

مقدمه ای بر گذار فاز

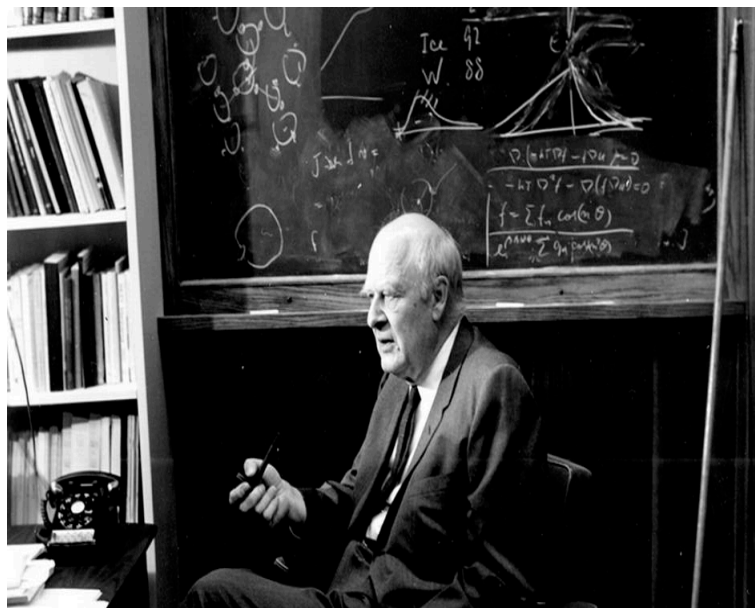
وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۷ خرداد ۱۴۰۲

۱ مقدمه

آنچه که تا کنون آموخته ایم قوانین کلی ترمودینامیک بوده اند. درست مثل قوانین نیوتن در مکانیک یا قوانین ماکسول در الکترومغناطیس و یا معادله شرودینگر در مکانیک کوانتومی. حال وقت آن است که این قوانین را در مورد یک ماده معین به کار ببریم و ببینیم چگونه دانستن این قوانین به شناخت بهتر ما از آن ماده می انجامد. و برای انتخاب ماده چه چیزی بهتر از ماده ای که در زندگی ما از همه مواد دیگر حیاتی تر و فراوان تر است. آب را به شکل های گوناگون، نه تنها به صورت باران و رودخانه و اقیانوس بلکه به صورت بخار و ابر و یا قطعات بزرگ یخ روی رودخانه ها و یخچال های طبیعی و بلورهای کوچک برف نیز می بینیم. در اطراف ما آب به هزاران صورت در شکل دادن به زندگی طبیعت اطراف ما و خود ما دخیل است. حال سوال این است؟ آب از دیدگاه ترمودینامیکی چیست؟ چگونه بخار می شود، در چه دمایی یخ می بندد، افزایش فشار چقدر آن را متراکم می کند و نقطه جوش و ذوب آن را چقدر تغییر می دهد، به چند نوع یخ تبدیل می شود، چقدر گرما می گیرد تا بخار شود و چقدر گرما از دست می دهد تا یخ ببندد؟ این ها و دهها سوال دیگر سوالهایی است که در این درس روش پاسخگویی به آنها را می آموزیم. درست است که توجه خود را به یک ماده یعنی آب متمرکز می کنیم ولی نکته مهم این است که مفاهیم و روش هایی را که در این مطالعه یاد می گیریم برای مواد دیگر هم به همین سان به کار می روند. نخستین چیزی که به آن توجه می کنیم این است که آب مثل هر سیال دیگری با مختصه های فشار، دما و حجم مشخص می شود. بنابراین برای شناخت این ماده بهترین کار این است که یکی از این سه متغیر را ثابت نگاه داریم و ببینیم

که دیگر متغیرها برحسب هم چگونه رفتار می کنند. به این ترتیب سه نوع یا به عبارت بهتر سه دسته منحنی بدست می آوریم که آنها را با نام های مربوطه شان می خوانیم.



شکل ۱: لارس آنساگر (۱۹۰۳-۱۹۷۶)

لارس آنساگر، فیزیکدان نروژی الاصل امریکایی یکی از جالب توجه ترین فیزیکدان های قرن بیستم است. او به خاطر کارهای پیشرفته اش در زمینه های فیزیک، شیمی و ریاضیات جوایز مهمی را از آن خود کرده است، از جمله جایزه نوبل در شیمی را به سال ۱۹۶۸. در فیزیک شهرت آنساگر بیش از هر چیز مرهون حل دقیق و تحلیلی او از مدل آیزینگ دوبعدی است که یک کار شکوهمند ریاضی فیزیکی است. به خاطر حل او بود که سرانجام پذیرفته شد مکانیک آماری قادر است فازهای مختلف ماده را توضیح دهد. آنساگر در سال ۱۹۲۸، یعنی در ۲۵ سالگی یعنی وقتی که نبوغ خود را در زمینه شیمی فیزیک آشکار کرده بوده به دانشگاه جان هاپکینز در امریکا رفت، جایی که به دانشجویان سال اول شیمی درس می داد و یک ترم نکشید که دانشگاه او را به خاطر تدریس خیلی بدش اخراج کرد. وی سپس به دانشگاه براون رفت و ضمن ادامه تحقیقاتش در شیمی فیزیک به کشفیاتی مهم نایل شد که امروزه به روابط وارون پذیری آنساگر^۳ مشهورند. اهمیت کارهای تحقیقاتی او تنها پس از جنگ جهانی دوم معلوم شد و برای او جایزه نوبل در شیمی را به ارمغان آورد، اما در همین دوره بود که معلوم شد او در زمینه تدریس به دانشجویان تحصیلات تکمیلی نیز مهارتی ندارد و عذرش خواسته شد. وی سپس به دانشگاه ییل در امریکا

رفت، اما خیلی زود معلوم شد که او مدرک دکتری ندارد چرا که تشخیص خودش این بوده که رساله دکتری اش آنقدر کامل نیست که به درد ارائه به موسسه تکنولوژی نروژ بخورد. به توصیه دانشگاه ییل قرار شد که او رساله ای را برای دریافت درجه دکتری در شیمی به دانشگاه ارائه دهد اما به جای این کار او رساله ای را در باره «حل های معادله ماتیو با پریود 4π و معادلات دیگر» ارائه داد که به درد دانشکده شیمی نمی خورد ولی با اصرار استادان دانشکده ریاضی که در صورت اکره دانشکده شیمی، دانشکده ریاضی به او مدرک دکتری خواهد داد، سرانجام دانشکده شیمی پذیرفت که به وی مدرک دکتری شیمی اعطا کند. کشفیات پیشنازانه او در شیمی، فیزیک و ریاضی فیزیک، شامل مکانیک آماری، نظریه ابرشارگی، ترمودینامیک، خواص مغناطیس ها، خواص الکتریکی جامدات، بلورهای مایع و موضوعات دیگر علاوه بر جایزه نوبل جایزه های پرشمار دیگری را نصیب او کرد. وی به سال ۱۹۷۲ در گذشت. وی در کنار جان کیرک وود C شیمی فیزیک دان مشهور دیگر امریکایی به خاک سپرده شده است. مقایسه سنگ مزار این دو جالب است.

Lars Onsager^T

Onsager Reciprocity Relations^S

John Kirkwood^E

۲ سیمای فاز

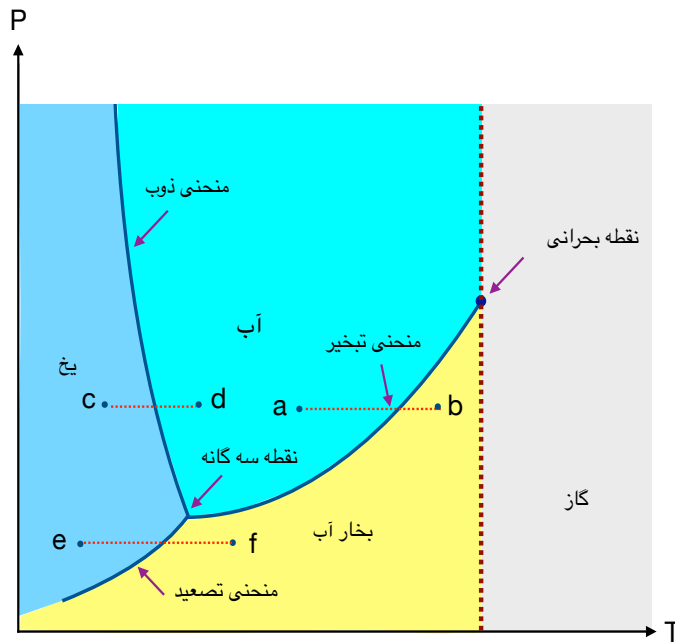
حجم آب را ثابت نگاه می داریم و دما و فشار را که متغیرهای مستقل هستند تغییر می دهیم. آنچه که خواهیم دید در دیاگرام (۳) نشان داده شده است. بسته به مقدار فشار و دما آب می تواند در سه فاز متفاوت یعنی گاز، جامد یا مایع قرار بگیرد. در مورد آب این سه فاز را اصطلاحاً بخار، آب و یخ می نامیم. منحنی هایی که این سه فاز را از هم جدا می کنند نام های خاصی دارند مثل منحنی تبخیر، منحنی ذوب و منحنی تصعید. این منحنی ها محل همزیستی این فازها با یکدیگر است. یک نکته خیلی مهم در هر سه منحنی همزیستی وجود دارد و آن این است که این سه نوع گذار فاز دارای گرمای نهان هستند. این امر به چه معنی است؟ معنای آن این است که اگر ماده روی این منحنی ها قرار داشته باشد، دادن گرمای بیشتر به ماده باعث افزایش دمای آن نمی شود بلکه این گرما باعث تغییر فاز ماده می شود (مثلاً از آب به بخار یا از یخ به آب). به همین دلیل است که می گوئیم این گرما نهان شده است. در شکل (۳) اگر از نقطه α شروع کنیم و آب را گرم کنیم، به تدریج دمایش زیاد می شود تا اینکه سرانجام نخستین حباب ها در آب پدیدار می شوند و آب شروع به جوشیدن می کند. در این جا به منحنی تبخیر یا منحنی همزیستی آب و بخار رسیده ایم. گرفتن دمای بیشتر توسط آب در این مرحله تنها باعث افزایش تعداد حباب ها یعنی تبدیل بیشتر آب به بخار می شود و دمای آب بالا تر نمی رود. در این مرحله آب و بخار در همزیستی به سر می برند. روی دیاگرام PT این همزیستی یک نقطه یعنی نقطه ای با مختصات (P, T) است ولی در



شکل ۲: بر سنگ مزار جان کیرک وود تمامی عناوین شغلی و جوایز او نوشته شده است. سنگ مزار آنساگر و همسرش مشترک است و بر آن نوشته شده برنده جایزه نوبل*. در توضیح* نوشته شده: وغیره!

دیاگرام کامل فاز این همزیستی با یک ناحیه نشان داده می شود. دلیل اش هم این است که اگر چه دما و فشار ثابت انداما هر لحظه مقدار بیشتری از آب در حالت تبدیل شدن به بخار است و حجم مولی گاز در حال زیاد شدن است. آنچه که گفتیم اصطلاحاً یک گذار فاز^۱ نامیده می شود. شکل (۳) سه نوع گذار فاز را نشان می دهد که تبخیر یکی از آنهاست. اگر از نقطه c شروع کنیم و یخ را گرم کنیم، بازهم به منحنی همزیستی یخ و آب میرسیم جایی که گرمای بیشتر باعث افزایش دما نمی شود بلکه در تبدیل یخ به آب نماند تا وقتی که کاملاً وارد ناحیه آب شویم و به نقطه d برسیم و بالاخره اگر از نقطه e در ناحیه یخ شروع کنیم می توانیم با افزایش دما به منحنی تصعید برسیم که در آن یخ مستقیماً به بخار تبدیل می شود. نقطه سه گانه بازهم یک ناحیه است که در دیاگرام PT (۳) با یک نقطه نشان داده می شود ولی در اصل یک ناحیه است که در آن هر سه فاز بخار، آب و یخ در حال همزیستی با هم اند. بسته به این که افزایش دما یا فشار در کدام جهت رخ دهد می توانیم کاملاً به یکی از

^۱Phase Transition



شکل ۳: دیاگرام دما-فشار برای آب. نقطه سه گانه در واقع یک خط است که در اینجا به صورت یک نقطه نشان داده شده است.

فازهای بخار، یخ، یا آب وارد شویم. برای آب، فشار و دمای نقطه سه گانه برابرند با

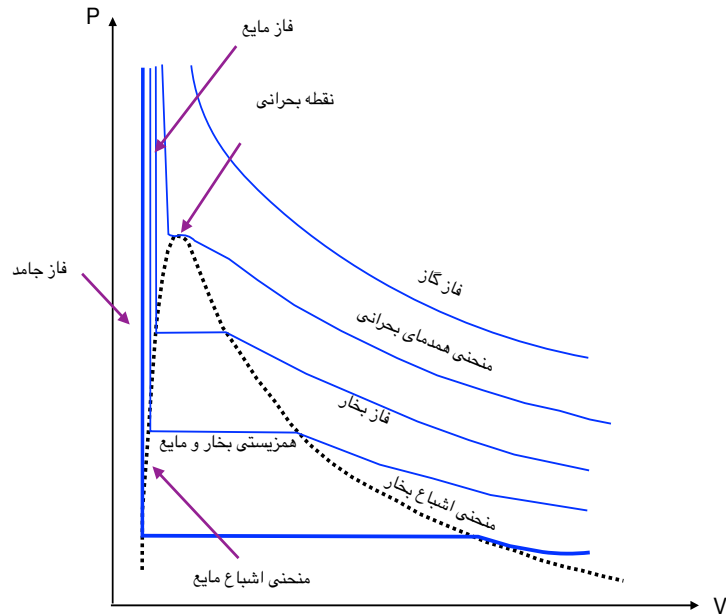
$$T_t = 273.1575 \text{ K} = 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad P_t = 611.657 \text{ Pa} = 0.00603659 \text{ Atm}.$$

آیا همواره برای گذار از یک فاز آب به فاز دیگر باید از یک ناحیه همزیستی عبور کنیم؟ پاسخ این سوال ما را با یکی از جالب ترین و در عین حال چنانچه در درسهای بعد خواهیم دید، با یکی از عمیق ترین پدیده ها در مورد گذار فاز آشنا می کند. تا جاییکه تا کنون دیده ایم منحنی های تصعید و ذوب هیچ انتهایی ندارند و به همین شکل در فشارها و دماهای خیلی بالا یا خیلی پایین نیز ادامه پیدا می کنند. اما منحنی تبخیر دارای یک نقطه مشخص پایان است.

این نقطه که واقعاً در دیاگرام سه بعدی نیز یک نقطه است، نقطه بحرانی^۲ خوانده می شود. برای آب نقطه بحرانی دارای مشخصات زیر است:

$$T_c = 647.096 \text{ K} = 373.946 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad P_c = 21775 \text{ Atm} = 22.05 \text{ MPa}, \quad \rho_c = 0.322 \text{ g/cm}^3. \quad (۱)$$

Critical Point^۲



شکل ۴: دیاگرام $V - P$ برای یک مایع معمولی مثل آب. منحنی های همدمای در شکل نشان داده شده اند. خطوط همزیستی ای که در دیاگرام PT (۳) می دیدیم اینجا به صورت ناحیه دیده می شوند. نقطه سه گانه نیز به صورت یک خط دیده می شود.

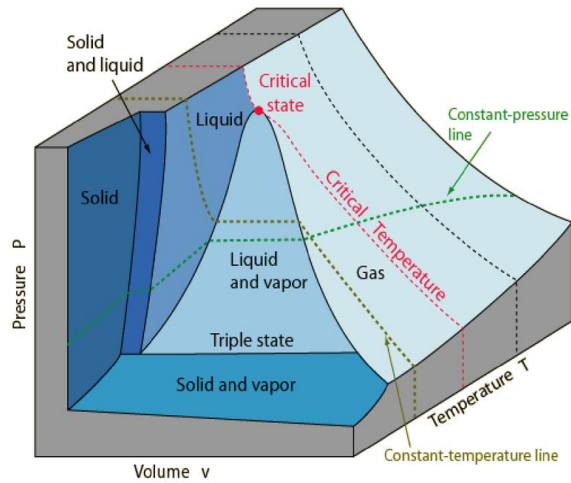
اگر در فشاری بالاتر از فشار بحرانی آب را گرم کنیم، بدون اینکه وارد ناحیه همزیستی شویم آب به بخار تبدیل می شود. برای اینکه فرقی قایل شویم، بجای بخار اینجا از گاز صحبت می کنیم و می گوئیم آب به گاز تبدیل می شود. ولی در آزمایشگاه واقعا چه اتفاقی می افتد و ما چه چیزی مشاهده می کنیم؟ آیا چیزی متفاوت با جوشیدن آشنای آب و تبدیل آن به بخار می بینیم؟ پاسخ این است بله واقعا چیزی متفاوت می بینیم. حباب های بخار اینجا و آنجا در یک زمینه ای از آب پدیدار نمی شوند و در اثر گرما تعداد آنها زیاد نمی شود بلکه کل آب به تدریج و به صورت یک پارچه تبدیل به گاز می شود. هیچ نوع همزیستی را مشاهده نمی کنیم به این معنا که نمی توانیم در یک لحظه عکسی از آب بگیریم و مرزهایی را مشخص کنیم که درون آن مرزها بخار و خارج از آن مرزها آب وجود داشته باشد.

می توانیم به ناحیه همزیستی آب و بخار دوباره و با دقت بیشتری نگاه کنیم تا معنای نقطه بحرانی را بهتر بفهمیم. این بار به رفتار چگالی و دما نگاه می کنیم که در شکل (۴) نشان داده شده است. روی هر منحنی همدمای و هم فشار در ناحیه همزیستی چگالی از مقدار کم برای بخار شروع می شود و همین طور که به سوی آب می رویم چگالی زیاد تر می شود. این دو چگالی را با ρ_l و ρ_g نشان می دهیم. در روی هر منحنی هم دما و هم فشار تفاوت معنای داری بین این دو کمیت وجود دارد. این تفاوت نشان می دهد که ما با دو فاز متفاوت یعنی گاز و مایع سرو کار داریم که

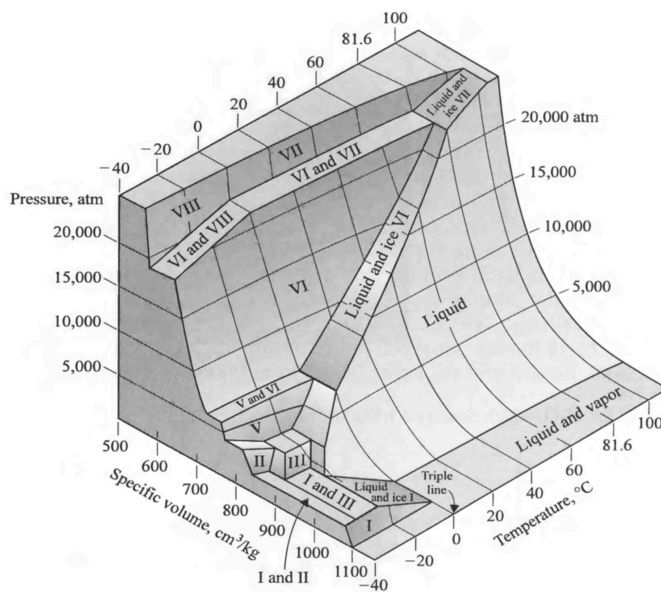
همزیستی دارند. در واقع تفاوت $\rho_l - \rho_g$ نشان می دهد که چقدر به نقطه بحرانی نزدیک هستیم. به نقطه بحرانی که نزدیک می شویم تفاوت بین این چگالی ها به تدریج از بین می رود و سرانجام به صفر می رسد و تفاوتی بین گاز و مایع وجود نخواهد داشت. اگر باور کردن این یکسانی خیلی سخت است باید دقت کنیم که این اتفاق در فشارهای خیلی بالا اتفاق می افتد نه در فشار اتمسفر.

برای آنکه اطلاعات بیشتری از رفتار آب تحت شرایط مختلف بدست آوریم، می توانیم دما را نگاه داریم و تغییرات فشار و دما را بر حسب یکدیگر بسنجیم. در این صورت نمودار (۴) بدست می آید. در این دیاگرام ناحیه های همزیستی فازهای بخار و آب، بخار و یخ، و آب و یخ بخوبی دیده می شوند. روی شکل منحنی های همدمما نیز رسم شده اند. هم چنین واضح است که نقطه بحرانی واقعا یک نقطه است، هم چنین معلوم است که نقطه سه گانه واقعا یک نقطه نیست بلکه یک خط است. البته این خط یک فشار معین و یک دمای معین دارد و تنها چیزی که روی آن تغییر می کند حجم مولی است. یک نکته جالب در باره منحنی های همدمما این است که وقتی به ناحیه های همزیستی می رسند، فشارشان نیز ثابت می شود.

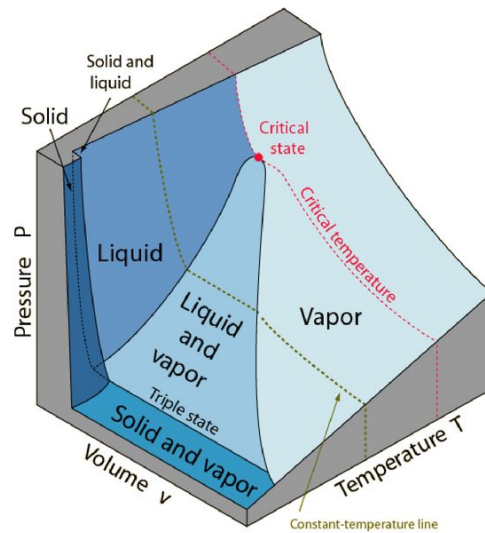
از ترکیب این دو دیاگرام می توان دیاگرام سه بعدی فضای فاز را رسم کرد، شکل (۶). دیاگرام های قبلی در واقع تصویر این سطح سه بعدی روی صفحه $P - T$ و صفحه $P - V$ هستند.



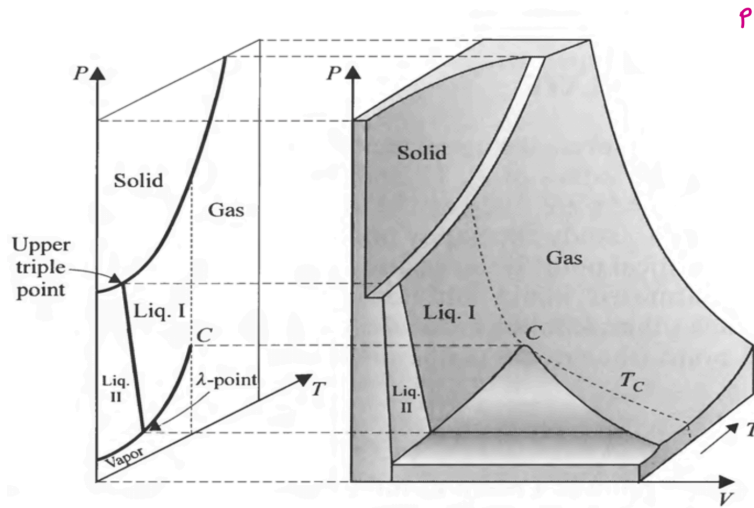
شکل ۵: دیاگرام فاز یک مایع نمونه. هر نقطه روی این سطح یک حالت تعادل مایع را نشان می دهد. این دیاگرام متعلق به ماده ای است که وقتی از حالت جامد تبدیل به حالت مایع می شود، حجم آن زیاد می شود. دی اکسید کربن چنین ماده ای است.



شکل ۷: در دماهای پایین و یا فشارهای بالا یخ چندین فاز مختلف از خود بروز می دهد. این فازها از نظر خواص تراکم پذیری، ظرفیت گرمایی، خواص اپتیکی و الکتریکی و ساختار کریستالی با هم فرق دارند.



شکل ۶: دیاگرام فاز آب. هر نقطه روی این سطح یک حالت تعادل مایع را نشان می دهد. برخلاف بیشتر مواد، آب وقتی به یخ تبدیل می شود حجم آن زیاد می شود. این خاصیت استثنایی آب اثرات فوق العاده ای در حیات روی کره زمین دارد. به خاطر همین اثر است که سطح دریاچه ها یخ می بندد و یخ تشکیل شده در سطح دریاچه به ته آن نمی رود.



شکل ۸: دیاگرام فاز هلیوم $He - III$. در دماهای پایین تر از حدود 4 درجه کلوین هلیوم در فازی قرار می گیرد که آن را فاز ابر شاره می نامیم. در این فاز ضریب ویسکوزیته یا وشکسانی هلیوم صفر می شود.

۳ چگونه فازها را تشخیص می دهیم؟

با تغییر پارامترهای خارجی معمولا ماده از یک فاز به یک فاز دیگر وارد می شود. اما فازهای مختلف را چگونه تشخیص می دهیم. در مواردی این تغییر فاز اثرات واضحی دارد که براحتی قابل تشخیص اند، مثل وقتی که آب یخ می زند یا بخار می شود، اما در بسیاری از موارد نیز تغییر فاز با اثرات واضح قابل دیدن همراه نیست بلکه می بایست با اندازه گیری خواصی مثل ظرفیت گرمایی، تراکم پذیری همدم، ضریب انبساط گرمایی، مقاومت الکتریکی یا ضریب وشکسانی و نظایر آن فاز ماده را شناسایی کرد. در این بخش چند روش از ساده ترین روش های اندازه گیری خواص ترمودینامیکی را شرح می دهیم.

۱.۳ اندازه گیری ضریب انبساط همدم

در درس ترمودینامیک خیلی از اوقات از تابع پاسخ^۳ یک ماده یا یک سیستم ترمودینامیکی صحبت می کنیم. تابع پاسخ به چه معناست؟ تابع پاسخ بیان می کند که وقتی یک متغیر ترمودینامیکی را از یک سیستم تحت شرایط معین تغییر می دهید دیگر متغیرهای سیستم چگونه تغییر می کنند و سیستم چگونه به این تغییر پاسخ می دهد. مثلا دمای یک ماده را زیاد می کنیم، حجم اش چقدر زیاد می شود؟. فشار بر یک جسم را زیاد می کنیم، چقدر حجم اش کم می شود و فشرده می شود. این نوع توابع پاسخ را می توان در آزمایشگاه اندازه گرفت و از آنها اطلاعات مهمی در باره سیستم تحت مطالعه بدست آورد. اگر توابع پاسخ مناسبی را در یک بازه از پارامترها اندازه گیری کرده باشیم، می توانیم با حل کردن معادلات دیفرانسیل در همان بازه معادله حالت آن سیستم را نیز معین کنیم. البته اندازه گیری هر تابع پاسخی مثل هر کار آزمایشگاهی دیگری نیازمند ابتکار و خلاقیت زیاد و البته تحمل زحمت است. در این بخش نحوه اندازه گیری دو تا از این توابع پاسخ را شرح می دهیم و خودتان خواهید فهمید که چقدر در آنها خلاقیت به کار رفته.

۲.۳ اندازه گیری ضریب انبساط گرمایی یک جامد

طبیعتا جامد را به صورت یک بلوک مکعبی در می آوریم که ابعادش L_1, L_2 و L_3 هستند. بنابراین حجم این بلوک برابر است با

$$V = L_1 L_2 L_3. \quad (۲)$$

Response Function^۳

البته ممکن است این ماده جامد همسانگرد نباشد، خاصیتی که کمیاب هم نیست. در این صورت وقتی دمای آن را زیاد می‌کنیم ممکن است در هر جهتی به میزان متفاوتی منبسط شود. بنابراین می‌نویسیم:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = L_2 L_3 \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + L_1 L_3 \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + L_1 L_2 \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P. \quad (3)$$

با کمی ساده کردن خواهیم داشت:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{L_1} \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_2} \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_3} \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

با تعریف ضریب انبساط طولی

$$\alpha_i := \frac{1}{L_i} \left(\frac{\partial L_i}{\partial T}\right) \quad (5)$$

به این نتیجه می‌رسیم:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (6)$$

برای ماده ای که همسانگرد است این رابطه تبدیل به رابطه ساده زیر می‌شود.

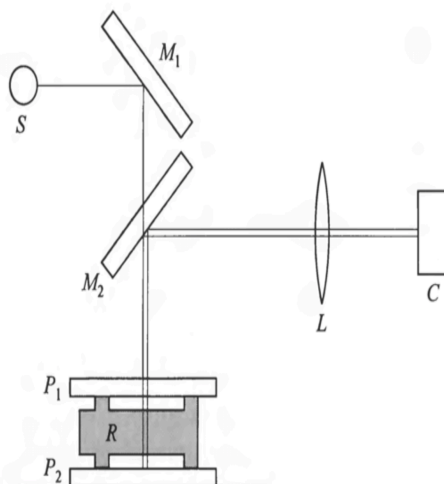
$$\beta = 3\alpha. \quad (7)$$

بنابراین تنها می‌بایست یک ضریب انبساط طولی را اندازه بگیریم تا ضریب انبساط حجمی را تعیین کنیم.

حال باید برای اندازه گیری ضریب انبساط طولی فکری بکنیم و البته برای اندازه گیری طول هیچ چیز به خوبی روش های اپتیکی و استفاده از تداخل سنجی نیست. در حقیقت با استفاده از همین روش های تداخل سنجی بود که نخستین بار مایکلسون^۴ و مورلی^۵ نشان دادند که زمین در دریایی به نام اتر غوطه ور نیست و اخیرا هم با روش های پیشرفته تر تداخل سنجی وجود امواج گرانشی به اثبات رسید. هدف ما نیز در این آزمایش این است که ضخامت یک تیغه جامد را اندازه بگیریم و تعیین کنیم که در اثر دما چقدر تغییر می‌کند. بنابراین از همان روش مایکلسون استفاده می‌کنیم.

نوری که از چشمه S می‌تابد یک بار از سطح بالایی تیغه و یک بار از سطح پایینی تیغه منعکس شده و سپس پس از انعکاس از آینه M این دو شعاع باهم تداخل کرده و روی پرده طرح تداخلی ایجاد می‌کنند. تغییر دما و تغییر ضخامت تیغه در اثر آن، باعث تغییر اختلاف راه اپتیکی

Albert Mickelson^۴
Robert Morely^۵



شکل ۹: اندازه گیری ضریب انبساط گرمایی. از چشمه S نوری به جسم R می تابد و پس از عبور از عدسی L به دستگاه طیف سنج می رسد. M_1 و M_2 آینه هستند. طیف سنج نوری مثل آزمایشگاه مایکلسون-مورلی به اندازه کافی حساسیت دارد تا تغییر ارتفاع R را در اثر حرارت تشخیص دهد.

و در نتیجه حرکت نوارهای تاریک و روشن طرح تداخلی می شود. اگر در اثر تغییر دما N نوار روشن از نقطه مرکزی جابجا شوند، به معنای این است که تغییر طول تیغه از L_0 به L برابر بوده است با N برابر نصف طول موج، یعنی $L - L_0 = N \frac{\lambda}{2}$ و در نتیجه

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{N\lambda}{2L_0} \quad (8)$$

از این رابطه ضریب α بدست می آید:

$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{N\lambda}{2L_0} \right) \quad (9)$$

که برای جامدهای همسانگرد یا ناهمسانگرد می توان از آن استفاده کرد و ضریب انبساط حجمی را حساب کرد.

۳.۳ اندازه گیری تراکم پذیری یک جامد

برای اندازه گیری تراکم پذیری همدمای یک جامد می بایست قطعه جامد را در دمای ثابت در ماشین پرس قرار داد و تغییر حجم آن را اندازه گرفت. این گونه ماشین های پرس قادرند تا فشارهای به اندازه چندین هزار اتمسفر را به جسم وارد کنند. رابطه زیر ضریب تراکم پذیری همدما را

برای این جامدات به دست می دهد.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (10)$$

اما می دانیم بین ضریب تراکم پذیری همدمها و ضریب تراکم پذیری بی درو یعنی κ

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (11)$$

رابطه مشخصی وجود دارد و اندازه گیری یکی منجر به دانستن دیگری می شود. این رابطه که بعداً آن را ثابت می کنیم چنین است:

$$\kappa - \kappa_S = \frac{T v \beta^2}{c_P} \quad (12)$$

به این ترتیب برای جامدات ضریب تراکم همدمها در آزمایشگاه اندازه گیری می شود و ضریب تراکم بی درو از رابطه بالا بدست می آید. در مورد مایعات برعکس عمل می کنیم. به این معنا که ضریب تراکم بی درو را در آزمایشگاه اندازه گیری کرده و ضریب تراکم همدمها را با محاسبه از رابطه بالا بدست می آوریم.

۴.۳ اندازه گیری ضریب تراکم بی درو برای مایعات

در درس مکانیک یا موج یاد گرفته ایم که سرعت انتشار موج طولی در یک مایع از چه رابطه ای بدست می آید. این رابطه چنین است:

$$v = \sqrt{\frac{1}{\kappa_S \rho}} \quad (13)$$

بنابراین اگر سرعت انتشار موج را در یک مایع بدست بیاوریم مثل این است که ضریب تراکم پذیری بی درو آن مایع را تعیین کرده ایم. اگر استدلال مربوط به سرعت امواج در مایعات را فراموش کرده ایم بهترین راه این است که سرعت انتشار یک موج طولی در یک سیستم از گوی و فنر را به یاد بیاوریم. می دانیم که این سرعت چنین است:

$$v = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (14)$$

Adiabatic Compressibility⁹

که در آن m جرم گوی ها و k ثابت فنرهاست. اما ثابت فنر چیزی نیست از رابطه $k = \frac{\Delta F}{\Delta a}$ تعیین می شود که مشخص می کند فنر در اثر نیروی وارده چقدر جابجایی پیدا می کند. در این جا a طول آزاد هر فنر است. بنابراین می توانیم بنویسیم که:

$$v = \sqrt{\frac{\Delta F}{m \Delta a}} \quad (15)$$

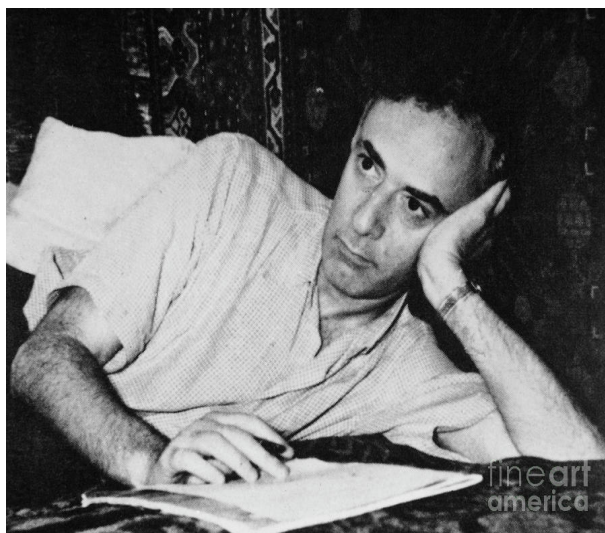
و یا

$$v = \sqrt{\frac{\Delta F a}{\Delta a} \frac{1}{m}} \quad (16)$$

امادر حالت پیوسته یعنی وقتی که فاصله گوی ها و جرم آنها نیز به سمت صفر میل می کند $\frac{m}{a}$ چیزی نیست جز چگالی جرمی ذرات یعنی ρ و $\frac{\Delta a}{\Delta F}$ نیز چیزی نیست جز ضریب تراکم پذیری این سیستم جرم و فنر یعنی κ_S . با جایگذاری این مقادیر در رابطه $v = \sqrt{\frac{k}{m}}$ به همان رابطه (۱۳) می رسیم. دلیل این که ضریب تراکم پذیری به صورت بی ددر رو در این رابطه وارد می شود این است که در انبساط و انقباض سیستم جرم و فنر یا در واقع مایع اینقدر سریع انجام می شود که در هر المان کوچک از حجم مایع و در آن بازه زمانی که این انبساط و تراکم رخ می دهد هیچ فرصتی برای مبادله گرما وجود ندارد.

۴ نظریه لاندائو گینزبورگ برای گذار فاز

لاندائو فیزیکدان متولد آذربایجان در روسیه، یکی از آخرین فیزیکدانان یونیورسال در قرن بیستم است، یعنی فیزیکدانانی که در همه عرصه های فیزیک کارهای بزرگ و درخشان انجام داده اند. وی مستقل از جان فون نویمان، صورت بندی ماتریس چگالی در مکانیک کوانتومی را کشف کرد. ابداع نظریه کوانتومی دیامغناطیس، نظریه ابرشارگی، نظریه گذار فازهای مرتبه دو، نظریه لاندائو-گینزبورگ، مایعات فرمی و توصیف میرایی لاندائو^۲ در فیزیک پلازما، قطب های لاندائو^۳ در الکترو دینامیک کوانتومی، نظریه دو مولفه ای نوترینوها در ذرات بنیادی، و بالاخره معادله لاندائو برای ماتریس پراکنندگی، بخشی از کارهای پیشنازانه او هستند. لاندائو به خاطر کار مهم اش در توصیف ابرشارگی به سال ۱۹۶۲، جایزه نوبل در فیزیک را دریافت کرد، اگرچه به خاطر جراحات متعددی که از تصادف اتومبیل در همان سال داشت، نتوانست شخصا برای دریافت جایزه حاضر شود. او شش سال بعد در اثر همان جراحات در گذشت.



شکل ۱۰: لو داویدویچ لاندائو (۱۹۰۸-۱۹۶۸) (Lev Davidovich Landau) ()

علاوه بر پژوهش های بزرگ، لاندائو هم چنین به عنوان یک معلم بزرگ فیزیک در روسیه و تمام دنیا شناخته می شود. او به همراه یوگنی لیفشیتز ۳ کتابی ده جلدی به نام دوره فیزیک نظری ۳ را نوشت که دوره ای پیشرفته و شامل همه فیزیک نظری کلاسیک و مدرن است. علاوه بر این او آزمونی از یک دوره کامل فیزیک نظری طراحی به نام «می نیمم تئوریک» ۴ طراحی کرد که در فاصله سی و هفته ساله ۱۹۳۴ تا ۱۹۶۱، تنها ۴۳ نفر از آن فارغ التحصیل شدند، اما همه آنهايي که این آزمون را گذراندند، بعدها از فیزیکدانان بزرگ جهان شدند. لاندائو خود همواره از نیلز بوهر به عنوان معلم اش یاد می کرد اگرچه تنها دوره کوتاهی را در موسسه بوهر در دانمارک سپری کرده بود.

Landau Damping^۱
 Landau Poles^۲
 Yevgeny Lifshitz^۳
 Course of Theoretical Physics^۴
 Theoretical Minimum^۵

برای توصیف ترمودینامیک هر سیستمی نیازمند دانستن معادله اصلی آن یا در نمایش انرژی و یا در نمایش انتروپی هستیم. چنین معادله ای یا از مجموعه ای از آزمایش ها و یا از یک نظریه میکروسکوپی مثل مکانیک آماری حاصل می شود. وقتی که معادله اصلی را داشته باشیم می توانیم همه خصوصیات ترمودینامیکی آن سیستم را با توجه به آنچه که تا کنون آموخته ایم بدست آوریم. بنابراین برای سیستمی مثل مخلوط بخار و آب

معادله اصلی چنین چیزی است:

$$U = U(S, V, N_l, N_v) \quad (17)$$

که در آن N_l و N_v به ترتیب تعداد مولهای ماده در فاز مایع و فاز بخار است. با داشتن این معادله اصلی می توانیم بنویسیم:

$$dU = TdS - PdV + \mu_l N_l + \mu_v N_v \quad (18)$$

و از آنجا

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_l, N_v} = T(V, S, N_l, N_v) \\ P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_l, N_v} = P(V, S, N_l, N_v) \\ \mu_l &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_l}\right)_{V, S, N_l} = \mu_l(V, S, N_l, N_v) \\ \mu_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_v}\right)_{V, S, N_v} = \mu_v(V, S, N_l, N_v). \end{aligned} \quad (19)$$

در حالت تعادل ترمودینامیکی (که شامل تعادل شیمیایی هم می شود) پتانسیل های شیمیایی باید باهم مساوی باشند، یعنی $\mu_l = \mu_v$. از آنجا که $N = N_l + N_v$ تعداد کل مول های ماده است، می توانیم بنویسیم

$$\begin{aligned} T &= T(V, S, N_l, N_v) \\ P &= P(V, S, N_l, N_v) \\ 0 &= \mu_l(V, S, N_l, N_v) - \mu_l(V, S, N_l, N_v), \\ N &= N_l + N_v. \end{aligned} \quad (20)$$

بنابراین با داشتن P, T, N می توانیم چهار معادله بالا را برای مجهولات S, V, N_l, N_v حل کنیم و بدست بیاوریم که در هر دما و فشاری حجم کل سیستم، دمای آن و درصد مول های آب در فاز مایع یا بخار را بدست آوریم. به عبارت بهتر می توانیم بفهمیم که در هر دما و فشاری ماده در چه فازی قرار دارد، بخار کامل، مایع کامل یا همزیستی؟ از آنجا که تعداد مولهای کل ماده ثابت است می توانیم به جای N_l و N_v از درصد

$$x_v = \frac{N_v}{N} = 1 - x \text{ و } x_l = \frac{N_l}{N}$$

استفاده کنیم و بنویسیم:

$$U = Nu(s, v, x_l). \quad (21)$$

در نتیجه معادلات (۲۰) به صورت زیر در می آیند:

$$\begin{aligned} T &= T(v, s, x_l) \\ P &= P(v, s, x_l) \\ 0 &= \mu_l(v, s, x_l) - \mu_l(v, s, x_l). \end{aligned} \quad (22)$$

در نتیجه با داشتن فشار و دما می توانیم سه معادله بالا را حل کنیم و آنتروپی مولی، حجم مولی و هم چنین درصد مول های آب و بخار را بدست آوریم. البته برای سادگی فرض کردیم که ماده در همین دو فاز مایع و بخار قرار دارد. در واقع می توانیم فاز جامد را نیز در نظر بگیریم که در این صورت یک متغیر x_s به مجموعه متغیرها اضافه خواهد شد ولی در عین حال یک معادله نیز به معادلات تعال اضافه می شود که مربوط به مساوی بودن پتانسیل های شیمیایی است و هم چنان علی الاصول می توان معادلات را حل کرد. در ادامه این درس هم چنان به مسئله گذار فاز مایع و بخار باز می گردیم.

حال مسئله اصلی که با آن مواجه هستیم این است که معادله اصلی ما چه شکلی دارد؟ به عبارت بهتر شکل معادله اصلی در نمایش انرژی

$$u = u(v, s, x_l)$$

و یا در نمایش آنتروپی

$$s = s(u, v, x_l)$$

چگونه است. بدست آوردن چنین معادله ای از یک نظریه میکروسکوپی علی القاعده کار خیلی سختی است. بنابراین می بایست تنها با استفاده از ملاحظات کلی و پدیدارشناسانه شکل این معادله را حدس زد. در چنین روشی طبیعی است که حاصل کار ما حداکثر نتایج کیفی به بار خواهد آورد و پارامترهای آزادی را هم که در شکل رابطه انرژی فرض می کنیم نخواهیم توانست تعیین کنیم بلکه تعیین آنها را می بایست به آزمایش واگذار کنیم. نخستین بار لاندائو و گیتزبورگ چنین نظریه پدیدارشناسانه ای برای مطالعه گذار فاز ارائه کرده اند که تا کنون اعتبار خود را برای توصیف مجموعه بزرگی از گذار فازها حفظ کرده است. ایده اساسی در این نظریه مبتنی بر پیشنهاد یک تابع کلی برای پتانسیل گیبس (وقتی که دما و فشار خارجی ثابت هستند) یا پتانسیل هلمهولتز (برای وقتی که دما و حجم سیستم ثابت هستند) است. برای مشخص بودن بیابید فرض کنیم که دما و فشار خارجی ثابت هستند و بنابراین سیستم حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که تابع گیبس در آن به می نیمم مقدار خود برسد. تابع گیبس را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$G = Ng(T, P, x_l). \quad (23)$$

فشار و دمای خارجی ثابت هستند. پارامتر x_l که نوع فاز را مشخص می کند، در نظریه لاندائو-گینزبورگ پارامتر نظم y خوانده می شود. در هر دما و فشار مشخص نقطه می نیم تابع گیبس تعیین می کند که در چه فازی هستیم. بنابراین در فاز بخار این تابع تنها می بایست یک می نیم داشته باشد آن هم در نقطه $x_l = 0$ و در فاز مایع، باز هم تابع می بایست تنها یک می نیم داشته باشد، این بار در نقطه $x_l = 1$. در ناحیه همزیستی، تابع گیبس باید دو می نیم داشته باشد یکی در $x_l = 1$ و دیگری در $x_l = 0$.

■ **یک سوال مهم:** در این جا یک سوال مهم پیش می آید. ممکن است خواننده سوال کند چرا در ناحیه همزیستی باز هم یک می نیم در نقطه ای بین $x_l = 0$ و $x_l = 1$ نداریم. آیا بهتر نیست که وقتی در شکل (۴) در امتداد یک خط دمای ثابت وارد ناحیه همزیستی بخار و مایع می شویم، این نقطه می نیم هم چنان یک نقطه باقی بماند ولی به تدریج از $x_l = 0$ به سوی $x_l = 1$ میل کند؟ پاسخ اش این است که در ناحیه همزیستی واقعا حباب های کاملا بخار درون زمینه مایع یا قطره های مایع در زمینه بخار وجود دارند یعنی ماده دایما در حال افت و خیز است بین این دو فاز کامل است. بنابراین شکل درست برای تابع گیبس شکلی است که دارای دو می نیم جداگانه است که با یک سد پتانسیل از هم جدا شده اند. ارتفاع این سد تعیین می کند که افت و خیزها بیشتر به سود کدام فاز هستند. در طول یک خط همزیستی که پیش می رویم آنچه که تغییر می کند ارتفاع این سد است. شکل (۱۱) به صورت کیفی نشان می دهند که تابع گیبس در نواحی مختلف به چه صورتی است.

■ **a:** تابع گیبس دارای یک می نیم در نقطه $x_l = 0$ است و تماما در فاز بخار است. ارتفاع سد پتانسیل به حدی است که افت و خیزها آنقدر نیستند که قسمتی از ماده را از فاز بخار خارج کنند و به فاز مایع در آورند. بنابراین همه ماده به صورت بخار است.

■ **b,c:** تابع گیبس دو می نیم دارد که می نیم اصلی باز هم در $x_l = 0$ است اما سد پتانسیل کم است به طوری که افت و خیزها می توانند قسمتی از ماده را از فاز بخار خارج کنند و به فاز مایع در آورند. در نتیجه در فضای بخار این جا و آنجا قطره های مایع تشکیل می شود. هر چه به در امتداد خط دمای ثابت پیش می رویم می نیم ها با هم برابر می شوند اما سد پتانسیل هم چنان باقی می ماند و از ارتفاع آن کاسته نمی شود. در نقطه c می نیم اصلی در نقطه $x_l = 1$ قرار دارد و در زمینه مایع اینجا و آنجا حباب های گاز پیدا می شود.

■ **d:** تابع گیبس یک می نیم دارد که در نقطه $x_l = 1$ قرار دارد و ماده کاملا در فاز مایع قرار دارد. باز هم ارتفاع سد پتانسیل به حدی زیاد است که هیچ حباب بخاری تشکیل نمی شود.

Order Parameter^y

■ $f \rightarrow e$: هر چه که دما زیاد تر می شود ارتفاع سد پتانسیل کم تر و کم تر می شود و افت و خیزها موجب پیدایش تعداد هر چه بیشتری از حباب های کوچک و بزرگ در کنار قطرات مایعی از اندازه های کوچک و بزرگ می شوند. هر چه دما را بالاتر می بریم گستره اندازه این حباب ها و هم چنین اندازه قطره های مایع بزرگ تر می شود. در واقع در درون یک قطره بزرگ مایع بازهم حباب های بخار و درون آن حباب ها قطرات مایع دیده می شود و همین طور تا آخر طوری که ساختار ماده یک نوع تقارن مقیاس پیدا می کند یعنی هر تکه کوچک آن شبیه به تمام آن است. این تقارن مقیاس وقتی به دمای T_c که آن را دمای بحرانی می نامیم می رسیم، کامل می شود. در این نقطه اگر به مایع نگاه کنیم آن را شفاف نمی بینیم بلکه یک ساختار شیری رنگ پیدا می کند، دلیل این حالت نیز این است که قطرات و حباب ها از هر اندازه ای در ماده وجود دارند و نور تابیده شده از هر طول موجی را پراکنده می کنند. به این حالت کدر شدن بحرانی^۸ می گویند.

■ g, h : بالاتر از این دمای بحرانی تابع گیبس فقط یک می نیمم دارد ولی می نیمم آن دیگر در دو نقطه یک یا صفر نیست بلکه بین این دو است. به عبارت دیگر تنها با یک فاز سروکار داریم که نه بخار است و نه آب بلکه آن را فاز گازی می نامیم. این نقطه البته به صورت پیوسته می تواند با تغییر حجم یا دما تغییر کند. بنابراین می توان با تغییر پارامترهای خارجی مثل دما و فشار یا حجم کاری کرد که بخار بدون اینکه از ناحیه همزیستی بخار و مایع تغییر کند، این ناحیه را دور بزند و به مایع تبدیل شود.

آیا می توان یک شکل تحلیلی ساده برای تابع گیبس نوشته طوری که با تغییر پارامترهای آن به صورت هر کدام از توابع نشان داده شده در شکل (۱۱) درآید؟ بیایید این سوال را بررسی کنیم. به شکل (۱۱) نگاه می کنیم. مسلم است که تابعی از نوع g یک سهمی است. اگر روی خط وسط این شکل و فقط به توابع متقارن فکر کنیم می توانیم تابعی به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$g(x) = ax^2 + bx^4, \quad b > 0, \quad (24)$$

که در آن a و b به دما و احیانا به فشار بستگی دارند ولی در اینجا بستگی آنها به دما برای ما اهمیت خیلی بیشتری دارند. ما بستگی دقیق این پارامترها را به دما و فشار نمی دانیم اما می دانیم که هرچه که هست بستگی آنها باید به گونه ای باشد که وقتی $T > T_c$ است این تابع فقط یک می نیمم و وقتی که $T < T_c$ است این تابع دو می نیمم مجزا داشته باشد. بنابراین می توانیم بنویسیم

$$a(T) = a_0(T - T_c) \quad (25)$$

که در آن a_0 یک مقدار ثابت مثبت است. در واقع می توان حتی فرض کرد که این رابطه بسط تابع $a(T)$ حول $T = T_c$ است، یعنی فرض کرده ایم که تابع $a(T)$ در نقطه $T = T_c$ صفر است. بدون محاسبه و با مطالعه رفتار تابع های درجه دو و درجه چهاری که در این عبارت وجود دارد

هم می توان فهمید که وقتی a مثبت است یعنی وقتی که $T > T_c$ است تابع $g(x)$ یک می نیمم دارد و وقتی $a < 0$ است این تابع دو می نیمم متقارن دارد. به صورت کمی می توانیم می نیمم را پیدا کنیم: مکان این می نیمم عبارت است از:

$$x_m = 0, \quad x'_m = \pm \sqrt{\frac{-a}{2b}} = \pm \sqrt{\frac{-a_0(T - T_c)}{2b}} \quad (26)$$

این رابطه نشان می دهد که هرگاه $T > T_c$ باشد تابع گیبس تنها در نقطه صفر دارای یک می نیمم است و هرگاه دما از دمای نقطه بحرانی کمتر باشد، تابع گیبس دو می نیمم مجزا دارد. می توانیم ارتفاع سد پتانسیل را نیز حساب کنیم. این سد برابر است با:

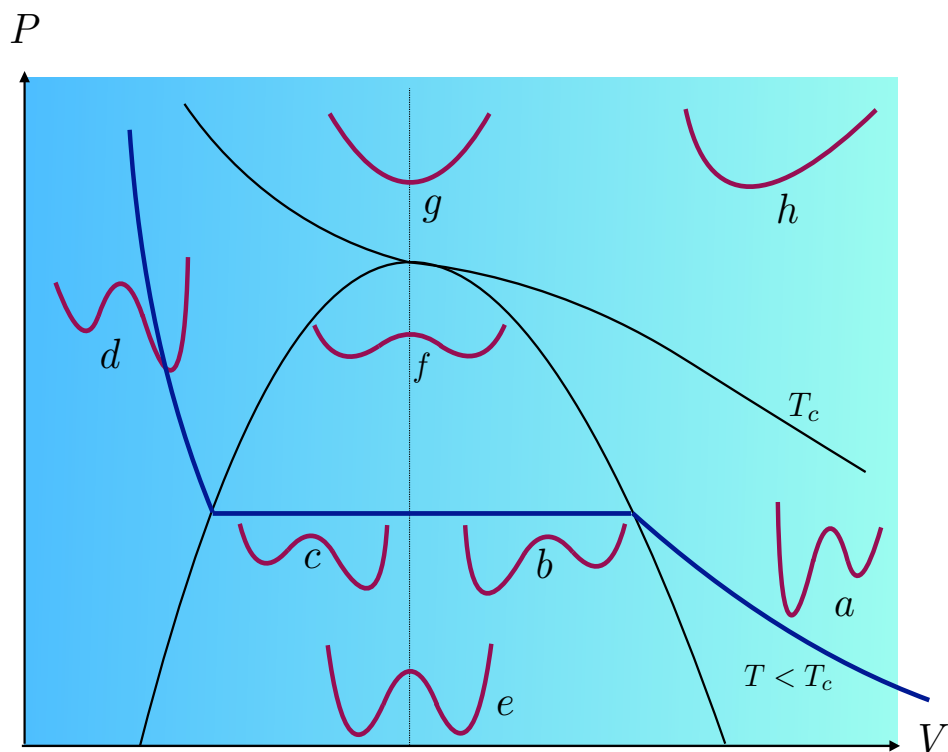
$$\Delta g = g(0) - g(x'_m) = \frac{a^2}{4b} = \frac{a_0^2(T - T_c)^2}{4b}. \quad (27)$$

این رابطه نشان می دهد که هرچقدر که به نقطه بحرانی نزدیک تر می شویم، ارتفاع سد پتانسیل کمتر شده و سرانجام در آن نقطه از بین می رود. بدیهی است که تابع گیبسی که بخواید حالت های تعادل دیگر را روی دیاگرام فاز شکل (۱۱) نشان دهد، می بایست یک تابع نامتقارن باشد. با اضافه کردن یک جمله درجه یک می توان چنین تابعی را نشان داد. بنابراین می نویسیم:

$$g(x) = cx + ax^2 + bx^4 \quad (28)$$

که بازهم ضرایب a, b, c و توابعی از دما و فشار هستند که رفتار کلی آنها برایمان مهم است. در این جا نمی خواهیم به صورت دقیق نظریه لاندائو-گینزبورگ را شرح دهیم، هدف ما تنها این بوده است که نشان دهیم در هر نوع گذار فازی می توان نخست پارامتر نظم را تشخیص داد، سپس با توجه به اصول کلی تقارنی و هم چنین شهود فیزیکی یک شکل کلی برای تابع گیبس یا تابع هلمهولتز در نظر گرفت که پارامترهای آزادی دارد و این توابع بسته به پارامترهای خارجی قابل کنترل دارند. شکل این توابع نیز لازم نیست به طور دقیق معلوم شود و اصولاً چنین چیزی نیز ممکن نیست بلکه تنها رفتار کلی آنها و به خصوص علامت آنها رفتار تابع گیبس یا تابع هلمهولتز و بخصوص می نیمم های آن ها را تعیین می کنند. این مطالعه نهایتاً به تعیین کیفی دیاگرام فاز یک سیستم منتهی می شود، خواه آن سیستم یک سیستم هیدروستاتیک باشد مثل آب و بخار یا یک سیستم فرومغناطیسی. شکل های (۱۲) و (۱۴) دو نمونه از این نوع رفتار را نشان می دهند.

■ **چکیده نظریه لاندائو-گینزبورگ:** نخست با توجه به شهودی که از یک پدیده گذار فاز داریم (تبخیر، تغییر شکل کریستالی یخ، مغناطش خود بخود در فرومغناطیس، ابرسانایی یا ابرشارگی و نظایر آن)، پارامتر نظم مربوط به آن پدیده را تعیین می کنیم. این پارامتر نظم می تواند یک یا چند متغیر باشد، می تواند یک کمیت عددی مثل تفاوت دوچگالی در تبخیر، یا یک بردار در پیدایش مغناطش خود بخود یا چیزی پیچیده تر از آن باشد. سپس با توجه به ویژگی های فیزیکی و تقارنی که از پدیده می شناسیم شکل کلی تابع گیبس یا تابع هلمهولتز را که با این ویژگی ها سازگار باشند می نویسیم. این شکل کلی دارای پارامترهای یا توابع قابل تنظیمی است که به ما اجازه می دهد به صورت کیفی یا نیمه کمی اطلاعات قابل توجهی را در باره آن گذار فاز بخصوص کسب کنیم.

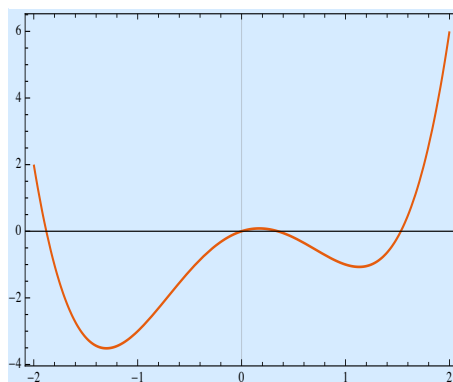


شکل ۱۱: تابع گیس در نقاط مختلف دیاگرام فاز PV.

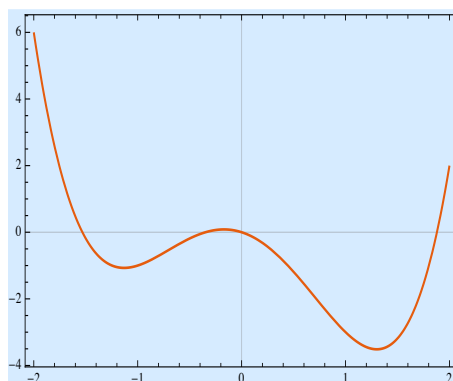
۵ معادله حالت واندروالس

معادله حالت واندروالس تصحیحی بر معادله حالت گاز ایده آل است که برهم کنش بین مولکول ها یا اتم های یک گاز و هم چنین حجم محدود آنها را در نظر می گیرد. این معادله چنین است

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (۲۹)$$



شکل ۱۲: دیاگرام یک تابع گیبس اگر به صورت $g(x) = x - 3x^2 + x^4$ باشد.

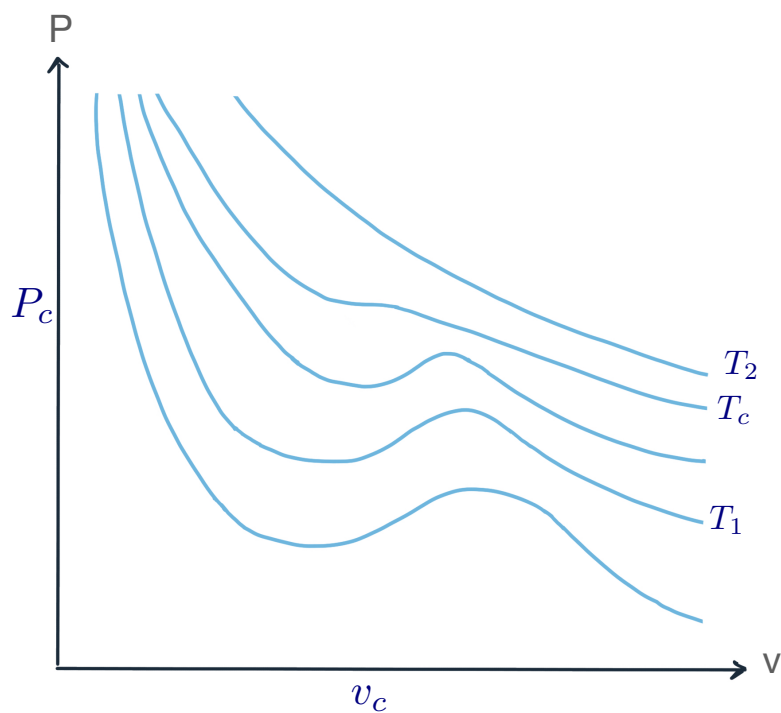


شکل ۱۳: دیاگرام یک تابع گیبس اگر به صورت $g(x) = -x - 3x^2 + x^4$ باشد.

که در آن v حجم مولی گاز است. در دماهای نسبتاً بالا این معادله با تقریب خوبی انحراف منحنی های همدم را از یک گاز کامل نشان می دهد. اما وقتی دما پایین می آید منحنی های همدمای واندروالس ناحیه ای را نشان می دهند که در آن با افزایش فشار حجم نیز افزایش پیدا می کند یعنی $(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ مثبت می شود شکل (۱۵) که با توجه به آنچه که در فصل قبل دیدیم نشان دهنده تعادل ناپایدار یک سیستم ترمودینامیکی است.



شکل ۱۴: دیاگرام یک تابع گیبس وقتی به صورت $g(x) = 4x + 3x^2 + x^4$ است.



شکل ۱۵: خطوط همدمای معادله واندروالس. ناحیه ناپایداری ناحیه ای است که در آن با افزایش فشار حجم هم زیاد می شود. در این ناحیه می بایست خطوط همدمای اصلاح کرد تا تصویر درستی از رفتار ماده را نشان دهد.

بنابراین، این ناحیه از دیاگرام وانداروالس می بایست اصلاح شود. می دانیم که این ناحیه با تقریب خوبی منطبق بر ناحیه همزیستی دو فاز بخار و مایع است. بنابراین معادله وانداروالس چیزی در خود دارد و آن اینکه ناحیه ای که ناپایدار است همان ناحیه همزیستی دو فاز است. حال ما با دو سوال مواجهیم:

سوال اول: چگونه از معادله واندروالس شکل ناحیه همزیستی را پیدا کنیم؟

سوال دوم: چگونه دمای بحرانی و کلا نقطه بحرانی مربوطه را پیدا کنیم؟

سوال دوم از سوال اول ساده تر است، زیرا این نقطه همان نقطه ای است که منحنی های همدمما شروع به یافتن یک نقطه عطف می کنند. در واقع پایین تر از دمای بحرانی به ازای هر فشار سه حجم داریم و دمای بحرانی درست جایی است که این سه حجم یکی هستند. با استفاده از این موضوع می توانیم دمای بحرانی را پیدا کنیم. نخست قرار می دهیم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (30)$$

و سپس

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0. \quad (31)$$

برای مثال معادله حالت واندروالس را در نظر می گیریم (زیرا علاوه بر معادله وانداروالس معادلات دیگری نیز برای تصحیح رفتار گاز ایده آل پیشنهاد شده اند): داریم

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (32)$$

معادله (30) نتیجه می دهد

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (33)$$

و معادله (31) نیز نتیجه می دهد

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = -\frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0. \quad (34)$$

از معادله اول بدست می آوریم

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2} \quad (35)$$

و از معادله دوم نیز به دست می آوریم

$$\frac{3a}{v^4} = \frac{RT}{(v-b)^3} \quad (36)$$

ترکیب این دو معادله پس از ساده کردن منجر می شود به

$$v_c = 3b \quad (37)$$

و

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (38)$$

با قرار دادن این دو در معادله حالت وندروالس بدست می آوریم:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (39)$$

بنابراین برای هر گاز واندروالسی که با پارامترهای a و b مشخص می شود، مشخصات نقطه بحرانی این است:

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (40)$$

اگر این سه مقدار را با هم ترکیب کنیم یک رابطه عددی بین مختصات این سه نقطه بدست می آوریم که مستقل از پارامترهای گاز واندروالس است و برای همه گازهای واندروالس برقرار است:

$$\frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad (41)$$

برای گازهای مختلف این مقدار را می توان مشخص کرد و دیده می شود که $\frac{RT_c}{P_c v_c}$ با تقریب قابل قبولی نزدیک 2.67 است.

حال به سوال اول می پردازیم: در ناحیه همزیستی می دانیم که منحنی همدمای یک خط افقی است ولی سوال این است که این خط افقی را چگونه و در چه فشاری باید رسم کنیم. برای این کار از نقش مهم تابع گیبس استفاده می کنیم و به یاد می آوریم که وقتی دو فاز از ماده با هم در

تعدادل هستند، به این معناست که پتانسیل شیمیایی آنها یعنی تابع گیبس بر واحد مول برای هر دوی آنها یکسان است. پس می بایست روی یک منحنی همدمای پیش برویم و نقاطی را که تابع گیبس آنها با هم برابر است با یک خط افقی به هم وصل کنیم. روی این نقاط دو فاز در حال همزیستی هستند. بنابراین مسئله ما پیدا کردن تابع گیبس روی یک منحنی همدمای دلخواه است. اگر از روی یک نقطه دلخواه (یک نقطه مرجع) روی یک منحنی همدمای شروع کنیم می توانیم مقدار تابع گیبس را برای همه نقاط روی آن منحنی حساب کنیم. برای این کار به رابطه زیر توجه می کنیم:

$$dg = -sdT + vdP. \quad (42)$$

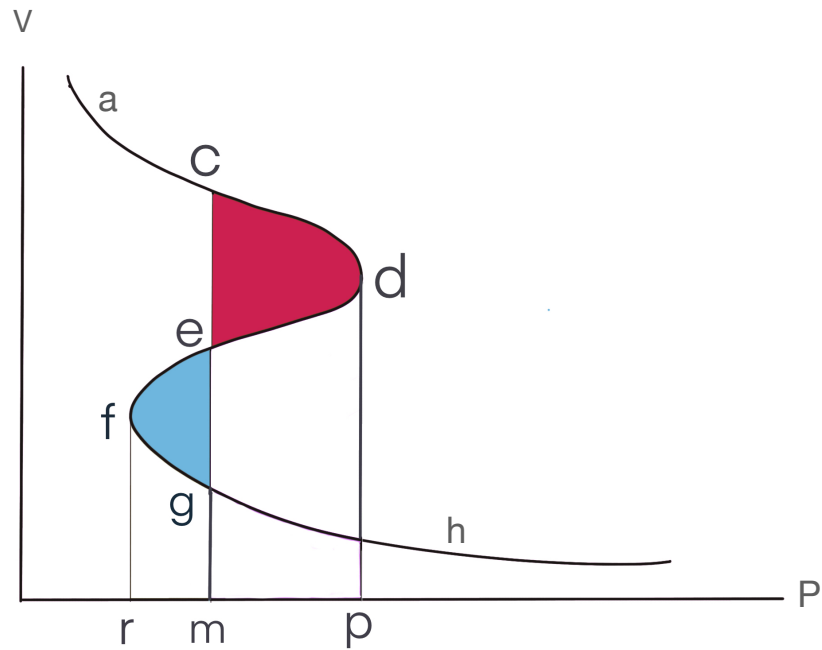
از آنجا که روی یک منحنی همدمای، دما ثابت است داریم

$$g(T, P_x) = \int_a^x vdP + g(T, P_a) \quad (43)$$

که در آن A نقطه مرجع و B هر نقطه دیگری روی این منحنی است. برای سادگی این رابطه را به صورت زیر می نویسم:

$$g(x) = \int_a^x v(P)dP + g(a). \quad (44)$$

البته برای این که از این رابطه استفاده کنیم می بایست v را به عنوان تابعی از P بنویسیم یعنی می بایست از شکل (۱۵) استفاده کنیم و روی یک منحنی همدمای پیش برویم. به این ترتیب به نقاط مختلف این منحنی می توانیم مقدار تابع گیبس آنها را نسبت دهیم. متوجه می شویم که روی این منحنی از نقطه a تا d تابع گیبس زیاد می شود ولی از نقطه d تا f مقدار تابع گیبس کم می شود و دوباره از نقطه f تا h مقدار تابع گیبس زیاد می شود. اما با مطالعه دقیق تر این روابط و شکل ها می توانیم به ملاک ساده تری برای نحوه تصحیح منحنی های همدمای برسیم که به آن قاعده ماکسول می گویند. اگر به شکل (۱۶) نگاه کنیم می توانیم بنویسیم:



شکل ۱۶: چگونگی استخراج قاعده مساحت ماکسول. روی یک منحنی همدمما در جستجوی نقاطی هستیم که مقدار تابع گیبس برای آنها برابر باشد. با مساوی قرار دادن تابع گیبس در دو نقطه c و g می بینیم که مساحت ناحیه قرمز رنگ با مساحت ناحیه آبی رنگ می بایست یکی باشد. این قاعده راهی بدست می دهد تا شکل منحنی های همدمما را اصلاح کنیم و ناحیه همزیستی بخار و آب را پیدا کنیم.

$$g(d) = g(c) + \Delta_{cdmp} \quad (45)$$

که در آن Δ_{cdmp} مساحت ناحیه هاشور خورده با راس های c, d, m, p است. با همین نمادگذاری می توانیم بنویسیم:

$$g(e) = g(d) - \Delta_{demp} \quad (46)$$

و در نتیجه

$$g(e) = g(c) + \Delta_{cde} \quad (47)$$

که در آن Δ_{cde} مساحت ناحیه قرمز رنگ است. به همین ترتیب می توانیم بنویسیم:

$$g(f) = g(e) - \Delta_{efrm} \quad (48)$$

و

$$g(g) = g(f) + \Delta_{frm g} \quad (49)$$

و با ترکیب این دو معادله

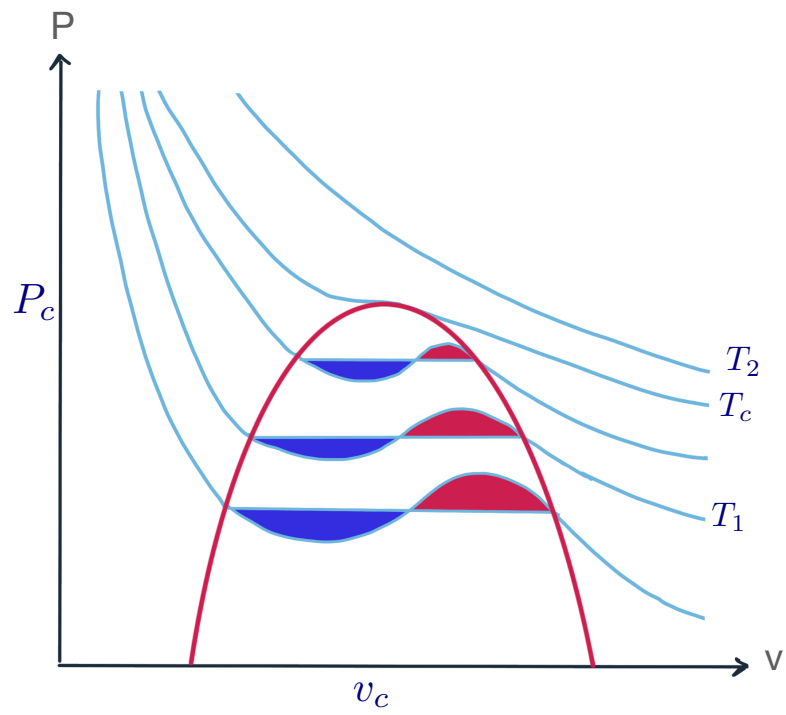
$$g(g) = g(e) - \Delta_{efg}, \quad (50)$$

که در آن Δ_{efg} مساحت ناحیه آبی رنگ است. بنابراین با ترکیب رابطه ها خواهیم داشت

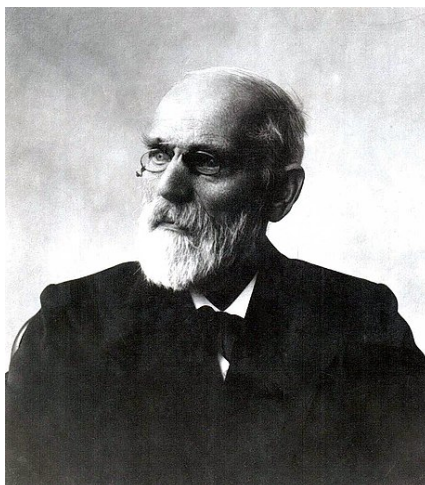
$$g(g) = g(c) + \Delta_{cde} - \Delta_{efg}. \quad (51)$$

این رابطه نشان می دهد که نقاطی که تابع گیبس آنها با هم برابر است نقاطی هستند که برای آنها مساحت ناحیه قرمز با آبی یکسان باشد. این قانون یک راه هندسی ساده برای تصحیح منحنی های همدمای معادله وانداروالس و یا هر معادله دیگری که برای تصحیح معادله حالت گاز ایده آل ابداع شده پیشنهاد می کند. خط همزیستی را باید همواره طوری رسم کنیم که قاعده مساحت های مساوی برقرار شود. این شیوه به قاعده مساحت های مساوی ماکسول^۹ مشهور است.

Maxwell Equal Area Law^۹



شکل ۱۷: منحنی های همدمای گاز واندارواس که با توجه به قاعده مساحت های مساوی ماکسول اصلاح شده اند.



شکل ۱۸: ژوهانس دیه دریک واندروالس (۱۸۳۷-۱۹۲۳) (Johannes Diderick Van der Waals)

ژوهانس دیدریک واندروالس، فیزیکدان هلندی است که به خاطر کارهای پیشتازانه اش در فیزیک مولکولی شناخته می شود و به همین جهت نیز در سال ۱۹۱۰ موفق به دریافت جایزه نوبل شد. وی اولین استاد دانشگاه امستردام بود. واندروالس بیش از هر چیز به خاطر معادله حالت مشهورش در باره گازهای واقعی شناخته می شود، اما در عین حال نام او به نیروی واندروالس، شعاع واندروالس و مولکولهای واندروالس نیز پیوند خورده است. اهمیت کار واندروالس در این است که تا قبل از رساله مهم او و تحت تاثیر فیزیکدانان و فلاسفه مشهوری مثل ارنست ماخ، موجودیت مولکول ها به رسمیت شناخته نمی شد و فرض بر این بود که بخار و آب دو ترکیب شیمیایی جداگانه دارند. کارهای واندروالس در فیزیک مولکولی بود که نهایتاً فیزیکدانان را قادر ساخت تا شعاع مولکول ها و نیروی بین آنها را اندازه بگیرند و به خصوص مشخصات نقطه بحرانی گازهای مختلف را با اندازه گیری های ترمودینامیکی آنها در دماهای خیلی بالا تعیین کنند. به مدد همین داده های ناشی از کار واندروالس بود که در همان سالها رساندن گازهایی مثل نیتروژن، اکسیژن، هیدروژن و هلیوم به مایع امکان پذیر شد.

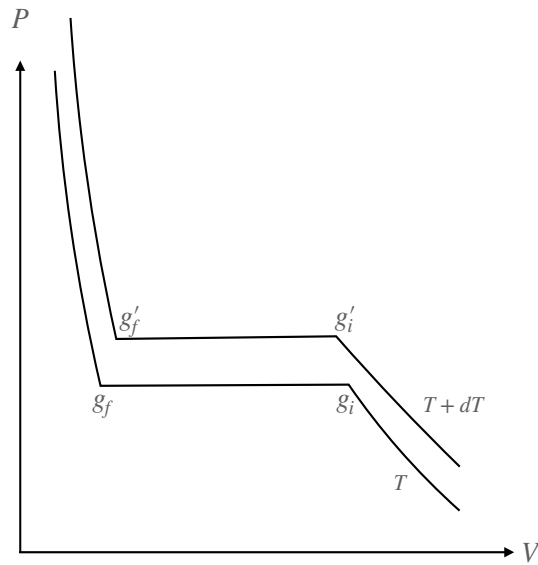
۶ معادله کلازیوس - کلاپیرون

معادله منحنی همزیستی بخار و آب چیست؟ برای بخار و جامد یا مایع و جامد چطور؟ آنتروپی یک مقدار یخ چه مقدار با آنتروپی همان مقدار آب متفاوت است؟. با آنتروپی همان مقدار بخار چقدر متفاوت است؟ در مطالعه گذار فاز مرتبه اول همواره با یک معادله مهم به نام معادله کلازیوس - کلاپیرون^{۱۰} مواجه می شویم. اهمیت این معادله چیست؟ و چه چیزی در باره گذار فاز به ما یاد می دهد؟ از خود می پرسیم که تفاوت آنتروپی بخار در ۱۲۰ درجه سانتی گراد با بخار در ۱۰۰ درجه سانتی گراد چقدر است؟ از رابطه ای مثل $TdS = c_v dT + \dots$ می توانیم این تفاوت آنتروپی را پیدا کنیم. اگر از خود بپرسیم که تفاوت آب در ۸۰ درجه سانتی گراد با آب در ۹۰ درجه سانتی گراد چقدر است باز هم می توانیم با استفاده از رابطه بالا این تفاوت آنتروپی را محاسبه کنیم. اما اگر بپرسیم که تفاوت آنتروپی آب ۱۰۰ درجه با بخار ۱۰۰ درجه چقدر است، مسلماً نمی توانیم با استفاده از رابطه بالا این تفاوت آنتروپی را پیدا کنیم چرا که در گذار فاز مرتبه اول c_v بی نهایت است یا به عبارت دیگر خوش تعریف نیست. معادله کلازیوس - کلاپیرون یکی از کارهایی که می کند پاسخ به این سوال است. البته این معادله نتایج دیگری نیز در بر دارد که به آنها نیز خواهیم پرداخت. این معادله را به روش های گوناگون می توان بدست آورد. در اینجا دو راه متفاوت را شرح می دهیم.

■ راه اول برای بدست آوردن معادله کلازیوس - کلاپیرون

شکل (۱۹) را در نظر می گیریم.

Clausius-Clapeyron^{۱۰}



شکل ۱۹: مربوط به اثبات معادله کلازیوس-کلاپیرون.

به یک خط همزیستی نگاه می کنیم. این خط در فشار و در دمای ثابت قرار دارد. بنابراین در تمام طول این خط انرژی گیبس $g(T, P)$ یک مقدار دارد. از جمله می توانیم بگوییم که مقدار انرژی گیبس در ابتدای خط مربوط به فاز i با انرژی گیبس در انتهای خط مربوط به فاز f یکسان است:

$$g_f = g_i = g(T, P) \quad (52)$$

حال اگر به یک خط همزیستی کمی بالاتر نگاه کنیم، مقدار تابع گیبس تغییر خواهد کرد و برای آن خط خواهیم داشت:

$$g'_f = g'_i = g(T + dT, P + dP) \quad (53)$$

از طرفی می دانیم که

$$dg = -sdT + vdP \quad (54)$$

از کم کردن رابطه های (۵۲) و (۵۳) در ابتدای خط همزیستی بدست می آوریم:

$$g'_i - g_i \equiv dg_i = -s_i dT + v_i dP \quad (55)$$

هم چنین از کم کردم همان دو رابطه ولی این بار در انتهای خط همزیستی بدست می آوریم

$$g'_f - g_f \equiv dg_f = -s_f dT + v_f dP. \quad (56)$$

اما طرف چپ دو رابطه ای که بدست آورده ایم باهم مساوی هستند. پس طرف راست آنها نیز باید باهم مساوی باشند، یعنی:

$$-s_i dT + v_i dP = -s_f dT + v_f dP \quad (57)$$

و از انجا:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_f - s_i}{v_f - v_i}. \quad (58)$$

این معادله همان معادله کلازیوس - کلاپیرون است که شیب خط همزیستی دما- فشار را به تفاوت انتروپی ها و تفاوت حجم ها در دو فاز متفاوت ربط می دهد. این رابطه به همین شکل برای هر نوع گذار فاز مرتبه اول و برای هر نوع خط همزیستی برقرار است.

■ راه دوم برای بدست آوردن معادله کلازیوس - کلاپیرون

بازهم به شکل (۱۹) و به یک خط همزیستی نگاه می کنیم. روی این خط دما و فشار ثابت هستند و فقط حجم و انتروپی تغییر می کنند. می توانیم انتروپی را به عنوان تابعی از حجم و دما در نظر گرفته و بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad (59)$$

چون روی این خط T تغییر نمی کند، می توانیم بنویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (60)$$

و سپس از این رابطه از ابتدا تا انتهای خط انتگرال بگیریم: در نتیجه خواهیم داشت:

$$s_f - s_i = \int_{v_i}^{v_f} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dv \quad (61)$$

ولی این رابطه اشکالش این است که نمی دانیم بستگی $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ نسبت به v چگونه است و تا وقتی که این بستگی را ندانیم محاسبه این انتگرال غیر ممکن است. اما در این مرحله می توانیم از یکی از روابط ماکسول استفاده کنیم و بنویسیم

$$s_f - s_i = \int_{v_i}^{v_f} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv \quad (62)$$

ممکن است بگویید که رابطه ماکسول در این جا هیچ کمکی به ما نکرده است چرا که هم چنان نمی توانیم انتگرال را محاسبه کنیم چرا که عبارت $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ بازهم در طول خط معلوم نیست که چیست؟. نکته دقیقاً در همین جاست و آن اینکه اگر دو خط موازی و نزدیک به هم را در شکل (۱۹) در نظر بگیریم، براحتی معلوم می شود که این عبارت در طول خط ثابت است. بنابراین می توان این عبارت را از زیر انتگرال بیرون کشید و آن را به صورت $(\frac{dP}{dT})$ نوشت که به معنای تفاوت فشار و دما روی دو خط موازی یا به عبارت بهتر شیب خط همزیستی دما-فشار در دیاگرام $P - T$ است، شکل (۳). بنابراین سرانجام به این رابطه می رسیم:

$$s_f - s_i = \left(\frac{dP}{dT}\right)(v_f - v_i) \quad (63)$$

که همان رابطه کلازیوس - کلاپیرون است.

۷ مسئله ها:

- **مسئله یک:** یک مایع ویژه در دمای $127^\circ C$ و فشار 800Hg mm می جوشد. گرمای تبخیر این مایع نیز 1000cal/mole است. اگر فشار را به 810Hg mm افزایش دهیم، دمای جوش چقدر خواهد بود؟
- **مسئله دو:** دمای جوش یک مایعی در بالای یک تپه $95^\circ C$ است و در عوض در پایین تپه این دما به $105^\circ C$ می رسد. گرمای نهان را نیز 1000cal/mole بگیرید. ارتفاع تقریبی تپه چقدر است؟
- **مسئله سه:** دو مول از یک مایع وان دروالس در دمای $T = 0.95T_C$ و حجم 200cm^2 نگهداری می شود. تعداد مول و حجم هر یک از فازها را بیابید. از ثابت وان دروالس اکسیژن استفاده نمایید.

■ **مسئله چهار:** نشان دهید که تفاوت حجم مولی در بین یک خم هم زیستی برابر است با $\Delta v = -P^{-1}\Delta f$.

■ **مسئله پنج:** عبارت های مربوط به v_{cr} ، P_{cr} و T_{cr} را برای معادله های حالت زیر بدست آورید:

الف: معادله حالت واندروالس:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (64)$$

ب: معادله حالت دیتریچی:^{۱۱}

$$P = \frac{RT}{v-b} e^{-\frac{a}{RTv}}. \quad (65)$$

■ **مسئله شش:** فرض کنید x کسر مولی فاز جامد در یک سیستم دوفازه مایع-جامد باشد. در حالتی که حجم کل ثابت است دما تغییر می‌کند. نرخ تغییرات x یعنی $\frac{dx}{dT}$ را به دست آورید. فرض کنید که برای هر دو فاز پارامترهای استاندارد v ، α ، κ_T و c_P را می‌دانیم.

■ **مسئله هفت:** دیاگرام فاز یک فرومغناطیس ساده را در صفحه $B_e - T$ رسم کنید. فرض کنید که همسانگردی مغناطیسس نداریم و میدان خارجی B_e همواره موازی محوری ثابت در فضا است. شیب منحنی همزیستی چیست؟ آن را براساس معادله کلایرون توضیح دهید.

■ **مسئله هشت:** در یک تغییر فاز جامد و مایع، نقطه‌ی P_0 و T_0 بر روی منحنی همزیستی قرار دارد. گرمای نهان تبخیر در این نقطه l_0 است. شیب منحنی همزیستی در صفحه‌ی $P - T$ در این نقطه p/t است. گرمای نهان ویژه را در نقطه‌ی $P_0 + p$ و $T_0 + t$ محاسبه کنید. فرض کنید پارامترهای α ، c_p ، v و κ_T را در هر دوفاز می‌دانیم.

■ **مسئله نه:** در اطراف نقطه‌ی سه‌گانه برای آمونیاک، خطوط همزیستی مایع-گاز و جامد-گاز در صفحه‌ی $P - T$ به ترتیب از روابط زیر پیروی می‌کنند:

$$\ln P = 24.38 - \frac{3063}{T} \quad (66)$$

$$\ln P = 27.92 - \frac{3754}{T} \quad (67)$$

دما و فشار نقطه‌ی سه‌گانه را بدست آورید. همچنین گرمای نهان تبخیر و ذوب را در این نقطه حساب کنید.

^{۱۱} Dietrici

۸ قدردانی

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