

«بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ»

۱۴۰۰/۰۹/۱۵

MAXWELL RELATIONS

روابط ماکسول

استاد درس: سرکار خانم الحسینی المدرسیه

دانشجو: نازنین نجشی

روابط ترمودینامیکی

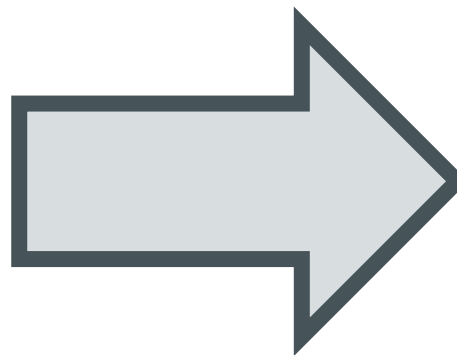
در ترمودینامیک، مجموعه‌ای از روابط می‌باشند که از تعریف **پتانسیل ترمودینامیکی مشتق** شده‌است. نکته مهم در مورد این معادلات که موجب اهمیت این معادلات شده‌است، **امکان محاسبه پارامترهایی** چون آنتروپی با استفاده از پارامترهایی چون **فشار و دما** است. زیرا آنتروپی یا انرژی درونی را نمی‌توان به صورت تجربی از طریق آزمایش یا اندازه‌گیری محاسبه کرد و سه پارامتر **دما، فشار و حجم** در روابط ترمودینامیکی به طریق اندازه‌گیری قابل محاسبه است.

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$



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

$$+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = +\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = +\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

متغیرها

در این معادلات پتانسیل تابعیست از متغیرهای حرارتی و مکانیکی طبیعی:

انرژی درونی $U(S,V)$

آنتالپی $H(S,p)$

انرژی آزاد هلمهولتز $F(T,V)$

انرژی آزاد گیبس $G(T,P)$

روابط ماکسول چیزی نیست جز روابطی که دو به دو بین مشتق که گفتیم وجود دارد. به دست آوردن این روابط بسیار ساده است و مطلقاً نیازی به یاد سپاری آنها به حافظه نیست. برای شروع بیایید از انرژی شروع کنیم. این روابط را برای هر سیستم ترمودینامیکی میتوان به دست آورد. برای یاد گرفتن این روابط را برای یک گاز به دست می آوریم، آن را برای هر سیستم دیگری مثلاً یک سیستم مغناطیسی، یا الکتریکی یا یک سیستم مرکب نیز به دست آورد. مهم منطقی است که برای اثبات آن ها به کار می بریم. برای شروع از تابع انرژی شروع میکنیم. می دانیم که رابطه دیفرانسیل انرژی چنین است.

$$U = U$$

-TS

$$F = U - TS$$

و

$$H = U + PV$$

-TS

$$G = U + PV - TS$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$a = u - Ts \rightarrow$$

$$da = du - Tds - SdT \rightarrow$$

$$da = -SdT - PdV$$

$$g = h - Ts \rightarrow$$

$$dg = dh - Tds - SdT \rightarrow$$

$$dg = -SdT + VdP$$

$$a = u - TS$$

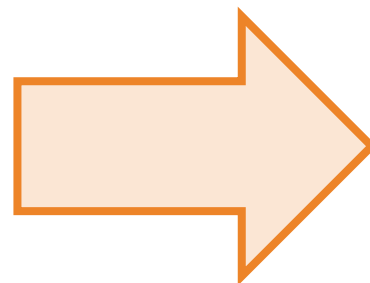
$$da = du - TdS - SdT$$

$$da = -Sdt - PdV$$

$$g = h - TS$$

$$dg = dh = TdS = SdT$$

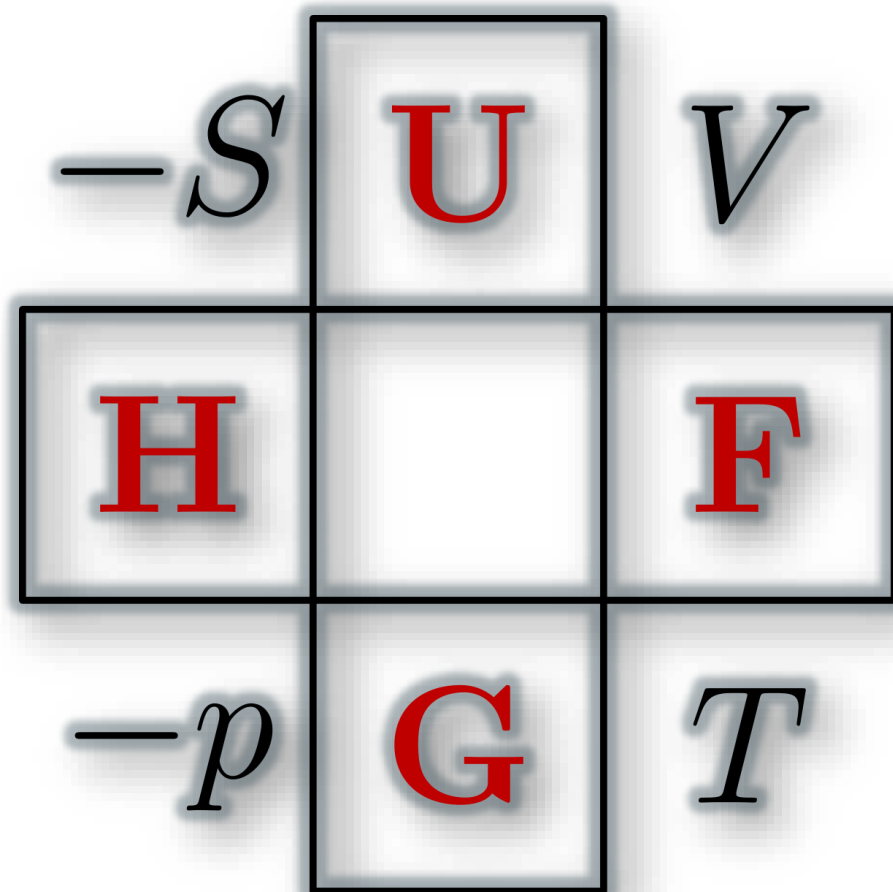
$$dg = -SdT + VdP$$



$$dZ = MdX + NdY$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y$$

روابط ماکسول به روش ساده تر (مربع ماکسول)



انرژی درونی U

انتالپی H

انرژی آزاد هلمهولتز F

انرژی آزاد گیبس G

نوشتن معادلات ماکسول توسط مربع (معروف به مربع ماکسول)

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T
$-b$	c	\mathcal{L}

محاسبه معادلات ماکسول به این صورت است:

شکل **U** را روی اضلاع مربع در نظر میگیریم و یکبار از یک طرف **U** حرکت می کنیم و بار دیگر برای عبارت دوم از سر دیگر حرکت میکنیم.

متغیرهای ثابت متغیرهایی است که در سر شکل حرف **U** قرار دارند.

از یک زاویه تا زاویه رو به رو به شکل زاویه ۹۰ درجه طبق فرمول اصلی داریم:

رند متغیر اول (زاویه اول) به رند متغیر دوم (زاویه دوم) در ثابت متغیر سوم (زاویه سوم) مساوی به

نکات مهم

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

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

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 رو به رو از نوعی است که احتمالاً با استفاده از شهود فیزیکی نمی توان علامت آن را تعیین کرد.

پاپان