توابع حالت و مسیر:

متغیرها و تابعهای ترمودینامیکی

در موقع توصیف ترمودینامیکی یک سیستم می‌باید مقادیر برخی از خواص ذاتی قابل اندازه‌گیری آن سیستم، مانند حجم، دما، ترکیب و نظایر آن را بیان کرد. این خواص متغیرهای ترمودینامیکی سیستم نام دارند. هر یک از این متغیرها دارای این ویژگی است که مقدار آن صرفاً تابع مشخصات اساسی سیستم است و تغییر آن در جریان رویدادهایی که برای سیستم پیش می‌آید نیز منحصراً تابع آن مشخصات در آغاز و در پایان رویداد است.

اکنون سیستم ساده‌ای را که از یک مقدار گاز کامل درست شده است در نظر بگیرید. توصیف این سیستم از نظر علمی بدان معناست که برخی از مشخصات آن مانند حجم، فشار، دما، تعداد مولها و غیره داده شوند تا هر فرد علمی دیگری، در هر جای دیگر، با استفاده از آن معلومات بتواند از نو سیستمی درست مانند سیستم یاد شده بسازد و به مطالعه ان بپردازد. در بیشتر وقتها، برای توصیف یک سیستم نیازی به دانستن تمامی مشخصات آن سیستم نیست، زیرا می‌توان برخی از آنها را به کمک رابطه‌هایی که بین مشخصات آن سیستم نیست، زیرا می‌توان برخی از آنها را به کمک رابطه‌هایی که بین خواص سیستم برقرار است، از برخی دیگر نتیجه گرفت. برای مثال، در مورد یک مقدار از یک گاز کامل رابطه

$$PV = nRT$$

بین فشار، حجم، مقدار و دمای آن برقرار است. از این‌رو، اگر از چهار متغیر P، V، n و T سه تای آن را بدانیم می‌توانیم، چهارمی را از روی آن سه به دست بیاوریم. مثلاً می‌توانیم حجم یک نمونه گاز را از روی فشار، دما و تعداد مولهای آن نتیجه بگیریم

$$V = \frac{nRT}{P}$$

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

براساس معادله بالا می‌توان گفت که حجم یک نمونه گاز تابعی از دما، فشار و تعداد مولهـای آن اسـت و بـرای آن نوشت

$$V = V(n, P, T)$$

هرگاه مقدار گاز، n، را ثابت بگیریم، در آن صورت حجم نمونه، تابع فشار و دمای گاز خواهد شد. در ایـن شـرایط، برای نمونه گاز مورد مطالعه می‌توان نوشت

$V = V(P, T)$ برای سیستم بسته

هر یک از معادله‌های بالا حجم را به عنوان یک تابع ترمودینامیکی معرفی می‌کند. در معادله نخست حجـم تابعی از متغیرهای ترمودینامیکی n، P و T است، در حالی که در معادله دوم تابعی از متغیرهای P و T می‌باشد. با شیوه یکسانی می‌توان فشار یا دما یا مقدار یک گاز را تابع متغیرهای مناسب دیگر در نظر گرفت.

تابع حالت و تابع مسیر

از حجم، V، یک مقدار گاز به عنوان تابعی از فشار و دمای آن یاد شد

$$V = V(P, T)$$

این بیان بدان معنا است که حجم یک نمونه گاز با تغییر دما و فشار آن تغییر خواهـد کـرد. از بررسـیهای تجربـی گوناگون معلوم شده که میزان تغییر حجم ناشی از تغییر دما و فشار یک نمونه گاز، تنها تابع دما و فشار نمونـه در آغاز و در پایان تغییر است و به هیچوجه تابع راه یا روشی که برای عملی ساختن تغییر در پیش گرفته مـی شـود، نیست. به بیان دیگر تغییر حجم $\Delta V = V_2 - V_1$ یک نمونه گاز، تنها تابع T_2, P_1, T_1 و P_2 آن است.

$$\Delta V = \Delta V(T_1, P_1, T_2, P_2)$$

به تابعی مانند V که تغییر آن صرفاً به مشخصات سیستم در آغاز و در پایان رویداد بستگی دارد و مستقل از روش

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

و راهی است که برای انجام تغییر در پیش گرفته می‌شود، تابع حالت می‌گویند. برعکس، به هر تابعی که تغییر آن به راه انتخاب شده برای انجام آن تغییر بستگی داشته باشد تابع مسیر می‌گویند. مسیر یک رویداد شامل یک عده حالتهای ترمودینامیکی متوالی است که سیستم در راه خود برای رفتن از حالت اولیه به حالت نهایی از آنها می‌گذرد.

ارتباط میان یک تابع حالت و متغیرهای ترمودینامیکی حالت به کمک یک معادله حالت که در شکل یک رابطه ریاضی است بیان می‌شود. این رابطه ریاضی چگونگی وابستگی تابع حالت را به متغیرهای توصیف‌کننده آن آشکار می‌سازد. از یک معادله حالت، برای توصیف یک سیستم در حال تعادل می‌توان استفاده کرد و نه در شرایط دیگر. هرگاه سیستمی در حال تعادل نباشد، نمی‌توان برای آن معادله حالت دقیقی را بیان کرد.

هرگاه تغییر حجم یک نمونه بینهایت کوچک باشد، آن را با dV نشان می‌دهند. dV دیفرانسیل (تفاضل) حجم در ازای تغییر بینهایت کوچک دما و فشار را می‌رساند. نظر به اینکه حجم، V، یک تابع حالت است، دارای دیفرانسیل حقیقی یا دیفرانسیل کامل است.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir