

روابط ماکسول

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۱ اردیبهشت ۱۴۰۲

۱ مقدمه

آنچه که ما در آزمایشگاه انجام می دهیم این است که یک پارامتر سیستم ترمودینامیکی را تغییر می دهیم و میزان تغییرات پارامترهای دیگر را اندازه می گیریم. می خواهیم بفهمیم یک سیستم ترمودینامیکی چگونه به تغییرات این پارامترها واکنش نشان می دهد. مثلا حجم را ثابت نگاه می داریم و گرما به سیستم وارد می کنیم تا ببینیم دمای آن چقدر بالا می رود. به این ترتیب ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت را معین می کنیم که آن را با C_v نشان می دهیم. یا فشار یک گاز را ثابت نگاه می داریم و دمای آن را زیاد می کنیم تا بفهمیم ضریب انبساط حجمی اش چقدر است. یا مثلا در فرایند ژول تامپسون انتالپی آن را ثابت نگاه می داریم تا میزان تغییرات دما را نسبت به فشار بسنجیم. در مطالعه ترمودینامیک پس از فهم اصول موضوع و تبعات آنها، یکی از مهم ترین کارها مطالعه این تغییرات است. بعضی از این تغییرات بی واسطه با شهود و حواس ما مربوط اند، از جمله کمیت های زیر

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \text{ضریب انبساط حجمی در فشار ثابت} \quad (1)$$

$$\kappa_T := \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \text{ضریب تراکم پذیری در دمای ثابت} \quad (2)$$

$$\kappa_S := \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad \text{ضریب تراکم پذیری آدیاباتیکی} \quad (۳)$$

$$C_v := T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad \text{ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت} \quad (۴)$$

و

$$C_p := T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad \text{ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت} \quad (۵)$$

■ مثال: این ضرایب را برای گاز ایده آل حساب کنید.

حل: برای گاز ایده آل می دانیم:

$$PV = NRT, \quad U = cNRT, \quad S = S_0 + NR \ln U^c V = S_0 + NRc \ln U + NR \ln V. \quad (۶)$$

بنابراین بدست می آوریم:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{NR}{P} = \frac{NR}{PV} = \frac{NR}{NRT} = \frac{1}{T}. \quad (۷)$$

بنابراین هر چه گاز گرم تر باشد، ضریب انبساط حجمی آن کمتر است. هم چنین

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \frac{-NRT}{P^2} = \frac{NRT}{PV^2} = \frac{1}{V} \quad (۸)$$

که نشان می دهد هر چه حجم گاز بیشتر باشد، ضریب تراکم آن کمتر است. برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه می بایست انتروپی را

بر حسب حجم و دما بنویسیم یعنی

$$S = S_0 + NRc \ln(cNRT) + NR \ln V$$

و در نتیجه

$$C_v \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{NRc}{T} = NRc. \quad (9)$$

برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت می بایست، آنتروپی را بر حسب فشار و دما بنویسیم یعنی

$$S = S_0 + NRc \ln(cNRT) + NR \ln \frac{NRT}{P} \quad (10)$$

و در نتیجه

$$C_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{NRc}{T} + NR = NR(c+1). \quad (11)$$

و بالاخره برای محاسبه ضریب تراکم پذیری آدیاباتیکی، آنتروپی را بر حسب فشار و حجم می نویسیم، یعنی

$$S = S_0 + NRc \ln(cPV) + NR \ln V. \quad (12)$$

در نتیجه وقتی که $dS = 0$ است، داریم

$$0 = NRc \frac{1}{P} dP + NRc \frac{1}{V} dV + NR \frac{1}{V} dV \quad (13)$$

و از آنجا

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{c}{c+1} \frac{1}{P}. \quad (14)$$

■ مثال: ضریب انبساط حجمی و ضریب تراکم پذیری همدم را برای گاز واندروالس حساب کنید. هم چنین ظرفیت

گرمایی ویژه در حجم ثابت، ظرفیت گرمای ویژه در فشار ثابت و تراکم پذیری آدیاباتیکی را برای این گاز بدست آورید.

حل: برای گاز واندروالس می دانیم:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad u = cRT - \frac{a}{v}. \quad (15)$$

بنابراین بدست می آوریم:

$$dP = \frac{R}{v-b} dT + \left[\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right] dv. \quad (16)$$

با محاسبه ساده و سراسر بدست می آوریم:

$$\alpha = \frac{R(v-b)}{vRT - \frac{2a}{v^2}(v-b)}, \quad \kappa_T = \frac{1}{\frac{RTv}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^2}}. \quad (17)$$

دقت کنید که در حد $a, b \rightarrow 0$ این دو رابطه به رابطه های نظیرشان برای گاز ایده آل تبدیل می شوند. در نگاه اول به نظر می رسد که برای آنکه سه کمیت دیگر را حساب کنیم، همانطور که در مورد گاز ایده آل عمل کردیم، می بایست قبلا عبارت آنتروپی را حساب کرده باشیم. اما واقعا نیازی به عبارت آنتروپی نداریم، چرا که آنچه که مورد نیاز است نه خود آنتروپی بلکه نحوه تغییرات آن بر حسب دیگر متغیرهاست و این تغییرات را از معادله اساسی ترمودینامیکی یعنی

$$du = Tds - Pdv \quad (18)$$

می دانیم. در واقع با استفاده از این رابطه می دانیم که

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

و در نتیجه

$$c_v \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = cR, \quad (20)$$

که نشان می دهد ظرفیت گرمایی ویژه گاز وندروالس با گاز ایده آل تفاوتی ندارد. می توانیم بازم از روابط اساسی گاز واندروالس استفاده کنیم و بنویسیم (15) می دانیم

$$\begin{aligned} du &= cRdT + \frac{a}{v^2} dv \\ dP &= \frac{R}{v-b} dT + \left(\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right) dv. \end{aligned} \quad (21)$$

این دو رابطه با رابطه (۱۸) به ما اجازه می دهند که براحتی کمیت های دلخواه را حساب کنیم. اگر در همان رابطه (۲۲) را بر حسب dP و dT بنویسیم (یعنی از رابطه (۲۱)) استفاده کنیم خواهیم داشت:

$$cRdT = TdS - (P + \frac{a}{v^2})dv = TdS - (P + \frac{a}{v^2})[\frac{dP - \frac{R}{v-b}dT}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}}] \quad (22)$$

و در نتیجه با قرار دادن $dP = 0$ پس از کمی ساده کردن به ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت دست پیدا می کنیم:

$$c_P = [c + \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{v^3RT}}]R. \quad (23)$$

به همین ترتیب می توانیم ضریب تراکم پذیری آدیباتیک را حساب کنیم. برای این کار کافی است که از رابطه (۲۱) استفاده کنیم و در (۲۲) را بر حسب dP و dv بنویسیم. نتیجه پس از ساده کردن این است:

$$\kappa_S = \frac{1}{v} \frac{c(v-b)^2}{(c+1)RT - \frac{2ac}{v^3}(v-b)^2}. \quad (24)$$

در حد $a, b \rightarrow 0$ این رابطه به همان رابطه گاز ایده آل یعنی $\kappa_S = \frac{c}{c+1} \frac{1}{P}$ تبدیل می شود.

آیا راه ساده تری برای این محاسبات وجود داشت؟ مثلاً برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت می توانستیم بنویسیم:

$$S(T, P) = S(t, V(T, P)) \quad (25)$$

و از آنجا

$$T(\frac{\partial S}{\partial T})_P = T[(\frac{\partial S}{\partial T})_V + (\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_P] = C_V + T(\frac{\partial S}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_P \quad (26)$$

و با توجه به اینکه

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_P = V\alpha \quad (27)$$

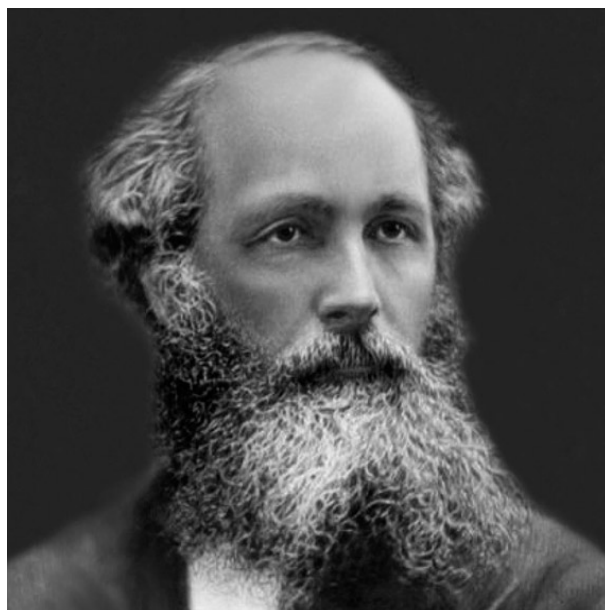
می توانیم بنویسیم:

$$C_P = C_V + TV\alpha(\frac{\partial S}{\partial V})_P. \quad (28)$$

اگر مشتق $(\frac{\partial S}{\partial V})_P$ را می توانستیم محاسبه کنیم، آنوقت یک رابطه کلی بین ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت برای هر سیستمی پیدا می کردیم. از این مثال معلوم است که مشتق کمیت های ترمودینامیکی بر حسب یکدیگر ممکن است در درک بسیاری از روابط مهم ترمودینامیکی و ایجاد رابطه های کلی بین آنها مهم باشد. در واقع کمیت هایی که در بالا معرفی کردیم تنها کمیت هایی نیستند که در عمل و در مطالعه پدیده های ترمودینامیکی با آنها مواجه می شویم. برای درک تنوع چنین مشتقاتی کفایت به یک سیستم ساده مثلا یک گاز با مختصات (V, P, T) نگاه کنیم که در آن تعداد ذرات نیز ثابت است. برای چنین گازی می دانیم که کمیت های زیر نیز توابع یا مختصات ترمودینامیکی هستند: (U, S, F, H, G) همواره می توانیم کمیت هایی با تعریف کلی

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \quad (29)$$

در نظر آوریم که ممکن است با آنها سروکار پیدا کنیم. براحتی معلوم می شود که تعداد کلی مشتق هایی از نوع بالا که می توانیم تعریف کنیم برابر است با: $\mathcal{N} = \binom{8}{3} \times 6 = 336$. مثلا کمیتی مثل $(\frac{\partial S}{\partial P})_V$ بیان می کند که اگر حجم را ثابت نگاه داریم و در عوض فشار را زیاد کنیم آنتروپی چگونه تغییر می کند و کمیتی مثل $(\frac{\partial S}{\partial V})_U$ بیان می کند که در یک انبساط آزاد که انرژی ثابت است آنتروپی چگونه با حجم تغییر می کند. بعد از فهم اصول موضوع ترمودینامیک و معنای آنها اکنون وقت آن رسیده است که یاد بگیریم این مشتق ها را چگونه حساب کنیم و روابط بین آنها را بفهمیم. آنچه که در این هدف به ما کمک می کند چیزی نیست جز روابط ماکسول بعلاوه یک راهنمایی کوچک دیگر. با دانستن روابط ماکسول و آن راهنمایی براحتی می توانیم از پس حل هر مسئله ای برآییم. به یک معنا می توان گفت این فصل تقریبا همه آنچه را در بر دارد که می توانید آن را ریاضیات ترمودینامیک به زبان ساده بخوانید.



شکل ۱: جیمز کلرک ماکسول

جیمز کلرک ماکسول (۱۸۳۱-۱۸۷۹ میلادی) ریاضی فیزیکدان اسکاتلندی است که بزرگترین دانشمند قرن نوزدهم است که بیشترین تاثیر را در شکل گیری فیزیک قرن بیستم داشته است. با ابداع نظریه الکترومغناطیسی وی بعد از نیوتن دومین وحدت بزرگ را بین پدیده های طبیعت یعنی الکتریسته، مغناطیس و نور ایجاد کرد. نظریه الکترومغناطیسی او راه را هم برای کشف نسبیت خاص و هم برای مکانیک کوانتومی در ابتدای قرن بیستم گشود. هم چنین به همراه بولتزمن یکی از بنیانگذاران نظریه جنبشی گازهاست و ابداعات پیشتازانه ای در ترمودینامیک دارد از جمله روابطی که به نام خود او نامیده می شوند و موضوع این درس هستند. یک کتاب از اشعار خود او نیز باقی مانده است.

۲ روابط ماکسول

روابط ماکسول چیزی نیست جز روابطی که دو به دو بین مشتق هایی که گفتیم وجود دارد. بدست آوردن این روابط بسیار ساده است و مطلقا نیازی به یادسپاری آنها به حافظه نیست. برای شروع بیا باید از انرژی شروع کنیم. این روابط را برای هر سیستم ترمودینامیکی می توان بدست آورد. برای یادگرفتن این روابط را برای یک گاز بدست می آوریم، خواننده می تواند آن را برای هر سیستم دیگری مثلا یک سیستم مغناطیسی، یا الکتریکی یا

یک سیستم مرکب نیز بدست آورد. مهم منطقی است که برای اثبات آنها به کار می بریم. برای شروع از تابع انرژی شروع می کنیم. می دانیم که رابطه دیفرانسیل انرژی چنین است.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

از این رابطه نتیجه می گیریم:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad , \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (30)$$

با استفاده از رابطه

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

که برای توابع مشتق پذیر (که توابع ترمودینامیکی نیز چنین اند) بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$$

رابطه بالا یک نمونه از روابط ماکسول است. در این رابطه دو نکته مهم قابل توجه است. نکته اول این که همواره مختصات مزدوج به صورت قطری قرار گرفته اند: (T, S) در یک قطر و (P, V) در قطر دیگر و این خاصیت در همه روابط ماکسول وجود دارد. بنابراین همواره می توان تقریباً به صورت کورکورانه روابط ماکسول را بدون مراجعه به هیچ کتابی یا جدولی نوشت. تنها چیزی که باقی می ماند آن است که علامت این رابطه را درست تعیین کنیم و این کار نیز در اغلب موارد ولی نه در همه آنها با کمک گرفتن از شهود فیزیکی امکان پذیر است. رابطه بالا از نوعی است که احتمالاً با استفاده از شهود فیزیکی نمی توان علامت آن را تعیین کرد. در ادامه درس به روابطی خواهیم رسید که تعیین علامت آنها با شهود فیزیکی بسیار ساده است. با این توصیف به اولین سری روابط ماکسول می پردازیم که همگی از رابطه دیفرانسیلی انرژی بدست آمده اند.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \end{aligned} \quad (31)$$

هر آنچه را که برای تابع انرژی انجام دادیم می توانیم برای تابع انرژی آزاد نیز انجام دهیم که منجر به روابط ماکسول زیر می شود.

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \end{aligned} \quad (32)$$

برای مثالی از آن نوع که می توان علامت آن را با شهود فیزیکی پیدا کرد به رابطه اول از این سری نگاه می کنیم.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (33)$$

وقتی که دما ثابت است مسلم است که اگر حجم را زیاد کنیم آنتروپی زیاد می شود (زیرا بعدا یاد خواهیم گرفت آنتروپی با تعداد حالت های میکروسکوپی ای که یک سیستم میکروسکوپی می تواند اختیار کند مرتبط است). بنابراین کمیت سمت چپ یک کمیت مثبت است. از طرفی می دانیم که وقتی حجم ثابت است اگر دمای یک گاز را زیاد کنیم فشار آن نیز زیاد خواهد شد بنابراین عبارت سمت راست نیز مثبت است و در نتیجه علامت نسبی این دو عبارت می بایست مثبت باشد. با همین نوع استدلال می توانیم علامت بسیاری از روابط دیگر ماکسول را تعیین کنیم.

با نوشتن تابع انتالپی دسته دیگری از روابط ماکسول بدست می آید.

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}. \end{aligned} \quad (34)$$

هم چنین با نوشتن تابع گیبس یک دسته دیگر از این روابط به شکل زیر بدست می آیند.

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}. \end{aligned} \quad (35)$$

پتانسیل هایی که تا کنون تعریف کرده بودیم همگی با تبدیل لژاندر نسبت به متغیرهای آنتروپی و حجم یا هر دو بدست آمده بودند. اما می توان دسته دیگری از پتانسیل ها را تعریف کرد که از تبدیل لژاندر نسبت به تعداد ذرات بدست می آیند. این پتانسیل ها را با نام های جدیدی که در زیر آمده مشخص می کنیم. روابط ماکسول ناشی از این پتانسیل ها نیز در جدول های زیر مشخص شده اند.

$$dU[\mu] = TdS - PdV - Nd\mu$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,N}. \end{aligned} \quad (36)$$

$$dU[T, \mu] = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,N}. \end{aligned} \quad (37)$$

$$dU[P, \mu] = TdS + VdP - Nd\mu$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} &= -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,N} \\
 \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} &= -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,N}.
 \end{aligned}
 \tag{۳۸}$$

آنچه که در جدول های بالا تحت نام روابط ماکسول آمده است، نقش اساسی در حل مسایل مربوط به فرایندهای ترمودینامیک دارد. به کمک این روابط است که می توانیم همه کمیت ها را بر حسب آنچه که در آزمایشگاه اندازه می گیریم مثل ضریب تراکم پذیری همدم، ضریب تراکم پذیری بی دررو، ضریب انبساط همدم، و یا ظرفیت های گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت بفهمیم. اما همیشه این طور نیست که روابط ترمودینامیکی ما به طور سراسر است به استفاده از این روابط بینجامند، بلکه لازم است از بعضی نکات و روش ها استفاده کنیم. در زیر چندتا از این نکات را همراه با مثال ها بیان می کنیم.

■ نکته یک: هر جا که لازم باشد از روابط زیر بین مشتق ها استفاده می کنیم. این روابط را قبلا ثابت کرده ایم.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}
 \tag{۳۹}$$

یک رابطه مفید دیگر هم وجود دارد. یک تابع دلخواه را می توان به صورت های مختلف بر حسب دو تا از متغیرهای x, y, z نوشت. فرض ما این است که بین این سه متغیر یک رابطه حاکم است و همیشه می توان یکی را بر حسب آن دوتای دیگر نوشت. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$f(x, z) = f(x, y(x, z))
 \tag{۴۰}$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x
 \tag{۴۱}$$

که می توانیم آن را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x},
 \tag{۴۲}$$

که مثل این است که صورت و مخرج را بر ∂y تقسیم کرده ایم.

■ نکته دوم: همواره سعی می کنیم که پتانسیل ها را در صورت کسرها قرار دهیم.

مثال یک: می خواهیم کمیتی مثل

$$\alpha_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$$

را حساب کنیم. می توانیم چنین چیزی را ضریب انبساط بی در رو یا ضریب انبساط آدیاباتیکی بنامیم اگرچه این اصطلاح چندان معمول نیست. قبل از محاسبه بیایید خود را قانع کنیم که چرا این ضریب مثبت است. اگر به عکس این ضریب یعنی $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ نگاه کنیم درک شهودی این مسئله راحت تر می شود. تصور کنید که گازی را در یک محفظه قرار داده ایم و آن را عایق بندی کرده ایم به نحوی که با محیط بیرون مبادله گرما ندارد. هرگاه حجم این گاز زیاد شود، روی محیط بیرون کار انجام می دهد و این کار از محل کاهش انرژی داخلی اش تامین می شود. بنابراین دمای آن کم می شود. پس واقعا α_S مثبت است. برای محاسبه آن به ترتیب زیر عمل می کنیم:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} \quad (43)$$

سپس دقت می کنیم که

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

و

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

طرف دوم این عبارت از معادله حالت بدست می آید. از آنجا که به این عبارت زیاد بر می خوریم، بهتر است یک بار آن را به خاطر بسپاریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (44)$$

با ترکیب این روابط می فهمیم که:

$$\alpha_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \frac{\kappa C_V}{VT\alpha}. \quad (45)$$

می توان این رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$\alpha \alpha_S = \frac{\kappa C_V}{VT}. \quad (46)$$

مثال دو: می خواهیم کمیتی مثل $(\frac{\partial P}{\partial U})_G$ را حساب کنیم. این کمیت معنای آزمایشگاهی روشنی ندارد و احتمالا هیچگاه در تجزیه تحلیل شرایط معمول در یک سیستم ترمودینامیکی به آن برنخواهیم خورد. با این وجود مهم است که بتوانیم آن را بر حسب کمیت های اندازه پذیر در آزمایشگاه بنویسیم. در این صورت به ترتیب زیر عمل می کنیم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_G\right]^{-1} \quad (47)$$

سپس دقت می کنیم که $dU = TdS - PdV$ است و بنابراین

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_G = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_G \quad (48)$$

بازهم با استفاده از رابطه سه گانه یعنی رابطه $-1 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ پتانسیل ها را به صورت کسر منتقل می کنیم و می نویسیم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G \equiv \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_G\right]^{-1} = \left[-T\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S + P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_V\right]^{-1} \quad (49)$$

حال از رابطه $dG = -SdT + VdP$ استفاده می کنیم و می نویسیم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G = \left[-T\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} + P\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + V}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}\right]^{-1} \quad (50)$$

در آخرین مرحله بازهم با استفاده از رابطه سه گانه مشتقات می نویسیم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{N}{T}C_P} = \frac{V\alpha}{\frac{C_P}{T}} \quad (51)$$

هم چنین از این استفاده می کنیم که

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (52)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{V\alpha} \quad (53)$$

با جایگذاری این دو رابطه آخر در (۵۰) و کمی ساده کردن بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_G = V\left(\frac{1}{S} - \frac{\alpha T}{C_P}\right)(C_P + V\alpha P) \quad (54)$$

حالا همه چیز بر اساس کمیت های اندازه پذیر در آزمایشگاه بیان شده است. البته می بایست آنروپی را نیز بر حسب دما و فشار داشته باشیم.

■ نکته سوم: هرگاه به مشتقات μ نسبت به کمیت های دیگر نیاز داشته باشیم از رابطه گیبس دوهایم استفاده می کنیم که بر مبنای

$$d\mu = -s dT + v dP$$

مثال:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (55)$$

■ نکته چهارم: هرگاه به مشتق آنروپی برخوردیم، آن را به صورت کسر منتقل می کنیم. اگر مناسب بود از روابط ماکسول برای

بازنویسی آن استفاده می کنیم در غیر این صورت صورت و مخرج را مطابق با نکته یک بر ∂T تقسیم می کنیم تا رابطه نهایی

ساده شود.

مثال:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}} = \frac{\frac{N}{T} c_p}{V\alpha} \quad (56)$$

■ مثال: نشان دهید که رابطه $\alpha = \frac{1}{T}$ به معنای این است که $\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = 0$.

حل: نخست توجه می کنیم که $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}$. حال از تعریف ظرفیت گرمایی استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \quad (57)$$

با عوض کردن جای مشتق ها در عبارت آخر

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (58)$$

که در آخرین مرحله از یکی از روابط ماکسول استفاده کرده ایم. اما آخرین مشتق برابر است با

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right)_P = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T - V}{T^2} = \frac{V\alpha T - V}{T^2} = 0. \quad (59)$$

]

حال می توانیم به چند فرایند ساده توجه کنیم و یاد بگیریم چگونه از این روابط استفاده می شود.

۳ تراکم بی دررو

گازی را در نظر بگیرید که در یک فرایند بی درروی ایستاوار فشار آن از P_i به P_f و حجم آن از V_i به V_f می رسد. می خواهیم تغییر دما، انرژی داخلی و پتانسیل شیمیایی این گاز را حساب کنیم. بدیهی است که اگر معادله اصلی گاز یعنی تابع $U(S, V, N)$ را داشته باشیم می توانیم دما، فشار و پتانسیل شیمیایی را به عنوان توابعی از این سه متغیر بدست آوریم: یعنی

$$T = T(S, V, N) \quad P = P(S, V, N) \quad \mu = \mu(S, V, N). \quad (60)$$

با حذف انتروپی از این معادلات می توانیم بنویسیم:

$$T = T(P, V, N) \quad U = U(P, V, N), \quad \mu = \mu(P, V, N) \quad (61)$$

به این ترتیب می توانیم هر سه کمیت های خواسته شده را بدست آوریم. اما در این جا یک اگر بزرگ وجود دارد و آن اینکه معمولاً معادله اصلی را نمی دانیم. در واقع بدست آوردن معادله اصلی کاری است که نه در ترمودینامیک بلکه در مکانیک آماری و با توجه به ساختار میکروسکوپی ماده انجام می شود و در آنجا نیز تقریباً در همه موارد این معادله با استفاده از تقریب ها و مدل های ساده بدست می آید. اما کار آزمایشگر در آزمایشگاه ترمودینامیک این است که بتواند پاسخ این سوالها را با استفاده از دانش ترمودینامیکی اش و هم چنین اندازه گیری کمیت های مختلف مربوط به گاز بدست بیاورد. برای چنین کاری از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, N} dP \quad (62)$$

و یا با استفاده از آنچه که تا کنون آموخته ایم

$$dT = \frac{Tv\alpha}{c_p} dP \quad \frac{dT}{T} = \frac{v\alpha}{c_p} dP. \quad (63)$$

با داشتن جدول هایی که برای کمیت هایی مثل ضریب انبساط و ضریب انبساط همدم وجود دارد می توان انتگرال طرف راست را محاسبه کرد. به همین ترتیب می توان تغییر پتانسیل شیمیایی را تعیین کرد. برای این کار از رابطه زیر

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} dP = \left(v - \frac{sTv\alpha}{c_p}\right) dP \quad (64)$$

و برای تغییر انرژی داخلی نیز از رابطه زیر استفاده می کنیم.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,N} dP = (-T\alpha V + PV\kappa_T) dP. \quad (65)$$

به این ترتیب می توانیم برای تغییرات بسیار کوچک از خود این روابط و برای تغییرات بزرگ تر در یک مسیر معین از انتگرال این روابط استفاده کنیم و تغییر پارامترهای یک سیستم ترمودینامیکی را بدست آوریم. آنچه که مهم است و باید آن را تکرار کنیم این است که کار ترمودینامیک بدست آوردن معادله اصلی نیست بلکه تعیین پارامترهای یک سیستم است وقتی که بعضی از قیود سیستم را تغییر می دهیم. در این راه تنها چیزی که آزمایشگر و نظریه پرداز ترمودینامیک در دست دارد همین روابط بین مشتقات کمیت ها و هم چنین کمیت هایی است که در آزمایشگاه قابل اندازه گیری اند. به این ترتیب ترمودینامیک تبدیل به شاخه ای از علم فیزیک می شود که توانایی پیش بینی دقیق پدیده ها را دارد. هم چنین با اندازه گیری هایی که انجام می شود و تحلیل فرایندها ترمودینامیک می تواند تعیین کند که آیا معادله اصلی ای که برای یک سیستم از طریق مکانیک آماری تولید شده دقیق هست یا اینکه احتیاج به اصلاح دارد.

۴ تراکم همدم

پدیده دیگری که مطالعه می کنیم تراکم همدم است. گازی را در نظر بگیرید که در دمای ثابت تراکم می شود و فشار آن از مقدار اولیه P_i به فشار ثانویه P_f می رسد. می پرسیم که در این فرآیند این گاز چه مقدار گرما با بیرون مبادله کرده است. برای پاسخ به این سوال توجه می کنیم که تغییر

آنتروپی برابر است با:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} dP = -\alpha V dP \quad (66)$$

و در نتیجه میزان گرمای جذب شده برابر است با:

$$\Delta Q = T\Delta S = TS(T, P_f, N) - TS(T, P_i, N). \quad (67)$$

هم چنین میزان تغییر انرژی داخلی این گاز نیز از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,N} dP = (-T\alpha V + PV\kappa_T)V dP. \quad (68)$$

۵ انبساط آزاد

حال فرآیند انبساط آزاد را در نظر می گیریم. یک گاز در سمت چپ یک محفظه با دیواره های آدیاباتیک (بی در رو) محبوس شده و در طرف راست آن خلاء وجود دارد. در دیواره سوراخی وجود دارد که گاز از درون آن به سمت راست محفظه نشت می کند. حجم گاز از U_i به U_f تغییر می کند. از آنجا که گاز هیچ نوع کاری انجام نمی دهد و گرما نیز مبادله نمی کند بنابراین انرژی سیستم ثابت است. سوال این است که دمای چقدر تغییر می کند. در این صورت کمیتی که باید محاسبه کنیم عبارت است از:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV \quad (69)$$

اما با استفاده از روابط ماکسول و آنچه که در این فصل یاد گرفته ایم این عبارت را می توان به عبارت زیر که تماماً برحسب کمیت های اندازه پذیر نوشته شده تبدیل کرد:

$$dT = \left(\frac{P}{Nc_v} - \frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T}\right)_{U,N} dV. \quad (70)$$

برای تغییرات کوچک حجم می توان از همین رابطه استفاده کرد و تغییر دما را بدست آورد.

۶ سیستم های مغناطیسی

روابط ماکسول را می توان برای هر نوع سیستمی به همین روشی که برای یک گاز نوشتیم بدست آورد. به عنوان مثال فرض کنید با سیستمی سروکار داریم که علاوه بر متغیرهای معمولی که در بخش های پیشین بررسی کردیم خاصیت مغناطیسی نیز داشته باشد. در چنین سیستمی مغناطش کل نیز یک کمیت فزونور است که در معادله اساسی وارد می شود. برای چنین سیستمی داریم:

$$dU = TdS - PdV + BdM + \mu dN, \quad (۷۱)$$

که در آن M مغناطش کل و B میدان مغناطیسی است. قبلا تبدیل لژاندر نسبت به متغیر حجم را با آنتالپی نشان می دادیم. اما از آنجا که اکنون علاوه بر حجم مغناطش نیز یک کمیت فزونور دیگر است بهتر است که نامگذاری خود را تغییر دهیم. به همین دلیل به جای آنتالپی می نویسیم:

$$U[P] := U + PV \quad (۷۲)$$

در این صورت داریم:

$$dU[P] = TdS + VdP + BdM + \mu dN. \quad (۷۳)$$

تبدیل لژاندر نسبت به مغناطش نیز منجر به یک پتانسیل دیگر می شود که به صورت زیر است:

$$U[B] := U - BM. \quad (۷۴)$$

در این صورت داریم:

$$dU[B] = TdS - PdV - MdB + \mu dN \quad (۷۵)$$

هم چنین بجای پتانسیل گیبس از نماد و تعریف زیر استفاده می کنیم

$$U[T, P] = U - TS + PV \quad (۷۶)$$

که مشابه دیگری مثل پتانسیل زیر دارد

$$U[T, B] = U - TS - MB. \quad (۷۷)$$

طبیعی است که این ها تنها پتانسیل های قابل تعریف نیستند و می توان تعداد زیادی پتانسیل دیگر را نیز بسته به این که از انرژی یا انتروپی شروع می کنیم و نسبت به کدام متغیرها تبدیل لژاندر را اعمال می کنیم تعریف کرد. هر کدام از این پتانسیل ها منجر به یک مجموعه از روابط ماکسول می شوند که همگی ساختاری مشابه دارند و می توان شکل کلی آنها را با توجه به این که کدام متغیرها مزدوج ترمودینامیکی یکدیگر هستند نوشت و تنها می بایست علامت این روابط را با شهود فیزیکی یا با مراجعه به روابط اصلی تعیین کرد. بنابراین در این مورد تنها به ذکر دو دسته مثال اکتفا می کنیم تا با شکل کلی این روابط آشنا شویم. این روابط را در زیر نوشته ایم.

$$dU = TdS - PdV + BdM$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial M}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_{S,M} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial B}{\partial S}\right)_{V,M} \end{aligned} \quad (78)$$

$$dU[P] = TdS + VdP + BdM$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial M}\right)_{S,P} &= \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{S,M} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{S,P} &= \left(\frac{\partial B}{\partial S}\right)_{P,M} \end{aligned} \quad (79)$$

۷ مسئله ها:

■ **مسئله اول:** در آزمایش ژول-تامسون ممکن است به جای فشار اولیه و ثانویه، حجم اولیه و ثانویه را بدانیم. بنابراین احتیاج به کمیت

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h \text{ این کمیت را بر حسب کمیت های اندازه پذیر آزمایشگاهی یعنی } c_p, \alpha, \kappa_T$$

تعیین کنید.

■ **مسئله دوم:** حجم یک گاز به صورت بی دررو به اندازه یک درصد کم می شود. میزان تغییر پتانسیل شیمیایی گاز را بر حسب c_p, α, κ_T

پیدا کنید. در عبارت نهایی شما ممکن است بقیه کمیت های ترمودینامیکی مثل حجم و دما و نظایر آن نیز وجود داشته باشند.

■ **مسئله سوم:** نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (80)$$

سپس دو طرف را برای گاز واندروالس حساب کنید.

■ **مسئله چهارم:** نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -Tv \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P \right] \quad (81)$$

سپس دو طرف این رابطه را برای سیستمی که معادله حالت زیر را دارد حساب کنید:

$$P\left(v + \frac{A}{T^2}\right) = RT. \quad (82)$$

■ **مسئله پنجم:** سیستمی از معادله حالت واندروالس پیروی می کند. یک مول از این سیستم به صورت همدمای T از یک حجم v_0

به حجم v_1 منبسط می شود. مقدار گرمای مبادله شده با سیستم را محاسبه کنید.

■ **مسئله ششم:** گازی را در نظر بگیرید که فرایند ژول-تامسون را طی می کند و فشار آن به اندازه dP تغییر می کند. تغییر انرژی داخلی

این گاز را بر حسب پارامترهای استاندارد (ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط حجمی و...) محاسبه کنید.

■ **مسئله هفتم:** گازی را در نظر بگیرید که در یک فرایند انبساط آزاد دمای آن به اندازه dT تغییر می کند. تغییر فشار dP را محاسبه کنید.

■ **مسئله هشتم:** یک مول از یک سیال واندروالس در محفظه ای به حجم V_1 و در دمای T_1 قرار دارد. یک شیر را باز می کنیم و اجازه

می دهیم که سیال به درون یک ظرف کاملاً خالی منبسط شود و حجم آن به V_2 برسد. دیواره های ظرف نیز طی این فرآیند عایق بندی شده

اند. دمای نهایی T_2 را پیدا کنید.

■ **مسئله نهم:** مول از یک سیال واندروالس در محفظه ای به حجم V_1 و در دمای T_1 قرار دارد. این سیال به صورت ایستاوار و بی دررو

منبسط شود و حجم آن به V_2 برسد. دمای نهایی T_2 را پیدا کنید.

■ **مسئله دهم:** یک پیستون در بالای یک محفظه استوانه ای قرار دارد. این استوانه حاوی گاز هلیوم است. دیوارهای جانبی استوانه نسبت

به عبور هلیوم نفوذ ناپذیرند و عایق بندی نیز شده اند. اما سطح پایینی استوانه رسانای گرماست و نسبت به عبور هلیوم نیز نفوذ پذیر است.

از طریق این سطح این ظرف با یک منبع در دمای ثابت T و پتانسیل شیمیایی ثابت μ_H در تماس است. مقدار تراکم پذیری گاز یعنی

$-\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP}\right)$ را بر حسب کمیت های استاندارد محاسبه کنید و نشان دهید که این کمیت واگرا می شود. دلیل فیزیکی این واگرایی چیست؟

■ **مسئله یازدهم:** نشان دهید که اگر ضریب انبساط در رابطه

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

صدق کند، آنگاه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت در رابطه زیر صدق می کند:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = 0$$

■ **مسئله دوازدهم:** در نزدیکی یک نقطه با دما و حجم مولی (T_0, v_0) حجم مولی یک سیستم از رابطه زیر پیروی می کند:

$$v = v_0 + a(T - T_0) + b(P - P_0).$$

هرگاه در همین دمای T_0 حجم مولی این سیستم به $v = v_0 + dv$ تغییر کند، میزان گرمایی که با سیستم مبادله می شود را حساب کنید.

■ **مسئله سیزدهم:** برای یک مول از یک سیستم ترمودینامیکی که در یک حالت معین قرار دارد، معلوم شده که تغییر فشاری به اندازه dP

در دمای ثابت T همراه است با مبادله گرمایی به اندازه $dQ = AdP$ که در آن A یک ثابت است. در این حالتی که سیستم در آن قرار دارد، ضریب انبساط گرمایی چقدر است؟

■ **مسئله چهاردهم:** در فرایند ژول-تامسون ممکن است به جای فشارهای اولیه و ثانویه، حجم های اولیه و ثانویه را داشته باشیم. در این

صورت احتیاج به کمیت $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_H$ خواهیم داشت. این کمیت را بر حسب کمیت های قابل اندازه گیری یعنی α, κ, c_p بیان کنید.

■ **مسئله پانزدهم:** ضریب تراکم پذیری بی در رو به صورت زیر تعریف می شود:

$$\beta_S := -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \quad (۸۳)$$

تعریف می شود. این کمیت را بر حسب c_p, κ, α, c_v بیان کنید.

■ **مسئله شانزدهم:** نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v.$$

این کمیت را برای گاز واندروالس حساب کنید.

■ مسئله هفدهم: سیستمی از معادله حالت

$$P\left(v + \frac{A}{T^2}\right) = RT$$

پیروی می کند. یک مول از این سیستم را به صورت همدمنا منبسط می کنیم تا فشار آن از مقدار اولیه اش یعنی P_0 به فشار P_f برسد. نشان دهید که میزان گرمای انتقال داده شده به این سیستم برابر است با:

$$Q = -RT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) - 2A \frac{(P_f - P_i)}{T^2}$$

است.