

مقدمه ای بر گذار فاز

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

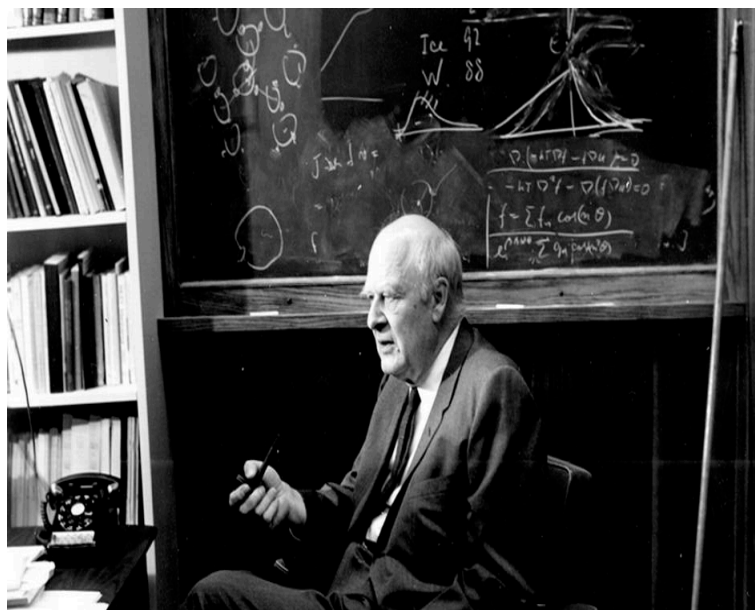
۱۵ دی ۱۴۰۳

۱ مقدمه

آنچه که تا کنون آموخته ایم قوانین کلی ترمودینامیک بوده اند. درست مثل قوانین نیوتن در مکانیک یا قوانین ماکسول در الکترومغناطیس و یا معادله شرودینگر در مکانیک کوانتومی. خاستگاه این قوانین فهمیدن رابطه بین کار و گرما در ماشین های بخار و دیگر ماشین هایی بود که یکی پس از دیگری در دوران انقلاب صنعتی ساخته می شدند. به همین جهت است که معمولاً هر درسی در باره ترمودینامیک با گفتارهایی در باره بازدهی موتورها و سردکننده ها آغاز می شود و در دانشکده های مهندسی نیز به همین شیوه ادامه می یابد. معنای این حرف البته این نیست که مطالعه ترمودینامیکی موتورها و سردکننده ها به تاریخ پیوسته است، چرا که همواره در هر سطحی از فناوری که باشیم باز هم می بایست طرز کار و بازدهی موتورها و سردکننده ها را مطالعه کنیم. اتفاقاً هر چه پیشتر می رویم این دستگاه ها و مطالعه آنها نیز پیچیده تر می شود. مطالعه ترمودینامیک یک موتور غول آسای جت، طبیعتاً خیلی پیچیده تر از مطالعه ترمودینامیک یک ماشین بخار است که برای حمل یک واگن در قرن نوزدهم به کار می رفته است. علاوه بر آن امروزه می دانیم که موتورهای گوناگون در مقیاس های خیلی کوچک مثل موتورهای درون سلول همواره مشغول به کارند. مطالعه ترمودینامیک سلولی بخش مهمی از مطالعات مربوط به فیزیک موجودات زنده را به خود اختصاص می دهد. در فصل های گذشته دیدیم که پیشگامان مطالعه ترمودینامیک در قرن نوزدهم کسانی همچون کارنو، کلازیوس، کلویین، هلمهولتز، گیسیس و پلانک بودند.

اکنون وقت آن است که به موضوعی جدید در همان چارچوب ترمودینامیک بپردازیم که با خاستگاه سنتی آن فرق دارد، اگر چه برای مطالعه آن همچنان همان قوانین ترمودینامیک را به کار می‌بریم که در قرن نوزدهم بنیان نهاده شده و گسترش یافته‌اند. در واقع می‌خواهیم به جای آنکه این قوانین را برای فهم طرز کار ماشین‌ها و ابزار به کار ببریم، آنها را برای فهم یک ماده معین به کار ببریم و ببینیم چگونه دانستن این قوانین به شناخت بهتر ما از آن ماده می‌انجامد. برای مثال چه چیزی بهتر از ماده‌ای که در زندگی ما از همه مواد دیگر حیاتی‌تر و فراوان‌تر است. آب را به شکل‌های گوناگون، نه تنها به صورت باران و رودخانه و اقیانوس بلکه به صورت بخار و ابر و یا قطعات بزرگ یخ روی رودخانه‌ها و یخچال‌های طبیعی و بلورهای کوچک برف نیز می‌بینیم. در اطراف ما آب به هزاران صورت در شکل دادن به زندگی طبیعت اطراف ما و خود ما دخیل است. حال سوال این است؟ آب از دیدگاه ترمودینامیکی چیست؟ چگونه بخار می‌شود، در چه دمایی یخ می‌بندد، افزایش فشار چقدر آن را متراکم می‌کند و نقطه جوش و ذوب آن را چقدر تغییر می‌دهد، به چند نوع یخ تبدیل می‌شود، چقدر گرما می‌گیرد تا بخار شود و چقدر گرما از دست می‌دهد تا یخ ببندد؟ این‌ها و دهها سوال دیگر سوالهایی است که در این درس روش پاسخگویی به آنها را می‌آموزیم. درست است که توجه خود را به یک ماده یعنی آب متمرکز می‌کنیم ولی نکته مهم این است که مفاهیم و روش‌هایی را که در این مطالعه یاد می‌گیریم برای مواد دیگر هم به همین سان به کار می‌روند. نخستین چیزی که به آن توجه می‌کنیم این است که آب مثل هر سیال دیگری با مختصه‌های فشار، دما و حجم مشخص می‌شود. بنابراین برای شناخت این ماده بهترین کار این است که یکی از این سه متغیر را ثابت نگاه داریم و ببینیم که دیگر متغیرها برحسب هم چگونه رفتار می‌کنند. به این ترتیب سه نوع یا به عبارت بهتر سه دسته منحنی بدست می‌آوریم که آنها را با نام‌های مربوطه‌شان می‌خوانیم.

لارس آنساگر،^۱ فیزیکدان نروژی الاصل امریکایی یکی از جالب توجه‌ترین فیزیکدان‌های قرن بیستم است. او به خاطر کارهای پیشازانه‌اش در زمینه‌های فیزیک، شیمی و ریاضیات جوایز مهمی را از آن خود کرده است، از جمله جایزه نوبل در شیمی را به سال ۱۹۶۸. در فیزیک شهرت آنساگر بیش از هر چیز مرهون حل دقیق و تحلیلی او از مدل آیزینگ دویعدی است که یک کار شکوهمند ریاضی فیزیکی است. به خاطر حل او بود که سرانجام پذیرفته شد مکانیک آماری قادر است فازهای مختلف ماده را توضیح دهد. آنساگر در سال ۱۹۲۸، یعنی در ۲۵ سالگی یعنی وقتی که نبوغ خود را در زمینه شیمی فیزیک آشکار کرده بوده به دانشگاه جان هاپکینز در امریکا رفت، جایی که به دانشجویان سال اول شیمی درس می‌داد و یک ترم نکشید که دانشگاه او را به خاطر تدریس خیلی بدش اخراج کرد. وی سپس به دانشگاه براون رفت و ضمن ادامه تحقیقاتش در شیمی فیزیک به کشفیاتی مهم نایل شد که امروزه به روابط و ارون پذیری آنساگر^۲ مشهورند. اهمیت کارهای تحقیقاتی او تنها پس از جنگ جهانی دوم معلوم شد و برای او جایزه نوبل در شیمی را به ارمغان آورد، اما در همین دوره بود که معلوم شد او در زمینه تدریس به دانشجویان تحصیلات تکمیلی نیز مهارتی ندارد و عذرش خواسته شد. وی سپس به دانشگاه ییل در آمریکا رفت، اما خیلی زود معلوم شد که او مدرک دکتری ندارد چرا که تشخیص خودش این بوده که رساله دکتری‌اش آنقدر کامل نیست که به درد ارائه به موسسه تکنولوژی نروژ بخورد. به توصیه دانشگاه ییل قرار شد که او رساله‌ای را برای دریافت درجه دکتری در شیمی به دانشگاه



شکل ۱: لارس آنساگر (۱۹۰۳-۱۹۷۶)

ارائه دهد اما به جای این کار او رساله ای را در باره «حل های معادله ماتیو با پریود 4π و معادلات دیگر» ارائه داد که به درد دانشکده شیمی نمی خورد ولی با اصرار استادان دانشکده ریاضی که در صورت اکراه دانشکده شیمی، دانشکده ریاضی به او مدرک دکتری خواهد داد، سرانجام دانشکده شیمی پذیرفت که به وی مدرک دکتری شیمی اعطا کند. کشفیات پیشتاژانه او در شیمی، فیزیک و ریاضی فیزیک، شامل مکانیک آماری، نظریه ابرشارگی، ترمودینامیک، خواص مغناطیس ها، خواص الکتریکی جامدات، بلورهای مایع و موضوعات دیگر علاوه بر جایزه نوبل جایزه های پرشمار دیگری را نصیب او کرد. وی به سال ۱۹۷۲ در گذشت. وی در کنار جان کیرک وود C شیمی فیزیک دان مشهور دیگر امریکایی به خاک سپرده شده است. مقایسه سنگ مزار این دو جالب است.

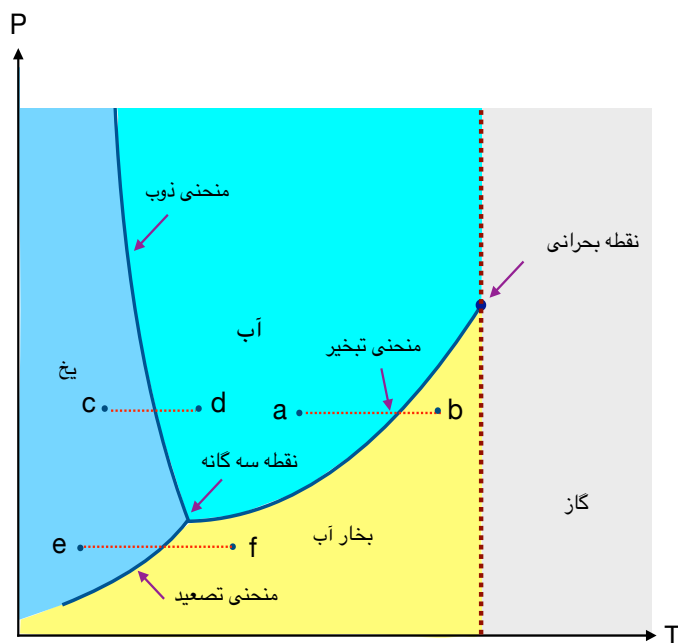
Lars Onsager^T
 Onsager Reciprocity Relations^S
 John Kirkwood^E



شکل ۲: بر سنگ مزار جان کیرک وود تمامی عناوین شغلی و جوایز او نوشته شده است. سنگ مزار آنساگر و همسرش مشترک است و بر آن نوشته شده برنده جایزه نوبل*. در توضیح* نوشته شده: وغيره!

۲ سیمای فاز

حجم آب را ثابت نگاه می داریم و دما و فشار را که متغیرهای مستقل هستند تغییر می دهیم. آنچه که خواهیم دید در دیاگرام (۳) نشان داده شده است. بسته به مقدار فشار و دما آب می تواند در سه فاز متفاوت یعنی گاز، جامد یا مایع قرار بگیرد. در مورد آب این سه فاز را اصطلاحاً بخار، آب و یخ می نامیم. منحنی هایی که این سه فاز را از هم جدا می کنند نام های خاصی دارند مثل منحنی تبخیر، منحنی ذوب و منحنی تصعید. این منحنی ها محل همزیستی این فازها با یکدیگر است. یک نکته خیلی مهم در هر سه منحنی همزیستی وجود دارد و آن این است که این سه نوع گذار فاز دارای گرمای نهان هستند. این امر به چه معنی است؟ معنای آن این است که اگر ماده روی این منحنی ها قرار داشته باشد، دادن گرمای بیشتر به ماده باعث افزایش دمای آن نمی شود بلکه این گرما باعث تغییر فاز ماده می شود (مثلاً از آب به بخار یا از یخ به آب). به همین دلیل است که می گوئیم این گرما نهان شده است. در شکل (۳) اگر از نقطه α شروع کنیم و آب را گرم کنیم، به تدریج دمایش زیاد می شود تا اینکه سرانجام



شکل ۳: دیاگرام دما-فشار برای آب. نقطه سه گانه در واقع یک خط است که در اینجا به صورت یک نقطه نشان داده شده است.

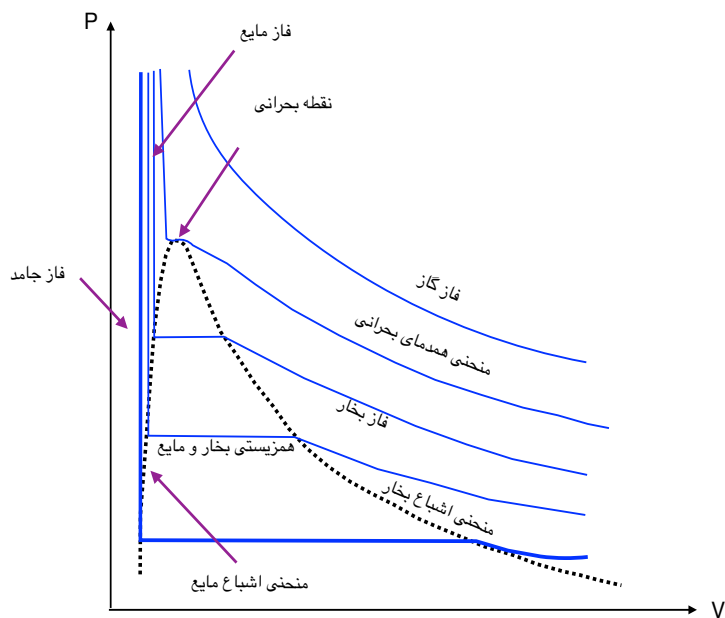
نخستین حباب ها در آب پدیدار می شوند و آب شروع به جوشیدن می کند. در این جا به منحنی تبخیر یا منحنی همزیستی آب و بخار رسیده ایم. گرفتن دمای بیشتر توسط آب در این مرحله تنها باعث افزایش تعداد حباب ها یعنی تبدیل بیشتر آب به بخار می شود و دمای آب بالا تر نمی رود. در این مرحله آب و بخار در همزیستی به سر می برند. روی دیاگرام PT این همزیستی یک نقطه یعنی نقطه ای با مختصات (P, T) است ولی در دیاگرام کامل فاز این همزیستی با یک ناحیه نشان داده می شود. دلیل اش هم این است که اگر چه دما و فشار ثابت اند اما هر لحظه مقدار بیشتری از آب در حالت تبدیل شدن به بخار است و حجم مولی گاز در حال زیاد شدن است. آنچه که گفتیم اصطلاحاً یک گذار فاز ^۱ نامیده می شود. شکل (۳) سه نوع گذار فاز را نشان می دهد که تبخیر یکی از آنهاست. اگر از نقطه c شروع کنیم و یخ را گرم کنیم، بازهم به منحنی همزیستی یخ و آب میرسیم جایی که گرمای بیشتر باعث افزایش دما نمی شود بلکه در تبدیل یخ به آب نهان می شود تا وقتی که کاملاً وارد ناحیه آب شویم و به نقطه d برسیم و بالاخره اگر از نقطه e در ناحیه یخ شروع کنیم می توانیم با افزایش دما به منحنی تصعید برسیم که در آن یخ مستقیماً به بخار تبدیل می شود. نقطه سه گانه بازهم یک ناحیه است که در دیاگرام PT (۳) با یک نقطه نشان داده می شود ولی در اصل یک ناحیه است که در

^۱Phase Transition

آن هر سه فاز بخار، آب و یخ در حال همزیستی با هم اند. بسته به این که افزایش دما یا فشار در کدام جهت رخ دهد می توانیم کاملاً به یکی از فازهای بخار، یخ، یا آب وارد شویم. برای آب، فشار و دمای نقطه سه گانه برابرند با

$$T_t = 273.1575 \text{ K} = 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad P_t = 611.657 \text{ Pa} = 0.00603659 \text{ Atm}.$$

آیا همواره برای گذار از یک فاز آب به فاز دیگر باید از یک ناحیه همزیستی عبور کنیم؟ پاسخ این سوال ما را با یکی از جالب ترین و در عین حال چنانچه در درسهای بعد خواهیم دید، با یکی از عمیق ترین پدیده ها در مورد گذار فاز آشنا می کند. تا جاییکه تا کنون دیده ایم منحنی های تصعید و ذوب هیچ انتهایی ندارند و به همین شکل در فشارها و دماهای خیلی بالا یا خیلی پایین نیز ادامه پیدا می کنند. اما منحنی تبخیر دارای یک نقطه مشخص پایان است.



شکل ۴: دیاگرام $V - P$ برای یک مایع معمولی مثل آب. منحنی های همدمای در شکل نشان داده شده اند. خطوط همزیستی ای که در دیاگرام PT شکل (۳) می دیدیم اینجا به صورت ناحیه دیده می شوند. نقطه سه گانه نیز به صورت یک خط دیده می شود.

این نقطه که واقعاً در دیاگرام سه بعدی نیز یک نقطه است، نقطه بحرانی^۲ خوانده می شود. برای آب نقطه بحرانی دارای مشخصات زیر است:

$$T_c = 647.096 \text{ K} = 373.946 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad P_c = 21775 \text{ Atm} = 22.05 \text{ MPa}, \quad \rho_c = 0.322 \text{ g/cm}^3. \quad (1)$$

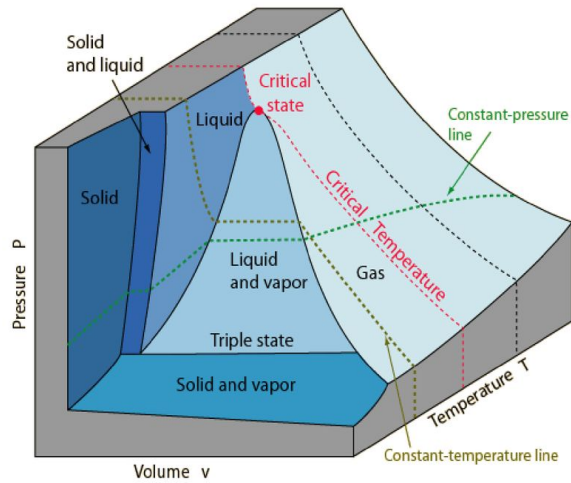
Critical Point^۲

اگر در فشاری بالاتر از فشار بحرانی آب را گرم کنیم، بدون اینکه وارد ناحیه همزیستی شویم آب به بخار تبدیل می شود. برای اینکه فرقی قابل شویم، بجای بخار اینجا از گاز صحبت می کنیم و می گوئیم آب به گاز تبدیل می شود. ولی در آزمایشگاه واقعا چه اتفاقی می افتد و ما چه چیزی مشاهده می کنیم؟ آیا چیزی متفاوت با جوشیدن آشنای آب و تبدیل آن به بخار می بینیم؟ پاسخ این است بله واقعا چیزی متفاوت می بینیم. حباب های بخار اینجا و آنجا در یک زمینه ای از آب پدیدار نمی شوند و در اثر گرما تعداد آنها زیاد نمی شود بلکه کل آب به تدریج و به صورت یک پارچه تبدیل به گاز می شود. هیچ نوع همزیستی را مشاهده نمی کنیم به این معنا که نمی توانیم در یک لحظه عکسی از آب بگیریم و مرزهایی را مشخص کنیم که درون آن مرزها بخار و خارج از آن مرزها آب وجود داشته باشد.

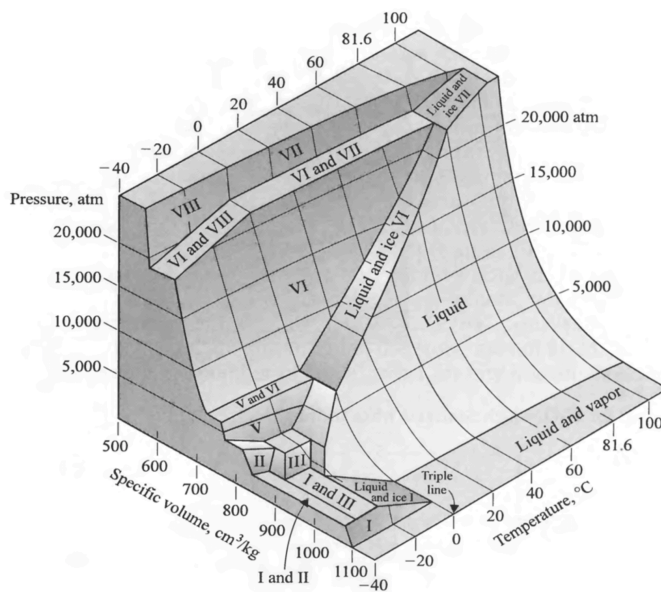
می توانیم به ناحیه همزیستی آب و بخار دوباره و با دقت بیشتری نگاه کنیم تا معنای نقطه بحرانی را بهتر بفهمیم. این بار به رفتار چگالی و دما نگاه می کنیم که در شکل (۴) نشان داده شده است. روی هر منحنی همدمما و هم فشار در ناحیه همزیستی چگالی از مقدار کم برای بخار شروع می شود و همین طور که به سوی آب می رویم چگالی زیاد تر می شود. این دو چگالی را با ρ_l و ρ_g نشان می دهیم. در روی هر منحنی هم دما و هم فشار تفاوت معنای داری بین این دو کمیت وجود دارد. این تفاوت نشان می دهد که ما با دو فاز متفاوت یعنی گاز و مایع سرو کار داریم که همزیستی دارند. در واقع تفاوت $\rho_l - \rho_g$ نشان می دهد که چقدر به نقطه بحرانی نزدیک هستیم. به نقطه بحرانی که نزدیک می شویم تفاوت بین این چگالی ها به تدریج از بین می رود و سرانجام به صفر می رسد و تفاوتی بین گاز و مایع وجود نخواهد داشت. اگر باور کردن این یکسانی خیلی سخت است باید دقت کنیم که این اتفاق در فشارهای خیلی بالا اتفاق می افتد نه در فشار اتمسفر.

برای آنکه اطلاعات بیشتری از رفتار آب تحت شرایط مختلف بدست آوریم، می توانیم دما را نگاه داریم و تغییرات فشار و دما را بر حسب یکدیگر بسنجیم. در این صورت نمودار (۴) بدست می آید. در این دیاگرام ناحیه های همزیستی فازهای بخار و آب، بخار و یخ، و آب و یخ بخوبی دیده می شوند. روی شکل منحنی های همدمما نیز رسم شده اند. هم چنین واضح است که نقطه بحرانی واقعا یک نقطه است، هم چنین معلوم است که نقطه سه گانه واقعا یک نقطه نیست بلکه یک خط است. البته این خط یک فشار معین و یک دمای معین دارد و تنها چیزی که روی آن تغییر می کند حجم مولی است. یک نکته جالب در باره منحنی های همدمما این است که وقتی به ناحیه های همزیستی می رسند، فشارشان نیز ثابت می شود.

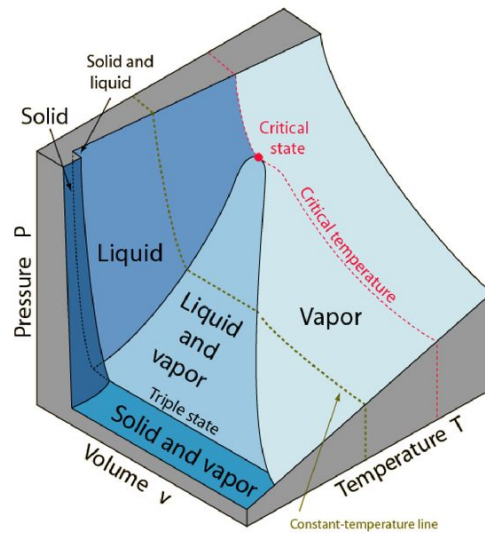
از ترکیب این دو دیاگرام می توان دیاگرام سه بعدی فضای فاز را رسم کرد، شکل (۶). دیاگرام های قبلی در واقع تصویر این سطح سه بعدی روی صفحه $P - T$ و صفحه $P - V$ هستند.



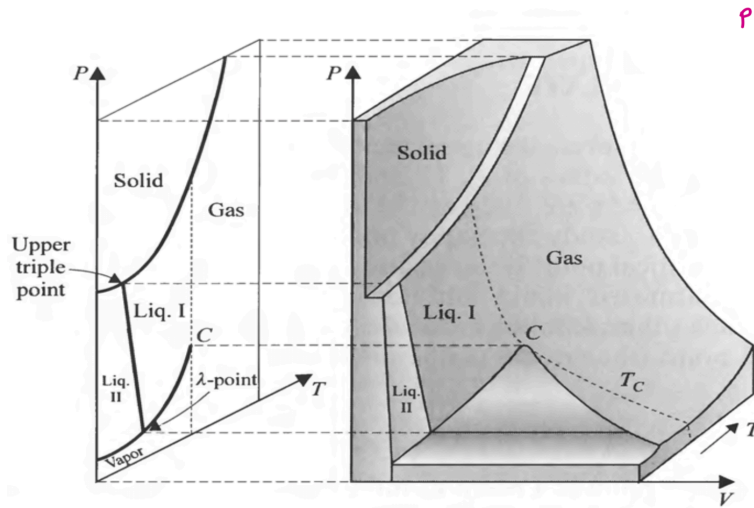
شکل ۵: دیاگرام فاز یک مایع نمونه. هر نقطه روی این سطح یک حالت تعادل مایع را نشان می دهد. این دیاگرام متعلق به ماده ای است که وقتی از حالت جامد تبدیل به حالت مایع می شود، حجم آن زیاد می شود. دی اکسید کربن چنین ماده ای است.



شکل ۷: در دماهای پایین و یا فشارهای بالا یخ چندین فاز مختلف از خود بروز می دهد. این فازها از نظر خواص تراکم پذیری، ظرفیت گرمایی، خواص اپتیکی و الکتریکی و ساختار کریستالی با هم فرق دارند.



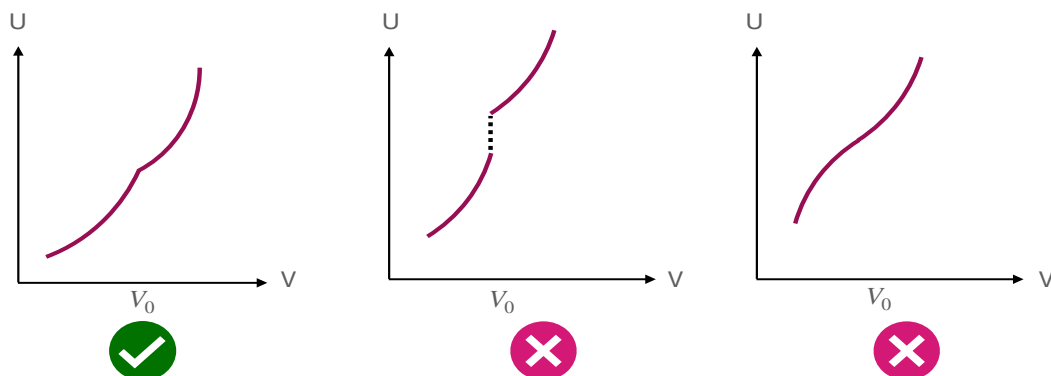
شکل ۶: دیاگرام فاز آب. هر نقطه روی این سطح یک حالت تعادل مایع را نشان می دهد. برخلاف بیشتر مواد، آب وقتی به یخ تبدیل می شود حجم آن زیاد می شود. این خاصیت استثنایی آب اثرات فوق العاده ای در حیات روی کره زمین دارد. به خاطر همین اثر است که سطح دریاچه ها یخ می بندد و یخ تشکیل شده در سطح دریاچه به ته آن نمی رود.



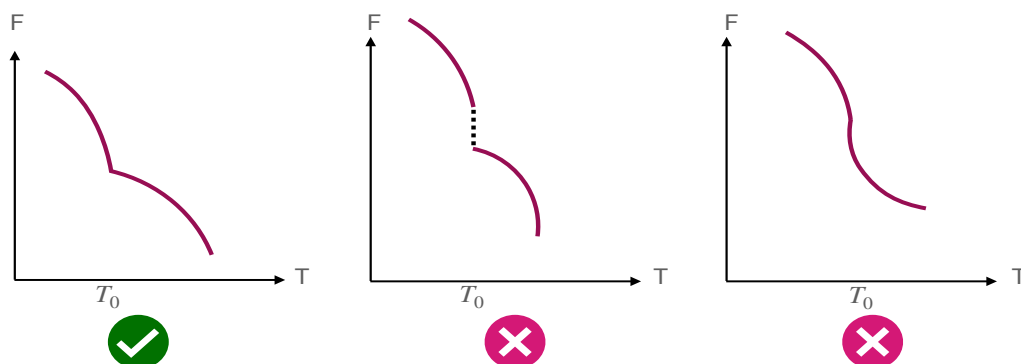
شکل ۸: دیاگرام فاز هلیوم $He - III$. در دماهای پایین تر از حدود ۴ درجه کلوین هلیوم در فازی قرار می گیرد که آن را فاز ابر شاره می نامیم. در این فاز ضریب ویسکوزیته یا وشکسانی هلیوم صفر می شود.

۳ پیوستگی پتانسیل های ترمودینامیکی و مشتق های آنها

با تغییر پارامترهای خارجی معمولا ماده از یک فاز به یک فاز دیگر وارد می شود. اما فازهای مختلف را چگونه تشخیص می دهیم. در مواردی این تغییر فاز اثرات واضحی دارد که براحتی قابل تشخیص اند، مثل وقتی که آب یخ می زند یا بخار می شود، اما در بسیاری از موارد نیز تغییر فاز با اثرات واضح قابل دیدن همراه نیست بلکه می بایست با اندازه گیری خواصی مثل ظرفیت گرمایی، تراکم پذیری همدم، ضریب انبساط گرمایی، مقاومت الکتریکی یا ضریب شکسانی و نظایر آن فاز ماده را شناسایی کرد. همه این ها را می توان در این خلاصه کرد که توابع پاسخ یک سیستم در فازهای گوناگون رفتار متفاوتی دارد. این تفاوت همانطور که از شکل های اولیه این درس دیده می شود، نتیجه ناپیوستگی مشتقات پتانسیل های ترمودینامیکی است. دقت کنید که پتانسیل های ترمودینامیکی نظیر انرژی داخلی $U(S, V, N)$ ، انتروپی $S(U, V, N)$ ، تابع انرژی آزاد هلمهولتز $F(T, V, N)$ ، انتالپی $H(S, P, N)$ ، و نهایتا پتانسیل گیبس $G(T, P, N)$ نسبت به متغیرهای خود پیوسته هستند. اما آن چیزی که ناپیوسته است مشتقات این توابع است. اگر این توابع ناپیوسته باشند، نتایج فیزیکی نامعقول خواهند داشت. به عنوان مثال شکل (۴۴) نشان می دهد که ناپیوستگی تابع پتانسیل نسبت به انتروپی منجر به بی نهایت شدن دما یا غیرقابل تعریف بودن آن می شود. همین نکته در شکل (۹) دیده می شود. ناپیوستگی انرژی داخلی نسبت به حجم منجر به بی نهایت شدن فشار یا بی معنا شدن آن می شود. در این شکل ها البته تحذب و تفعر پتانسیل انرژی داخلی نیز در نظر گرفته شده.



شکل ۹: ناپیوسته بودن انرژی پتانسیل داخلی با توجه به رابطه $(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P$ به معنای بی نهایت بودن فشار است. شکل سمت راست نیز یک شکل مجاز برای پتانسیل نیست چرا که با خاصیت تحدب انرژی داخلی همخوان نیست. البته در شکل سمت چپ، در سمت چپ و سمت راست نقطه V_0 مقدار فشار به صورت گسسته ای متفاوت است و همین در واقع به معنای وجود دو فاز متفاوت از ماده در دو طرف این نقطه است.



شکل ۱۰: ناپیوسته بودن انرژی هلمهولتز، با توجه به رابطه $(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S$ به معنای آن است که در یک دمای محدود آنتروپی بی نهایت شده یا قابل تعریف نیست که یک نتیجه غیر فیزیکی است. شکل سمت راست نیز یک شکل مجاز برای انرژی هلمهولتز نیست چرا که با خاصیت تقعر این پتانسیل همخوان نیست. البته در شکل سمت چپ، در سمت چپ و سمت راست نقطه T_0 مقدار آنتروپی به صورت گسسته ای متفاوت است (مثل آنتروپی در مایع و بخار) و همین در واقع به معنای وجود دو فاز متفاوت از ماده در دو طرف این نقطه است.

ناپیوسته بودن پتانسیل های مختلف نسبت به متغیرهای مختلف آنها با همین نوع استدلال ها رد می شود. اما همانطور که در شکل های مختلف دیده می شود، مشتق این پتانسیل ها نسبت به متغیرهای مختلف می تواند ناپیوسته باشد و همین خصلت است که به توابع پاسخ متفاوت در دو طرف این ناپیوستگی و به عبارت دیگر به وجود دو فاز متفاوت در دو طرف این ناپیوستگی منجر می شود. در یک تقسیم بندی قدیمی که دیگر چندان دنبال نمی شود و توسط پاول اهرنفست^۳ ارائه شده، گذارفازهای مختلف بسته به این که آیا مشتق اول تابع انرژی آزاد یا مشتق های بالاتر آن ناپیوسته هستند، به گذارفازهای مرتبه یک یا دو یا بالاتر تقسیم شده اند. اما تاکید می کنیم که این نوع تقسیم بندی دیگر چندان اعتباری ندارد و دنبال هم نمی شود. از نظر فیزیکی گذارفازهای مرتبه اول عموماً ویژگی های زیر را دارد:

یک - همراه با گرمای نهان است، به این معنا که سیستم گرما جذب می کند بدون آنکه دمای خود را تغییر دهد. این را بوضوح در ذوب شدن یخ یا تبخیر آب می بینیم.

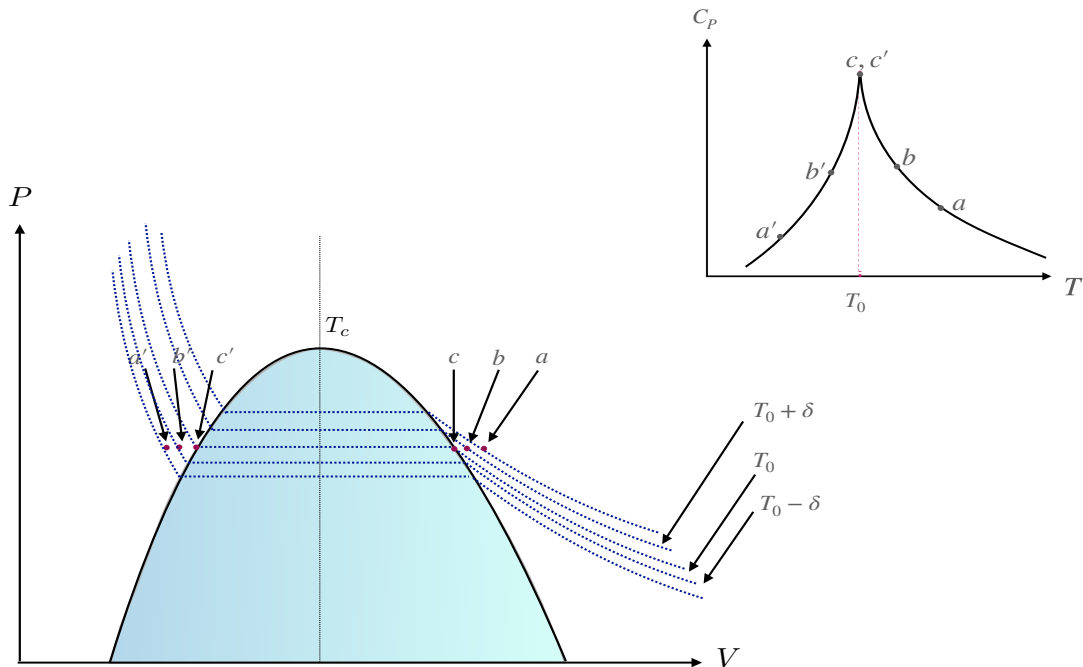
دو - همزیستی دو یا چند فاز در آنها مشاهده می شود. این پدیده را به عنوان مثال در تبخیر آب یا انجماد آن می بینیم.

سه - بسته به نوع گذار فاز بعضی از کمیت های قابل مشاهده به صورت ناپیوسته تغییر می کنند. به عنوان مثال در تبخیر یا انجماد آب، با تغییر اندکی در فشار یا دما، چگالی به صورت ناپیوسته تغییر می کند. آنتروپی هم همین طور. آنتروپی بخار خیلی بیشتر از آب و آنتروپی آب خیلی بیشتر از یخ است و همه این ها با تغییر اندکی در فشار یا دما رخ می دهد.

چهار - ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، $C_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P$ از خود ناپیوستگی یا تیزی نشان می دهد، ولی بی نهایت نمی شود.

■ **نکته:** اگر به منحنی های همدمای در ناحیه همزیستی نگاه کنیم متوجه می شویم که روی این خطوط فشار نیز ثابت است. بنابراین در این ناحیه هرچه گرما می دهیم صرف تغییر فاز شده و دما افزایش نمی یابد. بنابراین به نظر می رسد که ظرفیت گرمایی در فشار ثابت یعنی $C_p = (\frac{dQ}{dT})_P$ برابر با صفر است که با خاصیت چهارم گفته شده در بالا منافات دارد. در واقع منافاتی وجود ندارد. اگر به شکل (۱۱) نگاه کنیم، تا قبل از این که به ناحیه همزیستی برسیم، در فشار ثابت دما تغییر می یابد (نقاط a, b, c) برای این تغییر دما، گرمای زیادی باید صرف شود و همین گرمای زیاد است که باعث تیز شدن ظرفیت گرمایی می شود. نحوه تیز شدن در طرف دیگر ناحیه همزیستی (نقاط a', b', c') البته متفاوت است. روی خط همزیستی بین نقاط c تا c' ظرفیت گرمایی تعریف نمی شود. در این فاصله هر چه گرما بدهیم با بگیریم صرف بالا بردن دما نمی شود و تنها مقدار نسبی آب یا بخار را تغییر می دهد. (

^۳Paul Ehrenfest



شکل ۱۱: اگر چه در ناحیه همزیستی دما و فشار هر دو ثابت هستند، و افزایش گرما باعث افزایش دما نمی شود، اما تا قبل از این که به ناحیه همزیستی برسیم، در فشار ثابت دما تغییر می یابد (نقاط a, b, c) برای این تغییر دما، گرمای زیادی باید صرف شود و همین گرمای زیاد است که باعث تیز شدن ظرفیت گرمایی می شود. نحوه تیز شدن در طرف دیگر ناحیه همزیستی (نقاط a', b', c') البته متفاوت است. روی خط همزیستی بین نقاط c تا c' ظرفیت گرمایی تعریف نمی شود. در این فاصله هر چه گرما بدهیم با بگیریم صرف بالا بردن دما نمی شود و تنها مقدار نسبی آب یا بخار را تغییر می دهد.

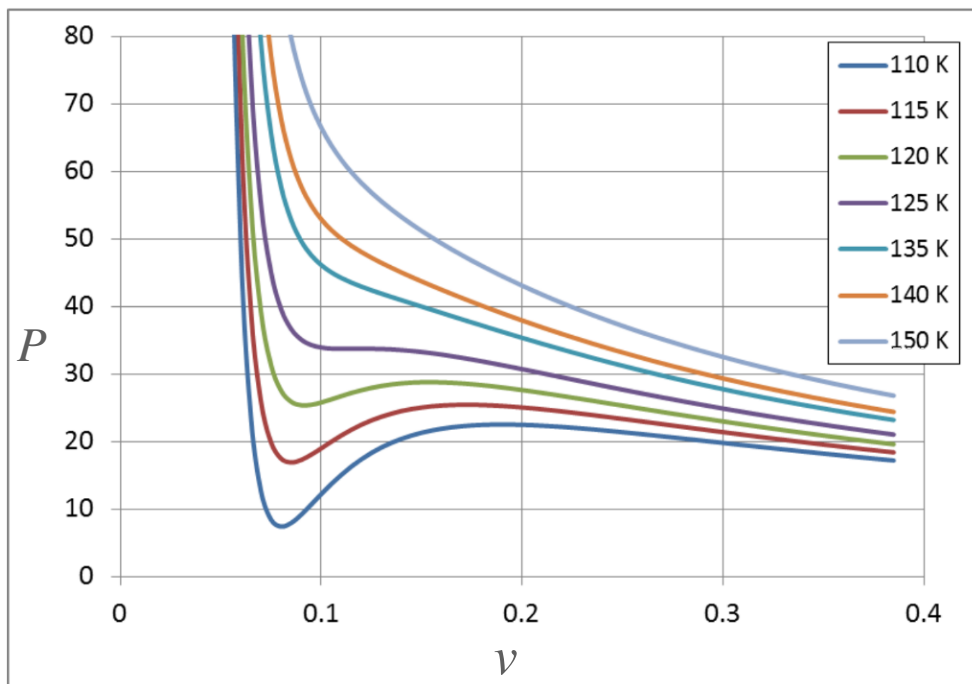
۴ معادله حالت واندروالس

آیا معادله حالت واندروالس می تواند گذار فازهایی را که در یک گاز رخ می دهد و تحت شرایطی آن را به مایع با جامد تبدیل می کند، توضیح دهد؟ در این بخش نشان می دهیم که پاسخ این سوال مثبت است. معادله حالت واندروالس تصحیحی بر معادله حالت گاز ایده آل است که برهم

کنش بین مولکول ها یا اتم های یک گاز و هم چنین حجم محدود آنها را در نظر می گیرد. این معادله چنین است

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (۲)$$

که در آن v حجم مولی گاز است. در دماهای نسبتاً بالا این معادله با تقریب خوبی انحراف منحنی های همدمای را از یک گاز کامل نشان می دهد. اما وقتی دما پایین می آید منحنی های همدمای واندروالس ناحیه ای را نشان می دهند که در آن با افزایش فشار حجم نیز افزایش پیدا می کند یعنی $(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ مثبت می شود شکل (۱۲) که با توجه به آنچه که در فصل قبل دیدیم نشان دهنده تعادل ناپایدار یک سیستم ترمودینامیکی است.



شکل ۱۲: خطوط همدمای معادله واندروالس. ناحیه ناپایداری ناحیه ای است که در آن با افزایش فشار حجم هم زیاد می شود. در این ناحیه می بایست خطوط همدمای را اصلاح کرد تا تصویر درستی از رفتار ماده را نشان دهد. حجم مولی بر حسب لیتر بر مول است و فشار بر حسب اتمسفر.

بنابراین، این ناحیه از دیاگرام وانداروالس می بایست اصلاح شود. می دانیم که این ناحیه با تقریب خوبی منطبق بر ناحیه همزیستی دو فاز بخار و مایع است. بنابراین معادله وانداروالس چیزی در خود دارد و آن اینکه ناحیه ای که ناپایدار است همان ناحیه همزیستی دو فاز است. حال

ما با دو سوال مواجهیم:

سوال دوم: چگونه از معادله واندروالس شکل ناحیه همزیستی را پیدا کنیم؟

سوال اول: چگونه دمای بحرانی و کلا نقطه بحرانی مربوطه را پیدا کنیم؟

این دو سوال را در زیربخش های جداگانه پاسخ می دهیم. البته روش هایی که برای پاسخ دادن به این سوال ها به کار می بریم کلی هستند و مختص معادله واندروالس نیستند، بلکه برای هر معادله حالت دیگری نیز به کار می روند.

۱.۴ نقطه بحرانی در معادله حالت واندروالس

اگر به شکل منحنی های همدمای در معادله واندروالس نگاه کنیم متوجه می شویم که نقطه بحرانی همان نقطه ای است که منحنی های همدمای شروع به یافتن یک نقطه عطف می کنند. در واقع پایین تر از دمای بحرانی به ازای هر فشار سه حجم داریم و دمای بحرانی درست جایی است که این سه حجم یکی هستند. با استفاده از این موضوع می توانیم دمای بحرانی را پیدا کنیم. نخست قرار می دهیم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (۳)$$

و سپس

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0. \quad (۴)$$

برای مثال معادله حالت واندروالس را در نظر می گیریم (زیرا علاوه بر معادله وانداروالس معادلات دیگری نیز برای تصحیح رفتار گاز ایده آل پیشنهاد شده اند): داریم

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (۵)$$

معادله (۳) نتیجه می دهد

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (۶)$$

و معادله (۴) نیز نتیجه می دهد

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = -\frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0. \quad (۷)$$

از معادله اول بدست می آوریم

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2} \quad (۸)$$

و از معادله دوم نیز به دست می آوریم

$$\frac{3a}{v^4} = \frac{RT}{(v-b)^3}. \quad (۹)$$

ترکیب این دو معادله پس از ساده کردن منجر می شود به

$$v_c = 3b \quad (۱۰)$$

و

$$T_c = \frac{8a}{27bR}. \quad (۱۱)$$

با قرار دادن این دو در معادله حالت وندروالس بدست می آوریم:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (۱۲)$$

بنابراین برای هر گاز واندروالسی که با پارامترهای a و b مشخص می شود، مشخصات نقطه بحرانی این است:

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (۱۳)$$

اگر این سه مقدار را با هم ترکیب کنیم یک رابطه عددی بین مختصات این سه نقطه بدست می آوریم که مستقل از پارامترهای گاز واندروالس است و برای همه گازهای واندروالس برقرار است:

$$\frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad (۱۴)$$

برای گازهای مختلف این مقدار را می توان مشخص کرد و دیده می شود که $\frac{RT_c}{P_c v_c}$ تقریباً برابر با 2.67 است. شکل (۱۳) فشار، دما و حجم (متر مکعب بر کیلوگرم) را نشان می دهد. فاکتور Z_c عبارت $Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$ را نشان می دهد که در آن v_c بر حسب حجم مولی نوشته شده است. در

جدول نشان داده شده در این شکل به خوبی معلوم می شود که این فاکتور برای همه گازها با تقریب قابل قبولی نزدیک همان مقداری است که از معادله واندروالس بدست می آید.

Substance \blacklozenge	P_c [Pa] \blacklozenge	T_c [K] \blacklozenge	v_c [m ³ /kg] \blacklozenge	Z_c \blacklozenge
H ₂ O	21.817×10^6	647.3	3.154×10^{-3}	0.23 ^[5]
⁴ He	0.226×10^6	5.2	14.43×10^{-3}	0.31 ^[5]
He	0.226×10^6	5.2	14.43×10^{-3}	0.30 ^[6]
H ₂	1.279×10^6	33.2	32.3×10^{-3}	0.30 ^[6]
Ne	2.73×10^6	44.5	2.066×10^{-3}	0.29 ^[6]
N ₂	3.354×10^6	126.2	3.2154×10^{-3}	0.29 ^[6]
Ar	4.861×10^6	150.7	1.883×10^{-3}	0.29 ^[6]
Xe	5.87×10^6	289.7	0.9049×10^{-3}	0.29
O ₂	5.014×10^6	154.8	2.33×10^{-3}	0.291
CO ₂	7.290×10^6	304.2	2.17×10^{-3}	0.275
SO ₂	7.88×10^6	430.0	1.900×10^{-3}	0.275
CH ₄	4.58×10^6	190.7	6.17×10^{-3}	0.285
C ₃ H ₈	4.21×10^6	370.0	4.425×10^{-3}	0.267

شکل ۱۳: فشار بحرانی، دمای بحرانی و حجم بحرانی برای گازهای مختلف. شکل از ویکیپدیا گرفته شده.

■ تمرین: نشان دهید که

$$\frac{a}{b} = 9P_c v_c. \quad (15)$$

■ تمرین:

نشان دهید که برای یک گاز واندروالس در نقطه بحرانی، انرژی بر واحد مول برابر است با:

$$u_c = \left(\frac{8c}{3} - 3\right)P_c v_c. \quad (16)$$

در نتیجه برای یک گاز تک اتمی این مقدار برابر است با: $u_c = P_c v_c$.

■ **تمرین:** برای یک گاز دلخواه، می توانیم فشار، دما و حجم مولی کاهش یافته را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\tilde{P} := \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{T} := \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{v} := \frac{v}{v_c}, \quad (17)$$

که در آن، P_c, T_c, v_c به ترتیب، فشار، دما و حجم مولی بحرانی هستند. به این ترتیب فشار، دما و حجم کاهش یافته کمیت های بدون بعد خواهند بود. نشان دهید که برای هر گازی معادله حالت به شکل زیر در می آید:

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}. \quad (18)$$

این رابطه نشان می دهد که بر حسب کمیت های کاهش یافته، همه گازها کم و بیش یک معادله حالت دارند و منحنی های آنها بر هم منطبق می شود. این نتیجه به قانون های متناظر^۴ معروف است.

■ **تمرین:** یک گاز تک اتمی وندروالس در نظر بگیرید. اگر انرژی کاهش یافته بر واحد مول را به صورت $\tilde{u} = \frac{u}{u_c}$ تعریف کنیم، نشان دهید که

$$\tilde{u} = \frac{8c\tilde{t} - \frac{9}{\tilde{v}}}{8c - 9} \quad (19)$$

برای گاز تک اتمی این انرژی چقدر است؟

۲.۴ همزیستی دو فاز در چه دما و چه فشاری رخ می دهد؟ قاعده مساحت های مساوی ماکسول

در ناحیه همزیستی می دانیم که منحنی همدما یک خط افقی است ولی سوال این است که این خط افقی را چگونه و در چه فشاری باید رسم کنیم. برای این کار از نقش مهم تابع گیبس استفاده می کنیم و به یاد می آوریم که وقتی دو فاز از ماده با هم در تعادل هستند، به این معناست که پتانسیل

^۴ Law of corresponding states

شیمیایی آنها یعنی تابع گیبس بر واحد مول برای هر دوی آنها یکسان است. پس می بایست روی یک منحنی همدمای پیش برویم و نقاطی را که تابع گیبس آنها با هم برابر است با یک خط افقی به هم وصل کنیم. روی این نقاط دو فاز در حال همزیستی هستند. بنابراین مسئله ما پیدا کردن تابع گیبس روی یک منحنی همدمای دلخواه است. اگر از روی یک نقطه دلخواه (یک نقطه مرجع) روی یک منحنی همدمای شروع کنیم می توانیم مقدار تابع گیبس را برای همه نقاط روی آن منحنی حساب کنیم. برای این کار به رابطه زیر توجه می کنیم:

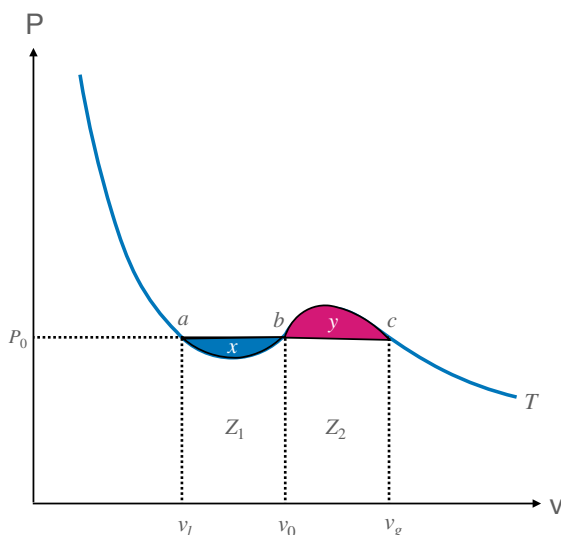
$$dg = -sdT + vdP. \quad (20)$$

از آنجا که روی یک منحنی همدمای دما ثابت است داریم

$$g(c) = g(a) + \int_a^c vdP. \quad (21)$$

برای استخراج قاعده مساحت های مساوی ماکسول می توانیم استدلال ساده زیر را به کار ببریم، (شکل (۱۴))، به این ترتیب که در محاسبه ی $\int_a^b vdP$ از انتگرال گیری جزء به جزء استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$g(c) = g(a) + \int_a^c v(P)dP = g(a) + \int_a^c d(vp) - Pdv = g(a) + P_0(v_g - v_l) - \int_a^c Pdv. \quad (22)$$



شکل ۱۴: راه ساده تری برای بدست آوردن قاعده مساحت های مساوی ماکسول. v_g حجم مولی در فاز بخار و v_l حجم مولی در فاز مایع است.

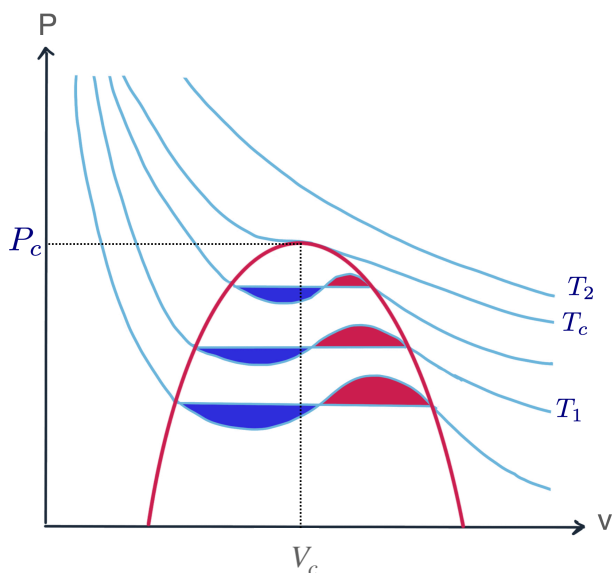
بنابراین $g(c)$ وقتی با $g(a)$ مساوی است که داشته باشیم

$$P_0(v_g - v_l) = \int_a^c P dv. \quad (23)$$

حال از روی شکل می توانیم طرفین تساوی بالا را بر حسب مساحت ها بنویسیم:

$$Z_1 + Z_2 = (Z_1 - x) + (Z_2 + y) \quad (24)$$

و در نتیجه $x = y$ که نشان دهنده قاعده مساحت های مساوی است.



شکل ۱۵: منحنی های همدمای گاز واندارواس که با توجه به قاعده مساحت های مساوی ماکسول اصلاح شده اند.

حال سوال این است که از این قاعده مساحت های مساوی چگونه باید استفاده کنیم و در یک دمای معین چگونه باید خط همزیستی دو فاز بخار و مایع را مشخص کنیم. به عبارت دیگر، در شکل (۱۴) چگونه باید فشار P_0 یا حجم های مولی v_l و v_g را بدست آوریم. قاعده مساحت های مساوی به ما یاد می دهد چگونه پاسخ این سوال ها را بیابیم. می دانیم که این قاعده از رابطه زیر به دست آمده است:

$$P_0(v_g - v_l) = \int_{v_l}^{v_g} P dv. \quad (25)$$

این رابطه کاملاً کلی است و برای هر نوع معادله حالتی که جایگزین معادله حالت گاز ایده آل شده باشد به کار می رود، چه معادله وندروالس چه هر معادله دیگری. این معادله البته دارای سه مجهول یعنی (P_0, v_l, v_g) است. اما می دانیم که دو معادله دیگر نیز داریم که از

معادله حالت مربوطه یعنی $f(P, v, T) = 0$ بدست می آید:

$$f(P_0, v_g, T) = 0, \quad f(P_0, v_l, T) = 0. \quad (26)$$

سه معادله (25، 26) برای سه مجهول مورد نظر کافی هستند تا هر سه را تعیین کنند. البته ممکن است که حل این سه معادله به صورت تحلیلی امکان پذیر نباشد، ولی قطعا می توان آنها را با روش های عددی یا تقریبی حل کرد. به عنوان یک مثال مشخص فرض کنید که معادله مورد نظر، معادله واندروالس باشد. در این صورت معادله (25) به صورت زیر در می آید:

$$P_0(v_g - v_l) = \int_{v_l}^{v_g} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv \quad (27)$$

اگر انتگرال را محاسبه کنیم این رابطه شکل زیر را به خود می گیرد:

$$P_0(v_g - v_l) = RT \ln \left(\frac{v_g - b}{v_l - b} \right) + a \left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_l} \right). \quad (28)$$

از معادله حالت نیز داریم:

$$P_0 = \frac{RT}{v_g - b} - \frac{a}{v_g^2}, \quad P_0 = \frac{RT}{v_l - b} - \frac{a}{v_l^2}, \quad (29)$$

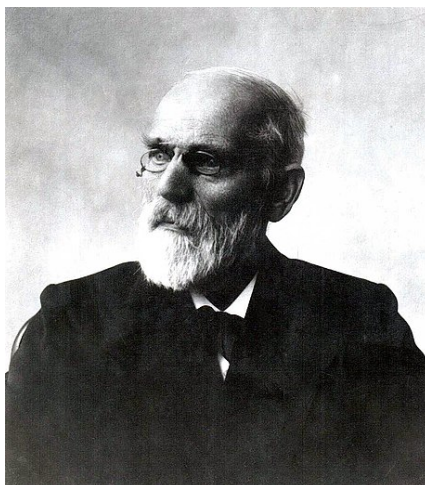
این سه معادله آخر به ما این امکان را می دهد که (v_g, v_l, P_0) را پیدا کنیم.

اما بهتر است که هر نوع محاسبه ای را در مورد معادله واندروالس با مختصات کاهش یافته انجام دهیم. پس از پایان کار می توانیم با قرار دادن پارامترهای مخصوص به یک گاز معین، نتایج خود را برای آن گاز بخصوص تطبیق دهیم. به همین دلیل روابط بالا را بر حسب مختصات کاهش یافته بازنویسی می کنیم. بر حسب این مختصات، معادله واندروالس را قبلا بدست آورده ایم. اگر از آن معادله یعنی رابطه

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} \quad (30)$$

استفاده کنیم، به جای روابط (25، 26) روابط زیر را پس از انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\frac{8\tilde{T}}{3} \ln \left(\frac{3\tilde{v}_g - 1}{3\tilde{v}_l - 1} \right) + 3 \left(\frac{1}{\tilde{v}_g} - \frac{1}{\tilde{v}_l} \right) = \tilde{P}_0(\tilde{v}_g - \tilde{v}_l), \quad \tilde{P}_0 = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}_l - 1} - \frac{3}{\tilde{v}_l^2}, \quad \tilde{P}_0 = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}_g - 1} - \frac{3}{\tilde{v}_g^2}. \quad (31)$$



شکل ۱۶: ژوهانس دیه دریک واندروالس (۱۸۳۷-۱۹۲۳) (Johannes Diderick Van der Waals)

ژوهانس دیدریک واندروالس، فیزیکدان هلندی است که به خاطر کارهای پیشتازانه اش در فیزیک مولکولی شناخته می شود و به همین جهت نیز در سال ۱۹۱۰ موفق به دریافت جایزه نوبل شد. وی اولین استاد دانشگاه امستردام بود. واندروالس بیش از هر چیز به خاطر معادله حالت مشهورش در باره گازهای واقعی شناخته می شود، اما در عین حال نام او به نیروی واندروالس، شعاع واندروالس و مولکولهای واندروالس نیز پیوند خورده است. اهمیت کار واندروالس در این است که تا قبل از رساله مهم او و تحت تاثیر فیزیکدانان و فلاسفه مشهوری مثل ارنست ماخ، موجودیت مولکول ها به رسمیت شناخته نمی شد و فرض بر این بود که بخار و آب دو ترکیب شیمیایی جداگانه دارند. کارهای واندروالس در فیزیک مولکولی بود که نهایتاً فیزیکدانان را قادر ساخت تا شعاع مولکول ها و نیروی بین آنها را اندازه بگیرند و به خصوص مشخصات نقطه بحرانی گازهای مختلف را با اندازه گیری های ترمودینامیکی آنها در دماهای خیلی بالا تعیین کنند. به مدد همین داده های ناشی از کار واندروالس بود که در همان سالها رساندن گازهایی مثل نیتروژن، اکسیژن، هیدروژن و هلیوم به مایع امکان پذیر شد.

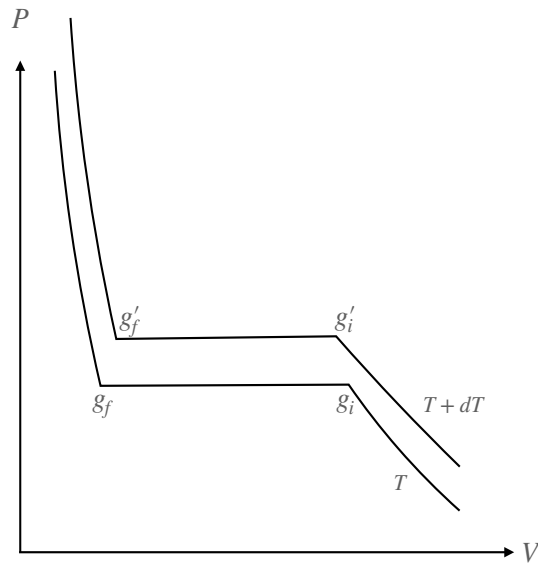
۵ معادله خط همزیستی بین دو فاز - معادله کلازیوس - کلاپیرون

معادله منحنی همزیستی بخار و آب چیست؟ برای بخار و جامد یا مایع و جامد چطور؟ آنتروپی یک مقدار یخ چه مقدار با آنتروپی همان مقدار آب متفاوت است؟. با آنتروپی همان مقدار بخار چقدر متفاوت است؟ در مطالعه گذار فاز مرتبه اول همواره با یک معادله مهم به نام معادله کلازیوس - کلاپیرون^۵ مواجه می شویم. اهمیت این معادله چیست؟ و چه چیزی در باره گذار فاز به ما یاد می دهد؟ از خود می پرسیم که تفاوت آنتروپی بخار در ۱۲۰ درجه سانتی گراد با بخار در ۱۰۰ درجه سانتی گراد چقدر است؟ از رابطه ای مثل $TdS = c_v dT + \dots$ می توانیم این تفاوت آنتروپی را پیدا کنیم. اگر از خود بپرسیم که تفاوت آب در ۸۰ درجه سانتی گراد با آب در ۹۰ درجه سانتی گراد چقدر است باز هم می توانیم با استفاده از رابطه بالا این تفاوت آنتروپی را محاسبه کنیم. اما اگر بپرسیم که تفاوت آنتروپی آب ۱۰۰ درجه با بخار ۱۰۰ درجه چقدر است، مسلماً نمی توانیم با استفاده از رابطه بالا این تفاوت آنتروپی را پیدا کنیم چرا که در گذار فاز مرتبه اول c_v بی نهایت است یا به عبارت دیگر خوش تعریف نیست. معادله کلازیوس - کلاپیرون یکی از کارهایی که می کند پاسخ به این سوال است. البته این معادله نتایج دیگری نیز در بر دارد که به آنها نیز خواهیم پرداخت. این معادله را به روش های گوناگون می توان بدست آورد. در اینجا دو راه متفاوت را شرح می دهیم.

■ راه اول برای بدست آوردن معادله کلازیوس - کلاپیرون

شکل (۱۷) را در نظر می گیریم.

Clausius-Clapeyron^۵



شکل ۱۷: مربوط به اثبات معادله کلازیوس-کلاپیرون.

به یک خط همزیستی نگاه می‌کنیم. این خط در فشار و در دمای ثابت قرار دارد. بنابراین در تمام طول این خط انرژی گیبس $g(T, P)$ یک مقدار دارد. از جمله می‌توانیم بگوییم که مقدار انرژی گیبس در ابتدای خط مربوط به فاز i با انرژی گیبس در انتهای خط مربوط به فاز f یکسان است:

$$g_f = g_i = g(T, P) \quad (32)$$

حال اگر به یک خط همزیستی کمی بالاتر نگاه کنیم، مقدار تابع گیبس تغییر خواهد کرد و برای آن خط خواهیم داشت:

$$g'_f = g'_i = g(T + dT, P + dP) \quad (33)$$

از طرفی می‌دانیم که

$$dg = -sdT + vdP \quad (34)$$

از کم کردن رابطه های (۳۲) و (۳۳) در ابتدای خط همزیستی بدست می‌آوریم:

$$g'_i - g_i \equiv dg_i = -s_i dT + v_i dP \quad (35)$$

هم چنین از کم کردم همان دو رابطه ولی این بار در انتهای خط همزیستی بدست می آوریم

$$g'_f - g_f \equiv dg_f = -s_f dT + v_f dP. \quad (36)$$

اما طرف چپ دو رابطه ای که بدست آورده ایم باهم مساوی هستند. پس طرف راست آنها نیز باید باهم مساوی باشند، یعنی:

$$-s_i dT + v_i dP = -s_f dT + v_f dP \quad (37)$$

و از انجا:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_f - s_i}{v_f - v_i}. \quad (38)$$

این معادله همان معادله کلازیوس - کلاپیرون است که شیب خط همزیستی دما- فشار را به تفاوت انتروپی ها و تفاوت حجم ها در دو فاز متفاوت ربط می دهد. این رابطه به همین شکل برای هر نوع گذار فاز مرتبه اول و برای هر نوع خط همزیستی برقرار است.

■ راه دوم برای بدست آوردن معادله کلازیوس - کلاپیرون

بازهم به شکل (۱۷) و به یک خط همزیستی نگاه می کنیم. روی این خط دما و فشار ثابت هستند و فقط حجم و انتروپی تغییر می کنند. می توانیم انتروپی را به عنوان تابعی از حجم و دما در نظر گرفته و بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad (39)$$

چون روی این خط T تغییر نمی کند، می توانیم بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (40)$$

و سپس از این رابطه از ابتدا تا انتهای خط انتگرال بگیریم: در نتیجه خواهیم داشت:

$$s_f - s_i = \int_{v_i}^{v_f} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dv \quad (41)$$

ولی این رابطه اشکالش این است که نمی دانیم بستگی $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ نسبت به v چگونه است و تا وقتی که این بستگی را ندانیم محاسبه این انتگرال غیر ممکن است. اما در این مرحله می توانیم از یکی از روابط ماکسول استفاده کنیم و بنویسیم

$$s_f - s_i = \int_{v_i}^{v_f} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv \quad (42)$$

ممکن است بگویید که رابطه ماکسول در این جا هیچ کمکی به ما نکرده است چرا که هم چنان نمی توانیم انتگرال را محاسبه کنیم چرا که عبارت $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ بازهم در طول خط معلوم نیست که چیست؟. نکته دقیقاً در همین جاست و آن اینکه اگر دو خط موازی و نزدیک به هم را در شکل (۱۷) در نظر بگیریم، براحتی معلوم می شود که این عبارت در طول خط ثابت است. بنابراین می توان این عبارت را از زیر انتگرال بیرون کشید و آن را به صورت $(\frac{dP}{dT})$ نوشت که به معنای تفاوت فشار و دما روی دو خط موازی یا به عبارت بهتر شیب خط همزیستی دما-فشار در دیاگرام $P - T$ است، شکل (۳). بنابراین سرانجام به این رابطه می رسیم:

$$s_f - s_i = \left(\frac{dP}{dT}\right)(v_f - v_i) \quad (43)$$

که همان رابطه کلازیوس - کلاپیرون است. وقتی که این معادله را برای همزیستی بخار و مایع به کار می بریم، می توانیم با تقریب خوبی از حجم مولی مایع در مقابل حجم مولی بخار صرف نظر کنیم و برای حجم مولی بخار نیز از رابطه گاز ایده ال یعنی $Pv = RT$ استفاده می کنیم.

۶ گذار فاز پیوسته یا مرتبه دوم

یک دسته بندی سنتی از گذارفازا وجود دارد که ابداع پاول اهرنفست،^۶ فیزیکدان اتریشی است. در این دسته بندی گذارفازی که در آن مشتقات مرتبه اول پتانسیل های ترمودینامیکی ناپیوسته باشند، مرتبه اول^۷ نامیده می شود و گذارفازی که مشتقات مرتبه دوم این پتانسیل ها ناپیوسته باشند، مرتبه دوم نامیده می شوند و الی آخر. امروزه به جای آنکه از این دسته بندی قدیمی استفاده کنیم فقط از گذار فاز ناپیوسته و پیوسته استفاده می کنیم. گذار فاز ناپیوسته یا همان مرتبه اول گذار فازی است که در آن یک متغیر قابل مشاهده و ملموس (مثل چگالی) به صورت ناپیوسته تغییر می

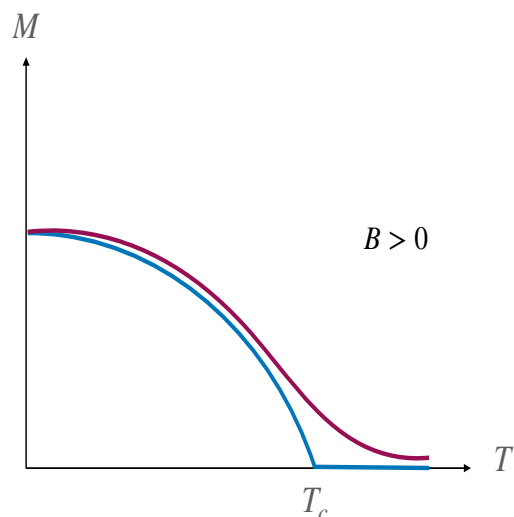
^۶ Paul Ehrenfest
^۷ First Order Phase Transition

کند. امروزه این متغیر را پارامتر نظم ^۸ می خوانیم. این نامگذاری مرهون لو لاندائو،^۹ فیزیکدان آذربایجانی الاصل روسیه است. اما گذار فازهایی هم هستند که در آن این پارامتر نظم به صورت پیوسته تغییر می کند. ممکن است سوال کنیم که اگر پارامتر نظم به صورت پیوسته تغییر می کند، اصولاً چرا این تغییر را گذار فاز بنامیم. مگر نه این است که با تغییر دما یا فشار، حجم گاز هم به صورت پیوسته تغییر می کند؟ بله درست است، اما در این نوع گذار فازها کمیت های ترمودینامیکی دیگر به صورت ناپیوسته تغییر می کنند و حتی واگرا می شوند. ویژگی های این نوع از گذار فاز را پس از مطالعه یک نمونه خیلی مهم آنها یعنی گذار فاز فرومغناطیسی بیان خواهیم کرد.

۱.۶ گذار فاز فرومغناطیسی

برخی از فلزات، مثل آهن، کبالت و نیکل و بسیاری از آلیاژها در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی خاصیت مغناطیسی پیدا می کنند. در واقع مولکولها یا اتم های این مواد دارای یک گشتاور مغناطیسی دائمی هستند که به طور نامرتب در همه جهت ها قرار گرفته اند و کار میدان مغناطیسی این است که آنها را با خود همراستا می کند. این همراستایی معمولاً در دماهای بالا رخ نمی دهد و می بایست دما به حد کافی پایین آمده باشد تا اثر میدان مغناطیسی بر اثر افت و خیز و بی نظمی حاصل از گرما غلبه کند. شکل (۱۸) رفتار مغناطش را در میدان مغناطیسی صفر بر حسب دما نشان می دهد. دیده می شود که در پایین تر از یک دمای خاص موسوم به دمای بحرانی T_c مغناطش خود بخود در ماده پدیدار می شود.

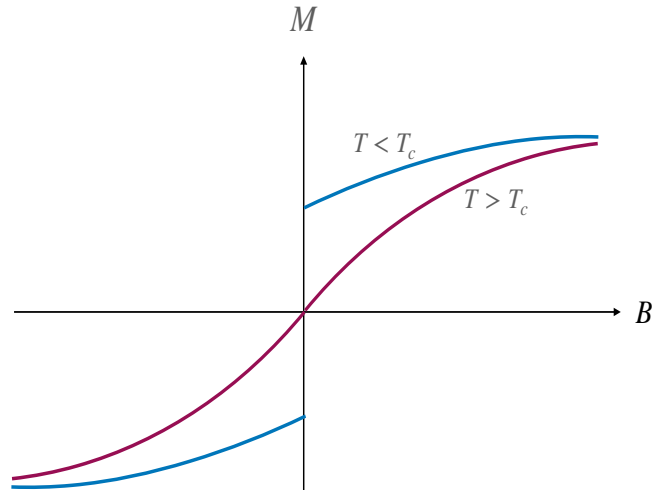
^۸Order Parameter
^۹Lev Davidovich Landau



شکل ۱۸: یک نمونه از گذار فاز مرتبه دوم. در میدان مغناطیسی صفر، در دمای زیر T_c مغناطش خود بخودی، بدون عامل نظم دهنده بیرونی، پدیدار می شود. در اینجا پارامتر نظم به صورت پیوسته تغییر می کند.

دقت کنید که این مغناطش از آن جهت مغناطش خود بخود^{۱۰} نامیده می شود که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، یعنی عامل نظم دهنده بیرونی رخ می دهد. شکل (۱۹) نیز رفتار مغناطش یعنی M را بر حسب میدان مغناطیسی در دو دمای متفاوت بالاتر و پایین تر از دمای بحرانی نشان می دهد. در این جا پارامتر نظم که همان مغناطش است از صفر به یک مقدار غیرصفر تغییر پیدا کرده و این تغییر اگر چه پیوسته است ولی ما شاهد یک گذار فاز واضح در این ماده هستیم.

^{۱۰} Spontaneous Magnetization



شکل ۱۹: یک نمونه از گذار فاز مرتبه دوم. در میدان مغناطیسی صفر، در دمای زیر T_c مغناطش خود بخودی، بدون عامل نظم دهنده بیرونی، پدیدار می شود. در اینجا پارامتر نظم به صورت پیوسته تغییر می کند.

آنچه که به صورت تجربی در این نقطه بحرانی و در این گذار فاز می بینیم این هاست:

یک - هیچ گونه گرمای نهانی وجود ندارد.

دو - همزیستی دو فاز دیده نمی شود.

سه - تغییر پارامتر نظم به صورت پیوسته رخ می دهد، به همین دلیل است که این گذار فازها، گذار فاز پیوسته نامیده می شوند.

چهار - برخی از کمیت ها مثل نفوذ پذیری مغناطیسی $\chi := \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T$ یا ظرفیت گرمایی ویژه واگرا می شوند.

آیا دما یا فشاری در یک گاز هست که در آن شاهد یک گذار فاز مرتبه دوم باشیم؟ پاسخ این سوال مثبت است. در واقع اگر به نقطه بحرانی گذار فاز مایع بخار نگاه کنیم، به خصوص در شکل های (۳) و (۴) نگاه کنیم متوجه شباهت گذار فاز مایع-بخار و گذار فاز فرومغناطیسی (فقط در نزدیکی این نقطه می شویم). در این جا هم وقتی که دما را از دمای بحرانی زیادتر می کنیم تفاوت فاز مایع و بخار به صورت پیوسته از بین می رود. در واقع پارامتر نظم در اینجا عبارت است از $\rho_v - \rho_g$ که در زیر دمای بحرانی مقداری غیر صفر است ولی به صورت پیوسته و با نزدیک شدن به دمای بحرانی این پارامتر نظم صفر می شود.

۲.۶ گذار فاز پادفرومغناطیسی

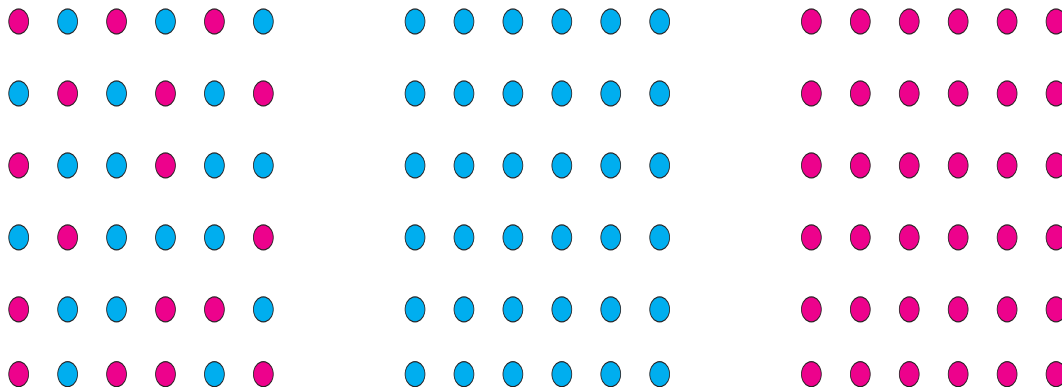
در بعضی از مواد تمایل دوقطبی های مجاور این است که در خلاف جهت هم قرار گیرند. هرگاه شبکه ای که این دوقطبی ها روی آن قرار گرفته اند یک شبکه دوقسمتی^{۱۱} باشد، آنگاه حالت منظم این چنین ماده ای این است که روی یکی از زیرشبکه ها اسپین ها در یک جهت و روی زیرشبکه دیگر اسپین ها در جهت مخالف قرار گرفته باشند. یادآوری می کنیم که یک شبکه دوقسمتی شبکه ای است که از دو زیرشبکه A و B تشکیل شده به قسمتی که هر نقطه روی شبکه A فقط با نقاط شبکه B همسایه نزدیک است و بالعکس. حالت نامنظم برای این ماده این است که اسپین ها مستقل از این که متعلق به کدام زیر شبکه هستند در جهات مختلف قرار می گیرند. در دماهای بالا سیستم کاملاً بی نظم است ولی وقتی که دما را پایین می آوریم در پایین تر از یک دمای بحرانی، نظم خود بخود پدیدار می شود. برای سادگی بازهم فرض می کنیم که اسپین ها فقط در یک امتداد قرار می گیرند و مقدار آنها را در این امتداد با $+s$ یا $-s$ نشان می دهیم. برای چنین سیستمی نمی توان پارامتر نظم را به همان صورت فرومغناطیس ها تعریف کرد. در واقع اگر تعریف کنیم که $M = \langle \sum_i s_i \rangle$ براحتی معلوم می شود که متوسط M هم در حالت منظم و هم در حالت بی نظم برابر با 0 است. به این ترتیب این کمیت نمی تواند فاز منظم را از فاز بی نظم تشخیص دهد. اما می توانیم یک کمیت دیگر تشکیل دهیم که به آن مغناطش متناوب^{۱۲} می گوئیم. این کمیت به صورت زیر تعریف می شود:

$$M_s := \left\langle \sum_{i \in A} s_i - \sum_{i \in B} s_i \right\rangle. \quad (۴۴)$$

این کمیت در فاز بی نظم برابر با صفر است و در فاز کاملاً منظم بیشینه مقدار خود را پیدا می کند. اگر تعداد نقاط شبکه برابر با N و اندازه هر اسپین نیز برابر با 1 باشد مقدار بیشینه M برابر با N خواهد شد. برای این کمیت می توان هم چنان نماهای α و β را تعریف کرد ولی نمی توان نماهایی مثل δ یا γ را برای آن تعریف یا اندازه گیری کرد. دلیل این امر هم این است که نمی توان برای چنین سیستمی یک میدان نظم دهنده مثلاً میدان مغناطیسی متناوب تعریف کرد که بتواند اسپین ها را یک در میان به سمت بالا و پایین منظم کند. از آنجا که چنین میدانی وجود ندارد نمی توان به چگونگی تغییر مغناطش متناوب با آن فکر کرد.

^{۱۱} Bi-Partite

^{۱۲} Staggered Magnetization



شکل ۲۰: فازهای مختلف در یک ماده فرومغناطیس: سمت چپ: فاز بی نظم، وسط فازي که در آن مغناطش مقدار مثبت یک دارد، سمت راست فازي که مغناطش مقدار منفي یک دارد.

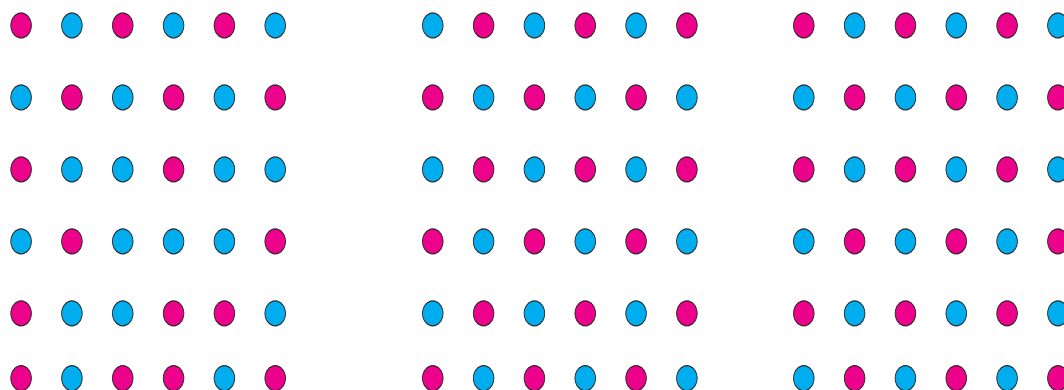
۳.۶ گذار فاز آلیاژ دوگانه

آلیاژ دوگانه ^{۱۳} آلیاژی است که از دو نوع فلز که آن ها را در اینجا A و B می نامیم تشکیل شده است. در این جا برای سادگی بحث فرض می کنیم که شبکه ای که این آلیاژ روی آن تشکیل شده است یک شبکه دوقسمتی ^{۱۴} است. ساختار چنین شبکه ای به این صورت است که می توان آن را به دو زیر شبکه مجزا که آنها را نوع 1 و نوع 2 می نامیم تقسیم کرد. هر نقطه از زیر شبکه 1 با نقاط زیر شبکه 2 همسایه است و بالعکس. به عنوان مثال شبکه مکعبی یک شبکه دوقسمتی است. در دماهای بالا اتم های A بین این دو زیر شبکه تقریباً به طور مساوی تقسیم می شوند. اتم های نوع B نیز به همین نحو تقسیم می شوند. یعنی اگر توجه خود را تنها به یکی از زیر شبکه ها معطوف کنیم به همان اندازه اتم های نوع A در آن می بینیم که اتم های نوع B . اما وقتی که دما را پایین می آوریم یک دمای بحرانی فرا می رسد که پایین تر از آن اتم های نوع A و B بتدریج شروع به جمع شدن در یکی از این زیر شبکه ها می کنند. این نحوه تجمع نیز کاملاً تصادفی است و مثل حالت فرومغناطیس به دو صورت ممکن قابل حصول است. با این توصیف ها براحتی می توان حدس زد که پارامتر نظم را چگونه باید تعریف کرد که مقدار آن نشان دهنده مقدار نظم یا بی نظمی موجود در این سیستم باشد. برای این کار تعداد اتم های نوع A و نوع B را در یکی از این زیر شبکه ها مثلاً زیر شبکه 1 را با N_A و N_B نشان می دهیم. در حالت بی نظم داریم

$$N_A - N_B = 0 \tag{۴۵}$$

^{۱۳} Binary Alloy

^{۱۴} Bi-partite



شکل ۲۱: فازهای مختلف در یک ماده پادفرومغناطیس. پارامتر نظم در اینجا مغناطش متناوب است. سمت چپ فاز بی نظم را نشان می دهد. وسط فازی که در آن مغناطش متناوب برابر با یک و سمت راست فازی را نشان می دهد که در آن مغناطش متناوب منفی یک است.

در حالت منظم این تعداد برابر است با

$$N_A - N_B = \pm N \quad (46)$$

که در آن N تعداد نقاط زیر شبکه 1 است. می توانیم پارامتر نظم را طوری تعریف کنیم که درست شبیه فرومغناطیس باشد بنابراین قرار می دهیم:

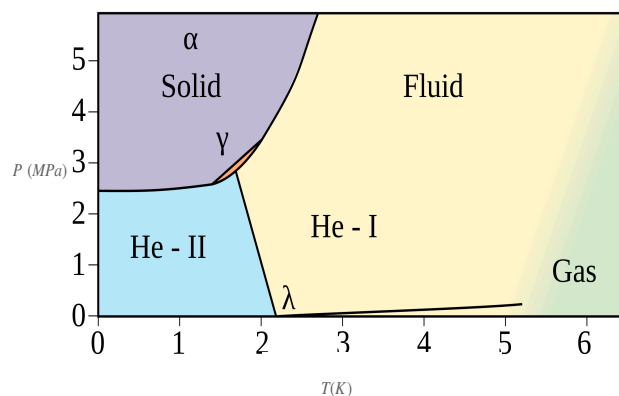
$$m := \frac{N_A - N_B}{N} \quad (47)$$

که در نتیجه مقدار این پارامتر نظم در فاز بی نظم برابر با صفر و در فاز کاملاً منظم مقدار ± 1 خواهد بود. برای چنین سیستمی نماهای بحرانی درست مثل سیستم فرومغناطیسی تعریف می شوند با این تفاوت که نقش میدان مغناطیسی را در اینجا فشار ایفا می کند.

۴.۶ گذار فاز هلیوم

در دماهای بالاتر از حدود ۲ درجه کلوین هلیوم چهار یک مایع معمولی است که مثل همه مایعات دیگر مقدار معینی ویسکوزیته^{۱۵} یا گرانشی دارد. وقتی که دما به زیر این مقدار می رسد (که البته مقدار دقیق اش به فشار بستگی دارد) یک فاز دیگر از مایع هلیوم شروع به پیدایش می کند. این فاز دیگر مایعی است که گرانشی اش صفر است و ابرشاره^{۱۶} نامیده می شود. با کاهش بازهم بیشتر دما حجم این مایع نسبت به مایع معمولی افزایش یافته و سرانجام کل مایع ابرشاره می شود. یک ابرشاره بدون هیچ گونه اصطکاک یا گرانشی جریان می یابد و به هیچ وجه از

^{۱۵}Viscosity
^{۱۶}Superfluid



شکل ۲۲: دیاگرام فاز در ابرشاره هلیوم

انرژی جنبشی اش کاسته نمی شود. اگر یک ابرشاره را به هم بزنیم، در آن گردابه هایی پدید می آید که برای مدتی بسیار طولانی (در حالت ایده آل بی نهایت) به چرخش خود ادامه می دهند.

۵.۶ گذار فاز ابررسانایی

این گذار فاز نخستین بار توسط فیزیکدان هلندی کامرلینگ اونس^{۱۷} و در سال ۱۹۱۱ میلادی کشف شد. وی مشاهده کرد که مقاومت ویژه فلز جیوه وقتی که دما به زیر ۲.۴ کلوین می رسد، به ناگهان صفر می شود. اصطلاحاً گفته می شود که یک گذار فاز از فلز به فاز ابررسانا^{۱۸} رخ داده است. از آن موقع تا کنون این پدیده در بسیاری دیگر از فلزات نیز مشاهده شده است. یک ابررسانا قادر است یک جریان الکتریکی را بدون نیاز به نیروی محرکه الکتریکی برای مدتی بسیار طولانی در خود نگاه دارد. در بعضی موارد دیده شده که میزان کاهش جریان در اثر مقاومت آنقدر ناچیز است که جریان الکتریکی عملاً می تواند به مدت ۱۰۰ هزار سال در یک ابررسانای حلقه ای دوام بیاورد. امروزه فهرست بلندبالایی از مواد مختلف وجود دارد که همگی می توانند در دماهای پایین وارد فاز ابررسانا شوند.

^{۱۷} Camerlin Onnes
^{۱۸} Superconducting Phase

۶.۶ پارامتر نظم

در گذار فاز مغناطیسی، مقدار مغناطش کل یا M کمیتی است که مقدار آن تعیین می کند که آیا ما در فاز بی نظم هستیم یا در فاز منظم. به همین دلیل این کمیت پارامتر نظم^{۱۹} خوانده می شود. پارامتر نظم در واقع متوسط یک کمیت افت و خیز کننده است که در یک فاز مقدار متوسط آن صفر و در یک فاز دیگر مقدار آن غیر صفر است. این غیر صفر شدن به معنای این است که سیستم یک نوع نظم پیدا کرده است. در گذار فاز پادفرومغناطیس دیدیم که این پارامتر مطابق با رابطه (۴۴) و در آلیاژ دوگانه مطابق با رابطه (۴۷) تعریف می شود. چنانکه خواهیم دید در اغلب گذارهای فاز می توان پارامتر نظم را به راحتی شناسایی کرد. در گذار فاز تبخیر آب، پارامتر نظم را می توان کمیت $\Delta\rho = \rho_l - \rho_v$ گرفت که تفاضل میان چگالی فاز مایع و فاز بخار است. هم چنین می توان پارامتر نظم را به صورت $\Delta v = v_v - v_l$ که تفاوت حجم مولی بین فاز بخار و فاز مایع است. جدول (۲۳) چندین نمونه از گذار فازها و پارامتر نظم وابسته به آنها را نشان می دهد.

۷ مسئله ها:

- **مسئله یک:** یک مایع ویژه در دمای $127^\circ C$ و فشار 800 Hg mm می جوشد. گرمای تبخیر این مایع نیز 1000 cal/mole است. اگر فشار را به 810 Hg mm افزایش دهیم، دمای جوش چقدر خواهد بود؟
- **مسئله دو:** دمای جوش یک مایعی در بالای یک تپه $95^\circ C$ است و در عوض در پایین تپه این دما به $105^\circ C$ می رسد. گرمای نهان را نیز 1000 cal/mole بگیرید. ارتفاع تقریبی تپه چقدر است؟
- **مسئله سه:** دو مول از یک مایع وان دروالس در دمای $T = 0.95 T_C$ و حجم 200 cm^3 نگهداری می شود. تعداد مول و حجم هر یک از فازها را بیابید. از ثابت وان دروالس اکسیژن استفاده نمایید.
- **مسئله چهار:** نشان دهید که تفاوت حجم مولی در بین یک خم هم زیستی برابر است با $\Delta v = -P^{-1} \Delta f$.
- **مسئله پنج:** عبارت های مربوط به v_{cr} ، P_{cr} و T_{cr} را برای معادله های حالت زیر بدست آورید:

^{۱۹} Order Parameter

نقطه بحرانی	پارامتر نظم	مثال	$T_c(K)$
مایع-بخار	$\nu_v - \nu_l$	H_2O	647.5
فررومغناطیس	M	Fe	1044
پادفررومغناطیس	$M_A - M_B$	FeF_2	78.26
ابرشاره	Ψ	4He	18-21
ابرسانا	ρ_{ee}	Pb	7.19
آلیاژ دوگانه	$N_A - N_B$	$Cu - Zn$	709
فرو الکتریک	P	Triglycine - Sulphate	322.5

شکل ۲۳: چندین نمونه از گذارهای فاز و پارامتر نظم آنها. تعریف دقیق بعضی از این گذار فازها و پارامترهای نظم مربوط به آنها را در درس مکانیک آماری خواهیم دید.

الف: معادله حالت واندروالس:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (48)$$

ب: معادله حالت دیتریچی: ۲۰

$$P = \frac{RT}{v - b} e^{-\frac{a}{RTv}}. \quad (49)$$

■ مسئله شش: فرض کنید x کسر مولی فاز جامد در یک سیستم دوفازه مایع-جامد باشد. در حالتی که حجم کل ثابت است دما تغییر می‌کند. نرخ تغییرات x یعنی $\frac{dx}{dT}$ را به دست آورید. فرض کنید که برای هر دو فاز پارامترهای استاندارد v ، α ، κ_T و c_P را می‌دانیم.

Dietrici^{۲۰}

■ **مسئله هفت:** دیاگرام فاز یک فرومغناطیس ساده را در صفحه $B_e - T$ رسم کنید. فرض کنید که همسانگردی مغناطیسس نداریم و میدان خارجی B_e همواره موازی محوری ثابت در فضا است. شیب منحنی همزیستی چیست؟ آن را براساس معادله کلاپیرون توضیح دهید.

■ **مسئله هشت:** در یک تغییر فاز جامد و مایع، نقطه‌ی P_0 و T_0 بر روی منحنی همزیستی قرار دارد. گرمای نهان تبخیر در این نقطه l_0 است. شیب منحنی همزیستی در صفحه‌ی $P - T$ در این نقطه p/t است. گرمای نهان ویژه را در نقطه‌ی $P_0 + p$ و $T_0 + t$ محاسبه کنید. فرض کنید پارامترهای α, c_p, v و κ_T را در هر دوفاز می‌دانیم.

■ **مسئله نه:** در اطراف نقطه‌ی سه‌گانه برای آمونیاک، خطوط همزیستی مایع-گاز و جامد-گاز در صفحه‌ی $P - T$ به ترتیب از روابط زیر پیروی می‌کنند:

$$\ln P = 24.38 - \frac{3063}{T} \quad (50)$$

$$\ln P = 27.92 - \frac{3754}{T} \quad (51)$$

دما و فشار نقطه‌ی سه‌گانه را بدست آورید. همچنین گرمای نهان تبخیر و ذوب را در این نقطه حساب کنید.

■ **مسئله ده:** یک ظرف استوانه‌ای بلند که پایین آن بسته و بالای آن باز است در نظر بگیرید. این ظرف را با مایعی پر می‌کنیم و دمای آن را به $5^\circ C$ می‌رسانیم. در این حالت مایع درون ظرف استوانی از پایین تا یک ارتفاع معین به صورت جامد در می‌آید و بالاتر از آن به صورت مایع باقی می‌ماند. حال اگر دما را به $5.2^\circ C$ برسانیم، سطح بین مایع و جامد به اندازه 40 سانتی متر بالاتر می‌رود. گرمای نهان ذوب برابر است با 2 cal/g و چگالی مایع برابر است با 1 g/cm^3 . چگالی فاز جامد را پیدا کنید. از هر نوع انبساط مایع یا جامد صرف نظر کنید. فشار در سطح تماس مایع و جامد نیز ثابت باقی می‌ماند.

■ **مسئله یازده:** نشان دهید که تفاوت حجم مولی در دو طرف یک منحنی همزیستی برابر است با:

$$\Delta v = -\frac{\Delta f}{P}. \quad (52)$$

■ **مسئله دوازده:** منحنی‌های هم‌دما را در معادله حالت وندروالس بر حسب متغیرهای کاهش یافته در نظر بگیرید.

الف: نشان دهید که در این منحنی‌ها همواره وقتی که v_r خیلی بزرگ می‌شود، P_r به سمت صفر میل می‌کند. یعنی این منحنی‌ها همواره برای v_r های بزرگ بر محور $P_r = 0$ مماس هستند.

ب- حال نشان دهید که اگر دما به اندازه کافی پایین باشد، این منحنی های همدمما در نقطه ای که دیگر v_r برابر با صفر نیست، بازهم بر محور $P_r = 0$ مماس می شوند. این دمای خاص را که با $T_r^{(0)}$ نشانش می دهیم پیدا کنید. طبیعی است که این رفتار فیزیکی نیست زیرا در حجم و دمای محدود فشار صفر شده است. اگر دما را از این مقدار پایین تر بیاوریم نشان دهید که محدودی از حجم وجود دارد که در آن فشار منفی است. برای وقتی که $T_r = \frac{1}{3}T_r^{(0)}$ است این محدوده از حجم را بدست آورید.

■ **مسئله سیزده:** فرض کنید که در یک گاز وندروالس دمای کاهش یافته برابر با 0.95 است. فشار \tilde{P}_0 و \tilde{v}_g و \tilde{v}_l را پیدا کنید. (راهنمایی:

قرار دهید $\tilde{T} = 1 - \epsilon \equiv 1 - 0.05$ ، و سپس \tilde{P}_0 ، \tilde{v}_g و \tilde{v}_l را بر حسب ϵ تا رتبه دوم بسط دهید.

پاسخ:

$$\tilde{v}_g = 1.71, \quad \tilde{v}_l = 0.683, \quad \tilde{P}_0 = 0.814. \quad (53)$$