

پتانسیل های ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳ مهر ۱۳۹۸

هرمان فون هلمهولتز^۱ در سوم اوت ۱۸۲۱ در پوتسدام متولد شد. ... بعد از این که در باره دانش طب در مریضخانه شهر خوش و سپس در ارتش تمرین بسیار کرد، تصمیم گرفت وارد خط تعلیم و تربیت شود و به عنوان دستیار در موزه تشریح برلین پذیرفته شد. در ۲۳ ژوئیه ۱۸۴۷ یعنی تاریخی که در جهان دانش قابل یادآوری است، اولین اکتشاف علمی خود را به جامعه فیزیک پایتخت آلمان تقدیم کرد. در این اثر که نام آن «در باره بقای نیرو» بود هلمهولتز مسئله ترمودینامیک را به طور کلی مورد مطالعه قرار داد و چنین اظهار داشت: «چون کار و حرارت و الکتریسیته می توانند به یکدیگر تبدیل شوند بنابراین معلوم می شود که همه اینها صورت های مختلف چیز معینی هستند. چیزی که تغییر نمی کند و ما آن را گاه به صورت حرارت و زمانی به شکل نور و وقتی به صورت کار مکانیکی و انرژی شیمیایی و الکتریسیته مشاهده می کنیم. این چیز عبارت است از انرژی. تمام طبیعت از مقدار بزرگ و تغییرناپذیری انرژی آکنده است که به صور مختلف به چشم ما می آید و حال آنکه همواره از لحاظ کمیت یکی است..... بعد از آنکه هلمهولتز به سمت استاد تشریح و فیزیولوژی در کونیکسبرگ (۱۸۳۹) و سپس در بُن و هایدلبرگ تعیین شد به همکاران مبهوت خود نمونه یک دانشمند جامع و کامل را نشان داد، به این طریق که به مسایل بسیار متفاوت حمله می کرد و از آنها نتایج و الهامات بدیع تحصیل می کرد. این شخص که در عین حال ریاضیدان قابل و به نحو خیره کننده ای نابغه بود، همانقدر که عمیق فکر می کرد به همان اندازه نیز علوم را با سادگی در دسترس مردم قرار می داد و توانست در جهان ریاضی و دینامیک مایعات و الکتریسیته و فیزیولوژی و روان شناسی و هواشناسی افکار پر برکتی عرضه کند.....

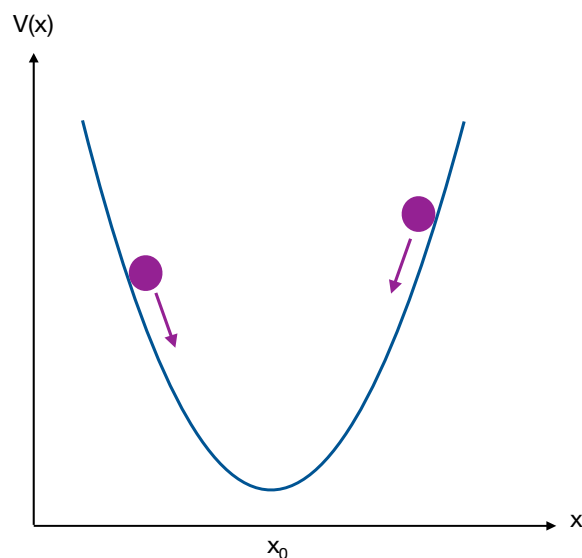
^۱Helmholtz von Hermann



شکل ۱: هرمان فون هلمهولتز:

۱ مقدمه

در مکانیک دیده ایم برای بخشی از نیروهایی که بر یک ذره اثر می کنند، یعنی نیروهای پایستار، می توان یک پتانسیل تعریف کرد. وقتی که یک ذره را بدون سرعت اولیه در این پتانسیل رها کنیم، ذره تحت تاثیر پتانسیل به طرف نقطه می نیمم حرکت کرده و بعد از چند بار نوسان به دلیل وجود نیروهای اصطکاک در نقطه می نیمم متوقف می شود، شکل (۲) . به عبارت دیگر وقتی که این ذره به طرف نقطه تعادل خود می رود شرط $\Delta V(x) \leq 0$ برقرار است. در نقطه تعادل یعنی نقطه ی x_0 شرط $\Delta V(x_0) = 0$ برقرار شده و ذره متوقف می شود. چیزی شبیه به این در ترمودینامیک نیز وجود دارد با این تفاوت که بسته به قیود خارجی روی سیستم می توانیم پتانسیل های مختلفی را معرفی کنیم که در رفتن سیستم به سوی تعادل کم می شوند. در این درس این پتانسیل ها را یک به یک معرفی می کنیم.



شکل ۲: پتانسیل در مکانیک. گوی به سمت کمینه پتانسیل حرکت می کند. نقطه x_0 نقطه تعادل است.

۲ آنتروپی

بنا بر یکی از نتایج قضیه کلازیوس می دانیم که هر فرآیند دلخواهی که یک سیستم طی کند و از نقطه A به نقطه B برود حکم زیر برایش صادق است:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (۱)$$

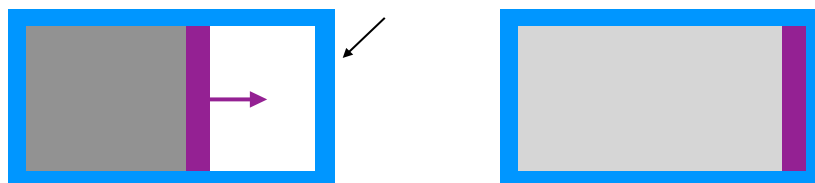
بنا بر این اگر این سیستم را با دیواره های بی دررو احاطه کرده باشیم به طوری که در طول فرایند dQ برابر با صفر باشد، نتیجه خواهیم گرفت که در یک فرایند بی دررو

$$S_A \leq S_B, \quad (۲)$$

یعنی اینکه آنتروپی یک سیستم همواره افزایش می یابد یا ثابت باقی می ماند. با توجه به اهمیت این قضیه صورت آن را دوباره در زیر می نویسیم:

■ در هر فرآیندی که برای یک سیستم (با دیواره های بی در رو) رخ دهد، آنتروپی یا ثابت می ماند و یا افزایش می یابد.

دیواره بی در رو

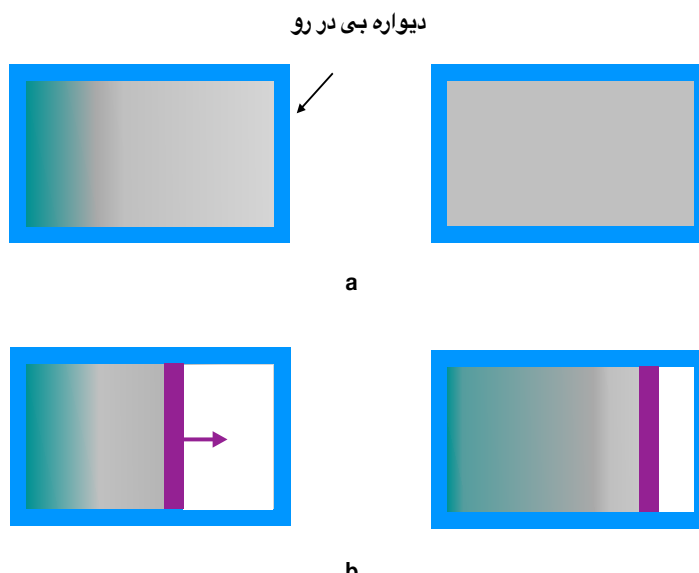


شکل ۳: یک سیستم بسته که با محیط پیرامونش تبادل حرارتی ندارد، همواره به سویی می رود که آنتروپی اش افزایش یابد و وقتی آرام می گیرد که آنتروپی اش به بیشترین مقدار خود رسیده باشد. در آن نقطه در حال تعادل خواهد بود. در این شکل گاز از یک حالت تعادل اولیه (گاز پر فشار در سمت چپ) به سوی یک حالت تعادل ثانویه (گاز کم فشار در سمت راست) تحول می یابد و کار هم انجام می دهد. در تمام طول مسیر سیستم از حالت های تعادلی عبور می کند زیرا فرایند به آهستگی انجام می شود.

از این قضیه می توان یک نتیجه در مورد رسیدن یک سیستم به حال تعادل استخراج کنیم. اگر یک سیستم ایزوله (منظور سیستمی است که با دیواره های بی در رو احاطه شده باشد، چنین سیستمی البته می تواند کار انجام بدهد) را به حال خود رها کنیم، سرانجام به حال تعادل می رسد. بنابراین از بین حالت های قابل تصور برای این سیستم که با قيود خارجی سازگار هستند، حالت تعادل حالتی است که بیشترین مقدار آنتروپی را دارد.

۱۰.۲ یک نکته مهم

اگر به شکل (۴) نگاه کنیم متوجه می شویم که نقطه آغاز این گاز یک وضعیت تعادلی نیست. اگر چنین است، آنگاه یک سوال بجا این است که اصلاً برای چنین حالت های غیرتعادلی چگونه می توان از آنتروپی سخن گفت، مگر نه این است که آنتروپی نیز مثل بقیه متغیرهای ترمودینامیکی می بایست برای حالت های تعادلی تعریف شود؟ پاسخ این است که آنتروپی مثل بقیه پتانسیل های ترمودینامیکی که در این درس معرفی می



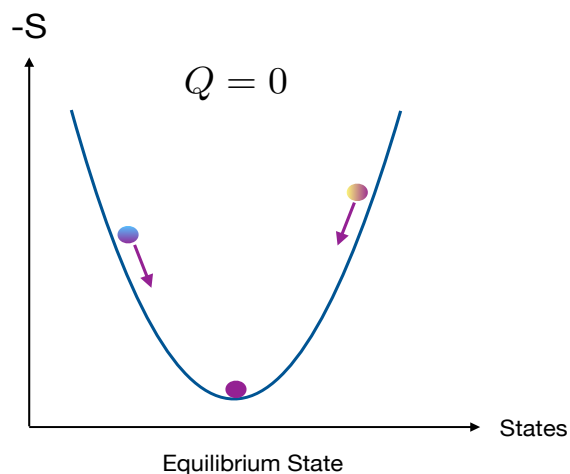
شکل ۴: شکل بالا نشان دهنده مخلوطی از دو گاز است. اگر از رنگ های متفاوت صرف نظر کنیم و فقط به غلظت رنگها توجه کنیم این شکل نشان دهنده یک حالت دور از تعادل از یک گاز نیز هست. گاز بدون انجام دادن کار به سمت تعادل می رود و انتروپی اش افزایش می یابد. در شکل پایین گاز کار هم انجام می دهد.

شوند یک کمیت فزونور است و برای دستگاه هایی که در حالت تعادل نیستند ولی نزدیک به تعادل هستند، نیز می توان آن ها را با تقسیم سیستم ترمودینامیکی به زیر سیستم های خیلی کوچک تر و سپس جمع انتروپی این زیر سیستم ها تعریف کرد. در واقع با رجوع به شکل (۶) می توانیم بگوییم که اگر چه کل سیستم در یک حالت تعادلی نیست چرا که دما و چگالی و فشار در قسمت های مختلف آن با هم مختلف است، اما می توانیم این سیستم را به عنوان مجموعه ای از زیرسیستم های کوچک در نظر بگیریم که هر کدام یک دما، یک چگالی، یک فشار و یک انتروپی دارند و کمیت های فزونور کل سیستم برابر است با مجموع کمیت های فزونور این سیستم ها. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$S := \sum_{i=1}^N S_i \quad (3)$$

حال برای هر کدام از این زیر سیستم های می توانیم بنویسیم:

$$\frac{dQ_i}{T_i} \leq dS_i. \quad (4)$$



شکل ۵: در هر فرایندی در یک سیستم بسته که مبادله حرارت نمی کند آنتروپی همواره یا ثابت می ماند یا زیاد می شود. شکل تابع منهای انتروپی را نشان می دهد.

البته اکنون نمی توانیم بگوییم که هر کدام از این زیرسیستم های یک فرایند بی دررو را طی می کند چرا که زیر سیستم ها می توانند با هم گرما مبادله کنند. تنها گرمای مبادله شده کل سیستم صفر است. بنابراین با جمع کردن طرفین این نامساوی برای همه زیر سیستم ها می نویسیم:

$$\sum_{i=1}^N \frac{dQ_i}{T_i} \leq \sum_{i=1}^N dS_i = dS \quad (۵)$$

حال در طرف چپ می دانیم که یکی از دماها از بقیه بزرگتر است، یعنی

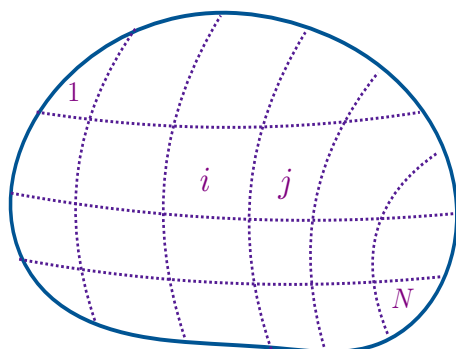
$$T_i \leq T_{max} \quad \forall i.$$

بنابراین نتیجه می گیریم:

$$\frac{1}{T_{max}} \leq \frac{1}{T_i}$$

و یا

$$\frac{dQ_i}{T_{max}} \leq \frac{dQ_i}{T_i} \quad (۶)$$



شکل ۶: سیستمی را که غیرهمگم است و در حالت تعادل نیست ولی نزدیک به تعادل است را می توان به صورت مجموعه ای از زیرسیستم های کوچک در نظر گرفت که هر کدام در حالت تعادل هستند. منظور از نزدیک به تعادل بودن هم این است که تغییرات متغیرهای ترمودینامیکی مثل چگالی و دما و فشار در آن به نحوی باشد که بتوان این توابع را در یک مقیاسی که نسبت به مقیاس اتمی هنوز ماکروسکوپی است، همگن در نظر گرفت.

و در نتیجه

$$\frac{1}{T_{max}} \sum_{i=1}^N dQ_i \leq \sum_{i=1}^N dS_i = dS \quad (7)$$

حال می توانیم از بی در رو بودن کل سیستم استفاده کنیم که بر مبنای آن $dQ \equiv \sum_{i=1}^N dQ_i = 0$ و به نتیجه مهمی برسیم به این معنا که آنتروپی سیستم ایزوله حتی اگر حالتش یک حالت تعادلی نباشد افزایش می یابد و در طول مسیر هم از حالت هایی می گذرد که هر کدام آنتروپی اش از حالت پیشین بیشتر است. این استدلال برای دیگر پتانسیل های ترمودینامیکی ای که معرفی می کنیم نیز برقرار است و بنابراین آن را دیگر تکرار نمی کنیم.

برای آنکه پتانسیل های دیگر را معرفی کنیم و کارکرد آنها را در موقعیت های گوناگون بررسی کنیم احتیاج به معرفی یک مفهوم ریاضی به نام تبدیل لژاندر^۲ داریم که البته دامنه کاربردش وسیع تر از ترمودینامیک است.

^۲Legendre Transform

۳ تبدیلات لژاندر

تبدیلات لژاندر را می توان برای تابعی با هر چند تا متغیر انجام داد. برای سادگی ما مفهوم آن را برای یک تابع دو متغیره توضیح می دهیم.

■ تابع $f(x, y)$ را در نظر می گیریم: داریم

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = \xi dx + \eta dy, \quad (۸)$$

که در آن

$$\xi = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad \eta = \frac{\partial f}{\partial y}$$

. در این صورت تبدیل لژاندر نسبت به متغیر x به شکل زیر تعریف می شود:

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

در این صورت داریم:

$$dg = df - x d\xi - \xi dx = -x d\xi + \eta dy. \quad (۹)$$

دیده می شود که g تابعی مستقل از متغیرهای مستقل ξ و y است، یعنی می توانیم بنویسیم: $g = g(\xi, y)$. هم چنین دیده می شود که

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_y = -x, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_\xi = \eta.$$

اصطلاحاً متغیرهای (x, ξ) را مزدوج هم می خوانیم. همینطور متغیرهای (y, η) نیز متغیرهای مزدوج هستند. کاری که تبدیل لژاندر می کند این است که جای یک متغیر را با متغیر مزدوجش عوض می کند، البته با یک علامت منفی. هم چنین تبدیل لژاندر را می توان نسبت به هر چند تا از متغیرها اعمال کرد که در این صورت در همه جفت متغیرها جای هر متغیر با مزدوج آن عوض می شود. مثلاً می توانیم تابع h را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$h := f - \xi x - \eta y, \quad \longrightarrow \quad dh = -x d\xi - y d\eta \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial h}{\partial \xi} = -x, \quad \frac{\partial h}{\partial \eta} = -y. \quad (۱۰)$$

و

$$h = h(\xi, \eta). \quad (۱۱)$$

۴ انتالپی

■ انتالپی: ۳ اگر زوج متغیری که کار خارجی را تعریف می کنند با (J, X) نشان دهیم، پتانسیل انتالپی به شکل زیر تعریف می شود:

$$H := U - J \cdot X \quad (۱۲)$$

این تعریف را برای هر نوع دستگاه ترمودینامیکی می توان به کار برد. به عنوان مثال برای یک گاز که د رآن $J = -P$ و $X = V$ است تابع انتالپی برابر است با:

$$H = U + PV. \quad (۱۳)$$

V, P, E تعریف شده است. تغییرات انتالپی بین دو حالت مختلف تعادلی برابر است با:

$$dH = dU + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP \quad (۱۴)$$

و از آنجا

$$dH = TdS + VdP. \quad (۱۵)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (۱۶)$$

حال اگر فرآیندی که سیستم طی می کند یک فرآیند به اصطلاح هم فشار باشد ($P = \text{constant}$) در این صورت از رابطه بالا بدست می آوریم:

$$dH = TdS$$

اما می دانیم که برای فرایندهای دلخواه

$$TdS \geq dQ$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$dH \geq dQ, \quad \text{برای فرایندهای هم فشار} \quad (۱۷)$$

Enthalpy^۳

بنابراین می توان انتالپی را به شکل زیر تعریف کرد:

■ بیشترین گرمایی را که می توان در یک فرآیند هم فشار به یک سیستم داد آنتالپی آن سیستم نام دارد. دقت کنید که در رابطه بالا dQ یک دیفرانسیل کامل نیست ولی طرف چپ یعنی dH یک دیفرانسیل کامل است یعنی تفاوت دو مقدار از آنتروپی یک سیستم است. این رابطه می گوید که اگر بخواهید فشار یک سیستم را ثابت نگاه دارید و مثلاً حجم آن را زیاد کنید این تفاوت را تنها نمی توانید از طریق مبادله گرما با سیستم انجام دهید زیرا نمی توانید هر مقدار گرما که بخواهید به سیستم بدهید، بلکه یک حدی بر این مقدار گرما وجود دارد که همان اختلاف انتالپی دو حالت سیستم است.

حال سوال می کنیم که انتالپی تحت چه نوع شرایط و قیود خارجی کاهش می یابد؟ برای پاسخ به این سوال بازهم به سراغ مثال آشنای یک گاز می رویم که در یک محفظه قرار دارد، اگرچه خواننده می تواند این استدلال را برای هر نوع سیستم دیگر نیز بی کم و کاست به کار ببرد. سیستمی را در نظر بگیرید که با دیواره های بی در رو احاطه شده باشد و تحت یک فشار خارجی P قرار دارد. در هر فرآیندی که این سیستم طی می کند، میزان کار داده شده به سیستم یعنی dW کمتر از میزان کاری است که فشار خارجی انجام می دهد یعنی

$$dW \leq -PdV. \quad (18)$$

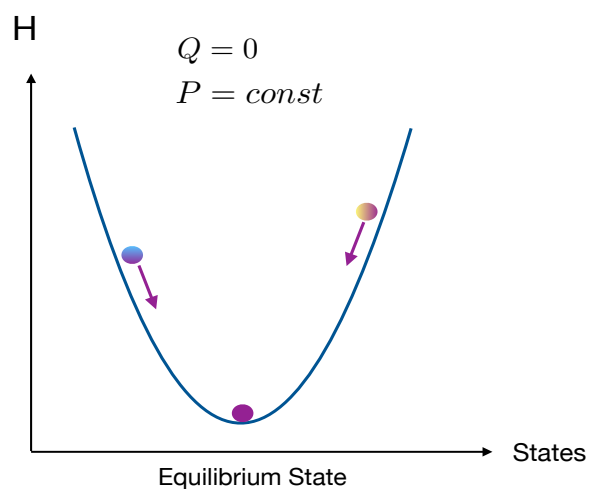
دلیل اش هم این است که همواره مقداری اتلاف به شکل های گوناگون وجود دارد که باعث می شود همه کار خارجی نصیب سیستم نشود. مثلاً اگر گازی را تحت فشار خارجی قرار دهیم، مقداری از نیروی خارجی صرف غلبه بر اصطکاک می شود و بخش کمتری از آن صرف تراکم گاز خواهد شد. با استفاده از قانون اول ترمودینامیک $dU = dQ + dW$ و این که سیستم توسط دیواره های بی در رو احاطه شده است، نتیجه می گیریم که:

$$dU \leq -PdV. \quad (19)$$

حال اگر فشار خارجی ثابت باشد، از این رابطه نتیجه می گیریم

$$d(U + PV) \leq 0 \quad \longrightarrow \quad dH \leq 0.$$

بنابراین:



شکل ۷: یک سیستم بسته که با محیط پیرامونش تبادل حرارتی ندارد، اگر در فشار ثابت خارجی قرار بگیرد، همواره به سویی می رود که انتالپی اش کاهش یابد. در حالت تعادل انتالپی اش به کم ترین مقدار خود می رسد.

■ در سیستمی که تحت تاثیر نیروی خارجی قرار دارد (مثل فشار ثابت) و با دیواره های بی در رو نیز احاطه شده است، انتالپی همواره کاهش می یابد و تغییرات آن وقتی به صفر می رسد که سیستم حالت تعادل رسیده باشد. شکل (۴).

۵ انرژی آزاد هلمهولتز

■ انرژی آزاد هلمهولتز^۴

انرژی آزاد هلمهولتز با یک تبدیل لژاندار نسبت به زوج متغیر S و T تعریف می شود. یعنی

$$F := U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - TS \quad (20)$$

^۴energy fee Helmholtz

که از آن نتیجه می گیریم

$$dF = dU - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV. \quad (21)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (22)$$

انرژی آزاد هلمهولتز در بین پتانسیل های ترمودینامیکی اهمیت ویژه ای دارد. برای درک این اهمیت به موضوع زیر توجه می کنیم. فرض کنید که هیچ کاری روی یک سیستم انجام نمی شود (مثلا حجم گاز ثابت می ماند). هم چنین فرض کنید که دمای این سیستم ثابت است. در این صورت مطابق با قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$dU = dQ + dW = dQ \quad (23)$$

و چون که $dQ \leq TdS$ نتیجه می گیریم که

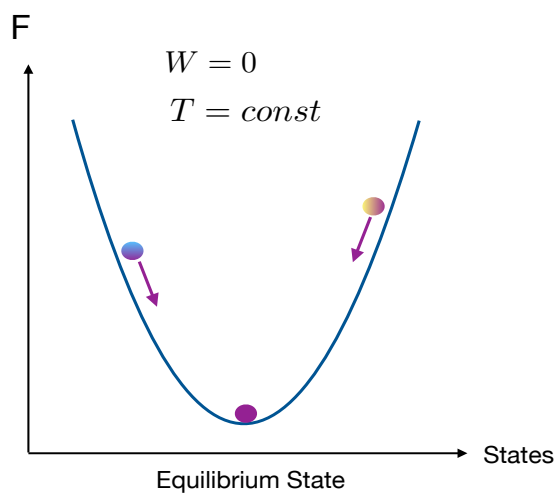
$$dU \leq TdS. \quad (24)$$

اما از آنجا که دما ثابت است می توانیم بنویسیم

$$d(U - TS) = dF \leq 0. \quad (25)$$

بنابراین به نتیجه مهم زیر می رسیم که :

■ در سیستمی که در دمای ثابت قرار دارد و کاری روی آن انجام نمی شود (مثل گازی که در حجم و دمای ثابت قرار دارد) انرژی آزاد همهولتز همواره کاهش می یابد و تغییرات آن وقتی به صفر می رسد که سیستم به حال تعادل رسیده باشد. دلیل اهمیت انرژی آزاد هلمهولتز آن است که قیودی که تحت آن این پتانسیل کم می شود قیود رایجی هستند که به راحتی قابل اعمال هستند. شکل (۱).



شکل ۸: در هر فرایندی که در یک سیستم با دمای ثابت و در غیاب کار خارجی رخ می دهد، انرژی آزاد گیبس یا ثابت می ماند یا کم می شود. برای یک گاز نبودن کار خارجی به معنای این است که حجم گاز ثابت است.

۶ انرژی آزاد گیبس

■ انرژی آزاد گیبس^۵ انرژی آزاد گیبس با تبدیل لژاندر نسبت به هر دو متغیر S و V بدست می آید:

$$G := U - S \frac{\partial U}{\partial S} - V \frac{\partial U}{\partial V} = U - ST - V(-P) \quad (۲۶)$$

و در نتیجه

$$G = U - ST + PV. \quad (۲۷)$$

با توجه به این که

$$dU = TdS - PdV, \quad (۲۸)$$

^۵Gibbs Free Energy

بدست می آوریم

$$dG = -SdT + VdP \quad (۲۹)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (۳۰)$$

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

برای فهمیدن این موضوع به رابطه $dU = dQ + dW$ توجه می کنیم. می دانیم برای فرایندهای گفته شده روابط $dQ \leq TdS$ و $dW \leq -PdV$ برقرارند. بنابراین

$$dU \leq TdS - PdV \quad (۳۱)$$

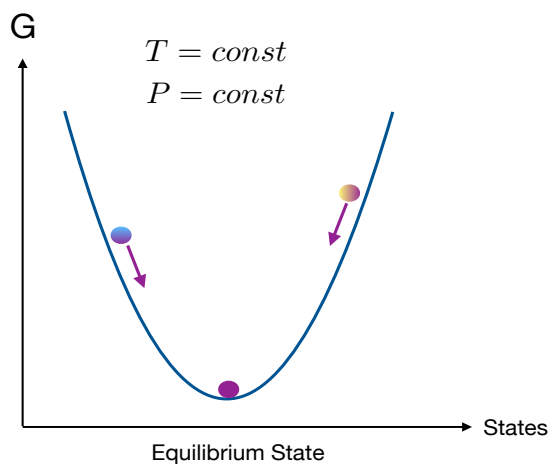
و چون دما و فشار ثابت هستند به این نتیجه می رسیم که

$$dG \equiv d(U - TS + PV) \leq 0 \quad (۳۲)$$

■ سیستم های با تعداد ذرات متغیر:

تا کنون در همه بحث های خود فرض کرده ایم که تعداد ذرات یک سیستم ثابت است و تغییر نمی کند. اما این فرض در موارد متعددی مثل واکنش های شیمیایی و فیزیکی ممکن است صحیح نباشد. به عنوان مثال وقتی که بخار آب با آب در حال تعادل است، افزایش فشار باعث می شود که مقدار بیشتری از بخار میعان حاصل کند و تبدیل به آب شود. در این جا با گازی روبرو هستیم که تعداد ذرات آن ثابت نیست. به عبارت دقیق تر در این جا با همزیستی دو فاز مایع و بخار از یک ماده روبرو هستیم. در این مثال اگر تعداد مولکول های بخار را 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 دیگر می توانید یک واکنش شیمیایی مثل





شکل ۹: در هر فرآیندی که در فشار و دمای ثابت رخ می دهد، انرژی آزاد گیبس ثابت می ماند یا کاهش می یابد.

را در نظر بگیرید. تغییرات فشار می تواند این واکنش را به سمت چپ یا راست سوق دهد و تعداد مولکولهای این مواد را تغییر دهد. در این مثال نیز N_A, N_B, N_C, N_D جزء متغیرهای ترمودینامیکی هستند. برای این نوع سیستم ها رابطه $dE = TdS + J \cdot dX$ می بایست به صورت زیر اصلاح شود:

$$dE = TdS + J \cdot dX + \mu \cdot dN \quad (۳۴)$$

که در آن $\mu \cdot dN$ نماد خلاصه ای است برای $\sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$ و c تعداد ترکیب های شیمیایی مختلف در سیستم است. منظور از $\mu_i dN_i$ کاری است که برای افزودن dN_i مولکول از نوع i باید انجام دهیم. μ_i پتانسیل شیمیایی برای مولکول نوع i است.

■ بعضی از روابط ریاضی مهم بین کمیت های ترمودینامیکی.

رابطه گیبس دهم: ^۶ می دانیم که

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (۳۵)$$

Gibbs-Duheim Relations^۶

این رابطه تغییرات E را به تغییرات S ، N و V ربط می دهد. هم چنین این رابطه بیان می کند که می توان E را به صورت تابعی از متغیرهای مستقل N ، V و S نوشت:

$$E = E(S, V, N). \quad (۳۶)$$

حال دقت می کنیم که کمیت های E ، N ، V و S همگی فزونور هستند. بنابراین می توان نوشت:

$$\lambda E = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N). \quad (۳۷)$$

از رابطه بالا نسبت به λ مشتق می گیری و سپس λ را مساوی ۱ قرار می دهیم. در نتیجه

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N. \quad (۳۸)$$

اما از رابطه () می دانیم که

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} = -P, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \mu. \quad (۳۹)$$

از تلفیق این دو رابطه اخیر بدست می آوریم:

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (۴۰)$$

این رابطه، رابطه گیبس دوهم نامیده می شود. این رابطه از آن جهت اهمیت دارد که تا کنون ما فقط رابطه ای بین تغییرات توابع حالت E ، S و T و نظایر آن داشتیم. اما این رابطه بین خود این کمیت ها رابطه مستقیمی برقرار می کند.

■ روابط ماکسول: می توان بین مشتقات توابع ترمودینامیکی روابط گوناگونی بدست آورد. همه این روابط از یک قضیه ساده ریاضی نتیجه

می شوند که بیان می کند برای هر تابع مشتق پذیر رابطه $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ درست است. به عنوان مثال رابطه $dE = TdS - PdV$ را در نظر بگیرید که نتیجه می دهد:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P. \quad (۴۱)$$

حال می توان 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 کرده که نتیجه خواهد داد:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (۴۲)$$

این رابطه یک رابطه ماکسول^۷ است. به عنوان یک مثال دیگر از روابط ماکسول به رابطه انرژی آزاد توجه می کنیم. داریم:

$$dF = -SdT - PdV \quad (۴۳)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (۴۴)$$

حال به مشتق گیری از طرفین و عوض کردن جای مشتق ها بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (۴۵)$$

این رابطه یکی دیگر از روابط ماکسول است.

■ قانون گیبس در مورد فازها:

دیاگرام فاز آب را در فضای مختصات نافزونور یعنی P و T را در نظر بگیرید. این دیاگرام به شکل () است. همانطور که دیده می شود، ناحیه همزیستی هر دو فاز بخار-جامد، جامد-مایع یک فضای یک بعدی است و ناحیه همزیستی سه فاز یک فضای صفر بعدی یعنی یک نقطه است. قانون گیبس قانونی است که چرایی این مشاهده را توضیح می دهد و آن را به کلی ترین شکل ممکن تعمیم می دهد.

فرض کنید که بر یک سیستم ترمودینامیکی بتوان به دو طریق کار انجام داد. یعنی کار انجام شده بر روی این سیستم به صورت $dW = \sum_{i=1}^n J_i dX_i$ نوشته می شود که در آن X_i ها متغیرهای فزونور (نظیر حجم، مغناطش، قطبش الکتریکی، ...) و J_i ها متغیرهای نافزونور مزدوج به این X_i ها (نظیر فشار، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی و ...) هستند. هم چنین فرض کنید که در این سیستم c نوع ماده با تعداد مولکولهای $N_1, N_2, \dots, N_c$ وجود داشته باشد. متغیرهای نافزونور مزدوج این متغیرهای 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 رابطه گیبس دهم به ما می گوید که همه این متغیرهای نافزونور مستقل نیستند و یک قید به شکل

$$SdT + \sum_{i=1}^n X_i dJ_i + \sum_{j=1}^c N_j d\mu_j = 0 \quad (۴۶)$$

Maxwell Relations^۷

روی آنها وجود دارد. بنابراین تعداد متغیرهای مستقل و نافزونور عبارت است از $n + c$. حال فرض کنید که p تا فاز با هم در حال همزیستی هستند. در این صورت می بایست رابطه های زیر برقرار باشد:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots \mu_p \quad (47)$$

که در آن $p - 1$ تا رابطه بین μ_i ها و در نتیجه بین متغیرهای نافزونور سیستم است. بنابراین در مکان هندسی ناحیه همزیستی این فضا تعداد $n + c - (p - 1)$ پارامتر فزونور آزاد وجود خواهد داشت. این به این معناست که مکان هندسی این p تا فاز در این سیستم یک فضای $n + c + 1 - p$ بعدی است.

۱.۶ قانون سوم ترمودینامیک

این قانون که متکی بر مشاهدات تجربی بی شمار است و در سال ۱۹۳۰ توسط والتر نرنست^۸ فرمول بندی شده، بیان می کند که انتروپی یک سیستم ترمودینامیکی وقتی که دما به سمت صفر میل می کند به سمت یک ثابت جهانی میل می کند که می توان آن را مساوی صفر گرفت. معنای این حرف این است که وقتی دما به سمت صفر میل می کند، انتروپی یک سیستم مستقل از تمامی مختصه های دیر نظیر حجم، فشار، و هر نوع مختصه دیگری است. اگر تمامی مختصه های دیگر را جمعاً با X نشان دهیم این قانون بیان می کند که

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, X) = 0. \quad (48)$$

از این قانون می توان نتایج زیر را بدست آورد.

یک:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0 \quad (49)$$

با توجه به رابطه $dE = TdS + J \cdot dX$ که آن را به صورت $TdS = dE - J \cdot dX$ بازنویسی می کنیم نتیجه می گیریم که

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = -\frac{J}{T} \rightarrow 0. \quad (50)$$

بنابراین نسبت فشار به دما در صفر مطلق به سمت صفر میل می کند.

Walter Nernst^۸

دو: با توجه به رابطه

$$S(T, X) - S(0, X) = \int_0^T \frac{C_X(T')}{T'} dT' \quad (51)$$

و این که سمت چپ در حد $T \rightarrow 0$ به یک عدد محدود میل می کند و واگرا نمی شود، نتیجه می گیریم که

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_X(T) = 0. \quad (52)$$

بنابراین هر نوع ظرفیت گرمایی می بایست در حد $T \rightarrow 0$ به سمت صفر میل کند.

سه: هر نوع ضریب انبساط گرمایی نیز در حد $T \rightarrow 0$ صفر خواهد شد. برای اثبات توجه می کنیم که مطابق با روابط ماکسول و تعریف ضریب انبساط گرمایی به صورت کلی داریم:

$$\alpha_X := \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_J = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial S}{\partial J} \right)_T = 0. \quad (53)$$

به این ترتیب مطالب مقدماتی ما در باره ترمودینامیک به پایان می رسد و آماده می شویم که به زیربنای میکروسکوپی این علم یعنی مکانیک آماری بپردازیم.