

# شرایط تعادل ترمودینامیک

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۵ دی ۱۴۰۳

## ۱ مقدمه

اکنون که اصول موضوع را بنا کرده ایم می بایست بقیه ترمودینامیک را از این اصول موضوع بدست آوریم. در حال حاضر انتروپی کمیتی نامانوس به نظر می رسد به تدریج که پیش می رویم در باره این کمیت شهود لازم را بدست می آوریم. مثل هر نظریه دیگری اصول موضوع ترمودینامیک نیز یکتا نیست و می توان مجموعه دیگری از اصول موضوع یا قوانین تجربی را برای ساختن بنای ترمودینامیک اختیار کرد اما خوبی این روش این است که یک روش خیلی قدرتمند و منظم در اختیار ما قرار می دهد که به کمک آن بتوانیم گستره وسیعی از مسائل را حل کنیم. کار خود را از همان تابع انتروپی شروع می کنیم. می دانیم که حالت تعادل دستگاه با متغیرهای ماکروسکوپی  $(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$  مشخص می شود که در آن  $N_i$  نشان دهنده تعداد مول های ماده  $i$  ام است. هم چنین می دانیم که یک تابع به نام انتروپی وجود دارد که برای هر حالت تعادلی تعریف می شود و نسبت به انرژی صعودی است. یعنی  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ . با توجه به صعودی بودن  $S$  بر حسب  $U$  می توانیم این تابع را معکوس کنیم و انرژی را به عنوان تابعی از انتروپی و بقیه متغیرها بنویسیم:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (1)$$

به این ترتیب متغیرهای مستقل را به جای اینکه  $(U, V, N_1, \dots, N_r)$  بگیریم،  $(S, V, N_1, \dots, N_r)$  گرفته ایم. این که کدام مجموعه را به عنوان متغیرهای مستقل اختیار کنیم و کدام را به عنوان تابعی از بقیه متغیرها در نظر بگیریم یک نوع آزادی است که می تواند در حل مسائل متفاوت

راهگشای ما باشد. در عین حال سهل انگاری در تشخیص این متغیرها نیز ممکن است موجب بروز اشتباه در محاسبات مان شود. وقتی که انرژی را به عنوان یک تابع در نظر می گیریم اصطلاحاً می گوئیم که در نمایش انرژی<sup>۱</sup> هستیم. در این نمایش می نویسیم:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (۲)$$

و وقتی که انتروپی را به عنوان تابع در نظر می گیریم می گوئیم در که در نمایش انتروپی<sup>۲</sup> هستیم. در این نمایش می نویسیم:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (۳)$$

این دو نمایش کاملاً با هم معادل اند. هم چنین دقت می کنیم که همه کمیت ها در روابط بالا فزونور<sup>۳</sup> هستند. بنابر این: برای هر عدد حقیقی مثبتی می توان نوشت:

$$\lambda S = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r). \quad (۴)$$

اگر  $\lambda$  را برابر با  $\frac{1}{N}$  بگیریم که در آن  $N$  تعداد کل مول هاست است، آنگاه خواهیم داشت:

$$s = s(u, v, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_r) \quad (۵)$$

که در آن  $s = \frac{S}{N}$  چگالی آنتروپی،  $u = \frac{U}{N}$  چگالی انرژی،  $v = \frac{V}{N}$  چگالی حجمی (حجم در اختیار هر مول) و  $\nu_k = \frac{N_k}{N}$  کسر مولی از ماده نوع  $k$  ام است. اگر فقط با یک ماده همگن سروکار داشته باشیم، آنگاه رابطه بالا تبدیل می شود به

$$s = s(u, v). \quad (۶)$$

حال به نمایش انرژی توجه می کنیم. تغییر هر کدام از این متغیرهای مستقل موجب تغییر در مقدار تابع انرژی می شود و می توانیم بنویسیم:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_j \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_r} dN_j. \quad (۷)$$

رابطه بالا برای سیستمی نوشته شده که متشکل از چندین نوع گاز است که ممکن است با هم واکنش شیمیایی نیز انجام دهند و تعداد ذرات آنها تغییر کند. البته ممکن است گاز تنها از یک نوع ذره مثلاً مولکول های آب تشکیل شده باشد، ولی بسته به شرایط خارجی بعضی از مولکول های

---

Energy Representation<sup>۱</sup>  
 Entropy Representation<sup>۲</sup>  
 Extensive<sup>۳</sup>

آب در حالت بخار و بعضی در حالت مایع و بعضی نیز در حالت جامد باشند. در چنین شرایطی بازهم از تعداد  $N_1$ ,  $N_2$  و  $N_3$  برای اشاره به تعداد مولها در هر کدام از این سه شکل آب استفاده می کنیم. بسته به تغییر شرایط خارجی ممکن است مقداری از آب به بخار تبدیل شود یا بالعکس، مقداری از بخار دچار میعان شده و به آب تبدیل شود. در نتیجه مقدار این سه متغیر نیز تغییر می کند. در خیلی از موارد با یک نوع ماده سروکار داریم و شرایط خارجی هم به گونه ای است که این مایع دچار فاز نمی شود، در نتیجه تعداد ذرات آن ثابت است و تغییر نمی کند در چنین مواردی رابطه بالا به شکل زیر ساده می شود:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV. \quad (8)$$

بسیار مهم است که توجه کنیم نوشتن رابطه بالا به معنای این است که یک مسیر بسیار کوچک بین دو نقطه تعادل را در نظر گرفته و آنها را به هم متصل کرده ایم. به عبارت دیگر یک فرایند ایستاوار<sup>۴</sup> را تصور کرده ایم که این دو نقطه تعادل را به هم متصل می کند. دو نقطه تعادلی ممکن است توسط یک فرایند دلخواه که از حالت های تعادل عبور نمی کند نیز به هم متصل شوند، یعنی فرایندی که موجب اختلالات شدید در دستگاه شود. بنابراین از این به بعد همه عبارت های دیفرانسیلی تنها به معنای تفاوت بین دو تابع یا متغیر ترمودینامیکی بین دو نقطه تعادلی معنا می دهند و اگر هم به معنای تغییرات این کمیت ها در یک فرایند به آنها نگاه کنیم منظورمان فرایند ایستاوار است که آنقدر آهسته است که همواره از نقاط تعادل عبور می کند. این که آیا فرایند طی شده توسط یک سیستم از یک نقطه به نقطه دیگر ایستاوار است یا نه، بستگی به زمان واهلش<sup>۵</sup> آن سیستم دارد. به عنوان مثال اگر ماده ای درون محفظه ای به ابعاد یک متر قرار گرفته باشد و درب این محفظه با سرعت ناگهانی جابجا شوند، فشار در ناحیه نزدیک درب محفظه ناگهان افزایش پیدا می کند. در چنین حالتی نمی توان برای همه ماده ی درون ظرف یک فشار تعریف کرد. اما افزایش ناگهانی فشار به سرعت در طول ظرف منتقل می شود. این جابجایی با سرعت صوت انجام می شود. تقریباً به اندازه ای که امواج صوت چند رفت و برگشت انجام دهند، ناهمگنی فشار توزیع می شود و ماده درون ظرف به حالت تعادل می رسد. این زمان چیزی در حدود  $1/300$  ثانیه است. به این ترتیب اگر به عنوان مثال دیواره ظرف را در حرکتی پیرویدیک، با زمان تناوب حتی  $10$  ثانیه، جابجا کنیم، می توان گاز درون ظرف را همواره در حال تعادل در نظر گرفت و از روابط ترمودینامیک تعادلی برای توصیف آن استفاده کرد.

Quasi-Static<sup>f</sup>  
Relaxation Time<sup>g</sup>

## ۲ معادلات حالت

برای مشتقاتی که در رابطه بالا پدید آمده اند باید نمادی انتخاب کنیم. این نمادها را به ترتیب زیر انتخاب می کنیم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = T \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} = -P \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_r} = \mu_j \quad (11)$$

این مشتق ها همگی توابعی از متغیرهای حالت هستند ، یعنی

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ P &= P(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ \mu_j &= \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \end{aligned} \quad (12)$$

و بنابراین تابع حالت<sup>۶</sup> نامیده می شوند. بنابراین می نویسیم

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j \quad (13)$$

برای این توابع حالت می بایست نامی نیز اختیار کنیم. آنها را به ترتیب دما، فشار و پتانسیل شیمیایی ماده  $j$  ام می نامیم. کاری که باقی مانده است این است که نشان دهیم این اسم ها با آنچه که از شهود و تجربه مان بدست آمده است همخوانی دارد. اما قبل از این کار یک بار دیگر و با توجه به قانون بقای انرژی یعنی  $dU = dQ + dW$  به رابطه بالا نگاه می کنیم. این مقایسه نشان می دهد که تعبیر جملات مختلف به شکل زیر است:

$$\begin{aligned} dQ &= TdS && \text{گرمایی که در یک فرایند ایستاوار به دستگاه داده می شود} \\ dW_M &= -PdV && \text{کار مکانیکی ای که در یک فرایند ایستاوار روی دستگاه انجام می شود} \\ dW_c &= \sum_j \mu_j dN_j && \text{کار شیمیایی ای که در یک فرایند ایستاوار روی دستگاه انجام می شود.} \end{aligned} \quad (14)$$

حال می توانیم به تعبیر شهودی توابع جدیدی که تعریف کرده ایم بپردازیم.

<sup>۶</sup> State Function



شکل ۱: ردولف کلازیوس

ردولف ژولیوس امانوئل کلازیوس (۱۸۲۲-۱۸۸۸ میلادی) فیزیکدان و ریاضیدان آلمانی است که به عنوان یکی از معماران ترمودینامیک شناخته می شود. تحصیلات خود را در ریاضیات و فیزیک در دانشگاه برلین و در رشته تاریخ در دانشگاه هال<sup>a</sup> به انجام رساند و در بیست و شش سالگی رساله دکتری خود را در زمینه اثرات ایتیکی اتمسفر زمین نوشت. در ۲۸ سالگی به استادی فیزیک در دانشگاه برلین رسید. کلازیوس با فرمول بندی چرخه کارنو نظریه ترمودینامیک را بر یک مبنای محکم تر و کلی تر بنا کرد. مهم ترین مقاله او On the Moving force of Heat یا در باره نیروی محرکه گرما که در ۱۸۵۰ منتشر شده در بر دارنده آن چیزی است که امروزه به نام قانون دوم ترمودینامیک شناخته می شود. در ۱۸۵۷، او نظریه جنبشی گازهای ساده را که قبلا توسط آگوست کرونیگ<sup>b</sup> تدوین شده بود، با در نظر گرفتن درجات آزادی دورانی و نوسانی بسط داد، و مفهوم پویش آزاد میانگین<sup>c</sup> را ابداع کرد. هم چنین رابطه ای را که امروزه به نام رابطه کلازیوس-کلاپیرون می شناسیم بدست آورد که شرط گذار بین دو فاز از یک ماده (مثل جامد و مایع) را بیان می کند. در ۱۸۶۵ او مفهوم آنتروپی را معرفی کرد و این اسم را برای مفهومی که معرفی کرده بود برگزید. این مقاله دوران ساز با این دو جمله کوتاه

به پایان می رسد:

انرژی جهان ثابت است.

آنتروپی جهان رو به بیشینه خود دارد.

University of Halle<sup>a</sup>

August Kronig<sup>b</sup>

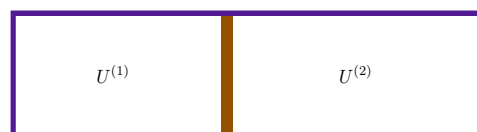
Mean Free Path<sup>c</sup>

■ **یک نکته:** اگر بخواهیم دقیق باشیم باید هر سه این روابط را به همراه هم معادلات حالت یک سیستم بنامیم. یکی از آنها به تنهایی حالت سیستم را مشخص نمی کند، مگر در موارد خاصی که اطلاعات اضافی داشته باشیم. به عنوان مثال برای یک گاز ایده آل می دانیم که یکی از معادلات حالت به شکل  $PV = NRT$  است که در آن  $R$  ثابت گازهاست که مقدار عددی آن برابر است  $R = 8.314 \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin Mole}}$  اما این رابطه چیزی در باره انرژی گاز به ما نمی گوید. گازهای یک اتمی، دواتمی یا بالاتر همه می توانند همین معادله حالت را برای رابطه بین حجم و فشار و دما داشته باشند ولی انرژی آنها متفاوت باشد. به همین نحو اگر گاز مرکب باشد و بین اجزای آن واکنش شیمیایی رخ دهد، حتی معادله اول و دوم هم به تنهایی حالت گاز را تعیین نمی کنند.

## ۱.۲ دما

دستگاهی را در نظر بگیرید که مطابق شکل (۲) از دو قسمت تشکیل شده که با یک دیواره عایق از هم جدا شده اند.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = U$$



دیواره گرمابرد

شکل ۲: مطابق با اصل موضوع دوم تعادل گرمایی منجر به تساوی دما می شود.

می توانیم فرض کنیم که در هر قسمت یک نوع گاز یا ماده وجود دارد. می توانیم عایق بندی این دیواره را به تدریج برداریم تا اینکه در نهایت دو قسمت دستگاه با هم به وضعیت تعادلی جدیدی برسند. دقت کنید که دیواره نهایی تنها اجازه مبادله انرژی می دهد زیرا در جای خود ساکن است و هیچ نوع ذره ای نیز از آن عبور نمی کند. اصل موضوع دوم به ما می گوید که این دستگاه مرکب وقتی به حال تعادل می رسد که انتروپی کل آن بیشینه شود، یعنی:

$$dS = 0 \quad (15)$$

اصل سوم نیز می گوید که انتروپی دستگاه مرکب مجموع انتروپی دو دستگاه است، یعنی

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots) \quad (16)$$

قانون بقای انرژی نیز می گوید که در این حالت داریم:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constant}. \quad (17)$$

بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$dS = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)}. \quad (18)$$

و یا

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}. \quad (19)$$

از آنجا که

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (20)$$

نتیجه می گیریم که

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \quad (21)$$

معنای این حرف این است که وقتی دو دستگاه با یک دیواره گرما بر به هم متصل می شوند و مبادله انرژی می کنند سرانجام وقتی به حال تعادل می رسند که دمای آنها با هم یکی شود. این همان چیزی است که ما از دما می فهمیم و همان چیزی است که در روش های دیگر توسعه ترمودینامیک

به نام قانون صفرم ترمودینامیک شناخته می شود. تا کنون از بیشینه بودن آنتروپی همه استفاده مان را نبرده ایم. حال وضعیتی را در نظر بگیرید که دمای سیستم یک اندکی از دمای سیستم دو بیشتر باشد، یعنی داشته باشیم:

$$T^{(1)} > T^{(2)}. \quad (22)$$

در این صورت مطابق با اصل افزایش آنتروپی وقتی دیواره عایق را با یک دیواره رسانا عوض می کنیم، دستگاه کلی به سمت و سویی می رود که آنتروپی اش بیشتر شود که به معنای این است که

$$\Delta S = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} > 0. \quad (23)$$

اما با توجه به رابطه (22) این تغییر آنتروپی تنها وقتی مثبت است که داشته باشیم

$$\Delta U^{(1)} < 0. \quad (24)$$

معنای این رابطه این است که وقتی این تغییر کوچک را ایجاد می کنیم، انرژی از دستگاه یک به دستگاه دو جریان پیدا می کند تا دستگاه به حالت تعادل برسد و دمای دو طرف مساوی شوند. این همان شهودی است که ما از دما داریم به این معنا که گرما یا انرژی از جسم گرم به جسم سرد جریان می یابد و نه برعکس.

## ۲.۲ معنای اصل موضوع چهارم

اکنون که فهمیده ایم دما چگونه بر حسب آنتروپی تعریف می شود، بد نیست به اصل موضوع چهارم بازگردیم و آن را به زبان آشناتری بازنویسی کنیم. اصل موضوع چهارم چنین است:

■ **اصل موضوع چهارم:** آنتروپی یک سیستم، در حالتی که شرط زیر برقرار می شود

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} = 0 \quad (25)$$

برابر با صفر است:

با توجه به آنچه که در این درس آموخته ایم می دانیم که

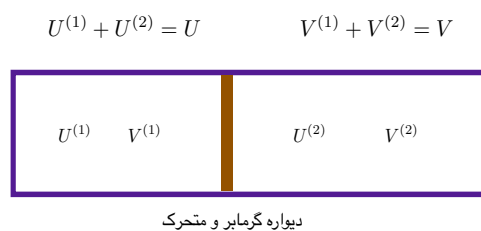
$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r}.$$



بنابراین اصل موضوع چهارم بیان کننده این است که آنتروپی هر سیستمی در دمای صفر مطلق برابر با صفر است. در این دما هیچ نوع آنتروپی وجود ندارد. بعدها در درس مکانیک آماری یاد خواهیم گرفت که آنتروپی در واقع به تعداد حالت های میکروسکوپی ای مرتبط است که یک سیستم ترمودینامیکی (با مختصات ماکروسکوپی معین) در دسترس خود دارد. به عبارت دقیق تر آنتروپی متناسب است با لگاریتم این تعداد و اصل موضوع چهارم بیان می کند که در دمای صفر مطلق، هر نوع افت و خیز و جنب و جوش گرمایی که باعث می شود این سیستم بین حالت های میکروسکوپی مختلف رفت و آمد کند از بین می رود و سیستم ترمودینامیکی در یک حالت میکروسکوپی آرام بگردد.

### ۳.۲ فشار

آنچه که در بخش پیشین گفتیم به همین ترتیب برای آن دو کمیت دیگر نیز قابل انجام است. در هر مورد تنها باید نوع دیواره را تغییر دهیم و به قانون های بقای مربوطه توجه کنیم. حال دستگاه شکل (۳) را در نظر می گیریم با این تفاوت که این بار پیچ نگاه دارنده دیواره را نیز رها می کنیم تا دیواره بتواند هم حرکت کند و هم مبادله انرژی کند.



شکل ۳: مطابق با اصل موضوع دوم تعادل مکانیکی منجر به تساوی فشار می شود.

در این صورت داریم:

$$V^{(1)} + V^{(2)} = constant \quad U^{(1)} + U^{(2)} = constant. \quad (۲۶)$$

در این حالت داریم:

$$dS = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dV^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dV^{(2)} \\ + \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)} \quad (27)$$

و یا

$$dS = \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} dV^{(2)} + \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (28)$$

اما می دانیم که:

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad dV^{(1)} = -dV^{(2)}, \quad (29)$$

در نتیجه

$$dS = \left[ \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} + \left[ \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} \quad (30)$$

که منجر به روابط زیر می شود:

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad P^{(1)} = P^{(2)} \quad (31)$$

به عبارت دیگر با چنین دیواره ای تعادل وقتی حاصل می شود که علاوه بر دما، فشار نیز در دو طرف برابر باشد و این همان چیزی است که ما از مفهوم فشار به صورت شهودی و تجربی دریافت می کنیم. حال به شرایطی را در نظر می گیریم که دمای دو طرف با هم مساوی است اما فشار طرف یک اندکی از فشار طرف دوم بیشتر است. یعنی:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad P^{(1)} > P^{(2)}. \quad (32)$$

وقتی که قفل دیواره وسط را باز می کنیم، دیواره می بایست به طرفی حرکت کند که آنتروپی کل را زیاد کند.

حال به شرط پایداری این تعادل توجه می کنیم و آن اینکه تغییرات آنتروپی برای تغییر حجم می بایست مثبت باشد، یعنی

$$dS = \left[ \frac{P^{(1)}}{T} - \frac{P^{(2)}}{T} \right] dV^{(1)} > 0 \quad (33)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dV^{(1)} > 0$$

که به این معناست که قسمت پر فشار حجم خود را زیاد می کند تا با قسمت کم فشار به حال تعادل برسد و این همان تصویر شهودی ای است که ما از فشار به صورت تجربی داریم.

■ علامت فشار: فشار مثبت است یا منفی؟ برای پاسخ به این سوال در فضای همه حالت های تعادل مسیری را در نظر بگیرید که روی آن تعداد ذرات و انرژی داخلی ثابت باشد. در این صورت معادله این مسیر عبارت است از:

$$TdS = PdV. \quad (۳۴)$$

اگر فشار منفی باشد، سیستم در جهتی پیش خواهد رفت که آنتروپی اش را افزایش دهد، و این کار با کاهش هرچه بیشتر حجم انجام می شود تا جاییکه حجم کل سیستم به صفر برسد. بنابراین برای هر سیستم بسته ای حالت تعادل، حالتی است با حجم صفر که از نظر فیزیکی غیرممکن است. بنابراین فشار همواره باید کمیتی مثبت باشد. یعنی

$$P \geq 0. \quad (۳۵)$$

دقت کنید که استدلال قبلی در مورد فشار مثبت کار نمی کند و حجم سیستم نمی تواند به میزان دلخواه افزایش یابد چرا که بنابر اصول موضوع، افزایش آنتروپی با رعایت همه قیدهای خارجی است که محقق می شود و یک قید خارجی مهم این است که حجم یک سیستم نمی تواند تا بی نهایت افزایش یابد، چرا که بالاخره سیستم مورد نظر ما در یک محفظه معین با حجم معین قرار گرفته است. البته ممکن است در بعضی از محاسبات به فشار منفی برخورد کنیم. ظهور فشارهای منفی، چنانکه در درس های آینده خواهیم دید، نشانه ناپایداری ترمودینامیکی یک سیستم است و این که آن سیستم در آستانه گذار فاز (مثلا تبدیل یخ به آب) قرار گرفته است.

## ۴.۲ پتانسیل شیمیایی

اینک دستگاهی در نظر می گیریم که توسط یک دیواره گرمابر و اسفنجی (یعنی دیواره ای که متخلخل است و اجازه عبور ذرات از نوع یک را می دهد) به دو قسمت تقسیم شده است. در این صورت داریم:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)} \quad (۳۶)$$

با توجه به آنکه وقتی ذرات مبادله می شوند انرژی دو طرف نیز تغییر می کند، باید هم تغییرات انرژی و هم تغییرات تعداد ذرات را در نظر بگیریم. ولی توجه می کنیم که قانون بقای انرژی و قانون بقای ذرات برقرار است، یعنی:

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad dN_1^{(1)} = -dN_1^{(2)}. \quad (37)$$

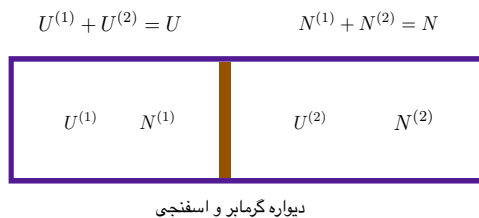
در نتیجه تغییرات انتروپی برابر خواهد بود با:

$$dS = \left( \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left( \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN_1^{(1)} \quad (38)$$

که صفر بودن  $dS$  در نقطه تعادل به معنی این است که :

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} \quad (39)$$

یعنی در نقطه تعادل هم دما و هم پتانسیل شیمیایی برای تمامی انواع ذرات باهم برابر می شود.



شکل ۴: مطابق با اصل موضوع دوم تعادل شیمیایی منجر به تساوی پتانسیل شیمیایی می شود.

به همان ترتیبی که در مورد فشار و دما طی کردیم در این جا نیز می توانیم نشان دهیم که در اینجا هم ذرات از جایی که پتانسیل شیمیایی آن بالاست به جایی که پتانسیل شیمیایی آن کوچک است جریان پیدا می کنند. برای این کار حالتی را تصور کنید که دمای دو طرف ظرف در شکل (۴) یکسان است ولی پتانسیل شیمیایی طرف اول برای ذرات از نوع یک از پتانسیل شیمیایی این ذرات در طرف دوم بالاتر است. یعنی

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \mu^{(1)} > \mu^{(2)}. \quad (40)$$

حال دیواره قبلی را با دیواره اسفنجی عوض می کنیم تا ذرات بتوانند از آن عبور کنند. باید داشته باشیم

$$dS = - \left[ \frac{\mu^{(1)}}{T} - \frac{\mu^{(2)}}{T} \right] dN^{(1)} > 0 \quad (41)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dN^{(1)} < 0$$

که به این معناست که ذرات از قسمتی که پتانسیل شیمیایی بالاتری دارند به طرفی می روند که پتانسیل شیمیایی کمتری دارند.

■ لزومی ندارد که همیشه مطابق این مثال فکر کنیم. ممکن است سیستم ما از چند نوع ماده که با هم مخلوط شده و واکنش شیمیایی انجام می دهند، یا از یک نوع ماده که می تواند در فازهای مختلفی مثل بخار یا مایع یا جامد قرار بگیرد، تشکیل شده باشد. در این صورت بسته به این که پتانسیل شیمیایی هر کدام از این مواد قبل از مخلوط شدن چقدر باشد، می توانیم بدست بیاوریم که حالت تعادل این سیستم پس از مخلوط کردن این مواد یا پس از تغییر شرایط خارجی چگونه خواهد بود. فایده مهم محاسبه پتانسیل شیمیایی در این موارد پدیدار می شود. در غیر این صورت برای یک ماده همگن همواره می توان از تعداد ذرات که ثابت است به عنوان یک متغیر ترمودینامیکی صرف نظر کرد.

■ علامت پتانسیل شیمیایی: پتانسیل شیمیایی میزان افزایش انرژی یک سیستم است وقتی که هیچ کار مکانیکی روی آن انجام نمی دهیم و سیستم با بیرون نیز مبادله حرارتی انجام نمی دهد. بسته به نوع ذرات و برهم کنش های بین آنها و این که ذرات بوزون یا فرمیون هستند، انرژی سیستم می تواند در اثر افزودن یک ذره افزایش یا کاهش یابد. بنابراین پتانسیل شیمیایی می تواند مثبت، منفی یا صفر باشد:

$$\mu \geq 0 \quad \text{or} \quad \mu < 0. \quad (42)$$

■ **فزونوری انرژی:** چرا انرژی یک کمیت فزونور است؟ اگر ذرات مختلط در دو گاز با هم برهم کنش می کنند، چرا انرژی دو گاز در دو قسمت یک ظرف برابر با مجموع انرژی گاز های این دو قسمت است؟ ظرفی را در نظر بگیرید که با یک پرده (نه الزاما واقعی بلکه

انتراعی) به دو قسمت تقسیم شده است. گاز درون قسمت  $A$  با گاز درون قسمت  $B$  از طریق مولکول های نزدیک دیواره با هم برهم کنش می کنند. یعنی علی القاعده باید بنویسیم

$$U_{AB} = U_A + U_B + U_{int} \quad (۴۳)$$

که در آن  $U_{int}$  انرژی برهم کنش بین مولکولهای دو گاز است. اما تعداد این مولکول ها از مرتبه  $L^2/a^2$  است که در آن  $L$  ابعاد ظرف و  $a$  فاصله متوسط بین مولکول هاست. بنابراین انرژی مبادله شده بین دو گاز از مرتبه  $\frac{L^2}{a^2}\epsilon$  است که در آن  $\epsilon$  انرژی برهم کنش بین دو مولکول است. اما انرژی هر کدام از این دو گاز به تنهایی از مرتبه  $\frac{L^3}{\sigma^3}\epsilon$  است و واضح است که انرژی برهم کنش بین دو گاز در مقایسه با انرژی داخلی هر کدام از آنها بسیار ناچیز است. انرژی برهم کنش تنها وقتی مهم می شود که برد برهم کنش بین مولکولها بسیار زیاد باشد. اما این امر فقط برای نیروهای الکتریکی و گرانش اتفاق می افتد. اما نیروی گرانش بسیار ضعیف است و نیروی الکتریکی هم تنها بین ذرات باردار است که بلند برد است. بین مولکول های خنثی تنها اثری که از این نیرو باقی می ماند نیروی بین دو قطبی های دائمی مولکول ها یا دوقطبی های القاشده بین آنهاست که این هم یک نیروی فوق العاده کوتاه برد است. به این دلایل انرژی داخلی یک کمیت فزونور است.

### ۳ نگاهی دوباره به آنتروپی

آنچه که تا کنون یادگرفته ایم این است که اگر تابع آنتروپی را بدست آوریم می توانیم همه کمیت های ترمودینامیکی دیگر و همه خصوصیات یک سیستم را بدست آوریم. اما سوال اساسی این است که تابع آنتروپی را چگونه بدست آوریم؟ پاسخ اش ترکیبی از نظریه و تجربه است. معادلاتی که در این فصل بدست آوردیم نشان می دهد که اگر مثلا از آزمایش چیزهایی راجع به معادلات حالت بدست آورده باشیم، اطلاعاتی راجع به آنتروپی نیز خواهیم داشت. این اطلاعات به ما کمک می کند که بتوانیم با کمی کاربرد روابط تحلیلی شکل کامل تابع آنتروپی را مشخص کنیم. نمونه ای از این روش را در درس بعدی خواهیم آموخت. از طرف دیگر می توانیم از مکانیک آماری که موضوع درس نیمسال بعدی است، با استفاده از مدلی میکروسکوپی که برای ماده در دست داریم، عبارت آنتروپی را بدست آوریم و از آنجا به طور کامل روابط ترمودینامیکی را مشخص کنیم.

### ۴ قدردانی

از دوست و همکار گرامی ام دکتر امیر آقامحمدی که این درسنامه را به دقت خوانده و اصلاحات ارزشمندی را پیشنهاد کرده بودند تشکر می کنم. هم چنین از ابوالفضل مهدئی دانشجوی این درس در نیمسال پاییز سال ۱۴۰۳، که با دقت اشکالاتی از درسنامه را به من یادآوری کردند، قدردانی

می‌کنم.

## ۵ مسئله‌ها:

■ یک سیستم خاص از معادله اساسی زیر پیروی می‌کند:

$$u = Av^{-2}e^{s/R} \quad (۴۴)$$

که در آن  $A$  ثابت است. در ابتدا دما و فشار این سیستم به ترتیب برابرند با  $T_0$  و  $P_0$ . اگر این سیستم تحت یک هم‌آنترابی قرار بگیرد و فشار آن نصف شود، دمای نهایی آن چقدر خواهد بود؟

■ یک سیستم از رابطه اساسی زیر پیروی می‌کند:

$$\frac{S}{R} = \frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV}. \quad (۴۵)$$

الف: نشان دهید که دمای این سیستم همواره مثبت است.

ب: معادله حالت مکانیکی یعنی  $P = P(T, v)$  را بدست آورید.

پ: معادله مسیره‌های بی‌دررو (آدیابتیک) را در صفحه  $P - V$  مشخص کنید.

■ دو سیستم یک و دو از معادلات حالت زیر پیروی می‌کنند:

$$U_1 = \frac{3}{2}N_1RT_1, \quad U_2 = \frac{5}{2}N_2RT_2. \quad (۴۶)$$

در این جا  $R$  ثابت جهانی گازهاست. تعداد مول‌های هر سیستم نیز برابر است با:

$$N_1 = 2 \text{ moles}, \quad N_2 = 3 \text{ moles}. \quad (۴۷)$$

الف - اگر انرژی کل این سیستم برابر با  $۲۵۰۰$  ژول باشد. بعد از رسیدن به تعادل گرمایی انرژی هر کدام از سیستم‌ها چقدر است؟

ب- حال اگر دمای اولیه این سیستم‌ها به ترتیب زیر بوده باشد،

$$T_1 = 250 \text{ K}, \quad T_2 = 350 \text{ K}, \quad (۴۸)$$

دمای نهایی بعد از رسیدن به تعادل گرمایی چقدر است؟

■ یک سیستم که از دو نوع ماده یک و دو تشکیل شده با معادله اساسی زیر توصیف می شود:

$$S = A(UVN)^{1/3} + B \frac{N_1 N_2}{N} \quad (49)$$

که در آن  $N = N_1 + N_2$  و  $A$  و  $B$  اعداد ثابت و مثبت هستند. یک سیلندر با حجم کل  $2V_0$  به دو قسمت مساوی تقسیم شده و این دو قسمت با یک دیواره ثابت و گرمابر از هم جدا شده اند.

اما این دیواره نسبت به عبور ذرات نوع یک متخلخل است. در ابتدا تعداد مول های ذرات یک و دو در سمت چپ و راست به ترتیب زیر است:

$$N_1^L = 1, \quad N_2^L = 0, \quad N_1^R = 0.5, \quad N_2^R = 0.5. \quad (50)$$

همچنین دماهای اولیه به شکل زیر است:

$$T^L = 200 \text{ K}, \quad T^R = 400 \text{ K}. \quad (51)$$

فرض کنید که رابطه زیر بین این ثابت ها و حجم سیلندر برقرار است:

$$37B^2 = 100A^3 V_0.$$

وقتی که این سیستم به تعادل می رسد، دمای نهایی و تعداد مول های ذرات نوع یک و دو را در دو طرف دیواره حساب کنید.

■ در این سوال می خواهیم بستگی کمیت های ترمودینامیکی در جو را با فرض معادله حالت واندروالس بررسی کنیم. شتاب گرانش،  $g$ ، را مستقل از ارتفاع می گیریم.

فرض می کنیم جو را به لایه های کوچکی تقسیم کرده ایم و در هر لایه فشار، دما و چگالی تنها به ارتفاع آن از سطح زمین بستگی دارد.

ارتفاع از سطح زمین را با  $z$  نشان می دهیم. به این ترتیب از این پس داریم:  $P(z)$ ،  $\rho(z)$  و  $T(z)$ .

الف) فرض کنید هر لایه از جو تعادل مکانیکی دارد. قانون دوم را برای هر لایه بنویسید.

ب) معادله حالت واندروالس چنین است:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (52)$$



که در آن  $P$  فشار،  $n$  تعداد مول گاز،  $V$  حجم و  $R$  ثابت جهانی گازهاست.  $a$  و  $b$  ثوابتی هستند که از کمیت‌های ترمودینامیک مستقل اند و تنها به جنس گاز برمی‌گردند.

در معادله وان‌دروالس حجم و تعداد مول را حذف کنید و معادله حالت را بر حسب چگالی و جرم مولی  $M$  بنویسید.

ج) فرض کنید بر هر لایه از جو معادله حالت وان‌دروالس حاکم است و ثوابت  $a$  و  $b$  و جرم مولی گاز مستقل از ارتفاع هستند. برای بدست آوردن بستگی کمیت‌ها به ارتفاع، مساله را می‌توان در حالت حل کرد: هم‌دما بودن جو و بی‌دررو بودن. با فرض ثابت بودن دمای جو،  $T$ ، معادله‌ای جبری (و نه دیفرانسیلی) برای  $\rho(z)$  بنویسید که از حل آن چگالی بر حسب ارتفاع بدست بیاید. چگالی در سطح زمین را  $\rho(0)$  بگیرید.

■ سه معادله حالت سیستمی را که مشخصه‌های ترمودینامیکی‌اش در رابطه زیر صدق می‌کنند بنویسید.

$$\frac{S}{R} = \frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV} \quad (53)$$

سپس منحنی‌های بی‌دررو (آنتروپی ثابت) را در صفحه  $P - V$  رسم کنید.

■ با توجه به رابطه  $du = Tds - Pdv$  نشان دهید که برای سیستمی با  $r$  بخش، رابطه زیر برقرار است.

$$du = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^{r-1} (\mu_i - \mu_r) dx_i \quad (54)$$

که در رابطه بالا  $x_i = \frac{N_i}{N}$  نسبت مولی است.

■ یکی از روش‌های سنجش دما را به اختصار توضیح دهید.

■ نشان دهید که اگر یک سیستم تک جزئی به گونه باشد که  $PV^k$  در یک فرایند بی‌دررو ثابت باشد ( $k$  یک ثابت مثبت است)، آنگاه انرژی از رابطه

$$U = \frac{1}{k-1} PV + Nf(PV^k/N^k) \quad (55)$$

بدست می‌آید که در آن،  $f$  یک تابع دلخواه است.

راهنمایی:  $PV^k$  باید تابعی از  $S$  باشد، به طوری که  $(\partial U/\partial V)_S = g(S) \cdot V^{-k}$ ، که در آن  $g(S)$  یک تابع نامشخص است.

■ معادله اساسی

$$S = AU^n V^m N^r \quad (56)$$

را در نظر بگیرید که در آن  $A$  یک ثابت مثبت است. اگر قرار باشد این معادله اصول ترمودینامیک را ارضا کند و همچنین  $P$  با  $N/V$  در  $N$  ثابت افزایش یابد، مقادیر مجاز ثوابت  $n$ ،  $m$  و  $r$  را بدست آورید. صفر انرژی را انرژی حالت با دمای صفر در نظر بگیرید.

■ معادله اساسی یک سیستم دو جزئی به صورت

$$\begin{aligned} S &= NA + NR \ln \frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} - N_1 R \ln \frac{N_1}{N} - N_2 R \ln \frac{N_2}{N} \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned} \quad (57)$$

است که در آن  $A$  یک ثابت مثبت است. یک استوانه صلب با حجم کل ۱۰ لیتر به دو بخش با حجم برابر به طوری تقسیم شده است، که دیواره وسط آن گرما را به بخش اول انتقال می دهد ولی انتقال گرما به بخش دوم ممکن نیست. در یک محفظه نمونه ای از سیستم بالا با پارامترهای اولیه  $N_1^{(1)} = 0/5$ ،  $N_2^{(1)} = 0.75$ ،  $V^{(1)} = 5L$  و  $T^{(1)} = 300K$  در محفظه دیگر نمونه ای با پارامترهای  $N_1^{(2)} = 1$ ،  $N_2^{(2)} = 0.5$ ،  $V^{(2)} = 5L$  و  $T^{(2)} = 250K$  قرار داده شده اند. پس از برقراری تعادل، مقادیر  $N_1^{(1)}$ ،  $N_1^{(2)}$ ،  $T$ ،  $P^{(1)}$  و  $P^{(2)}$  را گزارش کنید.

■ فرض کنید پیستونی متحرک و نارسانای حرارتی محفظه ای را به دو قسمت تقسیم می کند.

الف) در حالت تعادل فشار و دمای دو قسمت چه رابطه ای با یکدیگر دارند؟

ب) فرض کنید پیستون را از یک حالت غیر تعادلی رها می کنیم. آیا در نهایت سیستم به حالت تعادل می رسد؟ تغییرات آنتروپی در این تحول چگونه است؟

■ فرض کنید که تعداد مولکول های آب درون یک لیوان را رنگ آمیزی میکنیم و هر مولکول آب رنگ قرمز پیدا می کند. سپس این لیوان

آب را به دریای آزاد میریزیم. پس از سالها که مولکولهای آب درون لیوان با آب دریاها مخلوط شدند، یک لیوان آب از دریا برمی داریم. حساب کنید که از مولکول های اولیه قرمز رنگ چه تعداد در لیوان آبی که برداشته ایم وجود خواهد داشت. یک محاسبه تخمینی با اشتباهی به اندازه یک مرتبه بزرگی قابل قبول است.

■ مشخصه های ترمودینامیکی سیستم های A و B در رابطه ی زیر صدق می کنند:

$$S = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (NVU)^{\frac{1}{3}}$$

یک دیواره‌ی صلب، عایق و نفوذناپذیر دو سیستم را از هم جدا می‌کند. سیستم A از سه مول ذره در حجم  $9 \times 10^{-6} \text{m}^3$  و سیستم B از دو مول ذره در حجم  $4 \times 10^{-6} \text{m}^3$  تشکیل شده‌اند. همچنین انرژی کل برابر با 80J است. آنتروپی کل را بر حسب  $U_A / (U_A + U_B)$  رسم کنید. حال اگر دیواره درونی رسانای حرارت باشد و سیستم بتواند به تعادل برسد، انرژی درونی هرکدام از سیستم‌ها را بدست آورید. ( $v_0$ ،  $\theta$  و  $R$  ثوابتی مثبت هستند).

■ یک گاز غیر کامل (طبیعی) از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT$$

که در آن  $a = 8 \times 10^4 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2$  و  $b = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . کار لازم برای متراکم‌سازی تک‌دمای 0.3 مول این گاز را از حجم  $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  به  $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$  در 300K حساب کنید.