

خواص ترمودینامیکی یک سیستم ساده

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۲۱ تیر ۱۳۹۸

۱ مقدمه

نقطه سه گانه، نقطه بحرانی، منحنی ذوب، منحنی تبخیر و منحنی تصعید. گذار فاز مرتبه اول و دوم - دیاگرام های دوگانه و سه گانه - فرق آب با دیگر مواد- هلیوم - یونیورسال بودن - توابع پاسخ و اندازه گیری آنها.

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 ببنیم 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.

۲ دیاگرام P-T

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 (۴) 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 (۴) اگر از نقطه a 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 دیاگرام کامل فاز این همزیستی با یک ناحیه نشان داده می شود. دلیل اش هم این است که اگر چه دما و فشار ثابت اند اما 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 (۴) سه نوع گذار فاز را نشان می دهد که تبخیر یکی از آنهاست. اگر از نقطه c شروع کنیم و یخ را گرم کنیم، باز هم به منحنی همزیستی یخ و آب میرسیم جایی که گرمای بیشتر باعث افزایش دما نمی شود بلکه در تبدیل یخ به آب نهان می شود 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 باز هم یک ناحیه است که در دیاگرام PT (۴) 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

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

$$T_t = , \quad P_t =$$

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:

$$T_c = , \quad P_c = , \quad v_c = \quad (۱)$$

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 (۴۴) 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.

^۲Critical Point

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 (۳) 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 همدمای 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 همدمای این است که وقتی به ناحیه های همزیستی می رسند، فشارشان نیز ثابت می شود. این نکته احتیاج به یک توضیح دارد.

از ترکیب این دو دیاگرام می توان دیاگرام سه بعدی فضای فاز را رسم کرد، شکل (۵). دیاگرام های قبلی در واقع تصویر این سطح سه بعدی روی صفحه $P - T$ و صفحه $P - V$ هستند. سطح نشان دهنده معادله حالت برای بسیاری دیگر از مواد کمابیش نظیر همین سطح است. به این ترتیب با مطالعه معمولی ترین ماده و فراوان ترین ماده دانش کیفی و حتی کمی بسیار وسیعی می توانیم در مورد خیلی از مواد دیگر نیز پیدا کنیم. روی این سطح می توانیم ناحیه های همزیستی جامد-مایع، جامد-بخاری و مایع-بخار را تشخیص دهیم. همی چنین کاملاً معلوم است که نقطه سه گانه در واقع یک خط روی این سطح است که در فشار و دمای ثابت قرار دارد. روی این شکل منحنی های همدمای نیز مشخص شده اند. خواننده حتما دقت کرده است که ما بین بخار ۳ و گاز ۴ فرق قایل شده ایم. بخار به آن فازی از ماده می گوئیم که با که با افزایش فشار در دمای ثابت به ناحیه همزیستی مایع-بخار می رسد و نهایتاً تبدیل به مایع می شود. اما گاز چنین خاصیتی ندارد و با افزایش فشار تبدیل به مایع نمی شود. البته پیدایش فاز گاز در بالاتر از نقطه بحرانی امکان پذیر است. برای اینکه نقطه بحرانی را برای یک ماده پیدا کنیم به این نکته دقت می کنیم که در این نقطه منحنی های همدمای به عنوان تابع فشار بر حسب حجم دارای یک نقطه عطف هستند. یعنی اینکه مشتق درجه اول و درجه دوم فشار به عنوان تابعی از حجم برابر با صفر است. همین دو معادله به همراه معادله حالت کافی هستند تا مشخصات نقطه بحرانی را به صورت یکتا به دست دهد. نخست قرار می دهیم

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

و سپس

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0. \quad (3)$$

برای مثال معادله حالت واندروالس را در نظر می گیریم:

Vapor^۳
Gas^۴

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (۴)$$

معادله (۲) نتیجه می دهد

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (۵)$$

و معادله (۳) نیز نتیجه می دهد

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = -\frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0. \quad (۶)$$

از معادله اول بدست می آوریم

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RT}{(v-b)^2} \quad (۷)$$

و از معادله دوم نیز به دست می آوریم

$$\frac{3a}{v^4} = \frac{RT}{(v-b)^3}. \quad (۸)$$

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

$$v_c = 3b \quad (۹)$$

و

$$T_c = \frac{8a}{27bR}. \quad (۱۰)$$

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

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (۱۱)$$

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:

$$\frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{8}{3} = 2.67 \quad (۱۲)$$

۳ اندازه گیری ضریب انبساط همدم

در درس ترمودینامیک خیلی از اوقات از تابع پاسخ^۵ 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. مثلاً 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.

۱.۳ اندازه گیری ضریب انبساط گرمایی یک جامد

طبیعتاً 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

$$V = L_1 L_2 L_3. \quad (۱۳)$$

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = L_2 L_3 \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + L_1 L_3 \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + L_1 L_2 \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P. \quad (۱۴)$$

با کمی ساده کردن خواهیم داشت:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{L_1} \left(\frac{\partial L_1}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_2} \left(\frac{\partial L_2}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{L_3} \left(\frac{\partial L_3}{\partial T}\right)_P \quad (۱۵)$$

با تعریف ضریب انبساط طولی

$$\alpha_i := \frac{1}{L_i} \left(\frac{\partial L_i}{\partial T}\right) \quad (۱۶)$$

Response Function^۵

به این نتیجه می‌رسیم:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (17)$$

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

$$\beta = 3\alpha. \quad (18)$$

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^۶ و مورلی^۷ 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 و در نتیجه حرکت نوارهای تاریک و روشن طرح تداخلی می‌شود. 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

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{N\lambda}{2L_0}. \quad (19)$$

از این رابطه ضریب α بدست می‌آید:

$$\alpha = \frac{d}{dT} \left(\frac{N\lambda}{2L_0} \right) \quad (20)$$

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

Albert Mickelson^{*}

Robert Morely^۷

۲.۳ 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.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (21)$$

اما می دانیم بین ضریب تراکم پذیری همدما و ضریب تراکم پذیری بی در رو A یعنی

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (22)$$

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:

$$\kappa - \kappa_S = \frac{Tv\beta^2}{c_P}. \quad (23)$$

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

۳.۳ اندازه گیری ضریب تراکم بی در رو 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:

$$v = \frac{1}{\rho \kappa_S} \quad (24)$$

بنابراین اگر سرعت انتشار موج را در یک مایع بدست بیاوریم مثل این است که ضریب تراکم پذیری بی در رو 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

Adiabatic Compressibility^۸

فتر را به یاد بیاوریم. می دانیم که این سرعت چنین است:

$$v = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (25)$$

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

$$v = \sqrt{\frac{\Delta F}{m \Delta a}} \quad (26)$$

و یا

$$v = \sqrt{\frac{\Delta F a}{\Delta a} \frac{1}{m}} \quad (27)$$

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 فتر یعنی κ_S . با جایگذاری این مقادیر در رابطه $v = \sqrt{\frac{k}{m}}$ به همان رابطه (24) 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 فتر 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.

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (28)$$

$$\kappa_S = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}} \quad (29)$$

$$c_P - c_V = \frac{T v \beta^2}{\kappa} \quad (30)$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{\kappa}{\kappa_S} \quad (31)$$

۴ سیستم های باز

تا کنون تنها به سیستم هایی توجه کرده ایم که تعداد ذرات آنها ثابت بوده است. برای یک سیستم بسته تعداد ذرات یک متغیر دینامیکی نیست و تغییرات آن در هیچکدام از معادلات ترمودینامیک وارد نمی شود. حال وقت آن است که به سیستم هایی بپردازیم که تعداد ذرات آنها ثابت نیست. چگونه چنین چیزی ممکن است؟ ظرف آبی که بخار می شود، دریاچه ای که آب باران به آن اضافه می شود، نمونه هایی از سیستم های باز هستند. ظرفی که محتوی دو یا چند نوع ماده است که با هم واکنش شیمیایی انجام می دهند نمونه دیگری از یک سیستم باز است. برای بحث کلی، سیستمی را در نظر می گیریم که N_A ذره از نوع A ، N_B ذره از نوع B و دارد. می توان تعداد انواع ذرات را دلخواه در نظر گرفت ولی ما برای سادگی فرض می کنیم فقط دو نوع ذره داریم. برای چنین سیستمی قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر نوشته می شود:

$$dU = TdS - PdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (۳۲)$$

معنای μ_A

مقدار انرژی است که به ازای افزایش یک ذره از نوع N_A به این سیستم اضافه می شود. همین تعبیر برای μ_B نیز برقرار است. بنابراین داریم:

$$U = U(S, V, N_A, N_B), \quad (۳۳)$$

و

$$\mu_A = \left(\frac{\partial U}{\partial N_A} \right)_{S, V, N_B}, \quad \mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial N_B} \right)_{S, V, N_A}. \quad (۳۴)$$

تعمیمی که در مورد تابع انرژی داده شده به طور طبیعی در همه پتانسیل های ترمودینامیکی دیگر نیز اعمال می شود. به این ترتیب خواهیم

داشت:

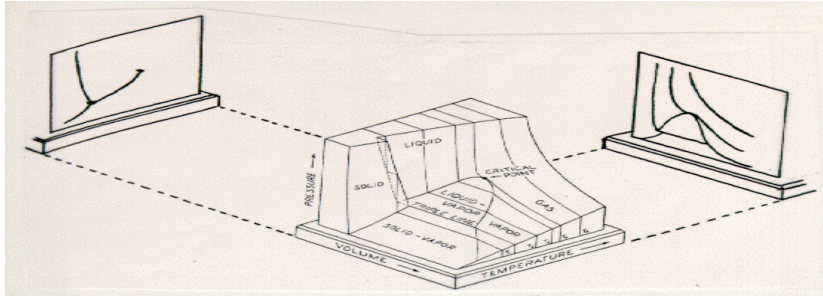
$$dF = -SdT - PdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (۳۵)$$

و

$$dH = TdS + VdP + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B, \quad (۳۶)$$

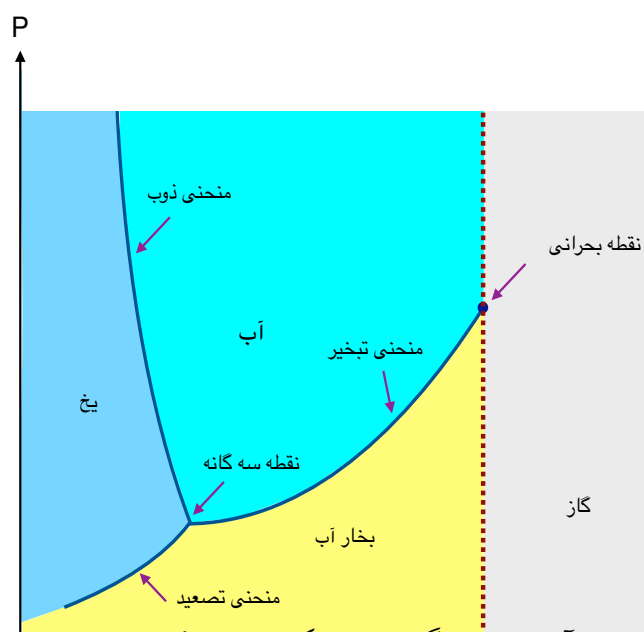
و

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B, \quad (۳۷)$$

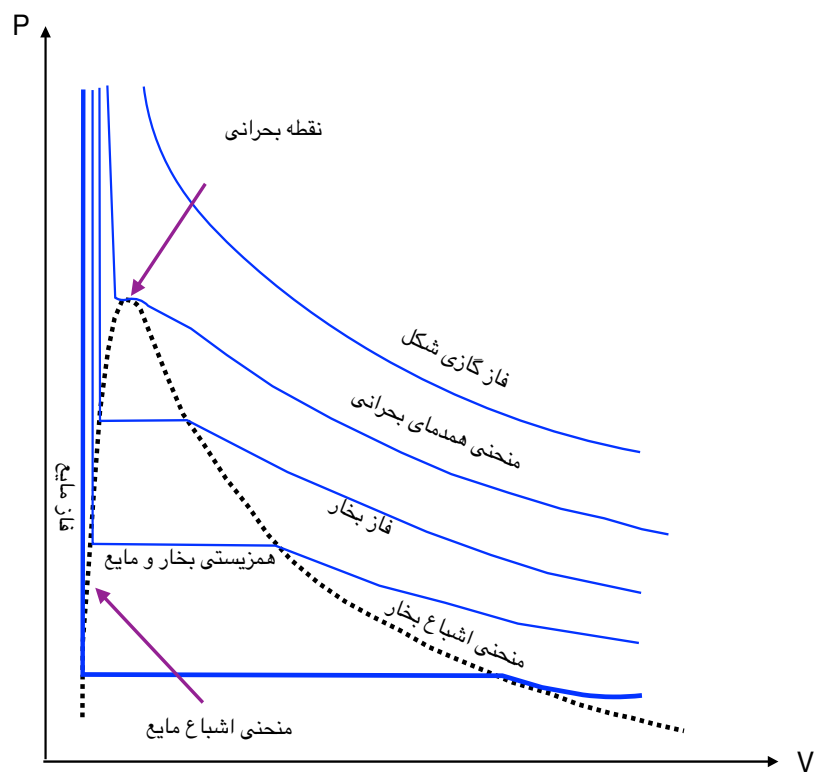


شکل ۱ :

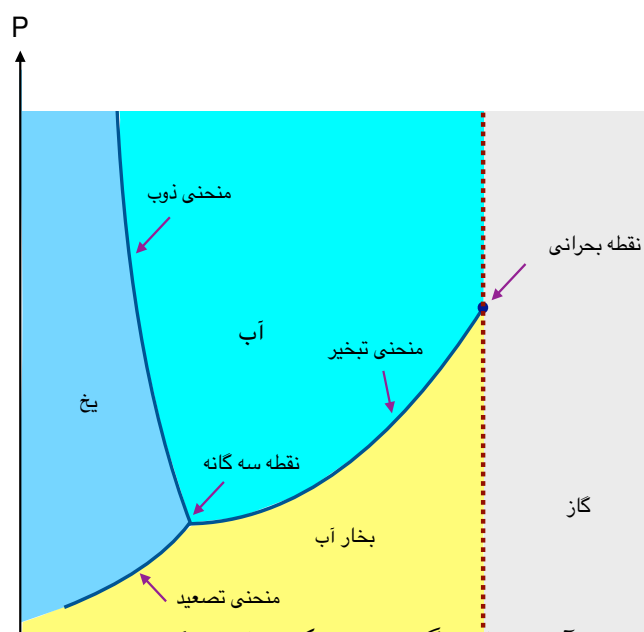
$$G = \mu_A N_A + \mu_B N_B. \quad (۳۸)$$



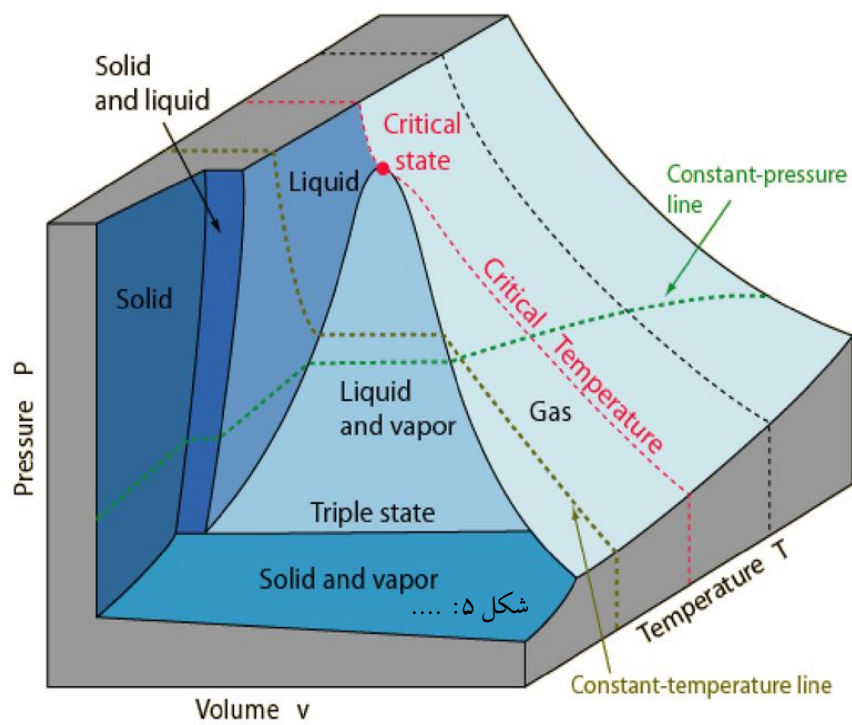
شکل ۲: دیاگرام دما I فشار برای آب. نقطه سه گانه در واقع یک خط است که در اینجا به صورت یک نقطه نشان داده شده است.



شکل ۳:



شکل ۴: دیاگرام دما I فشار برای آب. نقطه سه گانه در واقع یک خط است که در اینجا به صورت یک نقطه نشان داده شده است.



PVT surface for a real substance

Regions where Van der Waals' *PVT* surface is multi-valued is where one finds co-existence of phases.

