

اصل می نیمم انرژی و تبدیل لژاندر

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۵ دی ۱۴۰۳

هرمان فون هلمهولتز^a در سوم اوت ۱۸۲۱ در پوتسدام متولد شد. ... بعد از این که در باره دانش طب در مریضخانه شهر خویش 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.....»

Helmholtz von Hermann^a



شکل ۱: هرمان فون هلمهولتز:

۱ مقدمه

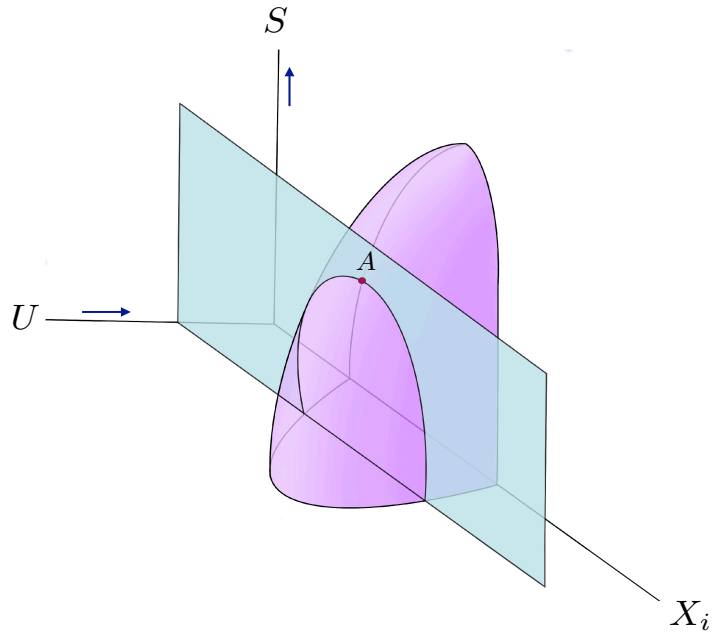
در مکانیک دیده ایم برای بخشی از نیروهایی که بر یک ذره اثر می کنند، یعنی نیروهای پایستار، می توان یک پتانسیل تعریف کرد. وقتی که یک ذره را بدون سرعت اولیه در این پتانسیل رها کنیم، ذره تحت تاثیر پتانسیل به طرف نقطه می نیمم حرکت کرده و بعد از چند بار نوسان به دلیل وجود نیروهای اصطکاک در نقطه می نیمم متوقف می شود. 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 x_0 شرط $\Delta V(x_0) = 0$ برقرار شده و ذره متوقف می شود. به این ترتیب کافی است که به جای تجزیه و تحلیل نیروهایی برداری وارد بر جسم به پتانسیلی که جسم در آن قرار دارد توجه کنیم. جسم همواره سعی می کند به نقطه تعادل یا همان نقطه کمینه پتانسیل برسد و در آنجا آرام بگیرد.

چیزی شبیه به این در ترمودینامیک نیز وجود دارد با این تفاوت که بسته به قيود خارجی روی سیستم می توانیم پتانسیل های مختلفی را معرفی کنیم که هرکدام در شرایط خاصی کمینه می شوند. به همان ترتیبی که پتانسیل مکانیکی در مکانیک اهمیت دارد این پتانسیل ها نیز در ترمودینامیک اهمیت دارند.

۲ اصل آنتروپی ماکزیمم

اولین پتانسیلی که با آن آشنا شدیم، آنتروپی بود و به عنوان اصل موضوع اساسی ترمودینامیک پذیرفتیم که در هر فرایندی که یک سیستم با انرژی ثابت طی می کند، آنتروپی آن افزایش می یابد و وقتی به تعادل می رسد که آنتروپی آن به بیشترین مقدار خود رسیده باشد. تاکید می کنیم که در اینجا منظور از آنتروپی، آنتروپی کل است و ممکن است آنتروپی بخش هایی از یک سیستم افزایش یابد. به عبارت ساده تر در هر فرآیندی که اتفاق می افتد انرژی کل جهان ثابت است ولی آنتروپی آن یا ثابت مانده یا افزایش می یابد. شکل (۲) این نکته را نشان می دهد. در این شکل صفحه عمودی نشان دهنده انرژی ثابت است. سطحی که نشان دهنده معادله اصلی یعنی $S = S(U, X_i)$ نیز در شکل نشان داده شده است. در این شکل X_i نشان دهنده تمامی متغیرهای فزونور دیگری هستند که آنتروپی به آنها بستگی دارد مثل حجم، تعداد ذرات از اتم های گوناگون یا مغناطش کل و نظایر آن. این سطح را سطح اصلی^۱ می نامیم. محل تقاطع این سطح اصلی با صفحه انرژی ثابت نشان دهنده تمام حالت هایی است که با قید خارجی یعنی قید انرژی ثابت سازگارند. از میان همه این حالت ها سیستم در نقطه A به حال تعادل می رسد که آنتروپی آن بیشینه است.

^۱Fundamental Surface



شکل ۲: محل تقاطع سطح اصلی با صفحه انرژی ثابت نشان دهنده تمام حالت هایی است که با قید خارجی یعنی قید انرژی ثابت سازگارند. از میان همه این حالت ها سیستم در نقطه A به حال تعادل می رسد که آنتروپی آن بیشینه است.

این نقطه یک نقطه تعادل پایدار است به این معنا که خروج از آن باعث کاهش آنتروپی می شود. اگر فعلا برای سادگی فرض کنیم که تنها یک متغیر X وجود دارد، در نقطه A داریم:

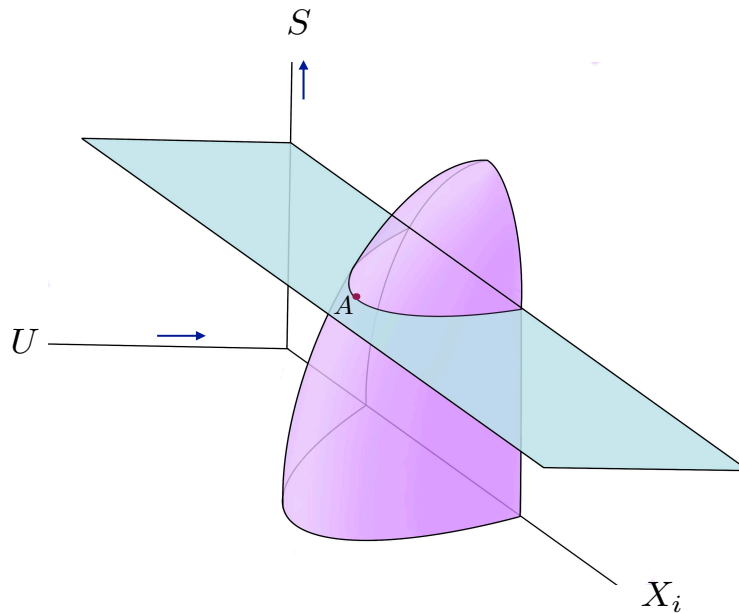
$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0. \quad (1)$$

یک بار دیگر اصل بیشترین آنتروپی را بیان می کنیم.

■ **اصل بیشترین آنتروپی:** از میان همه حالت هایی که با قید انرژی ثابت سازگار باشند، یک سیستم حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که در بین حالت های در دسترس اش بیشترین آنتروپی را داشته باشد.

۳ اصل انرژی می نیمم

در این بخش نشان می دهیم که اصل موضوع ترمودینامیک را به نحو دیگری نیز می توانیم بیان کنیم. برای این کار کافی است به شکل (۳) نگاه کنیم. در این شکل قید خارجی این است که آنتروپی کل ثابت است. محل تلاقی صفحه افقی با سطح اصلی نشان دهنده همه حالت هایی است که با قید آنتروپی ثابت سازگارند. اما یک نگاه سطحی نیز نشان می دهد که این بار نقطه تعادل یعنی همان نقطه A از بین همه نقاط منحنی نقطه ای است با کمترین مقدار انرژی. این موضوع شهودی را به صورت تحلیلی نیز می توان ثابت کرد.



شکل ۳: محل تلاقی صفحه افقی با سطح اصلی نشان دهنده همه حالت هایی است که با قید آنتروپی ثابت سازگارند. نقطه تعادل یعنی همان نقطه A از بین همه این حالت ها، حالتی است که کمترین مقدار انرژی را دارد.

آنچه را که به صورت شهودی نشان دادیم می توانیم به صورت تحلیلی نیز نشان دهیم. در نقطه A شرط های زیر برقرارند.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0 \quad (۲)$$

می خواهیم نشان دهیم که در این نقطه شرط های زیر نیز برقرارند:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S > 0 \quad (3)$$

برای این کار نخست از یک اتحاد ریاضی که قبلا دیده ایم استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X = -1 \quad (4)$$

که از آن نتیجه می گیریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = 0 \quad (5)$$

که در آن از رابطه (۲) استفاده کرده ایم. اما باید نشان دهید که این نقطه یک نقطه می نیمم است. اما برای محاسبه مشتق دوم نمی توانیم از طرفین رابطه (۵) بدون دقت کافی مشتق بگیریم، چرا که طرف راست به عنوان تابعی از (X, U) نوشته شده است، و حال آنکه مشتقی که می خواهیم محاسبه کنیم، با متغیرهای مستقل (S, X) است. برای این که این دقت را به خرج دهیم نخست قرار می دهیم:

$$P := \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \quad (6)$$

دقت کنید که

$$P = P(X, U) = P(X, U(X, S)) \quad (7)$$

بنابراین P را به عنوان تابعی از X, S در نظر می گیریم و از قاعده مشتق گیری زنجیره ای استفاده می کنیم. می نویسیم:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U + \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U + 0. \end{aligned} \quad (8)$$

که به معنای این است که

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U. \quad (9)$$

این تساوی محاسبه مشتق دوم را از رابطه (۵) ساده می کند. می نویسیم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U = \frac{\partial}{\partial X} \left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \right]$$

$$\begin{aligned}
&= -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X}\right)}{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X\right]^2} \\
&= -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} + 0,
\end{aligned} \tag{10}$$

که در مرحله آخر بازهم از رابطه $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ استفاده کرده ایم. اما طرف راست با توجه به صعودی بودن آنتروپی نسبت به انرژی مثبت است. در واقع با توجه به اینکه $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X = \frac{1}{T}$ می توانیم بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \geq 0. \tag{11}$$

بنابراین یافتیم که در نقطه A شرایط زیر برقرار است:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S > 0. \tag{12}$$

■ **اصل می نیمم انرژی:** از میان همه حالت هایی که با قید آنتروپی ثابت سازگار باشند، یک سیستم حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که از بین تمام حالت های در دسترس اش، کمترین انرژی را داشته باشد.

استدلال تحلیلی بالا متکی بر این بود که تنها یک متغیر دیگر به جز انرژی وجود دارد. حال این استدلال را به وقتی که بیش از یک متغیر وجود دارد تعمیم می دهیم. این متغیرهای را با X_i نشان می دهیم. بنابر اصل آنتروپی ماکزیمم در نقطه تعادل داریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U = 0 \quad H \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}\right)_U < 0 \quad \forall i, j. \tag{13}$$

در این جا رابطه دوم را می بایست به عنوان یک رابطه ماتریسی فهمید یعنی اینکه ماتریس H یک ماتریس منفی است. (یادآوری می کنیم که ماتریس منفی ماتریسی است که همه ویژه مقادیر آن منفی باشند یا اینکه متوسط آن روی هر حالت دلخواهی منفی باشد.)

$$\mathbf{u}^T H \mathbf{u} < 0 \quad \forall \mathbf{u}. \tag{14}$$

می خواهیم نشان دهیم که در نقطه تعادل روابط زیر برقرارند:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_S = 0 \quad K \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}\right)_S > 0. \tag{15}$$

باز هم از رابطه دوره ای بین مشتق ها استفاده می کنیم و به دست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i}} = 0, \quad (16)$$

که در آن از رابطه (۱۳) یعنی $\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U = 0$ استفاده کرده ایم. برای محاسبه مشتق دوم، مثل حالت یک متغیره در این جا نیز قرار می دهیم:

$$P_i := \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_S \quad (17)$$

و از آن نتیجه می گیریم

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_U = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_S + \left(\frac{\partial P_i}{\partial S}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial X_j}\right)_U, \quad (18)$$

بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_U = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_S. \quad (19)$$

پس از آن با محاسبه سرراست خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_S = \left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_U = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}\right)_U \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i}} + \left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_U \frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X_j}\right)}{\left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i}\right]^2} \quad (20)$$

و یا پس از استفاده کردن از همان رابطه (۱۳)

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial X_j}\right)_S = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}\right)_U \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_i}} \quad (21)$$

و نهایتا

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j}\right)_S = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}\right)_U T \quad (22)$$

این رابطه آخر نشان می دهد که اگر H یک ماتریس مثبت باشد، آنگاه K یک ماتریس منفی است.

■ نکته: اگر دقت کنیم پی خواهیم برد که واقعا نیازی به دنبال کردن این استدلال چند متغیره وجود ندارد، چرا که در استدلال ساده قبلی می

توان متغیر X را هر متغیر دلخواهی در مجموعه متغیرهای (X_1, X_2, \dots) در نظر گرفت. در واقع آن استدلال نشان می دهد که هر گاه

در نقطه تعادل در هر جهت دلخواهی حرکت کنیم، انرژی افزایش می یابد و همین برای اینکه نشان دهیم در نقطه تعادل انرژی کمترین

مقدار خود را دارد کافی است.

ما تا کنون معادله اساسی یک سیستم ترمودینامیکی را در دو نمایش متفاوت نوشته ایم و در هر دو نمایش نیز نقطه تعادل را با یک اصل فرینه^۲ مشخص کرده ایم. در نمایش آنتروپی، داریم

$$S = S(U, X_1, X_2, \dots) \quad (23)$$

که در آن نقطه تعادل با بیشترین مقدار موضعی آنتروپی مشخص می شود. در نمایش انرژی نیز داریم

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots) \quad (24)$$

که در آن نقطه تعادل با کمترین مقدار موضعی انرژی مشخص می شود. اما مسئله این است که ثابت نگاه داشتن انرژی یا آنتروپی از نظر عملی و آزمایشگاهی کار چندان ساده ای نیست. ما دستگاه هایی برای سنجش میزان انرژی یا آنتروپی نداریم و این دو کمیت مثل کمیت هایی چون دما و فشار چندان تحت کنترل ما نیستند. دو نمایش فوق کاملا با هم معادل اند و از آنجا که آنتروپی کل تابعی صعودی از انرژی کل بود، می توان با معکوس کردن این توابع براحتی از یک نمایش به نمایش دیگر رفت. حال به یاد می آوریم که دما و فشار از این معادله های اساسی با مشتق گیری بدست می آمدند. مثلا داریم:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_X = T(S, X_1, X_2, \dots). \quad (25)$$

در نگاه اول ممکن است فکر کنیم که براحتی می توان این رابطه را معکوس کرد و نوشت

$$S = S(T, X_1, X_2, \dots)$$

و سپس با جایگذاری در رابطه (۲۴) انرژی را به صورت زیر بنویسیم:

$$U = U(T, X_1, X_2, \dots). \quad (26)$$

البته این کار ممکن است و چنانچه در درسهای مقدماتی ترمودینامیک دیده ایم، می توان انرژی را بر حسب دما نوشت، همانطور که در مورد گاز ایده آل می نویسیم $U = \frac{3}{2}NRT$. اما نکته این است که رابطه (۲۶) همه اطلاعات موجود در رابطه اساسی یعنی (۲۴) را در بر ندارد و چیزی در این میان از دست رفته است. در بخش آینده نشان می دهیم که هم چنان می توان آنتروپی را با دما (که متغیر مزدوج آن است) جایگزین کرد، اما برای آنکه هیچ نوع اطلاعاتی از دست نرود، می بایست کاری بیشتر از تنها معکوس کردن رابطه (۲۵) انجام داد. این همان چیزی است که

در ریاضیات تبدیل لژاندر^۳ نامیده می شود.

Extremum Principle^۲
Legendre Transformation^۳

۴ تبدیل لژاندر

معادله اساسی یک سیستم در نمایش انرژی نیز به صورت زیر نوشته می شود.

$$U = U(S, V, N) \quad (۲۷)$$

با توجه به رابطه

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (۲۸)$$

می توانیم دما، فشار و پتانسیل شیمایی را از این رابطه به دست آوریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (۲۹)$$

زوج متغیرهای (N, μ) ، (V, P) ، (S, T) متغیرهای مزدوج^۴ نامیده می شوند. در هر زوج یکی از متغیرهای فزونور و دیگری نافزونور است و خاص ضرب آنها دیمانسیون انرژی دارد. در فصل قبل نشان دادیم که آنتروپی را می توان برای هر حالت ترمودینامیکی محاسبه کرد. اما نکته مهم این است که آنتروپی کمیتی نیست که بتوان آن را با وسایل ساده اندازه گرفت، آنطور که مثلاً با دماسنج دما را و با فشارسنج فشار را اندازه می گیریم. در آزمایشگاه وسیله ای به اسم آنتروپیسنج نداریم که بتوانیم آن را در یک سیستم قرار دهیم و میزان آنتروپی را روی یک درجه بندی به ما نشان دهد. به همین دلیل است که سوال می کنیم آیا ممکن است انرژی را به جای اینکه به عنوان تابعی از آنتروپی نشان دهیم آن را به عنوان تابعی از دما در نظر بگیریم و بنویسیم:

$$U = U(T, V, N) \quad (۳۰)$$

به نظر می رسد که این کار، یعنی نوشتن معادله اساسی بر حسب متغیرهای اندازه پذیر خیلی بهتر از نوشتن آن بر حسب متغیرهایی مثل آنتروپی است که نه چندان ملموس هستند و نه اندازه پذیر. در نگاه اول به نظر می رسد که این کار کاملاً امکان پذیر است زیرا از روابط (۲۹) می دانیم که:

$$U = U(S, V, N) \quad T = T(S, V, N) \quad (۳۱)$$

Conjugate Variables^۴

بنابراین با حذف کردن S بین دو معادله می بایست بتوانیم به رابطه (۳۰) برسیم.

می خواهیم نشان دهیم که اگرچه این کار امکان پذیر است اما در این تغییر متغیر اطلاعات مهمی از بین می رود و اگرچه از رابطه (۲۹) می توان رابطه (۳۰) را بدست آورد ولی عکس آن ممکن نیست و در رابطه (۳۰) چیزهایی از دست رفته که نمی توان آنها را بازگرداند. برای فهم بهتر این موضوع به یک مثال ساده نگاه می کنیم که در آن تنها یک متغیر وجود دارد. تابع زیر را در نظر می گیریم:

$$Y = Y(X) \quad (۳۲)$$

مشتق این تابع نسبت به متغیر X (که بازهم برای یکنواختی نمادها با علامت مشتق جزئی نمایش می دهیم) خود یک تابع جدید و برابر است با:

$$P = \frac{\partial Y}{\partial X} \quad (۳۳)$$

با حذف X بین این دو تابع می توانیم Y را به عنوان تابعی از P بنویسیم. به عنوان مثال خواهیم داشت:

$$Y = X^2 \quad \rightarrow \quad P = 2X \quad \rightarrow \quad Y = \frac{P^2}{4}. \quad (۳۴)$$

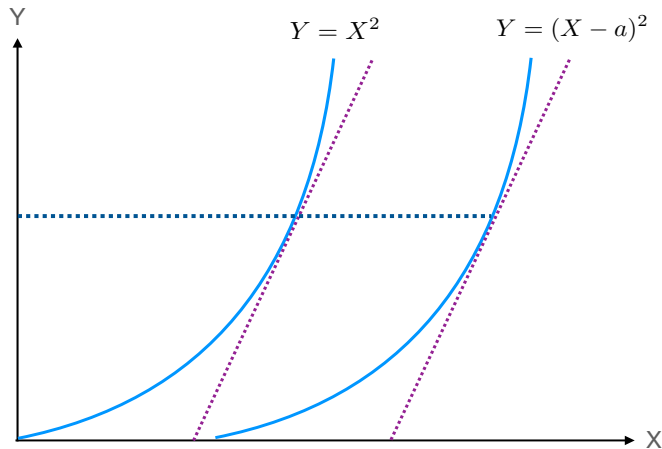
اما اگر به جای تابع اولیه تابع زیر را داشته باشیم، خواهیم داشت:

$$Y = (X - a)^2 \quad \rightarrow \quad P = 2(X - a) \quad \rightarrow \quad Y = \frac{P^2}{4} \quad (۳۵)$$

بنابراین اگرچه تابع اولیه تغییر کرده است تابعی که بر حسب P بیان شده این تغییر را نشان نمی دهد و اطلاعاتی را از دست داده است. به طور کلی تر داریم:

$$Y = f(X - a) \quad \rightarrow \quad P = g(X - a) \quad \rightarrow \quad X - a = g^{-1}(P) \quad \rightarrow \quad Y = (f \circ g^{-1})(P). \quad (۳۶)$$

که به معنای این است که اگر تابع Y را در امتداد محور X انتقال دهیم، تابع نهایی که بر حسب P بیان می کنیم تغییر نخواهد کرد. از نظر هندسی این وضعیت در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴: توابع مختلفی که نسبت به هم در امتداد محور افقی جابجا شده اند وقتی بر حسب شیب تابع نوشته شوند همگی نمایش یکسانی خواهند داشت.

بنابراین برای جایگزین کردن متغیر X با شیب P می بایست کار دیگری انجام داد. اگر به شکل (۵) نگاه کنیم، می توانیم راه حل درست را پیدا کنیم. از روی این شکل پیداست که تابع $Y(X)$ در واقع پوش تمامی خطوط مماس بر منحنی تابع است. یعنی اگر خطوط مماس را داشته باشیم می توانیم خود تابع را نیز به صورت یکتا بازسازی کنیم. اما داشتن خطوط مماس به معنای داشتن شیب خط ها و هم چنین عرض از مبدا آنهاست. به عبارت دیگر هر گاه عرض از مبدا را به عنوان تابعی از شیب داشته باشیم می توانیم خود تابع را نیز پیدا کنیم. اگر عرض از مبدا خط ها را با ψ نشان دهیم، خواهیم داشت:

$$\frac{Y - \psi}{X} = \frac{\partial Y}{\partial X} \equiv P \quad (37)$$

یا

$$\psi = Y - X \frac{\partial Y}{\partial X} \equiv Y - XP. \quad (38)$$

به این ترتیب تابعی که در جستجوی آن بودیم نه $Y(P)$ بلکه $\psi(P)$ است. به تابع $\psi(P)$ تبدیل لژاندر^۵ تابع $Y(X)$ نسبت به متغیر X می گوئیم.

Legendre Transformation^۵

این تبدیل لژاندر جای متغیر X و مزدوج آن یعنی P را با هم عوض می کند. در واقع با توجه به رابطه

$$dY = PdX \quad (۳۹)$$

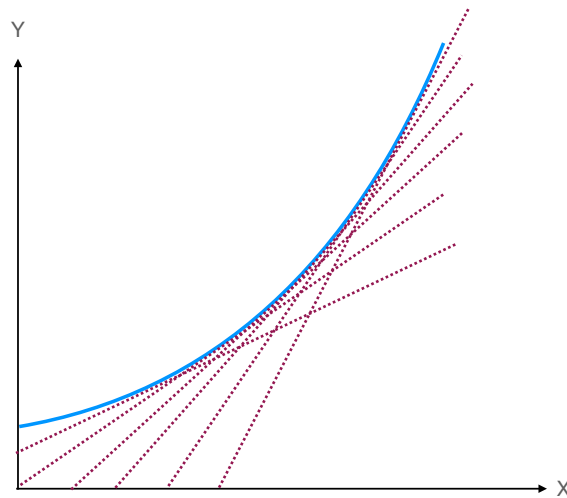
بدست می آوریم

$$d\psi = d(Y - XP) = PdX - (XdP + PdX) = -XdP. \quad (۴۰)$$

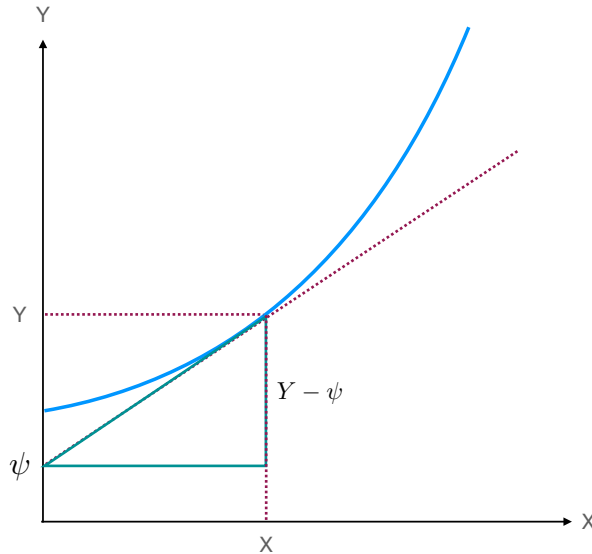
که به معنای این است که

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = P, \quad \frac{\partial \psi}{\partial P} = -X.$$

آنچه که در این رابطه می بینیم همواره در تبدیل لژاندر نسبت به هر جفت متغیر مزدوجی رخ می دهد.



شکل ۵: یک تابع را می توان به طور یکتا از مجموعه خطوط مماس ان بدست آورد. هر خط مماس هم با شیب و عرض از مبداء آن مشخص می شود.



شکل ۶: نحوه بدست آوردن رابطه (۳۷).

هرگاه تابع انرژی را در نظر بگیریم، می توانیم نسبت به هرکدام از متغیرهای درون آن تبدیل لژاندر انجام دهیم. توابعی که بدست می آیند پتانسیل های ترمودینامیکی مهمی هستند که در این فصل آنها را معرفی می کنیم ولی اهمیت و کاربرد آنها در فصل آینده روشن خواهد شد. باید تاکید کنیم که این تبدیلات لژاندر را نسبت به تابع انرژی $U(S, V, N)$ انجام می دهیم. در نمایش انتروپی نیز وقتی که تابع اساسی ما به صورت $S = S(U, V, N)$ است باز هم می توانیم تبدیل لژاندر انجام دهیم و پتانسیل های جدیدی را تعریف کنیم. هرکدام از این توابع تحت شرایط بیرونی خاصی نقش پتانسیل را بازی می کنند که می نیم یا ماکزیم آنها نقطه تعادل را تعریف می کند. بسته به این که در آزمایشگاه آن شرایط خارجی چقدر آسان فراهم شوند و چقدر متداول باشند، این پتانسیل ها نیز اهمیت پیدا می کنند. در این درس فقط این پتانسیل ها را معرفی می کنیم. در درس بعد معنا و مفهوم فیزیکی آنها و این که به چه معنا پتانسیل ترمودینامیکی هستند و نقطه می نیم آنها تحت چه شرایطی حالت تعادل را تعریف می کند خواهیم پرداخت.

۵ انرژی آزاد هلمهولتز

انرژی آزاد هلمهولتز^۶ با یک تبدیل لژاندار نسبت به زوج متغیر S و T تعریف می شود. یعنی

$$F := U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - TS \quad (۴۱)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dF = dU - TdS - SdT = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV. \quad (۴۲)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (۴۳)$$

به این ترتیب انرژی آزاد هلمهولتز تابعی از دما و حجم می شود، یعنی

$$F = F(T, V).$$

■ **یک توضیح:** برای یک سیستم فیزیکی همگن که از یک نوع ماده تشکیل شده و در یک فاز معین نیز قرار داشته باشد، یعنی برای سیستمی که امکان واکنش های شیمیایی یا فیزیکی در آن وجود ندارد، (مثلا آبی که در دمای بالاتر از صفر درجه و کمتر از صد درجه است) N یعنی تعداد مولهای آب، مقدار ثابتی است و لازم نیست آن را به عنوان یک متغیر ترمودینامیکی در نظر بگیریم. به همین دلیل است که به سادگی می توانیم بنویسیم $U = U(S, V)$ یا $F = F(T, V)$. به عبارت دیگر N تنها به عنوان یک پارامتر ثابت در این معادلات ظاهر می شود و dN نیز همواره برابر با صفر است و از پتانسیل شیمیایی نیز خبری در این معادلات نیست. در واقع نوشتن تعداد مولها وقتی لازم است که یا در اثر واکنش های شیمیایی بین مواد مختلف یا در اثر تغییرات دما و فشار تعداد مولهای یک نوع ماده در فازهای مختلف (مثلا اب و بخار آب و یخ) تغییر کند. در این صورت نیز شکل درست معادلات به صورت زیر خواهد بود:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad (۴۴)$$

یا

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots) \quad (۴۵)$$

^۶Helmholtz free energy

و

$$dU = TdS - PdV - \sum_i \mu_i dN_i, \quad (46)$$

یا

$$dF = -SdT - PdV - \sum_i \mu_i dN_i. \quad (47)$$

این ملاحظه در مورد بقیه پتانسیل های ترمودینامیکی نیز صادق است.

در درس آینده خواهیم دید که انرژی آزاد هلمهولتز وقتی که یک سیستم در دمای ثابت قرار دارد نقش مهمی ایفا می کند. خواهیم دید که تحت چنین شرایطی حالت تعادل یک سیستم ترمودینامیکی، حالتی است که انرژی آزاد هلمهولتز آن کمترین مقدار را اختیار کند. هم چنین خواهیم دید که چرا چنین تابعی را یک پتانسیل ترمودینامیکی می نامند و مقدار آن نشان دهنده چه چیزی است.

۶ انتالپی

اگر زوج متغیری که کار خارجی را تعریف می کنند با (J, X) نشان دهیم، پتانسیل انتالپی^۷ به شکل زیر تعریف می شود:

$$H := U - J \cdot X \quad (48)$$

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

$$H = U + PV. \quad (49)$$

تغییرات انتالپی بین دو حالت مختلف تعادلی برابر است با:

$$dH = dU + PdV + VdP = (TdS - PdV) + PdV + VdP \quad (50)$$

Entalpy^۷

و از آنجا

$$dH = TdS + VdP. \quad (51)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (52)$$

آنتالپی بیش از هر چیز در مطالعات مربوط به واکنش های شیمیایی مهم است چرا که تقریباً همه این واکنش ها در فشار ثابت رخ می دهند (معمولاً در فشار اتمسفر) ولی دمای سیستم در آنها ثابت نیست (معمولاً در اثر واکنش های شیمیایی و تولید گرما یا گرفتن گرما، دمای سیستم تغییر می کند).

۷ انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد گیبس ^۸ با تبدیل لژاندر نسبت به هر دو متغیر S و V بدست می آید:

$$G := U - S\frac{\partial U}{\partial S} - V\frac{\partial U}{\partial V} = U - ST - V(-P) \quad (53)$$

و در نتیجه

$$G = U - ST + PV. \quad (54)$$

با توجه به این که

$$dU = TdS - PdV, \quad (55)$$

بدست می آوریم

$$dG = -SdT + VdP \quad (56)$$

Gibbs Free Energy^۸

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (57)$$

با توجه به رابطه اوایلر یعنی

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$$

یک عبارت معادل برای انرژی آزاد گیبس عبارت است از:

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \quad (58)$$

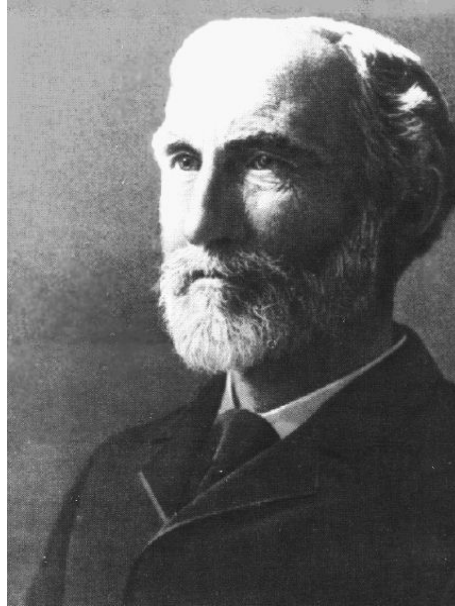
انرژی آزاد گیبس نیز یک پتانسیل ترمودینامیکی مهم است که در شرایطی که فشار و دما هر دو ثابت هستند اهمیت پیدا می کند. در درس آینده خواهیم دید که این پتانسیل ترمودینامیکی چه نقشی را ایفا می کند.

جوسیا ویلارد گیبس^a (۱۸۳۹-۱۹۰۳) فیزیکدان آمریکایی که کارهای پیشازانه ای در ترمودینامیک، اپتیک، آنالیز برداری و مکانیک آماری انجام داده است. او اولین آمریکایی ای بود که از دانشگاه ییل^b مدرک دکترای مهندسی گرفت. بعد از یک سفر سه ساله در اروپا بقیه عمرش را در همان زادگاهش سپری کرد و تقریباً در انزوای کامل به کارهای علمی مورد علاقه اش پرداخت. در ۱۸۷۵ و ۱۸۷۸ او رساله ای دو قسمتی در آکادمی کانه تیکت^c که جای چندان مشهوری هم نبود، منتشر کرد. این رساله اصول دقیق ترمودینامیک را به صورتی که امروزه می شناسیم و بخصوص در شیمی فیزیک کاربرد دارد در بر دارد. البته تا مدتها پس از انتشارش، این رساله توجه چندانی به خود جلب نکرد، دلیل اش هم دقت فوق العاده ریاضی وار این نوشته بود که خواندنش را برای دانشجویان و پژوهشگران شیمی فیزیک دشوار می کرد.

Gibbs Willard Josia^a

Yale University^b

Connecticut Academy^c



شکل ۷: جوسیا ویلارد گیبس

۸ چندمثال:

■ **مثال:** سیستمی را در نظر بگیرید که معادله اصلی آن در نمایش انتروپی به صورت زیر باشد:

$$S = \alpha(NVU)^{\frac{1}{3}} \quad (59)$$

می خواهیم انرژی آزاد گیبس را برای این سیستم بدست آوریم.

حل: از رابطه اویلر می دانیم:

$$U = TS - PV + \mu N \quad (60)$$

بنابراین

$$G \equiv U - TS + PV = \mu N. \quad (61)$$

پس کافی است که μ را بدست آوریم. اما می دانیم که با توجه به رابطه

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (62)$$

داریم

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\alpha}{3} \left(\frac{UV}{N^2}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (63)$$

حال کافی است که UV را بر حسب دما و فشار بدست آوریم. اما می دانیم که:

$$\frac{P}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{\alpha}{3} \left(\frac{NU}{V^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

و

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{\alpha}{3} \left(\frac{NV}{U^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

با ضرب کردن این دو رابطه در یک دیگر بدست می آوریم:

$$\frac{P}{T^2} = \left(\frac{\alpha}{3}\right)^2 \left(\frac{N^2}{UV}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (64)$$

و در نتیجه با ترکیب روابط (63) و (64)

$$G = N\mu = -N \frac{\alpha^3 T^3}{27 P} \quad (65)$$

هم چنین با توجه به رابطه این شکل تابع نهایی گیبس است.

■ **مثال:** می دانیم برای میدان تابشی در یک کاواک فشار و انرژی به صورت زیر است:

$$U = bVT^4 \quad P = \frac{U}{3V}. \quad (66)$$

انرژی هلمهولتز، آنتالپی و انرژی گیبس را برای این سیستم بدست آورید.

حل: نخست از رابطه $dU = TdS - PdV$ آنتروپی را بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{1}{T} = \left(\frac{bV}{U}\right)^{\frac{1}{4}}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U &= \frac{P}{T} = \frac{1}{3}\left(\frac{bU^3}{V^3}\right)^{\frac{1}{4}}. \end{aligned} \quad (67)$$

برای محاسبه S قرار می دهیم:

$$S = AU^\alpha V^\beta \quad (68)$$

و با محاسبه مشتق های مربوطه و تطبیق ضرایب با روابط بالا رابطه نهایی آنتروپی را بدست می آوریم:

$$S = \frac{4}{3}(bU^3V)^{\frac{1}{4}}. \quad (69)$$

سپس با محاسبه ساده خواهیم داشت:

$$F = U - TS = bVT^4 - T\frac{4}{3}(bU^3V)^{\frac{1}{4}} = -\frac{1}{3}bVT^4. \quad (70)$$

به این ترتیب انرژی آزاد هلمهولتز برحسب متغیرهای دما و حجم بدست می آید. حال به سراغ آنتالپی می رویم. می نویسیم:

$$H = U + PV = U + \frac{1}{3}U = \frac{4}{3}U = \frac{4}{3}bVT^4. \quad (71)$$

اگرچه این مقدار عددی آنتالپی صحیح است اما برای اینکه بتوانیم آن را به عنوان یک معادله اساسی ترمودینامیکی تلقی کنیم، می بایست

آن را به عنوان تابعی از آنتروپی و فشار بدست آوریم. از رابطه (69) بدست می آوریم

$$S = \frac{4}{3}bVT^3 \quad (72)$$

و از تقسیم (71) بر (72) بدست می آوریم:

$$\frac{H}{S} = T = \left(\frac{3P}{b}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (73)$$

که در نتیجه آن

$$H = \left(\frac{3P}{b}\right)^{\frac{1}{4}} S. \quad (74)$$

این عبارت نهایی آنتالپی برای گاز فوتونی است که به طور کامل اطلاعات ترمودینامیکی این سیستم را در بر دارد. در قدم آخر می توانیم انرژی گیبس را حساب کنیم:

$$G = U - TS + PV = F + PV = -\frac{1}{3}bVT^4 + \frac{1}{3}bVT^4 = 0. \quad (75)$$

این نتیجه آخر مورد انتظار هم هست، چرا که از رابطه اوپلر می دانیم که

$$G = U - TS + PV = \mu N \quad (76)$$

و پتانسیل شیمیایی برای گاز فوتونی برابر با صفر است، چرا که تعداد فوتون ها بدون تاثیری در انرژی می تواند تغییر کند.

۹ مسئله ها

■ **مسئله اول:** گاز ایده آل تک اتمی را در نظر بگیرید. سپس تابع آنتروپی، و پتانسیل های هلمهولتز، انتالپی و گیبس را هر کدام بر اساس متغیرهای مستقل این پتانسیل ها محاسبه کنید.

■ **مسئله دوم:** برای گاز واندروالس، تابع انرژی هلمهولتز را محاسبه کنید. سپس یک تبدیل لژاندر روی این تابع انجام دهید و نشان دهید که تابع انرژی بازیابی می شود.

■ **مسئله سوم:** تابع آنتروپی یک سیستم برابر است با:

$$S = a(NVU)^{\frac{1}{3}} \quad (77)$$

که در آن a یک مقدار ثابت است. کمیت های $\alpha(T, P)$ ، $c_p(T, P)$ و $\kappa_T(T, P)$ را حساب کنید.

■ **مسئله چهارم:** از عبارت جمع پذیر آنتروپی برای مخلوطی از گازهای ایده آل شروع کنید و نشان دهید که برای مخلوطی از گازهای ایده آل، پتانسیل هلمهولتز به شکل زیر جمع پذیر است:

$$F(T, V, N_1, N_2, \dots) = F(T, V, N_1) + F(T, V, N_2) + \dots \quad (78)$$

آیا آنتالپی و انرژی گیبس هم دارای چنین خاصیتی هستند؟ پاسخ خود را توضیح دهید.

■ **مسئله پنجم:** مخلوطی از دو گاز کامل تک اتمی به حجم V و دمای T وجود دارد. عدد مولی هر یک نیز به ترتیب N_1 و N_2 است. پتانسیل شیمیایی μ_1 و μ_2 را حساب کنید.

اکنون فرض کنید که سیستم با یک حمام گرمایی به دمای T و پتانسیل شیمیایی μ_1 در تماس باشد. همچنین دیوار تماسی گرمابر و نفوذپذیر برای گاز اول باشد؛ اما برای گاز دوم نفوذناپذیر است. فشار سیستم را حساب کنید.

■ **مسئله ششم:** معادله اساسی گاز ایده آل تک اتمی را در فرمول بندی هلمهولتز، آنتالپی و گیبس به دست آورید.

■ **مسئله هفتم:** آنتالپی یک سیستم مطابق رابطه زیر است.

$$H = \frac{AS^2}{N} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (79)$$

که در رابطه بالا A یک ثابت مثبت است. ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت c_v را به صورت تابعی از P و T به دست آورید.

■ **مسئله هشتم:** سیستمی از رابطه اساسی زیر پیروی می کند.

$$(s - s_0)^2 = Avu^2 \quad (80)$$

پتانسیل گیبس $G(T, P, N)$ این سیستم را به دست آورید.

■ **مسئله نهم:** برای سیستمی خاص می دانیم که دو رابطه زیر برقرار است.

$$u = \frac{3}{2}Pv \quad (81)$$

$$P = AvT^4 \quad (82)$$

معادله اساسی، پتانسیل گیبس بر واحد مول، و پتانسیل هلمهولتز را برای این سیستم به دست آورید.

■ **مسئله دهم:** معادله‌ی اساسی سیستمی ترمودینامیکی با معادله‌ی زیر را در نمایش گیبس بنویسد

$$S = \alpha(NVU)^{1/3} \quad (۸۳)$$

حال با دیفرانسیل گرفتن از آن ضریب انبساط در فشار ثابت $\alpha(T, P)$ ، ضریب تراکم بی‌دررو $\kappa_T(T, P)$ و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت $c_p(T, P)$ را بدست آورید.

■ **مسئله یازدهم** نشان دهید قانون کمینه انرژی، قانون بیشینه‌ی آنتروپی را نتیجه می‌دهد. نشان دهید اگر آنتروپی در یک انرژی ثابت بیشینه نباشد، انرژی نمی‌تواند در یک آنتروپی ثابت کمینه باشد.

۱۰. قدردانی

از دانشجوی این درس در سال ۱۳۹۹، آقای عرفان رهبری تقاضا کردم که شکل‌های (۲) و (۳) را با استفاده از شکل‌های اصلی در کتاب کالن رسم کنند. ایشان این کار را با زیبایی انجام دادند که نتیجه آن از شکل‌های اصلی کتاب کالن بهتر شد. از ایشان تشکر می‌کنم.

تمامی مسئله‌های این فصل و همه فصل‌های درسنامه توسط معلم‌های تمرین درس یعنی خانم ریحانه آقایی صایم و آقایان پارسا رنگریز، کوروش علامه و عرفان عباسقلی نژاد انتخاب شده و به صورت تایپ شده به متن درسنامه اضافه شده‌اند.

۱۱. ضمیمه: توابع ماسیو

در بخش‌های گذشته از تابع اساسی ترمودینامیک در نمایش انرژی یعنی $U = U(S, V, N)$ شروع کردیم و با تبدیل لژاندر توابع انرژی آزاد هلمهولتز، انتالپی و تابع انرژی آزاد گیبس را تعریف کردیم. به همان شیوه می‌توانیم از تابع اساسی ترمودینامیک در نمایش آنتروپی یعنی $S = S(U, V, N)$ آغاز کنیم و پتانسیل‌های دیگری را تعریف کنیم که پتانسیل‌های ماسیو^۹ نام دارند. این توابع بیشتر در ترمودینامیک عدم تعادل اهمیت پیدا می‌کنند. در این درس به آنها نخواهیم پرداخت.

^۹Massiou Functions