

پایداری سیستم های ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

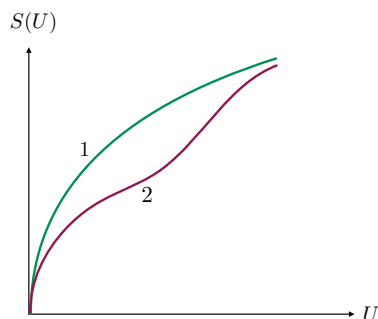
۱۲ خرداد ۱۴۰۲

۱ مقدمه

به عنوان یک اصل موضوع ترمودینامیک در همان ابتدا یاد گرفتیم که آنتروپی یک تابع فزونور و صعودی از انرژی است. هم چنین می دانیم که

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \quad (1)$$

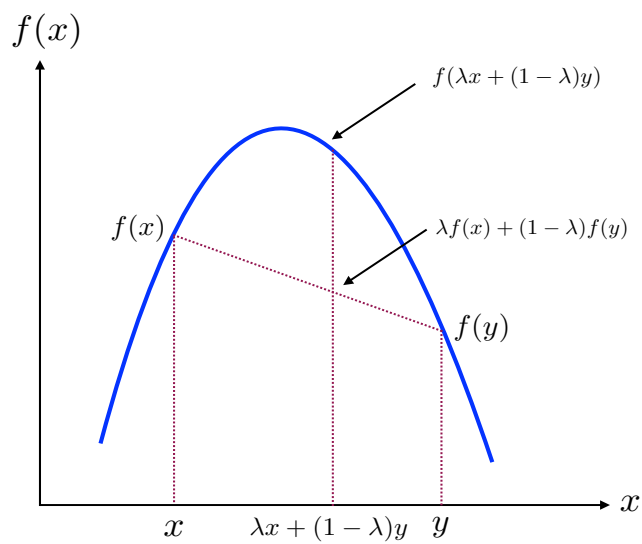
اصل موضوع چهارم ترمودینامیک بیان می کند که در انرژی های صفر دما می بایست به سمت صفر میل کند. با توجه به رابطه بالا معنای این اصل موضوع این است که تابع آنتروپی می بایست مطابق نمونه های نشان داده شده در شکل (۱) باشد.



شکل ۱: از بین دو تابع نشان داده شده در این شکل که هر دو توابع صعودی هستند، تنها تابع شماره ۱ است که می تواند نشان دهنده تابع انرژی بر حسب انرژی باشد.

در این درس می خواهیم نشان دهیم که تابع آنتروپی می بایست یک خاصیت مهم دیگر نیز داشته باشد و آن خاصیت تحدب^۱ است. در واقع نشان خواهیم داد که برای پایداری سیستم های ترمودینامیکی لازم است که آنتروپی یک تابع محدب از انرژی و حجم باشد. لااقل در همسایگی یک نقطه تعادل این خاصیت تحدب می بایست حتما برقرار باشد تا آن نقطه تعادل یک نقطه تعادل پایدار باشد. در بخش های بعد نیز از همین موضوع استفاده خواهیم کرد و نشان خواهیم داد که بقیه پتانسیل های ترمودینامیکی مثل تابع انرژی، تابع انرژی آزاد هلمهولتز، تابع آنتالپی و تابع گیبس نیز دارای خاصیت های تحدب یا تقعر معینی هستند. این خواص تحدب و تقعر تنها خواص ریاضی و زیباشناسانه نیستند بلکه نتایج عمیق فیزیکی در بر دارند که به آنها خواهیم پرداخت. نخست بهتر است با تعریف تابع محدب و تابع مقعر آشنا شویم. شکل (۲) یک تابع محدب را^۲ را نشان می دهد.

^۱convexity
^۲Convex Down

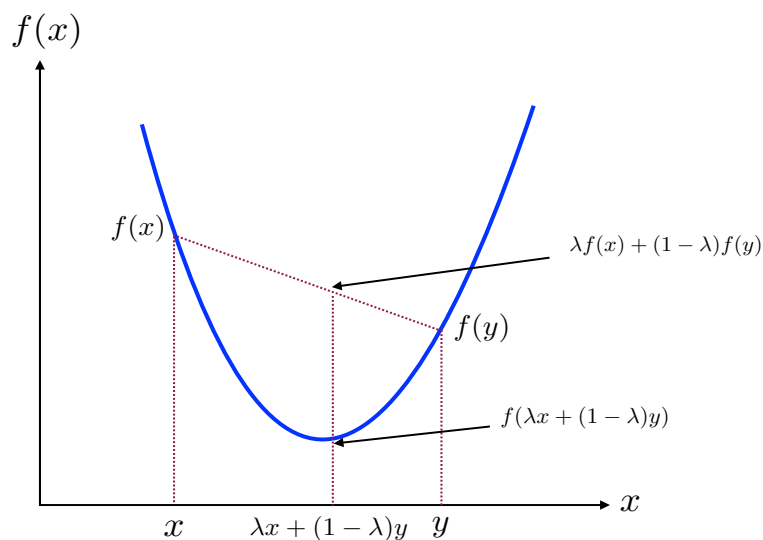


شکل ۲: یک تابع محدب

شکل (۳) نیز یک تابع مقعر^۳ را نشان می دهد. تابع محدب دارای این خاصیت است که منحنی اش همواره زیر خطوط مماس بر آن قرار

دارد.

Convex^۳



شکل ۳: یک تابع مقعر

تابع مقعر هم دارای این خاصیت است که منحنی اش همواره بالاتر از خطوط مماس بر آن قرار می گیرد. یک خاصیت تعریف کننده دیگرش این است که:

$$\lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2) \leq f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \quad \forall x_1, x_2, \lambda \in [0, 1]. \quad (2)$$

هر گاه در رابطه بالا قرار دهیم

$$x_1 = x - \epsilon, \quad x_2 = x + \epsilon \quad \lambda = \frac{1}{2}, \quad (3)$$

به نتیجه زیر می رسیم

$$2f(x) \leq f(x - \epsilon) + f(x + \epsilon), \quad (4)$$

که پس از بسط بر حسب ϵ منجر به نتیجه زیر خواهد شد:

$$0 \leq \frac{d^2 f}{dx^2}. \quad (5)$$

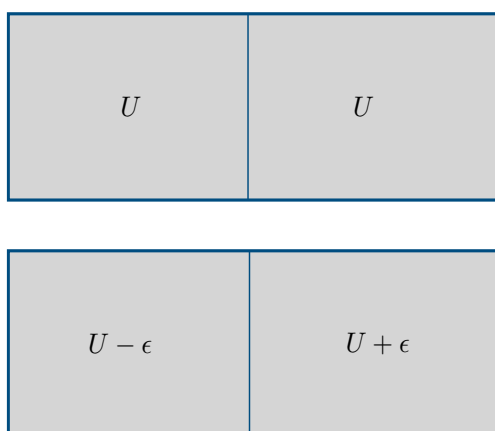
البته این خاصیت منحصر به توابع یک متغیره نیست و می توان آن را برای توابع چند متغیره نیز به صورت زیر تعریف کرد. یک تابع چند متغیره $f(\mathbf{x})$ محدب است اگر در شرط زیر صدق کند:

$$\lambda f(\mathbf{x}_1) + (1 - \lambda)f(\mathbf{x}_2) \leq f(\lambda\mathbf{x}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{x}_2) \quad \forall \mathbf{x}_1 \text{ and } \mathbf{x}_2, \lambda \in [0, 1]. \quad (6)$$

آنچه که گفتیم به سادگی به توابع محدب رو به بالا نیز تعمیم داده می شود تنها کافی است که جهت نامساوی ها را در تعاریف بالا وارون کرد. حال که شناخت کافی از این توابع بدست آورده ایم می توانیم به تابع آنتروپی توجه کنیم. بررسی بیشتر درباره خواص ریاضی این توابع را در چارچوب توابع آنتروپی انجام می دهیم.

۲ تابع آنتروپی و پایداری حالت های ترمودینامیکی

یک گاز همگن را در نظر بگیرید که در یک ظرف نشان داده شده در شکل (۴) به تعادل رسیده است.



شکل ۴: حالت نشان داده در بالا می بایست یک حالت تعادل پایدار باشد. بنابراین هر افت و خیزی در آن حالت می بایست خنثی شود و حالت های جدید دوباره به آن حالت برگردند. یک شکل مشابه برای افت و خیز حجم یا هر متغیر دیگری می توان تصور کرد.

دیواره رسانا ظرف را به دو قسمت مساوی تقسیم کرده و هر کدام از دو نیمه ظرف کاملاً شبیه به هم هستند. اگر انرژی هر نیمه را با U نمایش دهیم، آنتروپی سیستم برابر است با: $2S(U, V)$. حال تصور کنید که در اثر یک افت و خیز ϵ قسمتی از انرژی به اندازه ϵ از سمت چپ به سمت راست منتقل شود. در این صورت آنتروپی این سیستم برابر است با: $S(U + \epsilon, V) + S(U - \epsilon, V)$. اگر آنتروپی جدید از آنتروپی اولیه ظرف بیشتر باشد به این معناست که حالت اولیه یک حالت تعادل نبوده است. بنابراین شرط پایدار بودن تعادل این است که آنتروپی جدید از آنتروپی از اولیه کمتر باشد تا گاز دیواره به همان حالت اول برگردد و این افت و خیز را خنثی کند. این وضعیت درست مثل وقتی است که یک توپ در می نیم یک چاه پتانسیل به تعادل رسیده است. شرط پایدار بودن تعادل این است که اگر توپ در اثر افت و خیزی به اطراف برود پتانسیل آن را به نقطه تعادل اولیه اش برگرداند. در واقع اگر توپ در نقطه ماکزیمم یا تخت یک پتانسیل قرار داشته باشد بازهم نیروی وارد بر توپ صفر است اما مسئله این است که این نقاط، وضعیت های پایدار تعادلی نیستند. در مورد آنتروپی نیز همین وضعیت حاکم است. بنابراین انتظار داریم که شرط زیر برقرار باشد:

$$2S(U, V) \geq S(U + \epsilon, V) + S(U - \epsilon, V). \quad (7)$$

معنای این رابطه این است که آنتروپی یک تابع محدب رو به پایین از متغیر انرژی است و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \leq 0. \quad (8)$$

این آزمایش ذهنی را می توانستیم با دیواره متحرک و بدون اصطکاک که دو نیمه ظرف را از هم جدا کرده است انجام دهیم. فشار گاز در دو طرف این دیواره با هم برابر است. بازهم انتظار داریم که افت و خیز های کوچک در وضعیت دیواره بتوانند توسط خود سیستم در حالت تعادل خنثی شوند. بنابراین

$$2S(U, V) \geq S(U, V + \eta) + S(U, V - \eta) \quad (9)$$

که به معنای آن است که

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U \leq 0. \quad (10)$$

حال افت و خیزی را در نظر می گیریم که در آن هم حجم و هم انرژی تغییر می کنند. در این صورت تعادل پایدار به معنای این است که

$$2S(U, V) \geq S(U + \epsilon, V + \eta) + S(U - \epsilon, V - \eta). \quad (11)$$

Fluctuation[†]

این رابطه به این معناست که شکل سطح آنتروپی را از هر مقطعی که نگاه کنیم مثل یک سهمی به نظر می رسد که نقطه ماکزیمم اش در بالا قرار گرفته است، درست مثل یک کله قند. با بسط طرف راست تا مرتبه دوم از این تغییرات به نتیجه زیر می رسم:

$$\epsilon^2 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + \eta^2 \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + 2\epsilon\eta \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \leq 0 \quad (12)$$

این رابطه را می توان به صورت ماتریسی زیر نوشت:

$$\begin{pmatrix} \epsilon & \eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon \\ \eta \end{pmatrix} \leq 0. \quad (13)$$

معنای این رابطه این است که ماتریس مشتقات آنتروپی یک ماتریس منفی نیمه معین^۵ است. منفی بودن یک ماتریس به معنای این است که ویژه مقدارهای آن کوچک تر یا مساوی با صفر هستند. این امر به این معناست که دترمینان این ماتریس (چنانچه ماتریس دو در دو باشد) مثبت است، زیرا دترمینان حاصل ضرب ویژه مقدارهاست. در نتیجه می بایست علاوه بر روابطی که قبلا بدست آوردیم این شرط زیر نیز برقرار باشد. برای سادگی مراجعه هر سه شرط را در زیر می نویسیم: در این روابط آنتروپی به عنوان تابعی از انرژی و حجم در نظر گرفته شده و تعداد ذرات نیز در آن ثابت در نظر گرفته شده است.

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U \leq 0 \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (14)$$

■ **یک توضیح:** این سوال پیش می آید که اگر آنتروپی مثل منحنی 1 در شکل (۱) همواره بر حسب انرژی صعودی است، پس نقطه بیشینه آن حتما در بیشترین مقدار انرژی رخ می دهد. پاسخ این است که بله برای یک سیستم همگن که هیچگونه قیدی ندارد چنین است. اما آنچه که در بالا دیدیم نشان می داد که وقتی دو سیستم را کنار یکدیگر قرار می دهیم، آنگاه تابع آنتروپی به صورت $S(U) + S(U_0 - U)$ در می آید که در آن U_0 انرژی کل دو سیستم و مقداری ثابت است. در این عبارت هر دو تابع آنتروپی بر حسب متغیرهای خود صعودی هستند، اما بر حسب متغیر U که توزیع انرژی را در حالت تعادل بین دو سیستم تعیین می کند، یکی صعودی و دیگری نزولی است. در نتیجه بر حسب این متغیر یک نقطه ماکزیمم پیدا می شود که همان نقطه تعادل است. نکته این است که اگر تابع آنتروپی یک تابع محدب نباشد، چنین چیزی الزاما اتفاق نمی افتد. تنها برای این که یک مثال ساده دیده باشیم می توانیم به

^۵negative semi-definite

مثال زیر فکر کنیم. فرض کنید تابع آنتروپی به شکل $S(U) = U^2$ باشد و سعی کنید که نقطه فرینه \bar{T} تابع $S(U) + S(U_0 - U)$ را پیدا کنید. اگر اعتراض کنید که این تابع یک تابع مجاز آنتروپی نیست چرا که مشتق آن در انرژی صفر درست رفتار نمی کند، می توانید تابع زیر را امتحان کنید: $S(U) = U^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{3}U^{\frac{3}{2}}$.

Extremum^T

۱۰۲ بعضی از نتایج فیزیکی ناشی از تحدب آنتروپی

اما این شرط ها نتایج بلافاصله خیلی مهمی دارند. بیا به این نتایج نگاه کنیم. بعنوان نخستین نتیجه بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{-1}{NT^2 c_v} \leq 0 \rightarrow c_v \geq 0. \quad (15)$$

یعنی برای هر سیستمی ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت یک کمیت مثبت است. یعنی همواره گرما دادن به اجسام سبب بالا رفتن دما می شود. از رابطه دوم نیز یک نتیجه فیزیکی مهم بدست می آوریم. این رابطه را می توانیم به شکل زیر بنویسیم:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \leq 0. \quad (16)$$

اما از رابطه $dU = TdS - PdV$ می دانیم که $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$. بنابراین، رابطه بالا تبدیل می شود به

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T}\right)_U \leq 0, \quad (17)$$

در این رابطه $\frac{P}{T}$ به عنوان تابعی از (V, U) نوشته شده. رابطه (۱۷) همان طور که هست صحیح و مفید است ولی نوشتن آن بر حسب کمیت های دیگر معلوم نیست تا چه اندازه سودمند باشد. به عنوان مثال برای گاز ایده آل می دانیم که $\frac{P}{T} = \frac{NR}{V}$ و در نتیجه $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T}\right)_U = -\frac{NR}{V^2} < 0$ است. اما برای گاز واندروالس، نوشتن $\frac{P}{T}$ بر حسب U و V به رابطه چندان مفید و سراسری منجر نمی شود.

■ **تمرین:** با استفاده از روابط ماکسول نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (18)$$

از این رابطه بارها استفاده خواهید کرد. بنابراین خوب است که آن را یک بار ثابت کنید و همیشه به یاد بسپارید.

■ مثال: از معادله حالت گاز وندروالس یعنی

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (19)$$

ضریب تراکم پذیری به شکل زیر بدست می آید:

$$\kappa_T = \frac{1}{-\frac{2a}{v^2} + \frac{RTv}{(v-b)^2}} \quad (20)$$

در نتیجه

$$\left(\frac{\partial \kappa^{-1}}{\partial T}\right)_V = \frac{Rv}{(v-b)^2} \geq 0 \quad (21)$$

که به معنای این است که $\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_V \leq 0$.

۳ تابع انرژی و پایداری حالت های ترمودینامیکی

در بخش پیشین موضوع پایداری حالت تعادل ترمودینامیکی را در نمایش انتروپی بررسی کردیم. در این بخش همین موضوع را در نمایش انرژی بررسی می کنیم. می دانیم که برای یک سیستمی که آنتروپی اش ثابت است، حالت تعادل حالتی است که در آن انرژی کل کمترین مقدار خود را دارد. چنین حالتی حالت تعادل پایدار است هرگاه هر افت و خیزی در متغیرهای درون سیستم مثل انتروپی یا حجم باعث افزایش انرژی شود، چرا که در این صورت سیستم به حالت تعادل بازخواهد گشت و آن دور نخواهد شد. بنابراین بدون اینکه نیاز به طرح یک آزمایش ذهنی و رسم شکل جدیدی داشته باشیم می توانیم بنویسیم

$$2U(S, V) \leq U(S + \epsilon, V + \eta) + U(S - \epsilon, V - \eta) \quad \forall \epsilon, \eta, \quad (22)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0. \quad (23)$$

دقت کنید که در این جا هر دو ویژه مقدار ماتریس

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad (24)$$

مثبت هستند و در نتیجه حاصل ضرب آن دو نیز مثبت است. به عبارت دیگر شکل تابع $U(S, V)$ مثل یک دره است که نقطه تعادل سیستم ترمودینامیکی در قعر آن قرار دارد و هر نوع اختلاف با آن حالت تعادل باعث افزایش انرژی می شود.

۱.۳ بعضی از نتایج فیزیکی ناشی از تقعر انرژی

ساده ترین نتیجه را از رابطه $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \geq 0$ بدست می آوریم، که به معنای این است که ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت کمیتی مثبت است، دلیل اش هم این است که

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (25)$$

به همین ترتیب بدست می آوریم که ضریب تراکم پذیری ادیاباتیک، نیز مثبت است، زیرا

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{\left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{1}{V \kappa_S}. \quad (26)$$

برای استفاده از سومین رابطه تقعر (۲۴) نخست توجه می کنیم که:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{C_V} = - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_V} = - \frac{T \alpha}{\kappa_T C_V} \quad (27)$$

که در دو تساوی آخر از یک رابطه ماکسول و رابطه (۱۸) استفاده کرده ایم. نهایتاً با ترکیب این روابط به رابطه زیر می رسیم

$$\left(\frac{\kappa_T}{\alpha} \right)^2 \frac{C_V}{\kappa_S} \geq TV, \quad (28)$$

البته معلوم نیست که این رابطه تا چه حد کاربردهای مفید و ملموس دارد.

۴ خواص تحدب دیگر پتانسیل های ترمودینامیکی

پتانسیل های ترمودینامیکی دیگر همه با استفاده از تبدیل لژاندر از پتانسیل انرژی یا انتروپی بدست می آیند. بنابراین علی القاعده می بایست بتوان خواص تحدب آنها را با استفاده از این رابطه بدست آورد. برای این کار یک بار دیگر به تبدیل لژاندر نگاه می کنیم. تابع کلی $U(X)$ را در نظر می گیریم. برای این تابع مشتق آن و در نتیجه تبدیل لژاندر با روابط زیر تعیین می شوند:

$$dU = PdX \quad P := \frac{\partial U}{\partial X} \quad (29)$$

و

$$\psi := U - XP \quad d\psi = -XdP \quad X := -\frac{\partial \psi}{\partial P}. \quad (30)$$

برای سادگی فرض کرده ایم که تابع تنها یک متغیر دارد و تبدیل لژاندر نیز نسبت به همان یک متغیر انجام می شود. حال می توانیم بنویسیم:

$$\frac{\partial X}{\partial P} = \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial X}} \quad (31)$$

و با توجه به روابط تبدیل لژاندر یعنی (۳۰)

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial P^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}}. \quad (32)$$

این رابطه نشان می دهد که

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} > 0 \quad \leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial P^2} < 0 \quad (33)$$

و

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} < 0 \quad \leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial P^2} > 0. \quad (34)$$

خاصیت تحدب تابع این یک تابع و تبدیل لژاندر آن درست وارون یک دیگر هستند. به همین دلیل است که براحتی و بدون محاسبه می توانیم

خاصیت تحدب همه پتانسیل های ترمودینامیکی را از روی خاصیت تحدب انرژی بدست آوریم. این روابط را در زیر بازنویسی می کنیم:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} \geq 0 \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (38)$$

دقت کنید که هر بار که یک تبدیل لژاندار انجام می دهیم، علامت مشتق دوم تنها نسبت به متغیر تبدیل لژاندر یافته تغییر می کند و علامت مشتق دوم نسبت به متغیرهای دیگر ثابت باقی می ماند. به همین دلیل است که از نامساوی های (۳۵) نامساوی های بعدی را بدست می آوریم. هم چنین توجه به این نکته مهم است که از رابطه

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^2$$

رابطه خاصی در مورد پتانسیل هلمهولتز بدست نمی آوریم. بیایید این گفته ها را با یک مثال روشن کنیم. گاز ایده آل را در نظر می گیریم. برای این گاز داریم:

$$U = cNRT, \quad S = NR \ln(U^c V) = cNRT \ln cNRT + NR \ln V. \quad (39)$$

در نتیجه

$$F \equiv U - TS = cNRT - cNRT \ln(cNRT) - NRT \ln V \quad (40)$$

برای این تابع داریم:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = -\frac{cNR}{T} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = \frac{NRT}{V^2} \geq 0, \quad (41)$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = -\frac{NR}{V}. \quad (42)$$

در این مورد می بینیم که رابطه

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)^2 = -(c+1)\left(\frac{NR}{V}\right)^2 \geq 0 \quad (43)$$

برقرار است. اما همین محاسبه را می توانیم برای گاز واندروالس هم انجام دهیم در آنجا خواهیم دید که بازهم نامساوی های (۴۱) برقرارند ولی نامساوی (۴۳) الزاماً برقرار نیست.

■ **تمرین:** این موضوع را برای گاز واندروالس بررسی کنید.

۵ بعضی از نتایج خواص تحذب پتانسیل های ترمودینامیک

مهمترین نقشی که خاصیت تحذب پتانسیل های ترمودینامیک ایفا می کند همان پایداری حالت های تعادل ترمودینامیکی و تمایل این سیستم ها برای هر چه بیشتر همگن و یکنواخت شدن است، چرا که همانطور که نشان دادیم هرگونه ناهگمنی خود به خود با این خواص گفته شده ناسازگار است. اما این خواص تحذب نتایج ملموس و معینی هم در باره کمیت های اندازه پذیر استاندارد دارند که در این بخش به بعضی از آنها اشاره می کنیم. نکته این است که برای بدست آوردن هر کدام از این روابط می بایست از تابع پتانسیل مناسب استفاده کنیم.

■ **مثبت بودن ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، C_v .** از آنجا که $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ باید از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل

اش حجم و انتروپی باشند. چنین تابعی همان انرژی است. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \geq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_v} \geq 0 \quad (44)$$

■ **مثبت بودن تراکم پذیری بی دررو، κ_S .** از آنجا که $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ بازهم می توانیم از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای

مستقل اش حجم و آنترپی باشند یعنی همان انرژی داخلی. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \geq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{-V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{1}{\kappa_S} \geq 0 \quad (45)$$

■ **مثبت بودن تراکم پذیری همدم، κ_T .**

از آنجا که $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ باید از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل اش حجم و دما باشند یعنی همان انرژی آزاد هلمهولتز. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \geq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{V}{\kappa_T} \geq 0 \quad (46)$$

■ **مثبت بودن ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت، C_p .**

از آنجا که $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ باید از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل اش فشار و دما باشند، یعنی تابع گیبس. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \leq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{T} C_p \leq 0. \quad (47)$$

۶ مسئله ها:

■ **مسئله یک:** روابط زیر به عنوان پتانسیل های ترمودینامیکی از سیستم های مختلف داده شده اند. فرض کنید که ثابت های A, B, C و D مثبت هستند. تحقیق کنید که کدام یک از این پتانسیل ها شرایط پایداری را دارند.

$$\begin{aligned} a :) \quad & F = A \left(\frac{N^5 T}{V^3} \right)^{\frac{1}{2}} \\ b :) \quad & G = B T^{\frac{1}{2}} P^2 N \\ c :) \quad & H = C \left(\frac{S^2 P^{\frac{1}{2}}}{N} \right) \\ a :) \quad & U = D \left(\frac{S^3 V^4}{N^5} \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (48)$$

■ **مسئله دو:** به طور شهودی توضیح دهید که چرا $C_p \geq C_v$ و اینکه چرا $\kappa_T \geq \kappa_S$.

■ **مسئله سه:** نشان دهید که معادله اساسی یک گاز ایده آل در شرط پایداری صدق می کند.

■ **مسئله چهار:** نشان دهید که معادله اساسی گاز وانداروالس در همه محدوده پارامترهایش در شرط پایداری صدق نمی کند. منحنی های فشار بر حسب حجم را در دماهای مختلف رسم کنید و ناحیه های ناپایداری را مشخص کنید.

۷. قدردانی

آقای برنا خدابنده، دانشجوی این درس در بهار سال ۱۴۰۲، چند تا از اشکالات تاییبی این درسنامه را به من یادآوری کرده اند. از ایشان تشکر می‌کنیم.