

# درس اول : یادآوری ترمودینامیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۲ آبان ۱۳۹۷

## ۱ مقدمه

این درس به یادآوری سریعی از روابط اساسی ترمودینامیک می پردازد. از این درس نمی توان ترمودینامیک را یاد گرفت چرا که همه چیز خیلی خلاصه گفته شده است. ضمناً در این درس هیچ نوع فرایند ترمودینامیکی تجزیه و تحلیل نمی شود و همه توجه ما معطوف به یادآوری قوانین ترمودینامیک و مطالعه حالت های تعادل و روابط بین متغیرهای ترمودینامیکی است. دانشجویی که درس ترمودینامیک را نگذرانده است می بایست برای یادگرفتن اصولی این درس به یک کتاب ترمودینامیک رجوع کند.

## ۱.۱ توصیف ماکروسکوپی یک دستگاه

یک دستگاه فیزیکی را می توانیم از مقیاس بزرگ (مثل مقیاس زندگی روزمره) و با متغیرهای ماکروسکوپی توصیف کنیم. به عنوان مثال می توانیم هوای فشرده درون یک کپسول را که در آزمایشگاه با آن کار می کنیم با میزان فشار، دما، حجم یا وزن آن توصیف کنیم. این دستگاه می تواند به عنوان مثال یک دریاچه طبیعی باشد که در محیط اطراف ما قرار گرفته است. متغیرهای ماکروسکوپی این چنین دستگاهی می توانند دما و حجم آب درون دریاچه، سطح دریاچه و فشار در سطح دریاچه باشند. هم چنین میزان رطوبت سطح دریاچه نیز برای بسیاری از موارد ممکن است مورد نیاز باشد. اگر به توصیف ماکروسکوپی کمی دقیق تری نیاز داشته باشیم می توانیم بسته به نیاز، توصیفی از چگونگی توزیع عمق دریاچه را نیز اضافه کنیم. به عنوان مثالی دیگر می توانیم به یک مخلوط شیمیایی توجه کنیم. برای توصیف این دستگاه کافی است علاوه بر مختصات نظیر

فشار و حجم این را نیز اضافه کنیم که نوع مواد مخلوط شده چیست و درصد هر کدام چقدر است؟ این توصیف ها همگی چند خصلت مشترک دارند و آن اینکه متغیرهای ماکروسکوپی عموماً:

- ۱ - تعدادشان کم است،
- ۲ - به آسانی قابل اندازه گیری هستند،
- ۳ - قابل لمس هستند،
- ۴ - هیچ گونه ربطی به چگونگی ساختمان میکروسکوپی ماده ندارند.

نمونه هایی از این نوع مختصات عبارتند از حجم ( $V$ )، فشار ( $P$ )، دما ( $T$ )، میدان مغناطیسی ( $B$ )، میدان الکتریکی ( $E$ ) قطبش مغناطیسی ( $M$ )، قطبش الکتریکی ( $P$ )، نیروی کشش یک سیم کشسان ( $T$ ) و طول آن ( $L$ )، کشش سطحی یک غشای کشسان ( $\sigma$ ) و مساحت آن ( $A$ ).

## ۲.۱ توصیف میکروسکوپی یک دستگاه

از طرف دیگر توصیف میکروسکوپی یک دستگاه می بایست نشان دهنده جزئیات رفتاری تمام اجزای خرد و ریزمقیاس آن دستگاه باشد. اگر بخواهیم به صورت میکروسکوپی یک کپسول گاز را در آزمایشگاه توصیف کنیم می بایست نخست تعیین کنیم که چه تعداد مولکول گاز در کپسول وجود دارد که معمولاً از مرتبه عدد آووگادرو ست و سپس باید بگوییم که هر مولکول در هر لحظه در کجاست و چه سرعتی دارد. این توصیف یک توصیف بسیار جزئی و دقیق است. برای گازی با تعداد  $N$  مولکول می بایست حداقل  $6N$  مختصه مکان و سرعت را برای مولکول ها توصیف کنیم. (البته اگر بخواهیم از نحوه جهت گیری فضایی هر مولکول صرف نظر کنیم). متغیرهای میکروسکوپی هر چه که هستند خصلت هایی درست مقابل خصلت های متغیرهای ماکروسکوپی دارند به این معنا که:

- ۱ - تعداد آنها بسیار زیاد است،
- ۲ - اندازه گیری آن ها آسان نیست،
- ۳ - قابل لمس نیستند،
- ۴ - یک فرض مشخص در باره جزئیات ساختاری ماده تشکیل دهنده آن دستگاه دارند.

در نگاه اول به نظر می رسد که این دو نحوه توصیف با یکدیگر ارتباطی ندارند اما کمی بعد و در طول این درس ارتباط عمیق بین این دو

توصیف اشکار می شود. به طور خلاصه و نمادین می توان این ارتباط را به صورت زیر توصیف کرد:

$$(1) \quad \text{Macroscopic Observables} = \text{Microscopic Variables}$$

به عبارت دیگر متوسط کمیت ها و متغیرهای میکروسکوپی همان مشاهده پذیرهای ماکروسکوپی هستند. به عنوان مثال فشار ناشی از برخورد میلیون ها مولکول به دیواره ظرف است و متوسط نیروها و ضربه هایی که این مولکول ها به دیواره ظرف وارد می کنند به صورت فشار که یک مشاهده پذیر ماکروسکوپی است خود را نشان می دهد. به عنوان مثال دیگر می توان به قطبش الکتریکی ایجاد شده در یک تیغه دی الکتریک نگاه کرد که یک مشاهده پذیر ماکروسکوپی است و ناشی از هم راستا شدن تقریبی میلیون ها قطبش الکتریکی میکروسکوپی مربوط به اتم ها و مولکول ها در یک ماده است.

## ۲ دما و قانون صفرم ترمودینامیک

■ قانون صفرم ترمودینامیک: مشاهدات تجربی فراوان نشان داده است که اگر دو سیستم  $A$  و  $B$  به طور جداگانه با سیستم  $C$  به تعادل رسیده باشند، آنگاه اگر این دو سیستم را در تماس با هم قرار دهیم، با یکدیگر در تعادل خواهند بود. شکل (۱).

این امر به ما اجازه می دهد که مفهومی به عنوان دما تعریف کنیم و بگوییم که سیستم هایی که در تعادل با یک دیگر هستند در یک دما قرار دارند. دقت کنید که اگر قانون صفرم ترمودینامیک برقرار نبود نمی توانستیم چیزی به نام دما را تعریف کنیم. با انتخاب یک سیستم نمونه که دسترسی به آن آسان باشد، و بتوان براحتی متغیرهای آن را اندازه گیری کرد می توان یک دما سنج تعریف کرد، آن را به طریق دلخواهی درجه بندی کرد و آن را برای تعیین دمای سیستم های مختلف به کار برد. از این به بعد فرض می کنیم که مفهوم دما برای خواننده روشن است. دماسنج گازی را به شکل زیر تعریف می کنیم. یک محفظه از یک گاز خیلی رقیق را در حجم ثابت انتخاب می کنیم و فشار آن را در نقطه سه گانه آب معین می کنیم. این فشار را با  $P_{TP}$  نشان می دهیم. آنگاه دمای هر نقطه دیگر را (پس از اینکه دما سنج با جسم مورد نظر به تعادل رسید) با میزان فشاری که این گاز پیدا می کند یعنی مقدار  $P$  در رابطه زیر تعیین می کنیم. دمای به دست آمده را کلونین نام گذاری می کنیم.

$$(2) \quad \Theta = 273.16 \frac{P}{P_{TP}}$$

معنای این حرف این است که این دماسنج به نقطه سه گانه آب دمای 273.16 درجه کلونین نسبت می دهد و به محیطی که فشار دما سنج را به صفر برساند دمای صفر مطلق نسبت می دهد. از آنجا که می توان فشار این محفظه گازی را کمتر و کمتر کرد ولی نمی توان فشار آن را به صفر رساند، می گوئیم رسیدن به دمای صفر مطلق امکان ناپذیر است.

طبیعی است که دماسنج های گازی مختلف برای یک منحنی همدمای معین، بسته به نوع گاز و چگالی آن اعداد مختلفی را نشان می دهند. ولی نکته جالب و در عین حال مهم آن است که اگر چگالی گاز را به سمت صفر میل دهیم یعنی برای وقتی که گاز خیلی رقیق است، همه دماسنج های گازی، مستقل از نوع گاز، باهم در تطابق کامل خواهند بود. به این ترتیب دماسنج گاز ایده آل را به شکل زیر تعریف می کنیم و آن را با  $T$  نشان می دهیم:

$$T = 273.16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_{TP}}. \quad (۳)$$

### ۳ قانون اول ترمودینامیک

تغییر حالت یک سیستم ترمودینامیکی از دو طریق رخ می دهد. یا سیستم بر روی محیط اطراف خود کار انجام می دهد یا اینکه با محیط اطراف خود مبادله گرما می کند. این دو فرایند باعث تغییر متغیرهای ترمودینامیکی سیستم می شوند. ممکن است این تغییرات آهسته یا سریع باشند ولی هر چه که هست قانون بقای انرژی بر این تغییرات حاکم است به این معنا که تغییرات انرژی داخلی سیستم برابر است با گرمایی که سیستم از محیط می گیرد منهای کاری که سیستم بر محیط اطراف خود انجام می دهد. در واقع قانون اول ترمودینامیک چیزی به نام انرژی داخلی سیستم را تعریف می کند که قانون بقای انرژی را تضمین می کند. این قانون به شکل زیر نوشته می شود:

$$dE = dW - dQ \quad (۴)$$

قانون اول ترمودینامیک در واقع چیزی جز قانون بقای انرژی نیست. ضمناً این قانون بیان می کند که کار و گرما متغیرهای ترمودینامیکی نیستند به همین دلیل برای تغییرات آنها علامت  $dW$  و  $dQ$  به کار رفته است که بر این امر تاکید کند. به عبارت دیگر  $dW$  برابر با تغییر دو مقدار

از متغیری مثل  $W$  نیست.

باید دقت کنیم که در این جا منظور از کار کار اجزای درونی یک سیستم روی خودش نیست بلکه کاری است که سیستم روی محیط یا محیط روی سیستم انجام می دهد. بنابراین وقتی که می گوییم که یک سیستم بر روی بیرون کار انجام می دهد معنایش این است که می توانیم با سازوکاری از آن استفاده کنیم و مثلا وزنه ای را بلند کنیم یا کار مکانیکی بیرونی انجام دهیم. هرگاه فرایند ایستاوار باشد و فشار بیرونی تنها اندکی با فشار درونی تفاوت داشته باشد می توان کار انجام شده را بر حسب مختصات ترمودینامیکی محاسبه کرد. برای یک سیستم سیال کار برابر است با:

$$dW = PdV \quad (5)$$

بنابراین:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad \text{, کار انجام شده توسط سیستم} \quad (6)$$

و

$$W' = - \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad \text{. کار انجام شده روی سیستم} \quad (7)$$

دقت کنید که  $W$  بستگی به مسیر دارد و بنابراین یک تابع حالت نیست.

■ مثال یک: حجم ۲ مول از یک گاز ایده آل که در دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی گراد نگهداری می شود از ۴ لیتر به ۱ لیتر کاهش می یابد.

چه مقدار کار برای انجام این فرایند لازم است؟

حل: چون در طول این فرایند داریم  $P = \frac{nRT}{V}$  داریم

$$W' = - \int_{V_i}^{V_f} PdV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (8)$$

و از آنجا

$$W' = 2 \times 8.315 \times 293.16 \times \ln \frac{4}{1} = 6753 \text{ Joules.} \quad (9)$$

■ مثال دو: بر یک قطعه مس به جرم ۱۰ گرم به طور همدم فشار را از یک اتمسفر به ۱۰۰۰ اتمسفر افزایش می دهیم. چه مقدار کار باید انجام دهیم؟ در مورد مس داریم:

$$\rho = 8.96 \times 10^3 \frac{Kg}{m^3}, \quad \kappa = 7.16 \times 10^{-12} Pa^{-1}.$$

حل: بازهم از رابطه (۱۷) باید استفاده کنیم. داریم:

$$\frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \kappa. \quad (10)$$

در دمای ثابت

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = -\kappa V dP \quad (11)$$

در نتیجه

$$W' = \int_{P_i}^{P_f} P(-\kappa V dP) = - \int_{P_i}^{P_f} \kappa V P dP \quad (12)$$

چون که  $\kappa$  کوچک است می توان حجم را ثابت فرض کرد و در نتیجه بدست می آوریم

$$W = \frac{1}{2} \kappa V (P_i^2 - P_f^2). \quad (13)$$

برای بدست آوردن نتیجه نهایی باید  $V$  را بدست آوریم. داریم  $V = \frac{m}{\rho}$  و در نتیجه

$$W = \frac{1}{2} \kappa \frac{m}{\rho} (P_f^2 - P_i^2) = \frac{1}{2} \times 7.16 \times 10^{-12} \times \frac{10^{-2}}{8.96 \times 10^3} \times (10^6 - 1) \times 10^{10} = 4.08 \text{ Joules}. \quad (14)$$

عبارت های مشابهی برای کار در دیگر سیستم های ترمودینامیکی وجود دارد. به عنوان مثال قانون اول ترمودینامیک برای سیستم های مختلف

به صورت زیر نوشته می شود:

$$dU = dQ + MdB \quad \text{قانون اول ترمودینامیک برای یک سیستم مغناطیسی}, \quad (15)$$

و

$$dU = dQ + TdL \quad \text{قانون اول ترمودینامیک برای یک سیم کشسان}, \quad (16)$$

و یا

$$dU = dQ + \sigma dA \quad \text{قانون اول ترمودینامیک برای یک غشای کشسان} \quad (17)$$

## ۴ معادله حالت

همه متغیرهای ترمودینامیکی از هم مستقل نیستند. رابطه ای که این متغیرها را به هم پیوند می دهد معادله حالت نامیده می شود. برای یک گاز متغیرهای ترمودینامیکی عبارتند از حجم، فشار و دما و البته جرم یا تعداد مولهای گاز. به عبارت دیگر نمی توان یک گاز را با هر دمایی و هر حجمی و هر فشاری و هر تعداد مول تصور کرد. برای یک گاز این معادله شکل کلی زیر را دارد:

$$f(n, P, V, T) = 0 \quad (18)$$

هرگاه گاز خیلی رقیق باشد، این معادله با تقریب خیلی خوبی به صورت زیر است:

$$PV = nRT \quad (19)$$

چنین معادله ای معادله حالت گاز ایده آل نامیده می شود، زیرا از برهم کنش های بین مولکول های گاز به دلیل خیلی رقیق بودن گاز صرف نظر شده است. می توان معادله حالتی بدست آورد که رفتار یک گاز را به صورت بهتر و در گستره وسیع تری از شرایط توصیف می کند. این معادله نخستین بار توسط واندروالس<sup>۱</sup> پیشنهاد شده است. استدلال وی برای پیشنهاد چنین معادله حالتی چنین است: یک گاز واقعی که ایده آل نیست حتما دارای مولکول هایی است که هرکدام یک حجمی دارند. اگر حجم هر مولکول را  $b$  بگیریم، در واقع حجم در اختیار  $N$  تا مولکول که در یک ظرف با حجم  $V$  قرار دارند، تمام  $V$  نیست بلکه  $V - Nb$  است. پس تا اینجا می بایست معادله حالت گاز ایده آل را به شکل زیر تصحیح کرد:

$$P(V - Nb) = NkT \quad (20)$$

Waal's der Van<sup>۱</sup>

و یا

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} \quad (21)$$

اما هنوز برهم کنش بین مولکولها را در نظر نگرفته ایم. اگر فعلا فرض کنیم که مولکول ها یک دیگر را جذب می کنند پس فشار واقعی گاز از مقدار بالا کمتر است و باید بنویسیم:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - P_0 \quad (22)$$

اما  $P_0$  چقدر است؟ فرض واندروالس این است که این نیرو متناسب با مجذور چگالی است. به عبارت دیگر هر چقدر که گاز چگال تر باشد نیروی جاذبه بین مولکولها بیشتر می شود و در نتیجه فشار کمتر می شود. بنابراین رابطه نهایی به صورت زیر در می آید:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{a}{v^2} \quad (23)$$

و یا

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT \quad (24)$$

که در آن  $v = \frac{V}{n}$  حجم یک مول از گاز است.

وقتی که گاز در یک ظرف در بسته قرار دارد و واکنش شیمیایی نیز با دیگر گازها نیز ندارد تعداد مول های گاز ثابت است. تحت این شرایط حجم، فشار و دمای یک گاز توسط معادله حالت به هم ربط پیدا می کنند. بنابراین می توان حجم را به عنوان تابعی از دو متغیر دیگر مثل فشار و دما در نظر گرفت و نوشت:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (25)$$

یک خصلت مهم گاز یعنی ضریب انبساط گرمایی در فشار ثابت به صورت زیر تعریف می شود.

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (26)$$



خصلت مهم دیگر گاز یعنی تراکم پذیری آن در دمای ثابت نیز به صورت زیر تعریف می شود.

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

بنابراین می توان رابطه (25) را به صورت زیر نوشت:

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP. \quad (28)$$

برای هر دستگاه ترمودینامیکی دیگری که با متغیرهای متفاوتی توصیف می شود روابط مشابهی وجود دارد.

## ۵ چند رابطه ریاضی مفید

همانطور که در انتهای بخش گذشته دیدیم خیلی از کمیت های فیزیکی قابل اندازه گیری در آزمایشگاه از مشتق گیری متغیرهای ترمودینامیکی نسبت به یکدیگر بدست می آیند. در نتیجه روابطی که بین مشتقات گوناگون وجود دارد باعث می شود که بتوانیم روابطی بین کمیت های اندازه پذیر در آزمایشگاه بدست بیاوریم. در این بخش کوتاه به دو رابطه اساسی بین این مشتقات می پردازیم.

فرض کنید که  $f(x, y, z) = 0$  یک رابطه تابعی بین سه متغیر باشد. در این صورت می توانیم بنویسیم:

$$z = z(x, y), \quad (29)$$

و از آن نتیجه بگیریم

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (30)$$

هم چنین می توانیم نتیجه بگیریم

$$x = x(y, z), \quad (31)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz. \quad (32)$$

با جایگذاری (۲) در (۱) به این نتیجه خواهیم رسید که

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (۳۳)$$

و یا

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right] dy \quad (۳۴)$$

رابطه بالا یک رابطه بین متغیرهای مستقل  $y$  و  $z$  است. بنابراین نتیجه می‌گیریم

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1 \quad (۳۵)$$

و

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (۳۶)$$

با جایگذاری (۳) در (۴) بدست می‌آوریم:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (۳۷)$$

■ مثال: مقداری جیوه در حجم ثابت نگاهداری می‌شود. اگر دمای جیوه را از ۱۵ درجه سانتی‌گراد به ۲۵ درجه سانتی‌گراد برسانیم فشار آن چقدر افزایش می‌یابد. فشار اولیه یک اتمسفر است.

پاسخ: برای جیوه داریم

$$\beta = 1.81 \times 10^{-4} K^{-1}, \quad \kappa = 4.1 \times 10^{-11} Pa^{-1}. \quad (۳۸)$$

می‌دانیم

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV. \quad (۳۹)$$

چون حجم ثابت است، می توانیم بنویسیم

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT. \quad (40)$$

برای تعیین  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  از رابطه (۵) استفاده می کنیم. برای متغیرهای فشار، حجم و دما این رابطه به شکل زیر است:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1. \quad (41)$$

از تعریف تراکم پذیری و ضریب انبساط گرمایی می دانیم:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (42)$$

جایگذاری این تعاریف در رابطه (۴۱) به رابطه زیر می انجامد:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{1}{V\beta} \right) (-V\kappa) = -1 \quad (43)$$

و از آنجا

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa}. \quad (44)$$

به این ترتیب نتیجه می گیریم

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT \longrightarrow P_f - P_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\kappa} dT \quad (45)$$

اگر  $\frac{\beta}{\kappa}$  ثابت باشد، بدست می آوریم:

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa} (T_f - T_i). \quad (46)$$

## ۱.۵ ظرفیت گرمایی ویژه و اندازه گیری آن

در این بخش به یک کمیت مهم یعنی ظرفیت گرمایی ویژه می پردازیم. بنا بر تعریف ظرفیت گرمایی یک جسم میزان گرمای لازم برای تغییر دمای

یک جسم را مشخص می کند. بنابراین:

$$C := \frac{\Delta Q}{T_f - T_i} \quad (47)$$

طبیعی است که این ظرفیت می تواند در طول بازه دمایی فوق متغیر باشد. بنابراین ظرفیت گرمایی در یک دمای معین به صورت زیر تعریف می شود:

$$C(T) := \lim_{T' \rightarrow T} \frac{\Delta Q}{T' - T} = \frac{dQ}{dT} \quad \frac{Joule}{Kelvin} \quad (48)$$

ظرفیت گرمایی ویژه به عنوان ظرفیت گرمایی بر واحد مول تعریف می شود که در نتیجه خواهیم داشت:

$$c(T) = \frac{1}{n} C(T) = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad \frac{Joule}{Kelvin.Mole} \quad (49)$$

این که در طول گرمادهی به یک دستگاه کدام متغیر ترمودینامیکی را ثابت نگاه می داریم منجر به ظرفیت های گرمایی متفاوت می شود.

به عنوان یک مثال برای یک گاز دو نوع ظرفیت گرمایی می توانیم تعریف کنیم که عبارت اند از:

$$C_p(T) := \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad C_v(T) := \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v. \quad (50)$$

با توجه به رابطه اساسی

$$dE = dQ - PdV \quad (51)$$

می توانیم بنویسیم:

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad (52)$$

و همین طور

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (53)$$

می توانیم از روی (۱) و (۲) رابطه بین  $C_v$  و  $C_p$  را بدست آوریم. برای این کار دقت می کنیم که تابع انرژی یک بار به صورت تابعی از دما و حجم یعنی  $E = E(T, V)$  نوشته می شود و یک بار هم به صورت تابعی از دما و فشار یعنی  $E = E(T, P) \equiv E(T, V(T, P))$  در نتیجه داریم:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial}{\partial T} E(T, V(T, P)) \right)_p$$

$$= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (54)$$

به این ترتیب و با استفاده از رابطه (۵۰) بدست می آوریم:

$$C_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (55)$$

و در نتیجه

$$C_p = C_v + \left( P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (56)$$

## ۶ قانون دوم ترمودینامیک و پتانسیل های ترمودینامیکی

قانون دوم ترمودینامیک به بیان های مختلف به امکان ناپذیری بعضی فرایندهای ماکروسکوپی می پردازد. از آنجا که در این درس به فرایندهای ترمودینامیکی نمی پردازیم از بیان قانون دوم ترمودینامیک هم به شکل های گوناگون صرف نظر می کنیم و فقط به یک محصول قانون دوم می پردازیم که همان آنتروپی است. آنچه که این قانون بیان می کند این است که یک دستگاه ترمودینامیکی در کنار متغیرهای گوناگون مثل انرژی، حجم یا فشار یک متغیر یا تابع دیگری به نام آنتروپی نیز دارد. این کمیت با  $S$  نشان داده می شود و رابطه گرمای مبادله شده را با دما در فرایندهای ایستاوار یا تعادلی به شکل  $dQ = TdS$  برقرار می کند. به این ترتیب رابطه اصلی ترمودینامیک را می توان به صورت

$$dE = TdS - JdX \quad (57)$$

نوشت که در آن  $JdX$  نشان دهنده کار انجام داده شده توسط سیستم روی محیط بیرون است. این کار برای سیستم های گوناگون شکل های گوناگون به خود می گیرد. هرگاه در یک سیستم تعداد ذرات نیز تغییر کند رابطه اساسی ترمودینامیک را می بایست به صورت زیر بنویسیم:

$$dE = TdS - JdX + \mu dN \quad (58)$$

که در آن  $\mu$  پتانسیل شیمیایی و  $N$  تعداد ذرات سیستم است. به عنوان مثال برای یک گاز این رابطه به شکل زیر در می آید:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (59)$$

در مکانیک دیده ایم برای بخشی از نیروهایی که بر یک ذره اثر می کنند، یعنی نیروهای پایستار، می توان یک پتانسیل تعریف کرد. وقتی که یک ذره را بدون سرعت اولیه در این پتانسیل رها کنیم، ذره تحت تاثیر پتانسیل به طرف نقطه می نیمم حرکت کرده و بعد از چند بار نوسان به دلیل وجود نیروهای اصطکاک در نقطه می نیمم متوقف می شود. به عبارت دیگر وقتی که این ذره به طرف نقطه تعادل خود می رود شرط  $\Delta V(x) \leq 0$  برقرار است. در نقطه تعادل یعنی نقطه  $x_0$  شرط  $\Delta V(x_0) = 0$  برقرار شده و ذره متوقف می شود. چیزی شبیه به این در ترمودینامیک نیز وجود دارد با این تفاوت که بسته به قيود خارجی روی سیستم می توانیم پتانسیل های مختلفی را معرفی کنیم که در رفتن سیستم به سوی تعادل کم می شوند. در این درس این پتانسیل ها را یک به یک معرفی می کنیم.

## ۱.۶ آنتروپی

بنا بر یکی از نتایج قضیه کلازیوس می دانیم که هر فرآیند دلخواهی که یک سیستم طی کند و از نقطه  $A$  به نقطه  $B$  برود حکم زیر برایش صادق است:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (60)$$

بنا بر این اگر این سیستم را با دیواره های بی دررو احاطه کرده باشیم به طوری که در طول فرایند  $dQ$  برابر با صفر باشد، نتیجه خواهیم گرفت که در یک فرایند بی دررو

$$S_A \leq S_B, \quad (61)$$

یعنی اینکه آنتروپی یک سیستم همواره افزایش می یابد یا ثابت باقی می ماند. در حکم فوق فرض کرده ایم که  $A$  و  $B$  دو فرآیند تعادلی هستند ولی می توان قضیه را تعمیم داد به طوریکه شامل حالت های غیر تعادلی نیز بشود. به طور مثال سیستم نشان داده شده در شکل ( ) را در نظر بگیرید. اگر حالت اولیه سیستم یعنی  $A$  مطابق با شکل ( ) باشد، مسلم است که این حالت یک حالت تعادلی نیست. بنابراین می بایست  $S_A$  را در رابطه ( ) معنا کرد و در اثبات این رابطه نیز دقت لازم به کار برد. برای این کار سیستم را به بخش های کوچک که هرکدام یک حالت تعادلی هستند تقسیم می کنیم، شکل ( ): برای هر دوی بخش مثل  $j, i$  داریم:

$$\frac{dQ_i}{T} \leq S_i, \quad \frac{dQ_j}{T} \leq dS_j \quad (62)$$

که در آن  $dQ_i$  و  $dQ_j$  به ترتیب میزان گرمایی وارد شده به بخش های  $i$ ,  $j$  و  $T$  دمای محل تماس این دو بخش با هم است. از آنجا که

$$dQ_i = -dQ_j \quad \text{نتیجه می گیریم } 0 \leq dS_i + dS_j \quad \text{و از آنجا}$$

$$0 \leq \sum_i dS_i, \quad S_A \leq S_B. \quad (۶۳)$$

با توجه به اهمیت این قضیه صورت آن را دوباره در زیر می نویسیم:

در هر فرآیندی که برای یک سیستم (با دیواره های بی در رو) رخ دهد، آنتروپی یا ثابت می ماند و یا افزایش می یابد.

از این قضیه می توان یک نتیجه در مورد رسیدن یک سیستم به حال تعادل استخراج کنیم. اگر یک سیستم ایزوله (منظور سیستمی است که با دیواره های بی در رو احاطه شده باشد، چنین سیستمی البته می تواند کار انجام بدهد) را به حال خود رها کنیم، سرانجام به حال تعادل می رسد. بنابراین از بین حالت های قابل تصور برای این سیستم که با قیود خارجی سازگار هستند، حالت تعادل حالتی است که بیشترین مقدار آنتروپی را دارد.

## ۲.۶ تبدیل لژاندر

■ تبدیل لژاندر: پتانسیل های ترمودینامیکی دیگر از روی انرژی با تبدیلات لژاندر بدست می آیند. بنابراین بهتر است که ابتدا تبدیل لژاندر را

به طور کلی معرفی کنیم. تابع  $f(x, y)$  را در نظر می گیریم: داریم

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = \xi dx + \eta dy, \quad (۶۴)$$

که در آن  $\xi = \frac{\partial f}{\partial x}$ ,  $\eta = \frac{\partial f}{\partial y}$ . در این صورت تبدیل لژاندر نسبت به متغیر  $x$  به شکل زیر تعریف می شود:

$$g := f - \xi x$$

در این صورت داریم:

$$dg = df - x d\xi - \xi dx = -x d\xi + \eta dy. \quad (۶۵)$$

دیده می شود که  $g$  تابعی مستقل از متغیرهای مستقل  $\xi$  و  $y$  است، یعنی می توانیم بنویسیم:  $g = g(\xi, y)$ . هم چنین دیده می شود که

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_y = -x, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_\xi = \eta.$$

## ۳.۶ آنتالپی

■ آنتالپی: <sup>۲</sup> تابع آنتالپی به شکل زیر تعریف می شود:

$$H = E - J \cdot X \quad (۶۶)$$

به عنوان مثال برای یک گاز که در آن  $J = -P$  و  $X = V$  است تابع آنتالپی برابر است با:

$$H = E + PV. \quad (۶۷)$$

$V, P, E$  تعریف شده است. تغییرات آنتالپی بین دو حالت مختلف تعادلی برابر است با:

$$dH = dE + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP \quad (۶۸)$$

و از آنجا

$$dH = TdS + VdP. \quad (۶۹)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (۷۰)$$

حال اگر فرآیندی که سیستم طی می کند یک فرآیند به اصطلاح هم فشار باشد ( $J = constant$ ) در این صورت از رابطه بالا بدست می آوریم:

$$dH = TdS$$

اما می دانیم که برای فرایندهای دلخواه

$$TdS \geq dQ$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$dH \geq dQ, \quad \text{فشار هم فرایندهای برای} \quad (۷۱)$$

Entropy<sup>۳</sup>



بنابراین می توان انتالپی را به شکل زیر تعریف کرد:

بیشترین گرمایی را که می توان در یک فرآیند هم فشار به یک سیستم داد آنتالپی آن سیستم نام دارد.

حال سوال می کنیم که انتالپی تحت چه نوع شرایط و قیود خارجی کاهش می یابد؟ برای پاسخ به این سوال سیستمی را در نظر بگیرید که با دیواره های بی در رو احاطه شده باشد و تحت یک نیروی خارجی ثابت  $J$  قرار دارد. مثلاً می توانید گازی پارامغناطیسی را در نظر بگیرید که در حجم ثابت و میدان مغناطیسی ثابت خارجی قرار دارد، یا یک دی الکتریک را که در میدان الکتریکی خارجی ثابت قرار دارد. در هر فرآیندی که این سیستم طی می کند، میزان کار داده شده به سیستم یعنی  $dW$  کمتر از میزان کاری است که نیروی خارجی انجام می دهد یعنی

$$dW \leq J \cdot dX. \quad (72)$$

دلیل اش هم این است که همواره مقداری اتلاف به شکل های گوناگون وجود دارد که باعث می شود همه کار خارجی نصیب سیستم نشود. مثلاً اگر گازی را تحت فشار ثابت خارجی قرار دهیم، مقداری از نیروی خارجی صرف غلبه بر اصطکاک می شود و بخش کمتری از آن صرف تراکم گاز خواهد شد. با استفاده از قانون اول ترمودینامیک  $dE = dQ + dW$  و این که سیستم توسط دیواره های بی در رو احاطه شده است، نتیجه می گیریم که:

$$dE \leq J \cdot dX. \quad (73)$$

و چون  $J$  ثابت است نتیجه می گیریم  $d(E - JX) \leq 0$  و یا  $dH \leq 0$ . بنابراین:

■ در سیستمی که تحت تاثیر نیروی خارجی قرار دارد (مثل فشار ثابت) و با دیواره های بی در رو نیز احاطه شده است، انتالپی همواره کاهش می یابد و تغییرات آن وقتی به صفر می رسد که سیستم حالت تعادل رسیده باشد.

## ۴.۶ انرژی آزاد هلمهولتز

■ انرژی آزاد هلمهولتز<sup>۳</sup>

energy fee Helmholtz<sup>۳</sup>

انرژی آزاد هلمهولتز با یک تبدیل لژاندار نسبت به زوج متغیر  $S$  و

$T$  تعریف می شود. یعنی

$$F := E - S \frac{\partial E}{\partial S} = E - TS \quad (74)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dF = dE - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV. \quad (75)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (76)$$

انرژی آزاد هلمهولتز در بین پتانسیل های ترمودینامیکی اهمیت ویژه ای دارد. برای درک این اهمیت به موضوع زیر توجه می کنیم. فرض کنید که هیچ کاری روی یک سیستم انجام نمی شود (مثلا حجم گاز ثابت می ماند). هم چنین فرض کنید که دمای این سیستم ثابت است. در این صورت مطابق با قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$dE = dQ + dW = dQ \quad (77)$$

و چون که  $dQ \leq TdS$  نتیجه می گیریم که

$$dE \leq TdS. \quad (78)$$

اما از آنجا که دما ثابت است می توانیم بنویسیم

$$d(E - TS) = dF \leq 0. \quad (79)$$

بنابراین به نتیجه مهم زیر می رسیم که :

در سیستمی که در دمای ثابت قرار دارد و کاری روی آن انجام نمی شود ( مثل گازی که در حجم و دمای ثابت قرار دارد) انرژی آزاد هلمهولتز همواره کاهش می یابد و تغییرات آن وقتی به صفر می رسد که سیستم به حال تعادل رسیده باشد. دلیل اهمیت انرژی آزاد هلمهولتز آن است که قیودی که تحت آن این پتانسیل کم می شود قیود رایجی هستند که به راحتی قابل اعمال هستند.

## ۵.۶ انرژی آزاد گیبس

■ انرژی آزاد گیبس

۴

انرژی آزاد گیبس با تبدیل لژاندر نسبت به هر دو متغیر  $S$  و  $V$  بدست می آید:

$$G := E - S \frac{\partial E}{\partial S} - V \frac{\partial E}{\partial V} = E - ST - V(-P) \quad (۸۰)$$

و در نتیجه

$$G = E - ST + PV. \quad (۸۱)$$

با توجه به این که

$$dE = TdS - PdV, \quad (۸۲)$$

بدست می آوریم

$$dG = -SdT + VdP \quad (۸۳)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (۸۴)$$

■ سیستمی را در نظر بگیرید که در دمای ثابت و فشار ثابت قرار دارد. در این صورت هر فرآیندی که این سیستم طی کند باعث می شود که انرژی گیبس آن کاهش یابد یا ثابت بماند.

برای فهمیدن این موضوع به رابطه  $dE = dQ + dW$  توجه می کنیم. می دانیم برای فرایندهای گفته شده روابط  $dQ \leq TdS$  و

$dW \leq -PdV$  برقرارند. بنابراین

$$dE \leq TdS - PdV \quad (۸۵)$$

Gibbs Free Energy<sup>۴</sup>

و چون دما و فشار ثابت هستند به این نتیجه می‌رسیم که

$$dG \equiv d(E - TS + PV) \leq 0 \quad (۸۶)$$

■ سیستم‌های با تعداد ذرات متغیر:

تا کنون در همه بحث‌های خود فرض کرده‌ایم که تعداد ذرات یک سیستم ثابت است و تغییر نمی‌کند. اما این فرض در موارد متعددی مثل واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی ممکن است صحیح نباشد. به عنوان مثال وقتی که بخار آب با آب در حال تعادل است، افزایش فشار باعث می‌شود که مقدار بیشتری از بخار میعان حاصل کند و تبدیل به آب شود. در این جا با گازی روبرو هستیم که تعداد ذرات آن ثابت نیست. به عبارت دقیق‌تر در این جا با همزیستی دو فاز مایع و بخار از یک ماده روبرو هستیم. در این مثال اگر تعداد مولکول‌های بخار را  $N_s$  و تعداد مولکول‌های درون آب را با  $N_w$  نشان دهیم، علاوه بر حجم، فشار و دما  $N_w$  و  $N_s$  نیز جزء متغیرهای ترمودینامیکی هستند. در مثال دیگر می‌توانید یک واکنش شیمیایی مثل



را در نظر بگیرید. تغییرات فشار می‌تواند این واکنش را به سمت چپ یا راست سوق دهد و تعداد مولکول‌های این مواد را تغییر دهد. در این مثال نیز  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$ ,  $N_D$  جزء متغیرهای ترمودینامیکی هستند. برای این نوع سیستم‌ها رابطه  $dE = TdS + J \cdot dX$  می‌بایست به صورت زیر اصلاح شود:

$$dE = TdS + J \cdot dX + \mu \cdot dN \quad (۸۸)$$

که در آن  $\mu \cdot dN$  نماد خلاصه‌ای است برای  $\sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$  و  $c$  تعداد ترکیب‌های شیمیایی مختلف در سیستم است. منظور از  $\mu_i dN_i$  کاری است که برای افزودن  $dN_i$  مولکول از نوع  $i$  باید انجام دهیم.  $\mu_i$  پتانسیل شیمیایی برای مولکول نوع  $i$  است.

## ۷ بعضی از روابط مفید بین کمیت های ترمودینامیکی

از میان روابطی که بین کمیت های ترمودینامیکی بخصوص پتانسیل های ترمودینامیکی وجود دارند دو نوع رابطه اهمیت اساسی دارند یکی رابطه گیبس دوهایم<sup>۵</sup> و دیگری مجموعه روابط ماکسول<sup>۶</sup> که در این بخش به آنها می پردازیم.

### ۱.۷ رابطه گیبس دوهایم

می دانیم که

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (۸۹)$$

این رابطه تغییرات  $E$  را به تغییرات  $S$ ،  $N$  و  $V$  ربط می دهد. هم چنین این رابطه بیان می کند که می توان  $E$  را به صورت تابعی از متغیرهای مستقل  $S$ ،  $V$ ،  $N$  نوشت:

$$E = E(S, V, N). \quad (۹۰)$$

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

$$\lambda E = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N). \quad (۹۱)$$

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

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N. \quad (۹۲)$$

اما از رابطه ( ) می دانیم که

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} = -P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (۹۳)$$

از تلفیق این دو رابطه اخیر بدست می آوریم:

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (۹۴)$$

این رابطه، رابطه گیبس دوهیم نامیده می شود. این رابطه از آن جهت اهمیت دارد که تا کنون ما فقط رابطه ای بین تغییرات توابع حالت  $E$ ،  $S$  و  $T$  و نظایر آن داشتیم. اما این رابطه بین خود این کمیت ها رابطه مستقیمی برقرار می کند.

Gibbs-Duheim Relations<sup>۵</sup>

Maxwell Relations<sup>۶</sup>

## ۲.۷ روابط ماکسول

می توان بین مشتقات توابع ترمودینامیکی روابط گوناگونی بدست آورد. همه این روابط از یک قضیه ساده ریاضی نتیجه می شوند که بیان می کند برای هر تابع مشتق پذیر رابطه  $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$  درست است. به عنوان مثال رابطه  $dE = TdS - PdV$  را در نظر بگیرید که نتیجه می دهد:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (95)$$

حال می توان از طرفین رابطه بالا مشتق گرفت و از تساوی  $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$  استفاده کرده که نتیجه خواهد داد:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (96)$$

این رابطه یک رابطه ماکسول<sup>۷</sup> است. به عنوان یک مثال دیگر از روابط ماکسول به رابطه انرژی آزاد توجه می کنیم. داریم:

$$dF = -SdT - PdV \quad (97)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (98)$$

حال به مشتق گیری از طرفین و عوض کردن جای مشتق ها بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (99)$$

این رابطه یکی دیگر از روابط ماکسول است.

---

## ۸ قانون سوم ترمودینامیک

این قانون که متکی بر مشاهدات تجربی بی شمار است و در سال ۱۹۳۰ توسط والتر نرنست<sup>۸</sup> فرمول بندی شده ، بیان می کند که انتروپی یک سیستم ترمودینامیکی وقتی که دما به سمت صفر میل می کند به سمت یک ثابت جهانی میل می کند که می توان آن را مساوی صفر گرفت. معنای

<sup>۷</sup>Maxwell Relations  
<sup>۸</sup>Walter Nernst

این حرف این است که وقتی دما به سمت صفر میل می کند، آنتروپی یک سیستم مستقل از تمامی مختصه های دیر نظیر حجم، فشار، و هر نوع مختصه دیگری است. اگر تمامی مختصه های دیگر را جمعاً با  $X$  نشان دهیم این قانون بیان می کند که

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, X) = 0. \quad (1.00)$$

از این قانون می توان نتایج زیر را بدست آورد.

یک:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0 \quad (1.01)$$

با توجه به رابطه  $dE = TdS + J \cdot dX$  که آن را به صورت  $TdS = dE - J \cdot dX$  بازنویسی می کنیم نتیجه می گیریم که

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = -\frac{J}{T} \rightarrow 0. \quad (1.02)$$

بنابراین نسبت فشار به دما در صفر مطلق به سمت صفر میل می کند.

دو: با توجه به رابطه

$$S(T, X) - S(0, X) = \int_0^T \frac{C_X(T')}{T'} dT' \quad (1.03)$$

و این که سمت چپ در حد  $T \rightarrow 0$  به یک عدد محدود میل می کند و واگرا نمی شود، نتیجه می گیریم که

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_X(T) = 0. \quad (1.04)$$

بنابراین هر نوع ظرفیت گرمایی می بایست در حد  $T \rightarrow 0$  به سمت صفر میل کند.

سه: هر نوع ضریب انبساط گرمایی نیز در حد  $T \rightarrow 0$  صفر خواهد شد. برای اثبات توجه می کنیم که مطابق با روابط ماکسول و تعریف

ضریب انبساط گرمایی به صورت کلی داریم:

$$\alpha_X := \frac{1}{X} \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_J = \frac{1}{X} \left( \frac{\partial S}{\partial J} \right)_T = 0. \quad (1.05)$$

به این ترتیب مطالب مقدماتی ما در باره ترمودینامیک به پایان می رسد و آماده می شویم که به زیربنای میکروسکوپی این علم یعنی مکانیک آماری بپردازیم.

## ۹ مسئله ها:

■ مسئله اول: الف: از این که در نقطه تعادل آنتروپی مقدار ماکزیمم دارد استفاده کنید و نشان دهید که به ازای تمام مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  نامساوی زیر برقرار است:

$$\alpha^2 \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + 2\alpha\beta \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} + \beta^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0 \quad (106)$$

ب: از نامساوی فوق استفاده کنید و نشان دهید که

$$\frac{\partial P}{\partial V_E} \leq 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial T}{\partial E_V} \geq 0. \quad (107)$$

پ: همچنین نشان دهید که تراکم پذیری آدیاباتیکی مقدارش منفی نیست یعنی

$$\frac{\partial P}{\partial V_S} > 0. \quad (108)$$

■ مسئله دوم: آنتروپی  $n$  مول از یک گاز ایده آل برابر است با:

$$S = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[ \frac{VnT^{3/2}}{V_0n_0T_0^{3/2}} \right], \quad (109)$$



که در آن  $V_0, n_0, T_0$  ثابت هستند. معادله حالت این گاز نیز برابر است با:  $PV = nRT$ .

۱- انرژی داخلی گاز را حساب کنید.

۲- پتانسیل شیمیایی را حساب کنید.