

روابط ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳ مهر ۱۳۹۸

۱ مقدمه

در درس گذشته پتانسیل های ترمودینامیکی را معرفی کردیم. در آن درس بیشتر روی این تاکید کردیم که در شرایط مشخص خارجی کدام یک از پتانسیل ها پیش برنده یک فرایند است. دیدیم که در هر فرایندی چه برگشت پذیر باشد یا نباشد، چه ایستاوار باشد یا نباشد، یکی از این پتانسیل هاست که پیش برنده دستگاه ترمودینامیکی به سوی تعادل است. به طور خلاصه دیدیم که:

■ وقتی که $Q = 0$ است، این پتانسیل، منهای انترופی $-S$ است،

■ وقتی که $Q = 0$ و $P = const$ است، این پتانسیل انتالپی H است،

■ وقتی که $V = const$ و $T = const$ است، این پتانسیل، انرژی هلمهولتز F است،

■ و بالاخره وقتی که $T = \text{const}$ و $P = \text{const}$ است، این پتانسیل، انرژی گیبس G است،

این پتانسیل ها برای یک سیستم هیدروستاتیک نوشته شده اند، یعنی سیستمی که کاری که روی محیط بیرون انجام می دهد با رابطه

$$dW = PdV$$

تعیین می شود. با شروع از قانون اول ترمودینامیک و طی کردن راهی کاملاً مشابه، خواننده می تواند مشابه همه این پتانسیل ها را برای هر سیستم ترمودینامیکی دیگری نیز بدست آورد. حتی لازم نیست که استدلال و محاسبه را دوباره انجام دهد. کافی است که ببیند کاری که آن سیستم روی محیط خارج انجام می دهد از چه رابطه ای بدست می آید. اگر این کار از رابطه ای مثل $dW = JdX$ بدست می آید کافی است که در همه پتانسیل ها و شرایط بالا جایگزینی های زیر را انجام دهد تا به تعاریف صحیح برای پتانسیل ها و قیدهای خارجی آنها برسد:

$$P \longrightarrow J, \quad V \longrightarrow X. \quad (1)$$

اما کارکرد این پتانسیل ها بسیار بیشتر از این هاست. این پتانسیل ها روابط متعددی را بین متغیرهای ترمودینامیکی برقرار می کنند که نه تنها از آن ها برای شناخت بهتر حالت تعادل استفاده می کنیم بلکه به شناخت بهتر ما از کلیه فرایندهای ترمودینامیکی نیز می انجامد. به عنوان نخستین گام به مجموعه ای از این روابط می پردازم که به افتخار جیمز کلرک ماکسول،^۱ فیزیکدان اسکاتلندی، روابط ماکسول نامیده می شوند.

۱.۱

۲ روابط ماکسول

بازهم این روابط را برای یک سیستم هیدروستاتیک می نویسیم با این یادآوری که خواننده می تواند با جایگزینی مناسب همه آنها را برای سیستم های دلخواه دیگر نیز بنویسد. برای یک سیستم هیدروستاتیک، می دانیم که دیفرانسیل پتانسیل های ترمودینامیکی گوناگون در روابط زیر صدق می کنند.

$$dU = TdS - PdV$$

$$dF = -SdT - PdV$$

^۱James Clerk Maxwell

$$\begin{aligned}
 dH &= TdS + VdP \\
 dG &= -SdT + VdP
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

از این روابط به ترتیب مشتق های پاره ای زیر حاصل می شود.

$$\begin{aligned}
 T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, & P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\
 S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, & P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\
 T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, & V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \\
 S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, & V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

این مشتقات پاره ای به خودی خود ارزش بسیاری دارند. با داشتن هر کدام از این پتانسیل ها می توان بقیه متغیرهای ترمودینامیکی را یک به یک بدست آورد.

■ تمرین: الف: نشان دهید که چگونه با داشتن انرژی آزاد هلمهولتز به عنوان تابعی از دما و حجم، می توانید، انرژی، انتالپی و انرژی آزاد گیس را تعیین کنید.

ب: نشان دهید که چگونه با داشتن انرژی آزاد گیس به عنوان تابعی از دما و فشار می توانید، انرژی، انتالپی، انتروپی و انرژی آزاد هلمهولتز را تعیین کنید.

حال به یک قضیه اساسی در ریاضیات نگاه می کنیم که برای هر تابع مشتق پذیری بیان می کند که تساوی زیر برقرار است:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}. \quad (4)$$

بنابراین در هر همسایگی ای که پتانسیل های چهارگانه مشتق پذیر باشند، می توانیم از قضیه بالا استفاده کنیم و به روابط زیر برسیم:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (5)$$

این روابط، روابط ماکسول نامیده می شوند و در استخراج بسیاری از خواص ترمودینامیکی نقش اساسی دارند. برای به یادآوردن این روابط این نکته را می بایست در نظر داشته باشیم که اگر به صورت ضرب درمی به متغیرها نگاه کنیم همواره متغیرهای مربوطه مزدوج یکدیگر هستند، مثل (P, V) و یا (T, S) . بنابراین همیشه می توان هر کدام از این رابطه ها را بدون مراجعه به جایی نوشت. تنها چیزی که باقی می ماند تعیین علامتی است که در این رابطه ها وجود دارد. این علامت هم اغلب با ملاحظات فیزیکی و در نظر گرفتن مثال های خاص فیزیکی قابل تشخیص است. به عنوان مثال به همان رابطه اول نگاه می کنیم. در طرف چپ، معلوم است که وقتی که انتروپی را ثابت نگاه می داریم و حجم را زیاد می کنیم، حتما باید دما را کم کنیم. بنابراین طرف چپ یک کمیت منفی است،، یعنی

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \leq 0. \quad (6)$$

در طرف راست، اگر حجم را ثابت نگاه داریم و انتروپی را زیاد کنیم یعنی اینکه بی نظمی و جنب و جوش و در نتیجه دما را زیاد کرده ایم. اما اگر به معادله حالت گاز نگاه کنیم این به این معناست که فشار زیاد شده است. پس مشتق موجود در طرف راست مثبت است،

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \geq 0 \quad (7)$$

و در نتیجه این معادله ماکسول می بایست با علامت منفی نوشته شود.

حال به معادله دوم ماکسول توجه می کنیم: در طرف چپ، اگر دما را ثابت نگاه داریم و حجم را زیاد کنیم مسلما انتروپی را افزایش داده ایم (یک دلیل اش این است که آنتروپی فزونور است)، بنابراین

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \geq 0 \quad (8)$$

در طرف راست اگر حجم را ثابت نگاه داریم و دما را زیاد کنیم مسلما فشار زیاد می شود، یعنی

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \geq 0 \quad (9)$$

بنابراین علامت رابطه دوم ماکسول مثبت است.

حال به رابطه سوم ماکسول نگاه می کنیم: ؟؟؟؟؟ آنروپی را ثابت نگاه داریم و فشار را زیاد کنیم، می بایست دما را کم کنیم، بنابراین طرف چپ منفی است،

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \geq 0 \quad (10)$$

پس علامت تساوی در دومین رابطه ماکسول مثبت است.

و سرانجام رابطه چهارم را در نظر می گیریم. یک راه این است که به دیاگرام PT برای آب نگاه کنیم. می دانیم که در دمای ثابت اگر فشار را زیاد کنیم، بخار به مایع تبدیل می شود که به معنای کم تر شدن آنروپی آن است. بنابراین داریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \leq 0. \quad (11)$$

از طرفی می دانیم که در فشار ثابت، اگر دمای گاز را زیاد کنیم حجم آن زیاد می شود بنابراین

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \geq 0, \quad (12)$$

در نتیجه علامت رابطه چهارم ماکسول منفی است.

مسلم است که روابط ماکسول از نظر تئوریک اهمیت زیادی دارند زیرا روابط متعددی را بین کمیت های ترمودینامیکی برقرار می کنند که اصلا واضح و بدیهی نیستند. اما از نظر تجربی نیز این روابط مهم هستند زیرا بین کمیت هایی که براحتی در آزمایشگاه قابل اندازه گیری اند و کمیت هایی که چنین نیستند رابطه برقرار می کنند. به عنوان مثال رابطه دوم ماکسول را در نظر بگیرید. طرف راست این عبارت کمیتی است که براحتی در آزمایشگاه قابل اندازه گیری است. کافی است که حجم گاز را ثابت نگاه داریم (آن را در یک محفظه در بسته قرار دهیم) و سپس با افزایش دما، افزایش فشار را بسنجیم. آنوقت این کمیت، طرف چپ را به ما می دهد، یعنی تغییرات آنروپی را نسبت به حجم در دمای ثابت که شاید راه ساده ای برای اندازه گیری اش وجود نداشته باشد. به همین طریق رابطه چهارم نیز چنین خاصیتی دارد. اما رابطه های اول و سوم از این هم جالب ترند. برای آنکه طرف چپ چنین کمیت هایی را اندازه گیری کنیم کافی است که سیستم را به صورت ایستاوار تحت یک تحول بی در رو قرار دهیم. در این صورت با توجه به رابطه $TdS = dQ$ آنروپی ثابت باقی می ماند و ما می توانیم براحتی طرف چپ این روابط را در آزمایشگاه پیدا کنیم که منجر به تعیین طرف های راست می گردد.

روابط ماکسول به ما اجازه می دهد که تعداد زیادی رابطه مفید بین کمیت های ترمودینامیکی و توابع پاسخ ترمودینامیکی^۲ پیدا کنیم. می توان برای هر کدام از پتانسیل هایی که در درس گذشته معرفی کردیم یک دسته روابط بدست بیاوریم. نخست از آنتروپی شروع می کنیم.

۳ روابط آنتروپی

در این بخش به مطالعه روابط آنتروپی می پردازیم که البته اصطلاح روابط TdS برای آنها رایج تر است. نقطه آغاز این روابط این است که می دانیم آنتروپی را به عنوان تابعی از سه جفت متغیر (T, V) ، (T, P) و یا (V, P) بنویسیم. در هر مورد می توانیم به یک رابطه مفید دست پیدا کنیم. البته این کار را می توان برای هر تابع دیگری انجام داد، ولی اهمیت روابط آنتروپی این است که به کمیت های مستقیماً سنجش پذیرتری در آزمایشگاه مرتبط است. این روابط را به ترتیب شرح می دهیم:

■ رابطه اول آنتروپی

آنتروپی را به عنوان تابعی از حجم و دما در نظر می گیریم و بلافاصله می نویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (۱۳)$$

با ضرب کردن طرفین در T بدست می آوریم:

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (۱۴)$$

حال از تعریف ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، یعنی

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$$

و یکی از روابط ماکسول یعنی

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

استفاده می کنیم و به اولین رابطه آنتروپی می رسیم.

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (۱۵)$$

Response Function^۳

■ رابطه دوم انتروپی

حال انتروپی را به عنوان تابعی از فشار و دما در نظر می گیریم و می نویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (۱۶)$$

و با ضرب کردن طرفین در دما به رابطه زیر می رسیم:

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (۱۷)$$

این بار از تعریف ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (۱۸)$$

و یکی دیگر از روابط ماکسول

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۱۹)$$

استفاده می کنیم و به رابطه دوم انتروپی می رسیم.

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

(۲۰)

■ رابطه سوم انتروپی

حال انتروپی را به عنوان تابعی از فشار و حجم در نظر می گیریم و می نویسیم:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP \quad (۲۱)$$

و با ضرب کردن طرفین در دما به رابطه زیر می رسیم:

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP \quad (۲۲)$$

این رابطه به همین شکل فعلی یک رابطه معتبر است. می توانیم به جای $(\frac{\partial S}{\partial V})_P$ و $(\frac{\partial S}{\partial P})_V$ از روابط ماکسول اول و سوم ماکسول استفاده کنیم که بر مبنای آنها:

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_P = (\frac{\partial P}{\partial T})_S$$

و

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_V = -(\frac{\partial V}{\partial T})_S,$$

و با جایگذاری این ها در رابطه (۲۳) به رابطه زیر برسیم:

$$TdS = T(\frac{\partial P}{\partial T})_S dV - T(\frac{\partial V}{\partial T})_S dP. \quad (23)$$

ولی این آن چیزی نیست که ما رابطه سوم انتروپی می نامیم چرا که در آن مشتقاتی از کمیت ها در انتروپی ثابت نوشته شده است که کمیت هایی نیستند که براحتی قابل مشاهده و اندازه گیری باشند. برای بدست آوردن رابطه مفید به ترتیب زیر پیش می رویم. می دانیم که بستگی هر تابعی از جمله انتروپی را به متغیرهای مستقل می توان به صورت زیر نوشت:

$$S(V, P) = S(T(V, P), P) \quad (24)$$

از این رابطه نتیجه می گیریم:

$$T(\frac{\partial S}{\partial V})_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial T}{\partial V})_P = C_P (\frac{\partial T}{\partial V})_P. \quad (25)$$

هم چنین می توان نوشت:

$$S(V, P) = S(T(V, P), V) \quad (26)$$

و از آنجا

$$T(\frac{\partial S}{\partial P})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V (\frac{\partial T}{\partial P})_V = C_V (\frac{\partial T}{\partial P})_V. \quad (27)$$

با جایگذاری این دو رابطه در رابطه (۲۳) به رابطه سوم انتروپی، آنطور که دلخواه ماست می رسیم، یعنی

$$TdS = C_P (\frac{\partial T}{\partial V})_P dV + C_V (\frac{\partial T}{\partial P})_V dP. \quad (28)$$

۴ روابط انرژی

در این مورد هم می توانیم انرژی داخلی را یک بار به عنوان تابعی از دما و حجم، سپس به عنوان تابعی از دما و فشار و دست آخر هم به عنوان تابعی از حجم و فشار در نظر بگیریم و ببینیم چه نوع روابطی بدست می آید. دقت کنید که اسم گذاری این رابطه ها چندان معمول نیست و نیازی به حفظ کردن این روابط نیست. تنها برای نظم درسمانه به این رابطه ها اسمی داده شده است. در واقع خود شما می توانید براحتی روابط مربوط به پتانسیلی را که دوست دارید بدست بیاورید و اگر خواستید اسمی نیز روی آنها بگذارید.

■ رابطه اول انرژی

طبیعی ترین نقطه شروع این است که از رابطه اصلی $dU = TdS - PdV$ شروع کنیم. می توانیم بنویسیم:

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV - PdV. \quad (29)$$

اما می دانیم $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V$ و از روابط ماکسول هم می توانیم بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (30)$$

با استفاده از این دو رابطه می توانیم بنویسیم:

$$dU = C_V dT + T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV. \quad (31)$$

■ رابطه دوم انرژی

باز هم از رابطه اصلی $dU = TdS - PdV$ شروع می کنیم. می توانیم بنویسیم:

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP - PdV. \quad (32)$$

اما می دانیم $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_P$ و از روابط ماکسول هم می توانیم بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (33)$$

با استفاده از این دو رابطه می توانیم بنویسیم:

$$dU = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP - P dV. \quad (۳۴)$$

این رابطه بر حسب تغییرات هر سه متغیر نوشته شده که می دانیم این سه متغیر از هم مستقل نیستند. بنابراین از این رابطه استفاده می کنیم که

:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP. \quad (۳۵)$$

اگر این رابطه را با رابطه قبلی ترکیب کنیم بدست می آوریم:

$$dU = \left[C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP. \quad (۳۶)$$

به عبارت دیگر نشان داده ایم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (۳۷)$$

و

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (۳۸)$$

■ رابطه سوم انرژی

تا کنون باید همه مراحل برای خواننده روشن و تبدیل به یک کار بدیهی شده باشد. تنها برای رعایت یکنواختی در درسنامه سومین رابطه انرژی را هم می نویسیم.

■ رابطه سوم انرژی

یازهم از رابطه اصلی $dU = TdS - PdV$ شروع کنیم. اما این بار انتروپی را به عنوان تابعی از فشار و حجم می نویسیم:

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV - P dV. \quad (۳۹)$$

از روابط ماکسول می توانیم بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (40)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$dU = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV \quad (41)$$

..... ادامه دارد