

# پتانسیل های ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۵ اردیبهشت ۱۴۰۲

## ۱ مقدمه

در درس گذشته توابع انرژی آزاد، انتالپی و هم چنین انرژی آزاد گیبس را معرفی کردیم. این توابع پتانسیل هایی را تعریف می کنند که نشان می دهند تحت شرایط خارجی معین یک سیستم چگونه به سمت تعادل می رود و حالت تعادل آن کدام است. به این ترتیب با وضعیتی درست مثل مکانیک مواجهیم که تابع پتانسیل چگونگی حرکت یک ذره را تعیین می کند. تفاوتی که با مکانیک وجود دارد این است که در اینجا پتانسیل های مختلف داریم که هر کدام تحت یک شرایط خارجی معین کاربرد دارند. در این درس این شرایط خارجی و پتانسیل های مربوطه را مطالعه می کنیم و معنای هر کدام را شرح می دهیم.

■ **یک نکته مهم:** در نگاه اول به نظر می رسد که اصل آنتروپی بیشینه و اصل انرژی کمینه نیز به ترتیب دو نوع پتانسیل تعریف می کنند که نقطه تعادل سیستم ترمودینامیکی را مشخص می کنند. اما باید توجه داشت که این دو اصل ناظر به آنتروپی کل و انرژی کل سیستم و محیط آن هستند. در درسهای گذشته که از این دو اصل استفاده کردیم همواره مجبور بودیم که محیطی که سیستم در آن قرار دارد آنقدر بزرگ بگیریم که مطمئن باشیم انرژی سیستم یا آنتروپی سیستم ثابت است تا بتوانیم از این دو اصل استفاده کنیم. به همین جهت هم بود که استفاده از این دو اصل چندان ساده و سراسر نبود. اما پتانسیل هایی که در ادامه این درس معرفی می کنیم تنها ناظر به مختصات ترمودینامیکی خود سیستم هستند. برای استفاده از این پتانسیل ها و اصل های کمینه ای که همراه آنان است، تنها کافی است که مطمئن

باشیم سیستم ترمودینامیکی ما در یک دمای ثابت قرار دارد یا فشار آن ثابت است یا هم دما و هم فشار آن ثابت است. بدیهی است که با این اوصاف، این پتانسیل ها اهمیت فوق العاده ای پیدا می کنند و استفاده از آنها هم خیلی سراسر است و ساده است.

## ۲ انرژی آزاد هلمهولتز

نخست احتیاج به یک تعریف داریم:

■ **تعریف منبع دمای ثابت:** منبع دمای ثابت بنا بر تعریف منبعی است بسیار بزرگ که مبادله گرما با آن دمایش را تغییر نمی دهد. بزرگی این منبع به این معناست که متغیرهای فزونور آن بسیار بزرگ تر از متغیرهای فزونور سیستم هستند. اگر شاخص  $r$  را برای نشان دادن متغیرهای فزونور منبع به کار ببریم معنای این حرف این است که:

$$X_r \gg X \quad \forall X. \quad (1)$$

یک منبع دمای ثابت منبعی است که با سیستم ترمودینامیکی تنها گرما مبادله می کند نه کار. دمای این منبع نیز همواره مقداری ثابت است که آن را با  $T_r$  نشان می دهیم. دمای این منبع یا به واسطه خیلی بزرگ تر بودن آن یا به واسطه مکانیزم های دیگر ثابت نگاه داشته می شود. در نتیجه، تغییر انرژی یک منبع گرمایی برابر است با:

$$dU_r = T_r dS_r \quad (2)$$

که در آن  $S_r$  آنتروپی منبع است. وقتی که سیستمی را با این منبع در تماس قرار می دهیم (مثلا وقتی که لیوان آبی را درون یخچال قرار می دهیم) دمای لحظه ای آن یعنی  $T$  با دمای منبع متفاوت است اما سرانجام وقتی با منبع به تعادل می رسد دمای آن با دمای منبع یکی می شود و تساوی  $T_r = T$  برقرار می شود.

آنچه که در این بخش نشان می دهیم برای منبع دمای ثابت و در حقیقت برای همه منبع های دیگر مثل منبع فشار ثابت و نظایر آن نیز برقرار است. مشتق دوم انرژی منبع را در نظر می گیریم: داریم.

$$d^2U_r = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U_r}{\partial X_i \partial X_j} dX_i dX_j \quad (3)$$

حال توجه می کنیم که تمام متغیرهای  $X_i$  متغیرهای فزونور هستند یعنی

$$U_r \propto N_r, \quad X_r \propto N_r$$

و در نتیجه با توجه به اینکه منبع بسیار بزرگ است

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial X_i \partial X_j} \propto O\left(\frac{1}{N_r}\right) \rightarrow 0. \quad (4)$$

■ **مثال:** ظرف آبی را که حجم آن یک لیتر است در یک یخچال با حجم یک متر مکعب قرار داده ایم. هوای درون یخچال را یک گاز ایده آل تک اتمی در نظر می گیریم. در این صورت داریم:  $U_r = \frac{3}{2} N_r R T_r$  که در آن  $N_r$  تعداد مول های گاز درون است. در این صورت داریم:

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial N_r^2} = 0. \quad (5)$$

در این مثال مشتق دوم انرژی نسبت به متغیرهای فزونور محیط دقیقاً برابر با صفر شده است. حال گاز درون یخچال را یک گاز وندروالس می گیریم که برای آن داریم:

$$U_r = \frac{3}{2} N_r R T_r - \frac{aN_r^2}{V_r} \quad (6)$$

در این صورت داریم:

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial N_r^2} = -\frac{2a}{V_r} \lll 1 \quad (7)$$

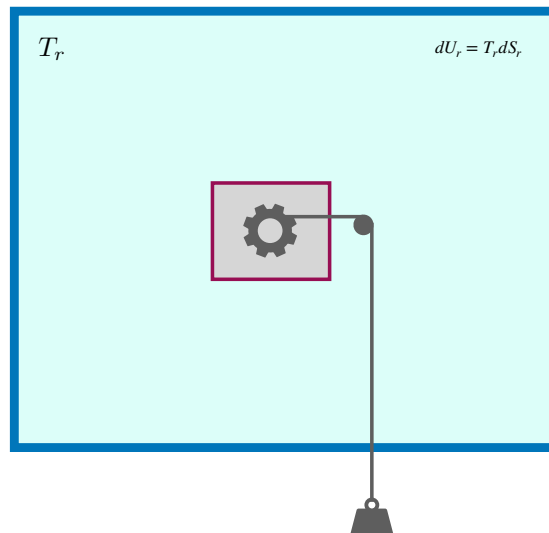
و

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial V_r^2} = -\frac{2aN_r^2}{V_r^3} \lll 1. \quad (8)$$

در نتیجه با خیال راحت می توانیم بنویسیم

$$d^2 U_r = 0. \quad (9)$$

آنچه که در مورد انرژی نشان دادیم در مورد هر متغیر فزونور دیگری نیز درست است.



شکل ۱: یک منبع دمای ثابت، (هوای درون اتاق یا هوای اطراف یک دریاچه) با سیستم ترمودینامیکی فقط گرما مبادله می کند. مقدار گرمایی که منبع به سیستم می دهد برابر است با تغییر انرژی داخلی منبع. یعنی  $dU_r = T_r dS_r$ . البته سیستم ترمودینامیکی هم چنان می تواند کار انجام دهد. مثلاً با تغییر دیواره های داخلی اش یا با ایجاد الکتریسته در یک مدار می تواند چرخ دنده هایی را بچرخاند و وزنه هایی را بلند کند.

حال که منبع دمای ثابت را به دقت تعریف کرده ایم، می توانیم به مطالعه انرژی آزاد هلمهولتز بپردازیم. یک سیستم و منبعی که دمای آن را ثابت نگاه داشته است، در نظر می گیریم.

## ۱.۲ استدلال در نمایش انرژی

نخست نمایش انرژی را در نظر می گیریم. در این نمایش انرژی تابعی از آنترופی و دیگر متغیرهاست، یعنی

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots), \quad (10)$$

و می دانیم که در میان تمامی حالت هایی که در آن آنترופی کل سیستم و منبع ثابت است،

$$(S + S_r) = const, \quad (11)$$

حالتی حالت تعادل است که در آن انرژی به گونه ای تقسیم می شود که در میان همه حالت های در دسترس سیستم، انرژی کل مقداری کمینه را اختیار کند، یعنی:

$$d(U + U_r) = 0, \quad d^2(U + U_r) > 0. \quad (12)$$

از رابطه (۱۱) و هم چنین استفاده از تعریف منبع دمای ثابت به نتیجه زیر می رسیم:

$$dU_r = T_r dS_r = -T_r dS. \quad (13)$$

وقتی این رابطه را با رابطه (۱۲) ترکیب کنیم به نتیجه زیر می رسیم:

$$dU + dU_r = dU - T_r dS = 0 \quad \longrightarrow \quad d\tilde{F} \equiv d(U - T_r S) = 0 \quad (14)$$

که در رابطه آخر از ثابت بودن دمای منبع استفاده کرده ایم. حال از این استفاده می کنیم که در نمایش انرژی انتروپی یک متغیر مستقل است و مثل هر متغیر مستقل دیگری داریم  $d^2 S = 0$ . بنابراین و با استفاده از ثابت بودن  $T_r$  می نویسیم:

$$d^2(U + U_r) > 0 \quad \longrightarrow \quad d^2(U) > 0 \quad \longrightarrow \quad d^2(U - T_r S) > 0 \quad (15)$$

برای آنکه نمادگذاری دقیقی به کار ببریم تابع  $U - T_r S$  را با  $\tilde{F}$  نشان می دهیم، یعنی:

$$\tilde{F} = U - T_r S.$$

نشان دادیم که سیستم ترمودینامیکی وقتی به تعادل می رسد که

$$d\tilde{F} = 0, \quad d^2\tilde{F} > 0. \quad (16)$$

و وقتی به تعادل رسید دمای سیستم با دمای منبع مساوی شده و  $F$  نیز با  $\tilde{F}$  برابر می شود. بنابراین آنچه که ما ثابت کردیم این است که

برای سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت قرار دارد، در زیرمجموعه تمامی حالت هایی که دمای سیستم با دمای منبع برابر است حالت تعادل حالتی است که تابع هلمهولتز  $\bar{F} = U - T_r S$  کمینه موضعی باشد. بنابراین اگر انرژی آزاد هلمهولتز برای یک چنین سیستمی در نقطه می نیمم خود قرار نداشته باشد به طرف آن حرکت خواهد کرد.

## ۲.۲ استدلال در نمایش آنتروپی

می دانیم که برای توصیف ترمودینامیک می توانیم هم از نمایش آنتروپی و هم از نمایش انرژی استفاده کنیم. تا کنون از نمایش انرژی برای فهم نقش تابع هلمهولتز استفاده کردیم. نمایش انرژی نمایشی است که در آن می نویسیم  $U = U(S, V, N)$ . یعنی انرژی تابعی از آنتروپی و دیگر متغیرهای فزونور است. یک سوال طبیعی این است که آیا می توانیم همین مطالعه را در نمایش آنتروپی نیز انجام دهیم؟ پاسخ این سوال مثبت است. در این نمایش داریم:  $S = S(U, V, N)$ . می دانیم که در این نمایش، در بین همه حالت هایی که انرژی ثابت دارند، حالت تعادل حالتی است که در آن آنتروپی بیشینه می شود. همه حالت هایی که در آنها انرژی ثابت است با شرط

$$U + U_r = \text{const} \quad (17)$$

مشخص می شوند. نقطه تعادل نیز با شرط

$$d(S + S_r) = 0, \quad d^2(S + S_r) < 0 \quad (18)$$

مشخص می شود. حال مثل بحثی که تا کنون داشتیم از سه قید مهم استفاده می کنیم،

یک- منبع فقط مبادله گرما انجام می دهد، یعنی  $dU_r = T_r dS_r$ .

دو- دمای منبع یعنی  $T_r$  ثابت است و به دلیل بزرگی منبع  $d^2 S_r \propto O(\frac{1}{N}) \approx 0$

سه- در نمایش آنتروپی  $U$  متغیر مستقل است، بنابراین  $d^2 U = 0$ . حال با ترکیب این سه قید با رابطه (۱۷) نخست به نتیجه زیر می رسیم:

$$dS + dS_r = 0 \longrightarrow dS + \frac{dU_r}{T_r} = 0 \longrightarrow dS - \frac{dU}{T_r} = 0 \longrightarrow d(U - T_r S) = 0 \quad (19)$$

و سپس با ترکیب این قیدها آنها با (۱۸) به نتیجه زیر می رسیم:

$$d^2(S + S_r) < 0 \longrightarrow d^2 S < 0 \longrightarrow d^2 S - \frac{1}{T_r} d^2 U < 0 \longrightarrow d^2(U - T_r S) < 0 \longrightarrow d^2 \bar{F} < 0. \quad (20)$$

## ۳.۲ انرژی آزاد هلمهولتز به عنوان یک پتانسیل

انرژی آزاد هلمهولتز یک تعبیر مهم دیگر نیز دارد. برای فهم این نکته بیایید مقدار حداکثر کاری را که از یک سیستم در تماس با یک منبع دمای ثابت می توان گرفت محاسبه کنیم: یک فرایند دلخواه و ایستاوار را در نظر بگیرید. بنابراین دیگر در نقطه تعادل نیستیم و رابطه  $dS + dS_r = 0$  برقرار نیست. از آنجا که کل سیستم بعلاوه منبع بسته است و با بیرون مبادله حرارتی ندارد، مقدار کار برابر است با میزان کاهش انرژی کل:

$$W = -(\Delta U + \Delta U_r) = -(\Delta U + T_r \Delta S_r) \quad (21)$$

اما برای این فرایند می دانیم که آنتروپی کل یا ثابت می ماند یا افزایش می یابد، یعنی

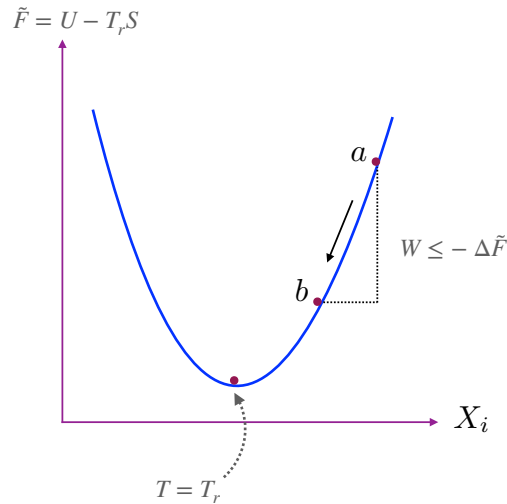
$$\Delta S + \Delta S_r \geq 0 \quad \text{Out of Equilibrium}$$

با جایگذاری این نامساوی در رابطه قبلی بدست می آوریم

$$W \leq -\Delta(U - T_r S) = -\Delta \tilde{F}. \quad (22)$$

بنابراین حداکثر این مقدار کار برابر با کاهش انرژی آزاد هلمهولتز است. این تعبیر نشان می دهد که چرا از این تابع به عنوان یک پتانسیل نام می بریم. هر گاه سیستمی را در تماس با یک منبع گرما قرار دهیم، حداکثر کاری که می توان از این سیستم گرفت به اندازه میزان کاهش انرژی هلمهولتز آن است.

انرژی آزاد یا پتانسیل هلمهولتز  $\tilde{F}$  حداکثر کل کاری را نشان می دهد که یک سیستم که در تماس با یک منبع در دمای ثابت قرار دارد می تواند انجام دهد.



شکل ۲: انرژی آزاد هلمهولتز: سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان دما را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار انرژی هلمهولتز را داشته باشد. هرگاه سیستم در یک فرایند دلخواه (نه الزاماً ایستاوار) از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  برود، بیشینه کاری که می تواند انجام دهد برابر است با کاهش پتانسیل هلمهولتز. در چنین فرایندی سیستم می تواند از حالت های عدم تعادل عبور کند و دمای مشخصی نیز نداشته باشد. در ابتدا و انتها نیز لازم نیست که سیستم ترمودینامیکی در تعادل باشد.

اما اگر یک سیستم را در یک فرایند ایستاوار همدماً از نقطه تعادلی  $i$  به نقطه تعادلی  $f$  ببریم در این صورت می توانیم بنویسیم:

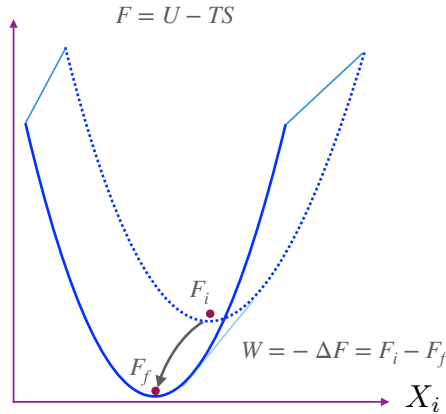
$$dF = -SdT + PdV \quad (۲۳)$$

و از آنجا که  $dT = 0$  است، خواهیم داشت:

$$dF = -dW \rightarrow W = -\Delta F. \quad (۲۴)$$

یعنی کاری که سیستم در چنین فرایندی انجام می دهد دقیقاً برابر است با کاهش انرژی هلمهولتز خودش که با رابطه  $F = U - TS$  نشان داده می شود، شکل (۳) این موضوع را نشان می دهد.





شکل ۳: نقاطی که در می نیمم این توابع قرار دارند همگی نقاط تعادل هستند. در یک فرایند ایستاوار همدم، مقدار کاری که یک سیستم انجام می دهد دقیقا برابر است با کاهش انرژی آزاد آن.

■ **مثال:** ظرفی را در نظر بگیرید که در تماس با یک منبع گرمایی در دمای ثابت  $T_r$  قرار دارد. درون ظرف یک دیواره متحرک و رسانا قرار دارد. مطابق شکل (۴) در دو طرف این ظرف دو گاز ایده آل یکسان وجود دارد. سوال این است که نقطه تعادل این سیستم کجاست یا به عبارت دیگر دیواره در کجای ظرف می ایستد. می خواهیم با کمینه کردن پتانسیل هلمهولتز به این سوال پاسخ دهیم. برای یک گاز ایده آل این پتانسیل برابر است با:

$$\tilde{F} = U - T_r S = U - T_r (NRc \ln U + NR \ln V). \quad (25)$$

در نتیجه پتانسیل هلمهولتز برای کل این سیستم برابر است با:

$$\tilde{F} = \tilde{F}_1 + \tilde{F}_2 = U_1 - T_r (N_1 R c \ln U_1 + N_1 R \ln V_1) + U_2 - T_r (N_2 R c \ln U_2 + N_2 R \ln V_2). \quad (26)$$

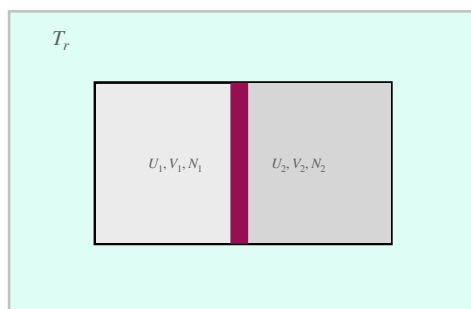
نقطه تعادل، نقطه ای است که در آن شرط  $d\tilde{F} = 0$  برقرار شود. با توجه به قید های  $U_1 + U_2 = const$  و  $V_1 + V_2 = const$  این شرط منجر به روابط زیر می شود:

$$\frac{N_1 R T_r}{V_1} = \frac{N_2 R T_r}{V_2} \longrightarrow P_1 = P_2, \quad (27)$$

و

$$\frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2} \quad (28)$$

یعنی نقطه تعادل نقطه ای است که فشار دو طرف با هم مساوی باشد و انرژی هر قسمت از ظرف هم متناسب با تعداد ذراتی است که در آن قسمت هست. دقت کنید که تابع  $\bar{F}(U_1, U_2, V_1, V_2)$  برای همه حجم ها و انرژی ها (همه نقاط) تعریف شده است، اما نقطه تعادل سیستم ترمودینامیکی تنها یک نقطه یعنی همان نقطه می نیم این پتانسیل است.



شکل ۴: تابع  $\bar{F}(U_1, U_2, V_1, V_2)$  برای همه متغیرهایش تعریف شده است، اما تنها می نیم آن نشان دهنده نقطه تعادل این سیستم ترمودینامیکی در تماس با یک منبع دمای ثابت است. این نقطه همان نقطه ای است که فشار دو طرف با هم برابر می شود و هر قسمتی از ظرف هم انرژی متناسب با تعداد ذرات اش را اختیار می کند.

■ **نکته اساسی استفاده از پتانسیل های ترمودینامیکی:** برای یک سیستم ساده و همگن که هیچگونه قید داخلی (مثل یک دیواره ندارد)، هر مقداری از کمیت های فزونور یک حالت تعادلی را تعریف می کند. اما وقتی که دو سیستم  $A$  و  $B$  را در تماس با یکدیگر قرار می دهیم آنگاه هر مقداری از کمیت های فزونور سیستم  $A$  با هر مقداری از کمیت های فزونور  $B$  دیگر یک حالت تعادلی نیست. اصل موضوع اساسی ترمودینامیک چه در نمایش انرژی و چه در نمایش آنترופی به ما یاد می دهد که چگونه حالت تعادلی را در این وضعیت جدید پیدا کنیم. این کاری بود که در درس های گذشته انجام می دادیم. اما درس کنونی و این مثال به ما نشان می دهد که وقتی یکی از سیستم ها مثلاً سیستم  $B$  آنقدر بزرگ می شود که تبادلات یک متغیر فزونور مثل  $X_i$  تغییری در آن نمی دهد و در عوض متغیر نافزونور مزدوج آن یعنی  $\eta_i$  ثابت است، دیگر نیازی نیست که مختصه فزونور  $X_i$  را در ماکزیمیم کردن آنترופی کل  $S_A + S_B$  یا می نیم کردن انرژی

کل  $U_A + U_B$  در نظر بگیریم، بلکه کافی است که یک پتانسیل مناسب یعنی  $U_A - \eta_i X_{A,i}$  را که تماماً مربوط به خود سیستم  $A$  است معرفی کنیم و نقطه می نیمم آن را پیدا کنیم. این نقطه می نیمم همان حالت تعادلی سیستم در تماس با منبع است. این موضوع اساساً فلسفه استفاده از پتانسیل های ترمودینامیکی است.

■ **توضیح اول:** دقت کنید که در هیچ کدام از مراحل بالا از دمای سیستم نام نبرده ایم. در طول این فرایند ممکن است دمای سیستم تغییر کند و دیگر با دمای منبع مساوی نباشد، چرا که در طول فرآیند سیستم با منبع الزاماً در حال تعادل نخواهد بود.

■ **توضیح دوم:** در استدلالی که در نمایش انرژی به کار بردیم متغیرهای مستقل را  $S$  و  $X_i$  ها گرفتیم. ( $X_i$  ها می توانند حجم، تعداد ذرات و نظایر آن باشند.) سپس نشان دادیم که در نقطه تعادل

$$dF = 0 \quad d^2F > 0. \quad (29)$$

ممکن است کسی فکر کند از آنجا که متغیرها مستقل انرژی هلمهولتز دما و چیزهای دیگری است پس روابط بالا که نشان دهنده می نیمم بودن انرژی هلمهولتز هستند، در فضای متغیرهای طبیعی تابع هلمهولتز (یعنی دما و دیگر متغیرها) دیگر برقرار نیستند. اما این تصور اشتباه است. در واقع رابطه بالا به طور مطلق و مستقل از متغیرهایی که به کار می بریم درست هستند. برای روشن شدن این نکته کافی است به طور کلی تغییر متغیر

$$(X_1, X_2, \dots, X_n) \longrightarrow (Y_1, Y_2, \dots, Y_n) \quad (30)$$

را در نظر بگیریم که مجموعه اول ممکن است شامل انرژی و مجموعه دوم شامل دما باشد (اگرچه استدلال زیر به هیچ وجه به نوع متغیرها بستگی ندارد). حال توجه کنیم که:

$$\frac{\partial F}{\partial Y_i} = \frac{\partial F}{\partial X_j} \frac{\partial X_j}{\partial Y_i} \quad (31)$$

بنابراین اگر  $\frac{\partial F}{\partial X_j}$  ها برابر با صفر باشند، حتماً  $\frac{\partial F}{\partial Y_i}$  ها هم برابر با صفر خواهند بود. هم چنین توجه کنیم که:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial Y_i \partial Y_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial X_k \partial X_l} \frac{\partial X_k}{\partial Y_i} \frac{\partial X_l}{\partial Y_j}. \quad (32)$$

بنابراین اگر ماتریس مشتقات دوم<sup>۱</sup> را نسبت به متغیرهای  $X$  و  $Y$  به ترتیب با  $H_X$  و  $H_Y$  نشان دهیم، داریم:

$$H_Y = \Omega^T H_X \Omega \quad (33)$$

<sup>۱</sup> Hessian Matrix

که در آن  $(\Omega)_{ij} = \frac{\partial X_i}{\partial Y_j}$ . اما رابطه (۳۳) نشان دهنده این است که ماتریس های هسین با یک تبدیل تشابهی به هم مربوط اند و می دانیم که تبدیلات تشابهی ویژه مقادارها و در نتیجه مثبت یا منفی بودن ماتریس ها را تغییر نمی دهند. این استدلال نگرانی بیان شده در ابتدای این توضیح را رفع می کند.

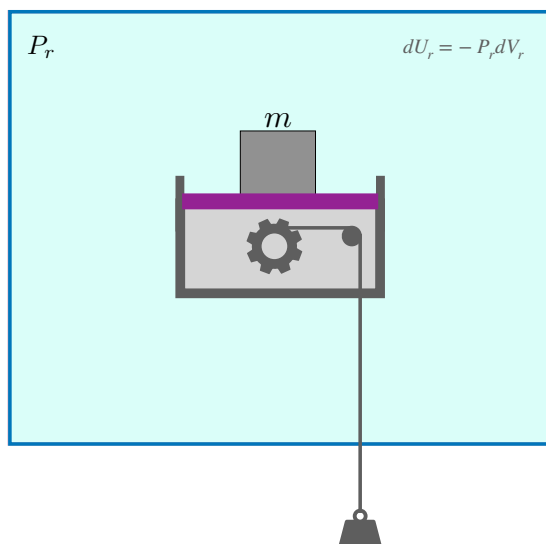
### ۳ انتالپی

بسیاری از فرایندهای ترمودینامیکی در شرایطی رخ می دهند که فشار وارد بر یک سیستم ثابت است اما دمای آن تغییر می کند. مثلاً گازی که در یک ظرف عایق قرار دارد و با یک پیستون با وزن مشخص محدود شده، مثالی از این وضعیت است. در این صورت گاز از طریق دیواره های عایق ظرف با بیرون مبادله گرما نمی کند و منبع فشار ثابت (یعنی همان پیستون) فقط روی آن کار انجام می دهد. در تمامی فرایندهایی که در این گاز رخ می دهد دما می تواند تغییر کند ولی فشار همواره ثابت است. به چنین فرایندهایی بوفور در واکنش های شیمیایی و در مهندسی مکانیک برمی خوریم.

■ **تعریف منبع فشار ثابت:** یک منبع فشار ثابت منبعی است که فشار وارد بر سیستم را ثابت نگاه می دارد. انرژی مبادله شده به این منبع تنها به صورت کار است و نه به صورت گرما. فشار منبع را با  $P_r$  نشان می دهیم. تغییر انرژی این منبع برابر است با:

$$dU_r = -P_r dV_r \quad (۳۴)$$

که در آن  $P_r$  فشار منبع و  $V_r$  حجم آن است. سیستم ممکن است فشار معینی نداشته باشد و از حالت تعادل دور باشد. ولی وقتی به تعادل با منبع می رسد فشار آن برابر با  $P_r$  خواهد بود.



شکل ۵: یک منبع فشار ثابت. سیستم ترمودینامیکی با این منبع فقط کار مبادله می کند. دیواره های سیستم عایق (بی در رو) هستند ولی می توانند حرکت کنند. تغییر انرژی منبع برابر است با:  $dU_r = -P_r dV_r$ . کاری که سیستم روی بیرون انجام می دهد می تواند از انواع مختلف باشد مثل حرکت دادن پیستونی که وزنه روی آن قرار دارد یا چرخاندن چرخ دنده ها توسط مکانیزم هایی که درون سیستم تعبیه شده اند.

استدلالی که برای انرژی آزاد هلمهولتز به کار بردیم به همان شکل و با تغییرات مناسب برای بقیه پتانسیل ها نیز به کار می رود. در این بخش به انتالپی توجه می کنیم. بازهم از اصل انرژی کمینه می دانیم که در نقطه تعادل روابط زیر برقرارند:

$$d(U + U_r) = 0 \quad , \quad d^2(U + U_r) > 0 \quad (35)$$

از آنجا که حجم کل ثابت است داریم

$$dU_r = -P_r dV_r = P_r dV \quad (36)$$

و در نتیجه

$$d(U + P_r V) = 0 \quad (37)$$

حال از رابطه  $d^2U_r = 0$  (به همان دلیلی که در مورد انرژی هلمهولتز دیدیم) و اینکه برای انتالپی  $V$  یک متغیر مستقل است ( $d^2V = 0$ ) استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$d^2(U + U) > 0 \rightarrow d^2U > 0 \rightarrow d^2(U + P_r V) > 0 \quad (38)$$

که در قدم آخر از ثابت بودن فشار نیز استفاده کرده ایم. این دو رابطه آخری را به صورت زیر می نویسیم:

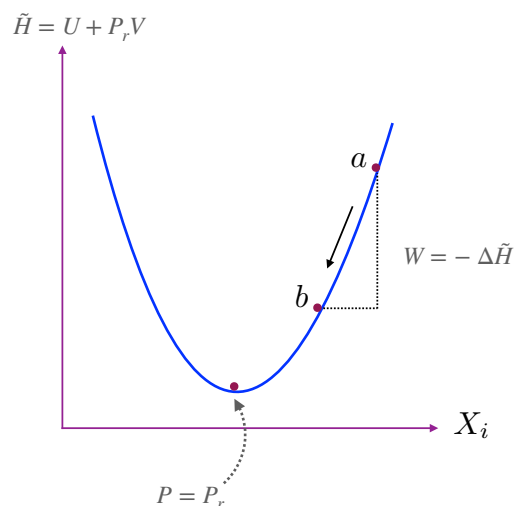
$$d\tilde{H} = 0, \quad d^2\tilde{H} > 0 \quad (39)$$

که در آن

$$\tilde{H} = U + P_r V.$$

بنابراین نشان داده ایم که:

سیستمی که در تماس با یک منبع فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار آنتالپی  $\tilde{H} := U + P_r V$  را داشته باشد. وقتی به حالت تعادل با منبع رسید، فشار آن با فشار منبع یکی شده و  $\tilde{H}$  نیز با  $H = U + PV$  که آنتالپی خود سیستم است برابر می شود.



شکل ۶: سیستمی که در تماس با یک منبع فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار آنتالپی را داشته باشد. اگر آنتالپی سیستم کمترین مقدار خود را نداشته باشد، سیستم ترمودینامیکی به آن سویی حرکت خواهد کرد که آنتالپی اش را می نیمم کند. تنها در نقطه تعادل است که فشار سیستم با فشار منبع برابر است. در بقیه نقاط رابطه  $P = P_r$  برقرار نیست.

### ۱.۳ آنتالپی به عنوان یک پتانسیل

نخست بیایید مقدار کاری را که از یک سیستم در تماس با یک منبع فشار ثابت می توان گرفت محاسبه کنیم: یک فرایند دلخواه و نه الزاماً ایستاوار ار را در نظر می گیریم و فقط به نقطه ابتدا و انتهای این فرایند توجه می کنیم. سیستم از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  برده می شود و فشار منبع نیز ثابت است. مقدار کل کاری که انجام می شود برابر است با:

$$W = -\Delta U - \Delta U_r \quad (40)$$

اما  $-\Delta U_r = -P_r \Delta V_r = P_r \Delta V$  بنابراین

$$W = -\Delta U - P_r \Delta V = -\Delta \tilde{H}. \quad (41)$$

بنابراین در این فرایند دلخواه

$$W = -\Delta \tilde{H}. \quad (42)$$

دقت کنید که در این فرایند سیستم ترمودینامیکی ممکن است از حالت های عدم تعادل عبور کند و اصلا فشار مشخصی نداشته باشد. استدلال ما هم فقط حالت های اولیه و نهایی را در نظر گرفته است. حتی در ابتدا و انتهای فرایند هم ممکن است که فشار سیستم با فشار منبع برابر نباشد (مثلا گازی که درون یک سلیندر در فشار ثابت است ممکن است دچار احتراق شود).

اما حالا بیایید به یک فرایند متفاوت فکر کنیم. فرض کنید که سیستم ترمودینامیکی از حالت های تعادلی هم فشار عبور می کند. چنین سیستمی همواره فشار و دما و انرژی مشخصی دارد. سوال این است که این سیستم چه مقدار گرما جذب یا تولید می کند. برای این سیستم داریم:

$$dH = TdS + VdP, \quad (43)$$

و چون فشار خود سیستم ثابت است، خواهیم داشت:

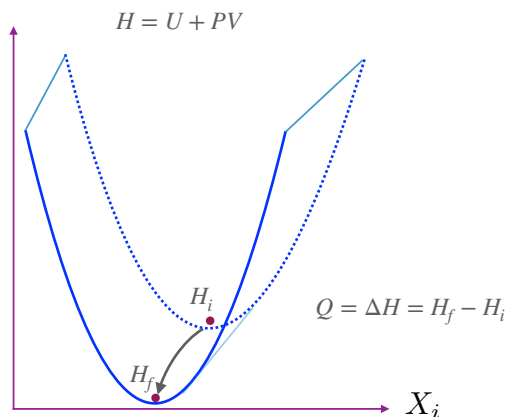
$$dH = TdS \quad (44)$$

و در فرایند محدود

$$\Delta H = Q. \quad (45)$$

معنای این رابطه این است که گرمایی که یک سیستم در فرایندهای ایستاوار و هم فشار جذب می کند به صورت آنتالپی در آن ذخیره می شود. چنانچه در این فرایند مقدار آنتالپی نیز کم شود گرما به صورت کاهش آنتالپی آزاد می شود. شکل (۷) این موضوع را نشان می دهد.





شکل ۷: نقاطی که در می نیمم این توابع قرار دارند همگی نقاط تعادل هستند. در یک فرایند ایستاوار هم فشار مقدار گرمایی که یک سیستم آزاد می کند دقیقا برابر است با کاهش آنتالپی آن.

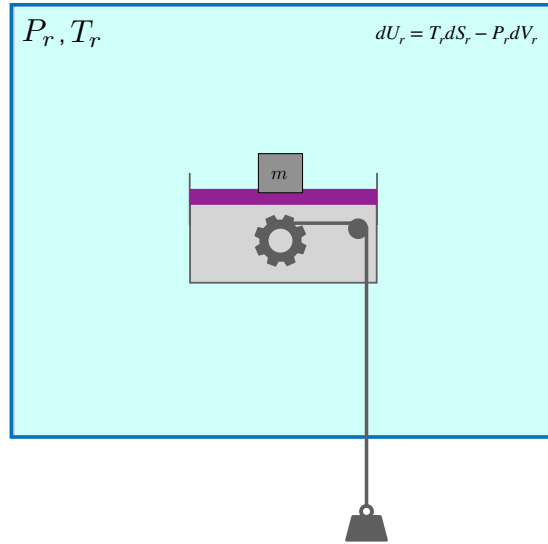
## ۴ انرژی آزاد گیبس

یک منبع فشار ثابت که خیلی معمول است و بسیاری از تبدلات ترمودینامیکی در تماس با آن صورت می گیرند، هوای آزاد یا هوای یک اتاق است. اما چنین منبعی معمولا دمای ثابتی نیز دارد. بالنی که در هوا شناور است یک نمونه خیلی خوب از این نوع سیستم است. بنا براین طبیعی است که تغییرات یک سیستم ترمودینامیکی را تحت این شرایط بررسی کنیم یعنی در شرایطی که با یک منبع دمای ثابت و فشار ثابت در تماس است.

■ **تعریف منبع دما و فشار ثابت:** یک منبع دما و فشار ثابت منبعی است که با سیستم ترمودینامیکی هم گرما مبادله می کند و هم کار.

دمای این منبع در مقدار  $T_r$  و فشار آن در مقدار  $P_r$  ثابت نگاه داشته می شود. تغییر انرژی این منبع برابر است با:

$$dU_r = T_r dS_r - P_r dV_r. \quad (۴۶)$$



شکل ۸: یک منبع دما و فشار ثابت. سیستم ترمودینامیکی با این منبع فقط هم گرما مبادله می کند و هم کار. دیواره های سیستم هم گرما بر هستند و هم متحرک. تغییر انرژی منبع برابر است با:  $dU_r = T_r dS_r - P_r dV_r$ .

با توجه به ثابت بودن حجم کل و هم چنین ثابت بودن انتروپی (در نقطه تعادل) این تغییر انرژی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$dU_r = -T_r dS + P_r dV. \quad (47)$$

در نقطه تعادل داریم:

$$d(U + U_r) = 0 \quad d^2(U + U_r) > 0 \quad (48)$$

از رابطه اول نتیجه می گیریم:

$$dU - T_r dS + P_r dV = 0. \quad (49)$$

به این ترتیب می فهمیم که برای چنین سیستمی در نقطه تعادل  $d(U - T_r S + P_r V) = 0$  است. علاوه براین می توانیم نشان دهیم که این تابع در نقطه می نیم خود قرار دارد. در واقع از آنجا که  $S$  و  $V$  متغیرهای مستقل هستند، داریم  $d^2 S = d^2 V = 0$  و در نتیجه با توجه به ثابت

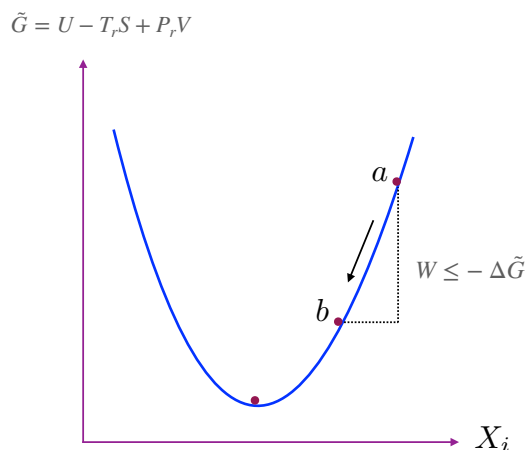
بودن دما و فشار منبع

$$d^2U > 0 \longrightarrow d^2(U - T_r S + P_r V) > 0 \quad (50)$$

به این ترتیب در نقطه تعادل برای سیستمی که در تماس با یک منبع دما و فشار ثابت قرار دارد روابط زیر برقرارند:

$$d\tilde{G} = 0 \quad , \quad d^2\tilde{G} > 0. \quad (51)$$

که در آن  $\tilde{G} = U - T_r S + P_r V$  تابع گیبس با فشار و دمای منبع است.



شکل ۹: سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت و فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان دما و همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار انرژی گیبس را داشته باشد. اگر انرژی گیبس در نقطه می نیم خود قرار نداشته باشد سیستم به آن طرف حرکت خواهد کرد تا به تعادل برسد. در این نقطه دما و فشار سیستم با دما و فشار منبع یکی شده و تابع گیبس  $\tilde{G}$  با تابع  $G = U - TS + PV$  یکی می شود.

سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت و فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان دما و همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار انرژی گیبس را داشته باشد. اگر انرژی گیبس در نقطه می نیم خود قرار نداشته باشد سیستم به آن طرف حرکت خواهد کرد تا به تعادل برسد.

## ۱.۴ تابع گیبس به عنوان یک پتانسیل

چرا به تابع گیبس، پتانسیل گیبس می‌گوییم؟ برای پاسخ به این سوال بیا باید مقدار کل کاری را که در یک فرایند (نه الزاماً ایستاوار) می‌توان از یک سیستم در فشار و دمای ثابت منبع استخراج کرد حساب کنیم. چون کل سیستم و منبع یک سیستم بسته است، داریم

$$W = -(\Delta U + \Delta U_r) \quad (۵۲)$$

اما می‌دانیم  $\Delta U_r = T_r \Delta S_r - P_r \Delta V_r$ . بنابراین

$$W = -\Delta U - \Delta U_r = -\Delta U - T_r \Delta S_r + P_r \Delta V_r \quad (۵۳)$$

حال توجه می‌کنیم که در همه حال

$$\Delta V_r = -\Delta V.$$

هم چنین چون یک فرایند دور از تعادل را بررسی می‌کنیم

$$\Delta S_r + \Delta S > 0.$$

با جایگذاری این روابط بدست می‌آوریم

$$W \leq -\Delta(U - T_r S + P_r V) = -\Delta \tilde{G} \quad (۵۴)$$

و یا

$$W_{max} = \tilde{G}_a - \tilde{G}_b \quad (۵۵)$$

که به معنای این است که:

حداکثر کاری که می‌توان در فشار و دمای ثابت منبع از یک سیستم گرفت برابر است با میزان کاهش انرژی گیبس  $\tilde{G}$  آن.

اما اگر در یک فرایند ایستاوار سیستمی از نقاط تعادل هم فشار و هم دما عبور دهیم آنگاه خواهیم داشت:

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS + PdV \quad (۵۶)$$

اما از آنجا که

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (57)$$

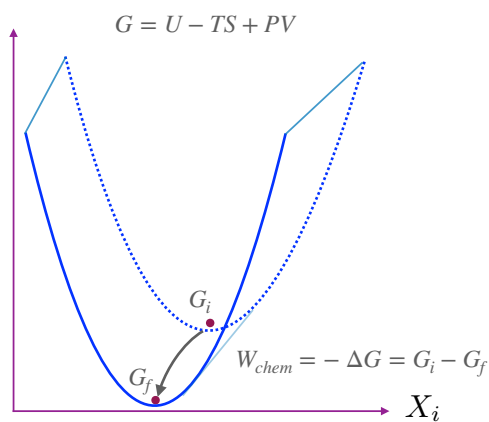
که در آن  $\sum_i \mu_i dN_i$  میزان کار شیمیایی است که روی سیستم ترمودینامیکی انجام می شود، به دست می آوریم:

$$dG = dW_{chem} \quad (58)$$

و یا

$$\Delta G = W_{chem}. \quad (59)$$

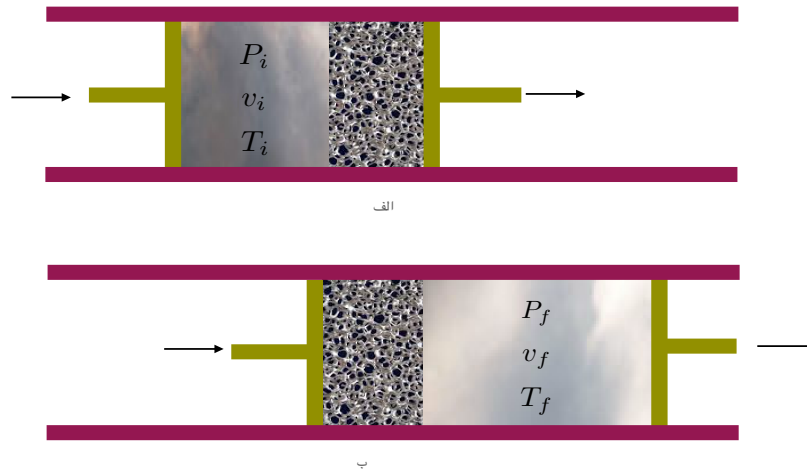
یعنی کار شیمیایی ای که در یک فرایند ایستاوار همدمما و هم فشار بر روی یک سیستم انجام می شود به صورت انرژی پتانسیل گیبس در آن ذخیره می شود. شکل (۱۰) این موضوع را نشان می دهد.



شکل ۱۰: نقاطی که در می نیمم این توابع قرار دارند همگی نقاط تعادل هستند. در یک فرایند ایستاوار همدمما و هم فشار مقدار شیمیایی ای که یک سیستم انجام می دهد دقیقا برابر است با کاهش انرژی گیبس آن.

## ۵ اثر ژول تامسون

اثر ژول تامسون فرآیندی است که برای سرد کردن گازها (البته نه سرد کردن به دماهای خیلی کم) از آن استفاده می شود و چنانکه خواهیم دید یک فرایند با انتروپی ثابت<sup>۲</sup> است. این فرایند در شکل (۱۱) نشان داده شده است. یک محفظه کاملاً از بیرون عایق بندی شده است. در ابتدا گاز در سمت چپ قرار دارد و پیستون سمت راست به دیواره متخلخل چسبیده است. دیواره متخلخل از جنس الیاف شیشه یا پشم یا سرامیک است. پیستون سمت چپ گاز را به طرف این دیواره متخلخل می راند و آن را وارد محفظه سمت راست می کند که در این هنگام فشار آن نیز کم شده است. می توانیم حساب و کتاب کار و گرما و انرژی را بررسی کنیم تا ببینیم چه اتفاقی می افتد.



شکل ۱۱: دو قسمت محفظه با یک دیواره متخلخل (مثل پشم یا سرامیک یا شیشه) از هم جدا شده اند. شکل بالا: گاز در سمت چپ قرار دارد. پیستون گاز را به سمت دیواره می راند و آن را به سمت راست وارد می کند که در آن فشار کمتری دارد.

در ابتدا گاز که تماماً در محفظه سمت چپ قرار دارد دارای انرژی  $U_i$  است. کاری که در این مرحله بر گاز انجام می شود برابر است با

$$W_1 = P_i V_i \quad (۶۰)$$

Isenthalpic'

سپس این گاز مقدار کار

$$W_2 = P_f V_f \quad (61)$$

را روی محیط بیرون (یا پیستون سمت راست) انجام می دهد. انرژی نهایی گاز اکنون برابر است با  $U_f$  و قانون بقای انرژی بیان می کند که:

$$U_i + P_i V_i - P_f V_f = U_f \quad \rightarrow \quad U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f \quad \rightarrow \quad H_i = H_f \quad (62)$$

بنابراین فرایند ژول تامپسون فرایندی هم-انتالپی است که در آن فشار گاز کم می شود. اگر با یک گاز ایده آل سروکار داشته باشیم، هم-انتالپی بودن به معنای همدمای بودن نیز هست زیرا

$$H = U + PV = cNRT + NRT = (c+1)NRT \quad (63)$$

بنابراین در فرایند ژول تامپسون دمای گاز تغییر نمی کند. اما اگر با یک گاز واقعی مثلاً گاز واندروالس سروکار داشته باشیم آنگاه داریم:

$$h = u + Pv = \left(cRT - \frac{a}{v}\right) + \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right]v = cRT - \frac{2a}{v} + \frac{RTv}{v-b} \quad (64)$$

که نشان می دهد با تغییر انتالپی دما نیز می تواند تغییر کند. این که گاز در این فرایند سرد می شود یا گرم بستگی به منحنی تغییرات انتالپی نسبت به دما دارد. این منحنی ها را می توان برای گازهای مختلف بدست آورد. بدست آوردن تحلیلی این منحنی ها چندان آسان نیست زیرا این رابطه معمولاً یک رابطه غیرخطی است. شکل (۱۲) مجموعه خطوط هم-انتالپی را برای یک گاز واقعی نشان می دهد. محور افقی فشار و محور عمودی دما است. در سمت چپ منحنی قرمز رابطه دما با فشار صعودی و در سمت راست آن نزولی است. به همین دلیل این منحنی را منحنی وارونگی<sup>۳</sup> می نامند. بنابراین چنانچه نقطه شروع فرایند در سمت چپ منحنی قرمز رنگ قرار داشته باشد، با کاهش فشار دما نیز کم می شود و چنانچه نقطه شروع در سمت راست منحنی قرمز باشد، با کاهش فشار دمای گاز زیادتر می شود. منحنی قرمز رنگ مکان هندسی تمامی نقاطی است که تغییر دما با فشار در انتالپی ثابت برابر با صفر است. بنابراین معادله منحنی وارونگی برابر است با:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0.$$

برای اینکه معادله این منحنی را برحسب کمیت های ترمودینامیکی مشاهده پذیر بیان کنیم، به ترتیب زیر عمل می کنیم. می دانیم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (65)$$

Inversion Curve<sup>۳</sup>

با توجه به رابطه

$$dH = TdS + VdP \quad (66)$$

بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (67)$$

اما می دانیم که بنابر تعریف ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت برابر است با  $c_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ . رابطه دوم زیر را نیز می توان ثابت کرد و این تمرینی است که خواننده می تواند حل کند:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = c_P. \quad (68)$$

با جایگذاری این دو رابطه در روابط قبلی بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha + V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (69)$$

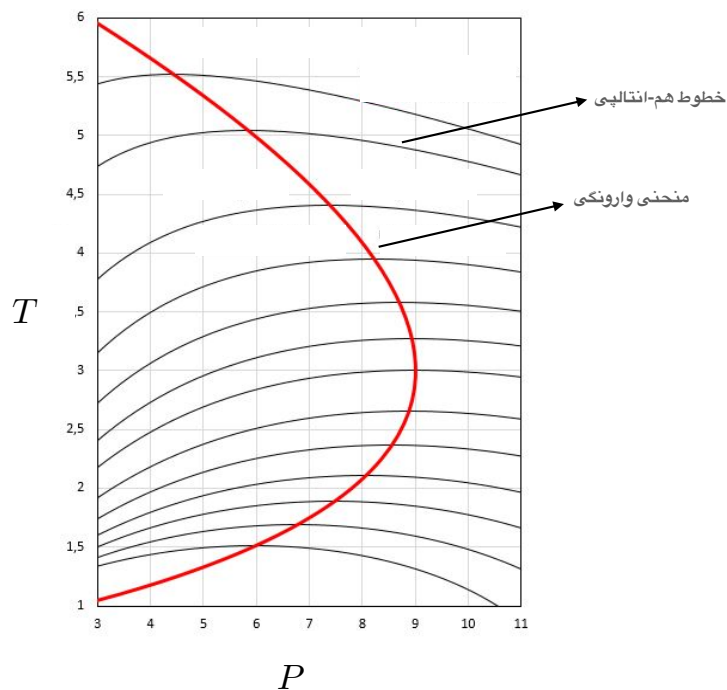
و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = (T\alpha - 1)\frac{V}{c_P}. \quad (70)$$

بنابراین معادله منحنی وارونگی برابر خواهد بود با:

$$T_{inv}\alpha = 1. \quad (71)$$





شکل ۱۲: خطوط هم-انتالپی و منحنی وارونگی برای یک گاز واقعی. این نوع کانتورها برای بسیاری از گازها در دسترس است.

■ **مثال:** منحنی وارونگی را برای گاز واندروالس تعیین کنید.

**حل:**

معادله حالت گاز واندروالس برابر است با:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (72)$$

برای بدست آوردن معادله منحنی وارونگی می بایست ضریب انبساط در فشار ثابت را محاسبه کنیم. داریم

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (73)$$

از این رابطه نتیجه می گیریم

$$dP = \frac{R}{v-b} dT - \frac{RT}{(v-b)^2} dv + \frac{2a}{v^3} dv. \quad (74)$$

با صفر قرار دادن  $dP$  می توانیم با کمی محاسبه ضریب انبساط در فشار ثابت را محاسبه کنیم. نتیجه این است که:

$$\alpha = \frac{R(v-b)}{vRT - \frac{2a}{v^2}(v-b)^2} \quad (75)$$

از آنجا که منحنی وارونگی معادله  $\alpha T = 1$  را دارد به نتیجه زیر می رسیم:

$$RbT = \frac{2a}{v^2}(v-b)^2 \quad (76)$$

اما معادله منحنی وارونگی می بایست بر حسب فشار و دما نوشته شود. به دلیل غیرخطی بودن معادله حالت واندروالس این معادله را تنها به صورت پارامتری می توان بدست آورد. برای این کار معادله آخر را به صورت زیر می نویسیم:

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \quad (77)$$

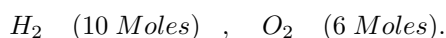
با قرار دادن دما از این رابطه در معادله حالت واندروالس نیز می توانیم فشار را بر حسب  $v$  بدست آوریم:

$$P = \frac{a}{v^2} \left(2\frac{v}{b} - 3\right) \quad (78)$$

روابط (77) و (78) مجموعاً معادله منحنی وارونگی را به صورت پارامتری مشخص می کنند.

## ۶ واکنش های شیمیایی و پتانسیل گیبس

واکنش زیر را در نظر بگیرید که در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۳ درجه سانتی گراد رخ می دهد. مقادیر اولیه عناصر مختلف در محفظه آزمایش عبارتند از:



سوالی که با آن مواجه هستیم این است که: در حالت تعادل چه مقدار هیدروژن و چه مقدار اکسیژن و چه مقدار آب خواهیم داشت؟ مثلاً می خواهیم بفهمیم که آیا همه ده مول هیدروژن مصرف خواهند شد و در پایان یک مول از اکسیژن باقی خواهد ماند و ده مول آب تولید خواهد شد یا اینکه

مثلا تنها هشت مول از هیدروژن مصرف خواهد شد و در پایان دو مول اکسیژن باقی خواهد ماند و هشت مول نیز آب تولید خواهد شد؟ با سوالهایی نظیر این در همه پدیده های طبیعی و صنعتی روبرو هستیم. از واکنش های هسته ای در درون ستارگان تا واکنش های شیمیایی و بیوشیمیایی در درون موجودات زنده تا احتراق در موتورها. ترمودینامیک ما را قادر می سازد به این سوال ها پاسخ دهیم.

تا کنون مطالب مربوط به پتانسیل های گوناگون را به گونه ای شرح داده ایم که انگار تعداد ذرات (اتم ها یا مولکول ها) یعنی  $N$  یک متغیر ترمودینامیکی نیست. اکنون موقع آن فرارسیده است که جایگاه این متغیر را به آن بازگردانیم. دلیل اش این است که می خواهیم به واکنش های شیمیایی بپردازیم که در آن چندگونه ذره در سیستم ترمودینامیکی وجود دارد و تعداد این ذرات در واکنش شیمیایی تغییر می کند. به همین دلیل عبارت انرژی را می بایست به صورت زیر بنویسیم:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \quad (80)$$

که در آن  $K$  تعداد انواع ذرات است. (از این به بعد برای سادگی بجای ذره، اتم و مولکول از واژه عنصر استفاده می کنیم. بنابراین عنصر می تواند یک نوع اتم یا مولکول باشد.) در نتیجه تابع گیبس به صورت زیر خواهد بود:

$$G \equiv U - TS + PV = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \quad (81)$$

وقتی که تنها یک نوع عنصر داریم، تابع گیبس برابر است با

$$G = \mu N \quad (82)$$

در نتیجه به جاست که پتانسیل شیمیایی را تابع گیبس بر واحد تعداد ذرات بنامیم یا بگوییم که  $\mu$  چگالی پتانسیل گیبس یعنی  $g = \frac{G}{N}$  است. در حالت کلی تر می توانیم بنویسیم:

$$g = \frac{G}{N} = \sum_{i=1}^K \mu_i x_i \quad x_i = \frac{N_i}{N}. \quad (83)$$

در این رابطه  $x_i$  درصد ذرات عنصر نوع  $i$  ام است. طبیعی است که  $\sum_{i=1}^K x_i = 1$  یعنی مجموع درصدها برابر با یک است. به این ترتیب می توانیم بگوییم که  $\mu_i$  چگالی جزئی پتانسیل گیبس برای عنصر  $i$  ام است. درصدهای  $x_i$  در ابتدا توسط ما تعیین می شود یعنی اینکه چقدر از هر ماده در ظرفی که قرار است واکنش شیمیایی در آن انجام شود ریخته ایم. اما در پایان واکنش شیمیایی و قوانین ترمودینامیک اند که تعیین می کنند درصدهای نهایی چه هستند. حال یک واکنش نمونه مثل واکنش زیر را در نظر بگیریم.



می توانیم این واکنش را به شکل زیر نیز نشان دهیم:



یا به طور کلی می توانیم برای هر واکنشی که  $K$  عنصر در آن دخالت دارند، بنویسیم

$$0 \leftrightarrow \sum_{i=1}^K \nu_i A_i. \quad (86)$$

در واکنش ساده تشکیل آب داریم:

$$\nu_{H_2} = -2 \quad \nu_{O_2} = -1 \quad \nu_{H_2O} = +2. \quad (87)$$

منفی بودن یک عدد به معنای این است که در واکنش مربوطه ماده مربوطه مصرف می شود و مثبت بودن آن به معنای این است که آن ماده تولید می شود. به این ترتیب هر واکنش شیمیایی با مجموعه ای از اعداد صحیح  $\nu_i$  تعریف و مشخص می شود. حال به وضعیت تعادل یک واکنش شیمیایی توجه می کنیم. از آنجا که این واکنش در دما و فشار ثابت محیط انجام می شود، در نقطه تعادل تابع گیبس آن در نقطه می نیم خود قرار دارد. بنابراین داریم:

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (88)$$

که در آن  $dN_i$  میزان تغییرات تعداد ذرات عنصر  $i$  است. اما در هر واکنش شیمیایی می دانیم که به ازای هر  $\nu_i$  مول که از ماده  $i$  ام مصرف می شود،  $\nu_j$  مول از عنصر  $j$  ام مصرف خواهد شد. بنابراین داریم:

$$\frac{dN_i}{\nu_i} = \frac{dN_j}{\nu_j} \quad \forall \quad \forall i, j, \quad (89)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dN_i = \nu_i d\tilde{N}. \quad (90)$$

دقت کنید که  $d\tilde{N}$  یک ضریب تناسب است که اگر آن را تعیین کنیم می توانیم میزان مصرف هر کدام از عناصر را پیدا کنیم. بنابراین داریم

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i (\nu_i d\tilde{N}) \quad (91)$$

و یا

$$dG = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) d\tilde{N} \quad (92)$$

در نتیجه در نقطه تعادل شرط زیر برقرار است:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (93)$$

می دانیم که واکنش وقتی به تعادل می رسد خواهیم داشت:

$$N_i = N_i(0) + \Delta N_i = N_i(0) + \nu_i \Delta \tilde{N} \quad (94)$$

بنابراین باید کمیت  $\Delta \tilde{N}$  را پیدا کنیم تا میزان مصرف همه مول ها را پیدا کنیم. اما رابطه (93) به ما کمک می کند که  $\Delta \tilde{N}$  را پیدا کنیم و میزان عناصر نهایی را بفهمیم؟ برای پاسخ به این سوال دقت می کنیم که پتانسیل های شیمیایی برای این سیستم ترمودینامیکی که از معادله حالت اصلی آن بدست می آیند به صورت زیر هستند:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, N_1, N_2, \dots, N_k) \quad (95)$$

بنابراین شرط تعادل به صورت زیر نوشته می شود

$$\sum_{i=1}^K \mu_i(T, P, N_1, N_2, \dots, N_k) \nu_i = 0 \quad (96)$$

و یا با توجه به رابطه  $N_i = N_i(0) + \nu_i \Delta \tilde{N}$  شرط تعادل به صورت زیر خواهد بود:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i(T, P, \{N_i(0) + \nu_i \Delta \tilde{N}\}) \nu_i = 0 \quad (97)$$

هرگاه معادله اصلی این سیستم ترمودینامیکی را داشته باشیم (که البته ترمودینامیک این معادله را به ما نمی دهد بلکه از طریق مکانیک آماری و با دانستن برهم کنش بین مولکولهای مختلف می توانیم آن را بدست آوریم) می توانیم پتانسیل های شیمیایی یعنی (95) را تعیین کنیم و در نتیجه معادله بالا یک معادله بر حسب یک متغیر یعنی  $\Delta \tilde{N}$  خواهد بود که بر حسب مقادیر اولیه عناصر و هم چنین فشار و دما و نوع واکنش شیمیایی یعنی  $\nu_i$  ها تعیین می شود. این معادله البته یک معادله خیلی پیچیده و غیرخطی است و حل کردن آن به صورت تحلیلی ممکن نیست ولی علی الاصول به صورت عددی می توان آن را حل کرد. به عنوان مثال در مورد واکنشی که در ابتدای این بخش نام برده ایم این معادله شکل زیر را خواهد داشت:

$$2\mu_{H_2}(300, 1, 10 + 2\Delta \tilde{N}) + \mu_{O_2}(300, 1, 6 + \Delta \tilde{N}) - 2\mu_{H_2O}(300, 1, 2\Delta \tilde{N}) = 0 \quad (98)$$

که البته می بایست پتانسیل های شیمیایی را از معادله حالت اصلی در این رابطه جایگزین کرد. باید تاکید کنیم که بدست آوردن معادله اصلی تنها با در نظر گرفتن مدل میکروسکوپی یعنی انرژی برهم کنش مولکولها امکان پذیر است و این کاری است که در مکانیک آماری انجام می دهیم. در آنجا نیز یاد خواهیم گرفت که این معادله را تنها با روش های تقریبی و اختلالی می توان بدست آورد. ولی به هر حال یک بار که این معادله، با هر درجه تقریبی بدست آید، می توان پتانسیل های شیمیایی را معین کرد و معادله بالا را حل کرد. در عین حال در بسیاری از مواقع با ترکیبی از روش های تحلیلی و تجربی می توانیم به سراغ حل این گونه مسایل برویم و هم چنین در بسیاری از موارد وضعیت تعادل نهایی را می توانیم با مشاهده مستقیم و اندازه گیری غلظت مواد مختلف معین کنیم و در عوض سعی کنیم با استفاده از ترمودینامیک به سوالات دیگری پاسخ گوئیم که درجای خود اهمیت بسیار دارند.

می دانیم که میزان پیشرفت واکنش نهایتا با عدد  $\Delta\tilde{N}$  مشخص می شود، چرا که این عدد است که تعیین می کند بقیه مواد یا عناصر هم تا چه حدی مصرف خواهند شد. البته اگر از همه مواد و عناصر به اندازه کافی وجود داشته باشد واکنش به میزان دلخواه پیش خواهد رفت اما ممکن است در اثر کمبود مواد و عناصر یک واکنش به آن میزانی که پتانسیل گیبس اجازه می دهد نیز پیشرفت نکند. برای فهم بهتر این موضوع توجه می کنیم که در هر واکنش میزان مصرف هر کدام از عناصر  $A_i$  با عدد  $\nu_i$  مشخص می شود. می دانیم که میزان هر کدام از عناصر در یک لحظه از واکنش عبارت است از:

$$\begin{aligned} N_1 &= N_1(0) + \nu_1 \Delta\tilde{N} \\ N_2 &= N_2(0) + \nu_2 \Delta\tilde{N} \\ \dots &= \dots \\ N_K &= N_K(0) + \nu_K \Delta\tilde{N}. \end{aligned} \quad (99)$$

اگر هر کدام از این مواد (یا به دلیل کم بودن میزان اولیه آن یعنی کم بودن مثلا  $N_i(0)$ ) یا به دلیل زیاد بودن مصرف سرانه آن (یعنی زیاد بودن اندازه  $\nu_i$ ) برابر با صفر شود به این معناست که واکنش متوقف می شود. حال به تعاریف زیر توجه می کنیم:

الف:  $\Delta\tilde{N}_{max}$  بیشترین مقداری است که به ازای آن همه  $N_i$  ها مثبت باقی بمانند.

ب:  $\Delta\tilde{N}_{min}$  کمترین مقداری است که به ازای آن همه  $N_i$  ها مثبت باقی بمانند. بنابراین مقدار  $\Delta\tilde{N}$  بین دو حد زیر قرار دارد:

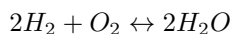
$$\Delta\tilde{N}_{min} \leq \Delta\tilde{N} \leq \Delta\tilde{N}_{max}.$$

اگر  $\Delta \tilde{N}$  به حد بالایی یعنی  $\Delta \tilde{N}_{max}$  برسد به معنای این است که واکنش به طرف راست آنقدر پیش رفته است که یکی از مواد سمت چپ تمام شده است. به همین ترتیب اگر به حد پایینی برسد یعنی مساوی  $\Delta \tilde{N}_{min}$  شود به این معناست که واکنش به طرف چپ آنقدر پیش رفته است که یکی از مواد سمت راست تمام شده است. می توانیم میزان پیشرفت واکنش را با پارامتر زیر بسنجیم

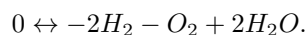
$$\epsilon := \frac{\Delta \tilde{N} - \Delta \tilde{N}_{min}}{\Delta \tilde{N}_{max} - \Delta \tilde{N}_{min}} \quad (100)$$

این پارامتر بین یک و صفر است. یک یا صفر شدن آن به این معناست که واکنش در جهت راست یا چپ تا تمام شدن یکی از مواد و عناصر پیش رفته است.

■ مثال: واکنش



را در نظر بگیرید که می توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:



فرض کنید در ابتدا ۱۰ مول هیدروژن و ۱۲ مول اکسیژن و چهار مول آب داشته باشیم، در این صورت:

$$\begin{aligned} N_{H_2} &= 10 - 2\Delta \tilde{N} \\ N_{O_2} &= 12 - \Delta \tilde{N} \\ N_{H_2O} &= 4 + 2\Delta \tilde{N}. \end{aligned} \quad (101)$$

در این صورت خواهیم داشت:

$$\Delta \tilde{N}_{min} = -2 \quad \Delta \tilde{N}_{max} = 5, \quad (102)$$

و در نتیجه

$$\epsilon = \frac{\Delta \tilde{N} + 2}{7}. \quad (103)$$

با پیدا کردن مقدار  $\Delta \tilde{N}$  و جایگذاری آن در رابطه بالا می فهمیم که واکنش تا چه مقدار و در کدام جهت پیش رفته است.

حال به سوال مهم دیگری می پردازیم و آن اینکه یک واکنش خاص چه مقدار گرما تولید می کند. نخست توجه می کنیم که با داشتن مقادیر اولیه مول های مواد شیمیایی و مقادیر نهایی آن ها می توانیم انتالپی اولیه و نهایی را حساب کنیم و با توجه به آنچه که در ابتدای این درس در مورد پتانسیل انتالپی دیدیم می فهمیم که حداقل چه مقدار گرما در این واکنش تولید می شود، زیرا قبلا بدست آوردیم که میزان گرمای گرفته شده از یک سیستم ترمودینامیکی وقتی از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  می رود، چقدر است:

$$-\Delta Q \geq H_a - H_b \quad (104)$$

دقت کنید که از آنجا که انتالپی یک تابع حالت است مهم نیست که این سیستم از چه مسیری (ایستاوار یا غیرایستاوار) از نقطه ابتدایی به نقطه انتهایی می رود. حال فرض کنید که یک واکنش به حال تعادل خود رسیده است و به طور پیوسته با یک نرخ معین مواد مختلف در این واکنش شرکت می کنند. این نرخ طبیعتا توسط پارامتر  $\lambda := \frac{d}{dt} \Delta \tilde{N}$  بیان می شود زیرا اگر این نرخ را داشته باشیم نرخ تولید یا مصرف بقیه مواد نیز یک به یک بدست می آید. از خود می پرسیم که نرخ جذب گرما در این واکنش چقدر است. یعنی علاقمند به کمیت  $\dot{q} := \frac{dQ}{dt}$  هستیم. طبیعتا اگر این عبارت منفی شود به معنای این است که واکنش شیمیایی به جای جذب گرما، آن را تولید می کند. برای محاسبه این کمیت توجه می کنیم که در فشار ثابت رابطه

$$dH = TdS \quad (105)$$

به ما اجازه می دهد که قرار دهیم:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{TdS}{dt} \quad (106)$$

اما با توجه به رابطه  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$  داریم

$$\frac{dQ}{dt} = -T \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right). \quad (107)$$

اما می توانیم بنویسیم:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{dG}{dt} \right) \quad (108)$$



سپس می توانیم بنویسیم

$$\left(\frac{dG}{dt}\right) = \frac{d\Delta\tilde{N}}{dt} \left(\frac{\partial G}{\partial\Delta\tilde{N}}\right) \quad (109)$$

جمله  $\frac{d\Delta\tilde{N}}{dt}$  همان نرخ مصرف مواد است که جزء داده های مسئله و یک پارامتر ثابت است. بنابراین باید کمیت  $\left(\frac{\partial G}{\partial\Delta\tilde{N}}\right)$  را حساب کنیم. اما این کمیت برابر است با:  $\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i$ . در نتیجه با ترکیب کردن همه آنچه که تا کنون دریافته ایم خواهیم داشت:

$$\dot{q} = -T\lambda \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i\right). \quad (110)$$

دقت کنید که در نقطه تعادل عبارت داخل پرانتز برابر با صفر است اما مشتق آن نسبت به دما صفر نیست.

## ۷ مسئله ها:

■ مسئله یک: نشان دهید که برای یک گاز کامل

(الف)

$$F = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - nRT \ln V - AT + B \quad (111)$$

(ب)

$$G = \int C_P dT - T \int \frac{C_P}{T} dT + nRT \ln P - CT + D \quad (112)$$

که  $A, B, C$  و  $D$  ثوابت مساله هستند.

■ مسئله دو: معادلات زیر را بدست آورید.

(الف)

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V \quad (113)$$

(ب)

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (114)$$

(ج)

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left( \frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_P \quad (115)$$

(د)

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (116)$$

■ **مسئله سه:** نشان دهید که دیفرانسیل‌های سه تابع ترمودینامیکی  $U$ ،  $H$  و  $F$  را می‌توان به صورت‌های زیر نوشت

$$dU = (C_P - PV\beta)dT + V(\kappa P - \beta T)dP \quad (117)$$

$$dH = C_P dT + V(1 - \beta T)dP \quad (118)$$

$$dF = -(PV\beta + S)dT + PV\kappa dP \quad (119)$$

■ **مسئله چهار:** یک گاز از معادلات حالت زیر پیروی می‌کند

$$P = \frac{U}{V} \quad T = 3B \left( \frac{U^2}{NV} \right)^{1/3} \quad (120)$$

که  $B$  یک ثابت مثبت است. همچنین سیستم از اصل نرنست ( $S \rightarrow 0$  وقتی  $T \rightarrow 0$ ) پیروی می‌کند. گاز در ابتدا دارای دمای  $T_i$  و فشار  $P_i$  است و تحت فرایند ژول-تامسون قرار می‌گیرد. اگر فشار نهایی  $P_f$  باشد، دمای نهایی  $T_f$  چقدر است؟

■ **مسئله پنج:** یک سوراخ در دیواره بین دو زیر سیستم یکسان از نظر شیمیایی باز شده است. هر کدام از زیرسیستم‌ها در برهمکنش با یک منبع فشار با فشار  $P^r$  است. از اصل انتالپی کمینه استفاده کنید تا نشان دهید در تعادل  $T^{(1)} = T^{(2)}$  و  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ .

■ **مسئله شش:** برای یک سیال واندروالس ایده آل نشان دهید که انتالپی مولی با صورت زیر است:

$$h = -\frac{2a}{v} + RT \left( c + \frac{v}{v-b} \right). \quad (121)$$

اگر سیال از  $v_i$  به  $v_f$  منتقل شود که  $v_f > v_i$ ، آنگاه دمای نهایی  $T_f$  را بر حسب  $T_i$  و سایر داده ها بدست آورید. تغییرات دما را برای گاز  $CO_2$  در صورتی حساب کنید که دمای میانگین  $0C$ ، فشار میانگین  $10^7 Pa$ ، و تغییرات فشار  $10^6 Pa$  است. ظرفیت گرمایی مولی  $c_p$  برای  $CO_2$  در دما و فشار مد نظر  $29.5 J/mole - K$  است. محاسبات را تا مرتبه اول در  $b/v$  و  $a/RTv$  انجام دهید.

■ **مسئله هفت:** فشار وارد بر هر سمت از پیستون داخلی در مثال ۱ فصل ۶ کتاب را برای موقعیت دلخواه پیستون حساب کنید. سپس با انتگرال گیری کار انجام شده در مثال ۱ را حساب کنید و با مقدار بدست آمده در آنجا مقایسه کنید.

■ **مسئله هشت:** یک مول گاز تک اتمی ایده آل در یک سیلندر با پیستون متحرک قرار دارد. در سمت دیگر پیستون منبع فشار با فشار  $P_1$  قرار دارد. چه مقدار گرما باید به گاز داده شود تا حجم از  $20$  به  $50$  لیتر اضافه شود.

■ **مسئله نه:** دو مایع واندروالس ایده آل داخل سیلندری قرار دارند که به وسیله یک پیستون قابل حرکت از هم جدا شده اند. از هر کدام از دو مایع یک مول داریم و ثوابت واندروالس  $b$  و  $c$  دو مایع یکسان است. و ثابت واندروالس  $a$  برای آنها به ترتیب  $a_1$  و  $a_2$  است. کل سیستم با منبعی گرمایی با دمای  $T$  در تماس است. پتانسیل هلمهولتز سیستم این دو گاز را به صورت تابعی از  $T$  و حجم کل  $V$  به دست آورید. اگر حجم کل سیستم دو برابر شود در حالیکه پیستون بین دو گاز بتواند دوباره تنظیم شود، کاری که توسط سیستم انجام می شود چقدر است؟ (مسئله ۵.۳.۲ را به خاطر آورید.)

■ **مسئله ده:** دو زیر سیستم در یک سیلندر به وسیله پیستونی از هم جدا شده اند. هر زیر سیستم از ترکیب یک مول گاز هلیوم و یک مول گاز نئون تشکیل شده است (که هر کدام را به شکل گاز تک اتمی ایده آل در نظر بگیرید). پیستون در وسط سیلندر قرار دارد و هر زیر سیستم  $10$  لیتر حجم اشغال می کند. دیواره های سیلندر اجازه انتقال گرما را می دهند و سیستم در تماس با یک منبع گرمایی با دمای  $100$  درجه سانتی گراد است. پیستون برای هلیوم نفوذپذیر است اما برای نئون نفوذناپذیر است. می دانیم پتانسیل هلمهولتز مخلوطی از گازها برابر است با مجموع پتانسیل هلمهولتزهای تک تک آنها که به صورت تابعی از دما و حجم هستند. نشان دهید که برای این سوال رابطه زیر را خواهیم داشت.

$$F = N \frac{T}{T_0} f_0 - \frac{3}{2} N R T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - N_1 R T \ln \left( \frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N_1} \right) - N_2^{(1)} R T \ln \left( \frac{V^{(1)} N_0}{V_0 N_2^{(1)}} \right) - N_2^{(2)} R T \ln \left( \frac{V^{(2)} N_0}{V_0 N_2^{(2)}} \right) \quad (122)$$

که در رابطه بالا  $T_0$ ،  $f_0$ ،  $V_0$  و  $N_0$  ویژگی های حالت استاندارد هستند (مسئله ۵.۳.۱ را به یاد آورید).  $N$  عدد مولی کل است و  $N_2^{(1)}$  عدد مولی نئون در زیر سیستم یک است. و  $V^{(1)}$  و  $V^{(2)}$  حجم زیر سیستم ها است. مقدار کار لازم برای اینکه پیستون در موقعیتی قرار

گیرد که حجم زیر سیستم‌های اول و دوم به ترتیب ۵ لیتر و ۱۵ لیتر باشد را به دست آورید؟ این کار را از دو روش محاسبه کنید. هم با استفاده از تغییرات  $F$  و هم با انتگرال گیری مشابه تمرین هفت.

■ **مسئله یازده:** نیم مول  $H_2S$ ،  $\frac{3}{4}$  مول  $H_2O$ ، دو مول  $H_2$  و ۱ مول  $SO_2$  در ظرفی با دمای  $300K$  و فشار  $10^4 Pa$  قرار دارند. این اجزا داخل ظرف تحت واکنش شیمیایی زیر هستند.



الف) شرط تعادل را برحسب پتانسیل مولار جزئی گیس بنویسید.

ب) نشان دهید که

$$N_{H_2} = 2 - 3\tilde{\Delta N} \quad (124)$$

و به همین ترتیب برای سایر اجزا نشان دهید. برای چه مقداری از  $\tilde{\Delta N}$  هر  $N_J$  از بین می‌رود؟

پ) نشان دهید که  $\Delta N_{max} = \frac{2}{3}$  و  $\Delta N_{min} = -\frac{3}{8}$ . کدام اجزا در هر یک از شرایط قبل تمام می‌شوند؟

ت) فرض کنید راه حلی برای شرایط تعادل بگوید که  $\tilde{\Delta N} = \frac{1}{4}$ . درجه این واکنش چند است؟ نسبت‌های مولی هر یک از اجزا در این مخلوط تعادلی چیست؟

ث) فرض کنید که فشار بیشتر شده است و راه حل قبلی تبدیل شده است به  $\tilde{\Delta N} = 0.8$ . درجه واکنش چند است؟ نسبت‌های مولی هر یک از اجزا چند هستند؟

■ **مسئله دوازده:** فرض کنید گازی که در تمرین هشت داشتیم مایع واندروالس ایده‌آل با ثوابت واندروالس متعلق به آرگون باشد (جدول ۳.۱ کتاب کالن). همان موارد خواسته شده در تمرین هشت را برای این حالت به دست آورید.

■ **مسئله سیزده:** در این مساله می‌خواهیم اصل بیشینه انتروپی را کمی مورد بررسی قرار دهیم. برای این منظور دو سیستم  $A$  و  $B$  در نظر بگیرید که با یک دیوار گرمابر، قابل حرکت و نفوذپذیر از هم جدا شده‌اند. همچنین فرض کنید  $V_A + V_B = V$ ،  $N_A + N_B = N$  و  $U = U_A + U_B$  و مجموعه دو سیستم از کل دنیا جدا شده است. (بعبارتی مجموعه بی‌درروست). اکنون می‌خواهیم شرایط تعادل را بر اساس اصل بیشینه انتروپی پیدا کنیم. برای این منظور نیاز است کمی با مفهوم وردش‌گیری که قبلا در مکانیک لاگرانژی دیده‌اید، دست و پنجه نرم کنیم.

الف) با وردش‌گیری از  $V, N$  و  $U$  استدلال کنید و نشان دهید

$$\begin{aligned}\delta N_A &= -\delta N_B \\ \delta U_A &= -\delta U_B \\ \delta V_A &= -\delta V_B\end{aligned}\quad (125)$$

اکنون فرض کنید که انتروپی کل سیستم  $S = S_A + S_B$  به مقدار  $\Delta S$  تغییر کند. این تغییرات می‌توان بر اساس مراتب اول و بالاتر وردش انتروپی بدین صورت نوشت

$$\Delta S = \delta S + \delta^2 S \quad (126)$$

ب) طبق اصل انتروپی، می‌دانیم در حالت تعادل  $\delta S = 0$ . اکنون  $\delta S$  را بر حسب مشتق‌های جزئی سیستم اول  $U_1, V_1$  و  $N_1$  و همینطور سیستم دوم بنویسید و شرط حالت تعادل را بیابید.

ج) حال می‌خواهیم نشان دهیم  $\delta^2 S < 0$ . بدین منظور، وردش مرتبه دوم انتروپی را بر حسب مشتق‌های جزئی مرتبه دوم انتروپی و وردش‌های مرتبه اول  $U, N, V$  بنویسید.

د) با استفاده از وردش‌گیری از قانون اول ترمودینامیک، نشان دهید

$$\delta^2 S = -\frac{1}{2T}(\delta S \delta T - \delta P \delta V + \delta \mu \delta N) < 0 \quad (127)$$

از روابط تجربی در ترمودینامیک می‌دانیم که  $C_P$  کمیت مثبتی است. در ادامه مساله می‌خواهیم مثبت بودن آن را بر اساس همین وردش‌گیری نشان دهیم. ضمناً از این به بعد در مساله تنها یک سیستم ایزوله در نظر بگیرید.

ه) وردش مرتبه اول انتروپی،  $\delta S$ ، را بر حسب وردش فشار، دما و تعداد ذرات بنویسید. همین‌کار را برای حجم و پتانسیل شیمیایی تکرار کنید

و) با استفاده از اینکه دیفرانسیل انرژی گیبس  $G$  کامل است، ۳ رابطه بین مشتق‌های جزئی بیابید.

ز) اکنون با کمک روابطی که در بخش قبل بدست آوردید، نشان دهید

$$\delta^2 S = \frac{-1}{2T} \left( \frac{C_P}{T} (\delta T)^2 - 2\alpha V \delta T \delta P + \beta V (\delta P)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\delta N)^2 \right) \quad (128)$$

و استدلال کنید که چرا  $C_P > 0$ .

■ **مسئله چهارده:** فرض کنید تابعیت انرژی درونی یک سیستم را برحسب دما و حجم می‌دانیم. نشان دهید فشار از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\frac{P}{T} = \int \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{dT}{T^2} + f(V) \quad (129)$$

که در آن  $f(V)$  تابعی نامشخص از  $V$  است.

■ **مسئله پانزده:** دیدیم برای یک سیستم ترمودینامیکی در شرایطی خاص هر یک از سه تابع  $F, H, G$  کمینه خواهند بود. آیا قوانینی مشابه

برای توابع ماسیو  $S[\frac{1}{T}], S[\frac{P}{T}], S[\frac{1}{T}, \frac{P}{T}]$  وجود دارد؟

فرض کنید تابعیت انرژی درونی یک سیستم را برحسب دما و حجم می‌دانیم. نشان دهید فشار از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\frac{P}{T} = \int \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{dT}{T^2} + f(V) \quad (130)$$

که در آن  $f(V)$  تابعی نامشخص از  $V$  است.

## ۸. قدردانی

تمامی مسئله‌های این فصل و همه فصل‌های درسنامه توسط معلم‌های تمرین درس یعنی خانم ریحانه آقایی صائم و آقایان پارسا رنگریز، کوروش علامه و عرفان عباسقلی نژاد انتخاب شده و به صورت تایپ شده به متن درسنامه اضافه شده‌اند. هم‌چنین آقای حسن براتی دانشجوی این درس در نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۴۰۲، تمامی درسنامه‌ها را با دقت خوانده و اشکالات فراوان آنها را یادآوری و تصحیح کرده‌اند.