معروف است.

مختصات ترمودینامیکی یک دی الکتریک عبارتند از E ، Π ، T ، و یک معادله حالت رابطه ای است بین این مختصات. اگر دما خیلی پایین نباشد، یک معادله حالت نمونه برای گاز رقیق بامولکولهای قطبی عبارت است از

$$\frac{\Pi}{V} = \left(a + \frac{b}{T} \right) E \quad (۸-۱۷)$$

که در آن، a و b مقادیر ثابتی هستند. تغییرات قطبی شدن را که به دنبال تغییرات دما می آیند اثر ظرف الکترونیک^۲ می نامند.

بعضی از اجسام در غیاب میدان الکتریکی E ، دارای قطبش دائمی Π هستند. این اثر به سبب شباهتش با فرومغناطیس، فروالکتروسیسته^۳ نامیده می شود. ساده ترین جسم فروالکتریک تیتانات باریم یا BaTiO_3 است که در دمای اتاق دارای یک قطبش خودبه خود است. با بالا بردن دمای فروالکتریک، جسم از یک دمای گذار T_C عبور می کند که اصطلاحاً دمای فروالکتریک کودی خوانده می شود. این دما، حالت قطبی شده دمای پایین^۴ را از حالت قطبی نشده دمای بالا^۵ جدا می سازد. معادله حالت برای یک جسم فروالکتریک در دمایی بالای T_C عبارت است از

$$\frac{\Pi}{V} = \frac{\alpha'}{T - T_C} \quad (۹-۱۷)$$

که در آن α' مقداری است ثابت. معادله (۹-۱۷) گاهی اوقات، به خاطر شباهتش با معادله (۱۱-۱۳)، قانون کوری - ویس^۶ برای فروالکتریکها خوانده می شود. رفتار فروالکتریکی در نزدیکی دمای گذار T_C را می توان با روشهایی که در بخش ۵.۱۳ مورد بحث قرار گرفتند، بررسی کرد. دماهای کوری برای فروالکتریکها در جدول ۳.۱۷ درج شده است. یک جسم کشسان که به کمک مختصات σ ، L ، و T قابل توصیف است، به هنگام

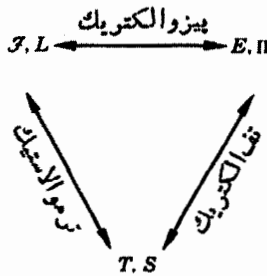
- | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1. electrocaloric effect | 2. pyroelectric |
| 3. ferroelectricity | 4. low-temperature polarized state |
| 5. high-temperature unpolarized state | 6. Curie-Weiss law |

جدول ۳۰۱۷ دمای کوری برای فروالکتريکها

دمای فروالکتريک کوری T_c, K	جسم فروالکتريک
۹۶	KH_2AsO_7
۱۱۱	PbH_2AsO_4
۱۲۳	KH_2PO_4
۱۴۷	RbH_2PO_4
۲۱۳	KD_2PO_4
۳۹۳	$BaTiO_3$
۷۱۲	$KNbO_3$
۷۶۳	$PbTiO_3$
۸۹۰	$LiTaO_3$
۱۴۷۰	$LiNbO_3$

تغيير تنش يا تغيير طول، دستخوش تغييرات بی درروی دما یا تغييرات همدمای انتروبی می شود. این اثرها را می توان ترموالاستیک خواند. يك دی الکتريک همسانگرد که مختصات آن عبارتند از E ، Π ، و T ، به هنگام تغيير شدت الکتريکی يا تغيير قطبش، دستخوش تغييرات بی درروی دما یا تغييرات همدمای انتروبی می شود. این اثرها را می توان تف الکتريک خواند. اگر يك سيستم واقع در ميدان الکتريکی، به هنگام تغيير تنش دستخوش تغييرات همدمای يا بی درروی قطبش شود، یا به هنگام تغيير شدت الکتريکی دستخوش تغييرات همدمای يا بی درروی تنش شود، می گوییم که سيستم پیزوالکتريک است. این پدیده ها، موسوم به اثر پیزوالکتريک هستند.

از شکل ۲۰۱۷ پیداست که اثرهای پیزوالکتريک در حقیقت ترکیبی از اثرهای ترموالاستیک و تف الکتريک هستند. ساده ترین نوع جسم پیزوالکتريک تحت ساده ترین نوع فشار - مثلاً، تحت يك تنش خالص که فقط در يك راستا اعمال می شود و يك ميدان الکتريکی يکنواخت در آن راستا - به کمک پنج مختصه ϵ ، L ، E ، Π ، و T قابل توصیف است.

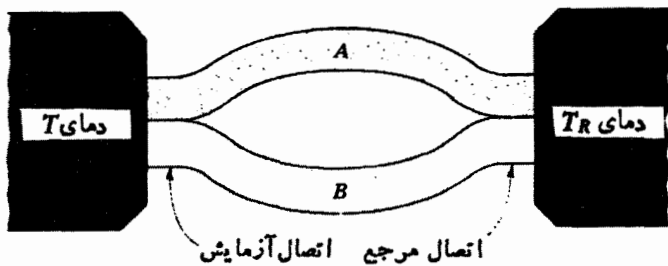


شکل ۲۰۱۷ رابطه بین اثرهای پیزوالکتریک، تروالاستیک و تفالکتریک.

در مورد بلورهای واقعی، نظیر نمک رشل، کوارتز، و دی‌هیدروژن فسفات آمونیوم، با چندین مؤلفه تنش^۲ و کرنش^۳ سروکار داریم که هر مؤلفه به میدان و چندین مؤلفه دیگر وابسته است، از این رو، معادلات مربوطه خیلی پیچیده خواهند بود.

۶.۱۷ پدیده‌های تروالکتریک

وقتی دو فلز یا نیمه‌رسانای غیرمشابه را به یکدیگر متصل کنند و پیوندگاهها در دماهای متفاوتی نگهداشته شوند، پنج پدیده به‌طور همزمان رخ می‌دهند: اثر زبک^۴، اثر ژول^۵، اثر فوریه^۶، اثر پلتیه^۷، و اثر تامسون^۸. ما هریک از این اثرها را اجمالاً بررسی می‌کنیم. ۱. اثر زبک. در شکل ۳.۱۷، پیوندگاههای یک ترموکوپل، که متشکل از دو



شکل ۳.۱۷ ترموکوپل متشکل از رساناهای A و B، با پیوندگاههای 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 با منابع گرمایی متفاوتی قرار دارند. پیوندگاه گرمتر در دمای T را پیوندگاه آزمون، و پیوندگاه دیگر در دمای T_R را پیوندگاه مرجع می‌نامیم. وجود یک نیروی محرکه حرارتی \mathcal{E}_{AB} در مدار به اثر ذبک مشهور است. وقتی دمای پیوندگاه مرجع را ثابت نگه می‌داریم، می‌بینیم که نیروی محرکه حرارتی تابعی است از دمای T مربوط به پیوندگاه مرجع. این امر، همان‌طور که در فصل ۱ تشریح شد، باعث شده است که از ترموکوپل به عنوان یک دماسنج استفاده شود.

اثر ذبک، از این امر ناشی می‌شود که چگالی حاملهای بار (الکترونها در یک فلز) از یک رسانا به رسانای دیگر متفاوت است و بستگی به دما دارد. وقتی دو رسانای مختلف طوری به یکدیگر متصل شوند که تشکیل دو پیوندگاه دهند و آن دو پیوندگاه در دماهای متفاوتی نگهداشته شوند، بخش حاملهای بار در آنها با سرعتهای متفاوتی انجام می‌گیرد. این امر باعث ایجاد حرکت کلی در حاملهای بار می‌گردد و وضعیت طوری است که گویی حاملها توسط یک میدان غیرالکتروستاتیکی به حرکت درمی‌آیند. انتگرال خطی این میدان روی محیط ترموکوپل، عبارت است از نیروی محرکه ذبک.

برای یک T_R مفروض، \mathcal{E}_{AB} تابعی است از T . چنانچه مقدار T_R را عوض کنیم و به آن مقدار ثابت دیگری بدسیم، رابطه بین T و \mathcal{E}_{AB} ، به جز اضافه شدن یک مقدار ثابت جمعی، مانند قبل است. بنابراین، نتیجه می‌شود که مقدار $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ مستقل از T_R است و فقط بستگی به ماهیت A و B ، و بستگی به T دارد. عبارت مشتقی $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ ، به ازای هر مقدار T_R ، به توان ترموالکتریکی ترموکوپل معروف است.

۲. اثر ژول. چنانچه نیروی محرکه حرارتی \mathcal{E}_{AB} را یک نیروی محرکه خارجی خنثی نکند، یک جریان I وجود خواهد داشت که مقدار آن را می‌توان با تغییر نیروی محرکه خارجی تنظیم کرد. مادامی که جریان وجود داشته باشد انرژی الکتریکی به مقدار I^2R در داخل مدار تلف می‌شود. این همان اثر ژول معروف است.

۳. اثر فوریه. ترموکوپلی را در نظر بگیرید که پیوندگاههای آن به ترتیب در دماهای T و T_R قرار داشته باشند و خود ترموکوپل در نقطه‌ای بریده شده باشد و دو انتهای آن توسط یک منبع عایق کننده، در یک دمای حد واسطه، T_i ، نگهداری شود. هیچ جریان ترموالکتریکی وجود ندارد و لذا اثر ژول هم وجود ندارد؛ ولی منبع T بر اثر رسانش، گرما پس می‌دهد که در امتداد هر دو سیم انتقال می‌یابد و منبع T_R گرما را کسب می‌کند، و این در حالی است که منبع T_i نه گرمایی پس می‌دهد و نه گرمایی می‌گیرد. می‌توان فرض کرد که سیمها به‌طور مناسبی روکش شده‌اند، به گونه‌ای که انتقال گرمای قابل ملاحظه‌ای به اطراف از سطح سیمها وجود ندارد. پدیده رسانش گرما، اثر فوری خوانده می‌شود.

۴. اثر پلتیه. ترموکوپلی را در نظر بگیرید که دو پیوندگاه آن در دمای یکسانی قرار گرفته باشند. اگر، توسط یک باتری خارجی، جریانی در ترموکوپل برقرار شود، دماهای پیوندگاهها به مقداری تغییر می کنند که همه آن نمی تواند ناشی از اثر ژول باشد. این تغییر دمای اضافی همان اثر پلتیه است. بامنظور داشتن اثر ژول، گرمایی را که باید برای بازگرداندن یک پیوندگاه به دمای اولیه اش به آن داد و یا از آن گرفت، گرمای پلتیه می خوانند. اثر پلتیه، خواه جریان توسط یک منبع خارجی تأمین شود خواه توسط خود ترموکوپل، همواره رخ می دهد.

گرمای پلتیه، با ایجاد یک جریان معلوم در پیوندگاهی که ابتدائاً در دمای معلومی قرار داشته است، و اندازه گیری آهنگ تغییر دمای پیوندگاه اندازه گرفته می شود. خود پیوندگاه به عنوان نوعی گرماسنج به کار می رود. با استفاده از آهنگ تغییر دما و ظرفیت گرمایی پیوندگاه، آهنگ انتقال گرما اندازه گرفته می شود. سرانجام بعد از کستن مقدار اتلافی I^2R و احتساب گرمای هدایت شده، که از آزمایشهای پیشین تعیین شده است، گرمای پلتیه را به دست می آوریم. اندازه گیریهای گسترده، نتایج زیر را به دست داده اند:

الف. آهنگ انتقال گرمای پلتیه متناسب است با توان اول جریان، یا I . کمیت π ، ضریب پلتیه نام دارد و برابر است با گرمای منتقل شده هنگامی که یک واحد الکتریسیته از پیوندگاه عبور کند.

ب. گرمای پلتیه برگشت پذیر است. وقتی که جهت جریان معکوس می شود، به شرطی که قدر مطلق آن تغییر نکند، گرمای پلتیه یکسان می ماند ولی در جهت مخالف جریان می یابد.

ج. ضریب پلتیه به دما و جنس فلزهای پیوندگاه بستگی دارد و مستقل از دمای پیوندگاه دیگر است.

د. این یک امر قراردادی است که وقتی یک جریان الکتریکی از A به B ، باعث جذب گرما توسط پیوندگاه شود، π_{AB} مثبت در نظر گرفته می شود.

۵. اثر تامسون. رسانش گرما در طول سیمهای ترموکوپلی که حامل هیچ جریانی نیستند، باعث توزیع یکنواخت دما در هر سیم می شود. چنانچه جریانی در سیمها وجود داشته باشد، توزیع دما در هر سیم به مقداری تغییر می کند که تماماً ناشی از اثر ژول نیست. این تغییر اضافی در توزیع دما، اثر تامسون نام دارد. با منظور داشتن اثر ژول، گرمایی که باید از طریق سطح جانبی در تمام طول سیمها به آنها داد و یا از آنها گرفت تا توزیع دمای اولیه حفظ شود، گرمای تامسون نام دارد.

برای اندازه گیری گرمای تامسون در ناحیه کوچکی از هریک از سیمها لازم است که در آن ناحیه يك گرادیان دمای معلوم ایجاد کنیم و جریان معلومی را در جهت 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 می توان محاسبه کرد و گرمای هدایت شده از آزمایشهای قبلی معلوم است، گرمای تامسون را می توان به دست آورد. نتایج زیر از این اندازه گیریها حاصل می شوند:

الف. آهنگی که با آن گرمای تامسون به ناحیه کوچکی از سیم حامل يك جریان I منتقل می شود و اختلاف دمای DT را تداوم می بخشد، برابر است با $\sigma I DT$ ؛ که در آن σ ضریب تامسون خوانده می شود.

ب. گرمای تامسون برگشت پذیر است.

ج. ضریب تامسون به جنس سیم و دمای متوسط ناحیه کوچک تحت بررسی بستگی دارد.
د. این موضوع را به عنوان قرارداد می پذیریم که وقتی جریانی در جهت عکس گرادیان دما (از دمای پایین به دمای بالا) باعث جذب گرما توسط رسانا شود، σ مثبت به حساب می آید.

۲.۱۷ جریانهای گرمایی و الکتریکی همزمان در يك رسانا

به کاربردن ترمودینامیک در مورد ترموکوپل تاریخچه طولانی و جالبی دارد. لرد کلوین، اولین کسی بود که دریافت که دواثر برگشت ناپذیر، یعنی اثر ژول و رسانش گرما را نمی توان صرفاً با انتخاب سیمهایی با ابعاد مناسب حذف کرد. زیرا، چنانچه سیمها به منظور پایین آوردن رسانش گرمایی خیلی نازک ساخته شوند، مقاومت الکتریکی آنها افزایش می یابد؛ و اگر سیمها ضخیم انتخاب شوند تا مقاومت الکتریکی آنها کاهش یابد، رسانش گرمایی آنها افزایش می یابد. با وجود این، کلوین فرض کرد که اثرهای برگشت ناپذیر را، چون مستقل از اثرهای برگشت پذیر پلتیه و تامسون به نظر می رسیدند، می توان نادیده گرفت. کلوین با بررسی انتقال کاملاً برگشت پذیر يك واحد الکتریسته در يك مدار ترموکوپل، حاصل جمع تمام تغییرات انتروپی را برابر صفر قرارداد و روابطی به دست آورد که به اندازه کافی امتحان شده اند و بدون شك صحیح اند. اما، این واقعیت انکار ناپذیر باقی می ماند که اثرهای زبک، پلتیه، و تامسون به طور جداناپذیری با اثرهای برگشت ناپذیر پیوند دارند. برای حل این مشکلات، بریجمن^۱، تالمن^۲، و فاین^۳، و همچنین میکسنر^۴ کوششهایی به عمل آوردند، ولی نتایج حاصل کاملاً خالی از اشکال نبودند. جواب را باید در بررسی

ماکروسکوپیکی شارشهای جفت شده^۱ برگشتناپذیر که توسط انزاگر^۲ انجام شد و به طور خلاصه در فصل ۸ معرفی گردید، جستجو کنیم. مطلب زیر شکل ساده شده‌ای از روش انزاگر است که بر اساس کار کالن^۳ قرار دارد.

اختلاف دمای اندک 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 یک منبع سرد واقع در یک انتهای آن، بیش از آهنگی است که با آن منبع گرم واقع در انتهای دیگر سیم، به سیم 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 و برابر با I_Q/T می‌باشد.

اختلاف پتانسیل اندک $\Delta \mathcal{E}$ ، که در دو سر یک سیم برقرار می‌شود، تعادل الکتریکی سیم را برهم می‌زند و باعث بروز جریان الکتریکی I می‌شود. چون منبع واقع در دمای T که سیم را در دمای یکنواخت نگه می‌دارد، انتروپی کسب می‌کند و هیچ انتروپی به سیم وارد نمی‌شود، می‌گوییم که در سیم، انتروپی با آهنگ

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}$$

تولید می‌شود.

هنگامی که در دو سر سیم، هم اختلاف دمای ΔT و هم اختلاف پتانسیل $\Delta \mathcal{E}$ وجود دارد، آهنگ تولید انتروپی عبارت است از حاصل جمع این دو، یعنی

$$\frac{dS}{d\tau} = I_S \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}$$

چنانچه انحراف از تعادل خیلی زیاد نباشد، جریانهای انتروپی و الکتریسته به صورت ساده‌ای با هم جفت می‌شوند، به این معنی که هر دو جریان به طور خطی به $\Delta T/T$ و $\Delta \mathcal{E}/T$ بستگی دارند. بنابراین

$$I_S = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (10-17)$$

$$I = L_{\gamma_1} \frac{\Delta T}{T} + L_{\gamma_2} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (11-17)$$

ضرایب L_{γ_1} و L_{γ_2} ، برحسب رسانایی گرمایی و رسانایی الکتریکی، تغییرات ساده‌ای دارند. کمیت‌های L_{γ_1} و L_{γ_2} عبارتند از ضرایب جفت‌شدگی^۱. این ضرایب، بترتیب، معرف تأثیر اختلاف پتانسیل بر روی جریان انترویی و تأثیر اختلاف دما بر روی جریان الکتریکی‌اند. انزاگر از دیدگاه میکروسکوپی ثابت کرد

$$L_{\gamma_2} = L_{\gamma_1} \quad (12-17)$$

رابطه فوق، معروف به رابطه دو جانبه انزاگر است.

چنانچه ΔT را در هر دو معادله (۱۵-۱۷) و (۱۱-۱۷) مساوی صفر قرار دهیم و آنگاه معادلات را برهم تقسیم کنیم، داریم

$$\left(\frac{I_S}{I}\right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{\gamma_2}}{L_{\gamma_2}}$$

همچنین، در غیاب جریان الکتریکی، معادله (۱۱-۱۷) رابطه زیر را به دست می‌دهد

$$-\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T}\right)_{I=0} = \frac{L_{\gamma_1}}{L_{\gamma_2}}$$

چون طبق رابطه دو جانبه انزاگر داریم $L_{\gamma_2} = L_{\gamma_1}$ ، می‌توانیم بنویسیم

$$\epsilon = \frac{L_{\gamma_2}}{L_{\gamma_2}} = \frac{L_{\gamma_1}}{L_{\gamma_2}}$$

در نتیجه، برای کمیت ϵ دو تعبیر فیزیکی متفاوت داریم

$$\epsilon = \begin{cases} \left(\frac{I_S}{I}\right)_{\Delta T=0} = \left(\frac{I_Q/T}{I}\right)_{\Delta T=0} \\ -\left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta T}\right)_{I=0} = -\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)_{I=0} \end{cases} \quad (13-17)$$

از این‌رو، ϵ را می‌توان به عنوان جریان انترویی بر واحد جریان الکتریکی در یک دمای معلوم و یا به عنوان تغییر اختلاف پتانسیل بر واحد تغییر دما در جریان الکتریکی صفر، تلقی کرد. به علت تعبیر فیزیکی دوم، ϵ را ضریب زبک ماده می‌نامند که تابعی است از دما و ماهیت ماده.

۸.۱۷ اثرهای زبک و پلتیه

ترموکوپل شکل ۴.۱۷ را در نظر بگیرید. پیوندگاه آزمون رساناهای A و B ، یعنی e ، در دمای T قرار دارد، در حالی که دو پیوندگاه c و d که هردو با مس مرتبط‌اند در دمای T_R (معمولاً دمای حمام یخ) باقی می‌مانند. دوسیم مسی که با C مشخص شده‌اند به پایه‌های برنجی یک پتانسیل‌سنج متصل می‌شوند و به این ترتیب ایجاد دو پیوندگاه دیگر می‌کنند که هر کدام از آنها در دمای T_0 اتاق قرار دارد. پتانسیل‌سنج را متوازن فرض می‌کنیم، به گونه‌ای که $I = 0$ و $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_b$ عبارت از نیروی محرکه زبک، \mathcal{E}_{AB} ، است.

رابطه دوم در معادله (۱۷-۱۳)، یعنی

$$\left(\frac{d\mathcal{E}}{dT}\right)_{I=0} = -\epsilon$$

را می‌توان برای هر یک از رساناهای A ، B ، C ، با ضرایب زبک ϵ_A ، ϵ_B ، و ϵ_C به کاربرد. با انتگرال‌گیری از یک انتهای سیم تا انتهای دیگر، داریم

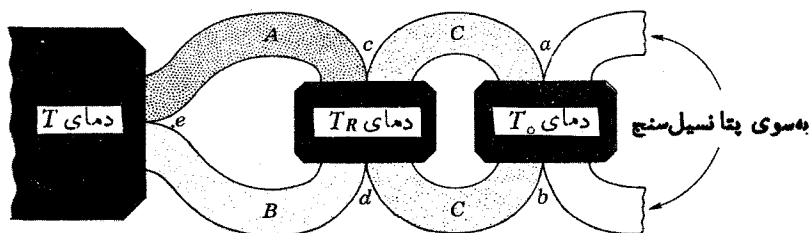
$$\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_c = \int_{T_0}^{T_R} \epsilon_C dT$$

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e = \int_{T_R}^T \epsilon_A dT$$

$$\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_d = \int_T^{T_R} \epsilon_B dT$$

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 به سیم‌های مسی C و C ، و پس از آن به پایه‌های اتصالی یک پتانسیل‌سنج وصل شده است (رک شکل ۱۰.۱).

وقتی این معادلات را باهم جمع کنیم، طرف چپ تبدیل به $\mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A = \mathcal{E}_{AB}$ می‌شود. در طرف راست، جمله‌های اول و آخر باهم حذف می‌شوند به گونه‌ای که

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \quad (14-17)$$

اگر ضرایب زبک A و B ، به صورت توابعی از T معلوم باشند، نیروی محرکه‌ای را که از پیوندگاه A و B و نگهداری پیوندگاهها در T و T_R ، حاصل می‌شود، می‌توان با انتگرال گیری از معادله (۱۴-۱۷)، محاسبه کرد.

یک ترموکوپل متشکل از دو فلز برای دماسنجی خیلی مناسب است. در دماهای پایین، باید پتانسیل‌سنج‌های خیلی حساس به کار رود، و در دماهای بالا حتماً باید از فلزات با نقطه ذوب بالا استفاده کرد. پیوندگاهها را می‌توان با ظرفیت گرمایی خیلی پایین ساخت، تا در مقابل تغییرات دما سریعاً واکنش نشان دهند. در نتیجه، «دماسنجی»، کاربرد اصلی ترموالکتریسته از زمان کشف آن توسط زبک در سال ۱۸۲۱/۱۲۰۰ بوده است. چون داریم

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_B) dT$$

نتیجه می‌شود که

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_C) dT - \int_{T_R}^T (\epsilon_B - \epsilon_C) dT$$

یا

$$\mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_{AC} - \mathcal{E}_{BC} \quad (15-17)$$

بنابراین، چنانچه C از جنس پلاتین انتخاب شود، به کمک دو جدول از مقادیر نیروی محرکه گرمایی - یکی برای فلز A و پلاتین و دیگری برای فلز B و پلاتین - می‌توانیم \mathcal{E}_{AB} را پیدا کنیم. چنین جدول‌هایی را می‌توان در کتاب «داده‌های AIP» برای بسیاری از فلزات گوناگون، پیدا کرد.

وقتی یک جریان الکتریکی از پیوندگاه متشکل از دو رسانای متفاوت، که در دمای یکنواختی قرار دارد، می‌گذرد، گرمایی که علاوه بر گرمای ژول باید داد یا گرفت تا دمای پیوندگاه ثابت باقی بماند همان چیزی است که ما قبلاً تحت عنوان اثر پلتیه تشریح کردیم. این گرما را می‌توان به طریق زیر بر حسب ضرایب زبک محاسبه کرد. پیوندگاه گرمایی e متعلق به ترموکوپل شکل ۱۷، ۴، ۱۷، که با جزئیات بیشتری در شکل ۱۷، ۵، رسم شده است، در

نظر بگیرید. حتی اگر پیوندگاه در دمای یکنواختی قرار داشته باشد، جریان گرمایی $I_{Q,A}$ به پیوندگاه وارد، و جریان گرمایی متفاوت $I_{Q,B}$ از آن خارج می‌شود؛ این دو جریان با جریان الکتریکی I که جهت آن را به طور دلخواه از A به B اختیار می‌کنیم، همراه هستند. برای اینکه دما ثابت بماند، باید اختلاف بین $I_{Q,B}$ و $I_{Q,A}$ ، به همراه $I^2 R_j$ (که مقاومت پیوندگاه است) اکتال یابد. چنانچه این جریان گرمایی را I'_Q بنامیم، داریم

$$I'_Q = I^2 R_j + (I_{Q,A})_{\Delta T=0} - (I_{Q,B})_{\Delta T=0}$$

بنابراین، گرمای پلتیه عبارت است از

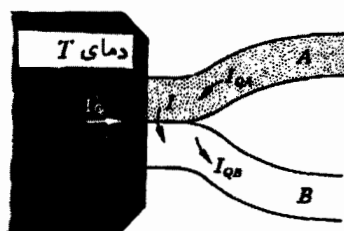
$$\pi_{AB} I = I'_Q - I^2 R_j = (I_{Q,A})_{\Delta T=0} - (I_{Q,B})_{\Delta T=0}$$

چون اولین قسمت معادله (۱۷-۱۳)، ϵ را برابر با $(I_S/I)_{\Delta T=0}$ تعریف می‌کند، و چون $I_S = I_Q/T$ نتیجه می‌شود

$$I_{Q,A} = IT\epsilon_A, \quad I_{Q,B} = IT\epsilon_B$$

بنابراین، ضرایب پلتیه به صورت زیر درمی‌آید

$$\pi_{AB} = T(\epsilon_A - \epsilon_B) \quad (۱۶-۱۷)$$



شکل ۵.۱۷ پیوندگاه گرمایی متشکل از رساناهای A و B در دمای ثابت و یکنواخت T . گرمای پلتیه عبارت است از اختلاف بین $I^2 R_j$ و I'_Q

۹.۱۷ اثر تامسون و معادلات کلونین

ترموکوپل شکل ۶.۱۷ را که از سیمهای A و B تشکیل شده و پیوندگاه آن در دمای T' و پیوندگاه مرجع آن در T_R است، در نظر بگیرید. چنانچه ترموکوپل در یک مدار باز قرار داشته یا به پتانسیل سنج در حال توازن متصل باشد، هیچ جریان الکتریکی وجود نخواهد داشت. ولی یک جریان گرمایی و یک توزیع دما در طول سیمها موجود

A ، که در دوسر آن اختلاف دمای ΔT و اختلاف پتانسیل $\Delta \mathcal{E}_A = \epsilon_A \Delta T$ وجود دارد، در تماس است. جریان گرمایی که وارد این بخش ازسیم می شود برابر است با جریان گرمایی که از آن خارج می شود.

حال فرض کنید که مدار پتانسیل سنج باز باشد و یک مولد خارجی (به کمک سیمهای رابطی از جنس سیم A) به سیم A متصل شود. همچنین ولتاژ دو سر مولد به نحوی تنظیم شود که مقدار آن دقیقاً $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_e = \int_{T_0}^T \epsilon'_A dT$ گردد. اکنون جریانی به اندازه $I = \mathcal{E}_A / R_A$ در سیم A وجود خواهد داشت و توزیع دما در سیم A توسط دو عامل اتلاف ژول و اثر تامسون هردو تغییر خواهد کرد. با مراجعه به شکل ۶.۱۷ ب مشاهده می کنیم که آن بخش کوچک از سیم A که با منبع واقع در دمای T تماس دارد، دارای خصوصیات زیر است:

۱. اختلاف دمای ΔT در آن وجود دارد.

۲. اختلاف پتانسیل $\Delta \mathcal{E}_A = \epsilon_A \Delta T$ در آن وجود دارد.

۳. جریان الکتریکی $I = \Delta \mathcal{E}_A / \Delta R_A$ در آن وجود دارد.

۴. جریان گرمایی I_Q به آن وارد می شود.

۵. یک جریان گرمایی متفاوت، برابر با $I_Q + \Delta I_Q$ ، از آن خارج می شود.

۶. گرمای $I^2 \Delta R_A$ (اثر ژول) و $I \sigma_A \Delta T$ (اثر تامسون) را با منبع گرمایی ای که در تماس اند، مبادله می کند. بنابراین

$$\begin{aligned} \Delta I_Q &= I^2 \Delta R_A - I \sigma_A \Delta T \\ &= I \Delta \mathcal{E}_A - I \sigma_A \Delta T \end{aligned}$$

یا

$$\Delta I_Q = I \epsilon_A \Delta T - I \sigma_A \Delta T \quad (17-17)$$

مانند قبل، $I_Q = I T \epsilon_A$ ، و لذا تغییرات کوچک از رابطه زیر به دست می آیند

$$\Delta I_Q = I \epsilon_A \Delta T + I T \Delta \epsilon_A \quad (18-17)$$

از معادلات (۱۷-۱۷) و (۱۸-۱۷) نتیجه می شود

$$-I \sigma_A \Delta T = I T \Delta \epsilon_A$$

یا

$$\sigma_A = -T \frac{d\epsilon_A}{dT}$$

همچنین، در نقطه‌ای از سیستم B که در دمای T واقع است، داریم

$$\sigma_B = -T \frac{d\epsilon_B}{dT}$$

وبالآخره

$$\sigma_A - \sigma_B = -T \frac{d}{dT} (\epsilon_A - \epsilon_B) \quad (19-17)$$

سه معادله مربوط به سه پدیده ترموالکتریکی بر گشت پذیر را در زیر باهم می‌آوریم
اثر زبک

$$\mathcal{E}_{AB} = \int_{T_R}^T (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \quad (2-17)$$

اثر پلنتیه

$$\pi_{BA} = T(\epsilon_A - \epsilon_B) \quad (16-17)$$

اثر تامسون

$$\sigma_A - \sigma_B = -T \frac{d}{dT} (\epsilon_A - \epsilon_B) \quad (19-17)$$

توجه داشته باشید که همه این معادلات برحسب تفاضل بین دو ضریب زبک بیان می‌شوند، به گونه‌ای که اگر ϵ_B و ϵ_A را به صورت توابعی از T بدانیم، می‌توانیم \mathcal{E}_{AB} را با انتگرال گیری، π_{AB}/T را بدون محاسبه بیشتر، و $\sigma_A - \sigma_B/T$ را با مشتق گیری به دست آوریم.

چنانچه با ثابت گرفتن T_R ، از معادله (۱۷-۱۶) نسبت به T مشتق بگیریم داریم،
 $d\mathcal{E}_{AB}/dT = \epsilon_A - \epsilon_B$. آزمایسه این عبارت با معادله (۱۷-۱۶) می‌بینیم

$$\frac{\pi_{AB}}{T} = \frac{d\mathcal{E}_{AB}}{dT} \quad (20-17)$$

که معادله اول کلوین است.

چنانچه در معادله (۱۷-۱۹) به جای $\epsilon_A - \epsilon_B$ ، مقدار $d\mathcal{E}_{AB}/dT$ را قرار دهیم،
داریم

$$\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = - \frac{d^2 \mathcal{E}_{AB}}{dT^2} \quad (21-17)$$

که عبارت است از معادلهٔ دوم کلونین. معادلات کلونین را اغلب تجربه مسورد تأیید قرار داده است.

۱۰.۱۷ سرد کردن به روش ترموالکتریکی

ترموکوپلهای فلزی برای جذب گرما از طریق اثر پلنتیه مناسب نیستند، زیرا اختلاف در ضرایب زبک آنها خیلی کوچک است. برای تولید قطعات کوچک یخ، T باید در حدود 270K باشد. با به کار گرفتن جریانی در حدود 20A و در حدود 10 ترموکوپل که به طور سری بهم پیوسته شده باشند، می توانیم یک جریان گرمای پلنتیه معادل با

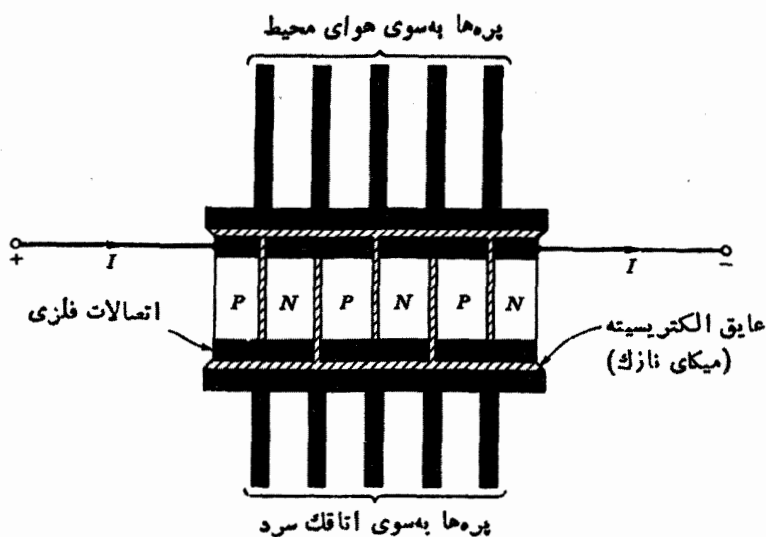
$$\dot{Q} = 270\text{K}(\epsilon_A - \epsilon_B) \times 20\text{A} \times 10$$

به دست آوریم. چنانچه پیوند گاههای گرمایی از جنس Cu و Fe باشند خواهیم داشت $\epsilon_{\text{Cu}} - \epsilon_{\text{Fe}} = 13.7\ \mu\text{V/K}$ و فقط 72W می شود.

در سال $1838/1217$ ، لنز^۱ ترموکوپلی متشکل از Bi و Sb را که در آن

$$\epsilon_{\text{Sb}} - \epsilon_{\text{Bi}} = 109\ \mu\text{V/K}$$

بود، آزمایش کرد و به این ترتیب موفق شد یک قطره آب را به یخ تبدیل کند. نیاز به جریانهای بزرگ، زیاد بودن مقدار رسانایی فوریه، و اتلاف گرمای بسیار زیاد از طریق اثر ژول، باعث می شدند که ضریب کارایی خیلی پایین باشد، به گونه ای که بعد از آزمایش لنز، بیش از یک قرن طول کشید تا یخچال تجارتي پلنتیه به بازار آمد. این مانع هنگامی بر طرف شد که دریافتند ترکیبات نیمه رسانا دارای ضرایب زبک بزرگ، رسانایی الکتریکی خوب و رسانایی گرمایی ضعیف اند. بنابراین برای یک ترموکوپل $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ از نوع p که به یک ترموکوپل $\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ از نوع n متصل است، $\epsilon_A - \epsilon_B$ مساوی $646\ \mu\text{V/K}$ است، به گونه ای که ۱۰ جفت از آن در 270K و با جریان ۲۰ آمپر، ایجاد یک جریان گرمایی پلنتیه برابر با 35W ایجاد می کند. این مقادیر، یخچال پلنتیه را از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می سازند. این یخچال، طرح وار در شکل ۷.۱۷ رسم شده است. پیشرفتهایی که در سرد کردن به روش پلنتیه از سال $1821/1200$ به بعد حاصل شده است، در جدول ۴.۱۷ آورده شده اند.



شکل ۷۰۱۷ نمودار نمایشی یک یخچال ترموالکتریکی.

جدول ۴۰۱۷ سرد کردن به‌روش پلنتیه

توان گرمایی پلنتیه W	$\epsilon_p - \epsilon_R$ $\mu V/K$	تعداد زوجها	I , A	T_c , K	اتصال گرمایی
۵۷۴	۱۳۳۷	۱۰	۲۰	۲۷۰	Fe-Cu (۱۸۲۱)
۵۳۹	۱۰۹	۱۰	۲۰	۲۷۰	Sb-Bi (۱۸۳۸)
۲۳	۴۲۳	۱۰	۲۰	۲۷۰	$Bi_2Te_3(p) - Bi_2Te_3(n)$ (۱۹۶۳)
۳۵	۶۴۶	۱۰	۲۰	۲۷۰	$Si_{0.978}Ge_{0.022}(p) - Si_{0.978}Ge_{0.022}(n)$ (۱۹۷۸)

۱۱.۱۲ خواص سیستم فوتونی

تابش الکترومغناطیسی موجود در یک کاواک تخلیه شده را اگر بادبواره‌های داخلی آن در تعادل باشد، تابش جسم سیاه می‌گویند. چنانچه دیواره‌ها در یک دمای یکنواخت قرار داشته باشند، توزیع بسامدها و انرژی هر نوار بسامد، مستقل از جنس دیواره‌ها است و فقط بستگی به دما و حجم دارد. تصویر کوانتومی تابش داخل کاواک عبارت است از یک سیستم فوتونی با تعداد بیشماری بسامدهای مختلف که همگی با سرعت ثابت c و کاملاً مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند. تمام فوتونهایی که دارای بسامد یکسان‌اند، مجموعه‌ای از ذرات را تشکیل می‌دهند که (درغیاب برهم‌کش) شرایط تمیز ناپذیری و مستقل بودن در مورد آن بهتر از هر سیستم مولکولی یا الکترونی دیگر صدق می‌کنند.

برجسته‌ترین خصوصیت یک سیستم فوتونی این است که تعداد کل فوتونها با بسامدهای مختلف، ثابت نیست. با نزدیک شدن تعادل، بعضی از فوتونها را اتمها جذب می‌کنند و فوتونهای دیگری، شاید با بسامدهای متفاوت، گسیل می‌شوند. بنابراین، در حین رسیدن به تعادل، اگرچه ممکن است که انرژی کل فوتونها ثابت بماند، ولی تعداد کل آنها ثابت باقی نمی‌ماند.

تعداد حالت‌های کوانتومی وابسته به انرژی جنبشی انتقالی مولکولهای یک گاز، بسیار بسیار بیشتر از تعداد مولکولهایی است که می‌توانند این حالتها را اشغال کنند. در هر لحظه، تعداد بسیار کمی از حالت‌های قابل دسترس می‌توانند تحت اشغال درآیند، و وقتی حالتی اشغال شد، خیلی بعید است که شامل بیش از یک مولکول باشد. اما، در مورد الکترونها، تعداد حالت‌های کوانتومی و تعداد الکترونها به یکدیگر نزدیک‌اند. بنابراین، اجرای اصل طرد پائولی که به موجب آن هر حالت حداکثر می‌تواند حاوی دو الکترون باشد، بر کردن کامل تمام حالت‌های پایینی را تا تراز موسوم به تراز فرمی^۱، میسر می‌سازد. در مورد فوتونها، وضعیت متفاوت است. چون تعداد کل فوتونها ثابت نیست، رابطه مشخص و تعیین‌کننده‌ای بین تعداد فوتونهای با بسامد ν و تعداد حالت‌های کوانتومی قابل دسترس برای این فوتونها، ρ_{ν} ، وجود ندارد. اصل پائولی در مورد فوتونها صادق نیست، به گونه‌ای که ممکن است هر تعداد فوتونی که بخواهیم در یک حالت انرژی واحد قرار گیرند.

انرژی جنبشی انتقالی مولکول یا الکترونی که در یک جعبه مکعبی به ابعاد L حرکت می‌کند، از عبارت آشنای (۱۱-۱) به دست می‌آید

$$\epsilon = \frac{h^3}{\lambda m L^3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

که n ها اعداد صحیح بزرگی هستند. چنانچه n ها را به صورت مختصات متعامد بگیریم، در این فضا مکان هندسی تمام نقاط متناظر با یک مقدار واحد از انرژی، ϵ_i ، عبارت است از سطح کره

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{\lambda m L^3 \epsilon_i}{h^3}$$

باشعاع $r = \sqrt{L(2m\epsilon_i)}^{1/2} / h$. چون n ها اعداد صحیح هستند، یک واحد از حجم در این فضا شامل یک 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 یک لایه‌کروی به شعاع r و به ضخامت dr است. بنابراین

$$\begin{aligned} g_i d\epsilon_i &= \frac{1}{8} \times 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{1}{8} \times 4\pi \frac{\sqrt{L}}{h^3} 2m\epsilon_i \frac{\sqrt{L}}{h} (2m)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \epsilon_i^{-1/2} d\epsilon_i \\ &= 2\pi L^3 \left(\frac{2m}{h^3}\right)^{3/2} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i \end{aligned}$$

این نتیجه در مورد الکترون‌های آزاد موجود در فلزات، که در معادله (۱۲-۲۲) بیان شد، نیز ظاهر گردید.

این معادله باید برای فوتونها نیز برقرار باشد، ولی شکل آن شکل مناسبی نیست زیرا جرم در حال سکون فوتونها صفر است. برای به کار بردن این معادله در مورد فوتونها، آن را برحسب اندازه حرکت p می‌نویسیم، که در آن $\epsilon = p^2/2m$. فرض کنید $g_p dp$ معرف تعداد حالت‌های کوانتومی متناظر با اندازه حرکت‌های بین p و $p+dp$ باشد، چون $L^3 = V$ ، داریم

$$\begin{aligned} g_p dp &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^3}\right)^{3/2} \frac{p}{(2m)^{1/2}} \frac{1}{2m} 2p dp \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} p^2 dp \end{aligned}$$

حال که از دست m راحت شده‌ایم، نتیجه را با به کار بردن معادله دوبروی، یعنی

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$$

برحسب بسامد ν می نویسیم. فرض کنید $g_\nu dv$ تعداد حالت‌های کوانتومی واقع بین ν و $\nu + dv$ باشد. در این صورت

$$g_\nu dv = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{h^2 \nu^2}{c^3} \frac{h}{c} dv$$

بالاخره، این نتیجه را دوبرابری کنیم تا فوتونهای باهردونوع قطبش را شامل شود، داریم

$$g_\nu dv = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 dv \quad (17-22)$$

۱۲.۱۷ کاربرد آمار بوز-اینشتین در مورد فوتونها

يك كاواك تخليه شده با ديواره‌های كاملاً بازتابنده را كه كلاً شامل N فوتون است و از ميان آنها N_ν فوتون دارای بسامد ν هستند، در نظر بگيريد. فرض كنيد كه در داخل كاواك تكمه کوچکی زغال با ظرفیت گرمایی ناچيز وجود دارد. هنگامی كه تكمه زغال فوتونها را جذب و دوباره گسیل می‌كند، هر تغییري در انرژی آنقدر كوچك خواهد بود كه انرژی كل تابش را می‌توان ثابت انگاشت. در اینجا ما احتیاج به عبارتی برای تعیین تعداد راههایی داریم كه از آنها N_ν فوتون می‌توانند - بدون هیچگونه محدودیت در تعداد فوتونهای موجود در يك حالت معین - بين g_ν حالت کوانتومی توزیع شوند. فوتونهای همانند تمیز ناپذیر را با علامتهای ضربدر، $\times \times \times$ ، و حالت‌های کوانتومی را با قرار دادن آنها بين خطوط عمودی، $\times \times \times | \times \times \times$ ، و غیره، مشخص می‌کنیم. بنابراین، يك نمونه از توزیع فوتونها در بين 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 در حالت اول، يك فوتون را در حالت دوم، دو فوتون را در حالت سوم، و الخ، نشان می‌دهد. توجه داشته باشید كه برای معرفی g_ν حالت، فقط ۵ خط عمودی لازم است، بنابراین، تعداد كل نمادهای لازم برای معرفی N_ν فوتون و g_ν حالت عبارت است از $N_\nu + g_\nu - 1$. تعداد كل جایگشتهای $(N_\nu + g_\nu - 1)$ نماد عبارت است از $(N_\nu + g_\nu - 1)!$ ، ولی این عبارت خیلی بزرگ است. برای ملحوظ داشتن این واقعیت كه فوتونها تمیز ناپذیر هستند، باید عبارت پیش گفته را بر $N_\nu!$ تقسیم کنیم، و برای اینکه نشان دهیم خطوط عمودی جداکننده حالتها، تمیز ناپذیرند، باید آنرا بر $(g_\nu - 1)!$ تقسیم کنیم. با گذاشتن g_ν به جای $(g_\nu - 1)$ ، مرتكب اشتباه کوچکی می‌شویم، بنابراین، پس از جمع‌بندی بر روی همه بسامدها، احتمال ترمودینامیکی عبارت

خواهد بود از

$$\Omega_{BE} = \prod \frac{(N_r + g_r)!}{N_r! g_r!} \quad (23-17)$$

این، احتمالی است که برای آمار بوذاپنشتین مناسب است.

برای پیدا کردن توزیع فوتونها در بین بسامدها، به هنگام تعادل، $\ln \Omega_{BE}$ را با فقط يك قيد، یعنی $\sum N_r h\nu = U = \text{const.}$ ، بیشینه می‌سازیم. داریم

$$\ln \Omega_{BE} = \sum \ln(N_r + g_r)! - \sum \ln N_r! - \sum \ln g_r!$$

و با به کار بردن تقریب استرلینگ، $\ln x! = x \ln x - x$ ، داریم:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{BE} = & \sum (N_r + g_r) \ln(N_r + g_r) - \sum (N_r + g_r) \\ & - \sum N_r \ln N_r + \sum N_r - \sum g_r \ln g_r + \sum g_r \end{aligned}$$

پس از حذف شدن 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

$$U = \sum N_r h\nu$$

با به کار بردن 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

$$d \ln \Omega_{BE} = \sum \ln \frac{N_r + g_r}{N_r} dN_r = 0 \quad (24-17)$$

با يك قيد، یعنی

$$dU = \sum h\nu dN_r = 0$$

از ضرب آخرین معادله در $-\beta$ و جمع آن با معادله قبل داریم

$$\ln \left(1 + \frac{g_r}{N_r} \right) - \beta h\nu = 0 \quad (25-17)$$

$$1 + \frac{g_r}{N_r} = e^{\beta h\nu}$$

$$N_r = \frac{g_r}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (۲۶-۱۷)$$

برای بی بردن به اهمیت فیزیکی β ، سیستم فوتونی را به عنوان یک سیستم ترمودینامیکی با انرژی $S = k \ln \Omega_{BE}$ در نظر می گیریم. آنگاه از معادله (۲۶-۱۷) داریم

$$dS = k d \ln \Omega_{BE} = k \sum \ln \left(1 + \frac{g_r}{N_r} \right) dN_r$$

و از معادله (۲۵-۱۷)، در حالت تعادل، داریم

$$\ln \left(1 + \frac{g_r}{N_r} \right) = \beta h \nu$$

با جایگزینی این عبارت در معادله پیش، خواهیم داشت

$$dS = k \sum \beta h \nu dN_r$$

اما چون $dU = \sum h \nu dN_r$ و $U = \sum N_r h \nu$ داریم،

$$dS = k \beta dU$$

اگر حجم ثابت باشد، داریم $dS/dU = 1/T$ و مثل همیشه

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

با قراردادن مقادیر g_r و β در معادله (۲۶-۱۷) داریم

$$N_r = \frac{\lambda \pi V}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

اگر انرژی واقع در گستره بسامد بین ν و $\nu + d\nu$ را با $U_r d\nu$ نشان دهیم، داریم

$$U_r d\nu = N_r h \nu d\nu$$

$$= \frac{\lambda \pi V h}{c^2} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

چگالی انرژی طیفی u_r ، بنا به تعریف، برابر با U_r/V است، به گونه ای که نهایتاً

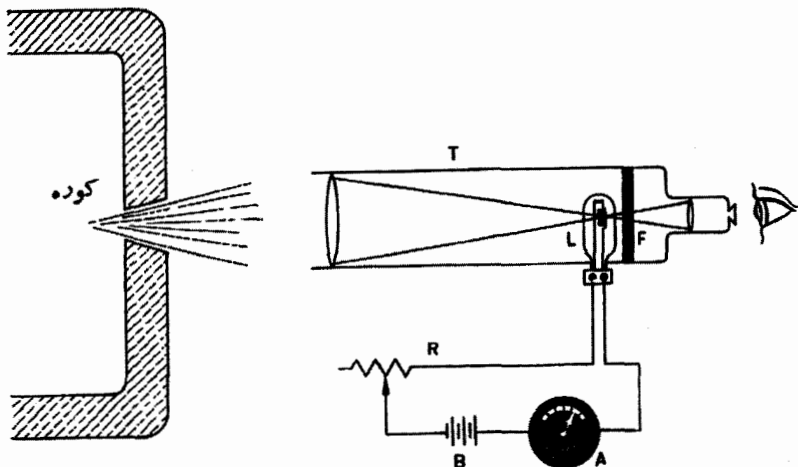
$$u_r = \frac{\lambda \pi h}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (۲۷-۱۷)$$

که عبارت است از معادله تابشی پلانک.

۱۳.۱۷ تفسنج نوری

برای اندازه گیری دماهایی که در ورای گستره ترموکوپل و دماسنجهای مقاومتری قرار دارند، تفسنج نوری به کار می رود. این وسیله، همانگونه که در شکل ۸.۱۷ می بینیم، اساساً از یک تلسکوپ T ، که در لوله آن یک صافی از شیشه قرمز و یک لامپ الکتریکی کوچک L تعبیه شده، تشکیل شده است. اگر تفسنج به طرف کوره گرفته شده باشد، ناظری که به درون تلسکوپ می نگرند، رشته تیره لامپ را بر روی زمینه روشن کوره، خواهد دید. رشته لامپ، به باتری B و رئوستای R متصل است. با حرکت دادن پیچ رئوستا، جریان موجود در رشته و بنابراین روشنایی آن را می توان بتدریج افزایش داد تا روشنایی رشته درست برابر با روشنایی زمینه شود. با استفاده از دستگاهی که قبلاً در دماهای معلوم درجه بندی شده است، آمپرسنج A در مدار را می توان درجه بندی کرد تا مستقیماً دمای نامعلوم را بخواند. چون لازم نیست که هیچ قسمتی از دستگاه با جسم داغ تماس پیدا کند، تفسنج نوری را می توان در دماهایی بالاتر از نقاط ذوب اکثر فلزات به کار برد.

برای اینکه بفهمیم چگونه تفسنج نوری را در دماهای بالاتر از نقطه طلا مدرج می کنند معادله پلانک، یعنی معادله (۱۷-۲۷) را به جای اینکه برحسب بسامد بنویسیم برحسب طول موج می نویسیم. فرض کنید که $d\lambda$ ، چگالی انرژی تابشی در گستره



شکل ۸.۱۷ قسمتهای اصلی تفسنج نوری.

طول موج بین λ و $\lambda + d\lambda$ باشد. پس چون $\nu = c/\lambda$ و $|d\nu| = (c/\lambda^2) |d\lambda|$ داریم

$$u_{\lambda} d\lambda = \lambda \pi h c \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (17-28)$$

فرض کنید که یک تفسیح نوری را به طرف یک جسم سیاه واقع در نقطه ذوب متعارف طلا ($1337.588 K$)، که اصطلاحاً به نقطه طلا معروف است، بگیرند و جریان لازم برای ناپدید شدن رشته لامپ را یادداشت کنند. حال فرض کنید که یک جسم سیاه دیگر را که در دمای بالاتر T قرار دارد، با همان تفسیح و با همان جریان، ولی این بار از میان یک قرص مجهز به روزنه قطاعی شکل که زاویه θ آن را می توان به دلخواه تغییر داد نظاره کنند. هنگامی که این قرص سریعاً می چرخد، کسری معادل $\theta/2\pi$ از تابش تمام طول موجها را عبور می دهد. با کوچکتر ساختن θ ، تابش ضعیف و ضعیفتر می شود تا اینکه تابش حاصل از جسم سیاه نقطه طلا یکسان شود. در این حالت داریم

$$\frac{u_{\lambda}(T_{Au})}{u_{\lambda}(T)} = \frac{\theta}{2\pi}$$

و بایه کاربردن معادله پلانک، نتیجه می شود

$$\frac{e^{c_2/\lambda T} - 1}{e^{c_2/\lambda T_{Au}} - 1} = \frac{\theta}{2\pi} \quad (17-29)$$

که $c_2 = hc/k = 0.014388 \text{ m/K}$. طول موجی که از صافی عبور می کند، اغلب از ناحیه قرمز که در آن $\lambda = 6.5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ، انتخاب می شود و، همان طور که قبلاً ذکر شد، $T_{Au} = 1337.588 \text{ K}$. حل معادله (17-29) برای T ، دمای جسم سیاه نامعلوم را به دست می دهد.

چنانچه صافی قرمز، فقط یک نوار خیلی باریک از طول موجها را از خود عبور می داد و اگر تمام اجسام نامعلومی که باید دماهای آنها اندازه گرفته شود، اجسام سیاه می بودند، همه چیز بر وفق مراد می شد. دیگر به هیچ نظر فیزیکی یا دستگاه دیگری احتیاج نداشتیم. لیکن، واقعیت امر چنین نیست. تصحیحات مشکل و پیچیده ای باید انجام گیرد تا پهنای متناهی نوار مورد نیاز برای تطبیق بصری، و نیز انحراف از شرایط جسم سیاه به حساب آورده شوند. البته رعایت این جزئیات، برعهده متخصصین است.

۱۲.۱۲ قوانین وین و استفان-بولتزمن

معادله پلانک برحسب طول موج به صورت زیر درمی آید

$$u_{\lambda} d\lambda = \lambda \pi h c \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

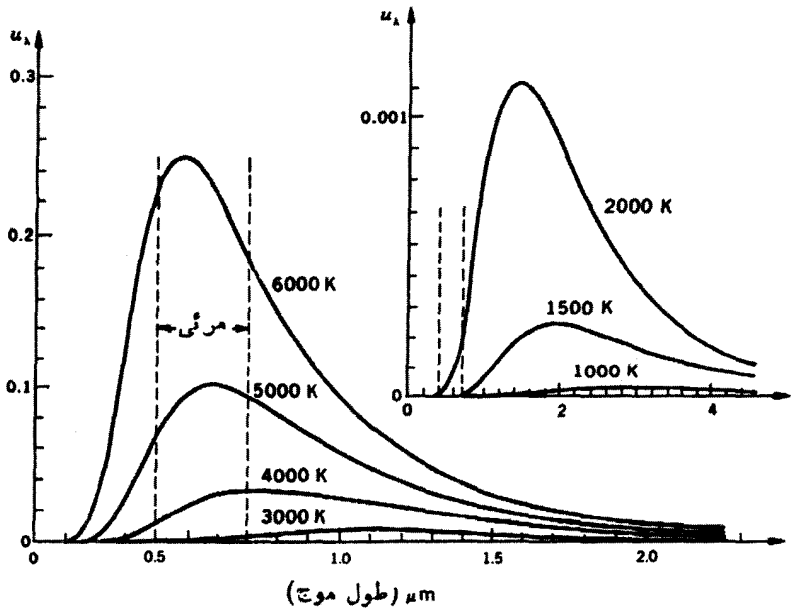
در شکل ۹.۱۷، این معادله برای هفت دمای مختلف رسم شده است. می بینیم که هرچه دما بیشتر باشد، طول موج λ_m که در آن چگالی انرژی بیشینه است کوچکتر است. برای مشاهده چگونگی وابستگی λ_m به T ، ملاحظه می کنیم که وقتی $(e^{hc/\lambda kT} - 1)$ کمینه است، u_{λ} بیشینه است. بنابراین

$$\frac{d}{d\lambda} [\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)] = 0$$

یا

$$\Delta \lambda^4 (e^{hc/\lambda kT} - 1) + \lambda^5 e^{hc/\lambda kT} \left(-\frac{hc}{kT} \frac{1}{\lambda^2} \right) = 0$$

در نتیجه، λ ی بیشینه باید در معادله زیر صدق کند



شکل ۹.۱۷ تغییر چگالی انرژی طیفی تابش جسم سیاه در دماهای مختلف، برطبق معادله پلانک.

$$1 - e^{-hc/\lambda kT} = \frac{1}{5} \frac{hc}{\lambda kT}$$

یا

$$1 - e^{-x} = \frac{x}{5}$$

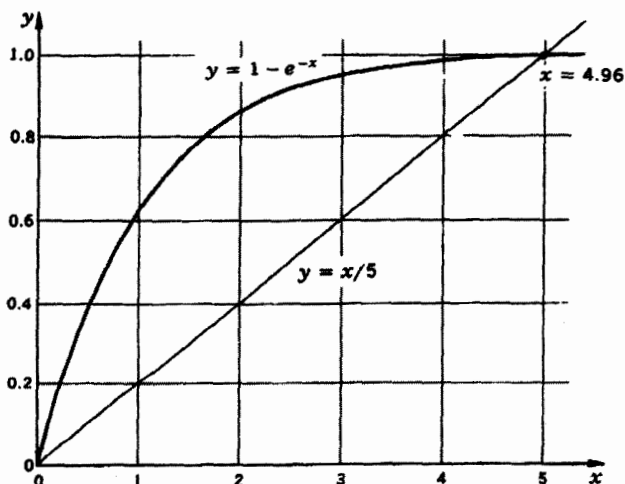
این یک معادله غیر جبری است که حل آن بسادگی از رسم دو منحنی $y = 1 - e^{-x}$ و $y = x/5$ ، و تعیین نقطه تلاقی آنها، x_m ، به دست می آید. این کار در شکل ۱۰.۱۷ انجام شده و نقطه تلاقی برابر با ۴.۹۶ است. بنابراین

$$x_m = \frac{hc}{\lambda_m kT} = 4.96$$

یا

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.96 k} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.96 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}$$

و لذا



شکل ۱۰.۱۷ حل تریسیمی معادله $1 - e^{-x} = x/5$.

$$\lambda_m T = 2,900 \text{ mm} \cdot \text{K} \quad (25-17)$$

که بدقانون دین موسوم است. در $T = 2000 \text{ K}$ ، داریم $\lambda_m = 1,45 \mu\text{m}$ ، درحالی که در $T = 6000 \text{ K}$ ، داریم $\lambda_m \approx 0,5 \mu\text{m}$ ، که در شکل ۹.۱۷ نشان داده شده است. اکنون بازمی گردیم بدمعادله پلانک برحسب بسامد

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (27-17)$$

چگالی انرژی کل u عبارت است از

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

چنانچه $x = h\nu/kT$ اختیار شود، داریم

$$u = \frac{8\pi k^4 T^4}{15 h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

در بخش ۲.۱۲ توضیح دادیم که در تعیین مقدار ظرفیت گرمایی یک بسور درحالت حقیقی، یعنی هنگامی که T بدست صفر میل می کند، داریم

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= 3! \zeta(4) \\ &= 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15} \end{aligned}$$

بنابراین

$$u = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} T^4 \quad (31-17)$$

بدون اثبات می پذیریم که گسیلندگی تابشی^۱ دیواره های یک کوارک، \mathcal{R}_B ، که در آن تابش جسم سیاه درحال تعادل است، طبق رابطه زیر باچگالی انرژی کل u مربوط می شود

$$\mathcal{R}_B = \frac{c}{4} u = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} T^4$$

این، قانون مشهور استفان-بولتزمن است که درفصل ۴ ذکر شد و به صورت $\mathcal{R}_B = \sigma T^4$

نوشته شد. لذا داریم

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} \\ &= \frac{2 \times (3.14)^5 \times (1.38)^4 \times 10^{-12} (J/K)^4}{15 \times (6.63)^3 \times 10^{-102} (J \cdot s)^3 \times 9 \times 10^{16} (m/s)^2} \\ &= 5.67 \frac{nW}{m^2 \cdot K^4} \end{aligned}$$

که با مقادیر تجربی توافق خوبی دارد.

۱۵.۱۷ فشار تابش؛ تابش جسم سیاه به عنوان یک سیستم ترمودینامیکی

تصویر کوانتومی تابش در یک محفظه بسته، شباهت زیادی به تصویر کوانتومی یک گاز دارد. چنانچه حجم برابر با V باشد، تعدادی فوتون را با بسامدهای بسیار گوناگون در نظر می‌گیریم و یک نمونه N_v تایی با بسامد ν از میان آنها انتخاب می‌کنیم. هر فوتون دارای انرژی $h\nu$ و سرعت ثابت c است. فوتون جرم سکون ندارد. جرم آن تماماً ناشی از سرعتش است، به گونه‌ای که $mc^2 = h\nu$ ، یا

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$

در نظریه جنبشی گاز کامل که در فصل ۵ بررسی شد، نشان دادیم که فشار وارد از طرف N مولکول بر روی دیواره‌ای از محفظه با حجم V ، عبارت است از [رک معادله (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_v ، که مربوط به سهم فوتونهای با بسامد ν است، به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} P_v &= \frac{1}{3} \frac{N_v}{V} \cdot \frac{h\nu}{c^2} c^2 \\ &= \frac{1}{3} \frac{N_v}{V} h\nu = \frac{1}{3} u_v \end{aligned}$$

و برای فشار کل داریم

$$P = \frac{1}{3} \sum u_v$$

یا

$$P = \frac{u}{\varphi} \quad (۳۲-۱۷)$$

بنابراین تابش جسم سیاه به‌طور کامل توسط فشار تابش، حجم تابش، و دمای دیواره‌هایی که تابش با آنها در تعادل است، مشخص می‌شود. این دماگاهی برای سهولت، دمای تابش خوانده می‌شود. توضیح اینکه، دما نه به تابش بلکه به ماده‌ای که با تابش در تعادل است، مربوط است.

چون تابش جسم سیاه توسط مختصات P ، V ، و T توصیف می‌شود، می‌توان آن را به‌عنوان یک سیستم هیدروستاتیکی بررسی کرد، و هر یک از معادلات به‌دست آمده در فصل ۹ را درباره آن به‌کاربرد. می‌توان از معادله انرژی نتیجه‌ای به‌دست آورد که از اهمیت خاصی برخوردار است

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P \quad (۱۸-۹)$$

چون $U = Vu$ و $P = u/\varphi$ ، و u تابعی است فقط از T ، معادله انرژی تبدیل به معادله زیر می‌شود

$$u = \frac{T}{\varphi} \frac{du}{dT} - \frac{u}{\varphi}$$

یا

$$\frac{du}{u} = \varphi \frac{dT}{T}$$

با انتگرال‌گیری از رابطه بالا، داریم

$$\ln u = \ln T^\varphi + \ln b$$

یا

$$u = bT^\varphi$$

که در توافق با معادله (۳۱-۱۷) است.

چون $P = u/\varphi$ و $u = bT^\varphi$ ، معادله حالت تابش جسم سیاه، شکل جالب توجه زیر را پیدا می‌کند

$$P = \frac{b}{\varphi} T^\varphi \quad (۳۳-۱۷)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP}{dT} = \frac{2}{3} bT^2$$

همچنین، چون $U = VbT^3$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3VbT^2$$

بنابراین، اولین معادله $T dS$ ، یعنی

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

به صورت زیر درمی آید

$$T dS = 3VbT^2 dT + \frac{2}{3} bT^3 dV \quad (۱۷-۳۵)$$

که می توان آن را به دو طریق به کار برد.

۱. تغییر حجم هیدمای برگشت پذیر. چنانچه تابش جسم سیاه، که با دیواره های واقع در دمای T یک کواک در تعادل است، به طور همدما وادار به انبساط شود، برای ثابت نگاه داشتن دما باید به دیواره ها گرما داده شود. بنابراین داریم

$$T dS = \frac{2}{3} bT^3 dV$$

$$Q = \frac{2}{3} bT^3 (V_f - V_i)$$

۲. تغییر حجم بی دردی برگشت پذیر. فرض کنید تابش جسم سیاه، که بایک نقطه مادی خیلی خیلی کوچک نظیر یک ذره زغال در تعادل است، در استوانه ای بادیواره های کاملاً بازتابنده قرار داشته باشد. چنانچه تابش را در مقابل حرکت یک پیستون وادار به انبساط کنیم، چون هیچ تبادل انرژی بین دیواره ها و تابش وجود ندارد، این انبساط بی دردی خواهد بود. کار انجام شده بر روی محیط مجاور، از انرژی داخلی ذره زغال و تابش تأمین می شود. چنانچه ذره زغال دارای جرم فوق العاده کوچکی باشد می توان از ظرفیت گرمایی آن در مقایسه با ظرفیت گرمایی تابش صرف نظر کرد. در خلال انبساط، تابش همواره با زغال در تعادل است، و لسی چون چگالی انرژی تابش در حال کاهش است، دمای زغال نیز کاهش می یابد. دمای نهایی زغال را می توان با قراردادن $dS = 0$ در اولین معادله $T dS$

به دست آورد. بنابراین

$$\frac{\gamma}{3} b T^{\gamma} dV = -\gamma V b T^{\gamma} dT$$

یا

$$\frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dT}{T}$$

و بعد از انتگرال گیری داریم

$$VT^{\gamma} = \text{const.} \quad (17-36)$$

معادله بالا نشان می دهد که اگر حجم تابش جسم سیاه به طور بی دررو تا λ برابر افزایش یابد، تابش قادر است در دمایی که نصف دمای اولیه است، با ماده در تعادل باشد.

مسائل

۱۷-۱ کشش موجود در یک سیم فولادی که طول آن 1 m ، قطر آن 1 mm ، و دمای آن 300 K است، را به طور همدم از صفر به 10^5 N می رسانیم. فرض کنید کمیت های زیر ثابت بمانند

$$\rho = 7846 \times 10^3 \text{ kg/m}^3; \alpha = 12.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$Y = 2.00 \times 10^{11} \text{ N/m}^2, C_T = 0.282 \text{ J/g} \cdot \text{K}$$

- (الف) چه مقدار گرما بر حسب ژول منتقل می شود؟
 (ب) چه مقدار کار بر حسب ژول انجام می گیرد؟
 (ج) تغییر انرژی داخلی چقدر است؟
 (د) اگر فرایند به طور هم اتروپی انجام می شد، تغییر دما چقدر می بود؟

۱۷-۲ معادله حالت یک استوانه کشسان کامل عبارت است از

$$\mathcal{G} = KT \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^{\gamma}}{L^{\gamma}} \right)$$

که K مقداری ثابت و L_0 ، یعنی طول در کشش صفر، تابعی است فقط از T . چنانچه استوانه به طور برگشت پذیر و همدم از $L = L_0$ تا $L = 2L_0$ کشیده شود، نشان دهید که (الف) گرمای منتقل شده برابر است با

$$Q = -KT L_0 \left(1 - \frac{5}{\gamma} \alpha_0 T \right)$$

که α_0 ، ضریب انبساط خطی در کشش صفر، به صورت زیر بیان می شود

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dT}$$

(ب) تغییر انتروپی داخلی عبارت است از

$$\Delta U = +\frac{\Delta}{\gamma} KT^\gamma L_0 \alpha_0$$

۳-۱۷ در مورد ماده کشسان کامل، که معادله حالت آن در مسأله ۲-۱۷ آمده است، ثابت کنید

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = AY\alpha_0 T \quad (\text{الف})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = L\alpha_0 T \quad (\text{ب})$$

۴-۱۷ يك استوانه کشسان کامل دارای معادله حالتی است که در مسأله ۲-۱۷ آمده است. وقتی طول به طور هم انتروپی تغییر می کند، يك تغییر در دما رخ می دهد. این اثر، اثر الاستوکالریک نامیده می شود. اندازه این اثر، با کمیت $(\partial T/\partial L)_S$ بیان می شود. (الف) عبارت زیر را به دست آورید

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{KT}{C_L} \left[\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^\gamma}{L^\gamma}\right) - \alpha_0 T \left(\frac{L}{L_0} + \frac{\gamma L_0^\gamma}{L^\gamma}\right) \right]$$

که در آن، C_L ظرفیت گرمایی در طول ثابت تمام استوانه است.

(ب) برای يك نمونه معین از لاستیک، مقادیر زیر را در نظر بگیرید $C_L = 2J/K$ ، $K = 1.33 \times 10^{-2} N/K$ ، $\alpha_0 = 5 \times 10^{-4} K^{-1}$ با $T = 300K$ (عملاً ثابت). با در نظر گرفتن مقادیر ذکر شده، $(\partial T/\partial L)_S$ را به ازای مقادیر L/L_0 مساوی با ۱، ۱٫۱، ۱٫۵ و ۲ محاسبه کنید.

۵-۱۷ وقتی لاستیک کشیده نباشد، آزمایشهای پراشی اشعه X، ساختار نامنظمی را برای آن نشان می دهند. وقتی آن را به طور همدمای کشیم، ساختاری بلوری پدید می آید که نشان می دهد مولکولهای زنجیروار بزرگ، جهت دار شده اند.

(الف) $(\partial S/\partial T)_T$ مثبت است یا منفی؟

(ب) ثابت کنید که ضریب انبساط لاستیک کشیده شده، منفی است.

۶-۱۷ یک پیل برگشت پذیر که نیروی محرکه آن فقط بستگی به T دارد، دستخوش یک انتقال همدمای jN_F کولن الکتریسته می شود

$$\Delta S = jN_F \frac{d\mathcal{E}}{dT} \quad \text{(الف) نشان دهید}$$

$$\Delta G = -jN_F \mathcal{E} \quad \text{(ب) نشان دهید}$$

(ج) چنانچه با نزدیک شدن T به صفر، معلوم شود که ΔG و ΔH به سمت یک مقدار واحد میل می کنند، چه نتیجه ای از $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$ استنباط می شود؟

۷-۱۷ وقتی که سولفات روی (ظرفیت ۲) به طور شیمیایی در دمای $273K$ و فشار جو، با مس واکنش می کند، گرمای آزاد شده در این واکنش عبارت است از $2.31 \times 10^8 \text{ J/kmol}$. نیروی محرکه یک پیل دانیل در $273K$ ، برابر با $1.09347V$ است و با دما با آهنگ $4.533 \times 10^{-2} V/K$ کاهش می یابد. گرمای محاسبه شده واکنش را با مقدار اندازه گیری شده آن، مقایسه کنید.

۸-۱۷ نیروی محرکه پیل $Zn, ZnCl_2, Hg, Hg_2Cl_2$ ، از معادله زیر به دست می آید

$$\mathcal{E} = 1.00000 + 0.000094(t - 15)$$

واکنش مربوطه را نوشته، و گرمای واکنش را در دمای $100^\circ C$ حساب کنید.

۹-۱۷ (الف) ثابت کنید که برای یک دی الکتریک، رابطه 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 معادله حالت، به شکل زیر باشد

$$\Pi = \epsilon_0 \chi V E$$

که در آن خودگیری χ ، فقط تابعی است از T ، و حجم V ثابت است. نشان دهید که انرژی بر واحد حجم دی الکتریک برابر است با

$$\frac{U}{V} = f(T) + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left(\chi + T \frac{d\chi}{dT} \right)$$

که $f(T)$ ، تابعی نامعین از دماست.

(ج) نشان دهید که انرژی برواحد حجم يك میدان الكتریکی در خلا، برابر است با

$$\frac{\epsilon_0 E^2}{2}$$

(د) بابه کاربردن رابطه $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ ، نشان دهید که انرژی کل برواحد حجم،

برابر است با

$$\frac{U}{V} = f(T) + \frac{\epsilon E^2}{2} \left(1 + \frac{T}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \right)$$

۱۷-۱۰ (الف) نشان دهید که برای يك دی الكتریک، تفاضل ظرفیتهای گرمایی، بارابله

زیر معین می شود

$$C_E - C_{\Pi} = T \frac{(\partial \Pi / \partial T)_E^2}{(\partial \Pi / \partial E)_T}$$

(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

$$\frac{C_E - C_{\Pi}}{V} = \frac{\epsilon_0 \chi}{T} E^2$$

۱۷-۱۱ در مورد يك دی الكتریک که معادله حالت آن عبارت است از $\Pi = CVE/T$ ،

نشان دهید

(الف) گرمای منتقل شده دريك تغییر میدان همدمای برگشت پذیر، برابر است با

$$Q = -\frac{CV}{2T} (E_f^2 - E_i^2)$$

(ب) تغییردمای بسیار کمی که بایک تغییر میدان بی درروی برگشت پذیر همراه باشد،

برابر است با

$$\Delta T = \frac{CV}{2C_E T} (E_f^2 - E_i^2)$$

۱۷-۱۲ يك بلور KCl که در آن یونهای Li به صورت ناخالصی وارد شده اند، دارای

ظرفیت گرمایی برابر با AT^3 ، و قطبش $E = (N\mu^2/2kT)$ است، که در آن N غلظت

یونهای Li، μ کشتاور دو قطبی الکتریکی هر یون Li، و k ثابت بولتزمن است. اگر میدان الکتریکی اولیه E_i به طور بی دررو به صفر رسانده شود، نشان دهید که تغییر دمای ΔT ($\Delta T \ll T_i$) را عبارت زیر معین می کند

$$\Delta T = \frac{N\mu^2 E_i^2}{6kAT^2}$$

این نتیجه، که اثر الکتروکالریک خوانده می شود، توسط لمبارد^۲ و پوهل^۳ در سال ۱۹۶۴/۱۹۶۵ مشاهده شد. چنانچه $T = 2\text{ K}$ و $K^5/V^2 = 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot 10^6 \times 1.6 = N\mu^2/6kA$ ، ΔT را به ازای مقادیر E_i برابر با $5 \times 10^4 \text{ V/m}$ ، $1 \times 10^5 \text{ V/m}$ ، $5 \times 10^5 \text{ V/m}$ و $1 \times 10^6 \text{ V/m}$ ، حساب کنید.

۱۷-۱۳ دریک بلور پیزوالکتریک جهتی وجود دارد که در آن تغییر در کشش \mathcal{G} ، باعث تغییر در طول L می شود. در همین امتداد، تغییر شدت میدان الکتریکی E ، با یک تغییر قطبش Π همراه است. قوانین اول و دوم، معادله زیر را به دست می دهند

$$T dS = dU - \mathcal{G} dL - E d\Pi$$

با فرض اینکه انتروپی تابعی از T ، \mathcal{G} ، و E باشد، می توان نوشت

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{G}, E} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{G}} \right)_{E, T} d\mathcal{G} + T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, \mathcal{G}} dE$$

تابع گیبس پیزوالکتریک G' را به صورت زیر تعریف کنید

$$G' = U - TS - \mathcal{G}L - E\Pi$$

و نشان دهید

$$dG' = -S dT - L d\mathcal{G} - \Pi dE$$

همچنین، ثابت کنید

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T, \mathcal{G}} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_{E, \mathcal{G}} \quad \text{(الف) در } \mathcal{G} \text{ ثابت}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{G}} \right)_{T, E} = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{G}, E} \quad \text{(ب) در } E \text{ ثابت}$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial E} \right)_{T, \mathcal{G}} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mathcal{G}} \right)_{T, E} \quad \text{(ج) در } T \text{ ثابت}$$

$$T dS = C_{T,E} dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{T,E} d\mathcal{F} + T \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} \right)_{T,E} dE \quad (د)$$

۱۷-۱۴ تفاضل بین ضرایب زبک برای Bi و Pb ، برابر است با $(0.47 \mu V/K^2)T - 437 \mu V/K$ ، که در آن T دمای سلسیوس است.

(الف) نیروی محرکه گرمایی یک ترموکوپل Bi-Pb را که پیوندگاه مرجع آن در $0^\circ C$ و پیوندگاه آزمون آن در $100^\circ C$ است، محاسبه کنید.

(ب) ضریب پلتیه پیوندگاه آزمون در $100^\circ C$ چقدر است؟ در این پیوندگاه، چه مقدار گرمای پلتیه توسط جریان الکتریکی $10 A$ ، در مدت ۵ دقیقه، منتقل می شود؟ این گرما به پیوندگاه وارد می شود، یا از آن خارج می شود؟

(ج) تفاضل بین ضرایب تامسون دو نقاط واقع بر سیمهای Bi و Pb ، که هر دو در $50^\circ C$ هستند، چقدر است؟

۱۷-۱۵ نیروی محرکه گرمایی یک ترموکوپل Ni-Pb ، هنگامی که پیوندگاه مرجع آن در $0^\circ C$ است، از رابطه $(0.35 \mu V/K^2)T - (191 \mu V/K)T$ به دست می آید.

(الف) در $127^\circ C$ ، π چقدر است؟

(ب) در $57^\circ C$ ، $\sigma_{Ni} - \sigma_{Pb}$ چقدر است؟

۱۷-۱۶ (الف) مشخصات ترموکوپلی که در آن $\sigma_A - \sigma_B = 0$ ، چیست؟
(ب) آیا این ترموکوپل می تواند دماسنج خوبی باشد؟

۱۷-۱۷ انتگرال معادله (۱۷-۱۶) را از دمای مرجع T_R تا دمای نامشخص T حساب کنید، و معادله زیر را به دست آورید

$$\mathcal{E}_{AB} = (\pi_{AB})_T - (\pi_{AB})_{T_R} + \int_{T_R}^T (\sigma_A - \sigma_B) dT$$

(الف) این معادله را بر حسب یک نیروی محرکه زبک، دو نیروی محرکه پلتیه، و دو نیروی محرکه تامسون، تعبیر کنید.

(ب) با صرف نظر کردن از اثرهای برگشت ناپذیر، این معادله را بر حسب قانون اول ترمودینامیک تفسیر کنید.

(ج) چنانچه ۳ سیم مختلف A ، B ، و C به صورت سری بهم متصل شوند، در حالی که تمام پیوندگاهها در دمای یکسانی هستند، ثابت کنید

$$(\pi_{AB})_T + (\pi_{BC})_T + (\pi_{CA})_T = 0$$

(د) دو سیم A و B ، پیوندگاهی را در دمای T تشکیل می‌دهند. سرهای دیگر A و B ، توسط سیم C بهم متصل شده‌اند و تشکیل دو پیوندگاه می‌دهند که هر دو در T_R قرار دارند. ثابت کنید

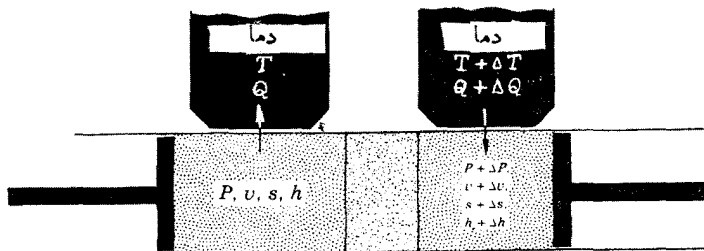
$$\mathcal{E}_{ABC} = \mathcal{E}_{AB}$$

اهمیت این نتیجه، چیست؟

۱۸-۱۷ در شکل م ۱-۱۷، یک دستگاه ایده‌آل، شبیه آنچه که برای تشریح فرایند خفانشی به کار رفت، ترسیم شده است. اما، یک اختلاف بزرگ وجود دارد. فرایند خفانشی دقیقاً بی‌دررو است، در حالی که گازی که از توبی متخلخل شکل م ۱-۱۷ می‌گذرد، در سمت چپ در یک دما و فشار ثابت، و در سمت راست در یک دمای ثابت بالاتر نگهداشته می‌شود. چنانچه خلل و فرج توبی متخلخل به حد کافی کوچک باشند، معلوم خواهد شد که فشار در سمت راست، بیشتر از سمت چپ است. این فرایند، نشت گومایی^۱ یا اثر نودسن^۲ خوانده می‌شود.

فرض کنید که هر دو پیستون، به‌طور هم‌زمان به سمت راست رانده شوند، و به‌این وسیله فشار ثابت P را در سمت چپ و فشار $P + dP$ را در سمت راست ایجاد کنند. تحت این شرایط، فرض کنید که n مول گاز در مدت زمان τ انتقال یابد، همچنین فرض کنید که در خلال این مدت، گاز گرمای Q را در دمای T از دست بدهد و گرمای $Q + \Delta Q$ را در $T + \Delta T$ به دست آورد.

(الف) نشان دهید که اتروپی ایجاد شده در مدت τ برابر است با



شکل م ۱-۱۷

$$\Delta S = Q \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Delta Q}{T} + n \Delta s$$

(ب) قانون اول را به کار برید و رابطه زیر را به دست آورید

$$\Delta Q = n \Delta h$$

(ج) نشان دهید

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{\tau} &= \frac{Q}{\tau} \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{n v}{\tau T} \Delta P \\ &= I_s \frac{\Delta T}{T} - I_n v \frac{\Delta P}{T} \end{aligned}$$

(د) I_s و $-I_n$ را بر حسب توابعی خطی از $\Delta T/T$ و $\Delta P/T$ بیان کنید.

(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

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{I_n=0} = \frac{(I_s/I_n)_{\Delta T=0}}{v} = \frac{S^*}{v}$$

(ز) کمیت S^* عبارت است از انتروپی مربوط به عبور یک مول گاز از تویی. از

نظریه جنبشی، معلوم می شود که مقدار این کمیت برابر است با $R/2$. ثابت کنید

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

که نمادهای ۱ و ۲، مربوط به دو طرف تویی است.

(ح) معادله پیش را با به کار بردن نتیجه مسأله ۱۱-۱۰ ب، به دست آورید.

۱۷-۱۹ یک سیستم ترمودینامیکی به کمک δ مختصه P, V, T, ψ ، و X توصیف می شود، که در آن

$$T dS = dU + P dV - \psi dX$$

ثابت کنید که، اگر، طبق معمول، $G = U + PV - TS$ ، داریم

$$dG = -S dT + V dP + y dx \quad (\text{الف})$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{x,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{x,P} \quad (\text{ب})$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_{P,X} \quad (\text{ج})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_{T,X} \quad (\text{د})$$

۱۷-۲۰ با به کار بردن \mathcal{E} ، T ، V ، P ، Z و برای توصیف یک پیل برگشت پذیر، که در آن چند گاز نیز آزاد می‌شوند، نشان دهید که

$$dG = -S dT + V dP + \mathcal{E} dZ \quad (\text{الف})$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{P,Z} \quad (\text{ب})$$

$$dH = T dS + V dP + \mathcal{E} dZ \quad (\text{ج})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{T,P} = \mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{P,Z} \quad (\text{د})$$

$$\Delta H = -\frac{jN_F}{J} \left[\mathcal{E} - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_P \right] \quad (\text{ه})$$

برای یک پیل اشباع شده،

۱۷-۲۱ \mathcal{J} ، T ، V ، P ، A و \mathcal{J} را برای توصیف یک فیلم سطحی و مایع همراه با آن به کار برید و نشان دهید

$$dG = -S dT + V dP + \mathcal{J} dA \quad (\text{الف})$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial P}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P} \quad (\text{ب})$$

۱۷-۲۲ جاهای خالی را در جدول زیر پر کنید

فوتونهای واقع در يك كاواك تخليه شده	الکترونهاي رسانشي	مولکولهای گاز کامل	
			N_i در مقایسه با g_i چگونه است؟
			عبارت مربوط به g_i چیست؟
			چه کسری از این حالتها پر است؟
			در هر حالت 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 $10^{-7} \text{m} \times 4842$ است. با فرض اینکه خورشید يك جسم سیاه باشد، دمای سطح تابنده آن چقدر است؟

(ب) چگالی انرژی تابشی خورشید چقدر است؟

(ج) فشار تابش خورشید چقدر است؟

۱۷-۲۴ حجم تابش جسم سیاه واقع در يك كاواك راکه دیواره‌های آن در دمای 2000K قرار دارد به طور برگشت پذیر و همدا از 10 به 1000cm^3 می‌رسانند.

(الف) چقدر گرما منتقل می‌شود؟

(ب) تغییر انرژی تابشی چقدر است؟

(ج) چقدر کار انجام می‌شود؟

(د) چنانچه انبساط به طور برگشت پذیر و بی‌دررو انجام گیرد، دمای نهایی

چقدر می شود؟

۱۷-۲۵ ثابت کنید که برای تابش جسم سیاه

(الف) دریک فرایند هم‌انتروپی: $PV^{2/3} = \text{const}$.

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{3} bT^3 \quad (\text{ب})$$

$$C_p = \infty \quad (\text{ب})$$

$$G = 0 \quad (\text{د})$$

پارامغناطیس یونی و سرمازاها'

۱۰۱۸ مغناطیس اتمی

یک اتم یا مولکول، در پایینترین حالت انرژی و به هنگامی که تحت تأثیر همسایگان خود یا یک میدان مغناطیسی خارجی نیست، می تواند به سبب بروز دو نوع فرایند الکترونی، دارای گشتاور مغناطیسی شود: (۱) حرکت مداری یک یا چند الکترون، و (۲) اسپینهای خنثی نشده یک یا چند الکترون. این دو اثر، با عدد کوانتومی براینمداری L و عدد کوانتومی اسپین کل S مشخص می شوند. براینمداری L و S با J نشان داده می شود. غالباً چنین اتفاق می افتد که عدد کوانتومی مداری L مساوی صفر است، که در این مورد، مغناطیس اتمی کلاً از اسپین الکترونی ناشی می شود، زیرا $J = S$.

هنگامی که اتمها یا مولکولها آزادانه در فاز گازی در حال حرکت هستند، گشتاور مغناطیسی گاز را مقادیر L و S هر اتم یا مولکول خنثی تعیین می کند. بنابراین، گاز اکسیژن پارامغناطیس است، زیرا برای هر مولکول خنثی اکسیژن در حالت پایه، عدد کوانتومی براینمداری صفر و $S = 1$ است. در دماهای پایینتر، هنگامی که ذرات اتمی برای تشکیل بلورها به هم متصل می شوند، ساختارهای اتمی که جایگاههای شبکه ای مختلف را اشغال

می‌کنند، بندرت خنثی هستند. در بلور کلرور سدیم، جایگاههای شبکه‌ای را یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلر اشغال می‌کنند. هر یک از این یونها دارای پیکربندی $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ یک گاز بی‌اثر با پوسته‌های الکترونی بسته است، با $L = 0$ ، $S = 0$ و $J = 0$. در بلوری که دو یا چند الکترون ظرفیت از یک اتم رها شده و توسط اتم دیگری گرفته شده باشد، ساختارهای حاصل با هم ممکن است دارای پیکربندی گاز بی‌اثر بدون هیچ گشتاور مغناطیسی برابند باشند.

با این همه، اتمهایی نظیر Cr و Fe وجود دارند که هر یک با سه الکترون ظرفیت به صورت یونهای سه ظرفیتی در فاز بلوری ظاهر می‌شوند و دارای ساختار گاز بی‌اثر نیستند زیرا سومین پوسته الکترونی آنها ناکامل است. این یونهای سه ظرفیتی Cr^{3+} و Fe^{3+} دارای گشتاور مغناطیسی هستند. اصطلاحاً گفته می‌شود که اثر حرکات مداری، توسط میدانهای یونهای مجاور «کوبسته»^۲ شده است، ولی با هم یک اسپین الکترونی خالص S باقی می‌ماند، به گونه‌ای که $J = S$. اتمهای خاکهای نادر^۳ به ویژه جالب توجه هستند، زیرا وقتی الکترونهای ظرفیت آنها رها می‌شود، یون حاصل فاقد پیکربندی گاز بی‌اثر است. زیرا لایه $4f$ کاملاً پر نشده است. در مورد خاص گادولینیوم، که در حالت بلوری به شکل یون سه ظرفیتی Gd^{3+} است، مقدار L حالت پایه صفر است، به طوری که این بار هم داریم $J = S$.

هنگامی که یک اتم، مولکول، یا یون در پایینترین تراز انرژی خود دارای یک گشتاور مغناطیسی برابند است و از همسایگان خود بقدری دور شده است که فقط به طور خیلی ضعیف تحت تأثیر میدانهای مغناطیسی مجاورش قرار می‌گیرد، اگر یک میدان مغناطیسی خارجی بر آن اعمال شود به گونه ساده‌ای عمل می‌کند. به این ترتیب که تراز انرژی می‌شکافد و به تعدادی حالت جدا از هم، که هر یک را یک عدد کوانتومی مغناطیسی m مشخص می‌کند، تقسیم می‌شود. مقادیر مجاز و گسسته m ، متناظر با جهت گیریهایی گسسته بردار گشتاور مغناطیسی، نسبت به میدان مغناطیسی خارجی هستند. m می‌تواند با گامهایی که هر کدام یک «عدد صحیح» است از $-J$ تا J را طی کند. بنابراین، هنگامی که Fe^{3+} در پایینترین تراز انرژی خود، که در آن $J = 5/2$ ، تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی \mathcal{H} قرار می‌گیرد، این تراز می‌شکافد و به شش حالت مختلف انرژی تقسیم می‌شود که m های 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

تراز انرژی Fe^{3+} دارای واگنی 6 ، ۱ یا $۲J+۱$ است. اثریک میدان مغناطیسی خارجی این است که این واگنی را از بین می برد.

اگر به طور دلخواه، انرژی پایینترین تراز را مساوی صفر فرض کنیم، انرژی پتانسیل مغناطیسی یون در هر یک از حالت های مغناطیسی مساوی خواهد بود با

$$\epsilon_i = -g\mu_B\mu_0 \mathcal{H} m_i \quad (1-18)$$

که در آن μ_B ، ماگنتون بوهر است

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

μ_0 تراوایی فضای آزاد، و \mathcal{H} میدان مغناطیسی خارجی به هنگامی است که نمونه بلور به شکل یک استوانه طویل است و به موازات \mathcal{H} قرار دارد. کمیت g به نام ضریب شکافتگی لاندé خوانده می شود. در مورد بلوری که میدان مغناطیسی داخلی آن (که توسط سایر یون های مغناطیسی ایجاد می شود) همسانگرد است، به هنگام صفر بودن L ، داریم $g=2$. علامت منفی در معادله (1-18) صرفاً دلالت بر این دارد که مقادیر مثبت m به آن جهت های از بردار گشتاور مغناطیسی مربوط هستند که مؤلفه ای در جهت \mathcal{H} دادند، و این جهت گیریها باعث کاهش در انرژی می شوند. وقتی که جهت های یون طوری هستند که مؤلفه هایی پادموازی با میدان دارند، m منفی است، و انرژی پتانسیل یون افزایش می یابد. یون مغناطیسی را به صورت یک عقربه قطب نما در نظر بگیرید. اگر عقربه را عمود بر یک میدان مغناطیسی قرار دهیم و بگذاریم به طور ایستوار بچرخد تا گشتاور مغناطیسی آن به موازات میدان در آید، عقربه بر روی محیط اطراف خود کار انجام می دهد و انرژی آن کاهش می یابد. برای اینکه عقربه قطب نما در جهت پاد موازی با یک میدان مغناطیسی قرار گیرد، باید به هنگام چرخاندن عقربه در مقابل یک گشتاور مخالف، بر دی آن کار انجام گیرد، و لذا، انرژی پتانسیل آن افزایش می یابد.

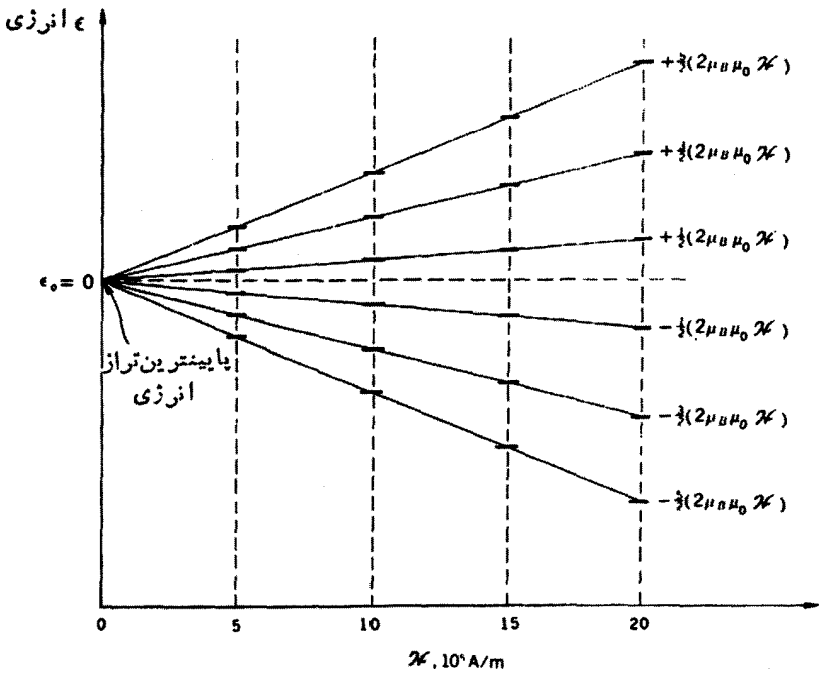
شکافت مغناطیسی، که متناسب با میدان مغناطیسی خارجی \mathcal{H} است، برای Fe^{3+} در شکل ۱.۱۸ نشان داده شده است، و برخی از داده های الکترونی برای پایینترین تراز انرژی چهار یون مغناطیسی سد ظرفیتی مهم که در داخل یک شبکه بلوری وجود دارند، در جدول ۱.۱۸ درج شده اند.

ترازهای انرژی بالاتر یک اتم یا یون نیز توسط یک میدان مغناطیسی خارجی شکافته

1. degeneracy

* c ، سرعت نور، برابر واحد فرض شده است. -و.

2. Landé splitting factor



شکل ۱۰۱۸ شکافتن پایینترین تراز انرژی یون Fe^{3+} در یک میدان مغناطیسی و تقسیم آن به شش حالت انرژی جدا از هم.

و به چند حالت انرژی مغناطیسی جدا از هم، تقسیم می‌شوند. در مورد گازی که در یک لوله باریک، تحت تأثیر تخلیه الکتریکی است و در بین قطبهای یک آهنربای قوی قرار داده شده است، می‌توان گفت که اتمهای واقع در یکی از حالت‌های انرژی مغناطیسی در یک تراز انرژی بالاتر ممکن است به یک حالت مغناطیسی از یک تراز انرژی پایینتر انتقال یابند و یک خط طیفی اگسیل کنند. آنچه که در غیاب میدان مغناطیسی به صورت یک خط طیفی واحد بود، اکنون تبدیل به چند خط طیفی می‌شود. این شکافت آشکار یک خط طیفی و تقسیم آن به مجموعه‌ای از خطوط، اثر ذیمن خوانده می‌شود.

در شکل ۱۰۱۸ می‌توان مشاهده کرد که به ازای یک مقدار پایین H ، هر شش حالت مغناطیسی نزدیک به یکدیگر هستند، به گونه‌ای که، اگر $\Delta \epsilon$ اختلاف بین دو حالت مجاور

1. spectral line

جدول ۱۰۱۸ یونهای مغناطیسی موجود در نمکهای پارامغناطیسی

g	J	L	S	یون مغناطیسی	نمک پارامغناطیسی
۲	$\frac{3}{2}$	۰ (کوئسته)	$\frac{3}{2}$	Cr^{3+}	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ زاج پتاسیم - کروم
۲	$\frac{5}{2}$	۰ (کوئسته)	$\frac{5}{2}$	Fe^{3+}	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ زاج آمونیم - آهن
۲	$\frac{7}{2}$	۰	$\frac{7}{2}$	Gd^{3+}	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ سولفات گادولینیوم
(\perp) ۱٫۸۴ (\parallel) ۰٫۵۲	$\frac{5}{2}$	۳	$\frac{1}{2}$	Ce^{3+}	$2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ CMN نیترات منیزیم - سریم

باشد، این اختلاف خیلی جزئی است. اگر \mathcal{H} معادل 10^5 A/m باشد داریم

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= 2\mu_B\mu_0\mathcal{H} = 2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} \times 10^5 \text{ A/m} \\ &= 0.23 \times 10^{-23} \text{ J} \end{aligned}$$

در دمای ۱ K داریم

$$\begin{aligned} kT &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 1 \text{ K} \\ &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \end{aligned}$$

بنابراین، در $T = 1 \text{ K}$ و به ازای $\mathcal{H} = 10^5 \text{ A/m}$ داریم

$$\Delta\epsilon < kT \quad (\mathcal{H} = 10^5 \text{ A/m} \text{ برای})$$

اما، در يك میدان مغناطیسی قوی، مثلاً $\mathcal{H} = 2 \times 10^6 \text{ A/m}$ ، $\Delta\epsilon$ برابر با $2.38 \times 10^{-22} \text{ J}$ است و kT در دمای ۱ K، باز هم $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}$ است، بنابراین

$$\Delta\epsilon > kT \quad (\mathcal{H} = 2 \times 10^6 \text{ A/m} \text{ برای})$$

در بلورهای پارامغناطیسی مندرج در جدول ۱.۱۸، توزیع یونهای مغناطیسی بین حالت‌های مغناطیسی گوناگون، توسط معادله بولتزمن

$$N_i \propto e^{\epsilon_i/kT}$$

تعیین می‌شود. بنابراین، هنگامی که $\Delta\epsilon < kT$ ، تمام شش حالت نزدیک به یکدیگری که در يك میدان ضعیف وجود دارند، می‌توانند تقریباً به طور یکسانی اشغال شوند. چون هر حالت، متناظر با يك جهت گیری متفاوت نسبت به میدان مغناطیسی خارجی است، قطبش مغناطیسی کلی، یا آهنربایش متعلق به بلور، خیلی کوچک خواهد بود. اما، هنگامی که میدان آن قدر قوی باشد که $\Delta\epsilon > kT$ شود، فقط پایینترین حالت، با انرژی $\mathcal{H} \times 2\mu_B\mu_0 - J$ ، اشغال خواهد بود. چون این حالت متناظر است با یونهایی که به موازات میدان مغناطیسی خارجی قرار گرفته‌اند، آهنربایش M بزرگترین مقدار خود، یعنی مقدار اشباع M_{sat} را خواهد داشت.

۲.۱۸ مکانیک آماری يك زیرسیستم یون مغناطیسی^۱

یونهای اشغال کننده جایگاههای شبکه‌ای در يك بلور نمونه، نظیر کلورسديم، در جایگاههای خود قرار می‌گیرند (و لذا تمیزپذیر از یکدیگرند) و شدیداً تحت تأثیر همسایگان خود

قرار دارند. هنگامی که مشخصات ارتعاشی بلور را به صورت يك كل مورد تحلیل قرار می دهیم، معلوم می شود که تعداد مدهای بهنجار، سه برابر نقاط شبکه ای است و همچنین این $3N$ مد بهنجار را می توان از نظر آماری به صورت $3N$ نوسان کننده هماهنگ تمیز پذیر، اما با بوهم کنش ضعیف، بررسی کرد. با به کاربردن عبارت مناسب برای احتمال ترمودینامیکی (رک بخش ۱۰۱۲) و انجام عملیات معمول، معلوم شده است که در این مورد، معادله بولتزمن را می توان به کاربرد.

همان گونه که در جدول ۱۰۱۸ نشان داده شده است، بلورهای پارامغناطیسی ای که بیشترین مورد استعمال را در ترمودینامیک عملی دارند، شامل یونهای پارامغناطیسی ای هستند که توسط تعداد زیادی ذرات غیرمغناطیسی احاطه شده اند. هریون کروم در $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ را يك اتم پتاسیم، ۲ اتم گوگرد، ۲۵ اتم اکسیژن و ۲۴ اتم هیدروژن - کلاً ۴۷ ذره غیرمغناطیسی - احاطه می کند. به عبارت دیگر، یونهای کروم خیلی رقیق اند و از هم دور، به گونه ای که برهم کنش مغناطیسی بین آنها خیلی ضعیف است. همین مطلب در مورد یونهای مغناطیسی موجود در سه نمک دیگر مندرج در جدول ۱۰۱۸ نیز صادق است. رفتار یونهای مغناطیسی در يك نمک پارامغناطیسی رقیق از نظر ضعیف بودن برهم کنش، نظیر گازهاست، اما، البته، یونها به کمک مواضعشان از یکدیگر تمیز پذیرند. بنابراین، می توانیم روش آماری مناسب حال این ذرات تمیز پذیر با واکنش ضعیف را، به کاربردیم.

يك قطعه بلور را که شامل N یون مغناطیسی و تقریباً ۵۰ برابر این تعداد، ذرات غیرمغناطیسی است، در نظر بگیرید. فرض کنید که دمای بلور آن قدر پایین (در حوالی $1K$) باشد که بتوان از انرژی ارتعاشی و ظرفیت گرمایی تمام اجزا به غیر از یونهای مغناطیسی صرف نظر کرد. این N یون مغناطیسی، يك زیرسیستم ایجاد می کنند که دمای T مخصوص به خود را داراست، و ممکن است که این دما با دمای بقیه بلور یکسان یا با آن متفاوت باشد. آهنربایش M (یا گشتاد مغناطیسی کل) مربوط به یونها، هیچ ربطی به بقیه بلور ندارد، و میدان مغناطیسی خارجی \mathcal{H} هیچ اثری بر روی بقیه بلور ایجاد نمی کند. به عبارت دیگر، یونهای مغناطیسی، تولید زیرسیستمی با هویت مخصوص به خود می کنند که به کمک مختصات \mathcal{H} ، M ، و T قابل توصیف است، و بقیه بلور حکم يك ظرف را برای آن داد. انرژی پتانسیل مغناطیسی ϵ_i هریون، مساوی است با $g\mu_B m_i \mathcal{H}$ ، اما این تنها انرژی متعلق به یون نیست.

قبلاً مشاهده کردیم که پایمترین تراز انرژی يك یون مغناطیسی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، واگن از مرتبه $(1 + 2J)$ است که با شکافت ناشی از میدان مغناطیسی

از بین می‌رود. حتی درغیاب میدان مغناطیسی خارجی، میدانهای داخلی ای وجود دارند که شکافتی در پایبندترین تراز انرژی ایجاد می‌کنند. البته، میدانهای مغناطیسی خیلی ضعیفی نیز وجود دارند که توسط سایر یونهای مغناطیسی نسبتاً دور ایجاد می‌شوند، اما اثر این میدانها ناچیز است و گاهی می‌توان از آن در مقایسه با اثر خیلی قویتر میدان الکتریکی داخل بلور، صرف‌نظر کرد. این میدان، ناشی از بارهای مثبت و منفی یونهای درون شبکه است، و برهم‌کش بین یک اتم یا یون و یک میدان الکتریکی، که به اثر استارک مشهور است، شبیه اثر زیمان است، به این ترتیب که تمام یا قسمتی از واگنی یک تراز انرژی می‌تواند بر اثر شکافتن الکتریکی تراز به تعدادی حالت الکتریکی، از بین برود.

پیش از این دیدیم که یک میدان مغناطیسی \mathcal{H} ، باعث پیدایش حالت‌های مغناطیسی ای می‌شود که فاصله آنها از یکدیگر توسط رابطه $\Delta\epsilon = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$ تعیین می‌شود. اغلب بهتر است که این «انرژی شکافتگی» را برحسب دمای T بیان کنیم، که در آن $kT = 2\mu_B\mu_0\mathcal{H}$. شکافتگی مغناطیسی میدانی برابر با، مثلاً، $2 \times 10^6 \text{ A/m}$ متناظر است با دمای

$$T = \frac{2\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{k}$$

$$= \frac{2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} \times 2 \times 10^6 \text{ A/m}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}$$

یا

$$T \approx 2 \text{ K}$$

شکافتگی اثر استارک در اغلب بلورها، در حدود یکدهم یا یکصدم درجه یا کمتر است. گاهی اوقات میدان بلوری تمام واگنی متعلق به پایبندترین تراز انرژی را کاملاً از بین نمی‌برد، و تراز فقط به تعداد کمی حالت الکتریکی تقسیم می‌شود. این شکافتگی، خیلی کوچکتر از آن است که بتوان آن را در شکل ۱۰۱۸ و در نقطه‌ای که \mathcal{H} صفر است نمایش داد. برای سهولت، فرض کنید که اثر میدان بلوری این باشد که فقط ۲ حالت ایجاد کند که انرژیهای آنها 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 پایبندتر از δ_1/k ، اغلب یونها در حالت انرژی پایبندتر قرار خواهند گرفت، در حالی که در دماهای خیلی بالاتر از δ_1/k ، دو حالت پیش گفته دارای جمعتهایی متناسب با g_0/g_1 خواهند بود.

به کار گرفتن دقیق مکانیک آماری در مورد بلور پارامغناطیسی، با در نظر گرفتن

۱) زیرسیستم یون مغناطیسی در یک میدان \mathcal{H} ، μ برهم کنش مغناطیسی و الکتریکی آن با شبکه به هنگامی که \mathcal{H} صفر است، و μ برهم کنش مکانیکی و گرمایی آن با شبکه، مسأله پیچیده‌ای است. اما با به کار بردن روش ساده بررسی ذرات جایگزیده با برهم کنش ضعیف، که در فصل ۱۲ برای یک بلور به کار رفته است، می‌توان خیلی کارها کرد و مضارب بسیاری آموخت.

فرض کنید ϵ_i نمایانگر انرژی کل یک یون پارامغناطیسی، مساوی با حاصل جمع انرژی δ_i ناشی از شکافت حاصل از شکافتگی بلوری میدان و انرژی پتانسیل مغناطیسی $-g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i$ ناشی از حضور یک میدان مغناطیسی خارجی، باشد. بنابراین

$$\epsilon_i = \delta_i - g\mu_B\mu_0\mathcal{H}m_i \quad (2-18)$$

که δ_i فقط دو مقدار صفر و δ_i را می‌پذیرد، و m_i با گامهایی که هر یک برابر یک «عدد صحیح» است از $-J$ تا J را طی می‌کند. فرض کنید $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_J$ جمعیتهای لحظه‌ای و غیرتعادلی حالت‌های گوناگون انرژی باشند. در سیستمی که ما تا کنون مطالعه کرده‌ایم، یعنی، گاز کامل، بلور غیر فلزی، بلور فلزی و یک گاز فوتونی، معلوم شده است که می‌توان حاصل جمع $\sum N_i \epsilon_i$ را بدون هیچ ابهامی به عنوان انرژی داخلی U تعبیر کرد. اما، در مورد یک زیرسیستم یون پارامغناطیسی واقع در میدان مغناطیسی که در آن

$$\sum N_i \epsilon_i = \sum N_i \delta_i - \mu_0 \mathcal{H} \sum N_i g \mu_B m_i$$

این امر صادق نیست. می‌بینیم که در جمله دوم طرف راست، حاصل جمع عبارت است از آهنربایش M ، به گونه‌ای که تمامی جمله دوم، یعنی $-\mu_0 \mathcal{H} M$ عبارت است از انرژی پتانسیل مغناطیسی یک سیستم پارامغناطیسی با آهنربایش M در یک میدان \mathcal{H} ، که نمی‌توان آن را در یک عبارت مربوط به انرژی داخلی گنجانند. بنابراین، ناچار هستیم نتیجه بگیریم که نخستین حاصل جمع در طرف راست عبارت است از انرژی داخلی، یعنی

$$U = \sum N_i \delta_i$$

بنابراین، حاصل جمع $\sum N_i \epsilon_i$ عبارت است از

$$\sum N_i \epsilon_i = U = \mu_0 \mathcal{H} M \quad (3-18)$$

که مسأله انتالپی است و لذا انتالپی مغناطیسی H^0 می‌باشد. اگر سیستم یونهای پارامغناطیسی مورد نظرمان ۱) به صورت بی‌دررو ($dQ = 0$) و ۲) در میدان ثابت ($d\mathcal{H} = 0$)، به سوی تعادل میل کند، داریم

$$\begin{aligned}d\sum N_i \epsilon_i &= dU - \mu_0 \mathcal{H} dM - M \mu_0 d\mathcal{H} \\ &= dQ - M \mu_0 d\mathcal{H} \\ &= 0\end{aligned}$$

یعنی، $\sum N_i \epsilon_i$ ثابت باقی می ماند.

برای سیستمی که متشکل از N یون جایگزیده با برهم کنش ضعیف است، انتروپی توسط رابطه زیر تعیین می شود

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$$

که در آن $\sum N_i = N = \text{const.}$ با به کار بردن 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 معادله زیر باید برقرار باشند

$$-k \sum \ln N_i dN_i = 0$$

$$\sum \epsilon_i dN_i = 0$$

$$\sum dN_i = 0$$

با اعمال روش لاگرانژ خواهیم داشت

$$N_i = A e^{-\beta \epsilon_i}$$

که در آن

$$A = \frac{N}{Z}$$

و

$$Z = \sum e^{-\beta \epsilon_i}$$

با قراردادن مقادیر تعادلی N ها در عبارت مربوط به dS ، بسادگی می توان نشان داد که

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

و لذا

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/kT}$$

با جایگزین کردن مقادیر تعادلی N ها در عبارات 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 مانسته تابع کبیس است و لذا تابع گیبس منقناطیسی است

$$G^* = U - TS - \mu_0 \mathcal{H} M \quad (۴-۱۸)$$

و بالاخره داریم

$$\boxed{G^* = -NkT \ln Z} \quad (۵-۱۸)$$

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

$$M = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial G^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_T$$

در نتیجه

$$\boxed{M = \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} \right)_T} \quad (۶-۱۸)$$

همچنین

$$S = - \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_x$$

و بنابراین

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_x + Nk \ln Z \quad (7-18)$$

بالاخره

$$U = G^* + TS + \mu_0 \mathcal{H} M$$

$$= -NkT \ln Z + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_x + NkT \ln Z + \mu_0 \mathcal{H} M$$

و

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_x + \mu_0 \mathcal{H} M \quad (8-18)$$

به کمک چهار معادله داخل کادر می‌توانیم تمام اطلاعات مطلوب دربارهٔ زیر سیستم یون مغناطیسی را، پس از اینکه تابع افرازا به صورت 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

$$\begin{aligned} Z &= \sum g_i e^{-(\delta_i - g\mu_B \mu_0 \mathcal{H} m_i)/kT} \\ &= \sum g_i e^{-\delta_i/kT} \sum e^{g\mu_B \mu_0 \mathcal{H} m_i/kT} \end{aligned}$$

یا

$$Z = Z_{int} Z_x \quad (9-18)$$

باید یادآوری کنیم که کارها را با این فرض ساده کرده‌ایم که شکافتگی بلوری میدان فقط دو حالت: یکی با انرژی صفر و واکنی g_0 ، و دیگری با انرژی δ_1 و واکنی g_1 ، ایجاد می‌کند. پس

$$Z_{int} = g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT} \quad (10-18)$$

که فقط تابعی است از T .

در بخش بعد، Z_x را ارزشیابی خواهیم کرد، و معلوم خواهد شد که تابعی است از \mathcal{K}/T .

۳.۱۸ گشتاور مغناطیسی یک زیر سیستم یون مغناطیسی

قیمت مغناطیسی تابع افراز یک زیرسیستم یون مغناطیسی از رابطه زیر به دست می آید

$$Z_x = \sum e^{g\mu_B m_i \mathcal{K}/kT} \quad (11-18)$$

اگر قرار دهیم

$$a = \frac{g\mu_B \mathcal{K}}{kT} \quad (12-18)$$

آنگاه، چون m_i می تواند مقادیر $J, J-1, \dots, -J+1, -J$ را بپذیرد، خواهیم داشت

$$Z_x = \sum_{m_i=-J}^{m_i=+J} e^{a m_i} = e^{-aJ} + e^{-a(J-1)} + \dots + e^{aJ}$$

این یک تصاعد هندسی متناهی با قدر نسبت e^a است، بنابراین

$$Z_x = \frac{e^{-aJ} - e^{a(J+1)}}{1 - e^a}$$

با ضرب کردن صورت و مخرج در $e^{-a/2}$ داریم

$$Z_x = \frac{e^{-a(J+1/2)} - e^{a(J+1/2)}}{e^{-a/2} - e^{a/2}}$$

یا

$$Z_x = \frac{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)a}{\sinh \frac{1}{2}a} \quad (13-18)$$

بنابراین

$$\ln Z = \ln \sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)a - \ln \sinh \frac{a}{2} + \ln(g_0 + g_1 e^{-g\mu_B \mathcal{K}/kT}) \quad (14-18)$$

چون $a = g\mu_B\mu_o\mathcal{H}/kT$ ، می‌بینیم که $\ln Z$ تابعی است از \mathcal{H} و T . اکنون در موقعیتی هستیم که بتوانیم M را به کمک معادله (۱۸-۶) ارزشیابی کنیم

$$\begin{aligned} M &= \frac{NkT}{\mu_o} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \frac{NkT}{\mu_o} \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \\ &= \frac{NkT}{\mu_o} \left[\frac{d \ln Z^*}{da} \left(\frac{\partial a}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \right] = \frac{NkT}{\mu_o} \left(\frac{g\mu_B\mu_o}{kT} \frac{d \ln Z^*}{da} \right) \\ &= Ng\mu_B \frac{d}{da} \left[\ln \sinh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) a - \ln \sinh \frac{1}{\gamma} a \right] \\ &= Ng\mu_B \left[\frac{\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \cosh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) a}{\sinh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) a} - \frac{\frac{1}{\gamma} \cosh \frac{1}{\gamma} a}{\sinh \frac{1}{\gamma} a} \right] \end{aligned}$$

و بالاخره

$$M = Ng\mu_B J \left\{ \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \coth \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) a - \frac{1}{\gamma} \coth \frac{1}{\gamma} a \right] \right\} \quad (15-18)$$

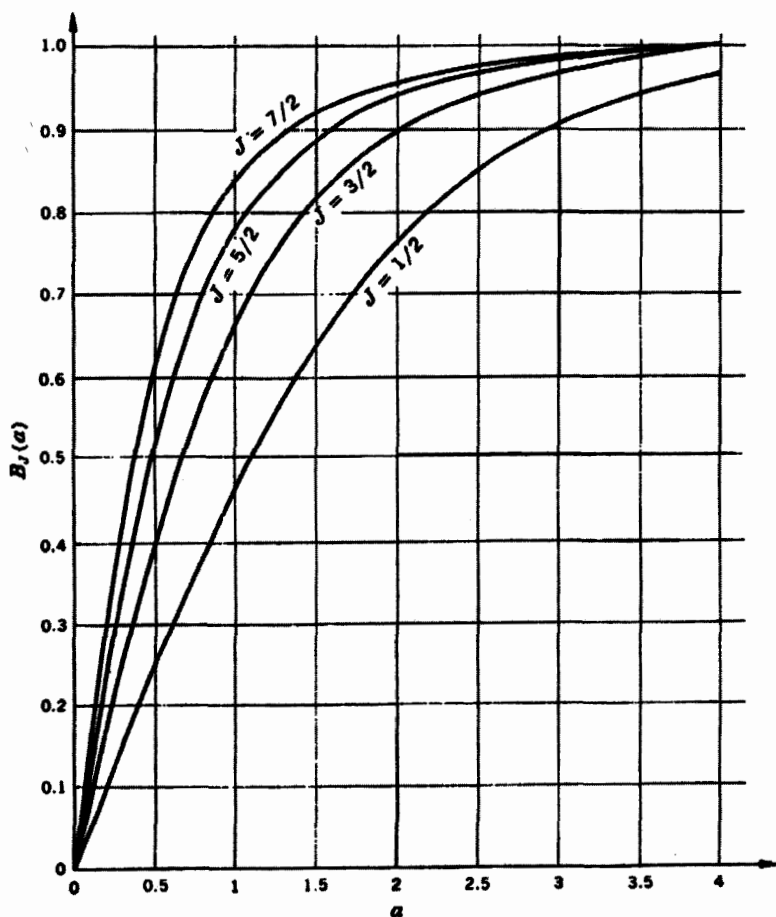
کمیت داخل آکلاذ، به احترام بریلون^۱، که برای نخستین بار نظریه کلاسیک پارامغناطیس (متعلق به لانژون^۲) را بسط داد تا نظرات کوانتومی را نیز دربر بگیرد، تابع بریلون خوانده می‌شود و آن را با $B_J(a)$ نمایش می‌دهند. بنابراین

$$M = Ng\mu_B J B_J(a) \quad (16-18)$$

که در آن

$$B_J(a) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{\gamma} \right) \coth \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) a - \frac{1}{\gamma} \coth \frac{1}{\gamma} a \right] \quad (17-18)$$

قبل از اینکه نتایج معادله بریلون برای M را بررسی کنیم، جنبه‌های ریاضی تابع بریلون را که در شکل ۲.۱۸ برای تعدادی از مقادیر J رسم شده است، مورد مطالعه قرار می‌دهیم. بنابه تعریف



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 $e^{-x} \ll e^x$ ، به گونه‌ای که $\coth x = 1$ ، بنابراین، برای مقادیر بزرگ a داریم

$$B_J(a) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad (\text{برای } a \gg 1)$$

چون $a = g\mu_B\mu_0\mathcal{H}/kT$ ، مقادیر بزرگ a هنگامی حاصل می‌شوند که داشته باشیم

$$\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT} \gg 1$$

یا

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \gg \frac{k}{g\mu_B\mu_0} \gg \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}{2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}}$$

یا

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \gg 6 \times 10^5 \text{ A/m/K}$$

چون $M = N\mu_B g J B_J(a)$ ، نتیجه می‌شود که برای مقادیری از \mathcal{H}/T که خیلی بزرگتر از $6 \times 10^5 \text{ A/m/K}$ هستند، آهنربایش M مقدار اشباع خود، یعنی $M_{\text{sat}} = N g \mu_B J$ را خواهد داشت، و آهنربایش بر یون مغناطیسی برحسب ماگنتون بوهر، یعنی $M_{\text{sat}}/N\mu_B$ ، تبدیل می‌شود به

$$\frac{M_{\text{sat}}}{N\mu_B} = gJ \quad (\mathcal{H}/T \gg 6 \times 10^5 \text{ A/m/K} \text{ برای})$$

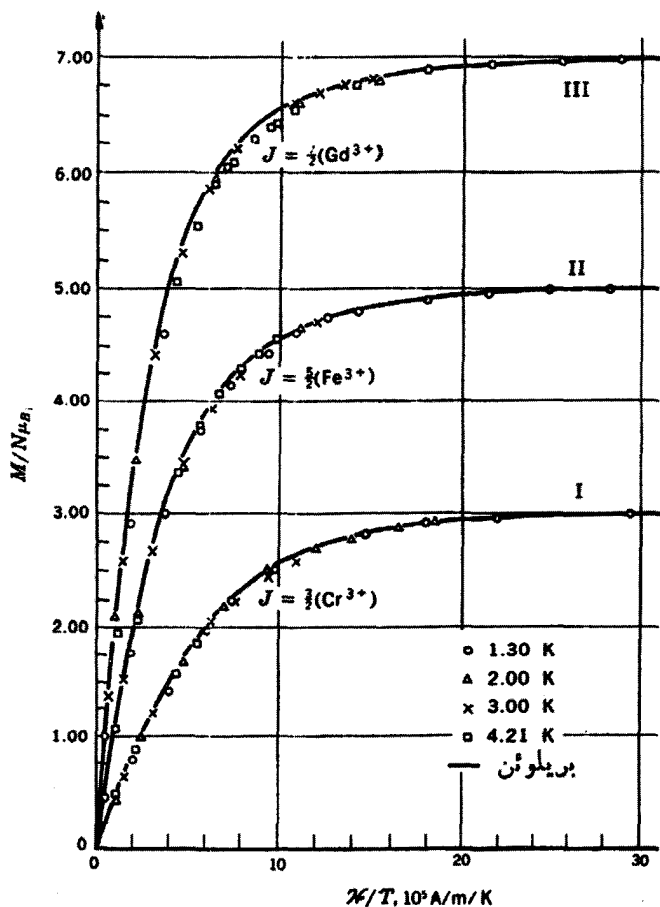
درستی این نتیجه را هنری^۱ در مورد سه نمک اول مندرج در جدول ۱.۱۸ آزمایش کرد. نتایج تجربی رسم شده در شکل ۳.۱۸، با معادله بریلوئن و با مقدار حدی $M/N\mu_B$ بخوبی توافق دارند.

هنگامی که $x \ll 1$ ، بسادگی می‌توان نشان داد

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$$

بنابراین، برای مقادیر کوچک a ، داریم

$$\begin{aligned} B_J(a) &= \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \left[\frac{1}{\left(J + \frac{1}{2} \right) a} + \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right) a \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{2}{a} + \frac{a}{6} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{J} \left\{ \frac{1}{3} \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 a - \frac{a}{12} \right\} \\ &= \frac{a}{3J} \left(J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) \end{aligned}$$



شکل ۳۰۹۸ منحنی آهنربایی تقسیم بر تعداد ماگنتون‌های بوهر، بر حسب H/T ، برای زاج پتاسیم کروم ($J = 3/2$)، زاج آمونیوم آهن ($J = 5/2$)، و سولفات گادولینیم ($J = 7/2$). (نقطه‌ها نتایج تجربی هنری (۱۹۵۲/۱۳۳۱) هستند و منحنی‌های پر نمودارهای معادله بریلون).

و سرانجام

$$B_J(a) = \frac{J+1}{3} a \quad (\text{برای } a \ll 1)$$

مقادیر کوچک a هنگامی حاصل می‌شوند که

$$\frac{\mathcal{H}}{T} \ll 6 \times 10^5 \text{ A/m/K}$$

هنگامی که چنین حالتی برقرار است، داریم

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{3} a = \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_o J(J+1)\mathcal{H}}{3kT}$$

یا

$$\boxed{M = \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_o J(J+1)\mathcal{H}}{3kT}} \quad \left(\frac{\mathcal{H}}{T} \ll 6 \times 10^5 \text{ A/m/K} \text{ برای } \right)$$

(۱۸-۱۸)

این معادله کوری است که قبلاً در بخش ۱۲.۲ از آن سخن رفت، و می‌بینیم که ثابت کوری، C'_C ، عبارت است از

$$\boxed{C'_C = \frac{N\mu_B^2\mu_o g^2 J(J+1)}{3k}} \quad (19-18)$$

مقدار جرمی از بلور که دقیقاً شامل تعداد N (عدد آووگادرو) یون مغناطیسی است به جرم مولی m مشهور است. جرمهای مولی چهار بلور مندرج در جدول ۱.۱۸، در جدول ۲.۱۸ آمده است. ثابت کوری برمول از رابطه

$$C'_C = \frac{6.02 \times 10^{23} / \text{mol} \times (9.27)^2 \times 10^{-24} \text{ J/T}^2 \times 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m} g^2 J(J+1)}{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}$$

$$C'_C = 1.57 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2 \text{ K}}{\text{mol}} g^2 J(J+1) \quad (20-18)$$

به دست می‌آید و مقادیر محاسبه شده مندرج در جدول ۲.۱۸ از آن حاصل می‌شود. این مقادیر با مقادیر اندازه گرفته شده بخوبی وفق می‌کنند.

۴.۱۸ خواص گرمایی یک زیرسیستم یون مغناطیسی

انرژی داخلی یک زیرسیستم یون مغناطیسی را معادله (۱۸-۱۸)، یعنی

جدول ۲۰۱۸ ثابتهای کوری و ثابتهای ظرفیت گرمایی

A/R K^2	C'_c (نظری) $10^{-5} \frac{m^2 \cdot K}{mol}$	C'_c (تجربی) $10^{-5} \frac{m^2 \cdot K}{mol}$	$J(J+1)$	m kg	نمک پارامغناطیسی
۰٫۰۱۸	۲٫۳۶	۲٫۳۱	۳٫۷۵	۰٫۲۹۹	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$
۰٫۰۱۳	۵٫۵۰	۵٫۵۲	۸٫۷۵	۰٫۲۸۲	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$
۰٫۰۳۵	۹٫۸۹	۹٫۸۰	۱۵٫۷۵	۰٫۳۷۳	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
$۶٫۱ \times 10^{-6}$		~ ۰ () ۰٫۳۹۸ (⊥)		۰٫۷۶۵	$2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_x + \mu_0 \mathcal{H} M$$

تعیین می‌کند. از طرفی

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_x &= \frac{d \ln Z_x}{da} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_x + \frac{d \ln Z_{int}}{dT} \\ &= JB_J(a) \left(-\frac{g\mu_B \mu_0 \mathcal{H}}{kT^2} \right) + \frac{d}{dT} [\ln(g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT})] \\ &= -\frac{g\mu_B \mu_0 \mathcal{H}}{kT^2} JB_J(a) + \frac{(g_1 \delta_1 / kT^2) e^{-\delta_1/kT}}{g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}} \end{aligned}$$

بنابراین

$$U = -Ng\mu_B \mu_0 \mathcal{H} JB_J(a) + \frac{N\delta_1}{1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}} + \mu_0 \mathcal{H} M \quad (21-18)$$

بنابرمعادله (۱۸-۱۶)، جمله اول طرف راست عبارت است از $-\mu_0 \mathcal{H} M$ ، که با جمله سوم حذف می‌شود، به گونه‌ای که

$$U = \frac{N\delta_1}{1 + \left(\frac{g_0}{g_1} \right) e^{\delta_1/kT}} \quad (22-18)$$

چون

$$T dS = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM$$

$$T \frac{dS}{dT} = \frac{dU}{dT} - \mu_0 \mathcal{H} \frac{dM}{dT} \quad (23-18)$$

اگر M ثابت باشد، عضو طرف چپ تبدیل به C_M می‌شود، و چون U فقط تابعی است از T ، dU/dT نیز فقط تابعی از T خواهد بود. بنابراین

$$C_M = \frac{dU}{dT} \quad (24-18)$$

و از عبارت متعلق به U درمعادله (۱۸-۲۲) داریم

$$C_M = \frac{-N\delta_1 (g_0/g_1) (-\delta_1/kT^2) e^{\delta_1/kT}}{[1 + (g_0/g_1) e^{\delta_1/kT}]^2}$$

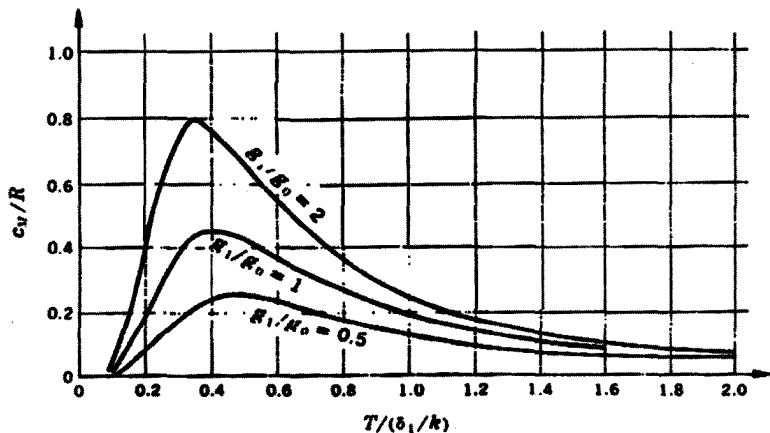
اگر $N = N_A$ باشد، چون $N_A k = R$ ، ظرفیت گرمایی نرمول، c_M ، از رابطه زیر به دست می آید

$$\frac{c_M}{R} = \frac{\delta_1^2}{k^2 T^2} \frac{(g_0/g_1) e^{\delta_1/kT}}{[1 + (g_0/g_1) e^{\delta_1/kT}]^2} \quad (25-18)$$

این معادله موسوم به معادله شاتکی^۱ است و برای سه مقدار مختلف نسبت g_1/g_0 ، در شکل ۴.۱۸ رسم شده است.

برای پی بردن به اهمیت جنبه های عددی معادله شاتکی، یک زیرسیستم یون مغناطیسی را که در آن $K = 0.1$ و $\delta_1/k = 0.1$ و $g_0/g_1 = 1$ در نظر بگیریم. از منحنی میانی شکل ۴.۱۸ پیداست که در دمای $K = 0.1$ ، داریم $T = \delta_1/k = 0.1$ ، داریم $c_M/R = 0.2$. چون $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ، داریم $c_M \approx 1700 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}$. اگر دمای ذبی بقیه بلور حدود $K \approx 250$ باشد و مثلاً تعداد ذرات آن ۱۰۰ برابر بیشتر باشد، با استفاده از معادله (۱۲-۲۱)، ظرفیت گرمایی برابر می شود با

$$c \approx 100 \left(\frac{170}{\Theta}\right)^2 T^2 \approx 100 \times \frac{1}{8} \times (0.1)^2 \approx 0.013 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}$$



شکل ۴.۱۸ ظرفیت گرمایی شاتکی یک زیرسیستم یون مغناطیسی که پایینترین تراز انرژی آن درغیاب یک میدان مغناطیسی خارجی می شکافد و به دو حالت با واکنشهای g_0 و g_1 تبدیل می شود. منحنیها به ازای چند مقدار g_1/g_0 رسم شده اند.

بنابراین، ظرفیت گرمایی زیرسیستم یون مغناطیسی، بیش از ۱۰۰۰۰۰ مرتبه بزرگتر از ظرفیت بقیه بلور است.

مقادیر δ_1/k بسیاری از زیرسیستمها کمتر از K ۱۰^{۱۰} است. اما در دماهایی بالاتر از این مفید هستند و به کار گرفته می‌شوند. هنگامی که $T \gg \delta_1/k$ ، معادله (۱۸-۲۵) به رابطه زیر تبدیل می‌شود

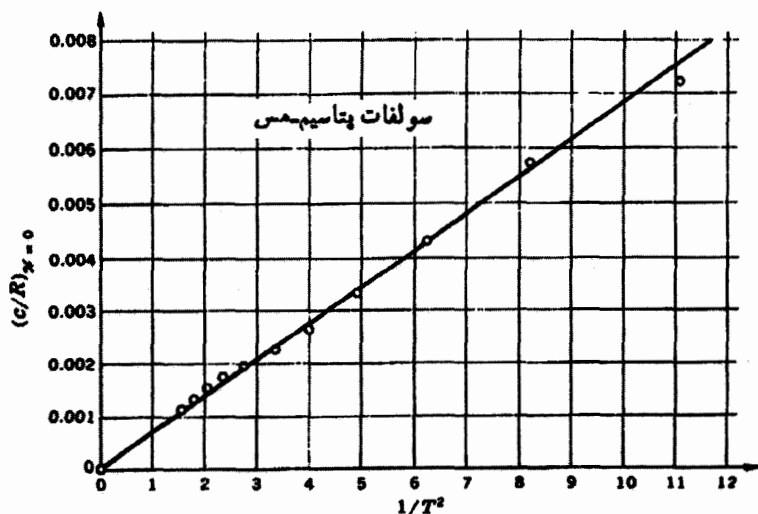
$$\frac{c_M}{R} = \frac{g_0/g_1}{(1+g_0/g_1)^2} \frac{(\delta_1/k)^2}{T^2} = \frac{\text{const.}}{T^2}$$

بنابراین، «دنباله» منحنی شاتکی یک منحنی عکس مجذوری است. واقعیت جالب توجه و مهم این است که این رفتار عکس مجذوری در دماهای بالاتر، نه تنها موقعی که شکافت ناشی از اثر استارک منجر به دو تراز واگن می‌شود، بلکه هنگامی که ترازهای نزدیک به هم، به هر تعداد، نیز وجود داشته باشد، بروز می‌کند. همچنین، معلوم می‌شود که وقتی $g_l = 0$ ، سایر عوامل ایجاد شکافت، نظیر برهم کنشهای مغناطیسی بین یونها نیز منجر به یک منحنی $1/T^2$ می‌شوند. بنابراین، رسم برای این است که در دماهایی بالاتر از بیشینه شاتکی، ظرفیت گرمایی بر یون - گرم یک نمک پارامغناطیسی را با معادله زیر نمایش دهند

$$\frac{c_M}{R} = \frac{A/R}{T^2} \quad (18-26)$$

مقادیر A/R برای چهار نمک پارامغناطیسی در آخرین ستون جدول ۲.۱۸ درج شده و در شکل ۵.۱۸ درستی قانون $1/T^2$ در مورد سولفات پتاسیم-مس نشان داده شده است.

آخرین نمک، یعنی نترات منیزیم-سربیم (که به CMN خلاصه می‌شود) در فیزیک دماهای پایین نقش مهمی ایفا می‌کند. این نمک، بلور پیچیده‌ای است با یک ساختار بسیار ناهمسانگرد. ضریب شکافت لانده (g) در راستای موازی با محور تقارن (موسوم به محور مثلثی) آن قدر کوچک است که ثابت کوری تقریباً صفر است. اما در راستای عمود بر این محور، مقدار ثابت کوری قابل ملاحظه است. اگر یک بلور مجرد طوری قرار داده شود که محور مثلثی آن به موازات یک میدان خارجی باشد، آهنربایش آن خیلی کوچک خواهد بود. برای آهنربا کردن بلور فقط کافی است یک چرخش ساده به اندازه ۹۰ درجه انجام شود. علاوه بر این، ثابت ظرفیت گرمایی A/R به اندازه قابل توجهی کوچک است، که نشان می‌دهد در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، عوامل گوناگونی که پایتترین تراز انرژی یون سربیم را می‌شکافتند، دارای مقادیر کوچکی هستند. عقیده بر این است که این شکافت نه ناشی از اثر استارک بلکه نتیجه‌ای از برهم کنش یونی است.



شکل ۵۰۱۸ آزمون رابطه $c/R \propto 1/T^2$

مهمترین خاصیت گرمایی یک زیرسیستم یون مغناطیسی اتروپی آن است. بنا بر معادله (۷-۱۸) داریم

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_x + Nk \ln Z$$

و از معادله (۱۴-۱۸) داریم

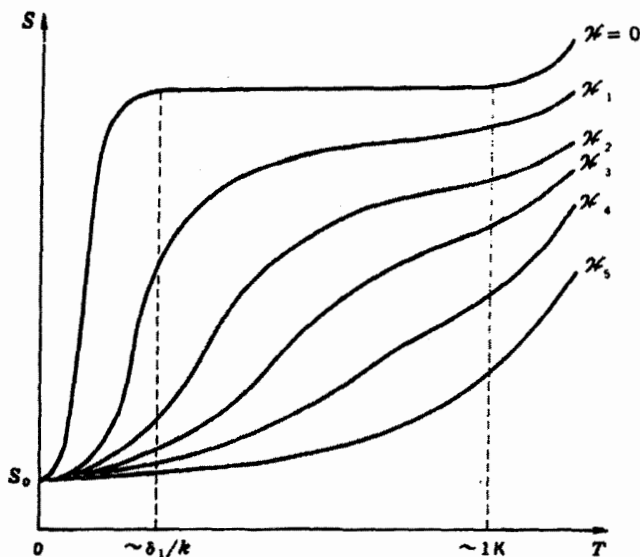
$$\ln Z = \ln \sinh \left(J + \frac{1}{\gamma} \right) a - \ln \sinh \frac{a}{\gamma} + \ln (g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT})$$

وقتی $\ln Z$ را در عبارت مربوط به S وارد می‌کنیم، معادله حاصل قدری پیچیده به نظر می‌رسد. اما اگر گستره دما را به دو قسمت تقسیم کنیم، این معادله خواص ساده‌ای خواهد داشت

$$(۱) \quad T \gg \delta_1/k \quad \text{و} \quad S = S_1(\mathcal{H}/T) \quad (۲۷-۱۸)$$

$$(۲) \quad T \ll \delta_1/k \quad \text{و} \quad S = S_2(T, \mathcal{H})$$

اگر S به ازای مقادیر مختلفی از \mathcal{H} ، به صورت تابعی از T رسم شود، منحنیهای حاصل شبیه منحنیهای شکل ۶۰۱۸ خواهند بود. منحنی ST به ازای $\mathcal{H} = 0$ بویژه حائز اهمیت است. در داخل گستره‌ای که با خط چین عمودی مشخص شده است، S ثابت



شکل ۶۰۱۸ انتروپی یک زیرسیستم یون مغناطیسی به صورت تاسی از دما به ازای مقادیر مختلف میدان مغناطیسی. در ناحیه بین دوخط چین، $S_{II} = 0$ و U ثابت اند و $C_{II} = 0$.

است زیرا دما پایینتر از آن است که بتواند ظرفیت گرمایی قابل توجهی از ذرات غیرمغناطیسی ایجاد کند و درعین حال بالاتر از آن است که اجازه دهد شکافت ناشی از میدان بلوری یا برهم کنش یون مغناطیسی نمود قابل ملاحظه‌ای داشته باشند. چون تنها جمله شامل وابستگی انرژی داخلی به دما (معادله ۱۸-۲۲) را برهم کنش یونها با میدان بلوری، یا برهم کنش یونها با یکدیگر ایجاد می‌کنند، انرژی داخلی نیز در این ناحیه از دما ثابت است. سرانجام چون $C_{II} = T dS/dT = dU/dT$ ، چنین نتیجه می‌شود که در این گستره، C_{II} مساوی صفر است.

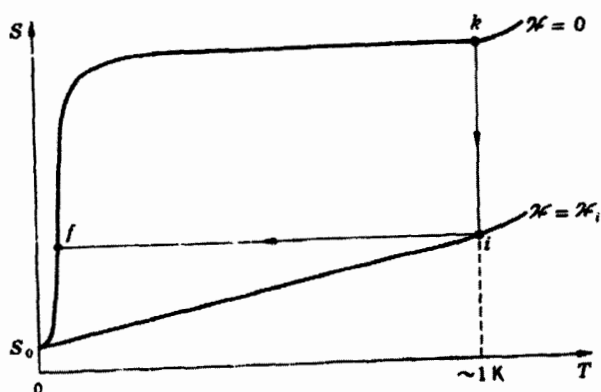
۵۰۱۸ ایجاد دماهای هزارم درجه‌ای از طریق کاهش بی‌دررویی میدان مغناطیسی

تقریباً تمام خاصیت‌های ماده، در دماهای زیر 20 K از خود تغییرات قابل توجهی نشان می‌دهند. دماهای پایین، تا حدود 1 K ، را بسادگی با تبخیر کردن سریع ^4He به دست

می‌آورند. با ${}^3\text{He}$ ، می‌توان به حدود 3K نیز رسید. در سال $1926/1305$ ژیاک^۱ و دیبی مستقل از یکدیگر عنوان کردند که به کمک نمکهای پارامغناطیسی به دماهای خیلی پایینتر از این هم می‌توان رسید. اساس روش پیشنهادی آنها به صورت نموداری در شکل ۷.۱۸ ارائه شده است، در این شکل انتروپی یک زیرسیستم یون مغناطیسی برحسب دما برای دو مقدار مختلف میدان مغناطیسی خارجی، صفر و \mathcal{H}_i ، رسم شده است. در دمای حدود 1K ، که ظرفیت گرمایی شبکه‌ای ذرات غیرمغناطیسی فوق‌العاده ناچیز است، نمک مورد نظر به‌طور هم‌دما در فرایند $k \rightarrow i$ آهنربا می‌شود. برای این فرایند، دومین معادله $T dS$ ، رابطه زیر را به‌دست می‌دهد

$$T dS = 0 + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x d\mathcal{H}$$

جمله مشتقی $(\partial M / \partial T)$ بیانگر میزان تغییر در آرایش یک آهنرباست که همراه با افزایش دما (عامل برهم‌زننده نظم)، هنگامی که میدان خارجی (عامل ایجاد نظم) ثابت نگهداشته می‌شود، رخ می‌دهد. بنابراین، جمله ذکر شده برای تمام موادی که در این فصل با آنها سروکار داریم منفی است. چون $(\partial M / \partial T)_x$ منفی است، در حین آهنربا شدن هم‌دما، حرارت خداج می‌شود.



شکل ۷.۱۸ بر اثر افزایش هم‌دمای میدان مغناطیسی $k \rightarrow i$ انتروپی کاهش می‌یابد. در کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی $i \rightarrow k$ دما کاهش می‌یابد.

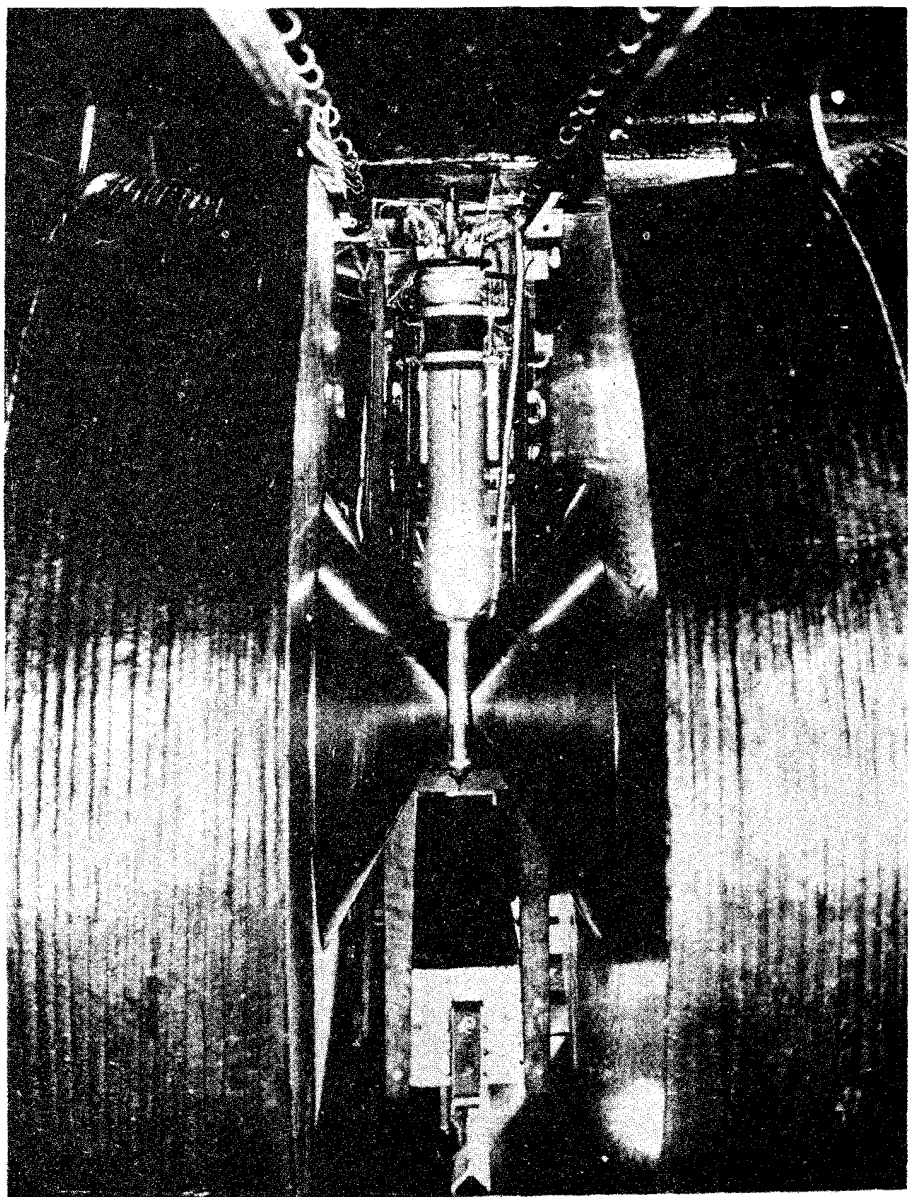
دومین گام، $f \rightarrow i$ ، کاهش برگشت پذیر و بی دررویی \mathcal{H} است که در آن

$$0 = C_x dT + \mu_c T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x d\mathcal{H}$$

چون $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x$ و $d\mathcal{H}$ هر دو منفی هستند، نتیجه می شود که dT منفی است. این تغییر دما، اثر ماگنتوکالریک^۱ نامیده می شود. این نوع آزمایشها را برای نخستین بار در آمریکا ژیاک انجام داد و سپس در انگلستان کورتی^۲ و سایمون^۳، و درهند دهاس^۴ و ویرسما^۵ این کار را ادامه دادند. در این آزمایشها یک نمک پارامغناطیسی به کمک هلیوم مایع تا سرحد امکان سرد می شود سپس، یک میدان مغناطیسی قوی اعمال می شود، که سبب افزایش دما در جسم و در نتیجه ایجاد جریان گرما به هلیوم اطراف می شود، و در نتیجه بخشی از هلیوم تبخیر می شود. پس از مدتی، جسم هم قویاً آهنربا می شود و هم تا سرحد امکان سرد می شود. در این هنگام، فضای اطراف جسم از هوا تخلیه می شود. آنگاه میدان مغناطیسی را کاهش می دهند و به صفر می رسانند، و دمای نمک پارامغناطیسی افت می کند و به مقدار خیلی پایینی می رسد.

نمک پارامغناطیسی، یا به صورت یک بلور مجرد است، مثل پودر فشرده، یا به صورت مخلوطی است از بلورهای کوچک کروی، استوانه ای یا بیضوی دوار. نمک مورد نظر در فضایی قرارداده می شود که می توان آن را در یک نوبت به تلمبه، و در نوبتی دیگر به منبع گاز متصل کرد. این فضا را هلیوم مایع احاطه کرده است که فشار (و در نتیجه دمای آن) قابل تنظیم است. در اطراف هلیوم مایع ازت قرارداد و فضای حد فاصل از هوا تخلیه می شود. پیش از اینکه میدان مغناطیسی برقرار شود، مقداری گاز هلیوم به فضای حاوی نمک پارامغناطیسی وارد می شود. افزایش دمای حاصل از برقراری میدان مغناطیسی باعث ایجاد جریان گرما از طریق این گاز هلیوم به درون هلیوم مایع می شود. به عبارت دیگر، گاز هلیوم به صورت یک رسانای گرما به کار می رود تا به کمک آن نمک پارامغناطیسی بتواند با سرعت به تعادل دمایی برسد. بنابراین، گاز هلیوم اصطلاحاً گاز تبادل^۶ نامیده می شود. به محض حصول تعادل دمایی، گاز تبادل توسط تلمبه خارج می شود و نمک پارامغناطیسی را در حالی که از نظر گرمایی عایق شده است برجای می گذارد. در گذشته در بسیاری از آزمایشها، کاهش بی دررویی میدان باتاب دادن^۷ تمامی بلور و خارج کردن آن از میدان مغناطیسی حاصل از یک آهنربای الکتریکی بزرگ، نظیر آنچه که در شکل ۱۸.۸

- | | | |
|--------------------------|------------|-----------------|
| 1. magnetocaloric effect | 2. Kurti | 3. Simon |
| 4. de Haas | 5. Wiersma | 6. exchange gas |
| 7. swinging out | | |



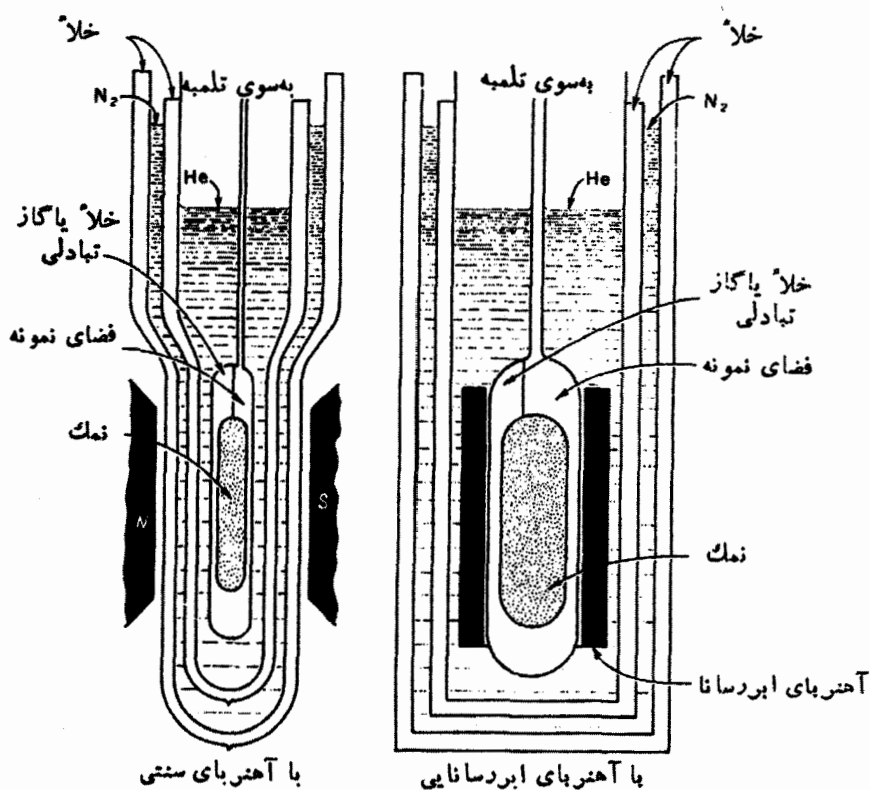
شکل ۸۰۱۸ آهنربای الکتریکی مشهور امه کاتن^۱ در بلوآ^۲ نزدیک پاریس، که سایمون وکورتی در برخی از آزمایشهای اولیه‌شان آن را به کار گرفتند.

1. Aimé Cotton

2. Bellevue

می‌بینیم، صورت می‌گرفت. در سالهای اخیر، سیم‌پیچ‌هایی متشکل از چندین هزار دور سیم ظریف‌ابرسانا ساخته شده‌اند که می‌توانند جریان‌هایی بین ۱۵ تا ۱۰۰ آمپر را از خود عبور دهند. مادامی که سیم‌پیچ در دمایی قرار داشته باشد که زیر آن دمای سیم ابررسانا است، هیچگونه اتلاف انرژی در آن مشاهده نمی‌شود. در شکل ۹.۱۸ نوع سنتی ابزار آزمایش با نوع جدیدتر آن به‌طور سطحی مقایسه شده است. با یک آهنربای ابررسانا (۱) می‌توان فضای نمونه را بزرگتر ساخت (۲) میدان مغناطیسی را قویتر کرد (۳) قیمت آهنربا را به یک چهارم قیمت آهنربای معمولی رساند؛ بعلاوه (۴) توان مصرفی آن نیز قابل چشم‌پوشی است.

گام بعدی این است که دما را تخمین بزنیم. بدین منظور از سیم‌پیچ‌های جداگانه‌ای



شکل ۹.۱۸ آزمایش‌های مربوط به کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی، با یک آهنربای ابررسانا خیلی آسانتر انجام می‌گیرند.

که نمک پارامغناطیسی را احاطه می کنند استفاده می کنیم. خودگیری پارامغناطیسی^۱ M/\mathcal{H} ، که تابعی از دماست، توسط یک مدار پلی^۲ ویژه، اندازه گرفته می شود. اکنون به کمک معادله کوری، مقیاس جدیدی برای دما تعریف می کنیم. دمای جدید T^* را، که دمای مغناطیسی نام دارد، به شکل زیر تعریف می کنیم

$$T^* = \frac{\text{ثابت کوری}}{\text{خودگیری}} = \frac{C'_c \mathcal{H}}{M}$$

می بینیم که در ناحیه ای که قانون کوری برقرار است، T^* درحقیقت همان دمای کلوین است، در صورتی که در ناحیه اطراف صفر مطلق، انتظار می رود که T^* تا اندازه ای با دمای کلوین تفاوت داشته باشد.

نتایج اولیه به دست آمده توسط پیشگامان بزرگ در این زمینه، در جدول ۳.۱۸ درج شده است (این جدول را برتن^۳، گری سن-اسمیت^۴ و ویلهلم^۵ تنظیم کرده اند). مجموعه ای از شرایط وجود دارند که بسادگی در آزمایشگاه قابل حصول اند و تحت آن شرایط ممکن است دمای نهایی را پس از یک آهنربازدایی بی دررو محاسبه کنیم. این شرایط عبارتند از:

۱. دمای اولیه آن قدر پایین باشد که سهم ذرات غیرمغناطیسی قابل صرف نظر شود.
 ۲. دما، هرگز پایینتر از دنباله منحنی شاتکی، که در آن $C_M = A/T^2$ ، نرود.
 ۳. مقادیر \mathcal{H}/T همواره آن قدر کوچک باشند که قانون کوری، یعنی $M/\mathcal{H} = C'_c/T$ ، برقرار باشد.
 ۴. میدان مغناطیسی خارجی کاهش داده شود تا به مقدار نازلی که در آن آهنربایش مساوی M_r است، برسد. \mathcal{H}_r و M_r ، هر دو را می توان به صفر رساند.
- تحت این شرایط، می توانیم اولین معادله $T dS$ را به طریق زیر به کار ببریم

$$T dS = C_M dT - T \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M dM$$

از معادله کوری داریم

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M = \frac{M}{C'_c}$$

جدول ۳۰۱۸ نتایج اولیه در ایجاد دماهای پایین

دمای مغناطیسی نهایی T°	دمای اولیه K	میدان اولیه $10^6 A/m$	نمک پارامغناطیسی	تاریخ	آزمایشگران
۰۲۵	۱۲۵	۰۶۴	سولفات گادولینیوم	۱۹۳۳/۱۳۱۲	ژیاک و مک دوگال
۰۱۳	۱۲۵	۲۲۰	فلوئورید سریم	۱۹۳۳/۱۳۱۲	دهاس، ویرسا، کرامرز
۰۱۲	۱۲۵	۱۵۵	سولفات اتیل دیپروزیم		
۰۸۵	۱۲۵	۲۲۰	سولفات اتیل سریم		
۰۳۱	۱۱۶	۱۹۶	زاج پتاسیم-کروم	۱۹۳۲/۱۳۱۳	دهاس و ویرسا
۰۱۸	۱۲۰	۱۹۲	زاج آمونیم-آهن	۱۹۳۵/۱۳۱۲	
۰۲۴	۱۲۹	۱۹۲	مخلوط زاج		
۰۵۵	۱۳۱	۱۹۲	زاج تانتالیم-سزیم		
۰۳۵	۱۱۵	۰۴۳	سولفات گادولینیوم	۱۹۳۵/۱۳۱۲	کورتی و سایمون
۰۵۹	۱۲۳	۰۶۴	سولفات آمونیم-منگنز		
۰۳۸	۱۲۳	۱۱۲	زاج آمونیم-آهن		
۰۷۲	۱۲۳	۰۶۶	زاج آمونیم-آهن		
۰۱۱۲	۱۲۳	۰۳۹	زاج آمونیم-آهن		

و همچنین داریم

$$C_M = \frac{A}{T^2}$$

با جایگزینی این مقادیر در اولین معادله $T dS$ ، و قرار دادن $dS = 0$ برای یک آهنربا-
زدایی بی دررو، خواهیم داشت

$$0 = \frac{A}{T^2} dT - T \mu_0 \frac{M}{C_c} dM$$

$$A \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2} = \frac{\mu_o}{C_c} \int_{M_i}^{M_f} M dM$$

که در آن، ماده و امغناطیده می شود تا مغناطیدگی آن به M_f برسد. با محاسبه انتگرالها نتیجه می شود

$$\frac{A}{2} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right) = \frac{\mu_o}{2C_c} (M_i^2 - M_f^2)$$

و با به کار بردن معادله کوری داریم

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} = \frac{\mu_o C_c}{A} \left(\frac{\mathcal{H}_i^2}{T_i} - \frac{\mathcal{H}_f^2}{T_f} \right)$$

یا

$$\frac{T_f}{T_i} = \sqrt{\frac{\mu_o (C_c/A) \mathcal{H}_f^2 + 1}{\mu_o (C_c/A) \mathcal{H}_i^2 + 1}} \quad (28-18)$$

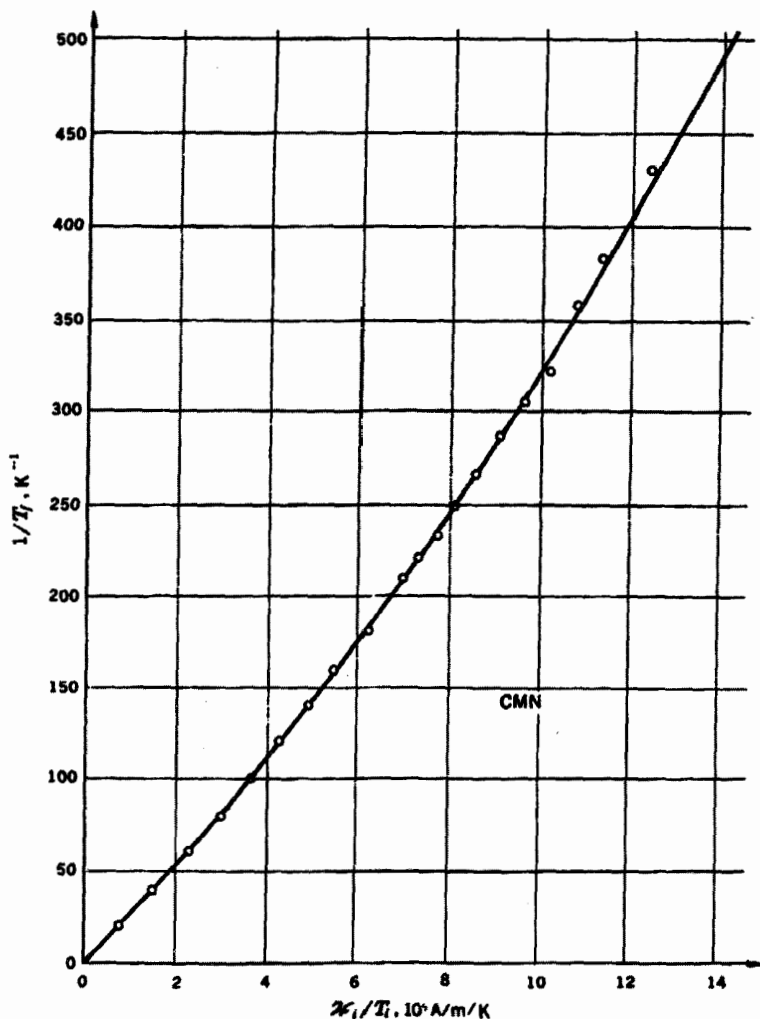
هنگامی که $\mathcal{H}_f = 0$ ، داریم

$$\left(\frac{T_i}{T_f} \right)^2 = 1 + \frac{\mu_o C_c}{A} \mathcal{H}_i^2 \quad (29-18)$$

که نشان می دهد پایتترین دماها توسط نمکهایی به دست می آیند که در آنها A کوچک و C_c بزرگ است. از مقادیر A/R و C_c در جدول ۲.۱۸ می توان دریافت که برای این کار نترات منیزیم-سرمیم، با ضریبی بیش از ۱۰۰، مطلوبترین نمک است. منحنی شکل ۱۰.۱۸ نشان می دهد که برای CMN شرایطی که تحت آن معادله (۲۹-۱۸) به دست آمد، بخوبی تا ۵۱ K برقرار هستند. باقیمانده منحنی (تا ۵۰۰۲ K) نتیجه آزمایشهای دانیلز و رایسنسون^۲، هودسن^۳، رادفورد^۴ و کایزر^۵، و دکلرک^۶، همراه با آزمایشها و محاسبات نظری فرانکل^۷، شرلی^۸، و استون^۹ است. تمام منحنی این امکان را به وجود می آورد که CMN به عنوان یک دماسنج، تا دمای ۵۰۰۲ K، به کار گرفته شود.

بیشترین آزمایشهای مربوط به کاهش بی درروی میدان، به منظور دستیابی به پایتترین

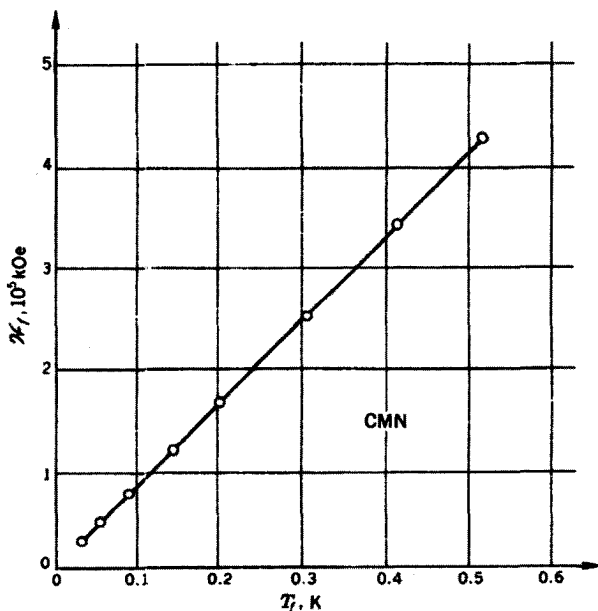
- | | | |
|------------|-------------|-------------|
| 1. Daniels | 2. Robinson | 3. Hudson |
| 4. Radford | 5. Kaeser | 6. de Klerk |
| 7. Frankel | 8. Shirley | 9. Stone |



شکل ۶.۱۸ کاهش بی‌درز روی میدان منطاطیسی تا میدان صفر، برای نیترات منیزیم-سرویم (۱۹۶۵/۱۳۴۴ فرانکل، شرلی و استون).

دمای ممکن، که در آن کاهش میدان تا $H_r = 0$ ادامه می‌یابد، انجام می‌گیرند. اگر به جای کاهش دادن میدان و رساندن آن به صفر، در ناحیه‌ای از میدان و دما که توسط فضای بین خطوط عمودی خط چین شکل ۶.۱۸ مشخص شده است (مثل $H_2 \rightarrow H_0$ یا $H_1 \rightarrow H_2$) توقف کنیم، نتایج غریبی به دست می‌آوریم. اولاً انتروپی تابعی است فقط از H/T ، بنابراین، درحین کاهش هم انتروپی H (به طوری که به صفر نرسد)، چون S ثابت است،

نسبت \mathcal{H}/T باید ثابت باقی بماند. صحت این امر تحت شرایط گفته شده را نتایج تجربی هیل^۱ و میلنر^۲، که در شکل ۱۱-۱۸ نشان داده شده‌اند، تأیید می‌کنند. ثانیاً، اگر \mathcal{H}/T ثابت باشد، چون M تابعی است فقط از \mathcal{H}/T ، مقدار آن نیز ثابت خواهد بود! بنابراین، اگر آهنربايش تغییر نکند، جمله «وامغناطش» بی‌دررو، اسم بی‌مسمایی است. در نتیجه به جای آن کلمه «گاؤس زدایی^۳» پیشنهاد شده است. چون گاؤس يك یکای cgs است، فرایند بی‌درروی را که به غلط «وامغناطش» نامگذاری شده است، در این کتاب کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی خواهیم نامید. اگر M تغییر نکند (و این امر را دهاس، ویرسما و کزیمیر^۴ در سالهای ۱۹۳۶/۱۳۱۵ و ۱۹۴۰/۱۳۱۹ به‌طور تجربی بررسی و اثبات کرده‌اند)، کاد $\mu_0 \int \mathcal{H} dM$ مساوی صفر است. اما در يك فرایند بی‌دررو، کار انجام شده مساوی تغییر انرژی داخلی است، به گونه‌ای که ΔU صفر است. چون ظرفیت گرمایی در مغناطش ثابت، یعنی



شکل ۱۱-۱۸ نسبت \mathcal{H}_f/T_f در حین کاهش بی‌درروی 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، ۱۹۳۶/۱۹۵۷)

C_M ، مساوی $(\partial U / \partial T)_M$ می باشد، C_M نیز مساوی صفر است. اگر نخستین معادله $T dS$ را برای این فرایند به کار گیریم

$$T dS = C_M dT - T \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M dM$$

به این نتیجه می رسیم که dS ، C_M و dM همه مساوی صفر هستند. البته باید در نظر داشت که این نتایج فقط هنگامی که دما خیلی پایین نباشد و میدان نیز به صفر نرسیده باشد، برقرارند. بعداً معلوم خواهد شد که این شرایط در بعضی از آزمایشهای مربوط به زیر-سیستمهای مغناطیسی هسته ای دارای اهمیت اند.

فرض کنید ϵ_i انرژی یک یون با عدد کل کوانتومی m_i در میدان \mathcal{H} باشد. هنگامی که میدان به اندازه اندک $d\mathcal{H}$ تغییر می کند، 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_i امین 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

$$\sum N_i d\epsilon_i = -M \mu_0 d\mathcal{H} \quad (18-20)$$

$\sum N_i \epsilon_i$ 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 $\sum N_i d\epsilon_i = -M \mu_0 d\mathcal{H}$ ، رابطه بالا تبدیل به رابطه زیر می شود

$$\sum \epsilon_i dN_i = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM$$

یا

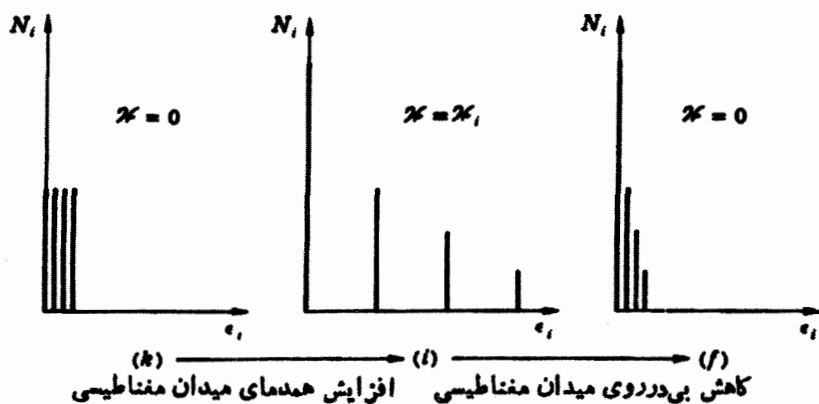
$$\boxed{\sum \epsilon_i dN_i = T dS}$$

$$(18-31)$$

نتیجتاً کاهش همدمای انتروبی، که در نخستین گام تمام آزمایشهای مربوط به ایجاد دماهای

پایین صورت می گیرد، باید شامل تغییراتی در N_i ، یعنی تغییر در جمعیت شود. اما، در دومین گام، که یک کاهش بی درروی میدان مغناطیسی رخ می دهد، dS صفر است و بنابراین dN_i ها همه صفراند، یعنی جمعیتها بدون تغییر باقی می مانند.

در شکل ۱۲.۱۸- k ، زیرسیستم یون مغناطیسی در میدان صفر قرار دارد، و بنابراین حالت های انرژی مغناطیسی خیلی به هم نزدیک اند و بخشی از واکنی توسط آثار الکتریکی و مغناطیسی داخلی از بین می رود. چون حالتها خیلی به هم نزدیک اند، جمعیت های موجود در آنها با هم مساوی هستند. از $i \rightarrow k$ ، جمعیتها تغییر می کنند، به طوری که حالت های کم انرژی، همان گونه که در شکل ۱۲.۱۸- i نشان داده شده است، جمعیتشان زیاد می شود. در آخرین گام، $f \rightarrow i$ ، جمعیتها ثابت باقی می مانند تا اتروپی را ثابت نگاهدارند.



شکل ۱۲.۱۸ تغییرات حاصل در حالت های انرژی و جمعیت های یونی در خلال ایجاد همدمای میدان مغناطیسی $i \rightarrow k$ و کاهش بی درروی میدان مغناطیسی $f \rightarrow i$.

۶.۱۸ دماسنجی دماهای پایین

هنگامی که یک گاز به مایع تبدیل می شود، نقطه جوش متعارف (یا، در مورد بی اکسید کربن، نقطه تصعید متعارف) و دماها و فشارهای نقطه سه گانه باید با دقت زیادی تعیین شوند. دماها معمولاً به کمک دماسنج گاز هلیوم، طبق اصول مشروحه در فصل یک، اندازه گرفته می شوند. حباب دماسنج گازی، غالباً در داخل دستگاه مابعساز تعبیه می شود. فشارها معمولاً به کمک یک فشارسنج جیوه ای، که از درون تلسکوپ کاتومترا نظاره می شود، اندازه گرفته می شوند. پس از اینکه این دماها و فشارها اندازه گرفته شدند، می توان آنها را

به عنوان نقاط ثابتی برای درجه بندی دماسنجهای گازی با ساختمان ساده تر، به کاربرد. برخی از مهمترین نقاط ثابت فیزیک دماهای پایین، در جدول ۴.۱۸ درج شده اند.

جدول ۴.۱۸ نقاط ثابت مفید در فیزیک دماهای پایین

نقطه تصعید متعارف	نقطه سه گانه	نقطه جوش متعارف	نقطه بحرانی	گاز
۱۹۲.۷ K	۲۱۶.۶ K		۳۰۴ K	بی اکسید کربن
۱۰۱ kPa	۰.۵۱۸ MPa		۷.۲ MPa	
	۶۳۱.۴ K	۷۷۳.۵ K	۱۲۶۲.۶ K	ازت
	۱۲.۵ kPa	۱۰۱ kPa	۳.۳۹۸ MPa	
	۱۳۹.۶ K	۲۰۳.۹ K	۳۳ K	هیدروژن متعارف
	۷.۲۱ kPa	۱۰۱ kPa	۱.۲۹۷ MPa	
	۲۱۷.۲ K	۲۲۲.۴ K	۵.۲۰ K	هلیوم ۴
	۵.۰۵ kPa	۱۰۱ kPa	۲.۲۹ kPa	
	۰.۰۲۶ K	۳.۱۹۵ K	۳.۳۲ K	هلیوم ۳
	۳.۴ MPa	۱۰۱ kPa	۱.۱۶ kPa	

پایینترین دمایی که می توان با آسانی توسط ${}^4\text{He}$ مایع به آن دست یافت، در حدود ۱ K است. برای این کار بخار را با بیشترین سرعت ممکن از طریق لوله ای که تا سرحد امکان قطور انتخاب شده است، با تلمبه تخلیه می کنند. با استفاده از تلمبه های سریع مخصوص به دماهایی تا ۷ K رسیده اند، هر چند این امر بندرت اتفاق افتاده است. دماهای پایینتر از ۷ K را نمی توان با تخلیه ${}^4\text{He}$ مایع به دست آورد، زیرا قشر نازکی از هلیوم مایع II از دیواره های لوله تخلیه بالا می رود، تبخیر می شود و سپس بار دیگر تقطیر می شود. یکی از روشهای اصلی رسیدن به دماهای خیلی پایینتر از ۱ K، به کار گرفتن سرماهای تبخیری ${}^3\text{He}$ است. حد پایین دمایی که بتوان در آن یک طرف ${}^4\text{He}$ مایع را از هوا تخلیه

1. ${}^3\text{He}$ evaporation cryostat

کرد دمایی در حدود $7K$ است، اما در مورد 3He این حد اندکی کمتر از $3K$ است. دو دلیل برای بالاتر بودن کارآیی 3He وجود دارد. اول اینکه، فشار بخار 3He در هر دمایی، بیشتر از فشار بخار 4He در همان دماست. دوم اینکه، در این دماها هیچ تشری از 3He ابرشاره تشکیل نمی‌شود تا مثل مورد فاز II هلیوم مایع 4He از دیواره‌ها بالا رود. بنابراین برای جلوگیری از بالا رفتن قشر هلیوم، می‌توان ظرف 3He را بابه کار بردن یک لوله قطور، و بدون توسل به لوله‌های باریک از هوا تخلیه کرد. دمای بحرانی 3He برابر با $3.32 K$ و فشار بحرانی آن $116 kPa$ است. بنابراین، انجام عمل تخلیه بروی 3He مایع، گستره‌ای از دماهای مناسب، از $3.3 K$ تا $3K$ ، برای سرماهای تبخیری 3He ایجاد می‌کند.

در مطالعه خواص ماده در دماهای پایین، معمولاً ابزار آزمایش را در ظرفی از هلیوم مایع 4He قرار می‌دهند، سپس فشار بخاری که در حال تعادل با خود ظرف مایع است، یا فشار بخاری که با هلیوم مایع موجود در یک حباب جداگانه در حال تعادل است، اندازه گرفته می‌شود، آنگاه با استفاده از یک جدول «دما-فشار-بخار»، دمای ابزار آزمایش و دماسنج ثانویه دیگری که بروی ابزار آزمایش نصب شده باشد، تعیین می‌شود. دماسنج گازی و دماسنج «فشار-بخار» وسایلی هستند پیچیده و کند و کار کردن با آنها مشکل است. برای اندازه‌گیری ظرفیتهای گرمایی، ضریب رسانایی‌هایی گرمایی، و چندین کمیت فیزیکی مورد توجه دیگر در دماهای پایین، باید اندازه‌گیریهای بسیاری از تغییر دماهای کوچک با سرعت و دقت زیاد بعمل آید. بدین منظور لازم است که از دماسنجهای ثانویه استفاده کنیم.

یکی از اولین دماسنجهایی که به کار رفت، دماسنج مقاومتی ساخته شده از کربن بود. قطعاتی از کاغذ که با کربن پوشیده شده باشند، یا نوارهایی از کربن که با تعلیق کلونییدی رنگ شده باشند، دارای دو مزیت هستند. این دماسنجهای دارای ظرفیتهای گرمایی بسیار کوچکی هستند و بنابراین می‌توانند تغییرات دما را سریعاً نشان دهند و مقاومت الکتریکی آنها، که با کاهش دما سریعاً افزایش می‌یابد، نسبت به حضور میدان مغناطیسی حساس نیست. اشکال عمده این دماسنجهای این است که نمی‌توان به دفعات آنها را به کار گرفت؛ هر بار که این دماسنجهای مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید مجدداً درجه‌بندی شوند.

در سال $1951/1935$ ، کلیمان و کینل^۱ متوجه شدند که مقاومت‌های رادیویی با ترکیب کربن، ساخته آلن-برادلی^۲ با توانهایی بین $1/2$ تا 1 وات، تمام خواص مطلوب

يك دماسنج ثانویه دمای پایین - نظیر حساسیت زیاد، تجدیدپذیری و عدم حساسیت نسبت به میدانهای مغناطیسی - را دارند. دلایل وجودی این خواص مطلوب معلوم نیست، اما دقت موجود در اغلب کارهایی را که در فیزیک دماهای پایین از سال ۱۹۳۰/۱۹۵۱ تاکنون انجام گرفته، به این دماسنجهای نسبت می دهند. برای استفاده از مقاومتهای کوچک رادیویی به عنوان دماسنج، ابتدا پوشش پلاستیکی آنها را برداشته و به جای آن پوشش نازکی از لاک قرار می دهند. سپس، دماسنج را به بازار آزمایش متصل می کنند و یا در داخل حفره ای که بدین منظور ایجاد شده است قرار می دهند. مقدار مقاومت را به ازای چند دمای معلوم، که از اندازه گیریهای فشار بخار هلیوم به دست آمده اند، اندازه می گیرند. بیشترین تعداد از این نوع اندازه گیریها را کلمان، که چند معادله تجربی را برای نشان دادن رابطه بین مقاومت R' و T آزمود، انجام داده است. یکی از رضایتبخشترین معادلات عبارت است از

$$\sqrt{\log R'/T} = a + b \log R' \quad (۱۸-۳۲)$$

که با تقریب چند هزارم درجه با نتایج تجربی سازگار است. اگر يك دماسنج مقاومتی کربنی در گستره هلیوم مایع مدرج شده و سپس در زیر 20 K نگهداشته شود، درجه بندی خود را برای همیشه حفظ خواهد کرد. اما اگر تا دمای اتاق گرم شود، باید هنگامی که به دماهای هلیوم برگردانده می شود مجدداً درجه بندی شود.

قابلیت تجدیدپذیری را می توان به کمک دماسنجهای مقاومتی ژرمانیوم که در آزمایشگاههای شرکت تلفن بل توسط کونزler^۱، گبال^۲ و هال^۳ ساخته شده اند، افزایش داد. ژرمانیوم را به اتمهای ارسنیک می آلاینده^۴ و سپس آن را در کپسولهای پراز هلیوم، قرار می دهند و کپسولها را آب بندی می کنند. لیندنفلد^۵ پس از تحلیل تعدادی از این دماسنجهای نیمه رسانا و نیز دماسنجهای مقاومت رادیویی، حد بالایی برای تغییرپذیری دما، متناظر با يك مقاومت مفروض، برابر با $4\text{ mK} \pm$ به دست داد. این مقدار از تغییرپذیری دمای ممکن در مقاومتهای کربنی بهتر است. مزیت اصلی دماسنجهای ژرمانیومی در تجدیدپذیر بودن آنهاست. این دماسنجهای درجه بندی خود را پس از رفت و برگشت بین دماهای هلیوم و دمای اتاق، تعداد دفعات آن هر چه باشد، حفظ می کنند.

بعضی از نمکهای پارامغناطیسی، تقریباً تا دمای 1 K و حتی پایینتر، بخوبی از قانون کوری پیروی می کنند. اگر ثابت کوری در چند دمای معلوم از طریق اندازه گیری

1. Kunzler
2. Geballe
3. Hull
4. dope, to
5. Lindenfeld

تعیین شود، نمک پارامغناطیسی را می‌توان به عنوان یک دماسنج به کار برد. در گستره هلیوم مایع، تغییر آهنربایش تمامی نمکهای پارامغناطیسی نسبتاً کم است. برای اندازه‌گیری دما تا یک هزارم درجه، باید آهنربایش به کمک یک مغناطیس سنج اسکوئید^۱، با دقت بسیار زیاد اندازه گرفته شود. ابررسانای تداخل کوانتومی (اسکوئید) را، که بر مبنای کوانتش شاری^۲ در ابررساناها و تونل زنی ژوزفسون^۳ از طریق «اتصال ضعیف» بین دو ابررسانا قرار دارد، می‌توان به عنوان یک مغناطیس سنج فوق‌العاده حساس در دماهای پایین به کار برد. دماسنج مغناطیسی در گستره دمایی زیر 1 K هائز اهمیت بسیار است، زیرا در این گستره آهنربایش آن بر اثر تغییر اندک دما، به مقدار زیادتری تغییر می‌کند.

در دماهای پایتتر از ناحیه‌ای که قانون کوری در آن برقرار است و توسط به اصطلاح دمای مغناطیسی $T^* = C_e \mathcal{H} / M$ نشان داده شده‌اند، دماهای کلون متناظر باید تعیین شوند. برای پی‌بردن به چگونگی انجام این عمل، منحنیهای شکل ۱۳.۱۸ را که نشانگر تعدادی از افزایشهای همدمای میدان مغناطیسی (۱ → ۲، ۱ → ۳، ۱ → ۴، یا ۱ → ۶ و غیره) و تعدادی از کاهشهای بی‌درروی میدان مغناطیسی (۲ → ۳، ۲ → ۴، ۳ → ۵، ۴ → ۶ و غیره) است، در نظر بگیرید. می‌توانیم با اندازه گرفتن خودگیری مغناطیسی در هر یک از نقاطی که با اعداد ۳، ۵، ۷ و غیره مشخص شده‌اند، و با به کار بردن مقدار معلوم ثابت کوری، مقادیر T^* در این نقاط را به دست آوریم. با در نظر گرفتن فرایند $1 \rightarrow 2$ به عنوان یک افزایش همدمای نمونه‌ای \mathcal{H} ، می‌توانیم تغییر انتروپی $S_1 - S_2$ را با به کار بردن دومین معادله $T dS$ محاسبه کنیم

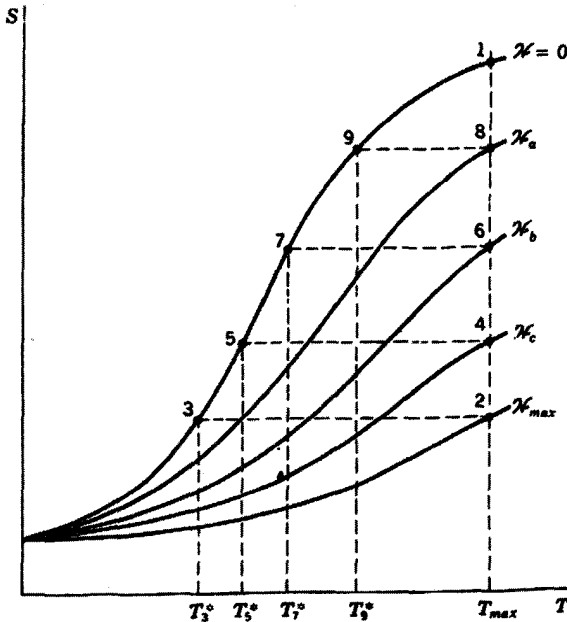
$$T dS = C_x dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x d\mathcal{H}$$

با محاسبه انتگرال از ۱ تا ۲ داریم

$$S_1 - S_2 = -\mu_0 \int_0^{x_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x d\mathcal{H} \quad (33-18)$$

چون نمک پارامغناطیسی مورد سؤال دقیقاً از معادله بریلونن پیروی می‌کند، انتگرال طرف راست را می‌توان محاسبه کرد، و بنابراین پس از انجام یک رشته محاسبات از این نوع، می‌توانیم مقادیر $(S_4 - S_2)$ ، $(S_6 - S_2)$ ، $(S_8 - S_2)$ و غیره را به دست آوریم. اما این تغییرات انتروپی، مساوی با $(S_5 - S_2)$ ، $(S_7 - S_2)$ ، $(S_9 - S_2)$ و غیره هستند.

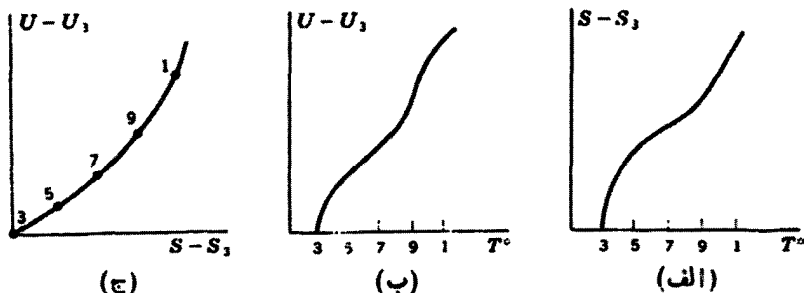
1. SQUID; Superconducting Quantum Interference Device
2. fluxoid quantization
3. Josephson tunneling



شکل ۱۴.۱۸ افزایشهای همدمای و کاهشهای بی‌درروی میدان مغناطیسی، بر روی یک نمودار انرژی-دمای. در بالای T_{max} ، دماهای کلویین و دزیر آن دماهای مغناطیسی قرار دارند.

چون مقادیر T^* در نقاط ۳، ۵، ۷ و غیره معلوم هستند، همان گونه که شکل ۱۴.۱۸ الف نشان می‌دهد، می‌توان منحنی $S_3 - S$ را بر حسب T^* رسم کرد.

حال فرض کنید که کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی ۳ → ۲ را انجام داده‌ایم و در دمای کمینه هستیم که با دمای مغناطیسی T_3^* مشخص شده است. به کمک یک پیچک گرمکن مناسب (مثل پیچک گرمکن طلائی که توسط ژیاک به کار رفت، یا جذب اشعه γ که توسط کورتی و سایمون مورد استفاده قرار گرفت، یا پسماند مغناطیسی^۱ که توسط دو کلرک به کار رفت)، گرمای جذب شده در میدان مغناطیسی صفر را در طی مسیرهای ۳ به ۵، ۵ به ۷، ۷ به ۹، و ۹ به ۱ اندازه می‌گیریم. چون این مقادیر گرما، در میدان مغناطیسی صفر اندازه گرفته می‌شوند، کاری صورت نمی‌گیرد و بنابراین گرما مساوی با تغییر انرژی داخلی $U - U_3$ است. این تغییرات انرژی داخلی در شکل ۱۴.۱۸ ب بر حسب T^* رسم شده است.



شکل ۱۴.۱۸ دماهای کلوین در نقاط ۳، ۵، ۷ و غیره با اندازه گیری شیب منحنی (ج) در نقاط مشخص شده به دست می آید.

از ترکیب منحنی (الف) و (ب)، منحنی شکل ۱۴.۱۸ ج را به دست می آوریم، که در آن $U-U_p$ بر حسب $S-S_p$ رسم شده است. چون نقطه ۳ تغییر نمی کند، U_p و S_p ثابت هستند، و لذا شیب منحنی در هر نقطه عبارت است از $(\partial U/\partial S)_{p, \dots}$. چون $T dS = dU - \mu_0 \mathcal{H} dM$ داریم،

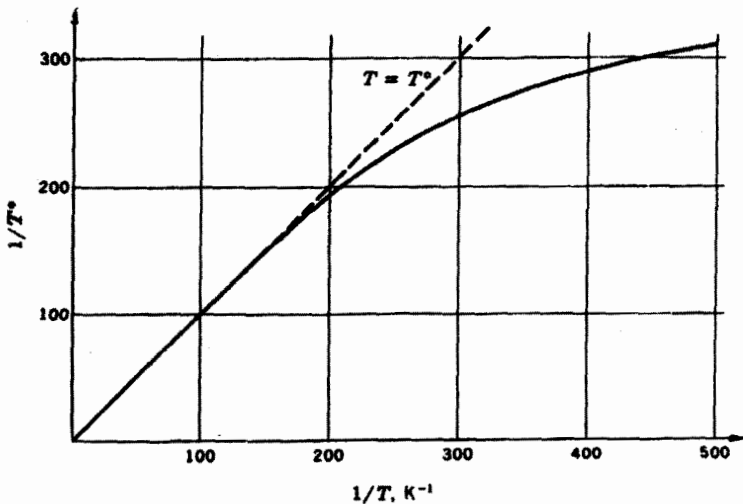
$$(\partial U/\partial S)_{p, \dots} = T$$

پس از اینکه این روش دنبال شد، و جدولی از مقادیر T و T^* نظیر جدول ۵.۱۸.

جدول ۵.۱۸ داده های درجه بندی. برای کردای از CMN

$1/T,$ K^{-1}	$1/T^*$	S/R (نظری)	$\mathcal{H}_i/T_i,$ $10^5 A/m \cdot K$	$1/T,$ K^{-1}	$1/T^*$	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	۲۰	۲۰	۰٫۶۸۶	۱٫۵۱
۲۲۹	۲۳۰	۰٫۵۲۹	۸٫۱۱	۶۰	۶۰	۰٫۶۷۸	۲٫۳۱
۳۰۵	۲۶۰	۰٫۴۷۷	۹٫۶۲	۸۰	۸۰	۰٫۶۶۷	۳٫۰۲
۳۸۳	۲۹۰	۰٫۴۲۰	۱۱٫۳۰	۱۰۰	۱۰۰	۰٫۶۵۲	۳٫۷۰
۴۳۰	۳۰۰	۰٫۳۸۲	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

به دست آمد، سایر دماسنجها مثل مقاومتهای رادیویی، بلورهای ژرمانیوم، یا سایر نمکهای پارامغناطیسی را می توان درجه بندی کرد. متداولترین نمک دماسنجی عبارت از تک بلوری از CMN است که به شکل کره تراشیده شده است. منحنی درجه بندی بین T و T^* ، که در شکل ۱۵.۱۸ نشان داده شده است، نتیجه کوشش مشترک بسیاری از فیزیکدانهاست، ولی تصحیحات نهایی را فرانکل، شرلی و استون به عمل آوردند و برای این کار یونهای سریم پرتوزای جهت داری را که دمای آنها با اندازه گیری خروج از تقارن کسپل اشعه γ تعیین می شد، به کار بردند.



شکل ۱۵.۱۸ رابطه بین T و T^* برای گرمای از CMN (فرانکل، شرلی و استون ۱۹۶۵/۱۳۴۴)

۲.۱۸ یخچال ترقیقی $^3\text{He}/^4\text{He}$

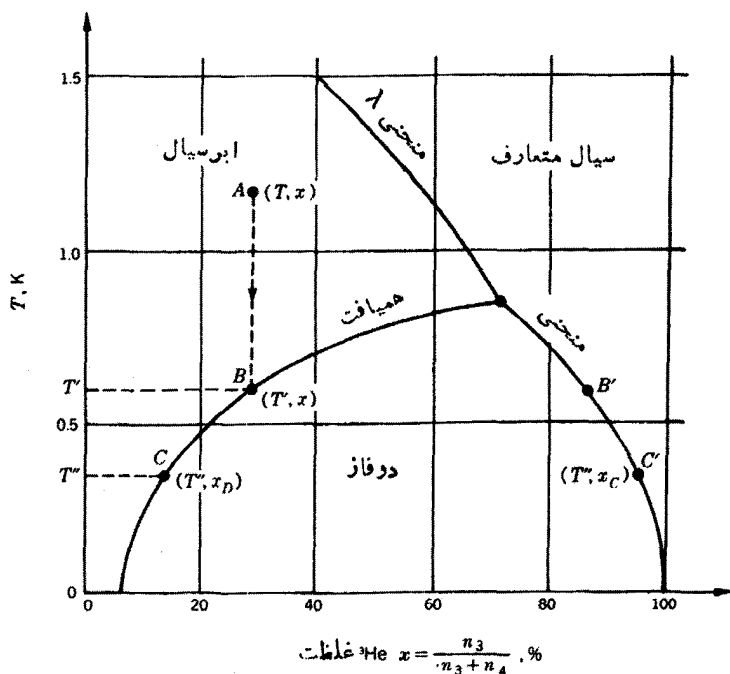
اصول یخچال ترقیقی را لندن برای نخستین بار در سال ۱۹۵۱/۱۳۳۰ ارائه کرد و در سال ۱۹۶۵/۱۳۴۴ این یخچال توسط داس^۲، دبروین ابوت^۳، و تاکنیس^۴ ساخته شد. در سال ۱۹۷۸/۱۳۵۷، یخچال ترقیقی می توانست دائماً کار کند و دمای ۲ mK را حفظ

- | | |
|--------------------------|------------|
| 1. Dilution refrigerator | 2. Das |
| 3. De Bruyn Ouboter | 4. Taconis |

کند، و در نتیجه در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی جایگزین یخچالهایی شده که مبتنی بر کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی در نمکهای پارامغناطیسی یونی بودند.

نحوه کار یخچال تریقی، مبتنی بر ویژگیهای مخلوطهای مایع ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ در زیر نقطه لاندا ${}^4\text{He}$ است. شکل ۱۶.۱۸، نمودار فاز در فشار بخار اشباع را نشان می‌دهد، که در آن $x = n_3/n_4 + n_4$ غلظت ${}^3\text{He}$ ، و n_3 و n_4 بترتیب تعداد اتمهای ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ هستند.

نقطه $A(T, x)$ را در ناحیه ابررسانای تک‌فاز، که در آن ${}^3\text{He}$ و ${}^4\text{He}$ باهم مخلوط هستند، در نظر بگیرید و سپس فرض کنید درحالی‌که غلظت x ثابت باقی می‌ماند، دما کاهش داده شود. در نقطه $B(T', x)$ واقع بر منحنی همیافت، مخلوط خود به خود به دو فاز تجزیه می‌شود، که یکی نسبت به ${}^3\text{He}$ غلیظ است (نقطه B') و دیگری نسبت به ${}^3\text{He}$ رقیق است (نقطه B). فازی که نسبت به ${}^3\text{He}$ غلیظ است به سبب چگالی کمتر بر سطح فاز رقیق ${}^3\text{He}$



شکل ۱۶.۱۸. نمودار فاز مخلوطهای ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$

1. coexistence curve

(نه نسبت به ${}^4\text{He}$ غلیظ است) شناور می‌شود. اگر بازهم دما کاهش داده شود، مثلاً از T' به T'' برسد، فاز بالاتر از نظر ${}^3\text{He}$ غلیظتر می‌شود حال آنکه فاز پایتتر از نظر ${}^3\text{He}$ رقیقتر می‌شود. نقطه‌ای که معرف فاز غلیظ است نزول می‌کند و به نقطه (T'', x_c) در شاخه طرف راست منحنی همیافت می‌رسد، و حال آنکه نقطه‌ای که معرف فاز رقیق است پایین می‌رود و به نقطه (T'', x_D) در شاخه طرف چپ منحنی همیافت می‌رسد. هنگامی که دما افت می‌کند و به زیر 100 mK می‌رسد، غلظت فاز بالاتر، یعنی فاز غلیظ x_c ، به صد درصد نزدیک می‌شود، و حال آنکه غلظت فاز پایتتر یا فاز رقیقتر، یعنی x_D ، به 64% درصد نزدیک می‌شود. به عبارت دیگر، فاز بالاتر، یعنی فاز شناور، تقریباً ${}^3\text{He}$ ی خالص است در حالی که فاز پایتتر، یعنی فاز فرو رفته، متشکل از 64% درصد ${}^3\text{He}$ و 36% درصد ${}^4\text{He}$ است.

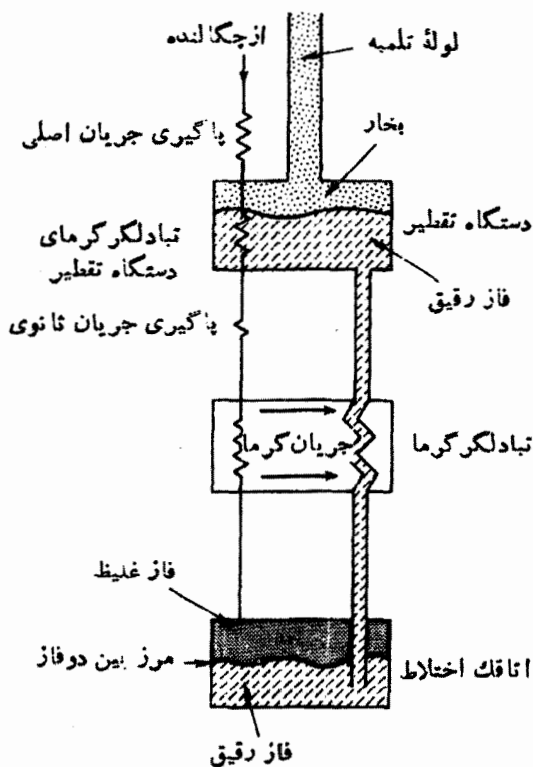
ویژگیهای گرمایی ${}^3\text{He}$ ی مایع و ${}^4\text{He}$ ی مایع در دماهای پایین، به علت متفاوت بودن آمار کوانتومی دو مایع، باهم فرق می‌کنند. اتم ${}^4\text{He}$ دارای اسپین هسته‌ای صفر است و لذا از آمار بوز-اینشتین پیروی می‌کند. در نتیجه، در دماهای زیر 500 mK ، ${}^4\text{He}$ مایع در واقع در حالت پایه مکانیک کوانتومی خود قرار دارد (این پدیده، اصطلاحاً «چگالش بوز» خوانده می‌شود). تعداد اندکی فوتون برانگیخته می‌شوند، بنابراین ${}^4\text{He}$ مایع از نظر ترمودینامیکی بی‌اثر است. ایزوتوپ سبکتر ${}^3\text{He}$ ، دارای اسپین هسته $1/2$ است و لذا از آمار فرمی-دیراک پیروی می‌کند. از این ایزوتوپ، چگالش بوز بروز نمی‌کند و رفتار آن بسیار متفاوت است. گرمای ویژه و انترپی ${}^3\text{He}$ در گستره دمای یخچالهای ترقیتی، نسبتاً بزرگ هستند. بنابراین، امکان این هست که مقدار زیادی از ${}^3\text{He}$ را از فاز بالاتر، یعنی فاز غلیظ، به فاز پایتتر، یعنی فاز رقیق، انتقال دهیم. در نتیجه، ${}^4\text{He}$ موجود در فاز رقیق همانند یک «خلأ مکانیکی» برای «گاز رقیق» اتمهای فعال ${}^3\text{He}$ است.

نحوه کار یخچال ترقیتی را می‌توان با مقایسه آن با یخچال تبخیری معمولی یا سرماپا، فهمید. فاز بالاتر، یعنی فاز غلیظ اتمهای نزدیک به هم ${}^3\text{He}$ ، مشابه فاز مایع در یخچال تبخیری است. فاز پایتتر، یعنی فاز رقیق اتمهای ${}^3\text{He}$ ، که در میان اتمهای ${}^4\text{He}$ پراکنده هستند، شبیه فاز بخار در یخچال تبخیری است. سرما هنگامی ایجاد می‌شود که ${}^3\text{He}$ از فاز غلیظ، از مرز بین دو فاز عبور می‌کند و وارد فاز رقیق می‌شود، که این شبیه است به ایجاد سرما در یخچال تبخیری، هنگامی که مولکولها از فاز مایع تبخیر و وارد فاز بخار می‌شوند. اتمهای ${}^3\text{He}$ دائماً توسط یک تلمبه تخلیه از فاز رقیق دور می‌شوند و به این وسیله سیستم واقع در یخچال ترقیتی را سرد می‌کنند. برخلاف یخچال تبخیری، که در آن

1. Bose condensation

وقتی دما کاهش داده می شود فشار بخار سریعاً به صفر نزدیک می شود، انتقال ^3He از مرز بین دو فاز، به علت قابلیت انحلال ۴٫۶ درصد ^3He در ^4He ، حتی در حالت حدی صفر مطلق نیز ادامه خواهد یافت.

شکل ۱۷.۱۸ یک طرح ساده شده از یخچال ترقیقی نمونه است. گاز ^3He ی ورودی، ابتدا تا ۴۲۲ K سرد می شود و سپس با تماس با یک تبخیرگر ^4He ، که متصل به تلمبه است در تقریباً ۱٫۳ K چگالیده می شود. فشار ^3He ، توسط یک تتگنای محدود کننده جریان که موسوم به پاکیری جریان اصلی است، به اندازه کافی برای چگالش بالا نگهداشته می شود. پس از آن، مایع وارد تبادله گر گرمایی دستگاه تقطیر می شود، و در آنجا تا دمای دستگاه تقطیر سرد می شود. سپس، مایع از میان پاکیری جریان گذشته و وارد تبادله گر دیگری می شود



شکل ۱۷.۱۸ نمودار نمایشی یخچال تبخیری که داخل سرما پای دمای پایین، فرورده شده است.

تا ${}^3\text{He}$ را پیش از اینکه وارد اتاقک اختلاط شود، سردتر کند.

جدا شدن فاز و «سرد شدن ترقیمی»، در اتاقک اختلاط انجام می‌گیرد. کار مداوم دستگاه، که نتیجه جدا شدن مداوم ${}^3\text{He}$ از فاز غلیظ در قسمت فوقانی اتاقک اختلاط و ورود آن به فاز رقیق در قسمت تحتانی آن است، از به گردش درآوردن ${}^3\text{He}$ در سیستم تأمین می‌شود. پس از گذشتن از مرز بین دو فاز و ورود به اتاقک اختلاط، اتمهای ${}^3\text{He}$ توسط یک گرادیان فشار اسمزی، در امتداد یک لوله رانده می‌شوند و به دستگاه تقطیر بازگردانده می‌شوند. گرم‌کنی که در دستگاه تقطیر قرار دارد، دما را تا تقریباً 5 K دره بالایی برد تا ${}^3\text{He}$ را تبخیر کند و به داخل لوله‌ای که متصل به تلمبه است بفرستد. در آنجا، ${}^3\text{He}$ چگالیده می‌شود و به داخل یخچال ترقیمی بازگردانده می‌شود و به این ترتیب کار دائم در مدار بسته را ایجاد می‌کند.

مسائل

۱-۱۸ در میدان مغناطیسی \mathcal{H} ، که در آن انرژی کل یک یون برابر است 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 معادله بولتزمان بیان می‌شود. آهرنباش کلی M عبارت است از

$$M = \sum N_i g\mu_B\mu_0 m_i$$

نشان دهید

$$M = \frac{NkT}{\mu_0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} \right)_T$$

۲-۱۸ (الف) معادله (۱۸-۲۲) را مستقیماً از رابطه $U = \sum N_i \delta_i$ و معادله بولتزمان به دست آورید.

(ب) ثابت کنید وقتی $J = 1/2$ ، داریم

$$B_J(a) = \tanh \frac{a}{J}$$

۳-۱۸ ثابت کنید که اگر از شکافت پایبترین تراز انرژی توسط میدان بلوری صرف نظر کنیم، داریم

$$\frac{S}{R} = \ln \frac{e^{(J+1/2)a} - e^{-(J+1/2)a}}{e^{(1/2)a} - e^{-(1/2)a}} - JaB_j(a) \quad (\text{الف})$$

(ب) وقتی $a \ll 1$

$$\frac{S}{R} = \ln(2J+1) - \frac{J(J+1)a^2}{3}$$

$$= \ln(2J+1) - \frac{C'_c \mathcal{H}^2}{R T^2}$$

که در آن C'_c ثابت کوری است.

۴-۱۸ معادله دوم انرژی (فصل ۹) را به صورتی درآوردید که برای مختصات M ، \mathcal{H} و T مناسب باشد. ثابت کنید که چون $M = f(\mathcal{H}/T)$ ، U یک زیرسیستم یون مغناطیسی باید فقط تابعی از T باشد.

۵-۱۸ ثابت کنید برای یک نمک پارامغناطیسی، که از معادله بریلوئن پیروی می کند، داریم

$$C_x - C_M = -\mu_0 \mathcal{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x \quad (\text{الف})$$

(ب) هنگامی که T در \mathcal{H} ثابت به سوی صفر میل می کند، C_x به سوی C_M میل می کند.

$$\left(\frac{\partial H^*}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_x - M \quad (\text{ج})$$

۶-۱۸ بین صفر مطلق و نقطه کوری T_c ، اکسید پادفرد مغناطیسی^۱ دارای ضریب خودگیری مغناطیسی است که تقریباً متناسب با دما است؛ بنابراین

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = C_c^* T$$

نشان دهید که (الف) انتالپی مغناطیسی فقط تسابعی است از دما، (ب) ظرفیت گرمایی در میدان ثابت فقط تابعی از دماست.

۷-۱۸ (الف) ثابت کنید که برای یک 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 از قانون کوری پیروی کند، نشان دهید

$$T dS = C_{T, M} dT + nRT \frac{dV}{V} - \frac{T}{C_c} M dM$$

(ج) يك سطح بی‌درروى برگشت‌پذیر را برروى نمودار TVM ، با فرض اینکه $C_{T, M}$ ثابت است، رسم کنید.

۸-۱۸ يك نمك پارامغناطیسی از قانون کورى پیروى می‌کند و همچنین $C_M = A/T^2$. نشان دهید

$$S = -\frac{1}{2} \frac{A}{T^2} - \frac{M^2}{2C_c} + \text{const.} \quad (\text{الف})$$

$$C_x - C_M = C_c \frac{\mathcal{H}^2}{T^2} \quad (\text{ب})$$

(ج) معادله يك منحنی بی‌دررو عبارت است از

$$M = \text{const.} \frac{\mathcal{H}}{\sqrt{1 + (C_c/A)\mathcal{H}^2}}$$

۹-۱۸ منحنی ظرفیت گرمایی سولفات گادولینیوم را برحسب تابعی از T ، از 15 K تا 50 K و به ازای مقادیر \mathcal{H} برابر با $1.6 \times 10^5\text{ A/m}$ ، $4 \times 10^5\text{ A/m}$ و $8 \times 10^5\text{ A/m}$ ، رسم کنید.

۱۰-۱۸ يك جسم جامد پارامغناطیسی را كه درطی يك چرخه كارنو از قانون كورى پیروى می‌کند در نظر بگیرید و ثابت کنید

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

۱۱-۱۸ از دیدگاه میکروسکوپی، بی‌نظمی يك جسم پارامغناطیسی را می‌توان از دوره افزایش داد: از طریق افزایش دما و یا کاهش میدان. از این دیدگاه شرح دهید که چرا کاهش بی‌درروى برگشت‌پذیر میدان مغناطیسی باید با کاهش دما همراه باشد.

۱۲-۱۸ با به‌کاربردن معادله شاتکی (۱۸-۲۵)، و قرارداد $\delta_1/kT = x$ ، نشان دهید که ظرفیت گرمایی هنگامی بیشینه است که داشته باشیم

$$\frac{x-1}{x+1} = \frac{\delta_1}{\delta_0} e^{-x}$$

و مقدار بیشینه ساز x را به ازای $g_1/g_0 = 3/2$ پیدا کنید.

(ب) بیشینه C_M/R به ازای $g_1/g_0 = 3/2$ چیست؟

۱۸-۱۳ ۲ مول از سولفات گادولینیوم که از قانون کوری پیروی می کند در میدان مغناطیسی 10^5 A/m و در دمای 15 K قرار دارد. میدان به طور برگشت پذیر و همدا به صفر کاهش داده می شود.

(الف) چقدر گرما انتقال می یابد؟

(ب) چقدر کار انجام می شود؟

(ج) تغییر انرژی داخلی چقدر است؟

(د) اگر فرایند به طور برگشت پذیر و بی دررو انجام می شد، دمای نهایی چه می بود؟

۱۸-۱۴ زاج آهن-آمونیم باید در چه دمای اولیه ای باشد تا کاهش بی درروی میدان مغناطیسی از مقدار اولیه $8 \times 10^5 \text{ A/m}$ به مقدار نهایی صفر، دمای نهایی 2 K را به بار آورد؟

۱۸-۱۵ مقداری CMN که ابتدا در دمای 15 K قرار دارد به طور همدا مغناطیسی می شود و میدان آن از صفر به $4 \times 10^5 \text{ A/m}$ می رسد.

(الف) گرمای آهنربایش برمول چقدر است؟

(ب) میدان مغناطیسی کاهش داده می شود تا به $8 \times 10^4 \text{ A/m}$ برسد، دمای نهایی چیست؟

۱۸-۱۶ به ازای چه میدان اولیه ای با استفاده از مواد ذین، کاهش بی درروی میدان تا صفر، دما را از 1 K به $2-10 \text{ K}$ می رساند؟

(الف) زاج کروم-پتاسیم،

(ب) CMN.

۱۸-۱۷ جسم جامدی با دمای T در میدان مغناطیسی خارجی $2.2 \times 10^6 \text{ A/m}$ قرار گرفته است.

(الف) اگر جسم جامد شامل یونهای مغناطیسی با برهم کنش ضعیف با $J = 1/2$ و

$g = 1$ باشد، تا چه دمایی باید جسم را سرد کنیم تا ۷۵ درصد از اتمهای آن قطبی شود و گشتاورهای مغناطیسی آنها به موازات میدان خارجی در آیند؟

(ب) اگر از سوی دیگر، جسم جامد قطعه پارافینی باشد با تعداد زیادی پروتون

(ولی بدون یون مغناطیسی) با $J = 1/2$ ، $g_N = 2$ ، و گشتاور مغناطیسی آن مساوی

$0.32 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{m/A}$ باشد، تا چه دمایی باید آن را سرد کنیم تا قطبش هسته‌ای آن ۷۵ درصد شود؟

۱۸-۱۸ يك 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 يك میدان بسامد رادیویی دارای بسامد $\mathcal{H}_0 = 2\mu$ 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 $\mathcal{H}_0 = 2\mu \gg kT$ ، بستگی این توان جذب شده به T چگونه است؟

۱۹-۱۸ (الف) يك مول از زاج کروم-پتاسیم در دمای 1 K و میدان 10^5 A/m قرار دارد. پس از اینکه میدان مغناطیسی آن کاهش یافت و به صفر رسید، زاج به داخل 36 مول ${}^4\text{He}$ مایع با دمای 4.2 K ، که ظرفیت گرمایی ویژه آن $2.5 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ است، فروبرده می‌شود، دمای نهایی مجموعه چیست؟

(ب) اگر در پایان کاهش میدان مغناطیسی در فرایند قسمت (الف)، زاج به داخل 36 مول ${}^4\text{He}$ مایع با دمای 2 K که ظرفیت گرمایی آن $2.5 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ است، فرو برده شود، دمای نهایی مجموعه چقدر است؟

۲۰-۱۸ در يك یخچال تریقی تك چرخه‌ای، آهنك سردکنندگی در زیر 40 mK از رابطه $\dot{Q} = 84 \dot{n}_p T_M^2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$ به دست می‌آید، که در آن \dot{n}_p آهنك جریان مولی ${}^3\text{He}$ و T_M دمای اتاقک اختلاط است. آهنك سردکنندگی برای گردش $30 \mu \text{ mol}$ بر ثانیه از ${}^3\text{He}$ در صورتی که دمای اتاقک اختلاط 12 mK باشد، چقدر است؟

مغناطیس هسته‌ای، دماهای منفی، و قانون سوم ترمودینامیک

۱۰۱۹ قطبش هسته‌های مغناطیسی

گشتاورهای مغناطیسی یونهای کروم، آهن و گادولینیوم، از اسپینهای خنثی نشده الکترونیایی که هسته‌های این یونها را احاطه می‌کنند ناشی می‌شود. هنگامی که یک نمک پارامغناطیسی شامل مثلاً یون کروم با $J = 3/2$ ، در یک میدان مغناطیسی از مرتبه 10^6 A/m قرار بگیرد و دما تا حدود 1 K پایین آورده شود (به گونه‌ای که نسبت \mathcal{H}/T از مرتبه 10^6 A/m/K باشد)، مغناطیسهای یونی به‌طور نسبی در امتداد میدان قرار می‌گیرند. اندازه مناسبی برای این جهت‌گیری نسبی را می‌توان از نسبت بین گشتاور مغناطیسی M و مقدار پیشینه یا مقدار اشباع آن، M_{sat} ، به دست آورد. وقتی این نسبت به در صد بیان شود، غالباً آن را قطبش مغناطیسی می‌نامند. از معادله (۱۸-۱۶) داریم

$$\frac{M}{M_{\text{sat}}} = B_J \left(\frac{g \mu_B H \mathcal{H}}{kT} \right)$$

و تحت شرایط ذکر شده داریم

$$\frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT} \approx \frac{2 \times 9.3 \times 10^{-24} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 10^6}{1.4 \times 10^{-23} \times 1} \approx 1.7$$

در شکل ۲۰.۱۸، $B_{3/2}(1.7) = 0.86$ ، یعنی مغناطیسهای یونی ۸۶ درصد قطبی هستند. ذرات درون هسته یک اتم نیز دارای اسپینهایی هستند که باعث پیدایش مغناطیس هسته‌ای می‌شوند. براینده 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. دو عبارت مربوط به ماگنتون بوهر، $\mu_B = eh/4\pi m$ ، اگر جرم یک پروتون را جایگزین m کنیم، یک ماگنتون هسته‌ای به دست می‌آوریم که عبارت است از

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{m_p/m_e} = \frac{9 \times 10^{-24}}{1840} \approx 5 \times 10^{-27} \text{ J/T}$$

هنگامی که مغناطیسهای هسته‌ای تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند، پایتترین تراز انرژی هسته می‌شکند و به تعدادی حالت‌های جدا از هم تقسیم می‌شود. هر یک از آنها با یک عدد کوانتومی مغناطیسی هسته‌ای مشخص می‌شود، که می‌تواند مقادیر گسسته‌ای متناظر با جهت گیریهای گسسته گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای نسبت به میدان مغناطیسی خارجی اختیار کند. این مقادیر بین $-I$ تا $+I$ قرار دارند و عبارتند از $-I$ ، $-I+1$ ، $-I+2$ ، $-I+1$ ، $I-1$ و I ، درست مثل وضعیت اتم، که در آن m ، مقادیری بین $-J$ تا $+J$ را که اختلاف آنها اعداد صحیح است اختیار می‌کرد.

محاسبه گشتاور مغناطیسی هسته‌ای M_N کاملاً شبیه محاسبه گشتاور مغناطیسی اتمی است، به گونه‌ای که

$$M_N = N\mu_N g_N I B_1 \left(\frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}}{T} \right) \quad (1-19)$$

در این عبارت g_N ضریب تفکیکی هسته‌ای است و مسا آن را مساوی ۲ اختیار می‌کنیم. فرض کنید هسته‌ای در اختیار داریم با $I = 3/2$ ، و می‌خواهیم ۸۶ درصد قطبش هسته‌ای ایجاد کنیم، در این صورت

$$B_1(g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H} / kT) = 0.86$$

و

$$\frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}}{kT} = 1.7$$

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{1.7 \times 1.4 \times 10^{-23}}{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7}} \approx 2 \times 10^4 \text{ A/m/K}$$

بنابراین، اگر میدانی به شدت $2 \times 10^6 \text{ A/m}$ به کار ببریم، سیستم اسپین - هسته‌ای باید در دمای 10^{-2} K باشد تا قطبش هسته‌ای ۸۶ درصدی را ایجاد کند. اگر می‌خواستیم به قطبش کمتری بسنده کنیم، می‌توانستیم از، مثلاً، 10^{-2} K شروع کنیم. ردیف کردن هسته‌ها در یک 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 به همان فراوانی که در یکی از جهات نسبت به گشتاور مغناطیسی گسیل می‌شوند در دیگر جهات نیز گسیل می‌شوند، حائز اهمیت است. اگر آنها در تمام امتدادها به طور مساوی گسیل شوند، می‌گوییم تقادان یا همسانگردی وجود دارد. وجود یک امتداد مرجح که دال بر عدم تقادان یا ناهمسانگردی است، باعث می‌شود که فیزیکدان هسته‌ای بتواند به هدفهای زیر دست‌یابد:

۱. قوانین پایستادی گوناگونی را که انتظار می‌رود در خلال فروپاشیهای هسته‌ای برقرار بمانند بیازماید.

۲. در مورد شکل هسته اطلاعاتی کسب کند.

۳. مقادیر عددی برخی از ثابتها را که در نظریه فرایندهای هسته‌ای مورد نیاز هستند به دست بیاورد.

توانسته‌اند قطبش هسته‌ای را با به کار بردن دمای خیلی پایین و میدان خیلی قوی به دست آورند، ولی این روش، که معروف به اعمال زودا است، در بسیاری از آزمایشگاهها مقدر نیست.

پرتورترین روش قطبش هسته‌ای را برای اولین بار گورتر^۲ و رز^۳ پیشنهاد کردند. این روش، شامل رفتاری است که هسته در یک میدان مغناطیسی موضعی خیلی قوی (پیش از $8 \times 10^6 \text{ A/m}$) که ساختار الکترونی خود هسته ایجاد می‌کند، از خود بروز می‌دهد. برای دولک این مطلب، تبعات نتیجه‌ای را که از نظریه به دست آمده و از راه تجربه نیز معقق شده در نظر می‌گیریم، و آن اینکه آهنربایش یک سیستم اسپین متزوی (خواه اتمی باشد و خواه هسته‌ای، مشروط بر اینکه نه \mathcal{H} و نه T هیچکدام نزدیک صفر نباشند) فقط تابعی است از \mathcal{H}/T . به عنوان مثال، اگر به کمک یک نمک پارامغناطیسی ویژه در

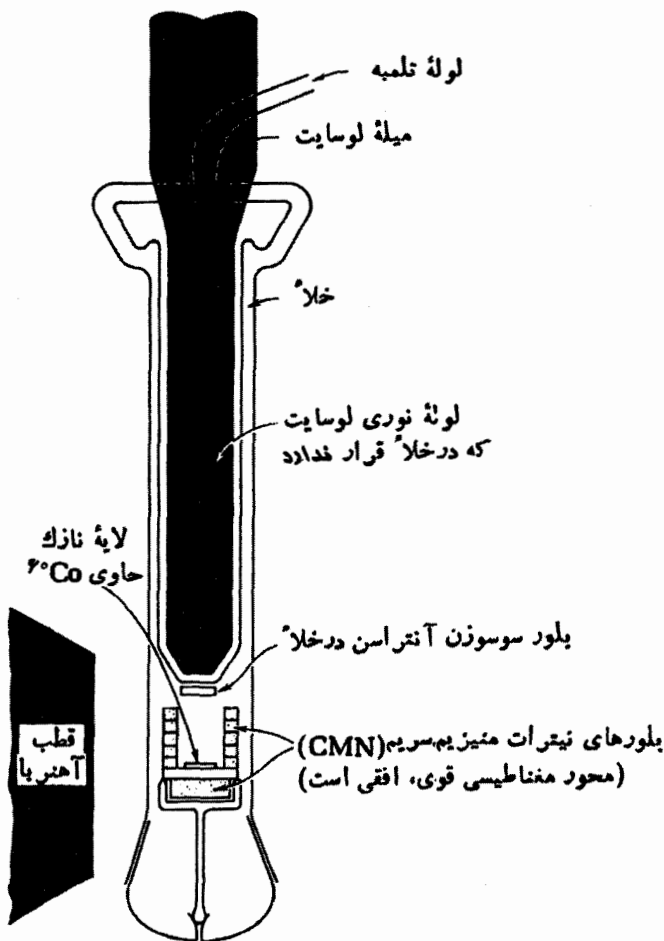
دمای ۱ K و میدانی به شدت $8 \times 10^5 \text{ A/m}$ به اندازه ۵۰ درصد اشباع مغناطیسی حاصل شده باشد، برای ایجاد همان قطبش مغناطیسی در دمای ۵۱ K فقط میدانی به شدت $8 \times 10^2 \text{ A/m}$ مورد نیاز خواهد بود. به عبارت دیگر، اگر ماده مناسب به کار برده می‌شد و در ابتدا دما ۱ K بود، در اثر کاهش میدان از $8 \times 10^5 \text{ A/m}$ به $8 \times 10^2 \text{ A/m}$ ، دما افت می‌کرد و به حدود ۵۱ K می‌رسید ($\mathcal{H}/T = \text{const.}$)، ولسی مقدار قطبش مغناطیسی تغییر نمی‌کرد. همچنین می‌توانستیم آهنربازدایی را ادامه دهیم تا میدان به صفر برسد و به این وسیله به دمای پایینتری دست یابیم، و سپس میدان را افزایش دهیم و به $8 \times 10^2 \text{ A/m}$ برسانیم و باز هم تقریباً ۵۰ درصد قطبش داشته باشیم. گورتر و رز دریافتند که این یونهای مغناطیسی قطبی شده، یک میدان موضعی تک‌جهتی در هسته هر یون به وجود می‌آورند که (پیش از اختراع آهنرباهای ابررسانایی) از تمام میدانهای قابل حصول در آزمایشگاههای آن روز بزرگتر بود. این میدان از مرتبه $8 \times 10^6 \text{ A/m}$ یا بیشتر است.

این آزمایش را چندین بار ربرتز و همکارانش در آزمایشگاههای اوک ریج^۱ انجام دادند. آنها، هسته‌های Mn و Sm را قطبی کردند و قطبش آنها را با اندازه‌گیری میزان توانایی‌شان در پراکندن نوترونهای کند قطبی‌شده حاصل از واکنشگر اوک ریج، ثبت کردند. هنگامی که هسته‌های پرتوزای کبالت ^{60}Co قطبی می‌شوند، پرتوهای γ با شدتهای متفاوتی در راستاهای مختلف گسیل می‌شوند. با مقایسه شدت در یک راستا و در راستای عمود بر آن، کمیتی موسوم به ناهمسانگردی^۲ تعریف می‌شود. آزمایش نشان می‌دهد که ناهمسانگردی، تابع حساسی از دماست، به گونه‌ای که اگر این تابع را از طریق آزمایشهای قبلی به دست آورده باشیم، می‌توانیم با اندازه‌گیری ناهمسانگردی پرتوی γ دما را تعیین کنیم.

یکی از تماشایی‌ترین آزمایشها در مورد سرمازاهای هسته‌ای را آمبلر^۳، هودسن^۴، و وو^۵ در سال ۱۹۵۷/۱۳۳۶ در اداره ملی استاندارد آمریکا در شهر واشنگتن انجام دادند. لی^۶ و یانگ^۷، که بعداً برنده جایزه نوبل شدند، پیش‌بینی کرده بودند که هسته‌های ^{60}Co ، هنگامی که دستخوش واپاشی پرتوزا می‌شوند، ممکن است به سوی یک قطب مغناطیسی تعداد بیشتری ذره بتا (الکترون) گسیل دارند تا به سوی قطب دیگر. برای آزمودن این فرضیه، قطبش هسته‌های کبالت 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 می‌شود. وسیله آزمایش در شکل ۱۰۱۹ نشان داده شده است. ${}^6\text{Co}$ ، که از بمباران ${}^{59}\text{Co}$ ناپرتوزا توسط فوترون به دست می‌آید، به صورت لایه نازکی درآورده می‌شود و در ته یک جایگاه فنجان‌شکل از جنس نیترات منیزیم-سربیم که یک شبکه بلوری را تشکیل می‌دهد، قرار می‌گیرد. ذرات بتای گسیل شده



شکل ۱۰۱۹ وسیله آزمایش آمپلر، هودسن، و وو برای اندازه‌گیری گسیل ذره بتا از هسته‌های قلبی‌شده ${}^6\text{Co}$ (دوارهای He و Np و شمارگرهای ذره بتا نشان داده نشده‌اند).

از ${}^6\text{Co}$ (در نتیجه واپاشی و تبدیل آن به ${}^6\text{Ni}$) در يك بلور كوچك آنتراسن توليد «سوسوزنی» می‌کنند. پرتوهای نور به بالای يك لوله نودی منتقل می‌شوند که متشکل از يك مینه لوسایت^۱ به طول تقریباً ۱٫۲۵ متر است و به انتهای فوقانی آن يك لامپ تکثیر-کننده فوتون^۲ و يك شمارگر متصل است.

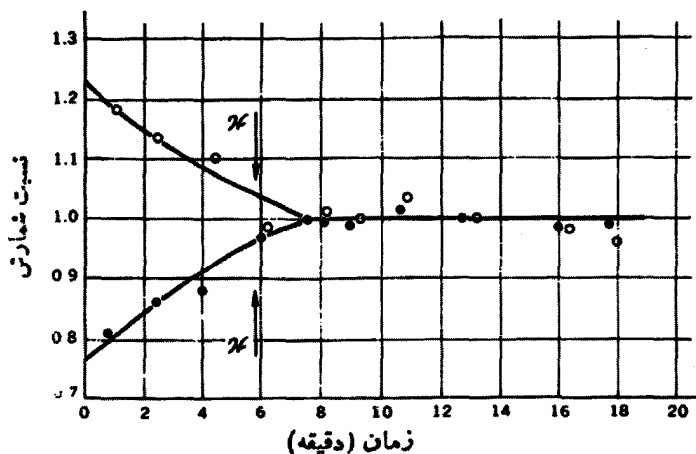
محور مغناطیسی قوی بلورهای CMN افقی است، به گونه‌ای که آهنربایش همدمی و کاهش بی‌درروی میدان تا رسیدن آن به صفر را می‌توان با يك میدان مغناطیسی افقی انجام داد. به این وسیله، جایگاه CMN و لایه ${}^6\text{Co}$ تا زیر دمای 51 K سرد می‌شوند. سپس يك سیم پیچ بر روی «دوار»^۳ خارجی سوار می‌کنند، و يك میدان عمودی در حدود $8 \times 10^2 \text{ A/m}$ به‌کار گرفته می‌شود تا یونهای ${}^6\text{Co}$ بدون اینکه CMN را به‌طور قابل ملاحظه‌ای گرم کنند، قطبی شوند. میدانهای موضعی قوی در هسته‌های یونها، هسته‌های ${}^6\text{Co}$ را قطبی می‌کنند. راستای قطبش بستگی به جهت جریان داخل سیم‌پیچ دارد. بنابراین، قطبهای شمال می‌توانند یا رو به سوی بلور آنتراسن قرار گیرند یا پشت به آن.

کسیل ذره بتا از ${}^6\text{Co}$ ، با کسیل پرتوی γ همراه است. اگرچه در شکل ۱۰۱۹ این حالت نشان داده نشده است ولی، دوشمارگر پرتوی γ حضور دارند تا ناهمسانگردی پرتوی γ را ثبت کنند و اندازه بگیرند. چون ناهمسانگردی پرتوی γ قبلاً به صورت تابعی از دما اندازه گرفته شده است، می‌توان از آن به عنوان يك دماسنج مناسب استفاده کرد. منحنی شکل ۲۰۱۹ نشان می‌دهد که در خلاف راستای میدان سیم‌پیچ، تعداد بسیار زیادتری ذره بتا گسیل می‌شود، به این معنی که، قطبهای جنوب هسته‌های ${}^6\text{Co}$ بیش از قطبهای شمال آن ذره بتا گسیل می‌کنند. این نتیجه، در تضاد آشکار با اصل هسته‌ای معروف به اصل پایستاری پادیده است. این اصل می‌گوید رفتار برخی فرایندهای هسته‌ای باید برای هر یک برابری هسته و تصویر آینه‌ای آن یکسان باشد. اثبات عملی ناپایستار بودن پارته در واپاشی بتا تأثیر عمیقی بر فیزیک نظری و تجربی داشته است.

1. Lucite rod 2. photomultiplier tube

* فلاسک دوجداره‌ای که فضای بین دوجدار آن تخلیه شده است. این فلاسک توسط J. Dewar

در سال ۱۹۲۳ طرح‌ریزی شد. — و.

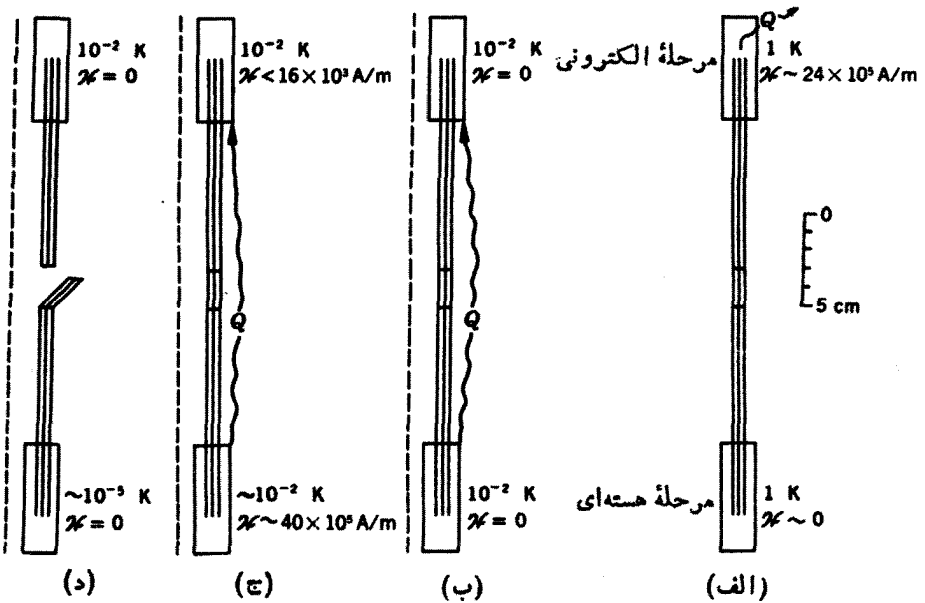


شکل ۲۰۱۹ عدم تقارن در کسپل ذره بتا از هسته‌های قطبی شده. افزایش زمان، مبین افزایش دماست. پیشینهٔ قطبش، در پایینترین دماست.

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 10^5 K و میدانهایی از 4×10^6 A/m تا 8×10^6 A/m است. پیش از این دیده‌ایم که چگونه میدانهای موضعی از این مرتبه را می‌توان توسط اسپینهای خنثی نشدهٔ الکترونیایی که در خارج هر هسته دوران می‌کنند، ایجاد کرد. اگر پس از آن بتوانیم این هسته‌های قطبی شده را دستخوش کاهش بی‌درروی 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 یک بلور بزرگ در دمای 10^5 K قرار دارند، هرگونه کاهش در قطبش آنها، بیشتر به صورت همدم خواهد بود تا بی‌دررو. نمی‌توان انتظار داشت که تعداد اندکی هسته، بلور بزرگی را سرد کنند.

یکی از روشهایی که تاکنون برای دستیابی به دماهای زیر 10^{-2} K به‌کار رفته‌است شامل فرایندی دوگانه، متشکل از یک کاهش میدان یونی و سپس یک کاهش میدان هسته‌ای بوده است. بدین منظور دو میدان مغناطیسی جداگانه که توسط دو آهنربای جدا از هم ایجاد می‌شوند، و طرح آن در شکل ۳۰۱۹ نشان داده شده است به‌کار می‌روند؛ این نمودار را کورتی از دانشگاه آکسفورد، که در آزمایشگاه او این آزمایشها صورت گرفته‌اند، تهیه



شکل ۳۰۱۹ چهار مرحله سرد کردن هسته‌ای (ن. کودتی).

کرده است. مرحله الکترونی هر یک از قسمتهای چهارگانه این شکل، توده‌ای از زاج پتاسیم-کروم را نشان می‌دهد که در آن، تعداد ۱۵۰۰ سیم لعاب داده شده مسی، هر یک به قطر تقریبی ۰۰۰۷۵ میلی‌متر، فرو برده شده‌اند. انتهای دیگر سیمهای مسی به فاصله تقریباً ۲۰ سانتیمتر از مرحله الکترونی خم شده و به هم بسته شده‌اند و مرحله هسته‌ای را تشکیل می‌دهند. بخش اول عمل فرایند سرد کردن، به کمک یونهای کروم، و بخش دوم توسط هسته‌های مس انجام می‌گیرد. سیمهای ظریف عایق پوش، سه منظور زیر را برآورده می‌سازند:

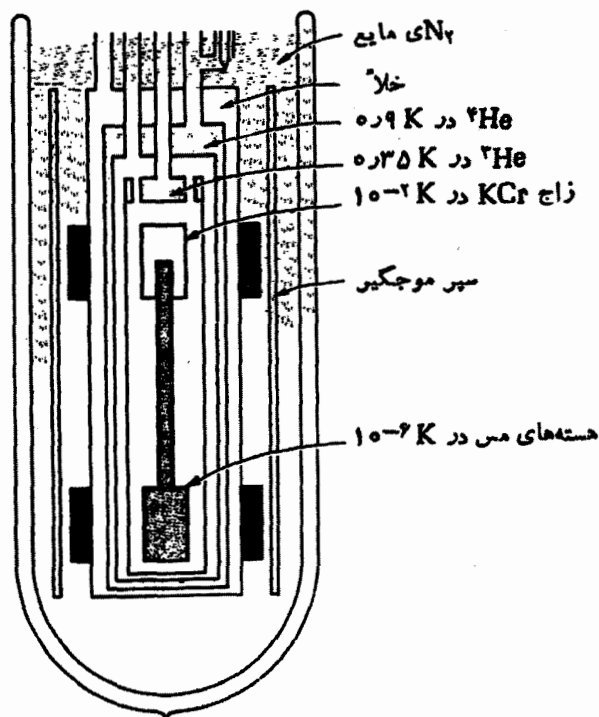
۱. ایجاد یک محیط رسانای گرما بین مراحل هسته‌ای و الکترونی.
۲. کمینه ساختن جریانهای گردابی^۱ که بر اثر کاهش میدان مغناطیسی القا می‌شوند.
۳. ایجاد یک دمای پایین از طریق کاهش هسته‌ای میدان مغناطیسی.

چهار مرحله شکل ۳۰۱۹، به ترتیب زیر هستند:

(الف) آهنربایش همدمای مرحله الکترونی.

- (ب) کاهش بی‌درروی مرحله الکترونی و سرد کردن مرحله هسته‌ای تا $2-10\text{ K}$.
- (ج) آهنربایش همدمای مرحله هسته‌ای.
- (د) کاهش بی‌درروی میدان مرحله هسته‌ای، همراه با افت دما تا حدود $5-10\text{ K}$.

این آزمایش، آنقدرها هم که به نظر می‌رسد ساده نیست. به گفته کورتی، «سختی شرایطی که باید برقرار باشد از اینجا معلوم می‌شود که حتی مقدار اندکی گرما، مثل گرمای حاصل از سقوط يك سنجاق کوچک از ارتفاع ۳ میلیمتری، می‌تواند دمای يك کپه چندصد گرمی از نمونه مورد نظر را از يك میلیونوم درجه به دمای اولیه آن، یعنی یکصد درجه برساند و در نتیجه آزمایش را خراب کند». حتی از جریانهای گردابی القا شده در سیمهای مسی توسط تغییرات خفیف جریان (که موج خوانده می‌شود) در سیم پیچهای آهنربا، باید به کمک حفاظ فلزی موج، که در شکل ۴.۱۹ نشان داده شده است، جلوگیری کرد.



شکل ۴.۱۹ طرح سرمایه‌ای برای سرد کردن هسته‌ای.

میدانهای مغناطیسی را سیم پیچهایی که از آنها جریانهای چندین هزار آمپری می‌گذرد ایجاد می‌کنند.

یکی از بزرگترین مشکلات آزمایش که باید بر آن فائق آمد انتقال گرما بین مراحل هسته‌ای و الکترونی است. در طی افزایش همدمای (J) مرحله هسته‌ای، این انتقال باید بخوبی صورت گیرد. در حین 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 هستند که هردو منظور را فقط تا حدودی تأمین می‌سازد. مشکل دیگر عبارت از جدا کردن مرحله الکترونی از مرحله هسته‌ای است. فاصله این دو باید آنقدر باشد تا برد هر میدان مغناطیسی را به ذرات پارامغناطیسی خودش محدود کند. هردوی این مسائل را می‌توان تا حدودی به کمک روش ماهرانه‌ای که بلیس^۱ ابداع کرده است، حل کرد. فرض کنید که مرحله هسته‌ای شامل یک «مغزی»^۲ باشد که کاملاً توسط یک بلور (یا یک دسته از بلورهای هم جهت) نیترات منیزیم-سربیم، که محور مغناطیسی قوی آن، مثلاً، در جهت محور yهاست، احاطه شده است. همچنین فرض کنید که مراحل زیر طی شده باشند:

۱. آهنربایی کردن همدمای در دمای 1 K در امتداد محور yها.

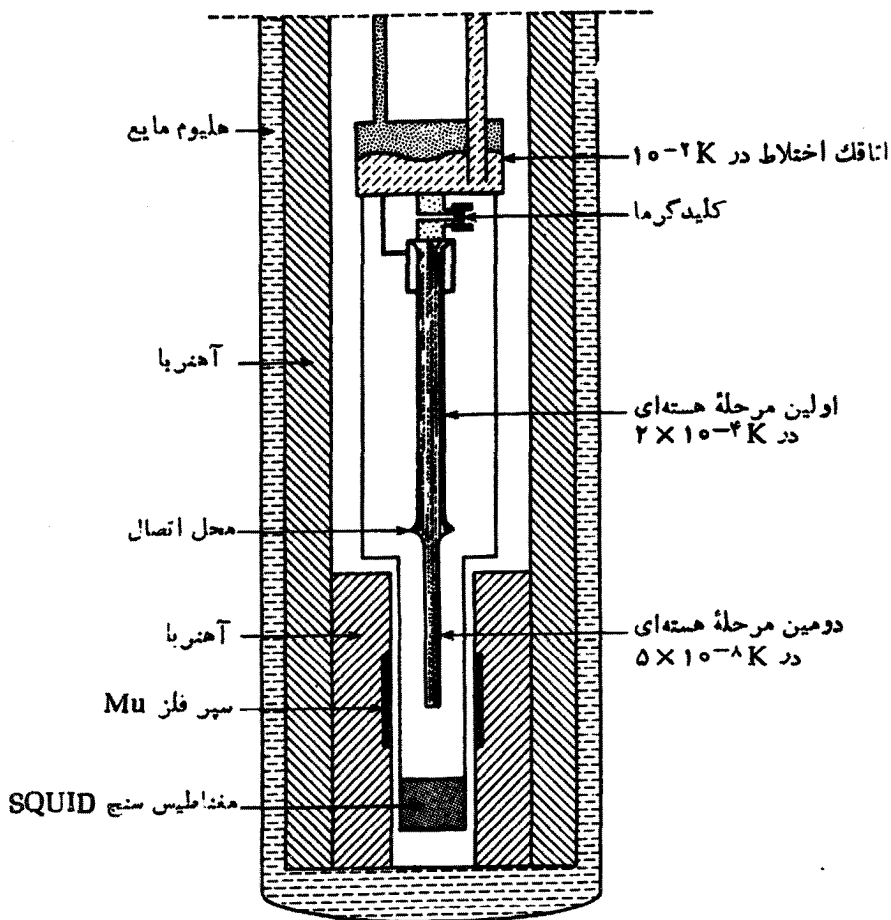
۲. عایق بندی گرمایی.

۳. چرخاندن میدان و قرار دادن آن در امتداد محور zها. چون CMN عملاً در این امتداد، غیرمغناطیسی است، لذا دستخوش کاهش بی‌دررویی میدان مغناطیسی می‌شود و دمای آن افت می‌کند، گرچه میدان هنوز وجود دارد.

۴. اندکسی تأمل می‌کنیم تا 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 بی‌دررویی میدان مغناطیسی خودش سرد می‌شود.

برای به دست آوردن دماهای بازهم پایتتر، باید دو مرحله هسته‌ای، یا بیشتر، به دنبال هم صورت گیرند. انهلیم^۳، اکشتروم^۴، ژاکینوه^۵، لوبونن^۶، لوناژما^۷، و سوینی^۸ در دانشگاه صنعتی هلسینکی، سرماپایی با دو مرحله سرد کنندگی هسته‌ای که متصل به اتاقک اختلاط یخچال تریقی ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ بود، مطابق شکل ۱۹، ۵، ساختند. آنها در

-
- | | | |
|--------------|--------------|------------|
| 1. Blaisse | 2. core | 3. Ehnholm |
| 4. Ekström | 5. Jacquinet | 6. Loponen |
| 7. Lounasmaa | 8. Soini | |



شکل ۵.۱۹ طرح یخچال هسته‌ای.

مطالعاتشان بر روی ویژگی‌های مغناطیسی هسته‌های مس، به دمای ۵۰ نانوکلوین دست یافتند.

پایینترین دمایی که تاکنون به دست آمده (۱۹۷۹/۱۳۵۸) برابر $۵ \times 10^{-8} K$ است.

۳.۱۹ دماهای منفی کلوین

تعریف اصلی مقیاس دمای کلوین را یادآور می‌شویم: نسبت دو دمای کلوین به یکدیگر، مثل نسبت گرماهای انتقال یافته در خلال فرایندهای همدم درین دماهاست، مشروط بر اینکه این فرایندهای همدم هر دو به یک سطح بی‌درروی واحد ختم شوند. اگر Q_1 و Q_2 بترتیب مقادیر مطلق گرماهای انتقال یافته در دماهای T_1 و T_2 باشند، تعریف اولیه کلوین رابطه زیر را به دست می‌دهد

$$T = T_2 \frac{Q_1}{Q_2}$$

اگر T_2 مربوط به یک استاندارد دلخواه باشد، انتخاب یک عدد برای T_2 نیز اختیاری است. اگر T_2 منفی اختیار شود، تمام دماها با اعداد منفی بیان خواهند شد. خواه T_2 مثبت انتخاب شده باشد خواه منفی، بتدریج که Q_1 به‌طور نامنظم کاهش داده می‌شود، مقدار حدی آن 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، پایتترین دما صفر مطلق است و اگر اصلاً دماهای منفی دارای معنایی باشند، معنای آنها این نیست که این دماها سردتر از صفر مطلق‌اند. پس مراد از تعریف متداول مقیاس کلوین یعنی $T_2 = +273.15 \text{ K}$ چیست؟

سرنخی برای درک معنای دماهای کلوین را می‌توان در عبارتی که در ترمودینامیک آماری برای دما به کار می‌رود، یعنی

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_r$$

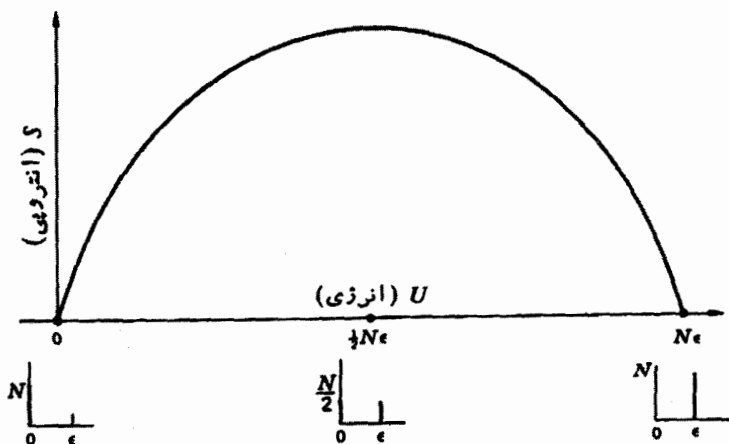
یافت. آشناترین سیستمهای ترمودینامیکی، مثل یک مول گاز کامل، یا یک مول بلور، دارای بینهایت تراز انرژی هستند. هنگامی که دما افزایش داده می‌شود، اتمهای بیشتری به ترازهای بالاتر رانده می‌شوند. برای این کار انرژی بیشتر و بیشتری لازم است و وقتی اتمها بر روی تعداد بیشتری حالت توزیع می‌شوند، بی‌نظمی بیشتر و بیشتر 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 یک سیستم بینهایت تراز انرژی دارد، چنین امری نمی‌تواند رخ دهد.

راه دیگر نگرش به موضوع، استفاده از معادله 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 یک تراز انرژی، پرجمعیت‌تر از تراز زیرین خود نمی‌شود، به گونه‌ای که نسبت N_2/N_1 همواره کوچکتر از واحد، و T مثبت است. به ازای $T = \infty$ ، N_2 مساوی N_1 است. اما چون تعداد ترازهای انرژی بینهایت است، برای این کار بینهایت انرژی لازم است. بدیهی است، برای اینکه T منفی باشد، 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 است که کاملاً نامعقول است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که در مورد یک سیستم معمولی که بینهایت تراز انرژی دارد، وجود دماهای منفی فاقد معناست.

اما در مورد سیستمی که فقط دارای تعداد محدودی تراز انرژی است چه می‌توان گفت؟ برای ادامه بحث، فرض کنید یک سیستم بتواند فقط دو تراز انرژی داشته باشد. همچنین فرض کنید که این سیستم شامل N ذره، و دو تراز گفته شده دارای انرژیهای صفر و ϵ ، مستقل از هرمیدان خارجی، باشند؛ ϵ یک ثابت اتمی است. منحنی نشان دهنده رابطه بین انرژی S و انرژی داخلی U در شکل ۶.۱۹ رسم شده است. در انرژی صفر،



شکل ۶.۱۹ رابطه بین انرژی و انرژی سیستمی از ذرات که می‌تواند فقط دارای دو تراز انرژی باشد.

تمام N اتم در تراز پایینتر انرژی قرار دارند، که حالتی با کمینه بی نظمی، یا انتروپی صفر است. وقتی که جمعیت‌های دوتراز انرژی متساوی باشند، انرژی داخلی سیستم مساوی با $N\epsilon/2$ است و حداکثر بی نظمی وجود دارد و، در نتیجه، انتروپی بیشینه است. هنگامی که تمام N اتم در تراز بالاتر انرژی قرار دارند، $U = N\epsilon$ و بار دیگر بی نظمی 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 به دماهای منفی کلون، باید سیستمی با تعداد محدودی تراز انرژی پیداکنیم و، به نحوی موفق شویم در آنها دادنی جمعیت ایجاد کنیم، یعنی، حالت تعادلی (یا نزدیک به تعادلی) که در آن تعداد بیشتری ذره در ترازهای بالاتر قرار گرفته باشند تا در ترازهای پایینتر.

برای کاهش دمای یک ماده تا خیلی پایینتر از 1 K ، ویژگیهای مغناطیسی و گرمایی یک زیرسیستم مغناطیسی (یونی یا هسته‌ای) به کار گرفته شدند. منظور از چنین آزمایشهایی این بود که 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 یک دمای معین به زیرسیستم نسبت داد.
۲. ذرات غیر مغناطیسی (که برای سادگی، شبکه خوانده می‌شوند) باید عملاً در ناحیهٔ «کم‌دما»ی پایین مورد نظر، فاقد ظرفیت گرمایی باشند.
۳. تعادل بین زیرسیستم یون مغناطیسی و شبکه باید نسبتاً سریع حاصل شود.

برای دست‌یافتن به دماهای منفی باید، تحت شرایط زیر، از ویژگیهای مغناطیسی و گرمایی یک زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای استفاده کنیم (یکی از شرایط همان است که در بالا به آن اشاره شد، درحالی‌که دوشروط دیگر کاملاً متفاوتند):

۱. زیرسیستم یون مغناطیسی سریعاً با خودش به تعادل 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

برروی زیرسیستم هسته‌ای انجام داد، چنانکه گویی زیرسیستم منزوی است.

سیستمی را که در سال ۱۳۳۵/۱۹۵۱، پاوندا، پرسل^۲، و رمزی^۳ ساختند تا شرایط ایجاد دماهای منفی را برقرار سازد، زیرسیستمی است متشکل از هسته‌های یون لیتیم در یک بلور LiF. معلوم شده است که این یونها در مدت ۵-۱۵ ثانیه با یکدیگر، و در مدت ۲ دقیقه یا بیشتر با شبکه به تعادل می‌رسند، و پایتترین تراز انرژی هر کدام طوری است که وقتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی شکافته می‌شود، فقط به چهار حالت مغناطیسی هسته‌ای ($I = 3/2$) منشعب می‌گردد. برهم کنشهای ضعیف بین این هسته‌های مغناطیسی شامل گسیل و جذب فوتونهایی است که در انتقالهای بین بعضی از این چهار حالت ایجاد می‌شوند. یعنی هسته با گسیل یک فوتون از حالت بالاتر به حالت پایتتر می‌رود، و هسته‌ای که این فوتون را جذب می‌کند، از حالت پایتتر به حالت بالاتر می‌رود. نقش این برهم کنشها در ایجاد و تداوم بخشیدن به حالت تعادل مانند نقش برخورد بین مولکولهای گاز است.

آزمایشها برروی زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای LiF، در ناحیه‌ای از دما و میدان صورت می‌گیرند که شبیه به ناحیه‌ای است که بین خطوط خطچین عمودی در شکل ۱۸.۶ محصور شده است. در این ناحیه، S و M هر دو توابعی فقط از \mathcal{H}/T هستند؛ بنابراین، در کاهش بی‌درروی میدان، چون S ثابت است، \mathcal{H}/T و M هر دو ثابت‌اند. انرژی داخلی فقط تابعی از T است و تنها به‌ازای دماهایی خیلی پایتتر از دمای آزمایشها مقدار و تغییراتش قابل توجه است. در خلال یک تغییر بی‌درروی میدان، dU و dS هر دو صفر هستند، و بنابراین عبارت مربوط به دما، یعنی dU/dS ، نامعین می‌شود. تحلیل پیشین در مورد دماهای منفی، براین فرض استوار بود که فاصله بین ترازهای انرژی، یک ثابت اتمی است. اما، در یک زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای (یا یونی)، فاصله بین ترازها، یعنی ϵ ، به \mathcal{H} بستگی دارد و انرژی مغناطیسی \mathcal{H} $g\mu\mu_B$ یک انرژی پتانسیل خارجی است نه داخلی. برای به‌دست آوردن یک عبارت مفید و مناسب جهت T ، ما از انتالپی مغناطیسی H^* ، که عبارت است از

$$H^* = U - \mu_0 \mathcal{H} M \quad (2-19)$$

کمک می‌گیریم. چون

$$\begin{aligned} dH^* &= dU - \mu_0 \mathcal{H} dM - M \mu_0 d\mathcal{H} \\ &= T dS - M \mu_0 d\mathcal{H} \end{aligned}$$

خواهیم داشت

$$T = \left(\frac{\partial H^*}{\partial S} \right)_x \quad (3-19)$$

با صفر قراردادن U ، داریم $H^* = -\mu_0 \mathcal{H} M$ ، چون M و S هر دو توابعی از \mathcal{H}/T هستند، M تابعی است از S ، و $\mathcal{H} M$ تابعی است از S و \mathcal{H} هر دو. در شکل ۷.۱۹، نیمهٔ تحتانی منحنی عبارت است از منحنی $-\mu_0 \mathcal{H} M$ برحسب S به ازای پنج مقدار مختلف \mathcal{H} ، که پایینترین منحنی (به ازای \mathcal{H}_1) مربوط به بزرگترین میدان است. توجه داشته باشید که $\left(\partial H^* / \partial S \right)_x$ ، یعنی شیب هر منحنی در میدان ثابت، عبارت است از دمای T ، و اینکه خط عمودی $a \rightarrow b$ ، در S ثابت، معرف کاهش بی‌دررو از یک میدان بزرگ \mathcal{H}_1 به یک میدان کوچک \mathcal{H}_2 است که در طی آن M و \mathcal{H}/T ثابت باقی می‌مانند. در نیمهٔ فوقانی شکل ۷.۱۹، منحنی $+\mu_0 \mathcal{H} M$ 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 $d \rightarrow c$ معرف یک افزایش بی‌دررو \mathcal{H} است که در خلال آن، زیرسیستم هسته‌ای سرد می‌شود و از -10 به -400 K می‌رسد.

۴.۱۹ آزمایش باوند، پرسل، و رمزی

در آزمایش باوند، پرسل، و رمزی، بسور مورد نظر را در یک میدان مغناطیسی حدود 5×10^5 A/m قرار می‌دهند و به آن فرصت می‌دهند تا در دمای اتاق، 300 K، به تعادل گرمایی برسد. تحت این شرایط داریم

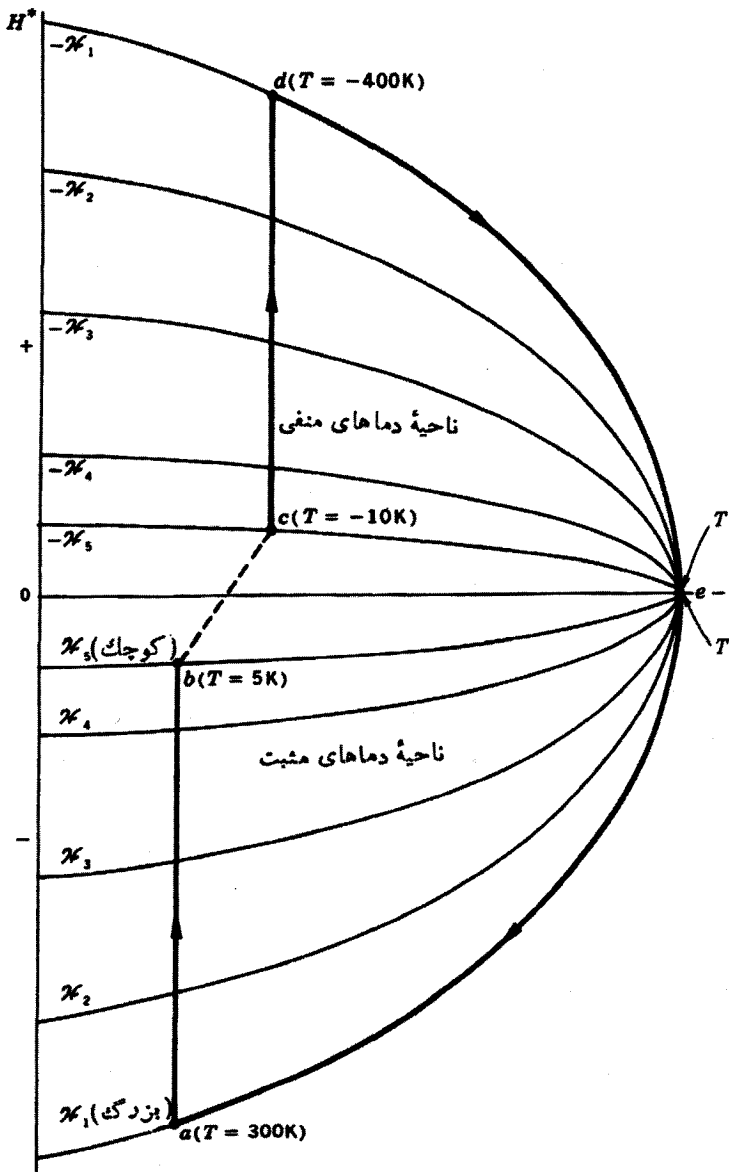
$$a = \frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}}{kT} = \frac{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 5 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \\ = 1.95 \times 10^{-6}$$

به‌ازای چنین مقادیری از a ، تابع بریلوئن به‌شکل ساده زیر درمی‌آید

$$B_1(a) = \frac{I+1}{3} a$$

و قطبش نسبی برابر است با

$$\frac{M}{M_{\text{sat}}} = \frac{\frac{3}{2} + 1}{3} \times 1.95 \times 10^{-6} \\ = 1.3 \times 10^{-6}$$



شکل ۷۰۱۹ انتقالی مغناطیسی H^* یک زیرسیستم مغناطیسی هسته‌ای بر حسب انتروپی آن S ، به ازای پنج مقدار مختلف میدان مغناطیسی و عکس همان میدانها. $a \rightarrow b$ ، کاهش بی‌درروی میدان؛ $b \rightarrow c$ ، معکوس شدن سریع میدان مغناطیسی؛ $c \rightarrow d$ ، افزایش بی‌درروی میدان؛ $d \rightarrow e \rightarrow a$ ، سرد شدن از طریق عبور از بینهایت در میدان بزرگ مغناطیسی ثابت.

گرچه این مقدار خیلی اندک است، اما با وجود این روشهای تشدید مغناطیسی هسته‌ای (nmr) قادرند تفاضل بین تعداد هسته‌هایی که گشتاورهای مغناطیسی آنها در راستای میدانند و هسته‌هایی که گشتاورهای آنها در خلاف راستای میدان قرار دارند، را نشان دهند. بلور در داخل یک سیم پیچ کوچک که با یک خازن متغیر به طور سری بسته شده است قرار داده می‌شود. سیم پیچ و خازن یک مدار تشدید در نوسانگر بسامد - رادیویی تشکیل می‌دهند که بسامد آن را می‌توان با تنظیم خازن متغیر تغییر داد. خروجی نوسانگر را با یک گیرنده معمولی AM تحت نظر می‌گیرند. اگر بسامد نوسانگر در ν تنظیم شود، به طوری که داشته باشیم

$$h\nu = \Delta\epsilon = g_N \mu_N \mu_0 \mathcal{H}$$

و

$$\nu(\mathcal{H} = 5 \times 10^5 \text{ A/m}) \approx \frac{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 5 \times 10^5}{6.6 \times 10^{-34}}$$

$$\approx 10^7 \text{ Hz}$$

در این 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 از هسته‌های Li که اسپین آنها پاد موازی با میدان است، با گسیل انرژی وارونه می‌شوند و به وضعیت موازی درمی‌آیند. اما چون این دو فرایند با احتمال مساوی رخ می‌دهند، و چون تعداد هسته‌های با اسپین موازی، اندکی بیش از تعداد هسته‌های با اسپین پاد موازی است، یک جذب خالص انرژی وجود خواهد داشت که به صورت افت در دامنه خروجی نوسانگر، و در نتیجه به صورت افت در خروجی گیرنده 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 برگشت پذیر (آهسته) و بی‌درروی بلور از میدان مغناطیسی $5 \times 10^5 \text{ A/m}$ به یک سیم پیچ واقع در میدانی در حدود $8 \times 10^3 \text{ A/m}$ ، که در خلال آن قطبش (موازی میدان) ثابت باقی می‌ماند و از قرار معلوم دما افت می‌کند و به حدود ۵ K می‌رسد، گرچه هیچ کوششی برای اندازه گرفتن این دمای اسپین هسته‌ای به عمل نیامده است. در یک میدان $8 \times 10^3 \text{ A/m}$ ، یک «فرافرد مغناطیسی» هسته‌ای لیتیم، دستخوش چرخشی با زمان تناوب حدود $1 \mu\text{s}$

می‌شود. با تخلیهٔ خازن از طریق سیم‌پیچ حاوی بلور LiF ، میدان مغناطیسی در مدت $2 \mu\text{s}$ معکوس می‌شود و به مقداری در حدود 10^2 A/m می‌رسد، و در طی این زمان، مغناطیسهای هسته‌ای نمی‌توانند تغییرات میدان را دنبال کنند. (معکوس شدن میدان به صورتی که ذکر شد، بسیار پرگشت ناپذیر است.) در این فرایند، $c \rightarrow b$ در شکل ۷.۱۹، قطبش ناچیز موازی میدان در نقطهٔ b (که ناشی از وجود تعداد بیشتری مغناطیس هسته‌ای در حالت‌های پایتتر نسبت به حالت‌های بالاتر است)، تبدیل به قطبشی در خلاف جهت میدان می‌شود (تعداد بیشتری هسته در حالت‌های بالاتر نسبت به حالت‌های پایتتر وجود دارند)، و دما به حدود 10 K می‌رسد. فرایند بعدی، $c \rightarrow d$ ، نشان‌دهندهٔ افزایش بی‌درروی میدان مغناطیسی است که از بازگرداندن بلور به داخل میدان معکوسی به اندازهٔ $5 \times 10^5 \text{ A/m}$ حاصل می‌شود و در طی آن دما از 10 به 400 K کاهش می‌یابد. آخرین گام، $d \rightarrow e \rightarrow a$ ، سرد شدن اجتناب‌ناپذیر ناشی از برهم‌کنش با شبکه است، که در آن، دما از 400 K به $-\infty$ (که مثل $+\infty$ است) کاهش می‌یابد و سپس به 300 K باز می‌گردد.

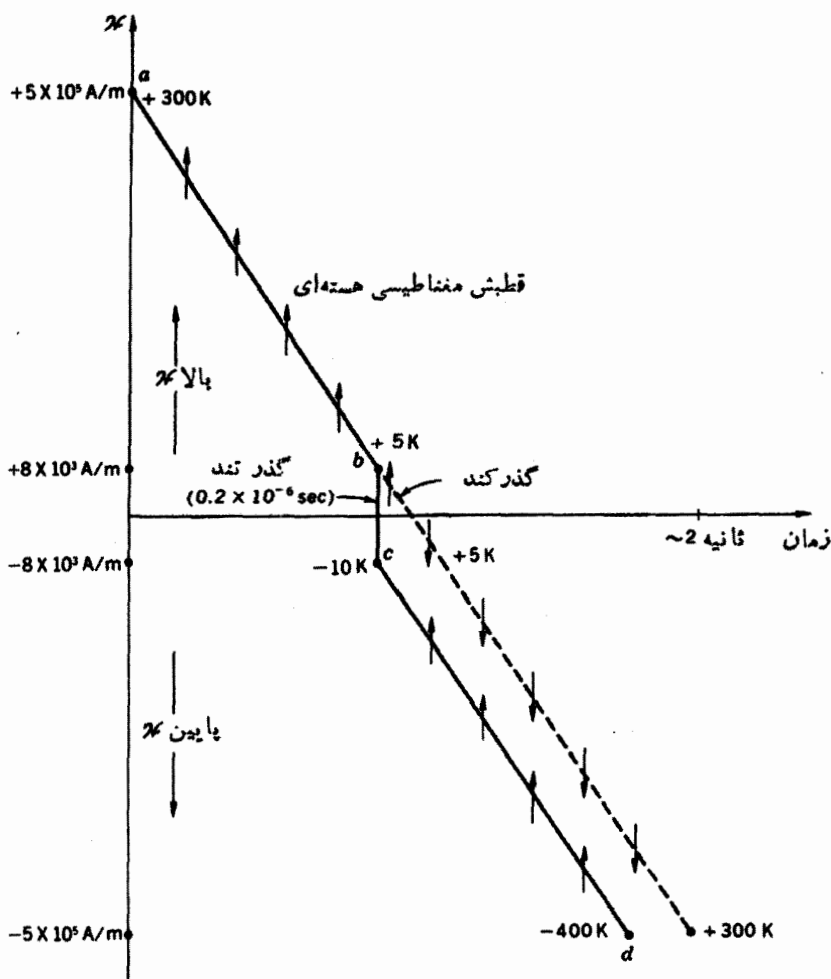
موفقیت آزمایش بستگی دارد به معکوس شدن میدان در زمانی کمتر از زمان تناوب حرکت تقدیمی لارمور، و بازگرداندن بلور به سرچایش در زمانی کمتر از زمان واهلش^۲ برای تعادل بین زیرسیستم هسته‌ای و شبکه. یک منحنی نمادی میدان بر حسب زمان، همراه با مقایسه‌ای بین نتیجهٔ حاصل از گذر تند^۳ (دمای منفی) و نتیجهٔ حاصل از گذر کند، در شکل ۸.۱۹ نشان داده شده است. پیکانهای کوچک، نمایانگر قطبش مغناطیسی زیرسیستم هسته‌ای Li هستند.

در مدت ۲ دقیقه‌ای که زیرسیستم هسته‌ای در دماهای منفی قرار دارد، گیرندهٔ AM دستگاه nmr ، در ν_{H} افزایش سیگنال نشان می‌دهد که حاکی از یک گسیل خالص انرژی از هسته‌های Li است و در نتیجه، وجود دماهای منفی را اثبات می‌کند. شکل ۹.۱۹، تغییرات فاصله و جمعیت ترازهای انرژی را در حین آزمایش پاوند، پرسل، و رمزی، که به عقیدهٔ مؤلفین این کتاب یکی از مهمترین آزمایشهای عصر جدید است، نشان می‌دهد.

۵.۱۹ ترمودینامیک در دماهای منفی

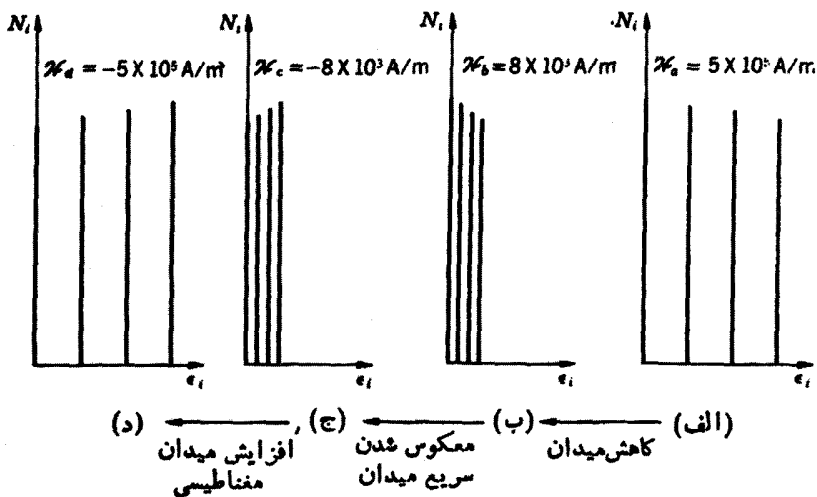
در دماهای منفی، ترمودینامیک کلاسیک دچار برخی پیچیدگیهای غیرعادی می‌شود، اما

1. Larmor precession
2. relaxation time
3. fast passage



شکل ۸-۱۹ رابطه بین قطبش مغناطیسی هسته‌ای و میدان مغناطیسی برای گذر کند که با همان رابطه برای گذر تند مقایسه شده است.

قسمت اعظم آن به همان شکلی که در دماهای مثبت دارد، باقی می‌ماند. به عنوان مثال، اصل انتروپی را در نظر بگیرید که می‌گوید مجموع تمام تغییرات انتروپی حاصل از یک فرایند طبیعی برگشت‌ناپذیر، مثبت است. فرض کنید مطابق شکل ۱۵-۱۹ الف، Q واحد گرما از یک منبع داغ در دمای، مثلاً، 50 K وارد یک منبع سردتر در دمای، مثلاً، 100 K شود. (به خاطر آورید که گرمترین دمای منفی $0-$ ، و سردترین آن $-\infty$ است.) چون گرما از منبع داغتر خارج می‌شود، لذا تغییر انتروپی عبارت است از $-Q/50-$ ، در حالی



شکل ۹.۱۹ مراحل مختلف آزمایش پائنده، پرسل، و رمزی.

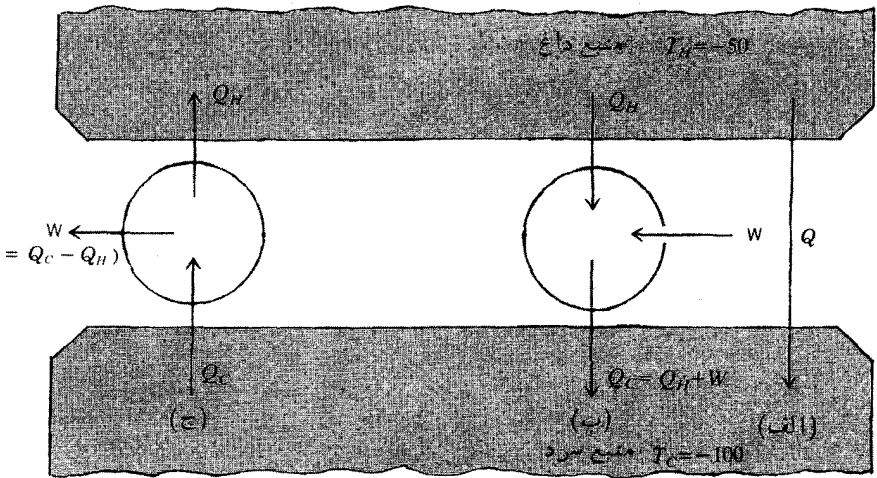
که تغییر انتروپی منبع سردتر عبارت است از $Q/100 -$. بنابراین، تغییر انتروپی کل مساوی است با

$$\frac{-Q}{-50} + \frac{Q}{-100} = \frac{Q}{100}$$

که درست نظیرحالتی که با دماهای مثبت سروکار داریم، مقداری مثبت است. در شکل ۱۰.۱۹ ب، روشی برای نمایش نحوه عمل ماشین گرمایی، اما در دماهای منفی، نشان داده شده است. چون بنا به تعریف مقیاس کلوین

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} = \frac{-50}{-100} = \frac{1}{2}$$

لذا، هنگامی که Q_H واحد گرما، از منبع داغتر خارج می‌شود، دو برابر آن مقدار گرما باید به منبع سردتر داخل شود. بنابراین، به جای اینکه کار W توسط ماشین انجام شود، باید کار بردی آن صورت گیرد تا اصل پایستگی انرژی نقض نشود. اما دستگاهی که در شکل ۱۰.۱۹ ب رسم شده است برای کاری که انجام آن اصولاً مستلزم هیچ دستگاهی نیست، بازیچه‌ای است گرانتقیمت. اگر آنچه ما می‌خواهیم انجام دهیم، راندن گرما به داخل منبع سرد باشد، صرفاً کافی است بگذاریم Q_H به طرد طبیعی از منبع داغ به منبع سرد جریان یابد. برای به دست آوردن W واحد کار از یک ماشین گرمایی که بین دو منبع در دماهای منفی کار می‌کند، ناچاریم از دستگاهی که در شکل ۱۰.۱۹ ج نشان داده شده است استفاده



شکل ۱۰۱۹ (الف) جریان خود به خودی گرما در جهت کاهش دما. (ب) يك دستگاه گرانشیمت برای انجام کاری که به هیچ دستگاهی احتیاج ندارد. (ج) يك ماشین گرمایی که می تواند گرمای $Q_C - Q_H$ را از يك منبع سرد، تماماً تبدیل به کار کند.

کنیم. در این دستگاه Q_C واحد گرما از منبع سرد گرفته می شود (گویی آن منبع يك یخچال است)، سپس يك مقدار کوچکتر Q_H به منبع داغتر می رود؛ و بقیه قابل تبدیل به کار است. اما می توان از منبع داغ صرف نظر کرد، زیرا Q_H واحد گرما می تواند به طور طبیعی به منبع سردتر برگردد. نتیجه نهایی این است که $Q_C - Q_H$ واحد گرما از منبع سرد گرفته شده و تماماً به کار تبدیل شده است، که این با قانون دوم به بیان کلین-پلانک در تضاد است. این تنها اصل فیزیک کلاسیک - و در عین حال اصلی مهم و جالب توجه - است که توسط سیستمهای واقع در دماهای منفی، نقض می شود.

تاکنون، تنها مورد استعمال واقعی سیستمهای واقع در دماهای منفی، در حوزه سریعاً روبه گسترش لیزرها و میزرها بوده است. شاید در آینده، آزمایشهایی در دماهای منفی بر روی ماشینهای گرمایی و یخچالها انجام گیرند. در آن صورت متخصص این کار بودن، خالی از لطف نخواهد بود!

۶.۱۹ قانون سوم ترمودینامیک

دیدیم که چگونه اثر ژول-کلوین برای تهیه هلیوم مایع در دمایی کمتر از 5 K به کار می رود. پس از آن تبخیر بی دررو و سریع هلیوم مایع منجر به ایجاد دمای بازهم پایبندتری می شود

که در مورد ${}^4\text{He}$ به حدود 1 K ، و در مورد ${}^3\text{He}$ به حدود 300 mK ، می‌رسد. سپس، اثر ماگنتو کالریک را به کار می‌گیرند تا دمای یک ترکیب پارامغناطیسی (زیرسیستم یون مغناطیسی به اضافه شبکه) را پایین آورند و به حدود 500 mK برسانند. علی‌الاصول، ممکن است با به کار گرفتن پیاپی اثر ماگنتو کالریک، به دماهای بازهم پایینتر ماده دست یافت. بنابراین، پس از افزایش همدمای اولیه میدان مغناطیسی، می‌توان نخستین کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی را برای فراهم ساختن مقدار زیادی ماده در دمای T_{F1} به کار گرفت، و سپس از این ماده، برای افزایش همدمای بعدی میدان مغناطیسی مقدار کمتری از ماده، به عنوان منبع گرمایی استفاده کرد. آنوقت دومین کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی می‌تواند منجر به دمای پایینتر T_{F2} شود، و الخ. سؤالی که به‌طور طبیعی در اینجا پیش می‌آید این است که آیا می‌توان اثر ماگنتو کالریک را برای سرد کردن اجسام تا صفر مطلق به کار برد یا خیر.

آزمایش نشان می‌دهد که خصالت عمده تمام فرایندهای سردکننده این است که هرچه دما پایینتر برود، کارمشکلاتر می‌شود. مثلاً هرچه یک مایع سردتر باشد، فشار بخار آن پایینتر است، و در نتیجه، ایجاد سرمای بیشتر از راه انتقال بخار به بیرون، مشکلاتر است. همین مطلب در مورد اثر ماگنتو کالریک نیز صادق است. اگر کاهش در میدان مغناطیسی، دمای T_{F1} را، که مثلاً یکدهم دمای اولیه T_0 است، ایجاد کند، کاهش دوم در همان میدان اولیه، دمای T_{F2} را ایجاد خواهد کرد که باز تقریباً یکدهم T_{F1} است. تحت این شرایط، بینهایت بار کاهش بی‌دررو در میدان لازم است تا به صفر مطلق برسیم. با تعمیم این استدلال به کمک تجربه، می‌توان گفت:

ممکن نیست از طریق یک سلسله فرایند متناهی به صفر مطلق دست یافت.

این گفته معروف است به اهل غیرقابل دسترسی بودن صفر مطلق یا بیان غیرقابل دسترسی بودن قانون سوم ترمودینامیک. قانون سوم نیز درست مثل قانون دوم ترمودینامیک، دارای چند بیان معادل یا مترادف با یکدیگر است. بیان دیگری برای قانون سوم، نتیجه آزمایشهایی است که به محاسبات چگونگی تغییر انتروپی ΔS_T یک سیستم چگال در خلال یک فرایند برگشت پذیر همدا به هنگام نزدیک شدن T به صفر، منجر می‌شود. مثلاً، تغییر انتروپی یک جسم جامد در خلال یک تراکم برگشت پذیر همدا را می‌توان یا در دماهای مختلف اندازه گیری کرد و یا از دومین معادله $T dS$ 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، در این مورد، ΔS_T با کاهش T تنزل پیدا می‌کند.

تغییر انتروپی یک نمک پارامغناطیسی در خلال یک کاهش همدمای برگشت پذیر میدان مغناطیسی نیز با T کاهش می یابد، زیرا

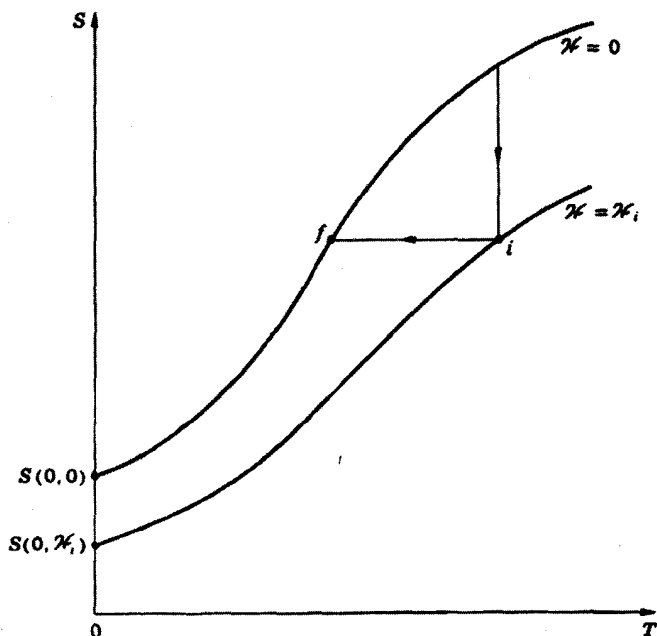
$$\Delta S_T = S(T, \mathcal{H}_1) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_1} \left\{ \frac{\partial M}{\partial T} \right\} d\mathcal{H}$$

و $\mu_0 (\partial M / \partial T)$ با T کاهش می یابد. شواهد تجربی این نظر را قویاً تأیید می کنند که به هنگام کاهش T ، ΔS_T نیز، مشروط بر اینکه سیستم عبارت از یک جامد یا یک مایع - یعنی یک سیستم چگالیده - باشد، کاهش می یابد. بنابراین اصل زیر پذیرفته شده است: تغییر انتروپی وابسته به تمام فرایندهای برگشت پذیر همدمای یک سیستم چگال، با نزدیک شدن دما به صفر، به صفر نزدیک می شود.

این قضیه را قانون سوم ترمودینامیک به بیان نرنست-سایمون^۱ می خوانیم. این بیان ویان «غیر قابل دسترسی بودن» از هنگام انتشار نخستین مقاله نرنست در سال ۱۹۰۷/۱۲۸۶، دوران پرماجرایی را پشت سر گذاشته اند. ۳۰ سال طول کشید تا به کمک تعقیقات عملی و نظری، تمام اختلاف نظرها از بین رفت و بر سر این بیان توافق حاصل شد، در این مدت گاهی دوره هایی وجود داشتند که با سردرگمی بسیار همراه بودند. نرنست در آغاز، قانون سوم را این گونه بیان کرد: مشتق تغییر تابع هلمهولتز در خلال یک فرایند همدما، نسبت به دما، به هنگام نزدیک شدن دما به صفر، به صفر میل می کند. وی به انتروپی فکر نکرد و، علاوه بر آن، بر این عقیده بود که بیان اخیر و همچنین بیان «غیر قابل دسترسی بودن» را می توان با این فرض اضافی که ظرفیتهای گرمایی تمام اجسام با نزدیک شدن دما به صفر، به صفر میل می کنند، از قانون دوم به دست آورد. نرنست، همچنین عقیده داشت که هر دو بیان برای تمام فرایندها، خواه برگشت پذیر و خواه برگشت ناپذیر، صادق هستند. آزمایشها و بحثهای سایمون در خلال سالهای ۱۳۰۶ تا ۱۳۱۶ (۱۹۲۷ تا ۱۹۲۷) در شمار عمده ترین عواملی بودند که محدوده قانون سوم را دقیقاً مشخص ساختند.

برای نشان دادن اینکه بیان نرنست-سایمون و بیان «غیر قابل دسترسی بودن» معادل یکدیگر هستند، لازم است معادله ای را برای مقدار حدی تغییر انتروپی ناشی از یک فرایند برگشت پذیر همدما، به دست آوریم. باز هم می رویم سراغ یک نمک پارامغناطیسی و یک افزایش هم انتروپی^۲. میدان مغناطیسی $f \rightarrow i$ را مطابق شکل ۱۱.۱۹ در نظر می گیریم. تغییر انتروپی بین نقطه $(T = 0, \mathcal{H} = \mathcal{H}_1)$ و حالت i عبارت است از

$$S_i - S(0, \mathcal{H}_1) = \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{H}=\mathcal{H}_1}}{T} dT$$



شکل ۱۱-۱۹ نموداری برای به‌دست آوردن معادله (۴-۱۹).

که در آن $C_{\mathcal{K}}$ ظرفیت گرمایی در میدان ثابت است که برای تمام مقادیر \mathcal{K} کمیته مثبت است. تغییر انتروپی بین نقطه $(T=0, \mathcal{K}=0)$ و $(T=0, \mathcal{K}=\mathcal{K}_i)$ عبارت است از

$$S_f - S(0, 0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{K}=0}}{T} dT$$

چون $S_i = S_f$ و $S(0, \mathcal{K}_i) - S(0, 0) = \lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{K}_i) - S(T, 0)]$ داریم،

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{K}_i) - S(T, 0)] = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathcal{K}=0}}{T} dT - \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathcal{K}=\mathcal{K}_i}}{T} dT \quad (۴-۱۹)$$

برای اثبات معادل بودن قانون سوم به بیان «غیرقابل دسترسی بودن» و به بیان نرنست-سایمون، به‌همان طریقی که در مورد بیان کلونین-پلانک و بیان کلاؤسیوس از قانون دوم عمل کردیم اقدام می‌کنیم.

فرض کنید که

$U =$ «بیان غیر قابل دسترسی بودن» درست است؛

$-U =$ بیان غیر قابل دسترسی بودن درست نیست؛

$N =$ بیان نرنست-سایمون درست است؛

$-N =$ بیان نرنست-سایمون درست نیست.

مثل حالت قبل، هنگامی که $-U \supset -N$ و $-N \supset -U$ ، خواهیم داشت

$$U \equiv N$$

۱. برای اثبات اینکه $-U \supset -N$ ، فرض می‌کنیم بتون مقداری برای T_1 پیدا کرد که T_1 را مساوی صفر کند، و به‌این وسیله «بیان غیر قابل دسترسی بودن» را نقض کند. در این صورت، از معادله (۴-۱۹) نتیجه می‌شود که طرف چپ منفی است، که این امر باعث نقض بیان نرنست-سایمون می‌شود.

۲. برای اثبات اینکه $-N \supset -U$ ، فرض می‌کنیم که طرف چپ معادله (۴-۱۹) منفی است و در نتیجه بیان نرنست-سایمون را نقض می‌کند. در این صورت باید بتوان در معادله (۴-۱۹) برای T_1 مقداری پیدا کرد که انتگرال دوم را مساوی این عدد منفی کند. در نتیجه، اولین انتگرال صفر می‌شود و T_1 نیز صفر می‌گردد و از آنجا، بیان غیر قابل دسترسی بودن نقض می‌شود.

این واقعیت که $-N \supset -U$ ، را می‌توان بسادگی از شکل ۱۲.۱۹ الف هم مشاهده کرد. اگر نقطه $(0, \mathcal{F}(i))$ ، زیر نقطه $(0, 0)$ قرار داشته باشد، می‌توان کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی $\gamma \rightarrow \epsilon$ را برای پایین بردن دمای سیستم به صفر مطلق به کار برد.

برای تکمیل اثبات معادل بودن قانون سوم به بیان غیر قابل دسترسی بودن و به بیان نرنست-سایمون، باید یک سیستم، مثلاً یک ابررسانا در حالت میانه^۱، را در نظر بگیریم که در خلال کاهش همدمای میدان مغناطیسی، دستخوش کاهش انتروپی شود و در خلال کاهش بی‌درروی میدان مغناطیسی، دستخوش کاهش دما شود. اما، چون اثبات این امر هم درست مثل حالت پیش است، از تکرار جزئیات چیزی عاید ما نمی‌شود.

به کار گرفتن ماده پارامغناطیسی برای اثبات معادل بودن U و N فقط به سبب سهولت و ملموس بودن آن است. با یک تغییر جزئی در نمادها، می‌توان در مورد تمام سیستمها همین استدلال را به کار برد، زیرا تمام سیستمها می‌توانند دستخوش کاهش برگشت‌پذیر

جدول ۱۰۱۹ حرکت به سوی صفرمطلق

دما K	کیفیت پیشرفت	کشور	نام محقق	تاریخ
۲۳۲۲۰	اولین گام در راه سردسازی شدید: به دماهایی کمتر از نقطه انجماد Hg دست یافته شد.	اسکاتلند	کریک ^۱	۱۸۶۰/۱۲۳۹
۹۰۰۲	اولین اکسیژن مایع شده: از فرایند خفانشی يك ظرف تحت فشار استفاده شد و فقط غبار مایع به دست آمد.	فرانسه	کاپوته ^۲	۱۸۲۷/۱۲۵۶
۷۷۲۳	اولین اندازه‌گیری ویژگیهای ماده در دماهای پایین: از مقادیر اندکی N_2 و O_2 مایع استفاده شد.	لهستان	روبلوسکی ^۳ و اولزیسکی ^۴	۱۸۸۴/۱۲۶۳
۲۰۰۴	اولین هیپودروژن مایع شده: اثر ژول-کلوین و تبادلگر گرمایی جریان معکوس به کار گرفته شدند.	انگلستان	دواره ^۵	۱۸۹۸/۱۲۷۷
۴۲۲	اولین هلیوم مایع شده: از روش دوار استفاده شد؛ اندکی پس از این آزمایش با پایین آوردن فشار روی مایع، دمای ۱ K به دست آمد.	هلند	کاملینگ ^۶ اونس ^۶	۱۹۰۸/۱۲۸۷
۴۲۲	پیشرفت در دستگاه مایع‌کننده هلیوم: این بار از انبساط بی‌دررو از يك ظرف تحت فشار، با 4H_2 مایع به عنوان پیش سرد کننده استفاده به عمل آمد.	آلمان و انگلستان	سایمون	۱۹۲۷/۱۳۰۶

۵۲۵	اولین کاهش بی‌درودی میدان: این اصل را برای اولین بار در سال ۱۹۲۶/۱۳۰۵ ژیاک ودی پیشنهاد کردند.	ایالات متحده	ژیاک و مک دوگال ^۲	۱۹۳۳/۱۳۱۲
۴۲۲	دستگاه مایع‌کننده پیشرفته هلیوم، با استفاده از ماشین انبساطی: امکان مایع ساختن هلیوم بدون HI_2 مایع به عنوان پیش-سردکننده فراهم آمد.	انگلستان و شوروی	کاپیتزا ^۸	۱۹۳۴/۱۳۱۳
۲۲۰	دستگاه مایع‌کننده تجارتنی هلیوم ساخته شد: برای این کار از ماشینهای انبساطی و تبادلگرهای گرمایی جریان معکوس استفاده شد.	ایالات متحده	کالینزا ^۹	۱۹۴۶/۱۳۲۵
۱۰-۵	اولین آزمایشهای هسته‌ای: با استفاده از کاهش بی‌درودی میدان مرحله هسته‌ای نمک پارامغناطیسی.	انگلستان	سایمون و کورتی	۱۹۵۶/۱۳۳۵
۵×۱۰^{-۸}	رسیدن به پایتترین دما تا به امروز: با استفاده از یخچال هسته‌ای.	فنلاند	انهم و دیگران	۱۹۷۹/۱۳۵۸

1. Kirk

2. Cailletet

3. Wroblewski

4. Olzewski

5. Dewar

6. Onnes

7. MacDougall

8. Kapitza

9. Collins

را در مورد يك تغییر فاز که در دمای پایین رخ می دهد در نظر داشته باشیم، گفتن اینکه

$$\lim_{T \rightarrow 0} (s^{(f)} - s^{(l)}) = 0$$

به معنای آن است که

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dP}{dT} = 0$$

زیرا $s^{(f)} - s^{(l)}$ برای يك انتقال فاز مرتبه اول، صفر نیست. این ادعا را منحنی ذوب هلیوم جامد در شکل‌های ۲۲.۱۳ و ۲۶.۱۳ اثبات می کند. در حقیقت، $s^{(f)} - s^{(l)}$ برای ^4He جامد، همان گونه که نتایج تجربی سایمون و سونسون^۱ نشان می دهد، سریعاً به صفر میل می کند. این نتیجه عبارت است از

$$\frac{dP}{dT} = 0.425 T^7$$

قانون سوم، کاربردهای بسیار دیگری در زمینه‌های شیمی-فیزیک و مکانیک آماری دارد. برای مطالعه بیشتر، به نوشته‌های سایمون و گانگنهایم مراجعه کنید.

این واقعیت که صفر قابل حصول نیست، نباید ایجاد دلسردی کند. دمایی برابر با

$$5 \times 10^{-8} \text{ K}$$

کسری است از دمای اتاق (۳۰۰ K) برابر با

$$\frac{5 \times 10^{-8}}{3 \times 10^2} \approx 10^{-10}$$

بنابراین، سرماها ما را قادر ساخته اند که به يك ده میلیارد دمای اتاق برسیم. دمای سطح خورشید، که ۶۰۰۰ K است، فقط ۲۰ برابر دمای اتاق است، و دمای داخلی داغترین ستاره، که در حدود 3×10^6 K است، ۱۰ میلیون برابر دمای اتاق می باشد. می بینیم که سرماها باز هم ۱۰۰۰ بار جلو هستند.

گزارشی بترتیب تاریخ از پیشرفت به سوی دماهای پایین، در جدول ۱.۱۹ درج

شده است.

مسائل

۱-۱۹ چرخه ماشین کزنو را بر روی نمودار HM ، در حالت‌های زیر رسم کنید:

(الف) در دماهای مثبت.

(ب) در دماهای منفی.

(ج) چرا ممکن نیست بتوان ماشین کارنو را بین منابعی در دماهای منفی و منبعی در دمای مثبت به کار انداخت؟

۲-۱۹ فرض کنید که آهنربایش یک جسم جامد پارامغناطیسی از رابطه زیر به دست آید

$$M = M_{\text{sat}} f(a)$$

که در آن، $a = g\mu\mu_0 \mathcal{H} / kT$ ، و در ازای $a = 0$ داشته باشیم $f(a) = 0$ ، و هنگامی که $a \rightarrow \infty$ ، $f(a) \rightarrow 1$. تغییر انتروپی در خلال افزایش برگشت پذیر همدمای میدان از صفر به \mathcal{H}_i را رابطه زیر تعیین می کند

$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_i} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} \\ &= \mu_0 \int_0^{\mathcal{H}_i} M_{\text{sat}} f'(a) \left(\frac{-g\mu\mu_0 \mathcal{H}}{kT^2} \right) \frac{kT}{g\mu\mu_0} da \\ &= -\frac{M_{\text{sat}} k}{g\mu} \int_0^{a_i} a f'(a) da \end{aligned}$$

تعیین کنید که آیا قانون سوم به بیان نرنست-سایمون، در موارد زیر صادق است یا خیر

(الف) معادله کوری: $f(a) = a$

(ب) معادله لانژون: $f(a) = \coth a - 1/a$

(ج) معادله بریلوئن، با $J = 1/2$: $f(a) = \tanh a/2$

(د) معادله بریلوئن، به ازای تمام مقادیر J : $f(a) = B_J(a)$

۳-۱۹ با به کار بردن قانون سوم به بیان نرنست-سایمون، ثابت کنید که:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\mathcal{G}}{dT} \right) = 0$$

(ب) برای یک فیلم سطحی از ${}^4\text{He}$ یا ${}^3\text{He}$ مایع

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dJ}{dT} \right) = 0$$

۴-۱۹ (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 کنید که

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(1/\kappa)}{\partial T} \right]_v = 0$$

که در آن، κ ضریب تراکم همدم است.

(ب) در مورد جسم جامدی که معادله حالت آن عبارت است از

$$Pv + G(v) = Tu$$

و در آن $G(v)$ تابعی است فقط از حجم و T يك ثابت است، ثابت کنید که با نزدیک شدن

T به صفر، c_p نیز به صفر میل می کند.

پیوست الف

ثابت‌های فیزیکی

مقدار گرد شده	نماد	نام ثابت فیزیکی
$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$	e	بار الکتریکی
$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m	جرم سکون الکترون
$2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$	c	سرعت نور در خلأ
$1.257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$	μ_0	تراوایی خلأ
$8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$	ϵ_0	نفوذپذیری الکتریکی خلأ
$6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	h	ثابت پلانک
$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	k	ثابت بولتزمن
$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	N_A	عدد آووگادرو
$9.648 \times 10^4 \text{ C/mol}$	N_F	ثابت فاراده
$9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$	μ_B	ماگنتون بوهر
$5.051 \times 10^{-27} \text{ J/T}$	μ_N	ماگنتون هسته‌ای
$1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$	m_p	جرم سکون پروتون
8.314 J/molK	$R = N_A k$	ثابت جهانی گاز
$5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^2$	σ	ثابت استفان-بولتزمن
$1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$	1 eV	یک الکترون ولت
$1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$1 u$	واحد جرم اتمی
$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	1 atm	یک اتمسفر
133.3 Pa	1 mm Hg	یک میلیمتر جیوه

پیوست ب

روش ضرایب لاگرانژ

به منظور سهولت، تابع f را که فقط تابعی از چهار متغیر y_1, y_2, y_3, y_4 است و باید با توجه به وجود 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، در نظر می گیریم. چون دو معادله قیدی وجود دارند، فقط دو تا از چهار y ، مستقل هستند. از تابع f دیفرانسیل می گیریم و حاصل را مساوی با صفر قرار می دهیم؛ داریم

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 = 0$$

از معادلات قیدی هم دیفرانسیل می گیریم؛ 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 معادله بالا را در λ_1 و دومین معادله را در λ_2 ضرب می کنیم، سه معادله 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 به ضرایب لاگرانژی. سه معادله فوق را به یکدیگر 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 به ضرایب λ_1 و λ_2 تعلق گیرند را می‌توان به دلخواه انتخاب کرد. λ_1 و λ_2 را به گونه‌ای انتخاب می‌کنیم که دو برانتز اول صفر شوند. این انتخاب، دو معادله 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 به کار می‌روند. پس از انتخاب فوق، با معادله 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. در این صورت 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 دو معادله، همراه با دو معادله قیدی، چهار معادله تشکیل می‌دهند که مقادیر فرینده γ_1 ، γ_2 ، γ_3 و γ_4 را تعیین می‌کنند.

واضح است که می‌توان این روش را در مورد تابعی با هر تعداد مختصات و با هر تعداد معادله قیدی به کاربرد. روش ضرایب لاگرانژی را می‌توان به طریق زیر خلاصه کرد:

۱. ديفرانسیل تابع را بنویسید و آن را مساوی صفر قرار دهید.
۲. ديفرانسیل معادلات قیدی را حساب کنید و هر يك را در ضریب لاگرانژی متفاوتی ضرب کنید.
۳. تمام معادلات را با هم جمع کنید، از حاصل جمع به گونه‌ای فاکتورگیری کنید که هر ديفرانسیل فقط يك بار ظاهر شود.
۴. ضریب هر يك از ديفرانسیلها را مساوی صفر قرار دهید.

پیوست ج

محاسبه انتگرال $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (1)$$

برای به دست آوردن معادله (۱)، ابتدا باید توجه داشته باشیم که انتگرال نامعین $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$ را نمی‌توان برحسب توابع مقدماتی محاسبه کرد. اما بایک تغییر متغیر مناسب می‌توان انتگرال معین را محاسبه کرد. معادله (۱) را مسلماً می‌توانیم به صورت

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy \quad (2)$$

نیز بنویسیم، به طوری که حاصلضرب معادلات (۱) و (۲) عبارت شود از

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \end{aligned} \quad (3)$$

اکنون متغیرهای انتگرال گیری را به مختصات 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 معادله (۳) تبدیل می‌شود به

$$\begin{aligned}
 I^v &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-ar^2} r \, dr \, d\theta \\
 &= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty e^{-ar^2} r \, dr \\
 &= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty \left(-\frac{1}{2a}\right) d(e^{-ar^2}) \\
 &= -\frac{\pi}{4a} e^{-ar^2} \Big|_0^\infty \\
 &= \frac{\pi}{4a} \tag{۴}
 \end{aligned}$$

معادله (۴) مربع انتگرال معین است و بنابراین مقدار آن مساوی است با

$$I = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

پیوست د

توابع زتای ریمان

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^{\gamma}} = \frac{\pi^{\gamma}}{12} \quad (1)$$

$$\zeta(\gamma) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\gamma}} = \frac{\pi^{\gamma}}{6} \quad (2)$$

$$\zeta(\gamma) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\gamma}} = \frac{\pi^{\gamma}}{90} \quad (3)$$

برای به دست آوردن معادلات (1) و (2)، تابع

$$f(x) = x^{\gamma} \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

را به صورت یک رشته فوریه بسط دهید

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos nx$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} x^{\gamma} dx = \frac{\pi^{\gamma}}{3}$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^{\gamma} \cos nx dx = (-1)^n \frac{\gamma}{n^{\gamma}}$$

بنابراین

$$x^{\gamma} = \frac{\pi^{\gamma}}{3} + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^{\gamma}} \cos nx$$

به‌ازای $x = 0$ معادله (۱)، و به‌ازای $x = \pi$ معادله (۲) به‌دست می‌آید.
برای به‌دست‌آوردن معادله (۳)، تابع

$$f(x) = x^4 \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

را به‌صورت یک رشته 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 $x = \pi$ ، رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$\pi^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$$

با قراردادن معادله (۲) در این رابطه و محاسبه $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$ ، معادله (۳) به‌دست می‌آید.

نمادگذاری

الکتريکي؛ شعاع	ايتاليک بزرگ
S اتروبي	A مساحت؛ ثابت ظرفيت گرمایی
T دمای کلوين	مغناطیسی
U انرژی داخلی	B دومین ضريب ويریال؛ تابع بریلون
V حجم	C ظرفيت گرمایی؛ نقطه بحرانی
W کار	D تابع دبي؛ جابجایی الکتريکي
X تغيير مکان تعميم یافته	E شدت الکتريکي؛ انرژی
Y نیروی تعميم یافته؛ مدول یانگ	F تابع هلمهولتز
Z بار الکتريکي؛ تابع افراز؛ ضريب تراکم پذیری	G تابع گیبس
	H انتالپی
	I جریان؛ عدد کوانتومی هسته‌ای
	J عدد کوانتومی الکترونی
ايتاليک کوچک	K رسانایی گرمایی
a يك بعد؛ $\frac{g_{\text{max}} \rho_0}{kT}$	L طول؛ گرمای نهان؛ ضريبهای ثابت
b يك بعد؛ يك مقدار ثابت	جفت شدگی
c ظرفيت گرمایی مولی؛ سرعت نور	M آهنربايش؛ جرم
d علامت ديفرانسیل	N تعداد مولکولها
e پایه لگاریتم نبری؛ بار الکترون	P فشار
f تابع هلمهولتز مولی؛ واریانس	Q گرما
g تابع گیبس مولی؛ ضريب g لانه؛ درجه واکنی	R ثابت عمومی گازها؛ مقاومت

$\bar{\alpha}$ دیفرانسیل ناقص	h انتالپی مولی؛ ثابت پلانک
N_F ثابت فاراده	i ثابت فشار - بخار
T^* دمای مغناطیسی	j ظرفیت
C'_C ثابت کوری	k ثابت بولتزمن

نمادهای رومی برای یکاها

m متر	l گرمای نهان بر کیلوگرم یا بر مول
kg کیلوگرم	m جرم یک مولکول یا الکترون
s ثانیه	n تعداد مولها؛ عدد کوانتومی
atm اتمسفر	p فشار جزئی؛ اندازه حرکت
A آمپر	q گرما بر مول
A/m آمپر دور بر متر	r شعاع؛ تعداد واکنشهای منفرد
C کولن	s انتروپی مولی
Hz هرتز (سیکل بر ثانیه)	t دمای سلسیوس؛ دمای تجربی
J ژول	u انرژی مولی؛ چگالی انرژی تابنده
N نیوتون	v حجم مولی
Pa پاسکال	w سرعت یک موج یا یک مولکول
T تسلا	x مختصه فضایی؛ کسر مولی
V ولت	y مختصه فضایی؛ کسر
W وات	z مختصه 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

حروف یونانی

α انبساط پذیری خطی؛ نمای نقطه

بحرانی

β انبساط پذیری حجمی؛ $1/kT$ ؛ نمای

نقطه بحرانی

γ نسبت ظرفیتهای گرمایی؛ جمله

الکترونی در ظرفیت گرمایی؛ نمای

نقطه بحرانی

Ω احتمال ترمودینامیکی؛ زاویه فضایی

نمادهای خاص

N_A عدد آووگادرو

μ_0 تراوایی خلا	δ انرژی یک یون مغناطیسی؛ نمای
ν چگالی مولکولی؛ بسامد؛ ضریب	نقطه بحرانی
n ثابت استوکیومتری	Δ اختلاف منتهای
Π قطبش	ϵ درجه واکنش؛ انرژی مولکولی؛
π ضریب ثابت پلتنیه	اختلاف دمای کاهش یافته؛ ضریب
ρ چگالی (جرم بر واحد حجم)	زیک
σ ضریب ثابت تامسون؛ ثابت استفان-	کارآیی
بولتزمن؛ تابع برای سطح هم‌انرژی	θ دمای گاز کامل؛ زاویه
τ زمان؛ تناوب	\ominus دمای دبی
ϕ زاویه؛ تابع دما	κ تراکم‌پذیری
φ تعداد فازها	λ طول موج؛ ضریب لاگرانژ؛ عامل
ω ضریب عملکرد، سرعت زاویه‌ای	انتگرال‌گیری
χ خودگیری مغناطیسی	μ ضریب ژول - کلوین؛ گشتاور
	مغناطیسی؛ پتانسیل شیمیایی

کتابشناسی

دما

Plumb, H. H.: "Temperature—Its Measurement and Control in Sciences and Industry," Instrument Society of America, Washington, D. C. 1973.

فیزیک حرارت (ترمودینامیک و مکانیک 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.

فیزیک 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.

فیزیک 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.

فیزیک 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

$$P''V'' : \frac{P'V'}{1-nB'/V'} ; P(V-nb) \quad \text{(الف) ۱-۱}$$

$$P(V-nb) = \frac{P'V'}{1-nB'/V'} \quad \text{(ب)}$$

$$\frac{PV}{nR} : \ominus + \frac{C'\mathcal{H}'}{M'} ; \frac{C\mathcal{H}}{M} \quad \text{(الف) ۲-۱}$$

$$\frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{C}{\theta} \quad \text{(ب) معادله کوری،}$$

$$\frac{M'}{\mathcal{H}'} = \frac{C'}{\theta - \ominus} \quad \text{معادله ویس،}$$

$$PV = nR\theta \quad \text{معادله گاز کامل،}$$

$$۲۱۹۵۷ \text{ K} \quad ۳-۱$$

$$۲۰۰۰ \text{ K} \quad \text{(الف) ۴-۱}$$

$$۲۰۰۰ \text{ K} \quad \text{(الف) ۵-۱}$$

فصل ۲

$$۲۸۳۸^\circ \text{C} \quad \text{(ب) ۴-۲} \quad \text{(الف) } ۵ \times ۱۰^۲ \text{ Pa}$$

$$۲۲۳۵ \times ۱۰^۲ \text{ Pa} \quad ۵-۲$$

۱۱-۲ N ۵۰۶

۱۲-۲ Hz ۲۱۳ ، Hz ۳۳۸

۱۳-۲ N ۳۳۶

فصل ۳

۳-۳] ۹۲۹ -

۶-۳] ۰۳۴

۷-۳ (ب)] ۰۱۹۸

۱۲-۳ (الف)] ۱۲۵۷

(ب)] ۰۵۸ در ۳۰۰ K ؛] ۲۳۶۹ در ۱ K

(ج)] ۱۲۶۵ در ۳۰۰ K ؛] ۳۶۲۶ در ۱ K

فصل ۴

۷-۴ V ۱۲۳

۱۳-۴ $10^{-4} b \theta^2 + 10^{-8} a \theta$ ۳۷۵ ×

۲۳-۴ mW/m · K ۲۳۰

۲۶-۴ K ۰۰۰۲۶

۲۷-۴ g ۷۱۶

۲۸-۴ m^۲ ۱۳۸ × ۱۰^{-۴}

۲۹-۴ K ۱۳۶۰

۳۰-۴ K ۵۷۵۰

۳۱-۴ (ج) ۲۳۲

۳۲-۴ min ۱۳

فصل ۵

۱-۵ K (ب) ۴۹۸

۲-۵ m ۰۷۶

۳-۵ ۱۲۵ m

۴-۵ ۱۷ g

۵-۵ سه برابر حجم اولیه

۱۱-۵ (ب) ۵۰۲۲۱ ft^3 ؛ $۱۰۲۰ \text{ ft} \cdot \text{lb}$

۱۲-۵ (ب) ۵۰۰ ft

۱۳-۵ (ب) ۵۷۱ K

۱۴-۵ (الف) ۱۰۰۲ kJ ؛ (ب) ۶۱۴ K ؛ (ج) ۳۵۳۰ K ؛ (د) ۱۰۷۵ kJ

۱۷-۵ (ج) -۹۵ K/km

۱۸-۵ (الف) ۱۱۸ s ؛ (ب) ۰.۶۹ m

۱۹-۵ (الف) ۰.۹۶۶ s ؛ (ب) ۰.۴۷۱ m

۲۰-۵ ۱۲۷

۲۳-۵ ۳۲۰ m/s

۲۴-۵ ۱۲۷

۲۵-۵ ۸۰ درصد He ؛ ۲۰ درصد Ne

۲۶-۵ دو اتمی

۲۷-۵ ۱۳۸۰۵۷ K

فصل ۶

۵-۶ (الف) ۱۴۸۵ J ؛ ۱۴۸۵ J

(ب) ۰ ؛ -۱۴۸۵ J

(ج) ۶۹ J ؛ -۶۹ J ؛ ۹۵۲ درصد

$$\theta = \frac{a}{nR} V^2 + \frac{b}{nR} V \quad \text{(الف) ۱۱-۶}$$

$$V(\theta = \theta_{\max}) = ۳۲۵ \text{ m}^2 \quad \text{(ب)}$$

$$\theta_1 = ۷۷ \text{ K} ؛ \theta_{\max} = ۷۲۰ \text{ K} ؛ \theta_0 = ۳۰۸ \text{ K} \quad \text{(ج)}$$

$$Q(V_0 \text{ تا } V) = ۲a \left(\frac{V^2}{\gamma} - ۳۲ \right) + \frac{\delta}{\gamma} b(V - ۸) \quad \text{(د)}$$

$$Q = \max : P = ۱۳۷ \text{ Pa} ; V = ۲۱۲ \text{ m}^3 \quad (\text{ا})$$

$$V(Q = Q_{\max}) \text{ تا } V_0 \text{ از } Q = ۱۲۱۵ \text{ J} \text{ (داخل)} \quad (\text{و})$$

$$V_1 \text{ تا } V(Q = Q_{\max}) \text{ از } Q = -۵۷۹ \text{ J} \text{ (خارج)} \quad (\text{ز})$$

$$۱۲-۶ \quad (\text{الف}) [۲۸۸] ; (\text{ب}) [۶۳۶] ; (\text{ج}) [۶۸۹] ; (\text{د}) [۵۷۵] ; (\text{ه}) [۵۹۰]$$

فصل ۷

$$\frac{R}{P} (c_p - c'_p) = 0 \quad ۱۱-۷$$

فصل ۸

$$۶-۸ \quad (\text{الف}) 0 ; (\text{ب}) [۸۷۳] \text{ J/K} ; (\text{ج}) [۵۷۸] \text{ J/K} ; (\text{د}) [۵۷۸] \text{ J/K}$$

$$۷-۸ \quad (\text{الف}) [۱۳۱۰] \text{ J/K} ; -۱۱۲۰ \text{ J/K} ; ۱۹۰ \text{ J/K}$$

$$(\text{ب}) [۱۳۱۰] \text{ J/K} ; -۱۲۱۰ \text{ J/K} ; ۱۰۰ \text{ J/K}$$

$$۹-۸ \quad ۵۰۳۰۰ \text{ R}$$

$$۱۰-۸ \quad (\text{الف}) [۶۷۳] \text{ J/K} ; (\text{ب}) [۱۳۹] \text{ J/K} ; (\text{ج}) [۳۸۰] \text{ J/K}$$

$$۱۱-۸ \quad (\text{الف}) 0 ; (\text{ب}) [۱۸۳ \times ۱۰^{-۵}] \text{ J/K}$$

$$۱۲-۸ \quad ۲۷۷ \text{ J/K}$$

$$۱۳-۸ \quad -۱۶۷۰ \text{ J/K}$$

$$۱۴-۸ \quad ۱۷۵ \times ۱۰^۵ \text{ Pa} ; ۳۰۰ \text{ K} ; ۵۷۰ \text{ J/K}$$

$$۱۵-۸ \quad (\text{الف}) [۲۷۰/۹] ; (\text{ب}) [۳T_0/۲] ; (\text{ج}) [۲۱T_0/۲] ; (\text{د}) [(۱۹/۲)nC_V T_0]$$

$$(\text{ه}) [1/2 nC_V T_0] ; (\text{و}) 0 ; (\text{ز}) [nR \ln \frac{27}{8} - nC_p \ln \frac{27}{4}]$$

$$(\text{ح}) [nR \ln \frac{63}{8} - 2nR \ln \frac{27}{8}]$$

$$۲۳-۸ \quad (\text{الف}) [۳۷۴۰] \text{ J/mol} ; (\text{ب}) [۳۷۴۰] \text{ J/mol}$$

$$(\text{د}) [-۲۲۹۶] \text{ J/mol} ; (\text{ه}) [-۱۴۴۴] \text{ J/mol}$$

$$(\text{و}) [۳۷۸۲] \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$۲۶-۸ \quad \text{تقریباً } ۲۰۰ \text{ K}$$

فصل ۹

۶-۹ الف) J -۸۷۵ ؛ ب) J ۵۰۶ ؛ ج) J -۳۶۹ ؛ د) K ۰۶۸۴

۷-۹ الف) kJ ۱۱۱ ؛ ب) kJ ۴۵۸ ؛ ج) kJ ۵۶۹

۸-۹ K -۰۲۳۶ ؛ K $+۰۵۹۹$ ؛ K $+۳۶۳$

فصل ۱۰

۳-۱۰ K ۶۰۰۸

۴-۱۰ ج) $\%$ ۶۷ درصد

۵-۱۰ ب) Pa/K ۴۳۴×۱۰^۷ ؛ ج) $^{\circ}C$ -۲۲۹ ؛ Pa ۳۱×۱۰^۷

۶-۱۰ د) $\%$ ۷۷ درصد

۷-۱۰ ج) μ/s ۸۲۶

۸-۱۰ ۷۲

۱۳-۱۰ الف) kJ/mol ۶۳۶ ؛ ب) kJ/mol ۶۹۵ ؛ ج) kJ/mol ۶۵۲

۱۴-۱۰ الف) kJ/mol ۱۳۲ ؛ ب) ۱۲۱

۱۵-۱۰ الف) K ۱۹۵ ؛ ب) kJ/mol ۳۱۲ ؛ kJ/mol ۵۸۰ ؛ I_{FU}

kJ/mol ۲۵۲ ؛ $I_{r,A}$

۱۶-۱۰ الف) K ۱۳۷ ؛ K ۱۹۲ ؛ K ۱۱۸ ؛ $I_{r,A}/R$ ؛ I_{FU}/R ؛ I_{SV}/R

ب) Pa/K ۴۶۹×۱۰^۳

فصل ۱۱

۱-۱۱ ۲×۱۰^{۱۱}

۱۱-۱۱ لامپ کریبتون ۸۶ در $۷۷ K$

۱۲-۱۱ الف) K ۷۷۳۰ ؛ ب) K ۷۷۳×۱۰^۶ ؛ ج) K ۷۷۳×۱۰^۹

۱۳-۱۱ $atoms/s$ ۲۲۱×۱۰^{۱۵}

۱۴-۱۱ $k' = A(w)/4V$

۱۵-۱۱ s ۳۲۵

۱۶-۱۱ Pa ۲۲۷×۱۰^{-۲}

فصل ١٣

٣-١٣ (الف) ٣٧ K ؛ (ب) $P = ٣٢٩٩ \text{ atm}$ ، $T = ٢٥٠٦ \text{ K}$

فصل ١٤

٢-١٤ ١٢٥٥ J

فصل ١٥

٥-١٥ (الف) ٥٣١٥ atm ؛ (ب) ٥٦١٣ ؛ (ج) ٦١٢ kJ/mol

٦-١٥ ٩٢٦ kJ/mol

٧-١٥ ٣٩ درصد ؛ ٨١ درصد

٨-١٥ ١٥٥ درصد

١٠-١٥ ٧٥٩ J/K

١١-١٥ $٥٧٥٥١٢٩ \text{ K}^{-١}$

فصل ١٧

١-١٧ (الف) ٣٦ J ؛ (ب) ٣١٨ J ؛ (ج) ٦٧٨ J ؛ (د) ١٢١ K -

٤-١٧ (ب) ٥٩٥٥ K/m ، ٥٣٢٦ K/m ، ١٢٤٥ K/m ،

$+١٣٧ \text{ K/m}$

٧-١٧ -٢١٤ kJ

٨-١٧ -١٨٨ kJ

١٢-١٧ ١٥٥ mK ، ٢٥٧٥ mK ، ١٧٥٥ mK ، ١٥٥ mK

١٤-١٧ (الف) -٦٦٧ mV ؛ (ب) -٣٣٨ mV ، -١٥١ J ، خارج ؛

(ج) $+٥١٥٢ \text{ mV/K}$

٢٣-١٧ (الف) ٦٥٥٥ K ؛ (ب) $٥٩٨٤ \text{ J/m}^٢$ ؛ $٥٣٢٨ \text{ N/m}^٢$

٢٤-١٧ (الف) $١٥^{-٥} \times ١٦٦$ ؛ (ب) $١٥^{-٥} \times ١٢٢$ ؛

(ج) ٢٧٥×١٥^{-٦} ؛ (د) ٤٣١ K

فصل ۱۸

۱۳-۱۸ (الف) J ۱۸۵؛ (ب) J ۱۸۵-؛ (ج) ۴۰؛ (د) K ۱۵۳

۱۴-۱۸ K ۲۰۶

۱۵-۱۸ (الف) J ۲۶۷-۰؛ (ب) K ۰۳

۱۶-۱۸ (الف) A/m 7.17×10^6 ؛ (ب) A/m 3.18×10^5

۱۷-۱۸ (الف) K ۱۰۳؛ (ب) K ۰۰۳۱۵

۱۹-۱۸ (الف) K ۲۰۰؛ (ب) K ۰۱۴

۲۰-۱۸ μW ۰۳۶۳

واژه‌نامه انگلیسی به فارسی

Absorptivity	درآشامندگی
Adsorption	برآشامی
Afterperiod	پس - لحظه
Coefficient of performance	ضریب عملکرد
Compressibility	تراکم پذیری
Compression stroke	ضربه تراکم
Condenser	چگالنده
Configuration	بیکربندی
Countercurrent heat exchanger	مبادله گر گرمای دو جریان
Cryostate	زمپا
Degradation of energy	پست شدن انرژی
Demagnetization	وامغناطش
Diathermal	گرما بر
Diffusion	پخش
Dilution	ترقیق
Disorder	بی نظمی
Effusion	برون پخشی

Equipartition	همپاری
Exhaust stroke	ضربه خروج
Exothermic	گرماده
Explosion	احتراق
Extensive	فزون نور
External combustion	برونسوز
Flow work	کار جریان
Foreperiod	پیش - لحظه
Frostline	خط سرماریزه
Fuel cell	پیل سوختی
Heterogeneous	ناهمگن
Hysteresis	پسماند
Intake	مکش
Intensive	نافزون نور
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	گرما مغناطیسی
Magnetothermal	دما مغناطیسی
Maxwell's demon	شیطانک ماکسول
Mixing	اختلاط
Monovariant	با یک درجه آزادی
Partition function	تابع افراز
Permeability	تراوایی
Porous plug	توبی متخاضل
Power stroke	ضربه قدرت
Pyroelectric	تف الکتریک
Pyrometer	تفسنج
Quasistatic	ایستاوار
Quenched	کوایسته
Radiant exitance	تابندگی
Rarefaction	رقت
Restricting equations	معادلات محدود کننده
Saturation	اشباع
Spontaneous	خود بخود
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

درجه آزادی

واژه‌نامه فارسی به انگلیسی

Explosion	احتراق
Mixing	اختلاط
Saturation	اشباع
Quasistatic	ایستاوار
Monovariant	با يك درجه آزادی
Adsorption	برآشامی
Effusion	برون پخشى
External combustion	برونسوز
Disorder	بی نظمی
Diffusion	پخش
Degradation of energy	پست شدن انرژی
Afterperiod	پس - لحظه
Hysteresis	پسماند
Foreperiod	پیش - لحظه
Configuration	پیکربندی
Fuel cell	پیل سوختی
Partition function	تابع افراز

Radiant exitance	تابندگی
Irradiance	تابیدگی
Permeability	تراوایی
Dilution	ترقیق
Compressibility	تراکم‌پذیری
Sublimation	تصعید
Pyroelectric	تف‌الکتریک
Pyrometer	تف‌سنج
Porous plug	تویی متخلخل
Laminar flow	جریان آرام (لابدای)
Condenser	چگالنده
Frost line	خط سرماریزه
Throttling	خفانشی
Spontaneous	خودبخود
Susceptibility	خودگیری
Absorptivity	درآشامندگی
Variance	درجه 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	ضربه تراکم
Exhaust stroke	ضربه خروج
Power stroke	ضربه قدرت
Coefficient of performance	ضریب عملکرد
Ultrasonic	فراصوتی
Extensive	فزونور
Surface film	فیلم سطحی
Flow work	کار جریان
Strain	کرنش
Quenched	کویسته
Transition	گذار
Diathermal	گرماپر
Exothermic	گرماده
Magnetocaloric	گرمامغناطیسی
Latent heat	گرمای نهان
Countercurrent heat exchanger	مبادله گر گرمای دو جریان
Intensive variable	متغیر نافزونور
Restricting equations	معادلات محدودکننده
Intake	مکش
Isolated	منزوی
Liquefaction	میعان
Heterogeneous	ناهمگن

Demagnetization

وامغناطش

Isenthalpic

هم انتالپی

Isentropic

هم انتروپی

Equipartition

همپاری

Isochoric

هم حجم

Isotherm

همدم

Isobaric

هم فشار

فهرست راهنما

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - فوریه ۵۶۲ - ماگنتو کالریک ۶۲۴ - نودسن ۲۰، ۵۹۴ احتمال ترمودینامیکی ۲۶۱ اختلاط ۲۱۰ اشباع - بخار ۲۰ - مایع ۴۰ اطلاعات ۳۸۴ افزایش - نقطه جوش ۵۴۸ - انترپوی، اصل ۲۵۲ القای مغناطیسی ۵۸ الگوی آیزینک ۲۲۹ انبساط - آزاد ۸۸ - - ژول ۳۱۶ - ژول - تامسون ۱۹۲، ۳۱۶ - گرمایی ۲۹۹ انتالپی ۲۷۵ | <ul style="list-style-type: none"> آثار اتلافی ۲۰۸ آزمایش تویی متخلخل ۲۲۱ آمار - بوز - اینشتین برای فوتون ۳۸۸ - فرمی - دیراک ۴۱۳ آهنربای ابرسانا ۶۲۶ آهنربایش ۵۸، ۶۰۴ - خودبه خود ۴۴۳ اثر - استارک ۶۰۶ - الاستو کالریک ۵۸۹ - الکترو کالریک ۵۵۹ - پلنیه ۱۲۵، ۵۶۳ - پیزوالکتریک ۵۶۰ - تامسون ۵۶۳ - زبک ۵۶۱ - زمین ۶۰۲ - ژول ۵۶۲ - - کلوین ۲۲۱ |
|---|--|

- مغناطیسی ۶۰۹،۶۰۷
 - اتروپی ۲۳۳
 - ، اصل ۲۵۲
 - ، تغییر ۴۶۷
 - جزئی ۴۶۵
 - مطلق ۲۶۲
 - نقطه صفر ۶۷۵
 - و احتمال ترمودینامیکی ۳۶۸
 - و برگشت پذیری ۲۴۳
 - و برگشت ناپذیری ۲۴۵
 - و بی نظمی ۲۶۰
 - و جهت ۲۶۱
 - و حالت های عدم تعادل ۲۴۸
 - يك گاز كامل ۲۳۶
 انجماد ۵۲۸
 - مجدد ۳۴۸
 اندازه گیری
 - دما ۱۴
 - ظرفیت گرمایی ۱۰۴
 - فشار بخار ۳۴۳
 انرژی
 - آزاد گیبس ۲۸۱
 - آزاد هلمهولتز ۲۷۹
 - پتانسیل مغناطیسی ۶۰۷
 - ، پست شدن ۲۶۰
 - ، تراز ۳۵۹
 - داخلی ۲۸۴،۹۷
 - - يك زیرسیستم یون مغناطیسی ۶۱۶
 - - يك گاز كامل ۱۳۸
 - دسترسی ناپذیر ۲۵۷
 - سطحی ۵۵۲
 - فرمی ۴۱۲
 - نقطه صفر ۲۴،۲۱۲،۴۵۳،۴۵۶
 اوتکتیک ۵۲۷
 باتری ۵۴، ۵۵۳
 - برگشت پذیر ۵۴، ۷۶
 بازده گرمایی ۱۷۸، ۲۴۲
 بازمولد ۱۸۰
 باطنمای گیبس ۴۶۸
 بحرانی
 - ، تیرگی ۴۳۴
 - ، حالت ۴۳۲
 - ، دما ۴۰
 - ، نقطه ۴۰
 - ، نما ۴۳۷
 - ، همدم ۱۱
 بخار ۴۰، ۴۳
 - اشباع نشده ۳۹
 برگشت پذیری
 - و اتروپی ۲۴۳
 - و برگشت ناپذیری ۲۰۵
 برگشت ناپذیری
 - شیمیایی ۲۱۰، ۲۴۸
 - گرمایی
 - - خارجی ۲۰۹، ۲۴۷
 - - داخلی ۲۰۹
 - مکانیکی
 - - خارجی ۲۰۶
 - - داخلی ۲۰۸

- ۱۲۲ - گرمایی ۱۱۸، ۱۲۲
تابع
- ۲۸۱ - افراز
- ۶۱۱ - مغناطیسی --
- ۶۱۲ - بریلون
- ۳۱۱ - پلانک
- ۱۴ - دماسنجی
- ۶۸۷، ۴۰۲ - زتای ریمن
- ۲۸۵، ۲۸۱، ۲۶۲ - گیس
- ۵۹۲ - پیزوالکتریک --
- ۶۰۹، ۶۰۷ - مغناطیسی --
- ۳۱۰ - ماسیو
- ۲۸۵، ۲۷۹ - هلمهولتز
- ۱۲۰ - تاییدگی
- ۳۲۶، ۴۰ - تبخیر
- ۵۷۵ - تراز فرمی
- ۱۸۸ - تراکم، نسبت
- تراکم پذیری (ضریب)
- ۳۰۴، ۲۶۹، ۱۵۷ - بی درو
- ۴۸ - همدا
- ۵۶۰ - ترموالاستیک
- ترمودینامیکی
- ۲۶۱ - ، احتمال
- ۴۷۶ - ، پتانسیل
- ۶۶، ۳۵ - ، تعادل
- ۷۵، ۷۴ - ، ، تعریف
- ۲۰۵، ۳ - ، محیط
- ۵۷۳، ۵۶۸، ۲۶ - ترموکوپل
- ۳۳۵، ۴۱ - تصعید
- ۲۴۵ - و انروی
- ۱۶۱ - برون پخشی
- ۱۷۰، ۱۳۳ - بسط ویریل
- ۳۶۹، ۱۶۷، ۱۲۳ - ثابت
- ۹۴ - بی درو، کار
- ۳۸۴، ۲۶۰ - بی نظمی
- ۶۴۵ - پادرومغناطیسی
- ۴۳۴ - پارامترنظم
- ۴۳۶ - - تقلیل یافته
- ۳۸، ۲۲ (پکا) - پاسکال
- پایداری
- ۴۹۰ - حرارتی
- ۴۷۶ - مکانیکی
- پتانسیل
- ۴۷۶ - ترمودینامیکی
- ۴۷۹ - شیمیایی
- ۱۶۱ - پخش
- ۵۶۱ - پدیده ترموالکتریک
- ۲۶۰ - پست شدن انرژی
- ۱۹۶ - پمپ گرمایی
- پیل
- ۵۵۵ - دانیل
- ۵۵۷ - سوختی
- ۱۲۵ - پیوندگاه گرمایی
- تابش
- ۱۲۰ - جسم سیاه
- ۱۱۸ - خروجی
- ۵۸۵ - ، فشار

تعداد ۲۵	- فشار بخار ۳۳۹
- ترمودینامیکی ۶۶، ۳۵	- کوری ۵۹، ۶۱۶
- ، ثابت ۲۹۲	جابجایی
- ، جابجایی ۵۱۰	- الکتریکی ۵۷
- شیمیایی ۳۷، ۶۷، ۴۷۰	- تعادل ۵۱۰
- غشایی ۴۶۳	جامد پارامغناطیسی ۵۸
- فاز ۵۲۳	جرم مولی ۱۰۵، ۱۶۲-۱۶۳
- گرمایی ۱۰، ۱۵، ۳۶، ۶۷	جریان
- مکانیکی ۳۶، ۶۶	- آرام (لایه‌ای) ۱۶۱
- واکنش ۲۸۶	- انتروپی و تولید انتروپی ۲۶۳
تعداد مؤلفه‌ها ۵۳۶	- ایستوارگرما ۱۱۲
تفسیر	جسم سیاه ۱۹۱
- انتروپی ناشی از پخش ۴۶۷	جمع بر روی حالتها ۳۶۵
- حالت ۳۶	جهان (محیط ترمودینامیکی) ۳، ۲۰۵
- مکان تعمیم یافته ۸۲	جهت و انتروپی ۲۶۱
تف الکتریک ۵۵۹، ۵۶۰	چرخه ۱۷۸
تفاضل تقلیل یافته دما ۴۳۶	- اتو ۱۸۶، ۲۴۲
تقسیم نوری ۵۸۰	- استرلینگ ۱۹۲
تقریب استرلینگ ۳۶۳، ۶۰۸	- دیزل ۱۸۹
تقسیم مساوی انرژی ۳۷۵	- رانکین ۱۸۲
توان ترموالکتریکی ۵۶۲	- ژول برای گاز کامل ۲۰۰
توزیع ماکسول ۳۷۸	- سارجنت برای گاز کامل ۲۰۱
تیرگی بحرانی ۳۳۲	- کارنو ۲۱۲
ثابت	چسبندگی ۱۶۱
- استفان-بولتزمن ۱۲۳، ۱۶۷، ۳۶۹	چشم انداز ترمودینامیک ۸
- تعادل ۲۹۲	چگالش بور ۶۴۲
- جهانی گازها ۴۶	چگالی
- خورشیدی ۱۳۱	- مولکولی ۱۶۳
- فاراده ۵۵۴	

- ۴۰ - بحرانی
- ۱۹، ۱۴ - تجربی
- ۲۴ - سلسیوس
- ۲۲۶، ۲۴ - صفر مطلق
- ۴۱۲ - فرمی
- ۳۶۸، ۲۲۳، ۲۴ - کلوین
- ۲۲۵، ۲۴ - گاز کامل
- مشخصه
- - اینشتین ۲۳۹
- - دبی ۴۰۱
- - مغناطیسی ۶۲۷
- - کوری ۶۲۷
- منفی کلوین ۶۶۰
- وارونی بیشینه ۴۲۵، ۴۲۹
- دما سنج ۱۴
- اسکوتید ۶۳۷
- ترموکوپل ۲۶
- ژرمانیوم ۶۳۶
- صوتی ۱۵۸
- فشار - بخار ۶۳۵
- کربنی ۶۳۵
- گاز ۱۹
- مقاومت ۲۵
- CMN ۶۴۰
- دما سنجی دماهای پایین ۶۳۳
- دولون و پتی، قانون ۳۰۹
- دی الکتریک ۵۶، ۷۷، ۵۵۸
- دیدگاه
- ماکروسکوپیکی ۵
- میکروسکوپیکی ۱۶۰، ۶
- ۴۳۵ - تقلیل یافته
- حالت
- بحرانی ۲۳۲
- ماکروسکوپیکی 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
- سرما ریزه ۴۱
- نقطه سه گانه ۴۳
- یخ ۴۱
- خودگیری دیفرانسیلی همدم ۴۴۴
- درآشامندگی ۱۱۹
- درجه
- آزادی ۵۲۵
- تفکیک ۴۸۵
- واکنش ۴۸۴
- یونش ۲۸۵
- دما (ی) ۱۱، ۶، ۱۲
- ، اندازه گیری ۱۴

شدت مغناطیسی ۵۷-۵۸	دیفرانسیل
شیطانک ماکسول ۳۸۶	- غیر کامل ۴۸
	- کامل ۴۸
صفر مطلق ۲۴، ۲۲۵، ۶۷۱، ۶۷۶	- - شرط ۲۸۳
صورت دیفرانسیلی	دیواره
- ناف ۱۰۳، ۲۱۹	- بی دررو ۹
- خطی ۲۱۹	- گرمایر ۹
ضریب	ذوب ۳۲۱
- استوکیومتری ۴۸۳	رابطه دوجانبه انزاگر ۲۶۵، ۵۶۶
- انبساط	رسانش گرما ۱۱۳
-- حجمی ۴۷	روابط ماکسول ۲۸۴
-- در اشباع ثابت ۳۵۱	روش
-- طونی ۵۲، ۲۹۹	- روخ هارت ۱۴۹
-- گرمایی ۴۷	- ضرایب لاگرانژ ۳۶۴، ۵۲۲، ۵۷۸
- انتقال گرمایی کلی ۱۳۰	- ۶۸۲، ۶۰۸
- تراکم ۱۳۷	سرد کردن به روش ترموالکتریک ۵۷۳
- - بی دررو ۱۵۷، ۲۹۶، ۳۰۲	سرماهای تبخیر ${}^2\text{He}$ ۶۳۴
- رسانش گرمایی ۱۱۴	سطحی، فیلم ۵۳، ۷۵، ۵۵۱
- زبک ۵۶۶	سطوح بی درروی برگشت پذیر ۲۱۴
- ژول ۱۳۸، ۳۱۶	سیستم ۵، ۲۰۵
-- کلوین ۳۱۶	- مرکب ۸۳
- شکافتگی لانه ۶۰۱	- ناهمگن ۲۷۳، ۴۷۴، ۵۱۹
- عملکرد ۱۹۵	- هیدروستاتیکی ۳۸، ۶۸
- میانگین انبساط حجمی ۴۷	سیم ۶۲، ۷۴، ۵۵۲
- همرفت ۱۱۷	- تحت کشش ۵۲، ۵۵۱
ظرف مربوط به نقطه سه گانه ۱۷	سیمها ۳۶۲
ظرفیت گرمایی ۱۰۴	سپتیک شیمیایی ۱۶۱
- آب ۱۰۹	
- الکترونیهای رسانا ۴۱۵	

- اندازه گیری ۱۰۴
 - اینشتین ۳۹۹-۲۰۱
 - ، تعریف ۱۰۴
 - دبی ۲۶۸ ، ۴۰۱
 - زیرسیستم پارامغناطیسی ۶۱۹
 - گازها ۱۴۴
 - مخلوط گاز و اکنشگر ۵۱۳
 - مولی ۱۰۵
 - ویژه ۱۰۴
 عامل انتگرال گیری ۱۰۳ ، ۲۱۹ ، ۲۲۳
 عدد
 - آووگادرو ۱۶۲
 - کوانتومی مغناطیسی ۶۰۰
 علامت قراردادی کار و گرما ۹۷ ، ۶۶ ، ۱۰۰
 قاعده
 - تر وتون ۳۳۴
 - فاز ۵۲۵ ، ۵۳۶
 قانون
 - استفان - بولتزمن ۱۲۳ ، ۵۸۱
 - اول ترمودینامیک ۹۷
 - - برای سیستم ماده ۱۰۴
 - - برای سیستم مرکب ۸۳
 - بویل ۱۳
 - حالت های متناظر ۳۰۹
 - دالتون ۴۶۲
 - دولون و پتی ۳۰۹
 - دوم ترمودینامیک
 - - بیان پلانک ۱۹۱
 - - بیان کاراتنودوری ۲۱۳
 غشاء نیمه تراوا ۴۶۳
 غیر قابل دسترسی بودن صفر مطلق ۶۷۱
 فاز ۳۹ ، ۴۲۱ ، ۴۷۲ ، ۲۷۸
 - گاز ۴۰
 - مایع ۴۰
 فرایند
 - ایستوار ۶۶ ، ۷۲
 - - بی دررو ۱۴۷
 - برگشت پذیر ۲۰۶-۲۰۸ ، ۲۱۲
 - برگشت ناپذیر ۲۱۱
 - خفانشی ۱۹۴ ، ۲۷۷
 - کهمپانترویی ۲۳۸
 فرمی
- ، انرژی ۴۱۲
 - ، تراز ۵۷۵
 - ، دما ۴۱۲
 فشار
 - بخار ۴۰
 - ، اندازه گیری ۳۴۳
 - ، فرمولهای ۳۴۴
 - تابش ۵۸۵
 - تقلیل یافته ۴۳۵
 - جزئی ۴۶۲
 - سطحی ۵۴
 فروالکتریسته ۵۵۹
 فرومغناطیس ۴۴۲
 فیلم سطحی ۵۳ ، ۵۵۱

- بیان کلاؤسیوس ۱۹۸، ۲۷۱
 - بیان کلونین ۱۹۵، ۲۷۱
 - بیان کلونین - پلانک ۱۹۱، ۶۷۵
 - رائول ۵۴۷
 - سوم ترمودینامیک ۶۷۵
 - بیان نرنست - سایمون ۶۷۲،
 ۶۷۹، ۶۷۲
 - صفرم ترمودینامیک ۱۱
 - کنش جرم ۴۹۴
 - کیرشهف ۱۲۵
 - وین ۵۸۱
 - هوک ۵۲
 قضیه (قضایای)
 - ریاضی ۴۹، ۲۸۲
 - کلاؤسیوس ۲۳۵
 - کیس ۴۶۴
 قطبش
 - الکتریکی ۵۷
 - مغناطیسی (آهنربایش) ۶۰۴، ۶۴۹
 قطر مستقیم الخط ۴۳۴
 قوانین فاراده در مورد الکترولیز ۵۵
 کاتالیزور ۴۷۵
 ۶۵ کار
 - باتری برگشت پذیر ۷۶
 - بی درو ۹۴
 - جامد
 - دی الکتریک ۷۷
 - مغناطیسی ۷۹
 - جریان ۲۷۸
 - در فرایندهای ایستاوار ۷۲
 - دیفرانسیل غیر کامل ۷۲
 - سیستم هیدروستاتیکی ۶۸
 - سیم ۷۴
 - ، علامت قرارداد ای ۶۶، ۹۷، ۱۰۰
 - قیلم سطحی ۷۵
 کلری ۱۰۹
 کلریک ۹۳
 کهنش نقطه انجماد ۵۴۸
 کسرمولی ۴۶۲
 کنش سطحی ۵۳، ۵۵۳
 کمیت
 - فزونور ۵۹
 - نافزونور ۶۵
 کنش جرم، قانون ۴۹۴
 گاز ۴۳
 - کامل ۱۴۱
 - ، انتروپی ۲۳۶
 - ، تابع افراز ۳۷۲
 - ، دمای ۱۳، ۲۲۵
 - ، معادله ۴۵
 گذار
 - فاز مرتبه اول ۳۱۷
 - فاز مرتبه بالاتر ۴۴۶
 - فاز مرتبه دوم ۴۴۶
 - لاند ۴۴۷، ۴۴۸
 گرما ۱۰۵
 - ، تعریف ترمودینامیکی ۷۴، ۷۵
 - ، تعریف گرماسنجی ۹۳

- در نقطه جوش متعارف ۳۳۴
 - ، قانون حالت‌های متناظر برای ۳۳۳
 - ، منبع ۱۱۲
 گرماسنجی ۱۰۷، ۹۳
 گرمای
 - پلتیه ۵۶۹
 - تبخیر ۳۲۶
 - تصعید ۳۳۶
 - - در صفر مطلق ۳۳۹
 - تعادل ۶۷، ۳۶، ۱۵، ۱۰
 - ذوب ۳۲۱
 - نهان ۲۷۶
 - واکنش ۵۵۵، ۴۹۸
 گرمایی، ضریب رسانشی ۱۱۴
 کشتاور الکتریکی کامل ۵۷
 گیس
 - ، انرژی آزاد ۲۸۱
 - ، باطنمای ۴۶۸
 - ، تابع
 - - پیزوالکتریک ۵۹۲
 - - مغناطیسی ۶۰۷، ۶۰۹
 - ، معادله ۵۲۶
 لایه‌ای ۱۶۱
 لوله کنت ۱۵۸
 ماشین
 - استرلینگ ۱۸۰، ۱۷۹
 - بخار ۱۸۳، ۱۷۹
 - برونسوز ۱۷۹
 - بنزینی ۱۷۹
 - حرکت دائمی ۱۹۱، ۱۹۲
 - درونسوز ۱۷۹، ۱۸۵
 - دیزل ۱۷۹
 - کارنو ۲۵۶
 - گرمایی ۱۷۸
 ماگنتون
 - هسته‌ای ۶۵۰
 - بور ۶۰۱
 مایع کننده هلیوم کالینز ۴۳۲
 مدول یانگ ۵۳
 محیط ۲۰۵، ۵
 مختصات
 - ترمودینامیکی ۸
 - مکانیکی ۸
 مخلوط سردکننده ۵۲۹
 معادل مکانیکی گرما ۱۰۹
 معادله (های)
 - انرژی، اولین ۲۹۲
 - انرژی، دومین ۲۹۳
 - انزاگر ۲۶۵
 - اهر نفست ۴۵۹
 - بتی - بریجن ۴۵، ۱۷۰
 - بریلوئن ۶۳، ۶۱۲، ۶۷۹
 - بولتزمن ۶۰۴
 - تابشی پلانک ۵۷۹
 - ترموالکتریکی کلونین ۵۷۲، ۵۷۳
 - تعادل فاز ۵۲۳
 - تعادل واکنش ۲۸۶
 - حالت ۳۷، ۴۵

- دیتریچی ۱۷۰، ۳۵۱	- مایع ۴۰
- ساها ۵۰۳	- تصعید ۴۱
- سایمون و گلاتزل ۳۲۳	- شاتکی ۶۲۷
- شاتکی ۶۱۹	- گداز ۴۱
- ظرفیت گرمایی ۲۹۳	- وارونی ۴۲۴
- قیدی ۴۸۵	- ازت ۴۲۳
- کلابیرون ۳۱۷، ۶۷۵	- هلیوم ۴۲۷
- کوری ۵۹، ۶۳، ۴۲۳	- هیدروژن ۴۲۶
- کیرشهوف برای تصعید ۳۳۵، ۳۳۹	- هم اتالیبی
- گاز ۱۳۳	- ازت ۴۲۳
- گاز کامل ۴۵	- هیدروژن ۴۲۶
- گیبس ۵۴۶	- مول ۱۰۵
- گیبس - هلمهولتز ۳۱۱	- مؤلفه‌ها، تعداد ۵۳۶
- لانژون ۶۷۹	- میعان ۵۲۷
- لیندمن ۳۲۵	- گاز ۲۲۵
- محدود کننده ۵۳۴	- میل ترکیبی ۵۰۹
- نرنست ۵۰۲	- نامساوی
- وان در والس ۴۶، ۱۷۰	- راش بروک ۴۴۱
- Tds ۲۸۷، ۲۸۸، ۳۱۱	- گریفیث ۴۴۱
- مقایسه دماسنجها ۱۷	- نسبت
- مقیاس	- انرژی سرد کننده گی ۱۹۵
- دما (ی)	- انبساط ۱۸۸
- سلسیوس ۲۴	- نشت گرمایی ۵۹۴
- کلوین ۲۴، ۲۲۳	- نظریه جنبشی ۱۶۱
- ومکانیک آماری ۳۶۸	- نقطه
- عملی بین المللی ۱۳۲۷/۱۹۶۸	- انجماد، کاهش ۵۲۸
۲۸	- بحرانی ۴۰
- مکانیک آماری ۶، ۱۶۱	- ، نما ۴۳۷
منحنی	- تصعید متعارف ۱۹
- اشباع ۴۰	

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| ۴۲۵ - ، دمای پیشینه | - ثابت ۱۶ |
| ۶۶۵ - جمعیت | - - استاندارد ۲۹ |
| واکش | - - در فیزیک دماهای پایین ۶۳۴ |
| ۴۹۶ - آب - گاز | - جوش |
| ۴۸۶ - ، تعادل | - - ، افزایش ۵۴۸ |
| ۳۵۹ واگتی | - ذوب متعارف ۱۹ |
| وامغناطش بی دررو ۶۳۱ | - سه گانه ۱۶ |
| وزن مولکولی ۱۰۵، ۱۶۲ | - - آب ۱۶، ۴۲ |
| ویژگی دماسنجی ۱۴ | - - ، داده ۴۲ |
| هلیوم مایع و جامد ۴۵۳ | - کرایوهایدريك ۵۲۹ |
| همدما ۱۱ | - کوری ۴۴۱ |
| ۴۵ - بحرانی | نمای بحرانی ۴۳۷ |
| همرفت گرما ۱۱۶ | نمودار |
| یخچال ۱۹۲ | - دما - انتروپی ۲۳۸ |
| ۲۳۲ - استرلینگ | - - برای دی اکسید کربن ۲۲۱ |
| ۶۴۵ - ترقیعی | - - برای هلیوم ۳۴۱ |
| ۶۲ ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ - - | - - برای هیدروژن ۴۳۵ |
| یکا(های) | - نشانگر ۷۵ |
| ۳۸ - پاسکال ۲۲، ۳۸ | نوسانگر هماهنگ ۳۹۵ |
| ۳۸ SI - | نیترات منیزیم - سریم ۶۲۵، ۶۴۵ |
| یون مغناطیسی ۶۰۴ | نیروهای تعمیم یافته ۸۲ |
| | وارونی ۴۲۴ |

نامنامه

باتوکاس، توماس ۱۳۶، ۱۵۹	آبت ۱۳۱
برتون ۶۲۷	آبه ۳۰۰
بریجمن، پرسی ۲۲، ۲۹۰، ۴۶۸	آروت، آنتونی ۲۷۲
بریلونن، لئون ۳۸۵	آمبرل، ارنست ۶۵۲
بلاکمن، موزه ۴۰۰، ۴۰۲	آندرز، کلاؤس ۳۰۲
بلیس ۶۵۸	
بورن، ماکس ۲۱۳	اسپنسر، هوگو ۱۲۶
بولتزمن، لودویگ ۱۲۳	استرلینگ، رابرت ۱۸۰
	استرمن، امانوئل ۳۸۲
پالفریج ۳۰۰	استفان، ژوزف ۱۲۳
پاوند، روبرت ۶۶۳، ۶۶۴، ۶۶۷	استون ۶۲۹، ۶۴۰
پتی، آلکسیس ۲۳۵	اشترن ۳۸۲
پرسل، ادوارد ۶۶۳، ۶۶۴، ۶۶۷	اشمیت ۹۱
پلام، هارمون ۱۵۹	اکشتروم ۶۵۸
پلانک، ماکس ۱۹۱، ۲۶۲	اکرتون ۳۴۳
پوهل، ربرت ۵۹۲	انزاگر، لارز ۵۶۵
پی‌پارد، آلفرد ۲۱۳	انهلم ۶۵۸، ۶۷۷
تاکونیس ۶۴۰	اولزیسکی، کارول ۶۷۶
تالمن ۵۶۴	اهرنفست، پاؤل ۲۱۳

روسینی، فردریک ۱۳۹	تامپسون، بنیامین ۱۰۰
	تترود ۳۷۵
زومرفلد، آرنولد ۴۱۴	ترنر، لوئیز ۲۱۳
	تمان ۴۲
ژاکینو ۶۵۸	تیندال، جان ۱۲۳
ژول، ۱۰۰، ۱۳۸	جانستون، هریک ۱۳۲
ژیاک، ویلیام، ۶۲۳، ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۸	جونز ۳۰۲
۶۷۷	جیمز ۳۰۰
ساکور، اتو ۳۷۵	داس ۶۴۰
سایمون، فرانسیس ۳۲۳	دانیلز ۶۲۹
سها، مقناده ۵۰۳	دبرین ابوته ۶۴۰
سگوئن ۱۰۰	دبی، پیتر ۶۲۳
سیرز، فرانسیس ۲۱۳	دزرم، چارلز ۲۳۵
سیمپسون، الیور ۳۸۲	دکلرک، ۶۲۹، ۶۳۸
سویی ۶۵۸	دوار، جیمز ۶۷۶
شرلی، دیوید ۶۲۹، ۶۴۰	دولون، پییر ۳۰۹
	دهاس ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۱
	دیوی، سرهمفری ۱۰۰
فاؤلر، ۱۱، ۲۶۲	راینسون ۶۲۹
فاین، پاؤل ۵۶۲	راد، فیلیپ ۳۸۶
فاینمن، ریچارد ۳۸۷	رادرفورد، لورن ۶۲۹
فراندسن، مایکل ۱۳۹	راله ۳۴۳
فرانکل، ریچارد ۶۲۹، ۶۴۰	ربرتز، لوئیز ۶۵۲
فریدمن، ابراهام ۱۳۴	رز، فرد ۶۵۱
کاپیتزا، پیتر ۳۳۲	رمزی، نورمن ۶۶۳، ۶۶۲، ۶۶۷
کاتلند، جورج ۱۵۹	روبلوسکی، زیگموند ۶۷۶
کادانوف ۴۳۸	روخهارت، ادوارد ۱۴۹

- کاراتنودوری، کنستانتین ۲۱۲
 کارنو، نیکلاس لئونارد سادی ۲۳۵، ۲۱۲،
 ۲۴۱
 کازیمیر ۶۳۱
 کالن، هربرت ۵۶۵
 کالینز، ساموئل ۶۷۷
 کامرلینگک، اونس ۶۷۶
 کایزر، ربرت ۶۲۹
 کاپوته ۶۷۶
 کرامرز ۶۲۸
 کربی، ریچارد ۳۰۱
 کرک ۶۷۶
 کروان، دونالد ۲۰۴
 کلاپرون، 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 ۶۲۲، ۶۲۸، ۶۳۸،
 ۶۵۶، ۶۷۷
 کونزار، جان ۶۳۶
 کیتل ۶۳۵
 کاکتھایم، ادوارد ۲۶۲
 کبال، تئودور ۶۳۶
 گراهام، جورج ۲۹۹
 گرونسین، ادوارد ۱۲۹
 گریسن، اسمیت ۶۲۷
 کلاتزل ۲۲۳
 کلادن ۳۱۲
 کلدبرگ ۴۹۴
 کیس ۴۷۶، ۵۲۵
 لانه، آلفرد ۲۱۳
 لانژون، پل ۶۱۲
 لمباردو ۵۹۲
 لندن، فریتز ۶۴۰
 لنز ۵۷۳
 لوپونن ۶۵۸
 لوناژما ۴۵۸، ۶۵۸
 لی، تسونگ دائو ۶۵۲
 ماکسول، جیمز کلارک ۳۸۶
 مایر، جولیس ۱۰۰
 مک دوگال ۶۲۸
 مندوزا، اریک ۲۳۵
 میکسنر، جوزف ۵۶۴
 میلنر ۶۳۱
 مینک، پیتر ۲۹۹
 نرنست، هرمان والتر ۶۷۲
 نسیمانوف، آلکسی ۳۴۴
 وارکاف تیک ۲۲۸
 واگ، پیتر ۲۹۲
 وانت هف ۴۹۹
 وایت، دیوید ۱۳۴
 وایت، گوئیگ ۳۰۲

هیر، پیتر ۲۳۸-۲۴۱	ورویب ۲۴
هلمهولتز، هرمن ۱۰۰	وو، چین شانگ ۶۵۲
هودسن، رالف ۶۲۹	ویرسا ۶۲۴، ۶۲۸، ۶۳۱
هیل، ر. و ۴۵۸	ویلس، جک ۲۰۴
هیل، ج. س ۶۳۱	ویلهم ۶۲۷
یانگ، چینگ ۶۵۲	هال ۶۳۶
یتس، برنارد ۳۰۰	هالدين، جان ۱۹۶