

پایداری سیستم های ترمودینامیکی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۴ دی ۱۴۰۳

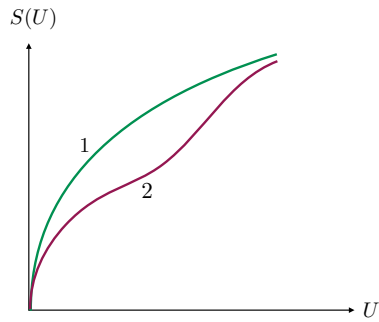
۱ مقدمه

به عنوان یک اصل موضوع ترمودینامیک در همان ابتدا یاد گرفتیم که آنتروپی یک تابع فزونور و صعودی از انرژی است. هم چنین می دانیم که

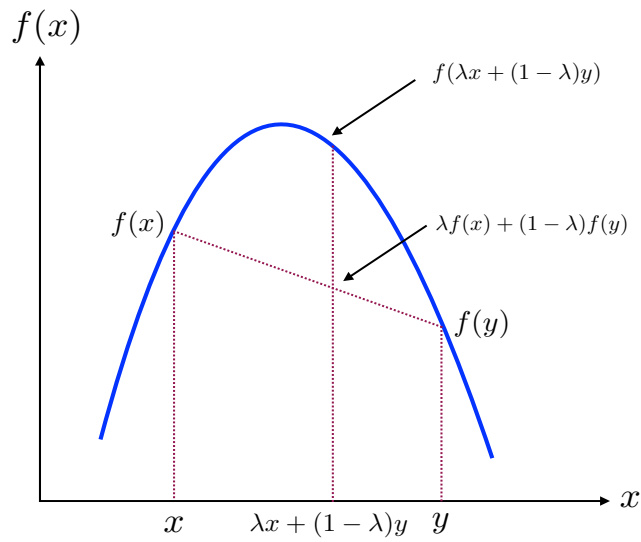
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \quad (1)$$

اصل موضوع چهارم ترمودینامیک بیان می کند که در انرژی های صفر دما می بایست به سمت صفر میل کند. با توجه به رابطه بالا معنای این اصل موضوع این است که تابع آنتروپی می بایست مطابق نمونه های نشان داده شده در شکل (۱) باشد. در این درس می خواهیم نشان دهیم که تابع آنتروپی می بایست یک خاصیت مهم دیگر نیز داشته باشد و آن خاصیت تحدب^۱ است. در واقع نشان خواهیم داد که برای پایداری سیستم های ترمودینامیکی لازم است که آنتروپی یک تابع محدب از انرژی و حجم باشد. لاقبل در همسایگی یک نقطه تعادل این خاصیت تحدب می بایست حتما برقرار باشد تا آن نقطه تعادل یک نقطه تعادل پایدار باشد. در بخش های بعد نیز از همین موضوع استفاده خواهیم کرد و نشان خواهیم داد که بقیه پتانسیل های ترمودینامیکی مثل تابع انرژی، تابع انرژی آزاد هلمهولتز، تابع آنتالپی و تابع گیبس نیز دارای خاصیت های تحدب یا تقعر معینی هستند. این خواص تحدب و تقعر تنها خواص ریاضی و زیباشناسانه نیستند بلکه نتایج عمیق فیزیکی در بر دارند که به آنها خواهیم پرداخت. نخست بهتر است با تعریف تابع محدب و تابع مقعر آشنا شویم. شکل (۲) یک تابع محدب را^۲ را نشان می دهد.

^۱convexity
^۲Convex Down



شکل ۱: از بین دو تابع نشان داده شده در این شکل که هر دو توابع صعودی هستند، تنها تابع شماره ۱ است که می تواند نشان دهنده تابع انتروپی بر حسب انرژی باشد.

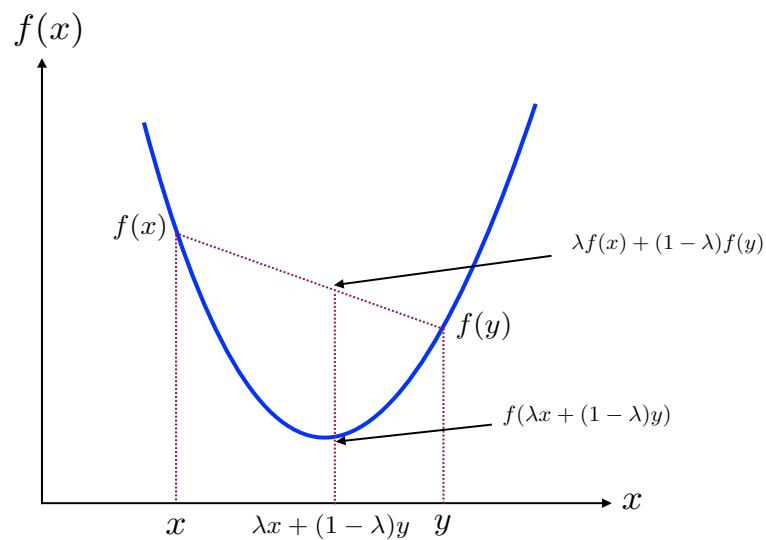


شکل ۲: یک تابع محدب

شکل (۳) نیز یک تابع مقعر^۳ را نشان می دهد. تابع محدب دارای این خاصیت است که منحنی اش همواره زیر خطوط مماس بر آن قرار

^۳Convex

دارد.



شکل ۳: یک تابع مقعر

تابع مقعر هم دارای این خاصیت است که منحنی اش همواره بالاتر از خطوط مماس بر آن قرار می گیرد. یک خاصیت تعریف کننده دیگرش این است که:

$$\lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2) \leq f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) \quad \forall x_1, x_2, \lambda \in [0, 1]. \quad (۲)$$

هر گاه در رابطه بالا قرار دهیم

$$x_1 = x - \epsilon, \quad x_2 = x + \epsilon \quad \lambda = \frac{1}{2}, \quad (۳)$$

به نتیجه زیر می رسیم

$$2f(x) \leq f(x - \epsilon) + f(x + \epsilon), \quad (۴)$$

که پس از بسط بر حسب ϵ منجر به نتیجه زیر خواهد شد:

$$0 \leq \frac{d^2 f}{dx^2}. \quad (5)$$

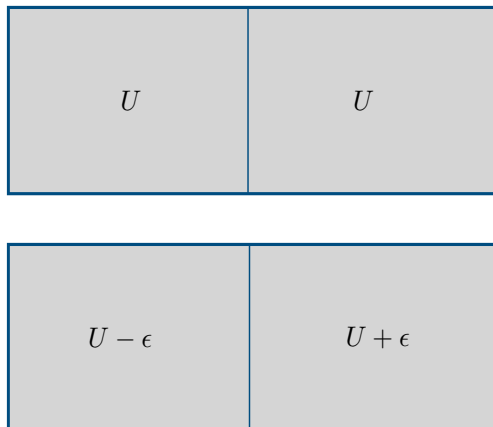
البته این خاصیت منحصر به توابع یک متغیره نیست و می توان آن را برای توابع چند متغیره نیز به صورت زیر تعریف کرد. یک تابع چند متغیره $f(\mathbf{x})$ محدب است اگر در شرط زیر صدق کند:

$$\lambda f(\mathbf{x}_1) + (1 - \lambda)f(\mathbf{x}_2) \leq f(\lambda \mathbf{x}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{x}_2) \quad \forall \mathbf{x}_1 \text{ and } \mathbf{x}_2, \lambda \in [0, 1]. \quad (6)$$

آنچه که گفتیم به سادگی به توابع محدب رو به بالا نیز تعمیم داده می شود تنها کافی است که جهت نامساوی ها را در تعاریف بالا وارون کرد. حال که شناخت کافی از این توابع بدست آورده ایم می توانیم به تابع آنتروپی توجه کنیم. بررسی بیشتر درباره خواص ریاضی این توابع را در چارچوب توابع آنتروپی انجام می دهیم.

۲ تابع آنتروپی و پایداری حالت های ترمودینامیکی

یک گاز همگن را در نظر بگیرید که در یک ظرف نشان داده شده در شکل (۴) به تعادل رسیده است.



شکل ۴: حالت نشان داده در بالا می بایست یک حالت تعادل پایدار باشد. بنابراین هر افت و خیزی در آن حالت می بایست خنثی شود و حالت های جدید دوباره به آن حالت برگردند. یک شکل مشابه برای افت و خیز حجم یا هر متغیر دیگری می توان تصور کرد .

دیواره رسانا ظرف را به دو قسمت مساوی تقسیم کرده و هر کدام از دو نیمه ظرف کاملاً شبیه به هم هستند. اگر انرژی هر نیمه را با U نمایش دهیم، آنتروپی سیستم برابر است با: $2S(U, V)$. حال تصور کنید که در اثر یک افت و خیز^۴ قسمتی از انرژی به اندازه ϵ از سمت چپ به سمت راست منتقل شود. در این صورت آنتروپی این سیستم برابر است با: $S(U + \epsilon, V) + S(U - \epsilon, V)$. اگر آنتروپی جدید از آنتروپی اولیه ظرف بیشتر باشد به این معناست که حالت اولیه یک حالت تعادل نبوده است. بنابراین شرط پایدار بودن تعادل این است که آنتروپی جدید از آنتروپی از اولیه کمتر باشد تا گاز دوباره به همان حالت اول برگردد و این افت و خیز را خنثی کند. این وضعیت درست مثل وقتی است که یک توپ در می نیم یک چاه پتانسیل به تعادل رسیده است. شرط پایدار بودن تعادل این است که اگر توپ در اثر افت و خیزی به اطراف برود پتانسیل آن را به نقطه تعادل اولیه اش برگرداند. در واقع اگر توپ در نقطه ماکزیمم یا تخت یک پتانسیل قرار داشته باشد بازهم نیروی وارد بر توپ صفر است اما مسئله این است که این نقاط، وضعیت های پایدار تعادلی نیستند. در مورد آنتروپی نیز همین وضعیت حاکم است. بنابر این انتظار داریم که شرط زیر برقرار باشد:

$$2S(U, V) \geq S(U + \epsilon, V) + S(U - \epsilon, V). \quad (۷)$$

Fluctuation^۴

معنای این رابطه این است که انتروپی یک تابع محدب رو به پایین از متغیر انرژی است و در نتیجه

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \leq 0. \quad (8)$$

این آزمایش ذهنی را می توانستیم با دیواره متحرک و بدون اصطکاکی که دو نیمه ظرف را از هم جدا کرده است انجام دهیم. فشار گاز در دو طرف این دیواره با هم برابر است. بازهم انتظار داریم که افت و خیزهای کوچک در وضعیت دیواره بتوانند توسط خود سیستم در حالت تعادل خنثی شوند. بنابراین

$$2S(U, V) \geq S(U, V + \eta) + S(U, V - \eta) \quad (9)$$

که به معنای آن است که

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U \leq 0. \quad (10)$$

حال افت و خیزی را در نظر می گیریم که در آن هم حجم و هم انرژی تغییر می کنند. در این صورت تعادل پایدار به معنای این است که

$$2S(U, V) \geq S(U + \epsilon, V + \eta) + S(U - \epsilon, V - \eta). \quad (11)$$

این رابطه به این معناست که شکل سطح آنتروپی را از هر مقطعی که نگاه کنیم مثل یک سهمی به نظر می رسد که نقطه ماکزیمم اش در بالا قرار گرفته است، درست مثل یک کله قند. با بسط طرف راست تا مرتبه دوم از این تغییرات به نتیجه زیر می رسیم:

$$\epsilon^2 \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} + \eta^2 \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} + 2\epsilon\eta \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \leq 0 \quad (12)$$

این رابطه را می توان به صورت ماتریسی زیر نوشت:

$$\begin{pmatrix} \epsilon & \eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon \\ \eta \end{pmatrix} \leq 0 \quad \forall \epsilon, \eta. \quad (13)$$

معنای این رابطه این است که ماتریس مشتقات آنتروپی یک ماتریس منفی نیمه معین^۵ است. به طور کلی منفی بودن یک ماتریس حقیقی مثل A به این معناست که به ازای هر بردار حقیقی دلخواه \mathbf{v} رابطه $\mathbf{v}^T A \mathbf{v} \leq 0$ برقرار است. در مورد این مثال ساده اگر قرار دهیم $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}$ یا $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$ همان شرایط (۸) و (۱۰) بدست می آیند. اما محتوی رابطه (۱۳) بیش از این است. در واقع این رابطه به معنای این است

^۵negative semi-definite

که ویژه مقادیرهای ماتریس مشتقات دوم کوچک تر یا مساوی با صفر هستند. این امر به این معناست که دترمینان این ماتریس (چنانچه ماتریس دو در دو باشد) مثبت است، زیرا دترمینان حاصل ضرب ویژه مقادیرهاست. در نتیجه می بایست علاوه بر روابطی که قبلا بدست آوردیم این شرط زیر نیز برقرار باشد. برای سادگی مراجعه هر سه شرط را در زیر می نویسیم: در این روابط انتروپی به عنوان تابعی از انرژی و حجم در نظر گرفته شده و تعداد ذرات نیز در آن ثابت در نظر گرفته شده است.

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U \leq 0 \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (14)$$

■ **یک توضیح:** این سوال پیش می آید که اگر آنتروپی مثل منحنی 1 در شکل (1) همواره بر حسب انرژی صعودی است، پس نقطه بیشینه آن حتما در بیشترین مقدار انرژی رخ می دهد. پاسخ این است که بله برای یک سیستم همگن که هیچگونه قیدی ندارد چنین است. اما آنچه که در بالا دیدیم نشان می داد که وقتی دو سیستم را کنار یکدیگر قرار می دهیم، آنگاه تابع آنتروپی به صورت $S(U) + S(U_0 - U)$ در می آید که در آن U_0 انرژی کل دو سیستم و مقداری ثابت است. در این عبارت هر دو تابع آنتروپی بر حسب متغیرهای خود صعودی هستند، اما بر حسب متغیر U که توزیع انرژی را در حالت تعادل بین دو سیستم تعیین می کند، یکی صعودی و دیگری نزولی است. در نتیجه بر حسب این متغیر یک نقطه ماکزیمم پیدا می شود که همان نقطه تعادل است. نکته این است که اگر تابع آنتروپی یک تابع محدب نباشد، چنین چیزی الزاما اتفاق نمی افتد.

۱.۲ بعضی از نتایج فیزیکی ناشی از تحدب آنتروپی

اما این شرط ها نتایج بلافاصله خیلی مهمی دارند. بیا به این نتایج نگاه کنیم. بعنوان نخستین نتیجه بدست می آوریم:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{-1}{NT^2 c_v} \leq 0 \rightarrow c_v \geq 0. \quad (15)$$

یعنی برای هر سیستمی ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت یک کمیت مثبت است. یعنی همواره گرما دادن به اجسام سبب بالا رفتن دما می شود. از رابطه دوم نیز یک نتیجه فیزیکی مهم بدست می آوریم. این رابطه را می توانیم به شکل زیر بنویسیم:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \leq 0. \quad (16)$$

اما از رابطه $dU = TdS - PdV$ می دانیم که $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$. بنابراین، رابطه بالا تبدیل می شود به

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T} \right)_U \leq 0, \quad (17)$$

در این رابطه $\frac{P}{T}$ به عنوان تابعی از (V, U) نوشته شده.

■ **تمرین:** با استفاده از روابط ماکسول نشان دهید که

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (18)$$

از این رابطه بارها استفاده خواهید کرد. بنابراین خوب است که آن را یک بار ثابت کنید و همیشه به یاد بسپارید.

■ **مثال:** از معادله حالت گاز وندروالس یعنی

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (19)$$

ضریب تراکم پذیری به شکل زیر بدست می آید:

$$\kappa_T = \frac{1}{-\frac{2a}{v^2} + \frac{RTv}{(v-b)^2}} \quad (20)$$

در نتیجه

$$\left(\frac{\partial \kappa^{-1}}{\partial T} \right)_V = \frac{Rv}{(v-b)^2} \geq 0 \quad (21)$$

که به معنای این است که $\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_V \leq 0$.

۳ تابع انرژی و پایداری حالت های ترمودینامیکی

در بخش پیشین موضوع پایداری حالت تعادل ترمودینامیکی را در نمایش انتروپی بررسی کردیم. در این بخش همین موضوع را در نمایش انرژی بررسی می کنیم. می دانیم که برای یک سیستمی که آنتروپی اش ثابت است، حالت تعادل حالتی است که در آن انرژی کل کمترین مقدار خود را

دارد. چنین حالتی حالت تعادل پایدار است هرگاه هر افت و خیزی در متغیرهای درون سیستم مثل انتروپی یا حجم باعث افزایش انرژی شود، چرا که در این صورت سیستم به حالت تعادل بازخواهد گشت و آن دور نخواهد شد. بنابراین بدون اینکه نیاز به طرح یک آزمایش ذهنی و رسم شکل جدیدی داشته باشیم می توانیم بنویسیم

$$2U(S, V) \leq U(S + \epsilon, V + \eta) + U(S - \epsilon, V - \eta) \quad \forall \epsilon, \eta, \quad (22)$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0. \quad (23)$$

دقت کنید که در این جا هر دو ویژه مقدار ماتریس

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad (24)$$

مثبت هستند و در نتیجه حاصل ضرب آن دو نیز مثبت است. به عبارت دیگر شکل تابع $U(S, V)$ مثل یک دره است که نقطه تعادل سیستم ترمودینامیکی در قعر آن قرار دارد و هر نوع اختلاف با آن حالت تعادل باعث افزایش انرژی می شود.

۱.۳ بعضی از نتایج فیزیکی ناشی از تقعر انرژی

ساده ترین نتیجه را از رابطه $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \geq 0$ بدست می آوریم، که به معنای این است که ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت کمیتی مثبت است، دلیل اش هم این است که

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (25)$$

به همین ترتیب بدست می آوریم که ضریب تراکم پذیری ادیاباتیک، نیز مثبت است، زیرا

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{\left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{1}{V \kappa_S}. \quad (26)$$

برای استفاده از سومین رابطه تقعر (۲۴) نخست توجه می کنیم که:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{C_V} = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V} = -\frac{T\alpha}{\kappa_T C_V} \quad (27)$$

که در دو تساوی آخر از یک رابطه ماکسول و رابطه (۱۸) استفاده کرده ایم. نهایتاً با ترکیب این روابط به رابطه زیر می رسم

$$\left(\frac{\kappa_T}{\alpha}\right)^2 \frac{C_V}{\kappa_s} \geq TV. \quad (28)$$

این رابطه در واقع یک شرط معین روی توابع پاسخ مختلف در هر دما و حجم برقرار می کند که در مورد هر ماده ای و هر سیالی مستقل از ترکیب و ساختار آن معتبر است.

۴ خواص تحذب دیگر پتانسیل های ترمودینامیکی

پتانسیل های ترمودینامیکی دیگر همه با استفاده از تبدیل لژاندر از پتانسیل انرژی یا انتروپی بدست می آیند. بنابراین علی القاعده می بایست بتوان خواص تحذب آنها را با استفاده از این رابطه بدست آورد. برای این کار یک بار دیگر به تبدیل لژاندر نگاه می کنیم. تابع کلی $U(X)$ را در نظر می گیریم. رای سادگی فرض می کنیم که تابع تنها یک متغیر دارد. برای این تابع مشتق آن و در نتیجه تبدیل لژاندر با روابط زیر تعیین می شوند:

$$dU = PdX \quad P := \frac{\partial U}{\partial X} \quad (29)$$

و

$$\psi := U - XP \quad d\psi = -XdP \quad X := -\frac{\partial \psi}{\partial P}. \quad (30)$$

تبدیل لژاندر نیز نسبت به همان یک متغیر انجام می شود. حال می توانیم بنویسیم:

$$\frac{\partial X}{\partial P} = \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial X}} \quad (31)$$

و با توجه به روابط تبدیل لژاندر یعنی (۳۰)

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial P^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}}. \quad (32)$$

این رابطه نشان می دهد که

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} > 0 \quad \leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial P^2} < 0 \quad (۳۳)$$

و

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} < 0 \quad \leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial P^2} > 0. \quad (۳۴)$$

به عبارت دیگر خاصیت تحدب تابع این یک تابع و تبدیل لژاندر آن درست وارون یک دیگر هستند. به همین دلیل است که براحتی و بدون محاسبه می توانیم خاصیت تحدب همه پتانسیل های ترمودینامیکی را از روی خاصیت تحدب انرژی بدست آوریم.

■ **یک نکته:** بر خلاف آنتروپی و انرژی داخلی که تابعی از متغیرهای فزونور هستند، بقیه پتانسیل های ترمودینامیکی توابعی از متغیرهای فزونور و نافزونور هستند، به همین دلیل است که نمی توان استدلال پایداری سیستم ترمودینامیکی را مثل دو حالت قبل با تقسیم مثلاً انرژی به دو قسمت $U + \epsilon$ و $U - \epsilon$ پیش برد. برای این نوع پتانسیل ها فقط می توانیم از تبدیل لژاندر استفاده کنیم و خاصیت تحدب یا تقعر هم تنها نسبت به همان متغیر برقرار خواهد بود. بنابراین نمی توان گفت که مثلاً ماتریس مشتقات دوم انرژی آزاد F نسبت به T و V یک ماتریس مثبت یا منفی است.

روابط ناشی از پتانسیل های ترمودینامیکی را در زیر بازنویسی می کنیم:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} \geq 0 \quad (۳۵)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \quad (۳۶)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (۳۷)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (۳۸)$$

دقت کنید که هر بار که یک تبدیل لژاندار انجام می دهیم، علامت مشتق دوم تنها نسبت به متغیر تبدیل لژاندر یافته تغییر می کند و علامت مشتق دوم نسبت به متغیرهای دیگر ثابت باقی می ماند. به همین دلیل است که از نامساوی های (۳۵) نامساوی های بعدی را بدست می آوریم. هم چنین توجه به این نکته مهم است که از رابطه

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)^2$$

رابطه خاصی در مورد پتانسیل هلمهولتز بدست نمی آوریم. بیایید این گفته ها را با یک مثال روشن کنیم. گاز ایده آل را در نظر می گیریم. برای این گاز داریم:

$$U = cNRT, \quad S = NR \ln(U^c V) = cNR \ln cNRT + NR \ln V. \quad (39)$$

در نتیجه

$$F \equiv U - TS = cNRT - cNRT \ln(cNRT) - NRT \ln V \quad (40)$$

برای این تابع داریم:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = -\frac{cNR}{T} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} = \frac{NRT}{V^2} \geq 0, \quad (41)$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) = -\frac{NR}{V}. \quad (42)$$

در این مورد می بینیم که رابطه

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2 = -(c+1) \left(\frac{NR}{V} \right)^2 \leq 0 \quad (43)$$

برقرار است. اما همین محاسبه را می توانیم برای گاز واندروالس هم انجام دهیم در آنجا خواهیم دید که باز هم نامساوی های (۴۱) برقرارند ولی نامساوی (۴۳) الزاماً برقرار نیست.

■ **تمرین:** این موضوع را برای گاز واندروالس بررسی کنید.

۵ تبدیل لژاندر و تحذب توابع

می دانیم که پتانسیل های ترمودینامیکی تبدیل لژاندر یک دیگر هستند. به همان معنایی که مثلا تابع انرژی آزاد هلمهولتز تبدیل لژاندر انرژی داخلی است، انرژی داخلی نیز تبدیل لژاندر انرژی آزاد هلمهولتز است. در این بخش یاد می گیریم که به طور کلی و بدون در نظر گرفتن ترمودینامیک، روابط تحذب توابعی که تبدیل لژاندر یک دیگر هستند چگونه است. پس از خواندن این بخش می توانیم آنچه را که به طور کلی آموخته ایم برای توابع پتانسیل ترمودینامیکی به کار ببریم. تابعی از دو متغیر مثل زیر را در نظر بگیرید.

$$f = f(x, y) \quad (۴۴)$$

می دانیم که

$$df = P_x dx + P_y dy \quad (۴۵)$$

که در آن

$$P_x = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad P_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x. \quad (۴۶)$$

تبدیل لژاندر این تابع نسبت به جفت متغیرهای (x, P_x) به صورت زیر تعریف می شود.

$$g := f - xP_x \quad (۴۷)$$

که در نتیجه آن

$$dg = -x dP_x + P_y dy. \quad (۴۸)$$

بنابراین g تابعی از متغیرهای زیر است:

$$g = g(P_x, y) \quad (۴۹)$$

حال اگر تحذب تابع g را نسبت به P_x بخواهیم می توانیم بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P_x^2}\right)_y = \left(-\frac{\partial x}{\partial P_x}\right)_y = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P_x}{\partial x}\right)_y} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y}. \quad (۵۰)$$

این رابطه یک رابطه خیلی ساده است که قبلا با آن آشنا شده ایم. به این معنا که علامت تحذب تابع نسبت به همان متغیری که در تبدیل لژاندر شرکت کرده است، به سادگی منفی می شود. اما این بار می خواهیم رابطه تحذب را نسبت به متغیری که در تبدیل لژاندر شرکت نداشته نگاه کنیم. به این منظور می نویسیم:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial y^2}\right)_{P_x} = \left(\frac{\partial P_y}{\partial y}\right)_{P_x} \quad (51)$$

برای محاسبه طرف راست نیاز داریم که P_y را به عنوان تابعی از y و P_x بنویسیم. می دانیم که

$$P_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = P_y(x, y) \quad (52)$$

برای محاسبه درست مشتق می نویسیم:

$$P_y = P_y(x, y) = P_y(x(y, P_x), y) \quad (53)$$

و از آنجا

$$\left(\frac{\partial P_y}{\partial y}\right)_{P_x} = \left(\frac{\partial P_y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{P_x} + \left(\frac{\partial P_y}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{P_x} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x. \quad (54)$$

اما از روابطی که در فصل های قبل یادگرفته ایم می توانیم بنویسیم

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{P_x} = -\frac{\left(\frac{\partial P_x}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial P_x}{\partial x}\right)_y} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y}. \quad (55)$$

با جایگذاری این رابطه در رابطه قبلی به نتیجه نهایی می رسم:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial y^2}\right)_{P_x} = -\frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y}. \quad (56)$$

این رابطه بیان می کند که مشتق دوم تبدیل لژاندر یک تابع متناسب با مشتق های ترکیبی تابع اول نسبت به هر دو متغیر خودش است. بنابراین در پتانسیل های ترمودینامیکی نیازی نیست که به مشتق های ترکیبی این توابع توجه کنیم و کافی است که به همان مشتق های دوم این توابع نسبت به هر کدام از متغیرهایشان به صورت جداگانه توجه داشته باشیم.

به عنوان مثالی از این رابطه اکنون بدون محاسبه بیشتر می توانیم بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}. \quad (57)$$

و یا بالعکس

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V} \quad (58)$$

■ **تمرین:** مشابه دو رابطه اخیر را برای جفت پتانسیل های انرژی داخلی و انتالپی، و هم چنین جفت پتانسیل های گیبس و هلمهولتز بنویسید.

۶ بعضی از نتایج خواص تحذب پتانسیل های ترمودینامیک

مهمترین نقشی که خاصیت تحذب پتانسیل های ترمودینامیک ایفا می کند همان پایداری حالت های تعادل ترمودینامیکی و تمایل این سیستم ها برای هر چه بیشتر همگن و یکنواخت شدن است، چرا که همانطور که نشان دادیم هرگونه ناهگمی خود به خود با این خواص گفته شده ناسازگار است. اما این خواص تحذب نتایج ملموس و معینی هم در باره کمیت های اندازه پذیر استاندارد دارند که در این بخش به بعضی از آنها اشاره می کنیم. نکته این است که برای بدست آوردن هر کدام از این روابط می بایست از تابع پتانسیل مناسب استفاده کنیم.

■ **مثبت بودن ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، C_v .** از آنجا که $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ باید از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل اش حجم و انتروپی باشند. چنین تابعی همان انرژی داخلی است. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \geq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_v} \geq 0 \quad (59)$$

■ **مثبت بودن تراکم پذیری بی دررو، κ_S .** از آنجا که $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ باز هم می توانیم از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل اش حجم و آنتروپی باشند یعنی همان انرژی داخلی. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \geq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{-V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{1}{\kappa_S} \geq 0 \quad (60)$$

■ **مثبت بودن تراکم پذیری همدم، κ_T .**

از آنجا که $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ باید از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل اش حجم و دما باشند یعنی همان انرژی آزاد هلمهولتز. بنابراین از رابطه $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \geq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{V}{\kappa_T} \geq 0 \quad (61)$$

■ مثبت بودن ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت، C_p .

از آنجا که $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ باید از پتانسیلی استفاده کنیم که متغیرهای مستقل اش فشار و دما باشند، یعنی تابع گیبس. بنابراین از رابطه تحدب $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \leq 0$ استفاده می کنیم و بدست می آوریم:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{-1}{T} C_p \leq 0. \quad (62)$$

■ مثال حل شده: نتیجه شرط $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U \leq 0$ را بر حسب توابع پاسخ مثل ضریب انبساط حجمی، ضریب تراکم پذیری و ظرفیت

گرمایی بنویسید و نشان دهید که این شرط به معنای نامساوی زیر است:

$$PT\alpha \left(\frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_v} \right) \leq \frac{P^2 \kappa_T}{C_v} + \frac{T}{V}. \quad (63)$$

همانطور که پیداست، این نامساوی رابطه چندان ساده و سراسری بین کمیت های قابل اندازه گیری در آزمایشگاه نیست. به زبان ساده این رابطه چندان به درد بخور نیست. اما این تمرین به ما یاد می دهد که چگونه کمیت ها و مشتق های ترمودینامیکی را بر حسب کمیت های دیگر بنویسیم و از تکنیک هایی که در درسهای گذشته بخصوص درس روابط ماکسول یاد گرفته ایم استفاده کنیم. هم چنین یاد می گیریم که چه موقع نمی توانیم از روابط ماکسول استفاده کنیم.

حل: از اینجا شروع می کنیم که:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{P}{T} \right)_U = \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U - P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U}{T^2}. \quad (64)$$

می بایست مشتقات وارد شده در صورت این کسر را حساب کنیم. محاسبه $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ نیازمند این است که تغییرات U را بر حسب تغییرات T و V بنویسیم. از رابطه اصلی شروع می کنیم و می نویسیم:

$$dU = TdS - PdV = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - PdV \quad (65)$$

با استفاده از روابط ماکسول می رسم به

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV - PdV \quad (66)$$

که با توجه به این که $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$ نتیجه اش این است:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - \frac{T\alpha}{\kappa_T}}{C_v} \quad (67)$$

محاسبه $(\frac{\partial P}{\partial V})_U$ نیازمند این است که تغییرات U را بر حسب تغییرات P و V بنویسیم. خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V} \quad (68)$$

حال می باید صورت و مخرج را جداگانه محاسبه کنیم. در صورت و مخرج مشتقات انرژی داخلی بر حسب حجم و فشار نوشته شده است. می دانیم که در رابطه اصلی انرژی داخلی بر حسب انتروپی و حجم نوشته می شود. بنابراین برای این که مشتقات خواسته شده در رابطه بالا را محاسبه کنیم، انتروپی را بر حسب حجم و فشار می نویسیم:

$$U = U(S, V) = U(S(V, P), V) \quad (69)$$

از این رابطه نتیجه می گیریم:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \end{aligned} \quad (70)$$

و یا با جایگذاری کمیت های آشنا:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \end{aligned} \quad (71)$$

باقی می ماند این که مشتقات انتروپی را نسبت به حجم و فشار حساب کنیم. برای محاسبه مشتقات نمی توانیم بلافاصله از روابط ماکسول استفاده کنیم، زیرا همانطور که در درس مربوط به روابط ماکسول توضیح دادیم، حجم و فشار نسبت به هم متغیرهای مزدوج هستند. برای این محاسبه به ترتیب زیر عمل می کنیم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_p}{TV\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{C_p \kappa_T}{T \alpha}. \quad (72)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_p}{V \alpha} - P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_p \kappa_T}{\alpha} \quad (73)$$

و با تقسیم این دو بر هم

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U = \frac{\alpha V P - C_p}{C_p \kappa_T V}. \quad (74)$$

با قرار دادن (67) و (74) در رابطه (64) به این نتیجه می‌رسیم که

$$T \left(\frac{\alpha P V - C_p}{C_p V \kappa_T} \right) - P \left(\frac{P - \frac{T \alpha}{\kappa_T}}{C_V} \right) \leq 0 \quad (75)$$

و یا پس از ساده کردن

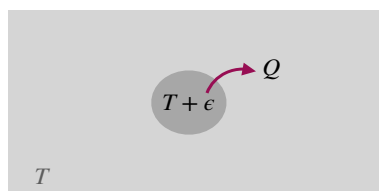
$$P T \alpha \left(\frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_v} \right) \leq \frac{P^2 \kappa_T}{C_v} + \frac{T}{V}. \quad (76)$$

و این همان چیزی بود که می‌خواستیم نشان دهیم.

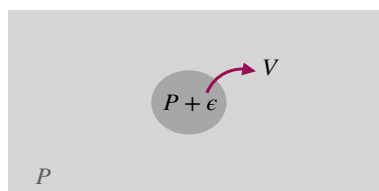
۷ اصل لوشاتلیه

پایداری تعادل در یک سیستم ترمودینامیکی اگرچه خود را در تحذب یا تعفر پتانسیل های ترمودینامیکی نشان می دهد ولی نمود فیزیکی خیلی واضحی نیز دارد که به سادگی قابل درک شهودی است. شکل (۵) دو نمود ساده از این پایداری را نشان می دهد. در شکل الف، فرض کنید که به دلیلی (مثلا جذب گرما از شعاع نوری که به یک گاز در حال تعادل تابیده می شود)، قسمت کوچکی از یک گاز گرم شده و دمایش از دمای تعادل گاز بالاتر می رود. در این صورت مقدار کوچکی از حرارت به اندازه Q از این قسمت به بقیه گاز منتقل می شود. به دلیل تحذب توابع پتانسیل می دانیم که ظرفیت گرمایی C_v مثبت است و به همین دلیل، از دست دادن حرارت توسط این ناحیه کوچک باعث می شود که دمای آن پایین بیاید و در نتیجه کل گاز همدمما شود. به عبارت بهتر سیستم در حال تعادل این ناهمگنی را به صورت خود به خود از بین می برد. حال شکل

ب را در نظر بگیرید. فرض کنید که به دلیلی فشار در یک ناحیه کوچک از گاز بالاتر از فشار در حال تعادل شود. این افزایش فشار باعث می شود که حجم آن ناحیه کوچک اندکی بزرگ تر شود. اما بازهم به دلیل تحذب توابع پتانسیل و اینکه K_S و K_T بزرگ تر از صفر هستند، افزایش حجم این ناحیه باعث می شود تا فشار آن افت پیدا کند و این افت تا موقعی ادامه پیدا می کند که فشار این ناحیه با فشار کل گاز برابر شود. بازهم ناهمگنی گاز از بین می رود. این مشاهده که هر نوع ناهمگنی در حالت تعادل از بین می رود و سیستم به سوی همگنی پیش می رود اصل لوشاتلیه^۶ نامیده می شود. اگر خواص تحذب وجود نداشت، آنگاه ظرفیت گرمایی ویژه یا تراکم پذیری منفی می شدند و هر گونه ناهمگنی بجای تضعیف تقویت می شد و سیستم از حالت تعادل به کلی خارج می شد.



الف



ب

شکل ۵: دو نمودار اصل لوشاتلیه. در الف ناهمگنی در دما از بین می رود. در بومی ناهمگنی در فشار از بین می رود. هر دو هم به دلیل پایدار بودن تعادل که از نظر ریاضی خود را در تحذب توابع پتانسیل نشان می دهد.

Le Chatelier's Principle^۶

۸ مسئله‌ها:

■ **مسئله یک:** روابط زیر به عنوان پتانسیل‌های ترمودینامیکی از سیستم‌های مختلف داده شده‌اند. فرض کنید که ثابت‌های A, B, C و D مثبت هستند. تحقیق کنید که کدام یک از این پتانسیل‌ها شرایط پایداری را دارند.

$$\begin{aligned} a :) \quad F &= A \left(\frac{N^5 T}{V^3} \right)^{\frac{1}{2}} \\ b :) \quad G &= B T^{\frac{1}{2}} P^2 N \\ c :) \quad H &= C \left(\frac{S^2 P^{\frac{1}{2}}}{N} \right) \\ a :) \quad U &= D \left(\frac{S^3 V^4}{N^5} \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (77)$$

■ **مسئله دو:** الف: نخست با استفاده از تعاریف و هم‌چنین روابط ماکسول نشان دهید که:

$$C_p = C_v + \frac{TV}{\kappa_T} \alpha^2, \quad \kappa_T = \kappa_s + \frac{TV}{C_p} \alpha^2 \quad (78)$$

که در آن α ضریب انبساط حجمی است.

ب: به طور شهودی توضیح دهید که چرا $C_p \geq C_v$ و اینکه چرا $\kappa_T \geq \kappa_s$.

■ **مسئله سه:** نشان دهید که معادله اساسی یک گاز ایده‌آل در شرط پایداری صدق می‌کند.

■ **مسئله چهار:** در یکی از درس‌های قبلی نشان داده‌ایم که برای گاز واندروالس روابط زیر برقرارند:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad u = cRT - \frac{a}{v}. \quad (79)$$

با استفاده از این روابط نشان دهید که برای گاز واندروالس، معادله اساسی به شکل زیر است:

$$s(u, v) = s(u_0, v_0) + cR \ln \left(\frac{a + uv}{a + u_0 v_0} \right) + R \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \left(\frac{v_0}{v} \right)^c \right) \quad (80)$$

■ **مسئله پنج:** نشان دهید که معادله اساسی گاز وانداروالس در همه محدوده پارامترهایش در شرط پایداری صدق نمی‌کند. برای این کار منحنی‌های فشار بر حسب حجم را در دماهای مختلف رسم کنید و ناحیه‌های ناپایداری را مشخص کنید.

۹ قدردانی

آقای برنا خدابنده، دانشجوی این درس در بهار سال ۱۴۰۲، چند تا از اشکالات تاییبی این درسنامه را به من یادآوری کرده اند. از ایشان تشکر می کنیم.