

# پتانسیل های ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۷ دی ۱۴۰۳

## ۱ مقدمه

در ابتدای درس بنای ترمودینامیک را بر یک اصل مهم (در کنار اصول دیگر) بنیاد نهادیم و آن اینکه هر سیستم مرکبی وقتی که قیدهای داخلی اش آزاد شود، به سویی حرکت می کند که آنتروپی کل آن بیشتر شود یا ثابت باقی بماند. گاز درون یک استوانه که در اثر لق شدن دیواره ها یا انفجار به آرامی یا به صورت ناگهانی منبسط می شود، آنتروپی اش افزایش می یابد. اما نکته مهم در فهمیدن و به کار بردن این اصل آن است که باید به کل سیستم مرکب توجه کنیم. لیوان آبی که درون یک یخچال گذاشته می شود، سرد می شود و آنتروپی اش کاهش می یابد، اما آنتروپی لیوان آب و یخچال افزایش می یابد. در این فرایند ها هیچ لزومی ندارد که کل سیستم از حالت های تعادلی عبور کند، تنها نقطه ابتدا و انتها مهم هستند و شرط لازم برای امکان پذیر بودن این فرایند این است که داشته باشیم:

$$\Delta S_{tot} \geq 0,$$

که در آن

$$S_{tot} = S + S_r$$

نشان دهنده آنتروپی کل و  $S$  آنتروپی سیستم مورد علاقه ما (لیوان آب) و محیطی است که سیستم با آن در برهم کنش است. بنابراین برای استفاده از این اصل همواره باید تغییر آنتروپی محیط یعنی  $S_r$  را نیز محاسبه کنیم.

از طرفی در درس گذشته توابع انرژی آزاد، انتالپی و هم چنین انرژی آزاد گیبس را معرفی کردیم. این توابع پتانسیل هایی را تعریف می کنند که نشان می دهند تحت شرایط خارجی معین یک سیستم چگونه به سمت تعادل می رود و حالت تعادل آن کدام است. به این ترتیب با وضعیتی درست مثل مکانیک مواجهیم که تابع پتانسیل چگونگی حرکت یک ذره را تعیین می کند. تفاوتی که با مکانیک وجود دارد این است که در اینجا پتانسیل های مختلفی داریم که هر کدام تحت یک شرایط خارجی معین کاربرد دارند. در این درس این شرایط خارجی و پتانسیل های مربوطه را مطالعه می کنیم و معنای هر کدام را شرح می دهیم.

در نگاه اول به نظر می رسد که اصل آنتروپی بیشینه و اصل انرژی کمینه نیز به ترتیب دو نوع پتانسیل تعریف می کنند که نقطه تعادل سیستم ترمودینامیکی را مشخص می کنند. اما باید توجه داشت که این دو اصل ناظر به آنتروپی کل و انرژی کل سیستم و محیط آن هستند. در درسهای گذشته که از این دو اصل استفاده کردیم همواره مجبور بودیم که محیطی که سیستم در آن قرار دارد آنقدر بزرگ بگیریم که مطمئن باشیم انرژی سیستم یا آنتروپی سیستم ثابت است تا بتوانیم از این دو اصل استفاده کنیم. به همین جهت هم بود که استفاده از این دو اصل چندان ساده و سراسر است نبود. اما پتانسیل هایی که در ادامه این درس معرفی می کنیم تنها ناظر به مختصات ترمودینامیکی خود سیستم هستند. برای استفاده از این پتانسیل ها و اصل های کمینه ای که همراه آنان است، تنها کافی است که مطمئن باشیم سیستم ترمودینامیکی ما در یک دمای ثابت قرار دارد یا فشار آن ثابت است یا هم دما و هم فشار آن ثابت است. بدیهی است که با این اوصاف، این پتانسیل ها اهمیت فوق العاده ای پیدا می کنند و استفاده از آنها هم خیلی سراسر است و ساده است.

---

## ۲ انرژی آزاد هلمهولتز

نخست احتیاج به یک تعریف داریم:

■ **تعریف منبع دمای ثابت:** منبع دمای ثابت بنا بر تعریف منبعی است بسیار بزرگ که مبادله گرما با آن دمایش را تغییر نمی دهد. بزرگی این منبع به این معناست که متغیرهای فزونور آن بسیار بزرگ تر از متغیرهای فزونور سیستم هستند. اگر شاخص  $r$  را برای نشان دادن متغیرهای فزونور منبع به کار ببریم معنای این حرف این است که:

$$X_r \gg X \quad \forall X. \quad (1)$$

یک منبع دمای ثابت منبعی است که با سیستم ترمودینامیکی تنها گرما مبادله می کند نه کار. هم چنین تغییر متغیرهای فزونور منبع نسبت به مقدار آنها بسیار کوچک است به این معنا که

$$\frac{\Delta X_r}{X_r} \ll 1. \quad (2)$$

دمای این منبع نیز همواره مقداری ثابت است که آن را با  $T_r$  نشان می دهیم. دمای این منبع یا به دلیل خیلی بزرگ تر بودن آن یا به واسطه مکانیزم های دیگر ثابت نگاه داشته می شود. در نتیجه، تغییر انرژی یک منبع گرمایی برابر است با:

$$dU_r = T_r dS_r \quad (3)$$

که در آن  $S_r$  آنتروپی منبع است. وقتی که سیستمی را با این منبع در تماس قرار می دهیم (مثلا وقتی که لیوان آبی را درون یخچال قرار می دهیم) دمای لحظه ای آن یعنی  $T$  با دمای منبع متفاوت است اما سرانجام وقتی با منبع به تعادل می رسد دمای آن با دمای منبع یکی می شود و تساوی  $T_r = T$  برقرار می شود.

آنچه که در این بخش نشان می دهیم برای منبع دمای ثابت و در حقیقت برای همه منبع های دیگر مثل منبع فشار ثابت و نظایر آن نیز برقرار است. مشتق دوم انرژی منبع را در نظر می گیریم: داریم.

$$d^2U_r = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U_r}{\partial X_i \partial X_j} dX_i dX_j \quad (4)$$

حال توجه می کنیم که تمام متغیرهای  $X_i$  متغیرهای فزونور هستند یعنی

$$U_r \propto N_r, \quad X_r \propto N_r$$

و در نتیجه با توجه به اینکه منبع بسیار بزرگ است

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial X_i \partial X_j} \propto O\left(\frac{1}{N_r}\right) \rightarrow 0. \quad (5)$$

■ **مثال:** ظرف آبی را که حجم آن یک لیتر است در یک یخچال با حجم یک متر مکعب قرار داده ایم. هوای درون یخچال را

یک گاز ایده آل تک اتمی در نظر می گیریم. در این صورت داریم:  $U_r = \frac{3}{2} N_r R T_r$  که در آن  $N_r$  تعداد مول های گاز درون

یخچال است. در این صورت داریم:

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial N_r^2} = 0. \quad (6)$$

در این مثال مشتق دوم انرژی نسبت به متغیرهای فزونور محیط دقیقاً برابر با صفر شده است. حال گاز درون یخچال را یک گاز وندروالس می‌گیریم که برای آن داریم:

$$U_r = \frac{3}{2} N_r R T_r - \frac{aN_r^2}{V_r} \quad (7)$$

در این صورت داریم:

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial N_r^2} = -\frac{2a}{V_r} \lll 1 \quad (8)$$

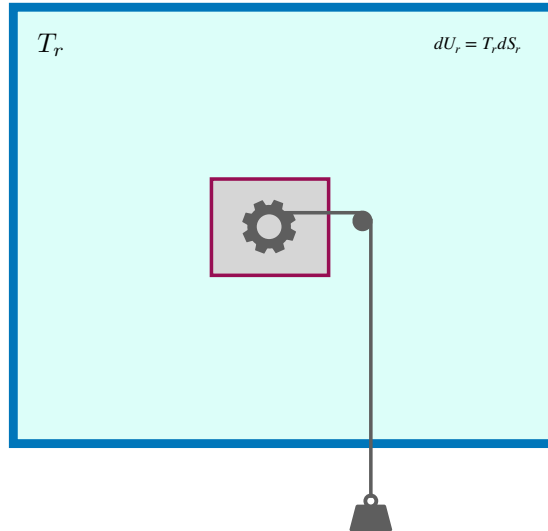
و

$$\frac{\partial^2 U_r}{\partial V_r^2} = -\frac{2aN_r^2}{V_r^3} \lll 1. \quad (9)$$

در نتیجه با خیال راحت می‌توانیم بنویسیم

$$d^2 U_r = 0. \quad (10)$$

آنچه که در مورد انرژی نشان دادیم در مورد هر متغیر فزونور دیگری نیز درست است.



شکل ۱: یک منبع دمای ثابت، (هوای درون اتاق یا هوای اطراف یک دریاچه) با سیستم ترمودینامیکی فقط گرما مبادله می کند. مقدار گرمایی که منبع به سیستم می دهد برابر است با تغییر انرژی داخلی منبع، یعنی  $dU_r = T_r dS_r$ . البته سیستم ترمودینامیکی هم چنان می تواند کار انجام دهد. مثلا با تغییر دیواره های داخلی اش یا با ایجاد الکتریسته در یک مدار می تواند چرخ دنده هایی را بچرخاند و وزنه هایی را بلند کند.

حال که منبع دمای ثابت را به دقت تعریف کرده ایم، می توانیم به مطالعه انرژی آزاد هلمهولتز بپردازیم. یک سیستم و منبعی که دمای آن را ثابت نگاه داشته است، در نظر می گیریم. می توانیم به دو شکل استدلال کنیم که هر دو به یک نتیجه می رسند.

■ **استدلال اول:** می دانیم که در هر تحولی قانون بقای انرژی برقرار است یعنی

$$\Delta U_r + \Delta U = 0.$$

اما از آنجا که منبع دمای ثابت فقط گرما مبادله می کند، و این گرما را نیز به صورت برگشت پذیر مبادله می کند، داریم  $\Delta U_r = T_r \Delta S_r$

و در نتیجه

$$T_r \Delta S_r + \Delta U = 0. \quad (11)$$

اما می دانیم که سیستم ترمودینامیکی همواره در جهتی حرکت می کند که تغییر آنتروپی کل بزرگتر یا مساوی صفر باشد، یعنی

$$\Delta S_r + \Delta S \geq 0. \quad (12)$$

با جایگذاری این نامساوی در رابطه پیشین و اینکه  $T_r$  ثابت است، خواهیم داشت:

$$-T_r \Delta S + \Delta U \leq 0, \quad (13)$$

یا

$$\Delta \tilde{F} \leq 0, \quad (14)$$

که در آن

$$\tilde{F} := U - T_r S. \quad (15)$$

به این ترتیب به نتیجه مهم و ساده زیر می رسیم:

برای سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت قرار دارد، سیستم همواره در جهتی حرکت می کند که تابع انرژی آزاد خود را کمینه کند. فرایندی که در این جهت طی می شود لزومی ندارد که یک فرایند ایستاوار باشد (یعنی ممکن است سیستم از نقاط تعادل خود عبور نکند) و دمایی که در طول فرایند در عبارت انرژی آزاد قرار داده می شود، دمای منبع است و نه دمای سیستم، چون ممکن است سیستم حتی دمای معینی نداشته باشد. سیستم فقط پس از مدتی که با منبع به تعادل گرمایی می رسد، دمایی برابر با  $T_r$  اختیار می کند. در این رابطه نیز  $\Delta U$  و  $\Delta S$  به نقاط ابتدا و انتهای این فرایند اشاره دارند. حتی این دو نقطه نیز لازم نیست که نقاط تعادل باشند. (به یاد بیاوریم که متغیرهای فزونور برای سیستمی که دور از تعادل است نیز قابل تعریف هستند.) حد اکثر کاری که در این فرایند از سیستم استخراج می شود، وقتی است که همه اختلاف انرژی به کار تبدیل شود و هیچ گرمایی تولید نشود، یعنی

$$W_{max} = -\Delta(U_r + U) = T_r \Delta S - \Delta U = -\Delta(U - T_r S). \quad (16)$$

در نقطه تعادل تابع هلمهولتز  $\tilde{F} = U - T_r S$  کمینه موضعی است. در نتیجه، از آنجا که نقطه تعادل نهایی نقطه کمینه پتانسیل هلمهولتز است، در این نقطه داریم:

$$d\tilde{F} = 0, \quad d^2\tilde{F} > 0. \quad (17)$$

از آنجا که در نقطه تعادل  $T_r$  با  $T$  برابر است، می توان در رابطه بالا به جای  $T_r$  همان  $T$  را قرار داد و در نتیجه در نقطه تعادل داریم:

$$dF = 0, \quad d^2F > 0, \quad (18)$$

که در آن  $F = U - TS$  یک تابع از متغیرهای سیستم است.

■ **استدلال دوم:** می توانیم به جای مطالعه فرایندها، به خود نقطه تعادل نگاه کنیم و ثابت کنیم که در این نقطه انرژی آزاد هلمهولتز مقدار کمینه دارد. در این صورت هر وضعیتی که در آن انرژی آزاد کمینه نباشد، یک نقطه تعادلی نیست و سیستم همواره به سویی حرکت می کند که این انرژی کمینه شود. در نتیجه می توانیم انرژی آزاد هلمهولتز را به عنوان یک پتانسیل ترمودینامیکی ببینیم. برای اثبات این موضوع، به قضیه ای که در فصل های قبل ثابت کرده ایم توجه می کنیم که بر مبنای آن: در میان تمامی حالت هایی که در آن آنتروپی کل سیستم و منبع ثابت است،

$$(S + S_r) = const, \quad (19)$$

حالتی حالت تعادل است که در آن انرژی به گونه ای تقسیم می شود که در میان همه حالت های در دسترس سیستم، انرژی کل مقداری کمینه را اختیار کند، یعنی:

$$d(U + U_r) = 0, \quad d^2(U + U_r) > 0. \quad (20)$$

از رابطه (19) و هم چنین استفاده از تعریف منبع دمای ثابت به نتیجه زیر می رسیم:

$$dU_r = T_r dS_r = -T_r dS. \quad (21)$$

وقتی این رابطه را با رابطه (20) ترکیب کنیم به نتیجه زیر می رسیم:

$$dU + dU_r = dU - T_r dS = 0 \quad \longrightarrow \quad d\tilde{F} \equiv d(U - T_r S) = 0 \quad (22)$$

که در رابطه آخر از ثابت بودن دمای منبع استفاده کرده ایم. حال از این استفاده می کنیم که اولاً،  $d^2U_r = \frac{\partial^2 U_r}{\partial X_r^2} dX_r^2 = 0$  و ثانیاً در نمایش انرژی، آنتروپی یک متغیر مستقل است و مثل هر متغیر مستقل دیگری داریم  $d^2S = 0$ . بنابراین و با استفاده از ثابت بودن  $T_r$  می نویسیم:

$$d^2(U + U_r) > 0 \rightarrow d^2(U) > 0 \rightarrow d^2\tilde{F} \equiv d^2(U - T_r S) > 0. \quad (23)$$

که همان چیزی است که می‌خواستیم ثابت کنیم. این نوع استدلال را در مورد بقیه پتانسیل‌ها هم بکار خواهیم برد.

### ۳ انتالی

بسیاری از فرایندهای ترمودینامیکی در شرایطی رخ می‌دهند که فشار وارد بر یک سیستم ثابت است اما دمای آن تغییر می‌کند. مثلاً گازی که در یک ظرف عایق قرار دارد و با یک پیستون با وزن مشخص محدود شده، مثالی از این وضعیت است. در این صورت گاز از طریق دیواره‌های عایق ظرف با بیرون مبادله گرما نمی‌کند و منبع فشار ثابت (یعنی همان پیستون) فقط روی آن کار انجام می‌دهد. در تمامی فرایندهایی که در این گاز رخ می‌دهد دما می‌تواند تغییر کند ولی فشار همواره ثابت است. به چنین فرایندهایی به وفور در واکنش‌های شیمیایی و در مهندسی مکانیک بر می‌خوریم.

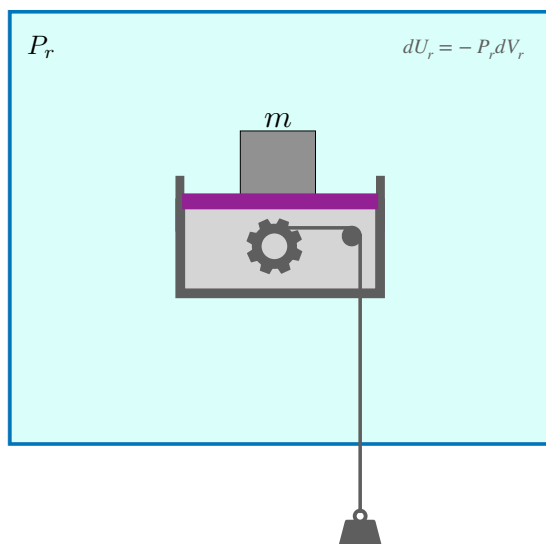
■ **تعریف منبع فشار ثابت:** یک منبع فشار ثابت منبعی است که فشار وارد بر سیستم را ثابت نگاه می‌دارد. انرژی مبادله شده به این منبع

تنها به صورت کار است و نه به صورت گرما. فشار منبع را با  $P_r$  نشان می‌دهیم. تغییر انرژی این منبع برابر است با:

$$dU_r = -P_r dV_r \quad (24)$$

که در آن  $P_r$  فشار منبع و  $V_r$  حجم آن است. سیستم ممکن است فشار معینی نداشته باشد و از حالت تعادل دور باشد. ولی وقتی به تعادل با منبع می‌رسد فشار آن برابر با  $P_r$  خواهد بود.





شکل ۲: یک منبع فشار ثابت. سیستم ترمودینامیکی با این منبع فقط کار مبادله می کند. دیواره های سیستم عایق (بی در رو) هستند ولی می توانند حرکت کنند. تغییر انرژی منبع برابر است با:  $dU_r = -P_r dV_r$ . کاری که سیستم روی بیرون انجام می دهد می تواند از انواع مختلف باشد مثل حرکت دادن پیستونی که وزنه روی آن قرار دارد یا چرخاندن چرخ دنده ها توسط مکانیزم هایی که درون سیستم تعبیه شده اند.

استدلالی که برای انرژی آزاد هلمهولتز به کار بردیم به همان شکل و با تغییرات مناسب برای بقیه پتانسیل ها نیز به کار می رود. در این بخش به انتالپی توجه می کنیم. بازهم از اصل انرژی کمینه می دانیم که در نقطه تعادل روابط زیر برقرارند:

$$d(U + U_r) = 0 \quad , \quad d^2(U + U_r) > 0 \quad (25)$$

از آنجا که حجم کل ثابت است داریم

$$dU_r = -P_r dV_r = P_r dV \quad (26)$$

و در نتیجه

$$d(U + P_r V) = 0 \quad (27)$$

حال از رابطه  $d^2U_r = 0$  (به همان دلیلی که در مورد انرژی هلمهولتز دیدیم) و اینکه برای انتالپی  $V$  یک متغیر مستقل است ( $d^2V = 0$ ) استفاده می‌کنیم و می‌نویسیم:

$$d^2(U_r + U) > 0 \rightarrow d^2U > 0 \rightarrow d^2(U + P_r V) > 0 \quad (28)$$

که در قدم آخر از ثابت بودن فشار نیز استفاده کرده ایم. این دو رابطه آخری را به صورت زیر می‌نویسیم:

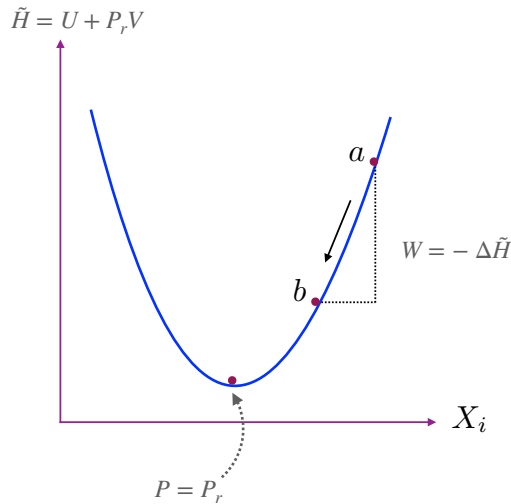
$$d\tilde{H} = 0, \quad d^2\tilde{H} > 0 \quad (29)$$

که در آن

$$\tilde{H} = U + P_r V.$$

بنابراین نشان داده ایم که:

سیستمی که در تماس با یک منبع فشار ثابت است، از میان همه حالت‌هایی که همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می‌کند که کمترین مقدار آنتالپی  $\tilde{H} := U + P_r V$  را داشته باشد. وقتی به حالت تعادل با منبع رسید، فشار آن با فشار منبع یکی شده و  $\tilde{H}$  نیز با  $H = U + PV$  که آنتالپی خود سیستم است برابر می‌شود.



شکل ۳: سیستمی که در تماس با یک منبع فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار آنتالپی را داشته باشد. اگر آنتالپی سیستم کمترین مقدار خود را نداشته باشد، سیستم ترمودینامیکی به آن سویی حرکت خواهد کرد که آنتالپی اش را می نیمم کند. تنها در نقطه تعادل است که فشار سیستم با فشار منبع برابر است. در بقیه نقاط رابطه  $P = P_r$  برقرار نیست.

### ۱.۳ آنتالپی به عنوان یک پتانسیل

نخست بیایید مقدار کاری را که از یک سیستم در تماس با یک منبع فشار ثابت می توان گرفت محاسبه کنیم: یک فرایند دلخواه و نه الزاما ایستاوار را در نظر می گیریم و فقط به نقطه ابتدا و انتهای این فرایند توجه می کنیم. سیستم از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  برده می شود و فشار منبع نیز ثابت است. مقدار کل کاری که انجام می شود برابر است با:

$$W = -\Delta U - \Delta U_r \quad (۳۰)$$

اما  $-\Delta U_r = -P_r \Delta V_r = P_r \Delta V$  بنابراین

$$W = -\Delta U - P_r \Delta V = -\Delta \tilde{H}. \quad (31)$$

بنابراین در این فرایند دلخواه

$$W = -\Delta \tilde{H}. \quad (32)$$

دقت کنید که در این فرایند سیستم ترمودینامیکی ممکن است از حالت های عدم تعادل عبور کند و اصلا فشار مشخصی نداشته باشد. استدلال ما هم فقط حالت های اولیه و نهایی را در نظر گرفته است. حتی در ابتدا و انتهای فرایند هم ممکن است که فشار سیستم با فشار منبع برابر نباشد (مثلا گازی که درون یک سیلندر در فشار ثابت است ممکن است دچار احتراق شود). اما حالا بیایید به یک فرایند متفاوت فکر کنیم. فرض کنید که سیستم ترمودینامیکی از حالت های تعادلی هم فشار عبور می کند. چنین سیستمی همواره فشار و دما و انرژی مشخصی دارد. سوال این است که این سیستم چه مقدار گرما جذب یا تولید می کند. برای این سیستم داریم:

$$dH = TdS + VdP, \quad (33)$$

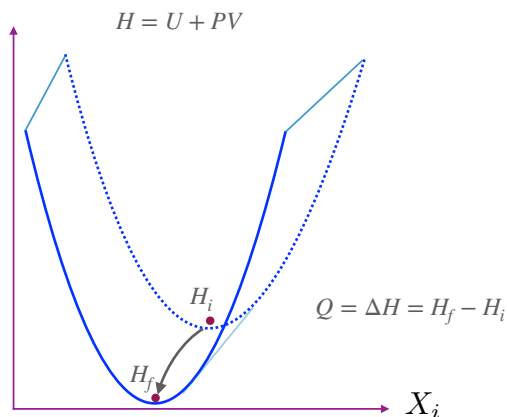
و چون فشار خود سیستم ثابت است، خواهیم داشت:

$$dH = TdS \quad (34)$$

و در فرایند محدود

$$\Delta H = Q. \quad (35)$$

معنای این رابطه این است که گرمایی که یک سیستم در فرایندهای ایستاوار و هم فشار جذب می کند به صورت آنتالپی در آن ذخیره می شود. چنانچه در این فرایند مقدار آنتالپی نیز کم شود گرما به صورت کاهش آنتالپی آزاد می شود. شکل (۴) این موضوع را نشان می دهد.



شکل ۴: نقاطی که در می نیمم این توابع قرار دارند همگی نقاط تعادل هستند. در یک فرایند ایستاوار هم فشار مقدار گرمایی که یک سیستم آزاد می کند دقیقاً برابر است با کاهش آنتالپی آن.

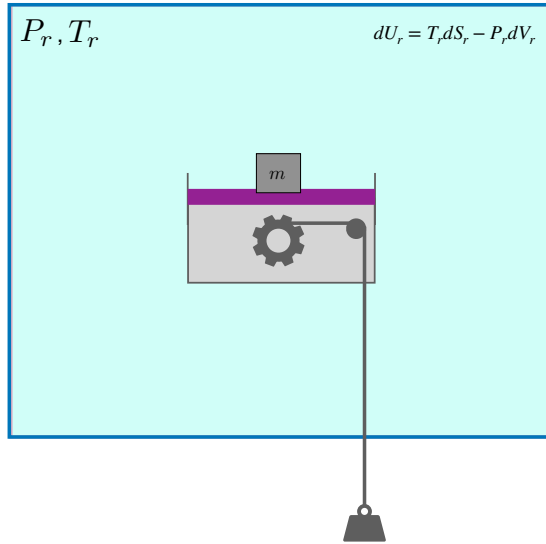
## ۴ انرژی آزاد گیبس

یک منبع فشار ثابت که خیلی معمول است و بسیاری از تبدلات ترمودینامیکی در تماس با آن صورت می گیرند، هوای آزاد یا هوای یک اتاق است. اما چنین منبعی معمولاً دمای ثابتی نیز دارد. بالنی که در هوا شناور است یک نمونه خیلی خوب از این نوع سیستم است. بنا براین طبیعی است که تغییرات یک سیستم ترمودینامیکی را تحت این شرایط بررسی کنیم یعنی در شرایطی که با یک منبع دمای ثابت و فشار ثابت در تماس است.

■ **تعریف منبع دما و فشار ثابت:** یک منبع دما و فشار ثابت منبعی است که با سیستم ترمودینامیکی هم گرما مبادله می کند و هم کار.

دمای این منبع در مقدار  $T_r$  و فشار آن در مقدار  $P_r$  ثابت نگاه داشته می شود. تغییر انرژی این منبع برابر است با:

$$dU_r = T_r dS_r - P_r dV_r. \quad (۳۶)$$



شکل ۵: یک منبع دما و فشار ثابت. سیستم ترمودینامیکی با این منبع هم گرما مبادله می کند و هم کار. دیواره های سیستم هم گرما بر هستند و هم متحرک. تغییر انرژی منبع برابر است با:  $dU_r = T_r dS_r - P_r dV_r$ .

با توجه به ثابت بودن حجم کل و هم چنین ثابت بودن انتروپی (در نقطه تعادل) این تغییر انرژی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$dU_r = -T_r dS + P_r dV. \quad (37)$$

در نقطه تعادل داریم:

$$d(U + U_r) = 0 \quad d^2(U + U_r) > 0 \quad (38)$$

از رابطه اول نتیجه می گیریم:

$$dU - T_r dS + P_r dV = 0. \quad (39)$$

به این ترتیب می فهمیم که برای چنین سیستمی در نقطه تعادل  $d(U - T_r S + P_r V) = 0$  است. علاوه براین می توانیم نشان دهیم که این تابع در نقطه می نیم خود قرار دارد. در واقع از آنجا که  $S$  و  $V$  متغیرهای مستقل هستند، داریم  $d^2 S = d^2 V = 0$  و در نتیجه با توجه به ثابت

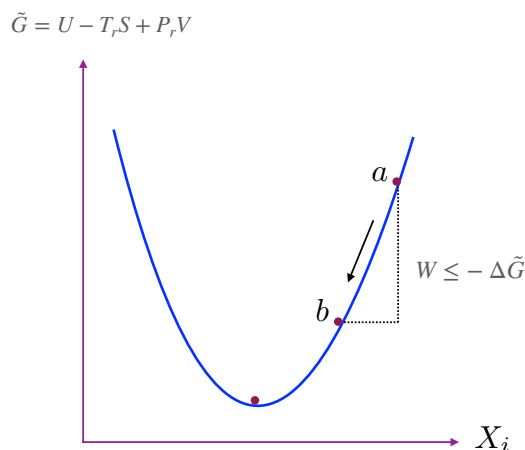
بودن دما و فشار منبع

$$d^2U > 0 \longrightarrow d^2(U - T_r S + P_r V) > 0 \quad (40)$$

به این ترتیب در نقطه تعادل برای سیستمی که در تماس با یک منبع دما و فشار ثابت قرار دارد روابط زیر برقرارند:

$$d\tilde{G} = 0 \quad , \quad d^2\tilde{G} > 0. \quad (41)$$

که در آن  $\tilde{G} = U - T_r S + P_r V$  تابع گیبس با فشار و دمای منبع است.



شکل ۶: سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت و فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان دما و همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار انرژی گیبس را داشته باشد. اگر انرژی گیبس در نقطه کمینه خود قرار نداشته باشد سیستم به آن طرف حرکت خواهد کرد تا به تعادل برسد. در این نقطه دما و فشار سیستم با دما و فشار منبع یکی شده و تابع گیبس  $\tilde{G}$  با تابع  $G = U - TS + PV$  یکی می شود.

سیستمی که در تماس با یک منبع دمای ثابت و فشار ثابت است، از میان همه حالت هایی که همان دما و همان فشار را دارند، حالتی را به عنوان حالت تعادل اختیار می کند که کمترین مقدار انرژی گیبس را داشته باشد. اگر انرژی گیبس در نقطه کمینه خود قرار نداشته باشد سیستم به آن طرف حرکت خواهد کرد تا به تعادل برسد.

## ۱.۴ تابع گیبس به عنوان یک پتانسیل

چرا به تابع گیبس، پتانسیل گیبس می‌گوییم؟ برای پاسخ به این سوال بیا باید مقدار کل کاری را که در یک فرایند (نه الزاماً ایستاوار) می‌توان از یک سیستم در فشار و دمای ثابت منبع استخراج کرد حساب کنیم. چون کل سیستم و منبع یک سیستم بسته است، داریم

$$W = -(\Delta U + \Delta U_r) \quad (۴۲)$$

اما می‌دانیم  $\Delta U_r = T_r \Delta S_r - P_r \Delta V_r$ . بنابراین

$$W = -\Delta U - \Delta U_r = -\Delta U - T_r \Delta S_r + P_r \Delta V_r \quad (۴۳)$$

حال توجه می‌کنیم که در همه حال

$$\Delta V_r = -\Delta V.$$

هم چنین چون یک فرایند دور از تعادل را بررسی می‌کنیم

$$\Delta S_r + \Delta S > 0.$$

با جایگذاری این روابط بدست می‌آوریم

$$W \leq -\Delta(U - T_r S + P_r V) = -\Delta \tilde{G} \quad (۴۴)$$

و یا

$$W_{max} = \tilde{G}_a - \tilde{G}_b \quad (۴۵)$$

که به معنای این است که:

حداکثر کاری که می‌توان در فشار و دمای ثابت منبع از یک سیستم گرفت برابر است با میزان کاهش انرژی گیبس  $\tilde{G}$  آن.

اما اگر در یک فرایند ایستاوار سیستمی از نقاط تعادل هم فشار و هم دما عبور دهیم آنگاه خواهیم داشت:

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS + PdV \quad (۴۶)$$



اما از آنجا که

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (47)$$

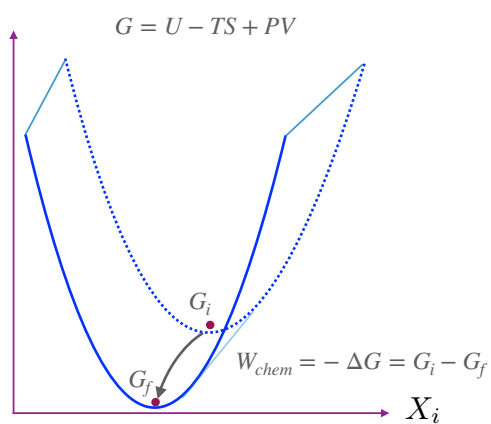
که در آن  $\sum_i \mu_i dN_i$  میزان کار شیمیایی است که روی سیستم ترمودینامیکی انجام می شود، به دست می آوریم:

$$dG = dW_{chem} \quad (48)$$

و یا

$$\Delta G = W_{chem}. \quad (49)$$

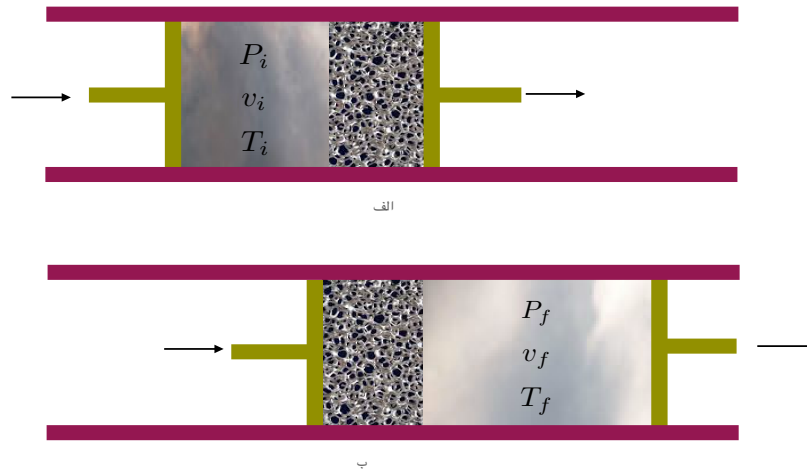
یعنی کار شیمیایی ای که در یک فرایند ایستاوار همدمما و هم فشار بر روی یک سیستم انجام می شود به صورت انرژی پتانسیل گیبس در آن ذخیره می شود. شکل (۷) این موضوع را نشان می دهد.



شکل ۷: نقاطی که در کمینه این توابع قرار دارند همگی نقاط تعادل هستند. در یک فرایند ایستاوار همدمما و هم فشار مقدار کار شیمیایی ای که یک سیستم انجام می دهد دقیقا برابر است با کاهش انرژی گیبس آن.

## ۵ اثر ژول تامسون

اثر ژول تامسون فرآیندی است که برای سرد کردن گازها (البته نه سردکردن به دماهای خیلی کم) از آن استفاده می شود و چنانکه خواهیم دید یک فرایند با انتروپی ثابت<sup>۱</sup> است. این فرایند در شکل (۸) نشان داده شده است. یک محفظه کاملاً از بیرون عایق بندی شده است. در ابتدا گاز در سمت چپ قرار دارد و پیستون سمت راست به دیواره متخلخل چسبیده است. دیواره متخلخل از جنس الیاف شیشه یا پشم یا سرامیک است. پیستون سمت چپ گاز را به طرف این دیواره متخلخل می راند و آن را وارد محفظه سمت راست می کند که در این هنگام فشار آن نیز کم شده است. می توانیم حساب و کتاب کار و گرما و انرژی را بررسی کنیم تا ببینیم چه اتفاقی می افتد.



شکل ۸: دو قسمت محفظه با یک دیواره متخلخل (مثل پشم یا سرامیک یا شیشه) از هم جدا شده اند. شکل بالا: گاز در سمت چپ قرار دارد. پیستون گاز را به سمت دیواره می راند و آن را به سمت راست وارد می کند که در آن فشار کمتری دارد.

در ابتدا گاز که تماماً در محفظه سمت چپ قرار دارد دارای انرژی  $U_i$  است. کاری که در این مرحله بر گاز انجام می شود برابر است با

$$W_1 = P_i V_i \quad (50)$$

Isenthalpic<sup>۱</sup>

سپس این گاز مقدار کار

$$W_2 = P_f V_f \quad (51)$$

را روی محیط بیرون (یا پیستون سمت راست) انجام می دهد. انرژی نهایی گاز اکنون برابر است با  $U_f$  و قانون بقای انرژی بیان می کند که:

$$U_i + P_i V_i - P_f V_f = U_f \quad \rightarrow \quad U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f \quad \rightarrow \quad H_i = H_f \quad (52)$$

بنابراین فرایند ژول تامپسون فرایندی هم-انتالپی است که در آن فشار گاز کم می شود. اگر با یک گاز ایده آل سروکار داشته باشیم، هم-انتالپی بودن به معنای همدمای بودن نیز هست زیرا

$$H = U + PV = cNRT + NRT = (c+1)NRT \quad (53)$$

بنابراین در فرایند ژول تامپسون دمای گاز تغییر نمی کند. اما اگر با یک گاز واقعی مثلاً گاز واندروالس سروکار داشته باشیم آنگاه داریم:

$$h = u + Pv = \left(cRT - \frac{a}{v}\right) + \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right]v = cRT - \frac{2a}{v} + \frac{RTv}{v-b} \quad (54)$$

که نشان می دهد با تغییر انتالپی دما نیز می تواند تغییر کند. این که گاز در این فرایند سرد می شود یا گرم بستگی به منحنی تغییرات انتالپی نسبت به دما دارد. این منحنی ها را می توان برای گازهای مختلف بدست آورد. بدست آوردن تحلیلی این منحنی ها چندان آسان نیست زیرا این رابطه معمولاً یک رابطه غیرخطی است. شکل (۹) مجموعه خطوط هم-انتالپی را برای یک گاز واقعی نشان می دهد. محور افقی فشار و محور عمودی دما است. در سمت چپ منحنی قرمز رابطه دما با فشار صعودی و در سمت راست آن نزولی است. به همین دلیل این منحنی را منحنی وارونگی<sup>۲</sup> می نامند. بنابراین چنانچه نقطه شروع فرایند در سمت چپ منحنی قرمز رنگ قرار داشته باشد، با کاهش فشار دما نیز کم می شود و چنانچه نقطه شروع در سمت راست منحنی قرمز باشد، با کاهش فشار دمای گاز زیادتر می شود. منحنی قرمز رنگ مکان هندسی تمامی نقاطی است که تغییر دما با فشار در انتالپی ثابت برابر با صفر است. بنابراین معادله منحنی وارونگی برابر است با:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0.$$

برای اینکه معادله این منحنی را برحسب کمیت های ترمودینامیکی مشاهده پذیر بیان کنیم، به ترتیب زیر عمل می کنیم. می دانیم

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \quad (55)$$

Inversion Curve<sup>۳</sup>

با توجه به رابطه

$$dH = TdS + VdP \quad (56)$$

بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (57)$$

اما می دانیم که بنابر تعریف ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت برابر است با  $c_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ . رابطه دوم زیر را نیز می توان ثابت کرد و این تمرینی است که خواننده می تواند حل کند:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = c_P. \quad (58)$$

با جایگذاری این دو رابطه در روابط قبلی بدست می آوریم:

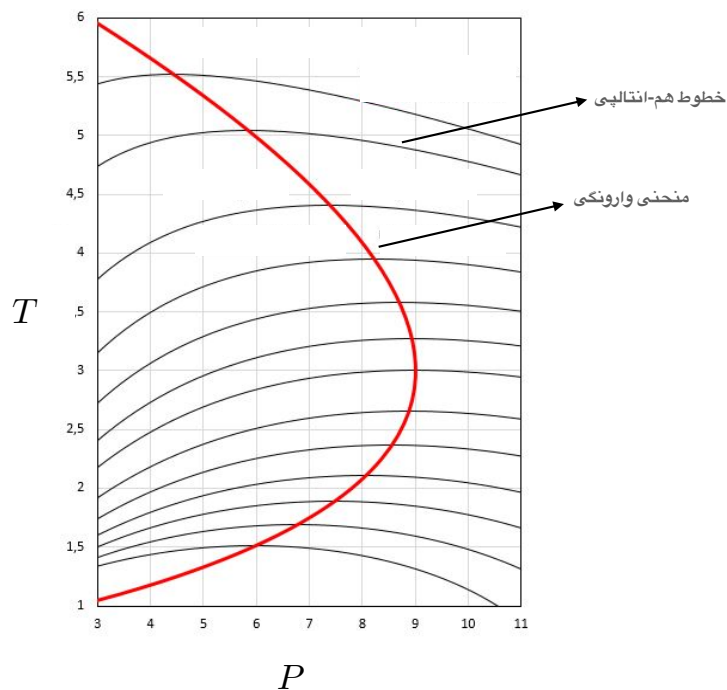
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha + V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (59)$$

و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = (T\alpha - 1)\frac{V}{c_P}. \quad (60)$$

بنابراین معادله منحنی وارونگی برابر خواهد بود با:

$$T_{inv}\alpha = 1. \quad (61)$$



شکل ۹: خطوط هم-انتالپی و منحنی وارونگی برای یک گاز واقعی. این نوع کانتورها برای بسیاری از گازها در دسترس است.

■ **مثال:** منحنی وارونگی را برای گاز واندروالس تعیین کنید.

**حل:**

معادله حالت گاز واندروالس برابر است با:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (62)$$

برای بدست آوردن معادله منحنی وارونگی می بایست ضریب انبساط در فشار ثابت را محاسبه کنیم. داریم

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (63)$$

از این رابطه نتیجه می گیریم

$$dP = \frac{R}{v-b} dT - \frac{RT}{(v-b)^2} dv + \frac{2a}{v^3} dv. \quad (64)$$

با صفر قرار دادن  $dP$  می توانیم با کمی محاسبه ضریب انبساط در فشار ثابت را محاسبه کنیم. نتیجه این است که:

$$\alpha = \frac{R(v-b)}{vRT - \frac{2a}{v^2}(v-b)^2} \quad (65)$$

از آنجا که منحنی وارونگی معادله  $\alpha T = 1$  را دارد به نتیجه زیر می رسیم:

$$RbT = \frac{2a}{v^2}(v-b)^2 \quad (66)$$

اما معادله منحنی وارونگی می بایست بر حسب فشار و دما نوشته شود. به دلیل غیرخطی بودن معادله حالت واندروالس این معادله را تنها به صورت پارامتری می توان بدست آورد. برای این کار معادله آخر را به صورت زیر می نویسیم:

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 \quad (67)$$

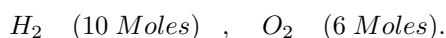
با قرار دادن دما از این رابطه در معادله حالت واندروالس نیز می توانیم فشار را بر حسب  $v$  بدست آوریم:

$$P = \frac{a}{v^2} \left(2\frac{v}{b} - 3\right) \quad (68)$$

روابط (67) و (68) مجموعاً معادله منحنی وارونگی را به صورت پارامتری مشخص می کنند.

## ۶ واکنش های شیمیایی و پتانسیل گیبس

واکنش زیر را در نظر بگیرید که در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۳ درجه سانتی گراد رخ می دهد. مقادیر اولیه عناصر مختلف در محفظه آزمایش عبارتند از:



سوالی که با آن مواجه هستیم این است که: در حالت تعادل چه مقدار هیدروژن و چه مقدار اکسیژن و چه مقدار آب خواهیم داشت؟ مثلاً می خواهیم بفهمیم که آیا همه ده مول هیدروژن مصرف خواهند شد و در پایان یک مول از اکسیژن باقی خواهد ماند و ده مول آب تولید خواهد شد یا اینکه

مثلا تنها هشت مول از هیدروژن مصرف خواهد شد و در پایان دو مول اکسیژن باقی خواهد ماند و هشت مول نیز آب تولید خواهد شد؟ با سوالهایی نظیر این در همه پدیده های طبیعی و صنعتی روبرو هستیم. از واکنش های هسته ای در درون ستارگان تا واکنش های شیمیایی و بیوشیمیایی در درون موجودات زنده تا احتراق در موتورها. ترمودینامیک ما را قادر می سازد به این سوال ها پاسخ دهیم.

تا کنون مطالب مربوط به پتانسیل های گوناگون را به گونه ای شرح داده ایم که انگار تعداد ذرات (اتم ها یا مولکول ها) یعنی  $N$  یک متغیر ترمودینامیکی نیست. اکنون موقع آن فرارسیده است که جایگاه این متغیر را به آن بازگردانیم. دلیل اش این است که می خواهیم به واکنش های فیزیکی (مثل تبدیل آب به یخ یا بخار) و واکنش های شیمیایی بپردازیم که در آن چندگونه ذره در سیستم ترمودینامیکی وجود دارد و تعداد این ذرات در واکنش شیمیایی تغییر می کند. به همین دلیل عبارت انرژی را می بایست به صورت زیر بنویسیم:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \quad (70)$$

که در آن  $K$  تعداد انواع ذرات است. (از این به بعد برای سادگی بجای ذره، اتم و مولکول از واژه عنصر استفاده می کنیم. بنابراین عنصر می تواند یک نوع اتم یا مولکول باشد.) در نتیجه تابع گیبس به صورت زیر خواهد بود:

$$G \equiv U - TS + PV = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i. \quad (71)$$

علاوه بر این می دانیم که تغییرات تابع گیبس بین هر دو حالت تعادلی به صورت زیر است:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i. \quad (72)$$

معمولا واکنش شیمیایی یا تغییر فاز فیزیکی (انجماد یا تبخیر یا ذوب) در فشار و دمای ثابت رخ می دهد. در این صورت از رابطه آخر شرط تعادل که همان  $dG = 0$  است به شکل زیر درمی آید:

$$dG = \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i = 0. \quad (73)$$

■ **تمرین:** چگونه است که  $G$  برابر با  $\sum_{i=1}^N \mu_i N_i$  است، اما مشتق آن برابر با  $\sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$  است؟ چرا مشتقات  $d\mu_i$  ها نوشته نشده است؟ پاسخ این سوال را با توجه به رابطه گیبس دوهایم می توانید بدهید.

به این ترتیب در حالت تعادل رابطه (73) برقرار است و از این رابطه باید بتوانیم بگوییم که از هر کدام از عناصر چقدر مصرف شده و چقدر باقی مانده است. برای این کار به ترتیب زیر عمل می کنیم. یک واکنش نمونه مثل واکنش زیر را در نظر بگیریم.



اگر از طرف چپ نگاه کنیم، در این واکنش دو مول مولکول هیدروژن و یک مول از مولکول اکسیژن مصرف شده و دو مول مولکول آب تولید می شود. برعکس می توانیم واکنش معکوس را در نظر بگیریم و بگوییم که به ازای مصرف هر دو مول از آب یک مول اکسیژن و دو مول هیدروژن تولید می شود. به هر صورت می توانیم این واکنش را به شکل زیر نیز نشان دهیم:



یا به طور کلی می توانیم برای هر واکنشی که  $K$  عنصر در آن دخالت دارند، بنویسیم

$$0 \leftrightarrow \sum_{i=1}^K \nu_i A_i. \quad (76)$$

که در آن  $\nu_i$  میزان مصرف نسبی عنصر  $A_i$  را نشان می دهد. اگر منظور ما پیشرفت واکنش از چپ به راست باشد، علامت مثبت به معنای تولید این عنصر و علامت منفی به معنای مصرف آن است. در واکنش ساده تشکیل آب داریم:

$$\nu_{H_2} = -2 \quad \nu_{O_2} = -1 \quad \nu_{H_2O} = +2. \quad (77)$$

به این ترتیب هر واکنش شیمیایی با مجموعه ای از اعداد صحیح  $\nu_i$  تعریف و مشخص می شود. حال به وضعیت تعادل یک واکنش شیمیایی توجه می کنیم. از آنجا که این واکنش در دما و فشار ثابت محیط انجام می شود، در نقطه تعادل تابع گیبس آن در نقطه کمینه خود قرار دارد و معادله (۷۳) برقرار است. یعنی

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (78)$$

که در آن  $dN_i$  میزان تغییرات تعداد ذرات عنصر  $i$  ام است. اما در هر واکنش شیمیایی می دانیم که به ازای هر  $\nu_i$  مول که از ماده  $i$  ام مصرف می شود،  $\nu_j$  مول از عنصر  $j$  ام مصرف خواهد شد. بنابراین داریم:

$$\frac{dN_i}{\nu_i} = \frac{dN_j}{\nu_j} \quad \forall \quad \forall i, j, \quad (79)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$dN_i = \nu_i d\tilde{N}. \quad (80)$$

دقت کنید که  $d\tilde{N}$  یک ضریب تناسب است که اگر آن را تعیین کنیم می توانیم میزان مصرف هر کدام از عناصر را پیدا کنیم. بنابراین داریم

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i (\nu_i d\tilde{N}) \quad (81)$$



و یا

$$dG = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) d\tilde{N} \quad (۸۲)$$

در نتیجه در نقطه تعادل شرط زیر برقرار است:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (۸۳)$$

به این ترتیب شرط تعادل تبدیل می شود به حل این معادله جبری که علیرغم ظاهر ساده اش اصلا ساده نیست. دلیل اش هم این است که  $\mu_i$  ها توابعی به شدت غیرخطی از همه  $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_K)$  هستند. در واقع همانطور که می دانیم از معادله اساسی این سیستم یعنی  $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_K)$  پتانسیل های شیمیایی به ترتیب زیر بدست می آیند:

$$\mu_i(U, V, N_1, N_2, \dots, N_K) = \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N_1, \dots, N_K}. \quad (۸۴)$$

هرگاه از همان تابع انتروپی، دما و فشار را تعیین کنیم می توانیم پتانسیل های شیمیایی را به صورت زیر بنویسیم:

$$\mu_i(T, P, N_1, N_2, \dots, N_K) = \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N_1, \dots, N_K}. \quad (۸۵)$$

در نتیجه شرط تعادل واقعا معادله ای غیرخطی به شکل زیر است:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i(T, P, N_1, N_2, \dots, N_K) \nu_i = 0. \quad (۸۶)$$

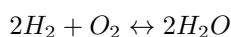
اما این معادله واقعا معادله ای برای  $K$  تا مجهول  $N_1$  تا  $N_K$  نیست. زیرا خود ما از ابتدا مقادیر مشخصی از عناصر را در ظرف آزمایش ریخته ایم و میزان نسبی مصرف هر کدام از مواد هم مشخص است. در واقع اگر از عنصر  $i$  ام تعداد  $N_i(0)$  مول قرار داده باشیم می دانیم که

$$N_i = N_i(0) - \nu_i \Delta \tilde{N}. \quad (۸۷)$$

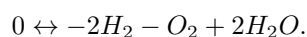
بنابراین شرط تعادل فقط یک مجهول دارد و آن  $\Delta \tilde{N}$  است. توجه به این نکته معادله چند مجهولی ما را تبدیل به یک معادله تک مجهولی ولی هنوز هم به شدت غیرخطی می کند که تنها مجهول آن  $\Delta \tilde{N}$  است. هرگاه این مجهول (به هر طریقی مثلا با محاسبات عددی) مشخص شود، میزان مصرف هر کدام از عناصر مشخص خواهد شد. چنانچه پس از یافتن مقدار  $\Delta \tilde{N}$  همه مقادیرهای  $N_i$  مثبت باشند، به این معناست که واکنش به نقطه تعادل خود رسیده و در این نقطه از هر عنصر  $A_i$  تعداد  $N_i$  تا مول وجود دارد و واکنش در هر دو جهت در حال انجام است طوری که این مقادیر در طول زمان ثابت باقی می ماند. اما ممکن است مقدار  $\Delta \tilde{N}$  بگونه ای باشد که یکی از مقادیر عناصر صفر شده باشد. در این صورت

معنایش این است که واکنش متوقف شده است، اگرچه به نقطه تعادل خود نرسیده است. در واقع ممکن است که هرکدام از این مواد (یا به دلیل کم بودن میزان اولیه آن یعنی کم بودن مثلاً  $N_i(0)$ ) یا به دلیل زیاد بودن مصرف سرانه آن (یعنی زیاد بودن اندازه  $\nu_i$ ) برابر با صفر شود. در این صورت واکنش متوقف می شود.

■ مثال: واکنش



را در نظر بگیرید که می توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:



فرض کنید در ابتدا ۱۰ مول هیدروژن و ۱۲ مول اکسیژن و چهار مول آب داشته باشیم، در این صورت:

$$\begin{aligned} N_{H_2} &= 10 - 2\Delta\tilde{N} \\ N_{O_2} &= 12 - \Delta\tilde{N} \\ N_{H_2O} &= 4 + 2\Delta\tilde{N}. \end{aligned} \quad (88)$$

برای آنکه همه  $N_i$  ها مثبت باشند، پاسخ نهایی ای که از حل معادله غیر خطی  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  به دست می آوریم باید بین این دو مقدار باشد:

$$\Delta\tilde{N}_{min} = -2 \leq \Delta\tilde{N} \leq \Delta\tilde{N}_{max} = 5. \quad (89)$$

اگر جواب نهایی این شرط را برآورده کند، در این صورت در حالت تعادل هم آب، هم اکسیژن و هم هیدروژن در ظرف آزمایش وجود خواهند داشت. اما اگر بدست بیاوریم که  $\Delta\tilde{N} = \Delta\tilde{N}_{min} = -2$ ، آنگاه در حالت نهایی خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} N_{H_2} &= 14 \\ N_{O_2} &= 14 \\ N_{H_2O} &= 0. \end{aligned} \quad (90)$$

یعنی تمامی آب به اکسیژن و هیدروژن تجزیه شده و واکنش متوقف شده است و از نظر ترمودینامیکی پیش رفتن واکنش به طرف راست و تولید آب به صرفه نیست. اگر هم جواب نهایی برابر باشد با  $\Delta\tilde{N} = \Delta\tilde{N}_{max} = 5$ ، آنگاه در حالت نهایی خواهیم داشت:

$$N_{H_2} = 0$$

$$N_{O_2} = 2$$

$$N_{H_2O} = 14. \quad (91)$$

یعنی تمام هیدروژن مصرف شده و ظرف فقط حاوی اکسیژن و آب است و از نظر ترمودینامیکی نیز به صرفه نیست که آب تجزیه شود و هیدروژن تولید شود. در حالت کلی با بدست آوردن  $\Delta \tilde{N}$  می توانیم میزان پیشرفت واکنش را به سمت راست یا چپ تعیین کنیم. این پیشرفت را با پارامتر

$$\epsilon = \frac{\Delta \tilde{N} + 2}{7}. \quad (92)$$

می سنجیم. با پیدا کردن مقدار  $\Delta \tilde{N}$  و جایگذاری آن در رابطه بالا می فهمیم که واکنش تا چه مقدار و در کدام جهت پیش رفته است.

حال به سوال مهم دیگری می پردازیم و آن اینکه یک واکنش خاص چه مقدار گرما تولید می کند. نخست توجه می کنیم که با داشتن مقادیر اولیه مول های مواد شیمیایی و مقادیر نهایی آن ها می توانیم انتالپی اولیه و نهایی را حساب کنیم و با توجه به آنچه که در ابتدای این درس در مورد پتانسیل انتالپی دیدیم می فهمیم که حداقل چه مقدار گرما در این واکنش تولید می شود، زیرا قبلا بدست آوردیم که میزان گرمای گرفته شده از یک سیستم ترمودینامیکی وقتی از نقطه  $a$  به نقطه  $b$  می رود، چقدر است:

$$-\Delta Q \geq H_a - H_b \quad (93)$$

دقت کنید که از آنجا که انتالپی یک تابع حالت است مهم نیست که این سیستم از چه مسیری (ایستاوار یا غیرایستاوار) از نقطه ابتدایی به نقطه انتهایی می رود. حال فرض کنید که یک واکنش به حال تعادل خود رسیده است و به طور پیوسته با یک نرخ معین مواد مختلف در این واکنش شرکت می کنند. این نرخ طبیعتا توسط پارامتر  $\lambda := \frac{d}{dt} \Delta \tilde{N}$  بیان می شود زیرا اگر این نرخ را داشته باشیم نرخ تولید یا مصرف بقیه مواد نیز یک به یک بدست می آید. از خود می پرسیم که نرخ جذب گرما در این واکنش چقدر است. یعنی علاقمند به کمیت  $\dot{q} := \frac{dQ}{dt}$  هستیم. طبیعتا اگر این عبارت منفی شود به معنای این است که واکنش شیمیایی به جای جذب گرما، آن را تولید می کند. برای محاسبه این کمیت توجه می کنیم که در فشار ثابت رابطه

$$dH = TdS \quad (94)$$

به ما اجازه می دهد که قرار دهیم:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{TdS}{dt} \quad (95)$$

اما با توجه به رابطه  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$  داریم

$$\frac{dQ}{dt} = -T \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right). \quad (96)$$

اما می توانیم بنویسیم:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{dG}{dt} \right) \quad (97)$$

سپس می توانیم بنویسیم

$$\left( \frac{dG}{dt} \right) = \frac{d\Delta\tilde{N}}{dt} \left( \frac{\partial G}{\partial \Delta\tilde{N}} \right) \quad (98)$$

جمله  $\frac{d\Delta\tilde{N}}{dt}$  همان نرخ مصرف مواد است که جزء داده های مسئله و یک پارامتر ثابت است. بنابراین باید کمیت  $\left( \frac{\partial G}{\partial \Delta\tilde{N}} \right)$  را حساب کنیم. اما این کمیت برابر است با:  $\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i$ . در نتیجه با ترکیب کردن همه آنچه که تا کنون دریافته ایم خواهیم داشت:

$$\dot{q} = -T\lambda \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i \right). \quad (99)$$

دقت کنید که در نقطه تعادل عبارت داخل پرانتز برابر با صفر است اما مشتق آن نسبت به دما صفر نیست.

## ۷ مسئله ها:

■ مسئله یک: معادلات زیر را بدست آورید.

(الف)

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_V \quad (100)$$

(ب)

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (101)$$

(ج)

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left( \frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_P \quad (102)$$

(د)

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (103)$$

■ **مسئله دو:** نشان دهید که دیفرانسیل‌های سه تابع ترمودینامیکی  $U$ ،  $H$  و  $F$  را می‌توان به صورت‌های زیر نوشت

$$dU = (C_P - PV\beta)dT + V(\kappa P - \beta T)dP \quad (104)$$

$$dH = C_P dT + V(1 - \beta T)dP \quad (105)$$

$$dF = -(PV\beta + S)dT + PV\kappa dP \quad (106)$$

■ **مسئله سه:** یک گاز از معادلات حالت زیر پیروی می‌کند

$$P = \frac{U}{V} \quad T = 3B \left( \frac{U^2}{NV} \right)^{1/3} \quad (107)$$

که  $B$  یک ثابت مثبت است. همچنین سیستم از اصل نرنست ( $S \rightarrow 0$  وقتی  $T \rightarrow 0$ ) پیروی می‌کند. گاز در ابتدا دارای دمای  $T_i$  و فشار  $P_i$  است و تحت فرایند ژول-تامسون قرار می‌گیرد. اگر فشار نهایی  $P_f$  باشد، دمای نهایی  $T_f$  چقدر است؟

■ **مسئله چهار:** یک سوراخ در دیواره بین دو زیرسیستم یکسان از نظر شیمیایی باز شده است. هر کدام از زیرسیستم‌ها در برهمکنش با

یک منبع فشار با فشار  $P^r$  است. از اصل انتالپی کمینه استفاده کنید تا نشان دهید در تعادل  $T^{(1)} = T^{(2)}$  و  $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ .

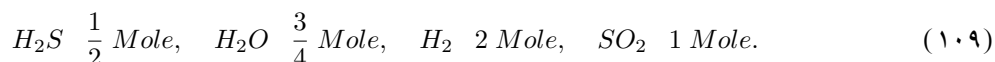
■ **مسئله پنج:** برای یک سیال واندروالس ایده آل نشان دهید که انتالپی مولی با صورت زیر است:

$$h = -\frac{2a}{v} + RT \left( c + \frac{v}{v-b} \right). \quad (108)$$

اگر سیال از  $v_i$  به  $v_f$  منتقل شود که  $v_f > v_i$ ، آنگاه دمای نهایی  $T_f$  را بر حسب  $T_i$  و سایر داده ها بدست آورید. تغییرات دما را برای گاز  $CO_2$  در صورتی حساب کنید که دمای میانگین  $0C$ ، فشار میانگین  $10^7 Pa$ ، و تغییرات فشار  $10^6 Pa$  است. ظرفیت گرمایی مولی  $c_p$  برای  $CO_2$  در دما و فشار مد نظر  $29.5 J/mole - K$  است. محاسبات را تا مرتبه اول در  $b/v$  و  $a/RTv$  انجام دهید.

■ **مسئله شش:** یک مول گاز تک اتمی ایده آل در یک سیلندر با پیستون متحرک قرار دارد. در سمت دیگر پیستون منبع فشار با فشار  $P_7$  قرار دارد. چه مقدار گرما باید به گاز داده شود تا حجم از  $20$  به  $50$  لیتر اضافه شود.

■ **مسئله هفت:** یک ظرف در دمای  $300 K$  و فشار  $10^4 Pa$  حاوی مواد زیر به مقادیر گفته شده است:



بین این مواد واکنش زیر صورت می گیرد:



الف- شرط تعادل شیمیایی را بر اساس پتانسیل های مولی گیبس بنویسید.

ب- نشان دهید که

$$N_{H_2} = 2 - 3\Delta\tilde{N}. \quad (111)$$

مشابه این رابطه را برای دیگر مواد نیز بنویسید و تعیین کنید که برای کدام مقدار از  $\Delta\tilde{N}$  مقدار هرکدام از مواد صفر می شود.

■ **مسئله هشت:** در مسئله قبلی، فرض کنید که  $\Delta\tilde{N}_{max} = \frac{2}{3}$  و  $\Delta\tilde{N}_{min} = -\frac{3}{8}$ . الف- در هر کدام از این حالت ها کدام یک از مواد تمام می شود؟

ب- فرض کنید که در حالت تعادل شرط  $\Delta\tilde{N} = \frac{1}{4}$  برقرار باشد. در این صورت مقدار  $\epsilon$  چقدر است؟ در حالت تعادل چه تعداد مول از هر کدام از مواد باقی مانده است؟

پ- فرض کنید که فشار را زیاد کنیم به قسمی که  $\Delta\tilde{N} = 0.8$  شود. در این صورت مقدار  $\epsilon$  چقدر است و در حالت تعادل چه مقدار از هر کدام از مواد (برحسب مول) باقی مانده است؟

■ **مسئله نه:** دو مایع واندروالس ایده‌آل داخل سیلندری قرار دارند که به وسیله یک پیستون قابل حرکت از هم جدا شده‌اند. از هر کدام از دو مایع یک مول داریم و ثوابت واندروالس  $b$  و  $c$  دو مایع یکسان است. و ثابت واندروالس  $a$  برای آنها به ترتیب  $a_1$  و  $a_2$  است. کل سیستم با منبعی گرمایی با دمای  $T$  در تماس است. پتانسیل هلمهولتز سیستم این دو گاز را به صورت تابعی از  $T$  و حجم کل  $V$  به دست آورید. اگر حجم کل سیستم دو برابر شود در حالیکه پیستون بین دو گاز بتواند دوباره تنظیم شود، کاری که توسط سیستم انجام می‌شود چقدر است؟ (مسئله ۵.۳.۲ را به خاطر آورید.)

■ **مسئله ده:** دو زیر سیستم در یک سیلندر به وسیله پیستونی از هم جدا شده‌اند. هر زیر سیستم از ترکیب یک مول گاز هلیوم و یک مول گاز نئون تشکیل شده است (که هر کدام را به شکل گاز تک اتمی ایده‌آل در نظر بگیرید). پیستون در وسط سیلندر قرار دارد و هر زیر سیستم ۱۰ لیتر حجم اشغال می‌کند. دیواره‌های سیلندر اجازه انتقال گرما را می‌دهند و سیستم در تماس با یک منبع گرمایی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است. پیستون برای هلیوم نفوذپذیر است اما برای نئون نفوذناپذیر است. می‌دانیم پتانسیل هلمهولتز مخلوطی از گازها برابر است با مجموع پتانسیل هلمهولتزهای تک تک آنها که به صورت تابعی از دما و حجم هستند. نشان دهید که برای این سوال رابطه زیر را خواهیم داشت.

$$F = N \frac{T}{T_0} f_0 - \frac{3}{2} N R T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - N_1 R T \ln\left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N_1}\right) - N_2^{(1)} R T \ln\left(\frac{V^{(1)} N_0}{V_0 N_2^{(1)}}\right) - N_2^{(2)} R T \ln\left(\frac{V^{(2)} N_0}{V_0 N_2^{(2)}}\right) \quad (112)$$

که در رابطه بالا  $T_0$ ،  $f_0$ ،  $V_0$  و  $N_0$  ویژگی‌های حالت استاندارد هستند (مسئله ۵.۳.۱ را به یاد آورید).  $N$  عدد مولی کل است و  $N_2^{(1)}$  عدد مولی نئون در زیر سیستم یک است. و  $V^{(1)}$  و  $V^{(2)}$  حجم زیر سیستم‌ها است. مقدار کار لازم برای اینکه پیستون در موقعیتی قرار گیرد که حجم زیر سیستم‌های اول و دوم به ترتیب ۵ لیتر و ۱۵ لیتر باشد را به دست آورید؟ این کار را از دو روش محاسبه کنید. هم با استفاده از تغییرات  $F$  و هم با انتگرال‌گیری مشابه تمرین هفت.

■ **مسئله یازده:** نیم مول  $H_2S$ ،  $\frac{3}{4}$  مول  $H_2O$ ، دو مول  $H_2$  و ۱ مول  $SO_2$  در ظرفی با دمای  $300K$  و فشار  $10^4 Pa$  قرار دارند. این اجزا داخل ظرف تحت واکنش شیمیایی زیر هستند.



الف) شرط تعادل را برحسب پتانسیل مولار جزئی گیس بنویسید.

ب) نشان دهید که

$$N_{H_2} = 2 - 3\tilde{N} \quad (114)$$

و به همین ترتیب برای سایر اجزا نشان دهید. برای چه مقداری از  $\tilde{N}$  هر  $N_J$  از بین می‌رود؟

پ) نشان دهید که  $\Delta N_{max} = \frac{2}{3}$  و  $\Delta N_{min} = -\frac{3}{8}$ . کدام اجزا در هر یک از شرایط قبل تمام می‌شوند؟

ت) فرض کنید راه حلی برای شرایط تعادل بگوید که  $\tilde{N} = \frac{1}{4}$ . درجه این واکنش چند است؟ نسبت‌های مولی هر یک از اجزا در این مخلوط تعادلی چیست؟

ث) فرض کنید که فشار بیشتر شده است و راه حل قبلی تبدیل شده است به  $\tilde{N} = 0.8$ . درجه واکنش چند است؟ نسبت‌های مولی هر یک از اجزا چند هستند؟

■ **مسئله دوازده:** فرض کنید گازی که در تمرین هشت داشتیم مایع واندروالس ایده‌آل با ثوابت واندروالس متعلق به آرگون باشد (جدول ۳.۱ کتاب کالن). همان موارد خواسته شده در تمرین هشت را برای این حالت به دست آورید.

■ **مسئله سیزده:** در این مساله می‌خواهیم اصل بیشینه انتروپی را کمی مورد بررسی قرار دهیم. برای این منظور دو سیستم  $A$  و  $B$  در نظر بگیرید که با یک دیوار گرمابر، قابل حرکت و نفوذپذیر از هم جدا شده‌اند. همچنین فرض کنید  $V_A + V_B = V$ ،  $N_A + N_B = N$  و  $U = U_A + U_B$  و مجموعه دو سیستم از کل دنیا جدا شده است. (بعبارتی مجموعه بی‌درروست). اکنون می‌خواهیم شرایط تعادل را بر اساس اصل بیشینه انتروپی پیدا کنیم. برای این منظور نیاز است کمی با مفهوم وردش‌گیری که قبلاً در مکانیک لاگرانژی دیده‌اید، دست و پنجه نرم کنیم.

الف) با وردش‌گیری از  $N$ ،  $V$  و  $U$  استدلال کنید و نشان دهید

$$\begin{aligned} \delta N_A &= -\delta N_B \\ \delta U_A &= -\delta U_B \\ \delta V_A &= -\delta V_B \end{aligned} \quad (115)$$

اکنون فرض کنید که انتروپی کل سیستم  $S = S_A + S_B$  به مقدار  $\Delta S$  تغییر کند. این تغییرات می‌توان بر اساس مراتب اول و بالاتر وردش انتروپی بدین صورت نوشت

$$\Delta S = \delta S + \delta^2 S \quad (116)$$



ب) طبق اصل انتروپی، می‌دانیم در حالت تعادل  $\delta S = 0$ . اکنون  $\delta S$  را بر حسب مشتق‌های جزئی سیستم اول  $U_1, V_1$  و  $N_1$  و همینطور سیستم دوم بنویسید و شرط حالت تعادل را بیابید.

ج) حال می‌خواهیم نشان دهیم  $\delta^2 S < 0$ . بدین منظور، وردش مرتبه دوم انتروپی را بر حسب مشتق‌های جزئی مرتبه دوم انتروپی و وردش‌های مرتبه اول  $U, N, V$  بنویسید.

د) با استفاده از وردش‌گیری از قانون اول ترمودینامیک، نشان دهید

$$\delta^2 S = -\frac{1}{2T}(\delta S \delta T - \delta P \delta V + \delta \mu \delta N) < 0 \quad (117)$$

از روابط تجربی در ترمودینامیک می‌دانیم که  $C_P$  کمیت مثبتی است. در ادامه مساله می‌خواهیم مثبت بودن آن را بر اساس همین وردش‌گیری نشان دهیم. ضمناً از این به بعد در مساله تنها یک سیستم ایزوله در نظر بگیرید.

ه) وردش مرتبه اول انتروپی،  $\delta S$ ، را بر حسب وردش فشار، دما و تعداد ذرات بنویسید. همین کار را برای حجم و پتانسیل شیمیایی تکرار کنید

و) با استفاده از اینکه دیفرانسیل انرژی گیبس  $G$  کامل است، ۳ رابطه بین مشتق‌های جزئی بیابید.

ز) اکنون با کمک روابطی که در بخش قبل بدست آوردید، نشان دهید

$$\delta^2 S = \frac{-1}{2T} \left( \frac{C_P}{T} (\delta T)^2 - 2\alpha V \delta T \delta P + \beta V (\delta P)^2 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,P} (\delta N)^2 \right) \quad (118)$$

و استدلال کنید که چرا  $C_P > 0$ .

■ **مسئله چهارده:** فرض کنید تابعیت انرژی درونی یک سیستم را بر حسب دما و حجم می‌دانیم. نشان دهید فشار از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\frac{P}{T} = \int \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{dT}{T^2} + f(V) \quad (119)$$

که در آن  $f(V)$  تابعی نامشخص از  $V$  است.

## ۸. قدردانی

تمامی مسئله های این فصل و همه فصل های درسنامه توسط معلم های تمرین درس یعنی خانم ریحانه آقایی صائم و آقایان پارسا رنگریز، کوروش علامه و عرفان عباسقلی نژاد انتخاب شده و به صورت تایپ شده به متن درسنامه اضافه شده اند. هم چنین آقای حسن براتی دانشجوی این درس در نیمسال دوم سال تحصیلی ۱۴۰۲، تمامی درسنامه ها را با دقت خوانده و اشکالات فراوان آنها را یادآوری و تصحیح کرده اند. علاوه بر اینها، عرفان علیشاهی، دانشجوی این درس در نیمسال اول ۱۴۰۳، اشکالات متعددی را که در درسنامه وجود داشته به من یادآوری کرده اند که از او هم تشکر می کنم.