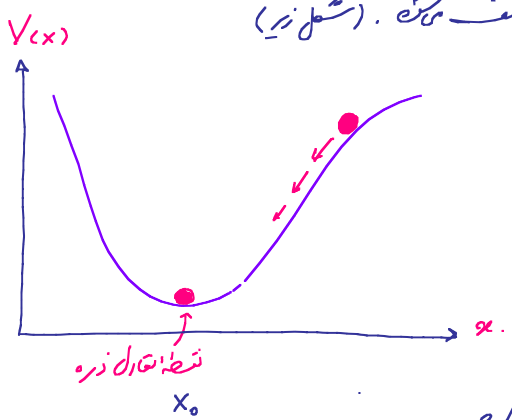
□ پتانسیل‌های ترمودینامیکی.

در مکانیک دیده‌ایم برای نیروهایی که به یک ذره اثر کنند، یعنی نیروهای پایستار، می‌توان یک پتانسیل تعریف کرد. وقتی که یک ذره را بدون سرعت اولیه درون پتانسیل رها کنیم، ذره تحت تأثیر پتانسیل به طرف نقطهٔ مینیمم حرکت کرده و بعد از چند بار نوسان به دلیل وجود نیروهای اصطکاک در نقطهٔ مینیمم متوقف می‌شود. (شکل زیر)



به عبارت دیگر وقتی که این ذره به طرف نقطهٔ تعادل خود می‌رود شرط $\Delta V(x) \le 0$ برقرار است. در نقطهٔ تعادل شرط $\Delta V(x) = 0$ برقرار می‌شود.

چیزی شبیه به این در ترمودینامیک نیز وجود دارد با این تفاوت که بسته به قیدهای سیستم، می‌توان پتانسیل‌های مختلفی را معرفی کنیم که در رفتن سیستم به سمت تعادل کم می‌شوند. در این قسمت این پتانسیل‌ها را یک به یک معرفی می‌کنیم.

□ آنتروپی.

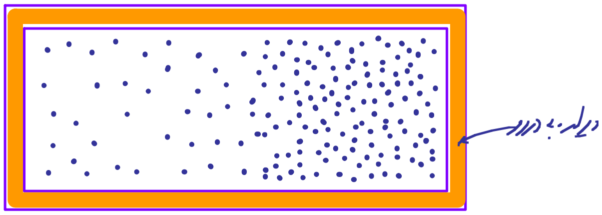
نابرابری که از نتایج قضیهٔ کلازیوس می‌دانیم به هر فرایند دلخواهی که یک سیستم طی کند و از نقطهٔ A به نقطهٔ B برود برای آن این حکم صادق است:

$$\int_A^B \frac{đQ}{T} \le S_B - S_A$$

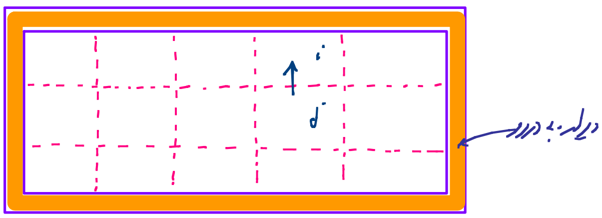
حال اگر این سیستم را با دیواره‌های بی در رو محاصره کرده باشیم به طوری که در طول فرایند $đQ$ صفر باشد، نتیجه خواهیم گرفت که

$$0 \le S_B - S_A. \qquad (5)$$

یعنی این که آنتروپی چنین سیستمی همواره افزایش می‌یابد. در حکم فوق به طور ضمنی فرض کرده‌ایم که A و B دو حالت تعادلی هستند. ولی می‌توان قضیه را تعمیم داد به طوری که شامل حالت‌های غیر تعادلی نیز بشود. به طور مثال سیستم زیر را در نظر بگیرید:



اگر حالت اولیه سیستم یعنی A مطابق با شکل زیر باشد، مسلم است که در این حالت یک حالت تعادلی نیست. بنابراین S_A را در رابطه ۵ معنا نمی‌دهد و در اثبات این رابطه نیز لازم هم نداریم. یعنی این که سیستم را به تعدادی زیرسیستم کوچک که هر کدام یک حالت تعادلی هستند تقسیم می‌کنیم. شکل زیر:



برای هر زیرسیستم نیز داریم:

$$\frac{\bar{d}Q_i}{T} \le dS_i$$

$$\frac{\bar{d}Q_j}{T} \le dS_j$$

که در آن $\bar{d}Q_i$ و $\bar{d}Q_j$ به ترتیب میزان گرمای وارد شده به بخش‌های i و j، و T دمای محل تماس این دو بخش با هم است. از آنجا که $\bar{d}Q_i = -\bar{d}Q_j \leftarrow$. $0 \le dS_i + dS_j$ و از آنجا

$$0 \le \sum_i dS_i \longrightarrow S_A \le S_B .$$

با توجه به اهمیت این قضیه، آن را در زیر دوباره می‌نویسیم:

> در هر فرآیندی که برای یک سیستم (با دیواره‌های بی‌دررو) رخ می‌دهد، آنتروپی یا ثابت می‌ماند یا افزایش می‌یابد.

از این قضیه می‌توان یک نتیجه در مورد رسیدن یک سیستم به حال تعادل استخراج کرد. اگر یک سیستم ایزوله (منظور سیستمی است که با دیواره‌های بی‌دررو احاطه شده باشد. حتی سیستمی که می‌تواند کار انجام بدهد یا نه) را به حال خود رها کنیم، سرانجام به حال تعادل می‌رسد. بنابراین از بین حالت‌های قابل تعریف برای این سیستم که با قیود خارجی سیستم سازگار هستند، حالت تعادل حالتی است که بیشترین مقدار آنتروپی را دارد.

□ تبدیل لژاندر

پتانسیل‌های ترمودینامیکی دیگر از انرژی با تبدیلات لژاندر به دست می‌آیند. بنابراین لازم است که ابتدا تبدیل لژاندر را به طور کلی معرفی کنم. تابع $f(x,y)$ را در نظر بگیرید:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy = \xi\, dx + \eta\, dy$$

که در آن $\xi = \frac{\partial f}{\partial x}$ و $\eta = \frac{\partial f}{\partial y}$. دیفرانسیل است. تبدیل لژاندر نسبت

به متغیر x به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$g := f - \xi x$$

دیفرانسیل عبارت را بگیرید: $\longleftarrow$

$$dg = df - x\,d\xi - \xi\,dx = -x\,d\xi + \eta\,dy.$$

دیده می‌شود که g تابعی از متغیرهای مستقل ξ, y است، یعنی $g = g(\xi, y)$. هم چنین

دیده می‌شود که $\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_y = -x,\ \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_\xi = \eta$. تبدیل لژاندر را می‌توان نسبت به هر چند تا از متغیرها اعمال کرد.

□ انتالپی Enthalpy

تابع انتالپی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$H = E - J\cdot X$$

به عنوان مثال، برای یک گاز که در آن $J = -P$ و $X = V$ است تابع انتالپی برابر است با:

$$H = E + PV.$$

بدین ترتیب انتالپی نیز یک تابع حالت خواهد بود زیرا بر حسب توابع حالت E, P, V تعریف شده است. تغییرات انتالپی بین دو حالت مختلف تعادلی برابر است با:

$$dH = dE + pdV + Vdp = (TdS - pdV) + pdV + Vdp$$

$$\rightarrow\ dH = TdS + Vdp.$$

$$\rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V.$$

حال اگر فرآیندی که سیستم طی می‌کند یک فرآیند به اصطلاح هم فشار باشد ($J = cte$). در این صورت از رابطه بالا به دست می‌آوریم: $dH = TdS$

اما می‌دانیم برای فرآیند دلخواه $TdS \geq \text{đ}Q$. بنابراین

برای فرآیند هم فشار Isobaric $\quad dH \geq \text{đ}Q$

بنابراین می‌توان آنتالپی را به شکل زیر نیز تعریف کرد:

بیشترین گرمایی که می‌توان در یک فرآیند هم فشار به یک سیستم داد، تغییر آنتالپی آن سیستم نام دارد.

حال سوال می‌کنیم که آنتالپی تحت چه نوع شرایط و قیود خارجی کمینه می‌شود؟ برای پاسخ به این سوال،

سیستمی را در نظر بگیرید که با دیواره‌ای بی‌دررو احاطه شده باشد و تحت یک نیروی خارجی ثابت J قرار دارد. مثلاً می‌توانید گازی یا مغناطیسی را در نظر بگیرید که در حجم ثابت و میدان مغناطیسی ثابت خارجی قرار دارد. یا یک دی‌الکتریک که در میدان الکتریکی خارجی ثابت قرار دارد. در هر فرآیندی که این سیستم طی می‌کند، میزان کار وارد شده به سیستم یعنی $\text{đ}W$ کمتر از میزان کاری است که نیروی خارجی انجام می‌دهد یعنی $\text{đ}W \leq J\,.dx$.

دلیل این هم این است که همواره مقداری اتلاف به شکل گرما و ... وجود دارد که باعث می‌شود همه کار خارجی نصیب سیستم نشود. مثلاً اگر گازی را تحت فشار ثابت خارجی قرار دهیم، مقداری از نیروی خارجی صرف غلبه بر اصطکاک می‌شود و بخشی از آن صرف تراکم گاز خواهد شد.

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک $dE = \text{đ}Q + \text{đ}W$ و این که سیستم توسط دیواره‌ای بی‌دررو احاطه شده است نتیجه می‌گیریم که:

$$dE \leq J.dx$$

و چون J ثابت است نتیجه می‌گیریم که $d(E-JX) \le 0$ و یا $dH \le 0$. بنابراین:

- در سیستمی که تحت تاثیر نیروی خارجی ثابت قرار دارد (مثلاً فشار ثابت) و با دیواره‌ی بی‌دررو نیز احاطه شده است، انتالپی همواره کاهش می‌یابد و تغییرات آن وقتی به صفر می‌رسد که سیستم به حال تعادل رسیده باشد.

□ انرژی آزاد هلمهولتز Helmholtz Free Energy.

انرژی آزاد هلمهولتز با یک تبدیل لژاندر نسبت به زوج متغیر S و T تعریف می‌شود؛ یعنی

$$F := E - S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = E - TS.$$

$$\rightarrow dF = dE - TdS - SdT = (TdS - pdV) - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

$$\rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.}$$

انرژی آزاد هلمهولتز در بین پتانسیل‌های ترمودینامیکی اهمیت ویژه‌ای دارد. برای درک این اهمیت به وضع زیر توجه کنید. فرض کنید هیچ کاری روی یک سیستم انجام نمی‌شود. (مثلاً حجم یک گاز ثابت باشد.) همچنین فرض کنید دمای سیستم ثابت باشد. در این صورت مطابق با قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$dE = \text{đ}Q + \cancel{\text{đ}W} = \text{đ}Q$$

و چون $\text{đ}Q \le TdS \leftarrow$ ، $dE \le TdS$ و چون T ثابت است $\leftarrow$

$$d(E-TS) = 0 \rightarrow dF \le 0.$$

بنابراین به این نتیجه مهم می‌رسیم که:

- در سیستمی که در دمای ثابت قرار دارد و کاری روی آن انجام نمی‌شود (به عنوان مثال برای گازی که به حجم و دمای ثابت نگه داریم)، انرژی آزاد هلمهولتز همواره کاهش می‌یابد و تغییرات آن وقتی به صفر می‌رسد که سیستم به حال تعادل رسیده باشد.

دلیل اهمیت انرژی آزاد هلمهولتز آن است که قیودی که تحت آن این پتانسیل کمینه می‌شود، قیود رایجی هستند و بیشتر در آزمایش‌ها به آنها برمی‌خوریم.

□ انرژی آزاد گیبس Gibbs Free Energy.

انرژی آزاد گیبس با تبدیل لژاندر نسبت به هر دو متغیر V, S بدست می‌آید:

$$G = E - S\frac{\partial E}{\partial S} - V\frac{\partial E}{\partial V} = E - ST - V(-P) \to$$

$$G = E - ST + PV.$$

با توجه به این که $dE = TdS - pdV \leftarrow dG = -SdT + Vdp.$

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

- سیستمی را در نظر بگیرید که در دما ثابت و فشار ثابت قرار دارد. در این صورت هر فرآیندی که این سیستم طی کند باعث شود که انرژی گیبس آن کاهش یابد و یا ثابت باقی بماند.

برای فهمیدن این موضوع به رابطه $dE = dQ + dW$ توجه کنیم.

در حالی که در هر فرآیندی گفته شد $dQ \le TdS$, $dW \le -pdV$. بنابراین ←

$$dE \le TdS - pdV$$

و چون دما و فشار ثابت هستند ← $d(E - TS + pV) \le 0$ ←

$$\boxed{dG \le 0.}$$

□ سیستم‌ها با تعداد ذرات متغیر

تاکنون در همه جا فرض کرده‌ایم که تعداد ذرات یک سیستم ثابت است و تغییر نمی‌کند. اما این فرض در موارد متعددی مشکل دارد و در شیمی و فیزیک ممکن است صحیح نباشد. به عنوان مثال وقتی بخار آب با آب در حال تعادل است، افزایش فشار باعث می‌شود که مقدار بیشتری از بخار میعان حاصل کند و تبدیل به آب شود. در این جا با کمیتی روبرو هستیم که تعداد ذرات

آن ثابت نیست. به عبارت دقیق‌تر در این جا با هم‌زیستی دو فاز آب و بخار از یک ماده روبرو هستیم. در این حالت اگر تعداد مولکول‌های بخار را با N_s و تعداد مولکول‌های درون آب را با N_w نشان دهیم، علاوه بر حجم، فشار و دما N_s و N_w نیز جزء متغیرهای ترمودینامیکی هستند.

در مثال دیگری، ترمودینامیک واکنش شیمیایی مثل

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

را در نظر بگیرید. تغییرات فشار، می‌تواند این واکنش را به سمت چپ یا راست سوق دهد و تعداد مولکول‌های این مواد را تغییر دهد. در این حالت نیز N_A, N_B, N_C, N_D جزء متغیرهای ترمودینامیکی هستند.

بنابراین بهتر است که رابطه‌ی $dE = Tds + J\cdot dx$ را به صورت زیر اصلاح کنیم:

$$dE = Tds + J\cdot dX + \mu\cdot dN$$

که در آن $\mu\cdot dN$ نماد خلاصه‌شده‌ای است برای $\sum_{i=1}^{c} \mu_i\cdot dN_i$ و c تعداد ترکیبات مختلف شیمیایی در سیستم است. منظور از $\mu_i\cdot dN_i$ کاری است که برای افزودن dN_i مولکول به مولکول‌های از نوع i باید انجام دهیم. μ_i پتانسیل شیمیایی برای این نوع مولکول یا ماده خواهد بود.

□ روابط ریاضی.

□ رابطه‌ی گیبس دوهم:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

این رابطه، تغییرات E را به تغییرات S، V و N ربط می‌دهد. هم‌چنین این رابطه بیان می‌کند که می‌توان E را به صورت تابعی از متغیرهای مستقل N، V، S نوشت:

$$E = E(S,V,N).$$

حال دقت می‌کنیم که کمیت‌های E، N، V و S همگی فزونور هستند. بنابراین ←

$$\lambda E = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N).$$

از رابطه بالا نسبت به λ مشتق می‌گیریم و λ را مساوی ۱ قرار می‌دهیم. ←

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N$$

اما از رابطه $dE = TdS - pdV + \mu dN$ می‌فهمیم که

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T \ , \ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S} = -p \ , \ \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu.$$

از تلفیق این دو رابطه، رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\boxed{E = TS - pV + \mu N.}$$

این رابطه، رابطه گیبس-دوهم Gibbs-Duhem نامیده می‌شود. این رابطه از آن جهت اهمیت دارد که تا کنون ما فقط روابطی بین تغییرات توابع حالت E، S، T و نظایر آن داشتیم. اما این رابطه، بین خود این کمیت‌ها رابطه مستقیمی برقرار می‌کند.

□ روابط ماکسول: می‌توان بین مشتقات توابع ترمودینامیکی، روابط گوناگونی به دست آورد. همه این روابط از یک قضیه ساده ریاضی نتیجه می‌شوند که بیان می‌کند برای هر تابع مشتق‌پذیر $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$.

به عنوان مثال: رابطه $dE = TdS - pdV$ را در نظر بگیرید که نتیجه می‌دهد:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$$

حال می‌توان از طرفین رابطه بالا مشتق گرفت و از تساوی $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$ استفاده کرد که نتیجه خواهد داد:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

این رابطه یکی از روابط ماکسول است. (Maxwell Relation). به عنوان یک مثال دیگر از روابط ماکسول

به رابطه انرژی آزاد توجه کنید: داریم ← $dF = -SdT - PdV$

و از آنجا ← $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$, $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$

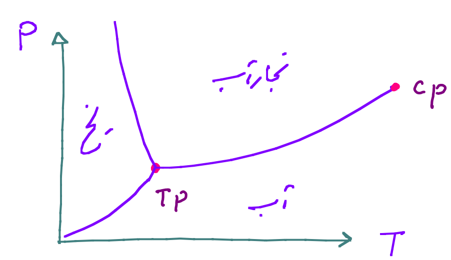
حال با مشتق گیری از طرفین و عوض کردن جای مشتق‌ها به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

این رابطه یکی دیگر از روابط ماکسول است.

☐ قانون گیبس در مورد فازها؟

دیاگرام فاز آب را در فضای متغیرهای نافزونور یعنی P و T در نظر بگیرید. این دیاگرام به شکل زیر است:



Tp = Triple point = نقطه سه‌گانه

cp = critical point = نقطه بحرانی

همانطور که دیده می‌شود ناحیه‌ی همزیستی هر دو فاز (بخار-جامد، بخار-مایع، جامد-مایع) یک فضای یک بعدی است. و ناحیه‌ی همزیستی سه فاز یک فضای صفر بعدی یعنی یک نقطه است. قانون گیبس، [illegible] این مشاهده را توضیح می‌دهد و آن را به کلی‌ترین شکل ممکن تعمیم می‌دهد.

فرض کنید که در یک سیستم ترمودینامیکی تعادلی، به n طریق کار انجام دهد، یعنی کار انجام شده بر روی این سیستم به صورت $dW = \sum_{i=1}^{n} J_i \, dX_i$ نوشته می‌شود که در آن X_i ها متغیرهای فزونور (نظیر حجم، مغناطش، قطبش الکتریکی و ...) و J_i ها متغیرهای نافزونور مزدوج با X_i ها (نظیر فشار، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی و ...) هستند. هم چنین فرض کنید که در این سیستم c نوع ماده

با توجه به اینکه $N_1, N_2, \dots, N_c$ وجود داشته باشد، متغیرهای نافزونور مربوط به این متغیرها N_1 تا N_c، عبارتند از μ_1 تا μ_c

به همراه دما، تعداد کل متغیرهای نافزونور عبارتند از $n+c+1$.

اما رابطهٔ گیبس دوهم به ما می‌گوید که همهٔ این متغیرهای نافزونور مستقل نیستند و یک قید به شکل

$$S\,dT + \sum_{i=1}^{n} X_i\, dJ_i + \sum_{j=1}^{c} N_j\, d\mu_j = 0.$$

بین آنها وجود دارد. بنابراین تعداد متغیرهای مستقل و نافزونور عبارت است از $n+c$.

حال فرض کنید که p تا فاز باهم در حال همزیستی هستند. در این صورت می‌بایست رابطه‌های زیر برقرار باشد.

$$\mu_1=\mu_2=\mu_3=\dots\mu_p$$

که در مجموع $p-1$ تا رابطه بین ... و در نتیجه بین متغیرهای نافزونور است. بنابراین در میان همزیستی p فاز در این فضا تعداد $n+c-(p-1)$ پارامتر نافزونور آزاد وجود خواهد داشت. این بدین معناست که

منحنی همزیستی این p فاز در این سیستم یک فضای $n+c+1-p$ بعدی است.

□ قانون سوم ترمودینامیک.

این قانون که تکیه بر مشاهدات تجربی به شمار رفته، در سال ۱۹۳۰ توسط والتر نرنست (Walter Nernst) فرمول‌بندی شده است. بیان می‌کند که انتروپی یک سیستم ترمودینامیکی وقتی که دما به سمت صفر میل می‌کند به سمت یک ثابت جهانی میل می‌کند که مقدار آن را صفر گرفت. معنای این حرف آن است که وقتی که دما به سمت صفر میل می‌کند، آنتروپی یک سیستم مستقل از تمام مشخصه‌های دیگر ترمودینامیکی نظیر حجم، مغناطیس، فشار و هر نوع مشخصهٔ دیگری است. اگر تمام مشخصه‌های دیگر را جمعاً با X نشان دهیم، این قانون بیان می‌کند که

$$\lim_{T\to 0} S(T,X)=0. \quad (1)$$

نتایج قانون سوم ترمودینامیک:

۱) از رابطه‌ی ① $\Leftarrow$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0.$$

با توجه به رابطه‌ی $dE = T\,dS + J\cdot dx$ می‌توان نوشت $T\,dS = dE - J\cdot dx$

به عنوان یک نتیجه خوب می‌توان گفت $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\frac{J}{T} \to 0$ ، بنابراین نسبت فشار به دما نیز در حد صفر مطلق به سمت صفر میل می‌کند.

۲) با توجه به رابطه‌ی

$$S(T,x) - S(0,x) = \int_0^T \frac{C_x(T')\,dT'}{T'}$$

و این که انتروپی در حد $T\to 0$ به یک عدد محدود میل می‌کند، و واگرا نمی‌شود، نتیجه می‌گیریم که

$$\lim_{T\to 0} C_x(T) = 0$$

بنابراین هر نوع ظرفیت گرمایی می‌بایست در حد $T\to 0$ به سمت صفر میل کند.

۳) هر نوع ضریب انبساط گرمایی نیز در حد $T\to 0$ ، صفر خواهد شد. برای اثبات توجه کنید که مطابق با روابط ماکسول و تعریف ضریب انبساط به صورت زیر داریم:

$$\alpha_x := \frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_J = \frac{1}{x}\left(\frac{\partial S}{\partial J}\right)_T = 0.$$

پایان درس ترمودینامیک.