



مدرسان شریف

فصل اول

« مبانی ترمودینامیک و قانون اول »

ترمودینامیک علمی است که در مورد روش‌های تبدیل انرژی و تغییرات خواص ماده بحث می‌کند. این بدان معناست که علم ترمودینامیک اصل بقای انرژی و تبدیل صورت‌های مختلف انرژی به یکدیگر در فرآیندهای مختلف و امکان‌پذیری، جهت و میزان پیشرفت تحولات خود به‌خود را بررسی می‌کند. این تعریف بسیار کلی است و هنگامی می‌توان آن را به خوبی درک کرد که با جوانب کاربردی و مختلف آن آشنا شده باشیم. قبل از ورود به بحث ترمودینامیک لازم است که ابزارهای مورد استفاده در ترمودینامیک به خوبی بررسی شوند. بدین منظور در فصل اول مروری بر مفاهیم ترمودینامیکی و توابع حالت صورت می‌گیرد.

مفهوم حالت

مهمترین مفهوم در ترمودینامیک کلاسیک، مفهوم حالت می‌باشد. اگر اطلاعاتی را که سیستم در حالت تعادل دارد، در اختیار داشته باشیم، آنگاه گفته می‌شود حالت سیستم، معلوم است. حالت میکروسکوپی یک سیستم تعیین‌کننده کلیه خصوصیات آن سیستم مانند جهت حرکت مولکول‌ها، حجم، فشار، انرژی جنبشی، انرژی داخلی، انرژی پتانسیل و درجه حرارت می‌باشد. اگر اطلاعاتی از سیستم در حال تعادل که قابلیت اندازه‌گیری داشته باشد را در اختیار داشته باشیم، آنگاه گفته می‌شود که حالت ترمودینامیکی سیستم، معلوم است. در صورت موجود نبودن چنین اطلاعاتی که مشخصه‌ی حالت میکروسکوپی سیستم هستند، ترمودینامیک کلاسیک خواصی از سیستم را در نظر می‌گیرد که با تعیین آن‌ها حالت میکروسکوپی سیستم تعیین می‌شود. برای تعیین حالت ترمودینامیکی یک سیستم آگاهی از تمام خصوصیات سیستم لازم نمی‌باشد و در واقع چنانچه تعداد کمی از خصوصیات یک سیستم مشخص باشد، سایر خصوصیات سیستم نیز خودبه‌خود مشخص می‌شوند. در مورد یک سیستم با ترکیب مشخص، تعیین تنها دو پارامتر از آن سیستم باعث می‌شود که سایر خصوصیات آن سیستم نیز تعیین شوند. این دو پارامتر به عنوان پارامترهای مستقل سیستم در نظر گرفته می‌شوند و سایر پارامترهای سیستم، پارامترهای غیر مستقل نامیده می‌شوند. مهمترین خواص یک سیستم که به آسانی از طریق تجربی قابل اندازه‌گیری هستند: T (دما) و P (فشار) می‌باشند. در صورتی که در یک سیستم این دو پارامتر مشخص باشند، حالت آن سیستم نیز تعیین خواهد شد و سایر خصوصیات سیستم نیز مقادیر معینی مطابق با این حالت را داشته و مشخص می‌شوند. حجم (V) یک سیستم را به عنوان یک ویژگی که وابسته به مقدار دما و فشار است در نظر بگیرید، بنابراین می‌توان نوشت: $V = V(P, T)$ این معادله که رابطه‌ی بین متغیرهای حالت یک سیستم را بیان می‌کند، معادله حالت نامیده می‌شود. معادله حالت معادله‌ای است که رابطه بین متغیرهای حالت را نشان می‌دهد، مانند معادله عمومی گازها، معادله واندروالس و ...

حالت تعادل ترمودینامیکی

یک سیستم زمانی در حال تعادل است که در مقیاس ماکروسکوپی هیچ تغییری در آن مشاهده نگردد. در ترمودینامیک وقتی سیستم در حالت تعادل است که دارای سه تعادل زیر باشد:

- ۱- **تعادل مکانیکی:** سیستم از نظر ظاهری هیچ‌گونه حرکتی نداشته باشد یعنی در سیستم اختلاف فشار (گرادیان فشار) وجود نداشته باشد؛ زیرا در غیر این صورت با قرار دادن یک پیستون در بین دو قسمت، گرادیان فشار می‌تواند کار انجام دهد و فشارهای اولیه تغییر می‌کنند.
- ۲- **تعادل حرارتی:** اگر در سیستمی که در حال تعادل است و از محیط خود توسط یک عایق جدا شده است، هیچگونه تغییر خودبخودی رخ ندهد، تعادل گرمایی وجود دارد. در تعادل گرمایی تمام قسمت‌های سیستم در یک دما به سر می‌برند و این دما با دمای محیط یکسان است.
- ۳- **تعادل شیمیایی:** انتقال جرم در سیستم وجود نداشته باشد یعنی نه واکنشی در سیستم رخ دهد و نه انتقال جرم از قسمتی به قسمت دیگر آن صورت



گیرد به گونه‌ای که غلظت اجزای شیمیایی در قسمت‌های مختلف سیستم نسبت به زمان ثابت بماند. وقتی که مختصات ترمودینامیکی یک سیستم به هر طریقی - چه خود به خود و چه به سبب عوامل خارجی - تغییر کند، گفته می‌شود که سیستم تغییر حالت داده است. هنگامی که حالت یک جسم تغییر می‌کند، معمولاً برهم‌کنش‌هایی بین سیستم و محیط آن رخ می‌دهد. هنگامی که شرایط برای هر سه نوع تعادل مکانیکی، شیمیایی و حرارتی برقرار باشد، اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم در حالت تعادل ترمودینامیکی است. تحت این شرایط هیچ‌گونه تمایلی برای تغییر حالت، نه در سیستم و نه در محیط آن، وجود ندارد.

فرآیند غیر تعادلی و تعادلی

ترمودینامیک کلاسیک فقط قادر به بررسی سیستم‌های در حالت تعادل می‌باشد. در این صورت در طی یک فرآیند که حالت سیستم مدام در حال تغییر است، چگونه می‌توان از ترمودینامیک کلاسیک استفاده کرد؟ جواب به این صورت می‌باشد که برای هر فرآیند واقعی، یک فرآیند مرجع یا ایده‌آل تعریف می‌شود. این فرآیند ایده‌آل بسیار آهسته انجام می‌شود به نحوی که در مسیر فرآیند و در تغییر حالت از ۱ به ۲ فرض می‌شود که بی نهایت حالت تعادل وجود داشته باشد. این فرآیند ایده‌آل یک فرآیند شبه تعادلی نامیده می‌شود و امکان بررسی فرآیند از طریق ترمودینامیک تعادلی یا ترمودینامیک کلاسیک را فراهم می‌سازد، به گونه‌ای که می‌توان برای فرآیند ایده‌آل مقادیر کار و گرمای مبادله شده را محاسبه کرد.

نکته ۱: گاهی فرآیند چنان سریع انجام می‌شود که فرآیند شبه تعادلی نظیر آن متصور نخواهد بود. در این صورت مسیر فرآیند توسط ترمودینامیک کلاسیک نمی‌تواند بیان شود. البته نقاط ابتدایی و انتهایی که در آن نقاط، ماده در تعادل ترمودینامیکی است قابل بررسی می‌باشند.

معادله حالت یک گاز ایده‌آل

بویل، رابطه بین حجم و فشار یک گاز در دمای ثابت و تعداد مول‌های ثابت گاز، را اندازه‌گیری کرد. بویل متوجه شد که افزایش فشار وارد شده بر یک گاز در دمای ثابت با کاهش حجم آن متناسب است. اگر فشار دو برابر شود حجم به نصف کاهش می‌یابد و اگر فشار سه برابر شود، حجم به یک سوم حجم اولیه‌اش می‌رسد. قانون بویل می‌گوید که در دمای ثابت، حجم گاز با فشار رابطه‌ی عکس دارد: $V \propto \frac{1}{P}$. همچنین رابطه بین حجم و دما برای یک گاز در فشار ثابت توسط شارل به صورت $V \propto T$ تعریف گردید. طبق اصل آووگادرو، در دما و فشار ثابت، حجم یک گاز با تعداد مول‌های آن نسبت مستقیم دارد: $V \propto n$. حجم یک مول گاز در دما و فشار ثابت نصف حجم اشغال شده توسط دو مول گاز می‌باشد. بنابراین با در نظر گرفتن قوانین بویل و شارل می‌توان نوشت: $V \propto \left(\frac{1}{P}\right)(T)(n)$ که با وارد کردن ثابت K در این رابطه می‌توان این تناسب را به تساوی تبدیل کرد، $P.V = K.n.T$. با محاسبه K برای گازهای مختلف در دمای ثابت $273/15K$ و فشار ثابت $1atm$ ، مقدار $0/0821$ بدست می‌آید. این مقدار به صورت ثابت جهانی گازها (R) در نظر گرفته شده است.

$$R = 0/0821 \frac{\text{lit.atm}}{\text{mol.degree}} = 1/987 \frac{\text{calories}}{\text{mol.degree}} = 8/314 \frac{\text{joules}}{\text{mol.degree}}$$

بنابراین معادله حالت گازهای ایده‌آل به صورت $P.V = n.R.T$ تعریف می‌گردد. گازهای ایده‌آل به علت سادگی فرم معادله حالتشان در اغلب مباحث ترمودینامیکی به عنوان سیستم در نظر گرفته می‌شوند. گازهای کامل یا ایده‌آل آن‌هائی هستند که در شرایط محیط (درجه حرارت محیط و فشار یک اتمسفر)، مولکول‌های آن‌ها خیلی از هم دورند، بطوری که می‌توان تصور نمود که حجم آن‌ها نسبت به حجم ظرف خیلی کوچک است و حرکت مولکول‌ها فقط با درجه حرارت تغییر می‌کند.

قانون گازهای ایده‌آل توسط نظریه جنبشی گازها نیز قابل اثبات می‌باشد. نمونه‌ای از یک گاز شامل N (عدد آووگادرو) مولکول، هر کدام با جرم m را در نظر بگیرید. اگر این نمونه در مکعبی با یال a باشد، حجم آن برابر با $V = a^3$ خواهد بود. با فرض اینکه یک سوم مولکول‌ها در جهت محور x ، و دو سوم در جهت محورهای y و z حرکت کنند، آنگاه در هر $2a$ حرکت یک مولکول گاز در جهت محور x داخل مکعب، مولکول حداقل یکبار به دیواره مکعب برخورد می‌کند. با فرض اینکه سرعت میانگین هر مولکول گاز برابر u است، در هر ثانیه هر مولکول گاز به اندازه $\frac{u}{2a}$ برخورد دارد و در هر برخورد به اندازه

$$2mu \text{ اندازه حرکت آن تغییر می‌کند. پس در هر ثانیه هر مولکول گاز به اندازه } \frac{mu^2}{a} = \left(\frac{u}{2a}\right)(2mu) \text{ (اندازه حرکت در هر برخورد } \times \text{ تعداد برخوردها)}$$

به دیواره مکعب نیرو وارد می‌کند. از این رو این نیرو برای تمام مولکولهای گاز برابر با $\left(\frac{N}{3}\right)\left(\frac{mu^2}{a}\right)$ خواهد بود.

فشار برابر نیرو بر سطح می‌باشد. مساحت هر وجه مکعب برابر a^2 می‌باشد و نیروی وارد بر هر وجه در اثر برخورد مولکول‌های گاز نیز قبلاً محاسبه شد

$$\text{بنابراین مقدار فشار در هر وجه مکعب برابر با } P = \frac{Nmu^2}{3a^2} = \frac{Nmu^2}{3a^3} = \frac{Nmu^2}{3V} \text{ خواهد بود.}$$

با بردن V از مخرج به سمت چپ معادله و سپس استخراج معادله $\frac{1}{3}mu^2$ از عبارت موجود در سمت راست معادله که برابر با انرژی جنبشی مولکولی گاز

$$PV = \frac{1}{3}Nmu^2 = \left(\frac{2}{3}N\right)\left(\frac{1}{2}mu^2\right) = \frac{2}{3}N(E) \quad (E) \text{ است، می‌توان نوشت:}$$

از آنجایی که انرژی جنبشی یک گاز (بنابر نظریه جنبشی گازها) با دمای مطلق آن نسبت مستقیم دارد و همچنین عدد آوگادرو متناسب با تعداد مول های گاز ($N \propto n$) است، پس می‌توان نوشت که $N(E) \propto nT$. با ضرب کردن عدد ثابتی مثل R (ثابت گازها)، می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد و

$$\boxed{PV = nRT}$$

معادله حالت گازهای ایده آل را بدست آورد:

کج مثال ۱: اگر دما را برابر با 500K فرض کنیم در چه فشاری یک مول SO_2 حجمی برابر با 10 لیتر دارد؟

۱۲/۳ (۴)

۴/۱ (۳)

۸/۲ (۲)

۲/۰۵ (۱)

$$PV = nRT$$

پاسخ: گزینه «۳» طبق معادله حالت گازهای کامل داریم:

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{500 \times 0.0821}{10} = 4.105 \approx 4.1 \text{ atm}$$

گازهای غیر ایده‌آل (گازهای حقیقی)

گازهای حقیقی گازهایی هستند که در شرایط گازهای ایده‌آل صدق نکرده و انحراف زیادی را از حالت ایده‌آل نشان می‌دهند. گازهای واقعی که در زندگی روزمره با آنها سروکار داریم را در دماهای بالا و فشارهای پایین می‌توان ایده‌آل فرض کرد.

در معادله حالت گازهای ایده‌آل دو اشکال اساسی وجود دارد:

(۱) از حجم مولکول‌های گاز صرف‌نظر شده است.

(۲) از نیروهای جاذبه یا دافعه‌ی بین مولکول‌ها صرف‌نظر شده است و برخورد بین مولکول‌ها کاملاً الاستیک در نظر گرفته شده است.

با اصلاح دو فاکتور فشار و حجم در معادله حالت گازهای ایده‌آل، یکی از روابط کاربردی و آسان برای گازهای غیر ایده‌آل پیشنهاد شد، که به معادله

$$\left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

واندروالس معروف است:

در این رابطه n تعداد مول‌های گاز، V حجم واقعی مولکول‌های گاز، b حجم یک مول گاز، P فشار گاز و a ثابتی است که معرف مقدار نیروی جاذبه یا دافعه بین مولکول‌های گاز می‌باشند.

کج مثال ۲: در مثال (۱) اگر گاز واندروالس فرض شود و ثابت‌های آن برابر با $a = 6/7 [\text{lit} \times \text{atm}]^2$ و $b = 0.0564$ باشند، فشار را بدست آورید؟

۱۲/۱۵ (۴)

۲/۰۲۵ (۳)

۸/۱ (۲)

۴/۰۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» این اختلاف به دلیل اثرات حجم ذرات و برهم‌کنش بین آنان به‌وجود آمده است.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \Rightarrow P = \frac{0.0821 \times 500}{10 - 0.0564} - \frac{6}{7} \left(\frac{1}{10}\right) = 4.06$$

درجه حرارت

درجه حرارت کمیتی است که نشان می‌دهد، جسم چه مقدار از تعادل حرارتی دور است. قانون صفرم ترمودینامیک می‌گوید اگر دو جسم با جسم سوم دارای دمای مساوی باشند، با یکدیگر نیز هم‌دما هستند. و به بیانی دیگر اگر دو جسم دارای درجه حرارت یکسانی باشند، گفته می‌شود که آن دو جسم دارای تعادل حرارتی هستند. حرارت شکلی از جریان انرژی است که در اثر اختلاف دمای بین دو محیط صورت می‌پذیرد. پس باید اختلاف دما وجود داشته باشد تا انتقال حرارت صورت گیرد.



در نتیجه قانون صفرم را به این صورت نیز می‌توان بیان کرد که هرگاه جسم A با جسم B (که ممکن است اختلاف دما داشته باشد) در کنار یکدیگر بوده و به عبارت دیگر با هم در تبادل حرارتی باشند و به دمای تعادلی T برسند و سپس جسم B با جسم C نیز به دمای T برسند، یعنی در انتها هیچگونه حرارتی منتقل نشود آنگاه دو جسم A و C نیز در تعادل دمایی می‌باشند. قانون صفرم بدیهی به نظر می‌رسد، چون این اصل از قوانین دیگر استنتاج نمی‌شود و قبل از قوانین اول و دوم ترمودینامیک می‌آید. این قانون مبنای اندازه‌گیری دماست، هرگاه جسمی با دماسنج دارای تساوی دمایی باشد، می‌توان گفت جسم دارای دمایی است که دماسنج نشان می‌دهد.

قانون صفرم ترمودینامیک

دو جسم که در تعادل حرارتی هستند دمای مساوی دارند.
اگر جسم A با جسم B در تعادل حرارتی باشد آنگاه می‌توان گفت که جسم A با تمام بخش‌های B نیز در تعادل حرارتی می‌باشد.
اگر جسم A با B و جسم B با C در تعادل حرارتی باشند A با C نیز در تعادل حرارتی است.

سیستم

سیستم، قسمتی از فضا یا ماده می‌باشد که برای مطالعه انتخاب می‌گردد. هر سیستم توسط مرز (Boundary) مشخص می‌گردد. این مرز می‌تواند حقیقی یا مجازی باشد. مرز سیستم می‌تواند تغییر شکل دهد یا حرکت کند. سیستم به چند دسته مختلف تقسیم بندی می‌شود. انواع سیستم‌ها عبارتند از:
الف) سیستم ایزوله (isolated): سیستمی است که به هیچ وجه تحت تأثیر محیط قرار نمی‌گیرد، یعنی جرم، گرما یا کار از مرز این سیستم نمی‌گذرد.
ب) سیستم بسته (closed): در سیستم بسته، تبادل جرم صورت نمی‌پذیرد ولی ممکن است تبادل انرژی صورت گیرد.
ج) سیستم باز (open): در سیستم باز، می‌تواند بین سیستم و محیط تبادل جرم و انرژی صورت گیرد.
برای مثال هوای یک توپ را می‌توان به عنوان یک سیستم بسته در نظر گرفت که هیچگونه مبادله‌ی جرمی با محیط پیرامونش ندارد و یک پمپ باد را می‌توان به عنوان یک سیستم باز در نظر گرفت که هوا از آن عبور می‌نماید. حرکت پیستونی در درون سیلندر از حجم و فشار ۱ به حجم و فشار ۲ در اثر انتقال گرما مثال دیگری از یک سیستم بسته است.
طریقه دیگر تقسیم‌بندی سیستم به صورت سیستم همگن (تک‌فازی) و یا سیستم غیرهمگن (بیش از یک فاز) می‌باشد.

محیط و جهان سیستم

با توجه به تعریف سیستم، به هر چیز دیگری غیر از سیستم، «محیط» اطلاق می‌گردد. کار و گرما می‌تواند از مرز سیستم بسته یا باز با محیط بسته یا باز دیگری مبادله شود.

خواص فراگیر و متمرکز

خواص یا متغیرهای حالت را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: (۱) خواص فراگیر یا گسترده (Extensive) و (۲) خواص متمرکز (Intensive). خواص فراگیر خواصی از سیستم را نشان می‌دهند که مقدار آن‌ها به اندازه سیستم بستگی دارد و خواص متمرکز مربوط به متغیرهایی از سیستم هستند که مقدار آن به اندازه سیستم (بزرگی و کوچکی سیستم) بستگی ندارد. به عنوان مثال حجم، یک متغیر فراگیر بوده و فشار و دما متغیرهای متمرکز می‌باشند. حجم مخصوص (حجم به ازای واحد جرم) و حجم مولی (حجم یک مول از یک سازنده) خواصی هستند که مقدار آن‌ها به اندازه سیستم بستگی ندارد. به طور کلی خواص متمرکز خواصی هستند که در یک نقطه قابل تعریف باشند، مانند فشار P، دما T و همچنین حجم مخصوص. در کل هر خاصیت گسترده را با تقسیم بر جرم به شرط آنکه پیوستگی ماده از بین نرود می‌توان به خاصیت متمرکز تبدیل کرد.

کار، انرژی داخلی و قانون اول ترمودینامیک

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F dx$$

وقتی نیروی F در تغییر مکان X در امتداد نیرو اثر می‌کند، می‌گوییم کار انجام شده است و آن را به صورت روبرو می‌نویسیم:

نکته ۲: کار خاصیت سیستم نیست و همیشه در اثر عمل و عکس‌العمل سیستم و محیط به دست می‌آید.

کار در ترمودینامیک مفهوم ظریف تری دارد و می تواند در انواع زیر باشد:


۱- کار سطحی: $\gamma \times dA$ که در آن کشش سطحی و dA گرادیان مساحت سطح اثر است.

۲- کار الکتریکی: $E \times dQ$ که در آن اختلاف پتانسیل و dQ گرادیان مقدار بار الکتریکی است.

۳- کار مکانیکی: $F \times dx$ که در آن نیرو و dx گرادیان فاصله است.

۴- کار ناشی از شتاب ثقل: $Mgdh$ که در آن جرم، g شتاب ثقل و dh گرادیان ارتفاع است.

۵- کار ناشی از انبساط گاز: PdV که در آن فشار و dV گرادیان حجم است، که در این مورد کار برابر سطح زیر منحنی $P-V$ می باشد.

 نکته ۳: واحد کار مکانیکی، ژول است که عبارت است از کاری که در اثر تغییر مکان نیروی یک نیوتن به اندازه یک متر انجام می شود. کالری نیز یکی دیگر از واحدهای کار می باشد که در ترموشیمی استفاده می شود.

با توجه به تعریف کار ناشی از شتاب ثقل، هنگامی که یک جسم با جرم m را در یک میدان ثقل از ارتفاع h_1 به ارتفاع h_2 منتقل کنیم، کار انجام گرفته به وسیله رابطه زیر تعیین می شود:

$$W = \text{تغییر مکان} \times \text{نیرو}$$

$$= mg \times (h_2 - h_1)$$

$$= h_2 - h_1 \text{ پتانسیل در موقعیت } h_1 - \text{انرژی پتانسیل در موقعیت نهایی } h_2$$

از آنجایی که انرژی پتانسیل یک جسم با جرم معین m فقط به موقعیت آن جسم در میدان ثقل بستگی دارد، در نتیجه کار انجام شده روی جسم فقط به موقعیت ابتدایی و انتهای جسم بستگی دارد و مستقل از مسیر طی شده به وسیله جسم بین دو موقعیت ابتدایی و انتهای می باشد. به صورت مشابه، اعمال

$$f = ma = \frac{mdu}{dt} \quad \text{نیروی } f \text{ به جسمی به جرم } m, \text{ طبق قانون نیوتن شتابی معادل } a \text{ ایجاد می کند.}$$

و کار انجام شده به وسیله انتگرال گیری از معادله زیر به دست می آید.

$$dW = f \cdot dl$$

در این معادله، l مسافت طی شده می باشد، با جایگذاری مقدار محاسبه شده برای f در این معادله و با توجه به اینکه $u = \frac{dl}{dt}$ (سرعت) می باشد می توان نوشت:

$$dW = \frac{mdu \cdot dl}{dt} = \frac{mldu}{dt} = mu \cdot du$$

$$W = \frac{1}{2} mu_2^2 - \frac{1}{2} mu_1^2 \quad \text{با انتگرال گیری از این معادله از حالت } 1 \text{ (} u_1 \text{) تا حالت } 2 \text{ (} u_2 \text{) مقدار کار محاسبه خواهد شد.}$$

انرژی جنبشی جسم در سرعت u_1 (حالت ابتدایی) - انرژی جنبشی جسم در سرعت u_2 (حالت نهایی) =

در نتیجه در این مثال کار انجام شده روی جسم برابر با اختلاف بین یک تابع حالت سیستم در دو حالت اولیه و نهایی بوده و مستقل از مسیر طی شده به وسیله جسم می باشد.

در مورد انجام کار روی یک جسم یا سیستمی با انرژی جنبشی و پتانسیل ثابت (سیستم بی دررو یا آدیاباتیک)، تابعی که حالت جسم یا تغییر حالت جسم را تعریف می کند، انرژی داخلی u می باشد. لذا کار انجام گرفته روی یک جسم یا به وسیله یک جسم در سیستم بی دررو برابر با تغییر انرژی داخلی جسم یا سیستم است. به عبارت دیگر برابر با اختلاف بین مقدار u در حالت نهایی و مقدار u در حالت ابتدایی می باشد. برای تعیین علامت کار به این صورت عمل می کنیم، کار انجام شده روی جسم را با علامت منفی و کار انجام گرفته به وسیله جسم یا سیستم را با علامت مثبت نشان می دهیم.

در یک فرآیند بی دررو که در آن کار (W) روی یک جسم انجام شده و در نتیجه آن حالت جسم از A به B تغییر کرده است می توان نوشت:

$$W = -(U_B - U_A)$$

اگر کار W روی جسم انجام شده باشد در آن صورت $u_B > u_A$ و اگر خود جسم، کار انجام داده باشد در آن صورت $u_B < u_A$ خواهد بود.

در محاسبات و بررسی های مربوط به تبادل گرما در تماس با یک منبع حرارتی و انتقال گرمای q به آن سیستم، گرمایی را که از سیستم خارج می شود با علامت منفی و گرمایی که جذب سیستم می شود را با علامت مثبت نشان می دهند.

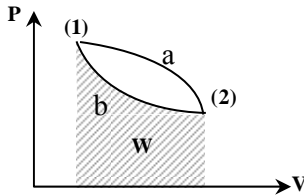
$$q = (U_B - U_A)$$

بنابراین وقتی گرما جذب سیستم یا جسم شود، q یک کمیت مثبت خواهد بود و در نتیجه $U_B > U_A$ و اگر گرما از سیستم خارج شود $U_B < U_A$ می باشد و q یک کمیت منفی خواهد بود.

اکنون حالتی را در نظر می‌گیریم که یک جسم هم گرما جذب می‌کند و هم کار انجام می‌دهد. در این مورد فرض کنید که یک جسم از حالت اولیه‌ی A به اندازه W کار انجام می‌دهد و به اندازه q گرما جذب می‌کند و در نتیجه به حالت B منتقل می‌شود. جذب گرما، انرژی داخلی را به اندازه q افزایش داده و انجام کار باعث کاهش انرژی درونی به اندازه W می‌شود. بنابراین تغییر انرژی داخلی سیستم برابر است با:

$$\Delta U = U_B - U_A = q - W$$

این عبارت بیان‌کننده‌ی قانون اول ترمودینامیک است و برای تغییر حالت‌های بی‌نهایت کوچک به صورت دیفرانسیلی و به صورت $dU = \delta q - \delta W$ نوشته می‌شود.



u یک تابع حالت می‌باشد و انتگرال‌گیری از u بین دو حالت به مسیر طی شده به وسیله‌ی سیستم برای رسیدن از حالت A به حالت B بستگی ندارد، در حالی که این مورد برای انتگرال‌گیری از δq و δW صدق نمی‌کند. مقدار گرما و کار مبادله شده به مسیر طی شده بستگی دارد. این مطلب در شکل زیر نشان داده شده است. با توجه به شکل، مقدار $u_2 - u_1$ بستگی به مسیر طی شده بین حالت ۱ و ۲ ندارد در صورتی که

کار انجام شده بین این دو حالت $(\int_1^2 \delta W = \int_1^2 P dV)$ یعنی سطح زیر منحنی در دو مسیر متفاوت است.

کار انجام شده در فرآیند ۲ از طریق مسیر b کمتر از مسیر a می‌باشد.

با توجه به معادله $\Delta U = q - W$ مشخص می‌شود که انتگرال q نیز باید وابسته به مسیر باشد و گرمای جذب شده در تحول $1 \rightarrow 2$ در مسیر a بیشتر از مسیر b خواهد بود. در معادله $dU = \delta q - \delta W$ از نماد d برای دیفرانسیل کامل یک تابع حالت که انتگرال آن وابسته به مسیر نیست استفاده شده است و برای دیفرانسیل کمیتی - که تابع حالت سیستم نیست - از نماد δ استفاده شده است.

نکته ۴: برای یک تحول چرخه‌ای یا سیکلی که در نهایت سیستم به حالت اولیه‌اش بر می‌گردد مانند تحول $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ تغییرات انرژی درونی (u) سیستم برابر با صفر می‌باشد.

مثال ۳: مخزنی حاوی سیالی است که با یک چرخ پره‌داری هم زده می‌شود. کار داده شده به چرخ 509 kJ و انتقال گرما از مخزن 1500 kJ می‌باشد. تغییر انرژی داخلی این سیستم چقدر است؟

- (۱) -3590 kJ (۲) 3590 kJ (۳) 6590 kJ (۴) -6590 kJ

پاسخ: گزینه «۲» در این مسأله چون کار بر روی سیستم انجام شده، علامت آن منفی و چون گرما از سیستم خارج شده است، علامت q نیز منفی خواهد بود، بنابراین داریم:

$$\Delta U = q - W = -15000 - (-5090) = 3590 \text{ kJ}$$

مثال ۴: یک توربین حرارتی با دریافت 2000 kJ گرما، کاری معادل 1500 kJ انجام می‌دهد. تغییر انرژی درونی این سیستم چقدر است؟

- (۱) 500 kJ (۲) 3500 kJ (۳) -3500 kJ (۴) -500 kJ

پاسخ: گزینه «۱» در این توربین چون گرما به سیستم وارد شده، علامت آن مثبت و از آنجائی که توربین کار انجام داده است، علامت آن نیز مثبت خواهد بود، با توجه به قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$\Delta U = q - W = 2000 - 1500 = 500 \text{ kJ}$$

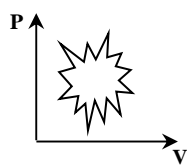
تحول و مسیر تحول

همان طوری که پیشتر نیز بیان شد، تغییراتی را که در حالت سیستم بروز می‌نماید، تحول می‌نامند. مسیر تحول، نحوه و چگونگی انجام تحول را مشخص می‌نماید. تحولات یا تابع حالتند و یا تابع مسیر. تابع حالت، تابعی است که به مسیر انجام فرآیند بستگی نداشته و فقط به نقطه ابتدایی و انتهایی تحول وابسته باشد (مثل انرژی). هر تابع یا پارامتری که به مسیر انجام فرآیند بستگی داشته باشد را تابع مسیر گویند (مثل کار).

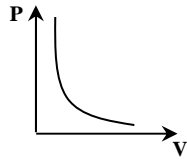
انواع مسیرهای ترمودینامیکی عبارتند از:

- ۱- مسیر ایزوترم (تحول در دمای ثابت - $PV = k$ شکل ۱ - الف)،
- ۲- مسیر ایزوبار (تحول در فشار ثابت - $V = kT$ شکل ۱ - ب)،
- ۳- مسیر ایزوکور (تحول در حجم ثابت - $P = kT$ شکل ۱ - ج)،
- ۴- مسیر آدیباتیک (بی‌دررو، تحولی که در آن تبادل گرما صورت نمی‌گیرد - $PV^\gamma = k$ ، شکل ۱ - د)،

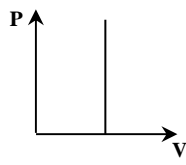
۵- مسیر سیکنلی، تحولی است که در آن سیستم در طی یک مسیر از حالت ۱ به حالت ۲ تحول یافته و در طی مسیر دیگری به حالت اولیه خود برگشت می‌نماید. (شکل ۱ - ه).



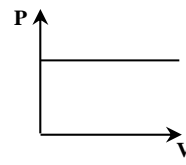
(ه)



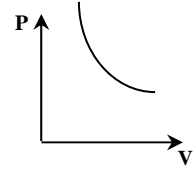
(د)



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱. مسیرهای مختلف، الف) ایزوترم، ب) ایزوبار، ج) ایزوکور، د) آدیباتیک، ه) سیکنلی

مثال ۵: کدام یک از گزینه‌های زیر تابع حالت می‌باشد؟

(۴) حجم

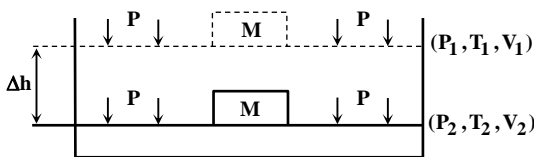
(۳) گرما

(۲) کار

(۱) انرژی درونی

پاسخ: گزینه «۱» کار، گرما و حجم همگی تابع مسیر می‌باشند و همان طور که پیشتر توضیح دادیم، انرژی درونی تابع مسیر نیست و فقط به حالت ابتدایی و انتهایی تحول بستگی دارد.

مثال ۶: مقداری از یک گاز در یک سیلندر بر اثر قرار گرفتن سرپوش بدون اصطکاک محبوس شده است، با گذاشتن جرم M_1 روی سرپوش، گاز را از حالت اولیه (P_1, V_1, T_1) به حالت نهایی (P_2, V_2, T_2) می‌رسانیم به طوری که $T_1 = T_2 = T$ باشد، مقدار کار انجام شده در این فرآیند چقدر است؟
پاسخ: با فرض اینکه فشار محیط وجود نداشته باشد، گاز درون سیلندر فقط تحت تأثیر فشار ناشی از وزن M تغییر مکان می‌دهد.



لذا کار انجام یافته به وسیله محیط که با علامت منفی مشخص می‌شود عبارتست از:

تغییر ارتفاع \times نیرو = کار انجام شده روی گاز

$$W = -M \times g \times \Delta h$$

از طرفی فشار خارجی (P) برابر است با وزن جرم M تقسیم بر مساحت مقطع سیلندر و در نتیجه:

$$P_{\text{ext}} = P = \frac{M \cdot g}{A}$$

$$W = -P_{\text{ext}} \cdot A \times \Delta h = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

با جایگذاری در رابطه کار داریم:

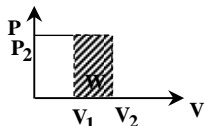
حال اگر انبساط گاز در خلأ انجام شود، در این حالت $M = 0$ و در نتیجه $P_{\text{ext}} = 0$ و هیچ‌گونه کاری انجام نمی‌شود. اگر فشار خارجی صفر نباشد دو حالت زیر به وجود می‌آید:

(۱) انبساط گاز در فشار خارجی ثابت (تحول هم فشار)

هنگامی گاز داخل یک پیستون انبساط می‌یابد که P_{ext} (فشار خارجی) $>$ P_{in} (فشار داخلی) و انبساط تا هنگامی ادامه پیدا می‌کند که فشار داخلی با فشار خارجی برابر شود. مثلاً اگر فشار خارجی برابر ۱ اتمسفر و فشار داخلی برابر با ۱۰ اتمسفر باشد، گاز تا هنگامی منبسط می‌شود که فشار داخلی برابر با یک اتمسفر شود. در این حالت کار انجام شده برابر است با:

$$W = P_2 \Delta V$$

مقدار کار انجام شده در این حالت به صورت سطح زیر نمودار $P-V$ می‌باشد و می‌توان آن را به صورت شکل روبرو نشان داد.



(۲) انبساط گاز در فشار خارجی متغیر

اگر انبساط بسیار آهسته صورت گیرد، در هر لحظه می‌توان فرض کرد $P_{\text{in}} = P_{\text{ext}}$ و در این حالت کار انجام شده در اثر فرآیند انبساط گاز در فشار خارجی

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{in}} dV$$

متغیر برابر است با:

حال اگر گاز ایده‌آل فرض شود، طبق معادله حالت گاز کامل داریم:

$$P_{\text{in}} = \frac{nRT}{V} \rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

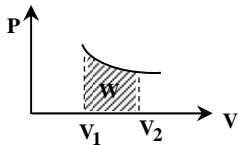


با انتگرال‌گیری از این معادله و با فرض اینکه تحول گاز هم دما (به عبارت دیگر در دمای ثابت یا ایزوترم) باشد، عبارت nRT به عنوان ثابت از انتگرال خارج شده و با انتگرال‌گیری از متغیر حجم در کرانه‌های انتگرال می‌توان نوشت:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

و چون در گازهای ایده‌آل در تحول ایزوترم رابطه $P_1 V_1 = P_2 V_2$ (قانون بویل-ماریوت) صادق است، می‌توان عبارت $\frac{V_2}{V_1}$ را با $\frac{P_1}{P_2}$ جایگزین کرد و در نتیجه:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$



و نمودار P-V برای این تحول (همان طوری که در ادامه توضیح داده خواهد شد این تحول هم دما، یک تحول برگشت‌پذیر می‌باشد زیرا در هر لحظه می‌توان جهت تحول را تغییر داد) به صورت زیر خواهد بود:

برای محاسبه کار دو روش وجود دارد:

۱- تحول آرام صورت گیرد: به این تحول‌ها، تحول‌های برگشت‌پذیر (Reversible) گفته می‌شود. در این تحول در هر لحظه می‌توان جهت تحول را با تغییر بی‌نهایت کوچک معکوس کرد. در صورتی تحولی برگشت‌پذیر است که سیستم با حذف نیروی تغییر دهنده‌ی آن به حالت اولیه خود باز گردد. مانند فنی که در اثر اعمال نیرویی طولش زیاد شود و پس از حذف نیرو، طول آن مجدداً به حالت اولیه برگردد. سیستم‌هایی که در نزدیکی حالت تعادل باشند برگشت‌پذیر هستند.

۲- تحول سریع صورت گیرد: به این تحول‌ها، تحول‌های برگشت‌ناپذیر (Irreversible) گفته می‌شود. در واقع سیستم با حذف نیرو به حالت نخست خود بر نمی‌گردد، مانند وزنه‌ای که در اثر سقوط از ارتفاع h بر روی فلزی مقداری حرارت ایجاد می‌کند. با گرم کردن دوباره‌ی فلز وزنه به حالت اولیه‌ی خود بر نمی‌گردد. کار انجام شده در تحولات برگشت‌پذیر (ایزوترم) به صورت زیر می‌باشد:

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

از آنجایی که در تحول‌های برگشت‌ناپذیر فشار در هر لحظه برابر با P_{in} (فشار گاز ایده‌آل) نمی‌باشد، در نتیجه کار انجام شده در این تحول‌ها برابر است با:

$$W_{irrev} = P_2 (V_2 - V_1) \quad (4)$$

کار انجام شده در تحولات برگشت‌پذیر (ایزوترم) همیشه بزرگتر از تحول‌های برگشت‌ناپذیر می‌باشد که این موضوع به صورت زیر اثبات می‌شود:

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{P_2 (V_2 - V_1)} \quad (5)$$

رابطه‌ی مربوط به کار برگشت‌پذیر را بر کار غیر برگشت‌پذیر تقسیم می‌کنیم:

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{\left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right)} \quad (6)$$

چون گاز ایده‌آل است لذا $P_2 = \frac{nRT}{V_2}$ که با قرار دادن این مقدار در رابطه ۵، خواهیم داشت:

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{\ln x}{\left(\frac{x-1}{x} \right)} \quad (7)$$

اگر مقدار $x = \frac{V_2}{V_1}$ در نظر گرفته شود، با جایگذاری مقدار $\frac{V_2}{V_1}$ با x در معادله ۶ می‌توان نوشت:

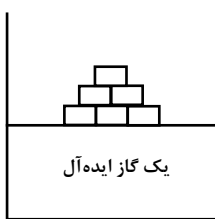
$$\ln x = \left(\frac{x-1}{x} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{x-1}{x} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{x-1}{x} \right)^3 + \dots$$

طبق سری موجود برای تابع $\ln x$ می‌توان نوشت:

با جایگذاری در معادله ۷، دو عبارت اول $\frac{(x-1)}{x}$ با یکدیگر ساده شده و عدد ۱ به همراه تعدادی عبارت دیگر نتیجه می‌شود، بنابراین می‌توان

نوشت: $\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} > 1$ در نتیجه همواره کار در تحول‌های برگشت‌پذیر بزرگتر از تحول‌های برگشت‌ناپذیر است.

$$\frac{W_{rev}}{W_{irrev}} = \frac{\left(\frac{x-1}{x} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{x-1}{x} \right)^2 + \dots}{\left(\frac{x-1}{x} \right)} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{x-1}{x} \right) + \dots$$



مثال ۷: در سیستم سیلندر پیستونی مطابق شکل روبرو در دمای ۳۰۰ درجه کلوین می‌توان با برداشتن وزنه‌ها از روی آن، فشار را از ۵ اتمسفر تا ۰/۵ اتمسفر کاهش داد. کار انجام شده در تحول ایزوترم برگشت پذیر و غیربرگشت پذیر را بر یک مول گاز ایده‌آل محاسبه کرده و آن‌ها را با هم مقایسه کنید؟

پاسخ: الف) تحول برگشت‌ناپذیر: چون در شکل اشاره شده که گاز ایده‌آل است، رابطه $P = \frac{nRT}{V}$ صادق است و داریم:

$$W = P_{\text{ext}} \times \Delta V = P_f (V_f - V_i) = nRT P_f \left(\frac{1}{P_f} - \frac{1}{P_i} \right)$$

با جایگذاری مقادیر داده شده در صورت مسئله و استفاده از مقدار $R = 8/314 \text{ J/mol.degree}$ در این رابطه داریم:

$$W = (1)(8/314)(300)(0/5) \left(\frac{1}{0/5} - \frac{1}{5} \right) = 2244/78 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

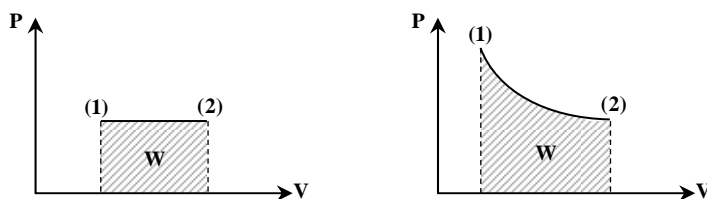
ب) تحول برگشت‌پذیر: در صورتی که تحول برگشت‌پذیر باشد می‌توان برای محاسبه کار از رابطه ۳ استفاده نمود و با جایگذاری مقادیر موجود در صورت مسئله در این رابطه داریم:

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

$$W = (1)(8/314)(300) \ln \frac{5}{0/5} = 5743/1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

همان‌طوری که مشخص است کار انجام شده در فرآیند برگشت‌پذیر بیشتر از کار انجام شده در فرآیند برگشت‌ناپذیر است.

نکته ۵: کار، سطح زیر منحنی در نمودار $P - V$ است و سطح زیر منحنی برای مسیرهای مختلف، متفاوت است.



اگر فرآیند به گونه‌ای باشد که $PV^n = cte$ (فرآیند آدیباتیک) در نتیجه برای محاسبه کار داریم:

$$PV^n = \text{ثابت} = P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \rightarrow \frac{P_1 V_1^n}{V^n} = \frac{P_2 V_2^n}{V^n} = \frac{\text{ثابت}}{V^n} = P$$

و با انتگرال‌گیری در طول مسیر تحول $1 \rightarrow 2$ می‌توان نوشت:

$$\int_1^2 PdV = \text{ثابت} \int_1^2 \frac{dV}{V^n} = \text{ثابت} \left(\frac{V^{-n+1}}{-n+1} \right) \Big|_1^2$$

$$\int_1^2 PdV = \frac{\text{ثابت}}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) = \frac{P_2 V_2^n V_2^{1-n} - P_1 V_1^n V_1^{1-n}}{1-n} \Rightarrow W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}$$

مثال ۸: سیستم سیلندر - پیستون مثال قبل را این بار در حالتی که فشار و حجم اولیه گاز به ترتیب 200 kPa و 4 m^3 باشد، با قرار دادن مشعل در زیر سیلندر حجم گاز را به 1 m^3 می‌رسانیم و در ضمن انتقال گرما، وزنه‌ها را با آهنگی برمی‌داریم که رابطه $(PV^{1/3} = \text{ثابت})$ در فرآیند برقرار باشد. کار انجام شده در این فرآیند را محاسبه کنید؟

پاسخ: در این فرآیند $n = 1/3$ می‌باشد. با استفاده از رابطه $P_1 V_1^n = P_2 V_2^n$ ، P_2 را حساب می‌کنیم. $P_2 = 200 \left(\frac{4}{1} \right)^{1/3} = 147/36 \text{ kPa}$

با استفاده از رابطه $W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}$ کار را در این فرآیند محاسبه می‌کنیم:

$$W = \frac{147/36 \times 1 - 200 \times 4}{1-1/3} \text{ kPa.m}^3 = 10/104 \text{ kJ}$$



مثال ۹: سیستم داده شده در حالت قبل را این بار در حالتی در نظر بگیرید که پیستون توسط پین نگه داشته شده است و حجم ثابت است، در صورتی که گرما از سیستم منتقل شود تا فشار به 100 kPa برسد، در این حالت کار انجام شده در این فرآیند چقدر است؟
 پاسخ: با توجه به رابطه $\delta W = PdV$ ، چون در این فرآیند تغییر حجم نداریم مقدار کار انجام شده صفر است.

ظرفیت گرمایی

ظرفیت گرمایی یک سیستم که با C نشان داده می‌شود عبارت است از مقدار گرمایی که به یک جسم داده می‌شود تا درجه حرارت آن جسم یک درجه افزایش یابد، یا به عبارت دیگر نسبت گرمای مبادله شده با سیستم به تغییر دمای ناشی از مبادله گرما و به صورت ریاضی می‌توان نوشت:

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (dT \neq 0)$$

و برای یک تغییر دمای بسیار کوچک داریم:

مفهوم ظرفیت گرمایی فقط در مواردی که مبادله گرما با سیستم تنها باعث تغییر دمای سیستم شود، به کار می‌رود و در مواردی که تغییر فاز ایجاد شود (مثلاً ذوب شدن یا انجماد) به کار نمی‌رود. برای محاسبه C می‌توان آزمایشات را در فشار یا حجم ثابت انجام داد که ظرفیت حرارتی برای این دو حالت به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{\delta T}, \delta q_v = dU \rightarrow dU = C_v dT \quad \text{ظرفیت حرارتی در حجم ثابت } (C_v):$$

$$C_p = \frac{\delta q_p}{\delta T}, \delta q_p = dH \rightarrow dH = C_p dT \quad \text{ظرفیت حرارتی در فشار ثابت } (C_p):$$

ظرفیت حرارتی به بزرگی یا کوچکی سیستم بستگی دارد، بنابراین یک کمیت فراگیر می‌باشد. در محاسبات راحت‌تر است که از ظرفیت حرارتی به ازای واحد سیستم مثلاً یک گرم از یک ماده یا یک مول از یک ماده استفاده شود. اگر به دو سیستم که یکی حجم ثابت و دیگری فشار ثابت دارد گرمای یکسانی بدهیم، سیستمی که حجم آن ثابت است، تغییر دمای بیشتر می‌دهد و در نتیجه $\frac{\delta Q_p}{dT} > \frac{\delta Q_v}{dT}$ یعنی همواره $C_p > C_v$ است که به این دلیل است که در حجم ثابت، تمام انرژی حرارتی داده شده به سیستم، صرف افزایش دمای سیستم می‌شود ولی در صورتی که در فشار ثابت به سیستم گرما دهیم علاوه بر گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای سیستم مقداری گرما نیز صرف انجام کار و افزایش حجم سیستم می‌شود.

در حالت کلی داریم: $C_p - C_v = nR$ و برای یک مول گاز ایده‌آل $C_p - C_v = R$ و برای یک گاز ایده‌آل تک اتمی $C_v = 1/2 R$ و $C_p = 3/2 R$ و به

طور کلی داریم: $C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\beta}$ که در این رابطه $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) P$ و $\beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right) T$ می‌باشد. رابطه α و β برای گاز ایده‌آل به صورت

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \text{و} \quad \beta = \frac{1}{P} \quad \text{می‌باشد.}$$

اثبات رابطه‌ی اختلاف $C_p - C_v$ به صورت زیر می‌باشد:

انرژی داخلی تابعی از حجم و دما می‌باشد، بنابراین می‌توان نوشت:

$$u = f(V, T) \Rightarrow du = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dv = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dv$$

و همچنین با توجه به اینکه $H = U + PV$ می‌باشد، خواهیم داشت:

$$dH = dU + PdV + VdP \Rightarrow dH = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dv + PdV + VdP$$

اگر از طرفین بر حسب دما در فشار ثابت مشتق‌گیری شود، می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

و از آنجایی که $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p$ می‌باشد، در نتیجه داریم: