

## FİZİKA

SƏRBƏST ENERJİ METODU  
VƏ TERMODİNAMİK ƏMSALLARIN TƏYİNİB.M.ƏSGƏROV, M.M.MAHMUDOV, S.R.FİQAROVA  
*Bakı Dövlət Universiteti*

*İşdə nəzəri termodinamikaya adiabatik şəraitdə həcmi və təzyiqin dəyişməsi zamanı sistemin temperaturunun nisbi dəyişməsini xarakterizə edən iki yeni termodinamik əmsal daxil edilmişdir. Qapalı sistemlər üçün bütün termodinamik əmsallar arasında ümumi münasibətlər tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, sistemin sərbəst enerjisinin aşkar şəkli məlum olarsa, həmin münasibətlərdən istifadə edərək bütün termodinamik əmsalları hesablamaq olar. Sərbəst enerji isə Gibbs metodu ilə təyin edilir.*

Termodinamik əmsallar, sistemin makroskopik halını təyin edən dörd parametrdən ( $S$ - entropiya,  $V$ - həcm,  $P$ - təzyiq,  $T$ - temperatur) birinin dəyişməsi nəticəsində digərinin necə dəyişməsini göstərən və təcrübədə ölçülə bilən kəmiyyətlərə deyilir. Onların təriflərini yada salaq:

İzoxorik və izobarik istilik tutumları

$$C_v = T(\partial S/\partial T)_v \quad ; \quad C_p = T(\partial S/\partial T)_p . \quad (1)$$

Həcmi izobarik termik əmsalı

$$\alpha_v = 1/V(\partial V/\partial T)_p . \quad (2)$$

Təzyiqin izoxorik termik əmsalı

$$\beta_v = 1/P(\partial P/\partial T)_v . \quad (3)$$

İzotermik və adiabatik sıxılma əmsalları

$$\gamma_T = -1/V(\partial V/\partial P)_T \quad ; \quad \gamma_s = -1/V(\partial V/\partial P)_s . \quad (4)$$

Nəzəri termodinamikaya daha iki yeni əmsal daxil etmək

olar. Adiabatik şəraitdə həcmə və ya təzyiğin dəyişməsi nəticəsində sistemin temperaturunun nisbi dəyişməsinə xarakterizə edən əmsallar

$$\alpha_s = -1/T(\partial T/\partial V)_s, \quad \beta_s = 1/T(\partial T/\partial P)_s. \quad (5)$$

Bu əmsalların fiziki mənalara təriflərindən görünür. Onların hər biri təcrübədə ölçülə bilər və sistemin müəyyən fiziki xassələrini xarakterizə edir.

Göstərilən termodinamik əmsalları konkret halda hesablamağa keçməzdən əvvəl onlar arasında ümumi termodinamik, yəni bütün sistemlər üçün doğru olan münasibətləri tapaq.

Bundan ötrü termodinamik kəmiyyətlərin mümkün olan və termodinamik əmsalları təyin edən bütün törəmələrini yada salaq. Məlumdur ki, sistemin termodinamik halı dörd sərbəst dəyişən  $S, V, P, T$  parametrləri ilə təyin olunur. Bu dəyişənlərin birini növbə ilə təcrid edək və qalan üç dəyişənin hər dəfə birini sabit saxlamaqla mümkün olan törəmələri yazaq:

$$\textcircled{S}, V, P, T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P. \quad (6)$$

$$S, \textcircled{V}, P, T, \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right], \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P. \quad (7)$$

$$S, V, \textcircled{P}, T, \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right], \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V. \quad (8)$$

$$S, V, P, \textcircled{T}, \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\right], \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \quad \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V\right]. \quad (9)$$

Qeyd edək ki, hər sətirdə olan törəmə özündən əvvəlkindən dəyişənlərin saat əqrəbi istiqamətində fırlanmasından alınır.

Yuxarıdakı tabloda termodinamik parametrlərin 12 xüsusi törəməsi göstərilmişdir. Termodinamik əmsalların (1)-(5) təriflərindən görünür ki, bu törəmələrin yalnız səkkizi fiziki mənaya malik olan və təcrübədə ölçülə bilər əmsalları və ya onların tərsini təyin edir. Yerdə qalan dörd törəmə (onlar punktir çərçivəyə alınmışlar) müəyyən fiziki mənaya daşısalar da təcrübədə ölçülə bilməzlər, ona görə ki, hələlik entropiyayı ölçən cihaz mövcud deyil.

(6)-(9)-da göstərilən hər bir sətirdə olan törəmələri bir-birinə vursaq və yakobianın məlum xassələrindən istifadə etsək, aşağıdakı dörd termodinamik münasibəti alarıq:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (13)$$

Bu münasibətlərdən istifadə etmək üçün termodinamik funksiyaların, yəni daxili enerjinin  $E = E(S, V)$ , entalpiyanın  $W = W(S, P)$ , sərbəst enerjinin  $F = F(V, T)$  və Gibbs potensialının  $\hat{O} = \hat{O}(P, T)$  diferensiallarının tam olması şərtlərini yada salaq [1]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P; \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \end{aligned} \quad (14)$$

Yuxarıdakı bərabərlikləri (10)-(13)-də nəzərə alsaq, aşağıdakı termodinamik münasibətləri alarıq:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1, \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 1, \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1, \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = 1. \quad (18)$$

Bu dörd tənliyə daxil olan törəmənin hər biri ölçülə bilən səkkiz termodinamik əmsallardan birini təyin edir. Ona görə də (1)-(5) təriflərini nəzərə alsaq, (15)-(18) tənliklərindən termodinamik əmsallar arasında aşağıdakı ümumi əlaqələri taparıq:

$$\frac{\alpha_r}{\beta_v \gamma_\delta} = P, \quad (19)$$

$$\frac{C_p \beta_s}{\alpha_p} = V, \quad (20)$$

$$\frac{C_v \alpha_s}{\beta_v} = P, \quad (21)$$

$$\frac{\beta_s}{\alpha_s \gamma_s} = V. \quad (22)$$

Buradan yalnız termodinamik əmsalları özündə saxlayan aşağıdakı ümumi münasibətləri almaq olar

$$\frac{\alpha_p}{C_v \gamma_T \alpha_s} = 1 \quad ; \quad \frac{\alpha_p}{C_p \gamma_s \alpha_s} = 1. \quad (23)$$

Yuxarıda göstərilən (19)-(22) münasibətlərindən dördünü  $(\alpha_s, \beta_s, \gamma_s, \alpha_p)$ , yerdə qalan  $(\beta_v, \gamma_T, C_v, C_p)$  əmsalları ilə ifadə edə bilərik. Nəticədə alırıq:

$$\alpha_p = P \beta_v \gamma_T \quad ; \quad \beta_s = V \frac{\alpha_p}{C_p} = VP \frac{\beta_v \gamma_T}{C_p} \quad ; \quad (24)$$

$$\alpha_s = P \frac{\beta_v}{C_v} \quad ; \quad \gamma_s = \frac{C_v}{C_p} \gamma_T. \quad (25)$$

Digər tərəfdən, yakobianın məlum xassəsindən istifadə etsək, izoxorik və izobarik istilik tutumları arasında münasibət yazma bilərik:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TVP \alpha_p \beta_v. \quad (26)$$

Termodinamik əmsalların (1)-(5) təriflərindən və (26)-dan görünür ki,  $\beta_v, \gamma_T$ , və  $C_p - C_v$  fərqi tapmaq üçün yalnız termik hal tənliyini  $P = P(V, T)$  bilmək kifayətdir.

İzoxorik istilik tutumunu  $C_v = (\partial E / \partial T)_v$  hesablamaq üçün isə kalorik hal tənliyinin aşkar şəklini  $E = E(V, T)$ -ni bilmək lazımdır. Bu səbəbdən  $C_v$  istilik tutumu bütün termodinamik əmsallar arasında xüsusi yer tutur, ona görə ki,  $C_v$  daxili enerjinin temperaturdan asılılığı ilə təyin olunur. Daxili enerji  $E = E(T, V)$  isə sistemin daxili quruluşundan və onu təşkil edən zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin təbiətindən asılıdır.

Beləliklə, çox mühüm nəticəyə gəlirik: *ölçülə bilən termodina-*

mik əmsalların hamısını hesablamaq üçün yalnız termik  $P = P(T, V)$  və kalorik  $E = E(T, V)$  hal tənliklərinin açıq şəklini bilmək kifayətdir.

Bu tənlikləri tapmaq üçün isə sərbəst enerji  $F = F(V, T)$  funksiyasının aşkar şəklini bilmək lazımdır:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; \quad E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V . \quad (27)$$

Sərbəst enerji  $F = F(V, T)$ , öz növbəsində, Hamilton funksiyası və ya enerji spektri məlum olan konkret sistemlər üçün Gibbs metodu vasitəsilə tapılır [2].

Qeyd edək ki, yuxarıda göstərilən əmsallar arasında termodinamik münasibətlərdən istifadə edərək bir neçə əmsalı təcrübədə ölçməklə və ya nəzəri hesablamayla digərlərini təyin etmək olar.

Sonda yuxarıda verilmiş, termodinamik əmsalların hesablanma üsulunu konkret hallar – ideal Bolsman və real Van-der-Vaals qazlarına tətbiq edək.

1. İdeal Bolsman qazının məlum hal tənliklərindən ( $PV = RT$ ,  $E = 3RT/2$ ) istifadə edərək termodinamik əmsallar üçün aşağıdakı ifadələri alırıq:

$$\alpha_p = \frac{1}{T} ; \quad \beta_v = \frac{1}{T} ; \quad \gamma_T = \frac{V}{RT} ; \quad C_v = \frac{3}{2}R ; \quad (28)$$

$$C_p - C_v = R ; \quad \gamma_s = \frac{3}{5} \frac{V}{RT} ; \quad \alpha_s = \frac{2}{3V} ; \quad \beta_s = \frac{2}{5} \frac{V}{RT} .$$

2. Real Van-der-Vaals qazının hal tənliklərinin  $P = (RT/V - b) - (a/V^2)$  və  $E = (3RT/2) - (a/V)$  kimi olduğunu nəzərə alsaq əmsalları aşağıdakı kimi təyin edə bilərik:

$$\begin{aligned} \alpha_p &= \frac{1}{T} \frac{V-b}{V} (1+A) ; & C_p - C_v &= R(1+A) ; \\ \beta_v &= \frac{1}{T} \left(1 + \frac{A}{2} \frac{V}{V-b}\right) ; & \gamma_s &= \frac{3}{5} \frac{(V-b)^2}{RTV} \left(1 + \frac{3}{5}A\right) ; \\ \gamma_T &= \frac{(V-b)^2}{RVT} (1+A) ; & \alpha_s &= \frac{2}{3} \frac{1}{V-b} ; \\ C_v &= \frac{3}{2}R ; & \beta_s &= \frac{2}{5} \frac{V-b}{RT} \left(1 + \frac{3}{5}A\right) . \end{aligned} \quad (29)$$

Burada  $A = 2a(V - b)^2 / RTV^3 \ll 1$  molekulların qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan kiçik kəmiyyətdir.

Göründüyü kimi, molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin nəzərə alınması (real qazlar) termodinamik əmsalların qiymətini ideal qaza nisbətən artırır. Qeyd edək ki, qarşılıqlı təsiri nəzərə almadıqda, yəni  $b = 0$  və  $a = 0$  olduqda (29) ifadələri (28)-də göstərilən ifadələrə keçir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, часть I, М., Наука, 1976.
2. Əsgərov В.М. Термодинамика və statistik fizika. Bakı, 2005.

#### МЕТОД СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

В.М.АСКЕРОВ, М.М.МАХМУДОВ, С.Р.ФИГАРОВА

#### РЕЗЮМЕ

В настоящей работе в теоретическую термодинамику введены два новых термодинамических коэффициента, характеризующих относительное изменение температуры при адиабатическом изменении объема или давления. Для замкнутых систем найдены общие соотношения между всеми термодинамическими коэффициентами. Показано, что, зная явный вид функции свободной энергии, можно найти все термодинамические коэффициенты на основе этих соотношений. А функция свободной энергии, в свою очередь, определяется с помощью метода Гиббса.

#### FREE ENERGY METHOD AND THERMODYNAMICAL COEFFICIENTS DETERMINATION

V.M.ASKEROV, M.M.MAHMUDOV, S.R.FIGAROVA

#### ABSTRACT

In the present work there have been introduced into theoretical thermodynamics. Two new thermodynamical coefficients describing the temperature relative change with adiabatic change of volume and pressure. For closed systems general expressions between all thermodynamical coefficients have been found. It has been shown, that knowing the explicit form of free energy function it is possible to find all thermodynamical coefficients on the basis of these relations. The free energy function in one's turn is determined by Gibbs method.