

فصل چهارم

تعبیر آماری انتروپی

۴-۱ مقدمه

معرفی انتروپی به عنوان یک تابع حالت در فصل سوم، در نتیجه تشخیص و بررسی فرایندهای خودبخود یا طبیعی و روابط موجود بین تأثیر متقابل کار و گرما در این فرایندها، صورت گرفت. ایجاد یک تصور فیزیکی از انتروپی در ذهن و یا تخصیص یک کمیت فیزیکی به انتروپی با استفاده از بیان عمومی قانون دوم ترمودینامیک که از مباحث ترمودینامیک کلاسیک منتج گردید، بسیار مشکل است. از این نظر انتروپی نسبت به، مثلاً، انرژی داخلی وضعیت متفاوتی دارد هرچند که از نقطه نظر ترمودینامیک کلاسیک S و U هر دو، توابع ریاضی از حالت سیستم هستند. به علت همین مفهوم فیزیکی و قابل لمس انرژی داخلی بود که قانون اول پس از اعلام آن سریعاً پذیرفته شد، لیکن به علت اینکه اختصاص یک مفهوم فیزیکی مشابه برای انتروپی مشکل بود، قانون دوم پس از اعلام آن به آهستگی مورد پذیرش قرار گرفت. از نقطه نظر ترمودینامیک کلاسیک، قانون دوم تنها به این دلیل معتبر است و پذیرفته می شود که بشر تاکنون نتوانسته است ماشینی با حرکت دائمی بسازد. بنابراین از نظر ترمودینامیک کلاسیک قانون دوم قانونی است که تا بحال خلافتش ثابت نشده است. ارائه یک مفهوم فیزیکی برای انتروپی پس از ابداع تئوری کوانتوم و توسعه مکانیک آماری میسر گشت.

۲-۴ انتروپی و بی‌نظمی در مقیاس اتمی

گیس انتروپی را به عنوان معیاری از «بی‌نظمی و بهم ریختگی»^۱ سیستم در مقیاس میکروسکوپی (یا اتمی) تعریف نمود. لذا هرچه اجزاء تشکیل دهنده سیستم بیشتر بتوانند به هم ریخته شوند (وضعیت‌های میکروسکوپی بیشتری ایجاد کنند) انتروپی بیشتری خواهند داشت. بنابراین انتروپی را می‌توان به میزان بی‌نظمی یا حالات اتفاقی سیستم در مقیاس اتمی، نسبت داد. به عنوان مثال در حالت جامد و کریستالی، کلبه اجزاء تشکیل دهنده یک جسم می‌توانند منحصرأ در اطراف وضعیت‌های منظم خود در شبکه کریستال ارتعاش نمایند، در صورتی که در مایعات این محدودیت وجود ندارد و ذرات تشکیل دهنده مایع نسبتاً آزادانه در تمام حجم مایع می‌توانند حرکت کنند. بنابراین آرایش اتمی اجسام جامد نسبت به مایعات از نظم بیشتری برخوردار است، لذا انتروپی حالت جامد کمتر از انتروپی حالت مایع می‌باشد. به طور مشابه بی‌نظمی اتمی در حالت گازی به مقدار زیادی بیشتر از حالت مایع است، لذا انتروپی حالت گازی بیش از حالت مایع می‌باشد.

این پدیده در مقیاس ماکروسکوپی نیز صدق می‌کند. مثلاً برای ذوب کردن یک ماده جامد در دمای ذوب آن (T_m) می‌بایست مقدار معینی گرما (q)، که به گرمای نهان ذوب موسوم است، به آن داده شود. بنابراین انتروپی ماده در اثر ذوب شدن به اندازه q/T_m افزایش می‌یابد. اگر عمل ذوب شدن در دمای ثابت انجام شود طبق معادله (۵-۲) چون $q = \Delta H$ ، لذا:

$$\Delta S_{\text{melting}} = \frac{\Delta H_{\text{melting}}}{T_m}$$

دیده می‌شود که افزایش انتروپی یک ماده در اثر ذوب شدن مترادف است با افزایش درجه بی‌نظمی یا افزایش درجه بهم ریختگی اجزاء تشکیل دهنده آن ماده. این ارتباط همیشه به طور مجرد صادق نیست، زیرا مثلاً هرگاه یک مایع که تا زیر نقطه انجمادش سرد شده است به طور خودبخود منجمد شود، کاهش درجه بی‌نظمی در آن همراه با افزایش انتروپی خواهد بود

۱-Mixed-up-ness

(انتروپی در اثر تحول خودبخود و برگشت‌ناپذیر «انجماد» افزایش می‌یابد). این اشکال از آنجا ناشی می‌شود که در مثال فوق تنها تغییر درجه بی‌نظمی در اثر انجماد در سیستم در نظر گرفته شده است، و تغییر درجه بی‌نظمی در منبعی که گرمای انجماد را جذب نموده مورد ملاحظه قرار نگرفته است. در حقیقت در مثال فوق میزان کاهش درجه بی‌نظمی در سیستم مایع و جامد، از میزان افزایش درجه بی‌نظمی در منبع حرارتی کمتر است. بنابراین تحول انجماد به طور خودبخود یا غیرورسیبل همراه با افزایش کلی درجه بی‌نظمی و افزایش کلی انتروپی می‌باشد. هرگاه تحول انجماد در دمای تعادلی ذوب و انجماد انجام شود، در آن صورت میزان کاهش درجه بی‌نظمی در سیستم در حال انجماد دقیقاً برابر خواهد بود با میزان افزایش درجه بی‌نظمی در منبع حرارتی جذب کننده گرمای انجماد لذا درجه بی‌نظمی کلی در سیستم + منبع حرارتی، تغییر نخواهد کرد. همانطور تغییر انتروپی کلی نیز صفر خواهد بود زیرا انتروپی فقط از سیستم به منبع حرارتی منتقل شده است. بنابراین دمای تعادلی ذوب و انجماد یک ماده را می‌توان به این صورت تعریف کرد که عبارت است از دمایی که در آن دما در اثر تحول ذوب یا انجماد درجه بی‌نظمی سیستم + منبع حرارتی تغییر نمی‌کند. به عبارت دیگر تنها در این دما فاز مایع می‌تواند با فاز جامد در حال تعادل باشد و لذا تنها در این دما تغییر فاز به صورت برگشت‌پذیر می‌تواند انجام شود.

۳-۴ مفهوم حالت میکروسکوپی

برای پیدا کردن یک رابطه مقداری بین انتروپی و درجه بی‌نظمی یا بهم ریختگی می‌بایست ابتدا مفهوم مقداری درجه بی‌نظمی دقیقاً تعریف و مشخص شود. این کار با استفاده از قوانین مکانیک آماری امکان‌پذیر است. مکانیک آماری با این فرض که «حالت تعادل یک سیستم محتمل‌ترین حالت آن سیستم است» توسعه یافته است و لذا برای مشخص کردن حالت تعادل می‌بایست شرایط و خصوصیات حاکم بر محتمل‌ترین حالت سیستم را تعیین نمود. یکی از پیشرفتهای مهم و اساسی در علم فیزیک که منجر به شناخت بیشتر از رفتار ماده شده است تئوری کوانتم می‌باشد. یکی از منزومات یا مفروضات اصلی تئوری کوانتم این است

که: «اگر ذره‌ای محدود به حرکت در یک حجم ثابت باشد، انرژی آن کوانتومی می‌شود یعنی به صورت ذرات منفصل و معین انرژی درمی‌آید». با افزایش حجمی که ذرات در آن قادر به حرکت هستند، فضای بین مقدار انرژی کوانتومی شده (که معمولاً سطح مجاز انرژی خوانده می‌شود) کاهش می‌یابد یعنی سطوح انرژی بهم نزدیک‌تر می‌شوند. بنابراین هرگاه موقعیت یک ذره دارای هیچ محدودیتی نباشد (مثل ذرات گاز) انرژی آن پیوسته خواهد بود. به عنوان یک تجسم عینی از مسئله، یک ذره در یک جسم جامد را با ذره‌ای در حجم یک گاز مقایسه کنید. ذره گاز می‌تواند در تمام حجم گاز آزادانه حرکت کند ولی ذره موجود در جامد محدود به حرکت در اطراف حجم کوچکی از موقعیت آن در شبکه جامد است (حرکت ذره به وسیله سایر ذرات موجود در سایر نقاط شبکه محدود می‌شود). بنابراین با توجه به تئوری کوانتم ملاحظه می‌شود که سطوح مجاز انرژی برای ذرات جامد، نسبت به سطوح مجاز انرژی در ذرات گاز کاملاً منفصل می‌باشند.

با بررسی سیستم فرضی زیر می‌توان اثر پدیده کوانتومی شدن انرژی را مجسم نمود. یک بلور کامل را در نظر بگیرید که در آن ذرات معینی تمام موقعیت‌های شبکه را اشغال کرده باشند. خصوصیات ذرات و ساختمان شبکه بلور تعیین کننده سطوح مجاز انرژی خواهند بود. پائین‌ترین سطح انرژی در این شبکه را با ϵ_1 و سطوح بالاتر انرژی به ترتیب با ϵ_2 و ϵ_3 و غیره نشان می‌دهیم. فرض کنید بلور دارای n ذره و انرژی کل U باشد. در چنین سیستمی از نقطه نظر مکانیک آماری این سؤال پیش می‌آید که اولاً چگونه n ذره می‌تواند در بین سطوح مجاز انرژی توزیع شود تا انرژی کل سیستم معادل U باشد، ثانیاً محتمل‌ترین حالت در بین توزیع‌های ممکن کدام است.

بلوری را در نظر بگیرید که از سه ذره مشخص و مشابه تشکیل شده باشد که در سه موقعیت مشخص شبکه «A و B و C» جای گرفته‌اند. به منظور ساده‌تر شدن سیستم فرض کنید که کوانتومی شدن انرژی در سیستم به قسمی است که سطوح انرژی در فواصل یکسان قرار دارند و پائین‌ترین سطح یعنی ϵ_1 ، تراز صفر انرژی باشد و سایر سطوح انرژی به ترتیب زیر باشند: $\epsilon_2 = u$ و $\epsilon_3 = 2u$ و $\epsilon_4 = 3u$ ، الی آخر. همچنین فرض کنید انرژی کل سیستم، U ، معادل $3u$ باشد. طبق شکل (۱-۴) توزیع ذرات در سطوح انرژی در این سیستم به سه فرم زیر می‌تواند صورت گیرد.

- a- هر سه ذره در سطح ۱ (تراز ϵ_1) واقع شوند.
- b- یک ذره در سطح ۳ و دو ذره دیگر در سطح صفر واقع شوند.
- c- یک ذره در سطح ۲، یک ذره در سطح ۱ و یک ذره در سطح صفر واقع شود.
- حال می‌بایست بررسی کنیم که در هر یک از سه فرم توزیع فوق چند وضعیت مستقل میکروسکوپی می‌توان تشخیص داد. این وضعیت‌ها در شکل (۲-۴) نشان داده شده‌اند.

توزیع a- در این فرم توزیع فقط یک وضعیت وجود دارد زیرا جابجایی ذرات در سه موقعیت شبکه ایجاد وضعیت جدیدی نمی‌کند.

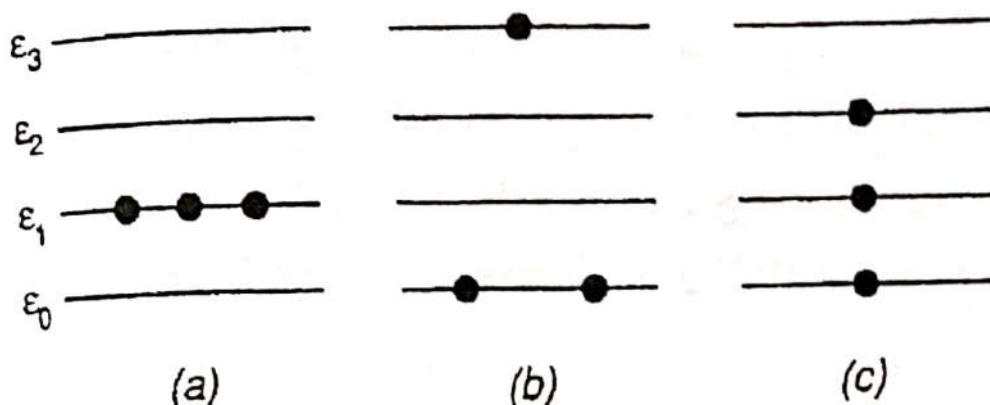
توزیع b- در این فرم توزیع، هر یک از سه محل یا موقعیت شبکه می‌تواند به وسیله ذره‌ای که دارای انرژی $3u$ می‌باشد اشغال گردد و در هر حالت دو محل دیگر شبکه به وسیله ذراتی که انرژی صفر دارند اشغال خواهد شد. چون جابجاشدن ذراتی که انرژی صفر دارند در موقعیتشان در شبکه ایجاد وضعیت جدیدی نمی‌کند، لذا سه وضعیت مختلف در توزیع فرم b وجود دارد.

توزیع c- هر یک از سه محل یا موقعیت شبکه می‌تواند به وسیله ذره‌ای که دارای انرژی $2u$ است اشغال گردد. در هر یک از سه حالت فوق دو محل دیگر در شبکه به وسیله دو ذره با انرژی صفر و $1u$ می‌تواند اشغال شود که جابجا شدن این دو ذره در دو موقعیت فوق دو وضعیت مستقل ایجاد می‌کند. بنابراین در توزیع فرم c جمعاً $6 = 3! = 3 \times 2 \times 1$ وضعیت مستقل وجود خواهد داشت.

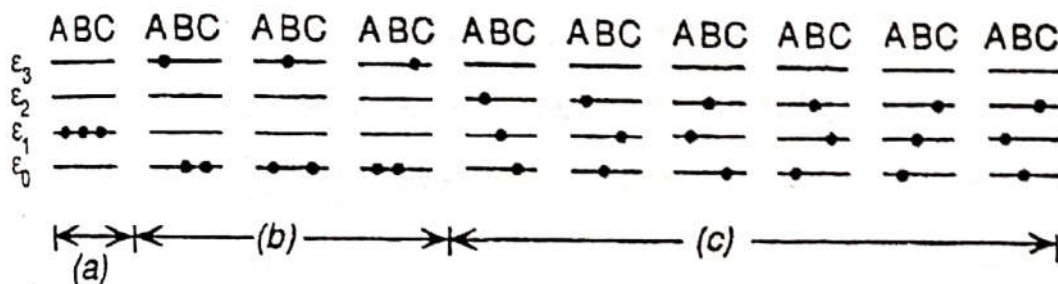
بنابراین مجموعاً در سیستم فوق، سه ذره به ده صورت مختلف می‌توانند بین ترازهای انرژی تقسیم شوند به طوری که انرژی کل سیستم «U» برابر با $3u$ شود. مجموعه این وضعیت‌های مستقل حالت‌های میکروسکوپی^۱ سیستم خوانده می‌شوند و همه این ده حالت میکروسکوپی به یک حالت ماکروسکوپی^۲ مربوط می‌شوند.

۱ - Microstates

۲ - Macrostate



شکل (۴-۱) تصویری از توزیع ذرات بین ترازهای انرژی در یک سیستم با انرژی ثابت.



شکل (۴-۲) تصویری از حالات میکروسکوپی در توزیع ذرات بین ترازهای انرژی در یک سیستم با انرژی ثابت.

۴-۴ تعیین محتمل‌ترین حالت میکروسکوپی

بررسی حالت ماکروسکوپی سیستم در حوزه عمل ترمودینامیک کلاسیک واقع می‌باشد. حالت ماکروسکوپی یک سیستم با تثبیت شدن متغیرهای مستقل سیستم تثبیت می‌شود. همانطور که در فصل اول دیدیم هر سیستم با اندازه ثابت و ترکیب ثابت، دارای دو متغیر مستقل است. در مثال قبل مقادیر u و v و n ثابت هستند (ثابت بودن حجم سیستم به منظور تعیین سطوح انرژی کوانتومی شده ضرورت دارد)، لذا سیستم دارای حالت ماکروسکوپی ثابتی می‌باشد. حال اگر حالت‌های میکروسکوپی سیستم را مورد ملاحظه قرار دهیم می‌توان گفت هر یک از ده حالت میکروسکوپی با احتمال یکسان می‌تواند حادث شود. بنابراین

احتمال اینکه سیستم در هر یک از حالات میکروسکوپی فوق واقع شد $\frac{1}{10}$ خواهد بود. ملاحظه شد که ده حالت میکروسکوپی مربوط به سه فرم توزیع a, b, c می باشد لذا احتمال واقع شدن سیستم در فرم توزیع a, $\frac{1}{10}$ می باشد و به طور مشابه این احتمال برای واقع شدن سیستم در فرمهای توزیع b و c به ترتیب $\frac{2}{10}$ و $\frac{6}{10}$ خواهد بود. بنابراین ملاحظه می شود که فرم توزیع c محتمل ترین وضعیت می باشد. به دو صورت می توان مفهوم فیزیکی این احتمال ها را مجسم نمود. (۱) در صورتی که مشاهده عینی حالات میکروسکوپی سیستم ممکن می شد، در آن صورت احتمال اینکه در یک لحظه سیستم در وضعیت توزیع c مشاهده شود $\frac{6}{10}$ می بود. (۲) در یک فاصله زمانی معین سیستم مرتباً از یک حالت میکروسکوپی به حالت دیگر تغییر می کند، کسری از کل زمان که سیستم در وضعیت های مختلف از توزیع c بسر می برد $\frac{6}{10}$ خواهد بود.

با توجه به بحث فوق در مورد یک سیستم ساده شامل سه ذره و انرژی کل ۳u، ملاحظه می شود که با افزایش تعداد ذرات یا انرژی کل سیستم تعداد وضعیت های میکروسکوپی مستقل سیستم نیز افزایش می یابد و برای مقادیر ثابت u و v و n تمام این حالات میکروسکوپی به یک حالت ماکروسکوپی ثابت مربوط می شود. در مورد یک سیستم واقعی مثلاً یک مول از یک ماده که دارای 6.023×10^{23} ذره می باشد، تعداد حالات میکروسکوپی مربوط به محتمل ترین فرم توزیع از تعداد حالات میکروسکوپی مربوط به کلیه فرم های توزیع دیگر خیلی خیلی بیشتر است. تعداد وضعیت های میکروسکوپی موجود در یک فرم توزیع معینی به صورت زیر محاسبه می شود. چنانچه n ذره در بین سطوح انرژی آنچنان توزیع شود که n ذره در تراز ϵ_1 و n_1 ذره در تراز ϵ_2 و n_2 ذره در تراز ϵ_r و و n_r ذره در تراز ϵ_r (بالاترین تراز انرژی) قرار گیرند، تعداد وضعیت های ایجاد شده « Ω » از رابطه زیر به دست خواهد آمد.

$$\Omega = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

$$= \frac{n!}{\prod_{i=1}^{i=r} n_i!} \quad (4-1)$$

به عنوان مثال در مورد سیستم ساده‌ای که قبلاً توضیح داده شد:

$$\Omega(a) = \frac{3!}{3!0!0!} = 1$$

$$\Omega(b) = \frac{3!}{2!1!0!} = 3$$

$$\Omega(c) = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

برای به دست آوردن محتمل‌ترین حالت می‌بایست مقادیر $n_1, n_2, \dots, n_r$ را به قسمی انتخاب کنیم که « Ω » حداکثر شود. چنانچه مقدار n_1 به اندازه کافی بزرگ باشد، با لگاریتم گرفتن از رابطه ۱-۴ و به کار بردن تقریب استرلینگ $\ln x! = x \ln x - x$ می‌توان نوشت:

$$\ln \Omega = n \ln n - n - \sum_{i=1}^{i=r} (n_i \ln n_i - n_i) \quad (4-2)$$

با توجه با اینکه هر حالت ماکروسکوپی سیستم به وسیله ثابت بودن u و v و n تعیین می‌شود، لذا هر توزیعی از ذرات در ترازهای انرژی می‌بایست روابط زیر را ارضاء نماید.

$$u = \text{مقدار ثابت} = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_r \varepsilon_r = \sum_{i=1}^{i=r} n_i \varepsilon_i \quad (4-3)$$

$$n = \text{مقدار ثابت} = n_1 + n_2 + \dots + n_r = \sum_{i=1}^{i=r} n_i \quad (4-4)$$

با توجه به روابط (۴-۳) و (۴-۴) هر جابجایی و مبادله‌ای از ذرات در بین ترازهای انرژی می‌بایست در توافق با شرایط زیر باشد:

$$\delta U = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (4-5)$$

$$\delta n = \sum_i \delta n_i = 0 \quad (4-6)$$

همچنین با توجه به رابطه (۴-۲) برای هر نوع جابجایی ذرات در بین ترازهای انرژی می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega &= - \sum \left(\delta n_i \ln n_i + \frac{n_i \delta n_i}{n_i} - \delta n_i \right) \\ &= - \sum (\delta n_i \ln n_i)\end{aligned}\quad (4-7)$$

چنانچه Ω بیشترین مقدار ممکن را داشته باشد، در آن صورت یک تغییر کوچک در نحوه توزیع ذرات در ترازهای انرژی، مقدار Ω یا $\ln \Omega$ را بطور محسوس تغییر نخواهد داد. بنابراین چنانچه مقادیر n_i (n و n_1 و n_2 و) چنان باشند که Ω بیشترین مقدار خود را داشته باشد می‌شود نوشت:

$$\delta \ln \Omega = - \sum (\delta n_i \ln n_i) = 0. \quad (4-8)$$

بنابراین شرایط لازم برای اینکه Ω بیشترین مقدار ممکن را داشته باشد این است که معادلات (۴-۵) و (۴-۶) و (۴-۸) با هم ارضاء شوند. تعیین مقادیر سری n_i برای محتمل‌ترین حالت توزیع، با استفاده از روش ضرایب نامعین انجام می‌گیرد. برای این منظور می‌توان معادله (۴-۵) را در ضریب ثابت β (دیمانسیون β عکس انرژی است) ضرب نمود.

$$\sum \beta \varepsilon_i \delta n_i = 0. \quad (4-9)$$

همینطور از ضرب معادله (۴-۶) در ضریب ثابت و بدون بعد α خواهیم داشت:

$$\sum \alpha \delta n_i = 0. \quad (4-10)$$

از جمع سه معادله (۴-۱۰) و (۴-۹) و (۴-۸) خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^{i=r} (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta n_i = 0. \quad (4-11)$$

به عنوان مثال:

$$\begin{aligned}&(\ln n_1 + \alpha + \beta \varepsilon_1) \delta n_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta \varepsilon_2) \delta n_2 \\ &+ (\ln n_3 + \alpha + \beta \varepsilon_3) \delta n_3 + (\ln n_4 + \alpha + \beta \varepsilon_4) \delta n_4 \\ &+ \dots + (\ln n_r + \alpha + \beta \varepsilon_r) \delta n_r = 0.\end{aligned}$$

برای حل معادله (۴-۱۱) لازم است هر یک از پرانتزها به تنهایی برابر صفر شود.

$$\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

یا

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (4-12)$$

و برای مجموع Γ سطح یا تراز انرژی خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^{\Gamma} n_i = n = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^{\Gamma} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

یا

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{\sum_{i=1}^{\Gamma} e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$$\left(\sum_{i=1}^{\Gamma} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + e^{-\beta \varepsilon_3} + \dots + e^{-\beta \varepsilon_{\Gamma}} \right)$$

دنباله فوق را که با « p » نشان می‌دهیم بوسیله مقدار β و سطوح انرژی کوانتومی شده قابل

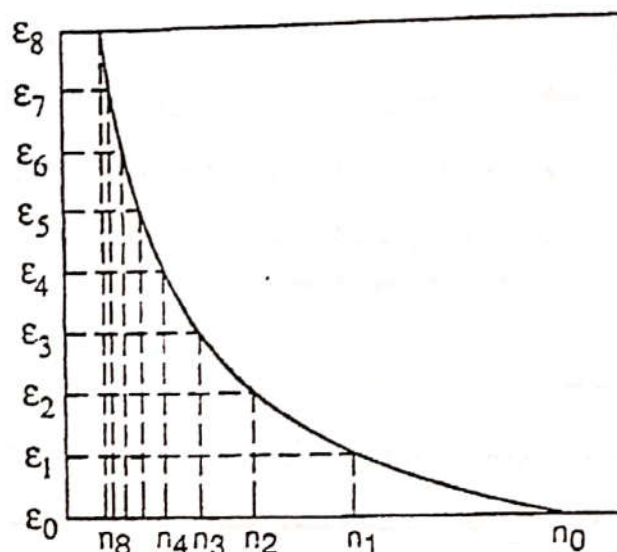
تعیین است:

$$e^{-\alpha} = \frac{n}{p} \quad \text{بنابراین}$$

و

$$n_i = \frac{n e^{-\beta \varepsilon_i}}{p} \quad (4-13)$$

بنابراین برای محتمل‌ترین حالت توزیع ذرات در سطوح انرژی (حداکثر Ω)، با افزایش انرژی هر تراز (ε_i)، تعداد ذرات اشغال‌کننده آن تراز به طور نمایی (اکسپانسیل) کاهش می‌یابد. فرم این توزیع در شکل (۴-۳) نشان داده است.



شکل (۴-۳) نمایش شماتیکی محتمل ترین حالت از توزیع ذرات در بین ترازهای انرژی

بررسی معادله (۴-۱۳) نشان می‌دهد که β می‌بایست یک مقدار مثبت باشد، در غیر این صورت مثلاً سطح بی‌نهایت انرژی دارای بی‌نهایت ذره خواهد بود. شکل واقعی منحنی نمایی (۴-۳) برای یک سیستم معین بستگی به مقدار β دارد، که خود تابع عکس دمای مطلق است.

$$\beta \propto \frac{1}{T} \quad \text{یا} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (۴-۱۴)$$

در رابطه فوق k ثابت بولتزمن می‌باشد که بر حسب ثابت گازها به صورت زیر محاسبه

می‌شود:

$$k = \frac{R}{@} = \frac{۸/۳۱۴۴}{۶/۰۲۳۲ \times ۱۰^{۲۳}} = ۱/۳۸۰۵۴ \times ۱۰^{-۲۳} \quad (\text{ژول بر درجه})$$

که در آن @ عدد آووگادرو است.

۴-۵ تأثیر دما

همانطور که گفته شد فرم توزیع نمایی ذرات در شکل (۴-۳) بوسیله β و لذا درجه حرارت تعیین می‌شود. در هر صورت با توجه به اینکه حالت ماکروسکوپی سیستم به وسیله

ثابت نگهداشتن مقادیر u ، v و n تثبیت می‌شود، بنابراین T به عنوان یک متغیر وابسته ثابت خواهد بود. اثر تغییر دما (و لذا β) بر فرم منحنی توزیع ذرات در سطوح انرژی در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. دیده می‌شود که با افزایش دما، β کاهش یافته و سطوح بالاتر انرژی به وسیله تعداد ذرات بیشتری اشغال می‌شود (پرجمعیت‌تر می‌شود) و لذا انرژی متوسط ذرات (u/n) افزایش می‌یابد. بنابراین برای مقدار ثابت از v و n ، انرژی کل سیستم (u) نیز افزایش خواهد یافت.

قبلاً گفته شد که هرگاه تعداد ذرات در یک سیستم خیلی زیاد باشد، تعداد وضعیت‌های توزیع در محتمل‌ترین حالت ($\Omega_{\max}$) خیلی بیشتر از مجموع سایر وضعیت‌های توزیع خواهد بود. بنابراین در حالتی که تعداد ذرات تشکیل‌دهنده سیستم خیلی زیاد باشد، می‌توان تعداد وضعیت‌های توزیع در محتمل‌ترین حالت ($\Omega_{\max}$) را با تعداد کل وضعیت‌های توزیع (Ω_{total}) معادل دانست.

لذا با توجه به معادلات (۲-۴) و (۴-۱۴) می‌توان نوشت:

$$\ln \Omega_{\text{total}} = \ln \Omega_{\max} = n \ln n - \sum n_i \ln n_i$$

که مقدار n_i نیز به وسیله معادله (۴-۱۳) داده شده است.

لذا:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{total}} &= n \ln n - \sum \frac{n}{p} e^{-\varepsilon_i/kT} \ln \left(\frac{n}{p} e^{-\varepsilon_i/kT} \right) \\ &= n \ln n - \frac{n}{p} \sum \left[e^{-\varepsilon_i/kT} \left(\ln n - \ln p - \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= n \ln n - \frac{n}{p} (\ln n - \ln p) \sum e^{-\varepsilon_i/kT} + \frac{n}{pkT} \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \\ &= n \ln n - n \ln n + n \ln p + \frac{n}{pkT} \sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} \end{aligned}$$

$$U = \sum n_i \varepsilon_i = \sum \frac{n}{p} \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{n}{p} \sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$\sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{UP}{n}$$

اما

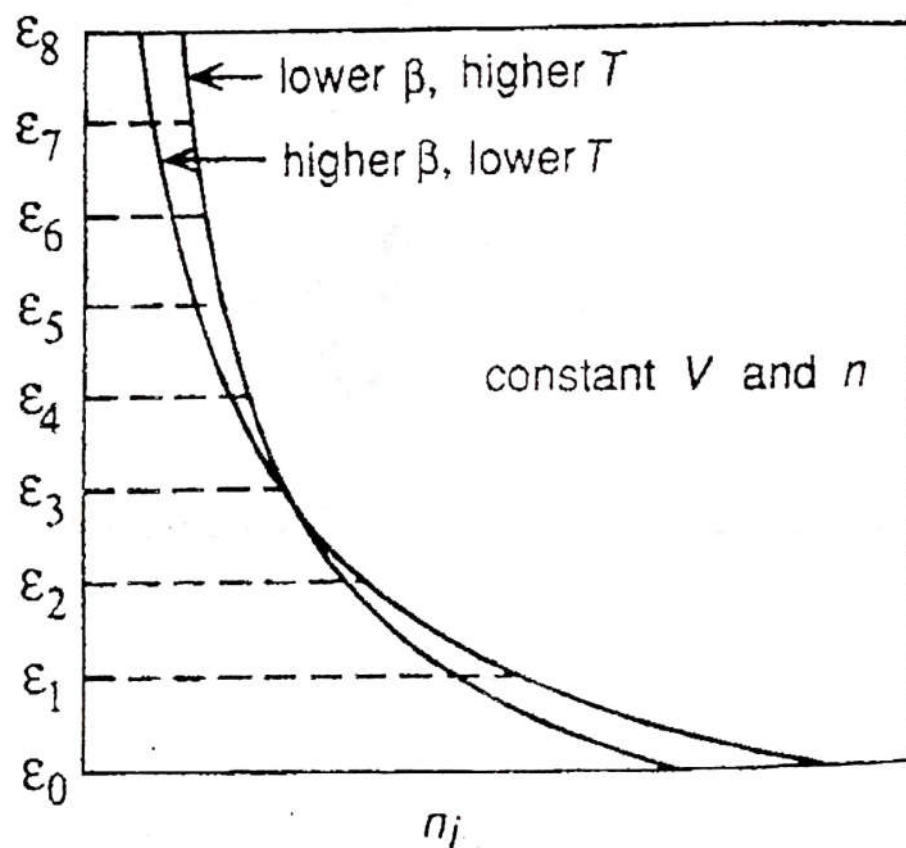
بنابراین

و لذا

$$\ln \Omega = n \ln P + \frac{U}{kT} \quad (۴-۱۵)$$

۴-۶ تعادل حرارتی در یک سیستم و معادله بولتزمن

سیستمی را در نظر بگیرید که شامل تعداد زیادی ذرات بوده و در تعادل حرارتی با یک منبع گرمایی باشد.



شکل (۴-۶) تأثیرات تغییرات دما بر محتمل ترین حالت از توزیع ذرات در بین ترازهای انرژی در یک سیستم بسته با حجم ثابت

با ثابت نگه داشتن مقادیر u ، v و n می توان حالت مجموعه سیستم و منبع گرمایی را تثبیت نمود، به طوری که:

$$u = u(\text{منبع گرمایی}) + u(\text{سیستم})$$

$$v = v(\text{منبع گرمایی}) + v(\text{سیستم})$$

$$n = \text{تعداد ذرات سیستم} + \text{منبع گرمایی با اندازه ثابت}$$

چون سیستم ذرات با منبع گرمایی در حالت تعادل حرارتی است، لذا تنها تبادل متقابل انرژی بین آنها به مقدار بسیار کوچک اتفاق می افتد. در u ، v و n ثابت برای این تبادل کوچک انرژی معادله (۴-۱۵) برای سیستم به صورت زیر نوشته می شود:

$$\delta \ln \Omega = \frac{\delta U}{kT}$$

(P فقط به مقادیر ϵ_i و T وابسته است.)

چون تبادل انرژی در حجم ثابت انجام شده است لذا:

$$\delta U = \delta q$$

یعنی تبادل انرژی به صورت تبادل گرما صورت می گیرد، لذا:

$$\delta \ln \Omega = \frac{\delta q}{kT} \quad (4-16)$$

چون تبادل گرما در دمای ثابت (T) انجام شده است، لذا به صورت برگشت پذیر بوده و از فصل ۳:

$$\frac{\delta q}{T} = \delta S$$

و لذا:

$$\delta S = k \delta \ln \Omega$$

از آنجا که Ω و S توابع حالت سیستم هستند، معادله بالا را می توان به صورت دیفرانسیل کامل نوشت که با انتگرال گیری از آن خواهیم داشت:

$$S = k \ln \Omega \quad (4-17)$$

معادله (۱۶-۴) بنام معادله بولتزمن معروف است. بنابراین معادله (۱۶-۴) رابطه کمی بین انتروپی سیستم و درجه بی‌نظمی یا بهم‌ریختگی^۱ آن را مشخص می‌سازد که در آن « Ω » به عنوان معیار بی‌نظمی (بهم‌ریختگی) عبارت است از تعداد حالات یا وضعیت‌هایی که می‌توان انرژی سیستم را در بین ذرات آن توزیع نمود. محتمل‌ترین حالت سیستم حالتی است که Ω حداکثر مقدار خود را داشته باشد (در شرایط u, v و n ثابت). لذا حالت تعادل سیستم در شرایط u, v و n ثابت حالتی است که S حداکثر باشد. بنابراین معادله بولتزمن یک مفهوم فیزیکی از انتروپی به دست می‌دهد.

۷-۴ جریان گرما و تولید انتروپی

مباحث ترمودینامیک کلاسیک نشان می‌دهند که تبادل گرما بین دو جسم با دمای مختلف (انتقال گرما از جسم گرم به جسم سرد) یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است که باعث می‌شود انتروپی تولید شود. فرآیند معکوس یعنی انتقال گرما از جسم سرد به جسم گرم به طور خودبخود غیرممکن است. با بررسی حالت میکروسکوپی سیستم نیز می‌توان نشان داد که حالت میکروسکوپی که در آن سیستم دمای یکنواخت و ثابت دارد، نسبت به حالت میکروسکوپی که اختلاف دما در سیستم وجود داشته باشد، محتمل‌تر است.

دو سیستم بسته A و B را در نظر بگیرید. انرژی سیستم A را با U_A و تعداد وضعیت‌های میکروسکوپی سیستم A را با Ω_A نشان می‌دهیم. به همین ترتیب U_B و Ω_B نشان‌دهنده انرژی و تعداد وضعیت‌های میکروسکوپی سیستم B خواهند بود. هرگاه سیستم A و B در تماس با یکدیگر قرار گیرند تعداد وضعیت‌های میکروسکوپی مجموعه برابر با حاصلضرب $\Omega_A \times \Omega_B$ خواهد بود که چون این حاصلضرب حداکثر مقدار ممکن خود را ندارد، جریان گرما از سیستم A به B یا بالعکس برقرار خواهد شد (به منظور رسیدن به محتمل‌ترین حالت یعنی حداکثر مقدار $\Omega_A \times \Omega_B$). انتقال گرما از یک سیستم به سیستم دیگر مثلاً از B به A با این شرط می‌تواند صورت گیرد که نرخ کاهش Ω_A (به علت کاهش U_A)

کمتر از نرخ افزایش Ω_B (به علت افزایش U_B) باشد. بنابراین جریان انتقال گرما از یک سیستم به سیستم دیگر مادامی که $\Omega_A \times \Omega_B$ افزایش یابد ادامه خواهد داشت و هرگاه حاصلضرب $\Omega_A \times \Omega_B$ به حداکثر مقدار ممکن خود برسد تبادل گرما متوقف خواهد شد. حالت اخیر وقتی به وجود می‌آید که میزان افزایش Ω_B در اثر دریافت گرما درست برابر با میزان کاهش Ω_A در اثر از دست دادن گرما شود. بنابراین حالت تعادل گرمایی بین دو سیستم حالتی است که انتقال گرما از سیستم A به B یا برعکس تغییری در حاصلضرب $\Omega_A \times \Omega_B$ ایجاد نکند. به عبارت دیگر:

$$\delta \ln \Omega_A \Omega_B = 0$$

فرض کنید ترتیب توزیع ذرات در B به قسمی تغییر کند که انرژی U_B به مقدار معینی افزایش یابد و هم زمان در اثر توزیع جدید ذرات در A انرژی U_B به همان مقدار کاهش یابد. ($U_A + U_B$ ثابت می‌ماند). چنانچه سطوح A بر طبق معادله (۱۳-۴) اشغال شود (در حالی که $T = T_A$) و سطوح B نیز بر طبق معادله (۱۳-۴) اشغال گردد (در حالی که $T = T_B$)، در آن صورت با توجه به محاسبات قبلی:

$$\delta \ln \Omega_A = \frac{\delta q_A}{kT_A}$$

$$\delta \ln \Omega_B = \frac{\delta q_B}{kT_B}$$

چنانچه مقدار معینی انرژی گرمایی در دمای ثابت از A به B انتقال یابد، در آن صورت:

$$\delta q_A = -\delta q_B$$

لذا:

$$\delta \ln \Omega_A \Omega_B = \delta \ln \Omega_A + \delta \ln \Omega_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{\delta q}{k}$$

بنابراین برای اینکه $\delta \ln \Omega_A \Omega_B$ صفر شود می‌بایست $T_A = T_B$ باشد. بنابراین تبادل گرما به صورت برگشت‌پذیر بین دو جسم وقتی امکان‌پذیر است که دمای دو جسم برابر باشد، زیرا فقط در این صورت است که حاصلضرب $\Omega_A \times \Omega_B$ و لذا انتروپی کل مجموعه دو سیستم $(S_A + S_B)$ ثابت باقی می‌ماند. انتقال گرما به صورت برگشت‌ناپذیر باعث افزایش حاصلضرب $\Omega_A \times \Omega_B$ می‌شود و لذا تولید انتروپی خواهد کرد. از نقطه نظر میکروسکوپی یک فرآیند برگشت‌ناپذیر فرآیندی است که سیستم را از حالتی با احتمال کمتر به حالت محتمل‌تر می‌برد و از نقطه نظر ماکروسکوپی فرآیند برگشت‌ناپذیر فرآیندی است که سیستم را از حالت غیرتعادلی به حالت تعادل می‌برد. بنابراین تحولی که از نقطه نظر ترمودینامیک کلاسیک یک فرآیند غیرممکن است از دید بررسی میکروسکوپی یک فرآیند غیرمحمول می‌باشد.

۸-۴ انتروپی وضعیتی^۱ و انتروپی حرارتی

در بحث قبلی، انتروپی به تعداد حالاتی که انرژی سیستم در بین ذرات آن قابل توزیع است مرتبط گردید و در مثالی که ذکر شد در حقیقت توزیع مجدد انرژی بین ذرات دو سیستم که در تماس حرارتی قرار دارند مورد بررسی قرار گرفت. تغییر انتروپی ناشی از این توزیع مجدد انرژی را تغییر «انتروپی حرارتی» می‌نامند. انتروپی را همچنین می‌توان از جنبه تعداد حالاتی که ذرات یک سیستم در بین خود یا در موقعیت‌های موجود در فضا می‌توانند توزیع شوند مورد بررسی قرار داد. انتروپی ناشی از این جنبه اخیر را «انتروپی وضعیتی» می‌خوانند.

در بلور را در نظر بگیرید که در شرایط مساوی از دما و فشار یکی شامل اتمهایی از عنصر A و دیگری شامل اتمهایی از عنصر B باشد. چنانچه این دو کریستال در تماس با یکدیگر قرار گیرند، فرآیند دیفوزیون اتمهای یک کریستال به داخل کریستال دیگر و بالعکس به طور خودبخود اتفاق خواهد افتاد. با توجه به خودبخودبودن این فرآیند انتروپی سیستم افزایش خواهد یافت. می‌توان پیش‌بینی کرد که هرگاه فرآیند دیفوزیون آنقدر ادامه یابد و پیش برود تا اختلاف غلظت نسبت به اتمهای A و B در دو بلور از بین برود (دو بلور دارای غلظت

^۱ - Configurational entropy

متوسط و یکنواختی نسبت به اتمهای A و B بشوند)، حالت تعادل حاصل خواهد شد، یعنی انتروپی سیستم به حداکثر مقدار خود خواهد رسید. این موضوع قابل مقایسه با مطالبی است که در بخش (۷-۴) راجع به تعادل حرارتی گفته شد که: تعادل حرارتی بین دو جسم وقتی حاصل می‌شود که شیب حرارتی دو سیستم از بین برود و دو جسم به یک دمای متعادل و برابر برسند.

دو بلور را که در تماس با یکدیگر هستند در نظر بگیرید که یکی شامل ۴ اتم از عنصر A و دیگری شامل ۴ اتم از عنصر B باشد. حالت ابتدایی این سیستم که در آن تمام چهار اتم A در سمت چپ XY و تمام چهار اتم B در سمت راست XY واقع شده‌اند، در شکل (۵-۴) نشان داده شده است.

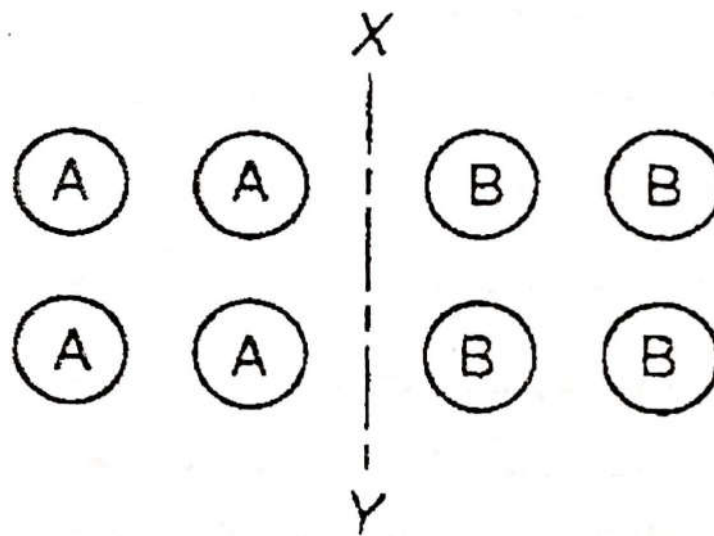
در حالت ابتدایی تنها یک وضعیت مستقل وجود دارد زیرا جابجایی اتمهای A در سمت چپ و جابجایی اتمهای B در سمت راست ایجاد وضعیت مستقل جدیدی نمی‌کند. بنابراین:

$$\Omega_{4,0} = 1$$

(علامت ۴:۰ به این معنا است که ۴ اتم A در سمت چپ XY واقع شده و هیچ اتم در سمت راست).

چنانچه یک اتم از A با یک اتم از B در طول XY جابجا شوند، اتم B می‌تواند در یکی از چهار محل موجود در کریستال A بنشیند و لذا چهار وضعیت مستقل ایجاد کند. به طور مشابه اتم A نیز می‌تواند در یکی از چهار محل موجود در کریستال B بنشیند و لذا چهار وضعیت مستقل ایجاد کند. تلفیق چهار وضعیت در کریستال A با چهار وضعیت در کریستال B، 4×4 یعنی ۱۶ وضعیت مستقل در سیستم ایجاد می‌کند. بنابراین:

$$\Omega_{4,4} = 16$$



شکل (۵-۴) تصویر نمایشی از بلور A در تماس با بلور B

چنانچه دو اتم از کریستال A با دو اتم از کریستال B جابجا می‌شوند، دو اتم A و دو اتم B به صورت ۶ می‌توانند در چهار محل موجود در کریستال A جای بگیرند. به همین ترتیب جای‌گیری دو اتم A و دو اتم B در کریستال B نیز ۶ وضعیت مختلف ایجاد خواهد کرد. تلفیق ۶ وضعیت در کریستال A با ۶ وضعیت در کریستال B ایجاد 6×6 یعنی ۳۶ وضعیت مستقل در سیستم می‌شود. بنابراین:

$$\Omega_{2,2} = 36$$

وقتی سه اتم کریستال B جابجا شوند، به سادگی ملاحظه می‌شود که مشابه حالت دوم (جابجاشدن یک اتم از A با یک اتم از B) در هر سمت ۴ وضعیت مستقل ایجاد می‌شود که در کل سیستم 4×4 یعنی ۱۶ وضعیت مستقل به وجود می‌آورد. لذا:

$$\Omega_{1,3} = 16$$

جابجایی تمام چهار اتم A با چهار اتم B نیز مشابه حالت اول تنها یک وضعیت به وجود می‌آورد:

$$\Omega_{0,4} = \left(\frac{4 \times 3 \times 2}{4!} \right) \times \left(\frac{4 \times 3 \times 2}{4!} \right) = 1$$

بنابراین تعداد کل وضعیت‌های مستقلی که در سیستم می‌تواند وجود داشته باشد $1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70$ وضعیت خواهد بود که در حقیقت عبارت است از تعداد حالاتی که چهار ذره از یک نوع با چهار ذره از نوع دیگر می‌توانند در هشت محل چیده شوند. این تعداد حالات از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\text{تعداد حالات} = \frac{8!}{4! \times 4!} = 70.$$

سیستم با احتمال مساوی می‌تواند در هر یک از ۷۰ وضعیت فوق واقع شود. بنابراین احتمال اینکه سیستم در حالت (۴:۰) باشد $\frac{1}{70}$ ، احتمال اینکه در حالت (۳:۱) باشد $\frac{16}{70}$ ، احتمال اینکه در حالت (۲:۲) باشد $\frac{36}{70}$ ، احتمال اینکه در حالت (۱:۳) باشد $\frac{16}{70}$ و بالاخره احتمال اینکه در حالت (۰:۴) باشد $\frac{1}{70}$ می‌باشد. دیده می‌شود که حالت (۲:۲) محتمل‌ترین حالت است و لذا حالت تعادل سیستم می‌باشد. این حالت همانطور که قبلاً پیش‌بینی شد مربوط به حذف هرگونه اختلاف غلظت (متعادل شدن غلظت اتمها در سیستم) در سیستم نیز هست.

با توجه به رابطه

$$S = k \ln \Omega$$

مجدداً ملاحظه می‌شود که در محتمل‌ترین شرایط (حداکثر Ω) انتروپی نیز حداکثر خواهد بود. در این مورد، افزایش انتروپی در نتیجه افزایش تعداد وضعیت‌های فضایی است که برای اتمهای دو کریستال A و B (که در تماس با یکدیگر هستند) مهیا می‌باشد. به عبارت دیگر افزایش انتروپی سیستم در نتیجه افزایش انتروپی وضعیتی (S_{conf}) می‌باشد. به طور کلی برای یک فرآیند مخلوط‌شدن می‌توان نوشت:

$$A + B \text{ (مخلوط‌شده در } u \text{ و } v \text{ و } n \text{ ثابت)} \rightarrow A + B \text{ (مخلوط‌نشده)}$$

$$\text{حالت (۲)} \rightarrow \text{حالت (۱)}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf}} &= \Delta S_{\text{conf}(2)} - \Delta S_{\text{conf}(1)} = k \ln \Omega_{\text{conf}(2)} - k \ln \Omega_{\text{conf}(1)} \\ &= k \ln \left(\frac{\Omega_{\text{conf}(2)}}{\Omega_{\text{conf}(1)}} \right) \end{aligned}$$

و هرگاه n_a اتم از A با n_b اتم از B مخلوط شوند:

$$\Omega_{\text{conf}(1)} = 1$$

$$\Omega_{\text{conf}(2)} = \frac{(n_a + n_b)!}{n_a! n_b!}$$

لذا:

$$\Delta S_{conf} = k \ln \frac{(n_a + n_b)!}{n_a! n_b!} \quad (18-4)$$

بنابراین انتروپی کل یک سیستم را می‌توان متشکل از دو جزء دانست، انتروپی حرارتی « S_{th} » که ناشی از تعداد فرم‌های توزیع انرژی در بین ذرات سیستم می‌باشد، و انتروپی وضعیتی « S_{conf} » که ناشی از تعداد وضعیت‌هایی که ذرات سیستم در موقعیت‌های خود در فضا می‌توانند مخلوط شوند می‌باشد. لذا:

$$\begin{aligned} S(\text{کل}) &= S_{th} + S_{conf} \\ &= k \ln \Omega_{th} + k \ln \Omega_{conf} \\ &= k \ln \Omega_{th} \Omega_{conf} \end{aligned}$$

چنانچه دو سیستم بسته یا دو سیستم باز با ترکیب شیمیایی یکسان در تماس حرارتی با هم قرار گیرند، تعداد وضعیت‌های فضایی ذرات آنها تغییر نکرده و لذا تغییر انتروپی وضعیتی سیستم صفر خواهد بود. بنابراین در مورد انتقال گرما در یک شیب حرارتی بین دو سیستم فوق فقط Ω_{th} تغییر می‌کند و افزایش انتروپی ناشی از انتقال گرما، که سیستم را از حالت (۱) به حالت (۲) تبدیل می‌کند از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta S(\text{کل}) = k \ln \frac{\Omega_{th(2)} \Omega_{conf(2)}}{\Omega_{th(1)} \Omega_{conf(1)}} = k \ln \frac{\Omega_{th(2)}}{\Omega_{th(1)}} = \Delta S_{th}$$

بطور مشابه در مورد مخلوط شدن ذرات A با ذرات B، چنانچه مخلوط شدن باعث توزیع مجدد ذرات در سطح انرژی نشود (به عبارت دیگر اگر $\Omega_{th(1)}$ برابر با $\Omega_{th(2)}$ باشد)، تغییر انتروپی کل سیستم (ΔS_{total}) برابر با تغییر انتروپی وضعیتی (ΔS_{conf}) خواهد بود. چنین حالتی فقط برای «مخلوط‌های ایده‌آل» صادق است و یک استثناء می‌باشد تا یک قانون. بنابراین در حالت کلی برای مخلوط شدن دو یا چند عنصر خالص در u و v و n ثابت $\Omega_{th(2)} \neq \Omega_{th(1)}$. در عمل در مورد مخلوط‌های غیرایده‌آل (مخلوط‌های حقیقی) اختلاط کاملاً اتفاقی ذرات تشکیل‌دهنده سیستم واقع نشده و خوشه‌ای شدن یا جدا شدن ذرات سبک و دسته‌بندی شدن مخلوط (به علت میل به ایجاد ترکیب) ممکن است اتفاق بیفتد. در تمام موارد

حالت تعادل مخلوط وقتی حاصل می‌شود که در u و v و n ثابت حاصل ضرب $\Omega_{th} \times \Omega_{conf}$ حداکثر مقدار ممکن را دارا باشد.

۴-۹ خلاصه

۱- هر حالت میکروسکوپی معین از یک سیستم، که بوسیله ثابت نگهداشتن متغیرهای مستقل سیستم مشخص می‌شود، خود از تعداد بسیار زیادی حالات میکروسکوپی تشکیل شده است. هر حالت میکروسکوپی بوسیله روش معینی که انرژی حرارتی سیستم در بین اجزاء آن توزیع شده است (نحوه توزیع انرژی) و بوسیله روش خاصی که ذرات سیستم در فضاهای موجود در دسترس تقسیم شده‌اند، (نحوه توزیع وضعیتی) مشخص می‌شود.

۲- اگرچه یک سیستم می‌تواند با احتمال مساوی در هر یک از حالات میکروسکوپی واقع شود، اما تعداد حالات میکروسکوپی موجود در توزیع‌های مختلف کاملاً متفاوت می‌باشند. همیشه یک توزیع معین وجود دارد که شامل بیشترین تعداد حالات میکروسکوپی است و محتمل‌ترین توزیع می‌باشد. در سیستم‌های واقعی تعداد حالات میکروسکوپی موجود در محتمل‌ترین توزیع به مقدار قابل توجهی بیشتر از تمام حالات میکروسکوپی موجود در تمام توزیع‌های دیگر می‌باشد. این محتمل‌ترین توزیع که نشان‌دهنده محتمل‌ترین حالت موجودیت سیستم است، حالت تعادل ترمودینامیکی سیستم می‌باشد.

۳- رابطه بین تعداد حالات میکروسکوپی موجود برای یک سیستم (Ω) و انرژی سیستم بوسیله معادله «بولتزمن» ($S = k \ln \Omega$) مشخص می‌شود که در آن k ثابت بولتزمن است. بنابراین هرگاه موقعیتی برای یک سیستم پیش بیاید که تعداد حالات میکروسکوپی قابل دسترسی برای آن افزایش یابد، توزیع مجدد انرژی در بین ذرات یا توزیع مجدد ذرات در فضاهای موجود بطور خودبخود انجام خواهد شد تا وقتی که محتمل‌ترین توزیع، در وضعیت جدید، واقع شود. با توجه به معادله بولتزمن دیده می‌شود که در نتیجه افزایش تعداد حالات میکروسکوپی قابل دسترسی برای سیستم، انرژی سیستم افزایش می‌یابد.

۴- انتروپی کل یک سیستم از دو قسمت تشکیل می‌شود، شامل انتروپی حرارتی (S_{th}) و انتروپی وضعیتی (S_{conf}). انتروپی حرارتی از تعداد حالتی که انرژی حرارتی سیستم در بین اجزاء تشکیل‌دهنده آن می‌تواند توزیع شود (Ω_{th}) ناشی می‌شود و انتروپی وضعیتی ناشی از تعداد حالتی که ذرات در فضاها می‌توانند توزیع شوند (Ω_{conf}) می‌باشد. از آنجا که هر یک از فرم‌های توزیع انرژی با توزیع وضعیتی ذرات در فضا می‌توانند ترکیب شوند، تعداد کل حالات میکروسکوپی برابر با حاصلضرب « $\Omega_{th} \times \Omega_{conf}$ » خواهد بود. لذا با توجه به فرم لگاریتمی معادله بولتزمن انتروپی کل سیستم برابر با مجموع S_{th} و S_{conf} می‌باشد.

۵- با استفاده از تئوری کوانتم و روشهای مکانیک آماری می‌توان رابطه‌ای بین موجودیت فیزیکی سیستم (که بصورت مجموعه‌ای از ذرات در نظر گرفته می‌شود) و انتروپی سیستم بدست آورد. این رابطه یک مفهوم فیزیکی و قابل لمس برای تابع ترمودینامیکی «انتروپی» بدست می‌دهد.

۱۰-۴ مثالهای عددی

مثال ۱:

مشاهده اسپکتروسکوپی مولکولهای N_2 در یک دشارژ الکتریکی نشان می‌دهد که تعداد نسبی مولکولها در ترازهای انرژی که از رابطه زیر تبعیت می‌کند.

$$\varepsilon_i = (i + \frac{1}{2})h\nu \quad (19-4)$$

بصورت زیر می‌باشد

i	۰	۱	۲	۳
$\frac{n_i}{n}$	۱/۰۰	۰/۲۵۰	۰/۰۶۲	۰/۰۱۶

نشان دهید که با توجه به توزیع انرژی فوق گاز در حالت تعادل ترمودینامیکی می‌باشد و سپس دمای گاز را محاسبه کنید. در رابطه فوق ثابت پلانک $h = 6.6252 \times 10^{-34}$ J.s و فرکانس نوسانات S^{-1} $\nu = 7 \times 10^{-13}$ می‌باشد.

حل:

از معادلات (۱۳-۴) و (۱۴-۴) و (۱۹-۴) نتیجه می شود

$$\frac{n_i}{n} = \frac{\exp\left[-\left(i + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{kT}\right]}{P}$$

$$\frac{n_i}{n} = 0.25$$

مشاهدات نشان می دهد

$$\frac{n_1}{n} = \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = 0.25$$

بنابراین

$$\frac{h\nu}{kT} = 1.386$$

از رابطه فوق نتیجه می شود

حال با توجه به معادله (۱۳-۴)

$$P \frac{n_0}{n} = \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) = 0.5$$

$$P \frac{n_1}{n} = \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) = 0.125$$

$$P \frac{n_2}{n} = \exp\left(-\frac{5}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) = 0.031$$

$$P \frac{n_3}{n} = \exp\left(-\frac{7}{2} \frac{h\nu}{kT}\right) = 0.008$$

با نرماله کردن کسرهای فوق خواهیم داشت

$$\frac{n_0}{n} = 1 \quad \text{و} \quad \frac{n_1}{n} = 0.25 \quad \text{و} \quad \frac{n_2}{n} = 0.062 \quad \text{و} \quad \frac{n_3}{n} = 0.016$$

مشاهده می شود توزیع تعادلی محاسبه شده بر توزیع مشاهده شده در صورت مسئله منطبق است پس سیستم در حال تعادل بوده است. دمای گاز بصورت زیر محاسبه می شود.

$$T = \frac{h\nu}{1.386k} = \frac{(6.6252 \times 10^{-34})(1 \times 10^{13})}{1.386 \times 1.38054 \times 10^{-23}} = 242.K$$

مثال ۲:

ترکیب ایزوتوپ‌های سرب بر حسب درصد اتمی بصورت زیر است

درصد اتمی	جرم اتمی
۱/۵	۲۰۴
۲۳/۶	۲۰۶
۲۲/۶	۲۰۷
۵۲/۳	۲۰۸

انتروپی وضعیتی مولی سرب را محاسبه کنید.

حل:

انتروپی وضعیتی از معادله بولتزمن محاسبه می‌شود

$$S = K \ln \Omega \quad (۱۷-۴)$$

$$\Omega = \frac{(N_0)!}{(0.015N_0)!(0.236N_0)!(0.226N_0)!(0.523N_0)!}$$

از رابطه فوق N_0 تعداد کل اتمها در یک مول سرب (عدد آواگادرو) می‌باشد. با استفاده از تقریب استرلینگ رابطه فوق بصورت زیر ساده می‌شود.

$$\ln \Omega = N_0 \ln N_0 - 0.015N_0 \ln 0.015N_0 - 0.236N_0 \ln 0.236N_0 - 0.226N_0 \ln 0.226N_0 - 0.523N_0 \ln 0.523N_0$$

$$\ln \Omega = 6/498 \times 10^{23}$$

لذا

$$S_{conf} = k \ln \Omega = (1/28.54 \times 10^{-23})(6/498 \times 10^{23}) = 8/97 \text{ J/K}$$

مسایل

۴-۱. یک ظرف صلب بوسیله یک صفحه متحرک به دو قسمت با حجم مساوی تقسیم شده است. یکی از این دو قسمت محتوی یک مول گاز ایده‌آل A با فشار یک اتمسفر و قسمت دیگر محتوی یک مول گاز ایده‌آل B با فشار یک اتمسفر می‌باشد.

۱- مطلوبست محاسبه میزان افزایش انتروپی کل ظرف چنانچه صفحه متحرک برداشته شود.

۲- چنانچه قسمت اول ظرف محتوی ۲ مول گاز A می‌بود، تغییر انتروپی ظرف در اثر برداشتن صفحه و مخلوط شدن گاز چقدر می‌شد.

۳- چنانچه هر دو قسمت ظرف محتوی گاز A باشد تغییر انتروپی ظرف را در دو حالت فوق (۱ و ۲) محاسبه کنید.

۴-۲. هرگاه آلیاژ طلا و نقره را مخلوط اتفاقی از اتمهای طلا و نقره در نظر بگیریم، مطلوبست محاسبه تغییر انتروپی، وقتی ۱۰ گرم طلا با ۲۰ گرم نقره آلیاژ هموزن و ایده‌آل ایجاد نماید.

جرم اتمی طلا و نقره به ترتیب ۱۹۷ و ۱۰۷/۸۸ می‌باشد.

۴-۳. نشان دهید هرگاه n اتم از A و n اتم از B یک مخلوط اتفاقی ($random$) تشکیل بدهند، کسر تعداد کل وضعیت‌های بوجود آمده در محتمل‌ترین حالت توزیع ذرات با افزایش n کاهش می‌یابد.

۴-۴. با این فرض که آلیاژ مس - نیکل یک مخلوط اتفاقی از اتمهای مس و نیکل باشد، تعیین کنید چقدر مس را با ۱۰۰ گرم نیکل مخلوط کنیم تا انتروپی اختلاط برابر با 15 J/K شود، جرم اتمی مس و نیکل به ترتیب ۶۳/۵۵ و ۵۸/۶۹ می‌باشد.

فصل پنجم

توابع ترمودینامیکی

۱-۵ مقدمه

یک جنبه بسیار مهم از قابلیت و توان ترمودینامیک پیش‌بینی شرایط و معیارهای حالت تعادل در یک سیستم و مشخص نمودن تأثیر عوامل خارجی بر حالت تعادل سیستم می‌باشد. اهمیت و کارایی این جنبه از ترمودینامیک با کاربرد معادلات حالت سیستم (روابط بین توابع و پارامترهای حالت) روشن می‌شود. از تلفیق قانون اول و دوم ترمودینامیک در فصل سوم معادله (۱۲-۳) به صورت زیر به دست می‌آید.

$$dU = TdS - PdV$$

این معادله حالت ارتباط بین متغیرهای مستقل (S, V) و متغیر غیرمستقل (U) در یک سیستم بسته با ترکیب شیمیایی ثابت را که به عنوان تنها نوع کار بر علیه فشار خارجی تغییر حجم می‌دهد مشخص می‌سازد. تلفیق قانون اول و دوم ترمودینامیک همچنین معیاری برای حالت تعادل به صورت زیر به دست می‌دهد:

۱- در هر سیستم با انرژی داخلی ثابت و حجم ثابت، در حالت تعادل انتروپی حداکثر است.

۲- در حجم و انتروپی ثابت، در حالت تعادل انرژی داخلی حداقل است.
توسعه بیشتر ترمودینامیک تا اندازه‌ای ناشی از این واقعیت بود که S و V متغیرهای مستقل مناسبی نیستند زیرا بسادگی قابل اندازه‌گیری و کنترل نمی‌باشند. اگرچه اندازه‌گیری تجربی و

کنترل حجم نسبتاً بسادگی امکان پذیر است اما انتروپی نه بسادگی اندازه گیری می شود و نه بسادگی قابل کنترل است. بنابراین استخراج معادله ساده ای بفرم معادله (۱۲-۳) که شامل متغیرهای مستقل P و T باشد و معیاری برای تعادل سیستم در شرایط فشار و دمای ثابت بدست بدهد، مورد توجه می باشد. از طرفی انتخاب V و T به عنوان متغیرهای مستقل از نقطه نظر تئوری مناسب تر است زیرا فرآیندهای با دما و حجم ثابت، برای محاسبات تئوری با استفاده از مکانیک آماری، کاربرد بیشتری دارد. علت این مسئله این است که در یک سیستم بسته با حجم ثابت، کوانتمی شدن انرژی نیز تثبیت می شود (مقدار ϵ_i ثابت می ماند)، لذا در فرآیندهای با حجم و دمای ثابت عامل با فاکتور بولتزمن $(\exp(-\epsilon_i/kT))$ و تابع P (Partition function) که در هر دو معادله (۱۳-۴) ظاهر می شوند ثابت می ماند. بنابراین ملاحظه می شود که در این روش از محاسبات تئوری (کاربرد مکانیک آماری) برای پیش بینی و تعیین معیار تعادل سیستم، استخراج معادله حالتی که شامل متغیرهای مستقل V و T باشد، و لذا در فرآیندهای با حجم و دمای ثابت شرایط تعادل را پیش بینی کند، بسیار مناسب و مطلوب خواهد بود.

معادله (۱۲-۳) نه تنها دارای متغیرهای مستقل مناسبی نیست، بلکه نمی توان آن را برای سیستمهایی که تغییر ترکیب شیمیایی می دهند (در اثر انجام واکنش شیمیایی) یا سیستمی که کاری بجز کار $P-V$ انجام می دهد، به کار برد. از آنجا که سیستمهای مورد مطالعه در مثالورژی اکثراً همراه با تغییر ترکیب شیمیایی هستند لازم است در معادلات حالت و عواملی که به عنوان معیار تعادل به کار برده می شوند متغیرهای مربوط به ترکیب شیمیایی نیز گنجانده شوند. همچنین لازم است بجز کار تغییر حجم (کار $P-V$) اقسام دیگر کار که در سیستم ممکن است انجام شود (مثل کار الکتریکی در یک سلول گالوانیک) نیز در نظر گرفته شود.

بنابراین، اگرچه معادله (۱۲-۳) یک معادله مبنا و پایه ای در ترمودینامیک است، ولی برای استفاده کامل از مزایای کاربردی این معادله لازم است توابع ترمودینامیکی کمکی (توابع حالت) ابداع و معرفی شوند به طوری که به عنوان متغیرهای غیرمستقل بتوان بین آنها و متغیرهای مستقل مناسب تر، روابط ساده ای برقرار نمود. همچنین با این افزایش در تعداد توابع ترمودینامیکی لازم است روابط موجود بین آنها نیز مشخص شود. اغلب دیده می شود یک تابع ترمودینامیکی که بسادگی و با روشهای تجربی قابل اندازه گیری نیست توسط یک رابطه به تابع

ترمودینامیکی دیگری که به صورت تجربی قابل اندازه گیری هست مربوط می شود. نمونه ای از این روابط بصورت زیر در فصل سوم ملاحظه گردید.

$$(\partial S / \partial V)_U = P / T$$

و

$$-(\partial U / \partial V)_S = P$$

و

$$(\partial U / \partial S)_V = T$$

در این فصل توابع ترمودینامیکی A (انرژی آزاد هلمهولتز^۱ یا تابع کار)، G (انرژی آزاد گیبس^۲) و μ_i (پتانسیل شیمیایی^۳ جزء i) معرفی خواهند شد و خصوصیات آنها و روابطشان مورد بررسی و مطالعه قرار خواهد گرفت. اگرچه روابط بسیار زیادی بین توابع ترمودینامیکی P, V, T, S, U, H, A و G بدست آمده و در کتب مختلف نوشته شده است، در اینجا تنها مهم ترین و مفیدترین این روابط مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

توابع A و G به صورت زیر تعریف می شوند:

$$A = U - TS \quad (5-1)$$

و

$$G = U + PV - TS \quad (5-2)$$

$$= H - TS$$

چون A و G از ترکیب چند تابع حالت تشکیل شده اند لذا خود تابع حالت سیستم می باشند.

۲-۵ انتالپی H

همان طور که در فصل دوم مشاهده شد، هرگاه یک سیستم بسته در فشار ثابت طی تحولی از حالت ۱ به حالت ۲ تبدیل شود، طبق قانون اول می توان نوشت:

۱-Helmholtz free Energy

۲-Gibbs free Energy

۳-Chemical Potential

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

یا

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p$$

و لذا

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$$

(۲-۵)

بنابراین در یک فرآیند با فشار ثابت، تغییر انتالپی سیستم معادل است با گرمای وارد شده به سیستم با خارج شده از سیستم. لازم به تأکید است که معادله (۲-۵) فقط در مورد سیستمی به کار می‌رود که فقط کار ناشی از تغییر حجم (کار P-V) انجام بدهد. خصوصیات تابع H به طور مفصل در فصل ۶ مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۳-۵ انرژی آزاد هلمهولتز، A

چنانچه سیستمی طی یک تحول از حالت ۱ به حالت ۲ تبدیل شود از معادله (۱-۵) می‌توان نوشت:

$$(A_2 - A_1) = (U_2 - U_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

و چنانچه سیستم بسته باشد:

$$(U_2 - U_1) = q - w$$

بنابراین:

$$(A_2 - A_1) = q - w - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

چنانچه تحول در دمای ثابت انجام بشود، (دمای منبع حرارتی $T_2 = T_1 = T$) از قانون دوم ترمودینامیک می‌توان نوشت:

$$q \leq T(S_2 - S_1)$$

لذا

$$(A_2 - A_1) \leq -w$$

با توجه به معادله (۱۱-۳) حالت تساوی در معادله فوق به صورت زیر خواهد بود:

$$(A_2 - A_1) + T\Delta S_{irr} = -w \quad (۵-۳)$$

بنابراین در یک تحول برگشت پذیر، کار انجام شده به وسیله سیستم « $w_{\max}$ » برابر خواهد بود با میزان کاهش تابع A همچنین در یک تحول تک دما با حجم ثابت، که کار $P-V$ انجام نمی شود معادله (۵-۳) به صورت زیر درمی آید.

$$(A_2 - A_1) + T\Delta S_{irr} = 0 \quad (5-4)$$

یا

$$dA + TdS_{irr} = 0$$

بنابراین چنین تحولی در صورتی می تواند بطور خودبخود انجام شود که dA منفی بشود، به عبارت دیگر در یک تحول در صورتی انترپی تولید می شود که A کاهش یابد. با توجه به اینکه در حالت تعادل ترمودینامیکی $dS_{irr} = 0$ ، بنابراین در هر فرآیندی از نوع فوق حالت تعادل در شرایطی خواهد بود که:

$$dA = 0 \quad (5-5)$$

بنابراین در یک سیستم بسته که در شرایط T و V ثابت نگهداشته می شود، انرژی آزاد هلمهولتز فقط می تواند کاهش یابد یا ثابت بماند، و حالت تعادل در سیستم وقتی حاصل می شود که سیستم کمترین مقدار A را داشته باشد. پس در شرایط دما و حجم ثابت می توان از تابع A به عنوان معیار تعادل سیستم استفاده نمود.

این معیار تعادل را می توان با بررسی سیستم زیر بیشتر تشریح نمود. n اتم از یک عنصر را در نظر بگیرید که در داخل یک محفظه با حجم ثابت قرار داشته و می تواند به صورت فاز کریستالی جامد و فاز گازی (بخار) موجود باشد. همچنین فرض کنید محفظه فوق در داخل یک منبع حرارتی با دمای ثابت قرار گرفته بطوری که همواره دارای، دمای ثابت T می باشد. می خواهیم حالت تعادل سیستم، یعنی حالت تعادل توزیع n اتم بین دو فاز جامد و گازی را تعیین کنیم. در شرایط دما و حجم ثابت برای حصول حالت تعادل می بایست توزیع فوق به قسمی انجام شود که انرژی آزاد هلمهولتز حداقل بشود. با توجه به معادله (۵-۱):

$$A = U - TS$$

حداقل مقدار A به وسیله مقادیر کم u و مقادیر زیاد s حاصل می شود. دو حالت حدی از موجودیت سیستم عبارتند از:

۱- وقتی که تمام n اتم به صورت کریستالی باشند و فاز بخار نداشته باشیم.

۲- وقتی که تمام n اتم به صورت بخار باشد و فاز کریستالی نداشته باشیم.

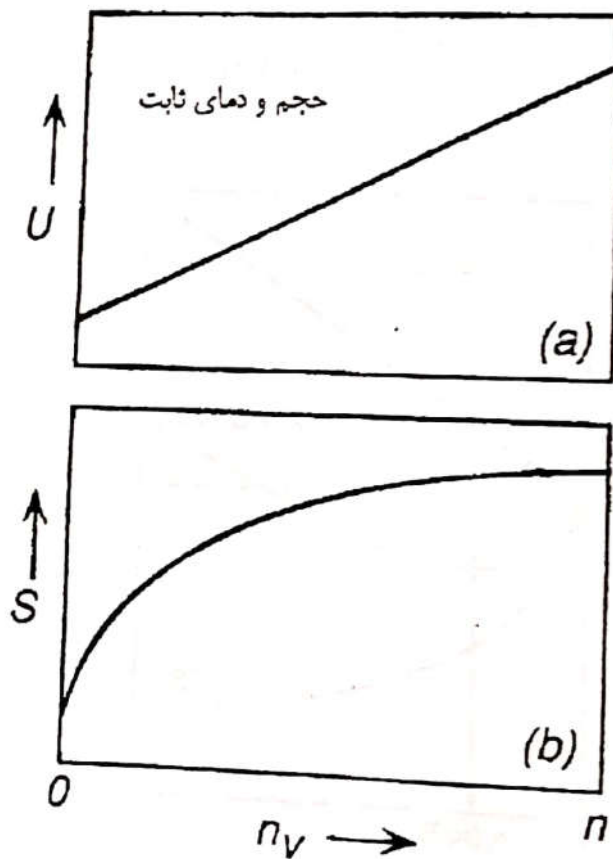
فرض کنید سیستم در حالت (۱) باشد. در فاز کریستالی جامد اتمها به وسیله نیروی بین اتمی در شبکه کریستال و نزدیک بهم نگهداشته می شوند. بنابراین هرگاه یک اتم بخواهد از سطح بلور جدا شده و وارد فضای خلأ بالای آن بشود، می بایست مقداری کار بر علیه نیروی جاذبه اتم و کریستال انجام گیرد. برای اینکه این جداشدن اتم از شبکه کریستال به صورت تک دما انجام شود، انرژی مورد نیاز برای جداشدن می بایست به صورت انرژی حرارتی از منبع حرارتی به سیستم منتقل شود. این جریان گرما از منبع حرارتی به سیستم، به نوبه خود، باعث افزایش انرژی داخلی و انتروپی سیستم می شود. (سیستم با یک اتم گازی و $n-1$ اتم جامد نسبت به سیستم با n اتم جامد، دارای وضعیت های اتفاقی بیشتری است لذا دارای انتروپی بیشتر می باشد).

چنانچه فرآیند تبخیر ادامه یابد، یعنی اتمهای بیشتری از فاز جامد خارج شده و وارد فاز گازی شوند، انتقال گرما از منبع حرارتی به سیستم نیز ادامه می یابد و متعاقباً انرژی داخلی و انتروپی سیستم افزوده می شود. وقتی عاقبت تمام n اتم در فاز گازی واقع شوند، انتروپی و انرژی داخلی سیستم (در حجم و دمای ثابت) حداکثر مقدار خود را خواهد داشت (در مقایسه با سیستم شامل n اتم جامد که حداقل انتروپی و انرژی داخلی را دارد). تغییرات انرژی داخلی « U » و انتروپی « S » بر حسب تعداد اتمهایی که در فاز گازی واقع می شوند « n_v » را می توان توسط روشهای مکانیک آماری محاسبه نمود. این ارتباط در شکل (۵-۱a) و (۵-۱b) نشان داده شده است. چون انتقال یک اتم از فاز جامد به فاز گازی باعث می شود انرژی داخلی سیستم به مقدار ثابت و معینی افزایش یابد، U بر حسب n_v به صورت خطی افزایش می یابد، همان طور که در شکل (۵-۱a) نیز نشان داده شده است. تغییرات « S » بر حسب « n_v » همانطور که در شکل (۵-۱b) دیده می شود خطی نیست و سرعت افزایش S یعنی شیب منحنی با افزایش n_v کاهش می یابد. تغییرات A (یعنی $U-TS$) بر حسب n_v در شکل (۵-۲) نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که به ازاء یک مقدار معین از n_v که با $n_v(eq,T)$ مشخص شده است، A حداقل مقدار را خواهد داشت. در این حالت که مشخص کننده حالت بینابینی از حداکثر شدن « S » و حداقل شدن « U » می باشد، فاز گازی به فشار بخار تعادلی در

دمای T خواهد رسید. (ماده جامد فشار بخار تعادلی خود را در دمای T اعمال خواهد کرد). چنانچه رفتار بخار ایده آل باشد، در آن صورت فشار بخار که فشار بخار سیرشده نیز خوانده می شود، از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$p = \frac{n_v(eq,T) kT}{(V - V_s)}$$

که در آن V حجم ظرف است و V_s حجم فاز جامد می باشد. k نیز ضریب ثابت بولتزمن است.

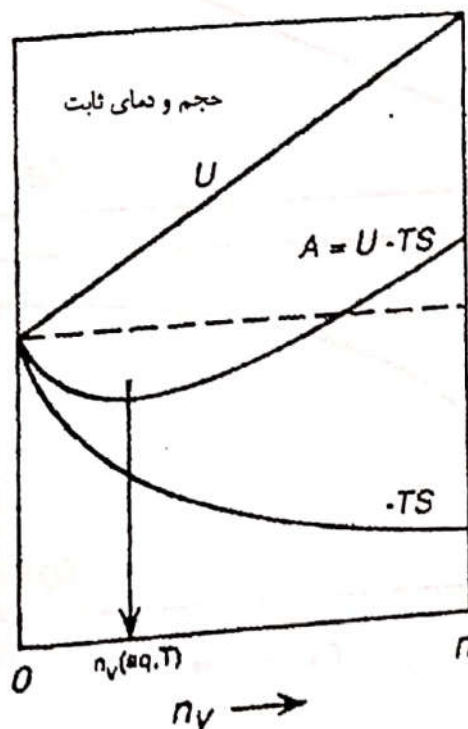


شکل (۵-۱) تغییرات انرژی داخلی و انتروپی بر حسب تعداد اتمها در فاز گازی، در یک سیستم گاز - جامد با حجم و دمای ثابت

با افزایش دما جمله $(-TS)$ ، در رابطه انرژی آزاد، نسبت به جمله (U) فزونی گرفته و لذا در دماهای بالاتر مقادیری از U و $-TS$ که باعث حداقل شدن A می‌شود به ازاء مقادیر بزرگتری از n_v حادث خواهد شد. این موضوع در شکل (۵-۳) به خوبی نشان داده شده است. این شکل که برای دو دمای T_1 و T_2 ($T_1 < T_2$) رسم شده است نشان می‌دهد که با افزایش n_v از T_1 به T_2 ، $n_{v(eq,T)}$ نیز افزایش می‌یابد و لذا فشار بخار سیرشده نیز طبق روابط زیر افزایش خواهد یافت.

$$P(at T_1) = \left[\frac{n_{v(eq,T_1)} k T_1}{V - V_{s(at T_1)}} \right]$$

$$P(at T_2) = \left[\frac{n_{v(eq,T_2)} k T_2}{V - V_{s(at T_2)}} \right]$$



شکل (۵-۳) تصویری از معیار تعادل در یک سیستم بسته گاز-جامد، با حجم و دمای ثابت

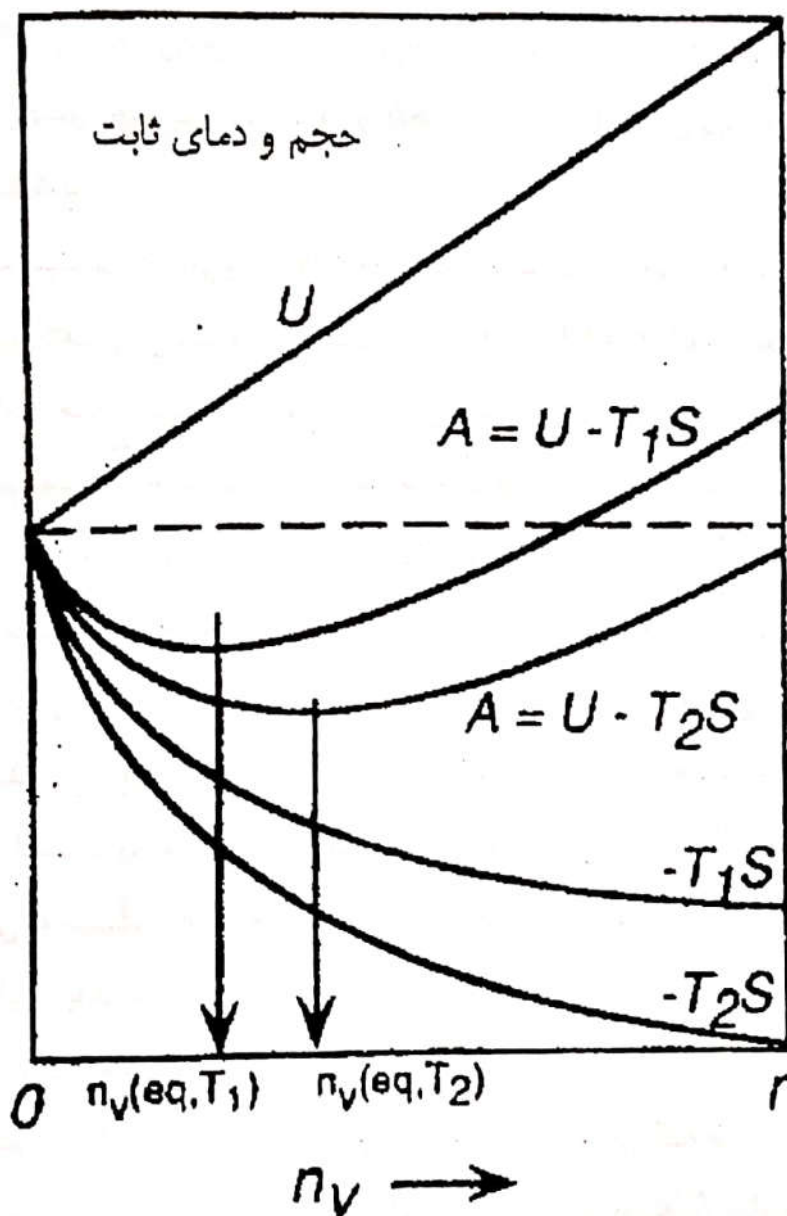
در فصل ۷ خواهیم دید که فشار بخار سیر شده با افزایش درجه حرارت بصورت نمایی (اکسپانسیل) افزایش می یابد.

در سیستم با حجم ثابت حداکثر دمایی که فاز جامد و گاز با هم می توانند وجود داشته باشند، درجه حرارتی است که در آن حداقل A به ازاء $n_v = n$ حادث می شود. در بالاتر از این دما سهم انتروپی در رابطه انرژی آزاد نسبت به سهم انرژی داخلی کاملاً غالب بوده و لذا تمام n اتم در فاز گازی واقع می شود. در چنین درجه حرارتی فشار ظرف (محفظه محتوی گاز و جامد) کمتر از فشار بخار سیر شده بوده و فقط به یکی از دو روش زیر می توان باعث تولید مجدد فاز جامد شد.

۱- کاهش حجم سیستم ۲- افزایش تعداد اتمها در سیستم. برعکس وقتی دما کاهش می یابد، $n_v(eq, T)$ نیز کاهش می یابد و در حالت حدی وقتی $T = 0K$ شود، سهم انتروپی در رابطه انرژی آزاد کاملاً حذف شده و حداقل A به ازاء حداقل U حادث خواهد شد، یعنی وقتی که تمام n اتم بصورت جامد باشد. چنانچه منبع گرمایی با دمای ثابت که در تماس حرارتی با سیستم است، خود دارای حجم ثابت باشد و بصورت بی دررو نگهداری شود، در آنصورت مجموعه سیستم و منبع حرارتی دارای انرژی داخلی U و حجم ثابت خواهد بود. بنابراین حالت تعادل در این سیستم مرکب وقتی حاصل می شود که این مجموعه دارای حداکثر انتروپی باشد. این موضوع را به این صورت می توان تشریح و تجسم نمود که: انتروپی سیستم مرکب برابر است با مجموع انتروپی منبع گرمایی و انتروپی سیستم با حجم ثابت. انتقال گرما از منبع گرمایی به سیستم باعث خواهد شد که انتروپی منبع گرمایی کاهش یافته و انتروپی سیستم افزایش یابد. در هر حال چنانچه تعداد اتمهای گازی در فاز بخار کمتر از تعداد اتمهای لازم برای حالت تعادل باشد، در آنصورت فاز جامد بطور خودبخود تبخیر خواهد شد تا فشار بخار سیستم با فشار بخار سیر شده برابر شود یعنی تا زمانی که فشار بخار موجود کمتر از فشار بخار سیر شده در دمای T باشد انتقال حرارت از منبع گرمایی به سیستم و تبخیر خودبخود جامد ادامه خواهد داشت. در طی این فرآیند، انرژی حرارتی q از منبع گرمایی بطور خودبخود به سیستم منتقل شده و لذا انتروپی منبع حرارتی به اندازه $\frac{q}{T}$ کاهش می یابد و انتروپی سیستم به اندازه $\frac{q}{T} + \Delta S_{irr}$ افزایش پیدا می کند. بنابراین انتروپی سیستم

مرکب (مجموعه سیستم ذرات و منبع گرمایی) به اندازه ΔS_{irr} افزایش می‌یابد. با استفاده از معادله (۵-۴) کاهش انرژی آزاد هلمهولتز در اثر فرآیند فوق عبارت خواهد بود از:

$$\Delta A = -T\Delta S_{irr}$$



شکل (۵-۳) تأثیر دما بر حالت تعادل یک سیستم بسته گاز - جامد، با حجم ثابت

بنابراین حداقل تابع A در سیستم با حجم و دمای ثابت به ازاء حداکثر تابع « S » در سیستم مرکب با « u » و « v » ثابت حادث می‌شود. بطور مشابه چنانچه تعداد اتمها در فاز گازی بیش از تعداد تعادلی آن باشد، در آن صورت اتمهای گازی بطور خودبخود متراکم شده و به فاز جامد تبدیل خواهند شد و این فرآیند تا رسیدن سیستم به حالت تعادل ادامه پیدا خواهد کرد. در طی این تحول حرارت از سیستم به منبع گرمایی منتقل شده و لذا انتروپی منبع گرمایی به اندازه q/T افزایش می‌یابد، انتروپی سیستم به میزان $q/T - \Delta S_{irr}$ کاهش می‌یابد و انتروپی سیستم مرکب (مجموعه سیستم ذرات و منبع گرمایی) مجدداً به اندازه ΔS_{irr} افزایش می‌یابد. باید خاطر نشان ساخت که چون در ترمودینامیک کلاسیک فقط حالت تعادل مورد بررسی قرار می‌گیرد، بنابراین حالتی که به ازاء T و V ثابت دارای کمترین A باشد مورد توجه است. اگرچه از نقطه نظر مکانیک آماری تمام مقادیر n_v در محدوده $0 \leq n_v \leq n$ در دمای T و حجم V امکان پذیر می‌باشند، احتمال اینکه n_v حتی به مقدار بسیار ناچیز با $n_{v(eq,T)}$ اختلاف داشته باشد خیلی خیلی کم است. این احتمال آنقدر کم است که می‌توان گفت خارج شدن یک سیستم بطور خودبخود از حالت تعادل (انحراف n_v از $n_{v(eq,T)}$) غیرممکن است.

۴-۵ انرژی آزاد گیبس، G

برای یک سیستم که در اثر تحول از حالت ۱ به حالت ۲ تغییر حالت پیدا کند معادله (۵-۲) را به صورت زیر می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned}(G_2 - G_1) &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)\end{aligned}$$

برای یک سیستم بسته طبق قانون اول:

$$(U_2 - U_1) = q - w$$

لذا

$$(G_2 - G_1) = q - w + (P_2 V_2 - P_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

چنانچه تحول به صورتی انجام گیرد که $T_1 = T_2 = T$ ، همان دمای منبع گرمایی است که با سیستم تبادل حرارت می‌نماید و چنانچه $P_1 = P_2 = P$ باشد که همان فشار خارجی ثابت است که بر علیه آن تغییر حجم صورت می‌گیرد، در آن صورت:

$$(G_2 - G_1) = q - w + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) \quad (5-6)$$

در رابطه مربوط به قانون اول، « w » تمامی کاری است که سیستم در طی یک فرآیند انجام می‌دهد، یعنی اگر سیستم علاوه بر کار ناشی از انبساط، کار الکتریکی یا کار شیمیایی هم انجام دهد، w شامل این دو نوع کار نیز خواهد بود. بنابراین می‌توان نوشت:

$$w = w' + P(V_2 - V_1)$$

که در آن $P(V_2 - V_1)$ کار انبساطی است که سیستم با تغییر حجم بر علیه فشار خارجی ثابت (P) انجام می‌دهد و w' مجموع سایر کارهایی است که در طی تحول انجام می‌شود. از جانشین کردن رابطه بالا در رابطه (5-6) خواهیم داشت:

$$(G_2 - G_1) = q - w' - T(S_2 - S_1)$$

و چون

$$q \leq T(S_2 - S_1)$$

لذا

$$w' \leq -(G_2 - G_1) \quad (5-7)$$

و برای حالت مساوی

$$-w' = (G_2 - G_1) + T\Delta S_{irr} \quad (5-8)$$

لذا برای یک تحول تک‌دما و در فشار ثابت که در طی آن بجز کار انبساطی هیچ نوع کار دیگری انجام نمی‌شود، یعنی $w' = 0$ ، خواهیم داشت:

$$(G_2 - G_1) + T\Delta S_{irr} = 0$$

چنین تحولی فقط وقتی می‌تواند بطور خودبخود انجام شود که انرژی آزاد در اثر آن کاهش یابد. چون شرط تعادل ترمودینامیکی این است که $dS_{irr} = 0$ باشد، لذا برای یک تحول تک‌دما و در فشار ثابت تعادل به وسیله رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$dG = 0 \quad (5-9)$$

بنابراین در یک سیستم که تحت تحولی با فشار و دمای ثابت قرار می‌گیرد، انرژی آزاد G گیبس فقط می‌تواند کاهش یابد یا ثابت بماند. لذا حالت تعادل وقتی حاصل می‌شود که

سیستم در P و T ثابت کمترین G را دارا باشد. بنابراین تابع G به عنوان معیار تعادل مورد ملاحظه می‌باشد که مورد استفاده عملی قابل توجهی دارد. این معیار تعادل در فصول بعدی در سطح وسیعی بکار گرفته خواهد شد.

۵-۵ خلاصه معادلات حاکم بر یک سیستم بسته

از معادله (۱۲-۳) داریم:

$$dU = TdS - PdV$$

که با استفاده از آن معادلات زیر را می‌توان نتیجه گرفت:

$$H = U + PV \quad \text{لذا} \quad dH = TdS + VdP \quad (5-10)$$

$$A = U - TS \quad \text{لذا} \quad dA = -SdT - PdV \quad (5-11)$$

$$G = H - TS \quad \text{لذا} \quad dG = -SdT + VdP \quad (5-12)$$

۵-۶ تغییر ترکیب و اندازه سیستم

تا بحال کلیه مباحث محدود به سیستم‌های بسته با ترکیب و اندازه ثابت بود، یعنی سیستم‌هایی که دارای تعداد مول معین و ثابتی از یک ترکیب می‌باشند. در آن حالت هر سیستم شامل دو متغیر مستقل بود که با ثابت ماندن آنها، حالت سیستم تثبیت می‌شد. چنانچه در طی یک فرآیند ترکیب و یا اندازه سیستم بتواند تغییر کند، در آن صورت مشخص نمودن فقط دو متغیر برای تثبیت حالت سیستم کافی نخواهد بود. برای مثال، نشان داده شده است که در یک فرآیند با دما و فشار ثابت حالت تعادل به ازاء حداقل G حاصل می‌شود. چنانچه ترکیب سیستم نیز قابل تغییر باشد یعنی تعداد مول سازنده‌های مختلف سیستم در اثر انجام واکنش‌های شیمیایی تغییر کند، در آن صورت حداقل G در دما و فشار ثابت به ازاء ترکیب واحد و معینی از سیستم حاصل خواهد شد. به عنوان مثال، چنانچه سیستمی شامل گازهای CO ، CO_2 و O_2 باشد، در دما و فشار ثابت T و P حداقل G وقتی حاصل خواهد شد که

واکنش $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ به تعادل برسد. بطور مشابه چون G یک تابع مقداری است و وابسته به اندازه سیستم می باشد، لازم است تعداد مول اجزاء سیستم نیز مشخص باشد. بنابراین G تابع P, T و تعداد مول کلیه اجزاء موجود در سیستم است. یعنی:

$$G = G(T, P, n_i, n_j, n_k, \dots) \quad (5-13)$$

که در آن n_i, n_j, n_k و تعداد مول سازنده های i, j, k و ... موجود در سیستم هستند لذا حالت سیستم وقتی معین خواهد شد که تمام متغیرهای مستقل تعیین شوند، با دیفرانسیل گیری از معادله (۵-۳) خواهیم داشت:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j, \dots} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, n_k, \dots} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i, n_k, \dots} dn_j + \text{etc}$$

چنانچه تعداد مول سازندگان مختلف در سیستم در طی یک فرآیند ثابت بماند، در آن صورت معادله (۵-۱۴) به صورت معادله (۱۲-۳) ساده خواهد شد. یعنی:

$$dG = -SdT + VdP$$

که از مقایسه آن با معادله (۵-۱۴) می توان نتیجه گرفت:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j, \dots} = -S$$

و

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j, \dots} = V$$

با جانشین کردن این مقادیر در معادله (۵-۱۴) خواهیم داشت:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i \quad (5-15)$$

که در این رابطه جمله آخر، مجموعه k جمله مربوط به k سازنده موجود در سیستم است و هر یک از این جملات به وسیله دیفرانسیل گرفتن از G نسبت به تعداد مول سازنده i ام در شرایط T و P و n_j ثابت بدست می آید، (n_j نشان دهنده تعداد مول هر سازنده ای بجز سازنده i می باشد).

۷-۵ پتانسیل شیمیایی

عبارت $(\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j,\dots}$ بنام پتانسیل شیمیایی سازنده i خوانده می شود و با μ_i نشان داده می شود، یعنی:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,\dots} \equiv \mu_i \quad (5-16)$$

پتانسیل شیمیایی سازنده i در یک سیستم همگن، μ_i ، عبارت است از افزایش انرژی آزادی مولی گیس در سیستم هرگاه به مقدار بسیار کم از جزء i به سیستم اضافه شود و در صورتی که این عمل در شرایطی انجام شود که T و P و تعداد مول سایر سازندگان سیستم بجز i ثابت بماند. و یا می توان گفت هرگاه سیستم به اندازه کافی بزرگ باشد به طوری که افزایش یک مول از سازنده i در شرایط T و P ثابت سیستم، باعث تغییر قابل ملاحظه ای در ترکیب شیمیایی سیستم نشود، در آن صورت μ_i عبارت خواهد بود از میزان افزایش G در اثر افزایش یک مول از سازنده i به سیستم. بنابراین μ_i عبارت است از مقدار افزایش قابلیت سیستم برای انجام کار به جز کار $P-V$ به ازاء افزایش یک مول i به سیستم در شرایط T ، P و ترکیب ثابت.

لذا معادله (۵-۱۵) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^k \mu_i dn_i \quad (5-17)$$

که در این معادله، تابعیت G از T و P و ترکیب شیمیایی مشخص شده است. بنابراین معادله (۵-۱۷) برای سیستمهای باز که علاوه بر گرما، ماده نیز با محیط مبادله می کنند و برای سیستمهای بسته با ترکیب شیمیایی متغیر، بکار می رود.

بطور مشابه معادلات (۳-۱۲)، (۵-۱۰) و (۵-۱۱) را با اضافه کردن جمله مربوط به وابستگی U، H و A به ترکیب شیمیایی می‌توان برای سیستمهای باز قابل استفاده نمود.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j,\dots} dn_i \quad (5-18)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j,\dots} dn_i \quad (5-19)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,\dots} dn_i \quad (5-20)$$

از ملاحظه و بررسی معادلات (۵-۱۶)، (۵-۱۸)، (۵-۱۹) و (۵-۲۰) نتیجه‌گیری می‌شود

که:

$$(5-21)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \equiv \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

لذا سری کامل معادلات از نوع (۵-۱۷) را می‌توان بترتیب زیر نوشت:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-22)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-23)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-24)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5-25)$$

بنابراین می‌توان گفت: U تابع اختصاصی^۱ از متغیرهای مستقل S، V و ترکیب شیمیایی است. H تابع اختصاصی از متغیرهای مستقل S و P و ترکیب شیمیایی است و A تابع اختصاصی از T، P و ترکیب شیمیایی می‌باشد. اگرچه تمام معادلات فوق، ماهیتاً معادلات

۱-Characteristic function

پایه‌ای و اصولی هستند، اما معادله (۵-۲۵) به دلیل کاربرد وسیع و سودمندی که دارد، اصطلاحاً معادله اساسی^۱ خوانده می‌شود.
از قانون اول می‌توان نوشت:

$$dU = \delta q - \delta w$$

از مقایسه معادله فوق با معادله (۵-۲۲) می‌توان نتیجه گرفت که برای یک سیستم بسته که در اثر یک فرآیند برگشت‌پذیر تغییر ترکیب شیمیایی می‌دهد (مثلاً واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر):

$$\delta q = TdS$$

$$\delta w = PdV + \sum \mu_i dn_i$$

جمله $\sum \mu_i dn_i$ کار شیمیایی انجام گرفته به وسیله سیستم است که در معادله (۵-۸) با w' نشان داده شد و کل کار سیستم w عبارت است از مجموع کار انبساطی^۲ و کار شیمیایی.

۵-۸ روابط ترمودینامیکی

از معادلات (۵-۲۲) تا (۵-۲۵) روابط زیر بدست می‌آید:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, comp} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, comp} \quad (5-26)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, comp} = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, comp} \quad (5-27)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, comp} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, comp} \quad (5-28)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, comp} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, comp} \quad (5-29)$$

۱-Fundamental equation

۲-کار ناشی از تغییر حجم سیستم که کار P-V نیز خوانده می‌شود.

۵-۹ روابط ماکسول

چنانچه Z یک تابع حالت باشد و x و y به عنوان متغیرهای مستقل در یک سیستم بسته با ترکیب شیمیایی ثابت انتخاب شوند. آنگاه:

$$Z = Z(x, y)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

چنانچه مشتقات جزئی فوق خود تابعی از x و y به صورت زیر باشند:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = L(x, y)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = M(x, y)$$

آنگاه خواهیم داشت:

$$dZ = Ldx + Mdy$$

و لذا

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_x$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y$$

و اما چون Z یک تابع حالت است، تغییرات آن مستقل از جهت دیفرانسیل گیری است.

یعنی:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}$$

و لذا

$$\left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_y$$

(۵-۳۰)

از افعال معادله (۵-۳۰) روی معادلات (۳-۱۲)، (۵-۱۰)، (۵-۱۱) و (۵-۱۲) یک سری معادله به شرح زیر بدست می‌آید که بنام «روابط ماکسول» شناخته می‌شوند.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5-31)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (5-32)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5-33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5-34)$$

با ملاحظه متغیرهای مربوط به ترکیب سیستم نیز می‌توان معادلات مشابهی بدست آورد. ارزش معادلات فوق در این است که این معادلات شامل تعداد زیادی کمیت‌های قابل اندازه‌گیری، (بطریق تجربی) هستند. یک نمونه از کاربرد معادلات ماکسول در اولین مثال عددی در بخش (۳-۷) ملاحظه شد که در آن با استفاده از معادله (۵-۳۳) تغییرات S نسبت به V در دمای ثابت (با اطلاع از تغییرات P نسبت به T در حجم ثابت) تعیین گردید. حال به ذکر مثال مشابهی از کاربرد روابط ماکسول می‌پردازیم. در یک سیستم بسته با ترکیب ثابت با استفاده از معادله (۳-۱۲)،

$$dU = TdS - PdV$$

می‌توان نوشت:

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

با استفاده از روابط ماکسول (۵-۳۳) معادله فوق به فرم زیر تبدیل می‌شود:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (5-34b)$$

این معادله یک خصوصیت محرز دارد و آن این است که انرژی داخلی را در یک سیستم جزئی بسته بر حسب متغیرهای قابل اندازه‌گیری T ، P و V بیان می‌کند. چنانچه سیستم از یک

مول گاز ایده‌آل تشکیل شده باشد، یعنی از معادله $PV = RT$ تبعیت کند، آنگاه چون

$$P = RT/V \text{ و } (\partial P / \partial T)_V = R/V \text{، لذا دیده می‌شود که}$$

$$(\partial U / \partial V)_T = 0$$

به عبارت دیگر انرژی داخلی گاز ایده‌آل مستقل از حجم گاز است.

به طور مشابه برای یک سیستم بسته با ترکیب ثابت از معادله (۵-۱۰)، $dH = TdS + VdP$

می‌توان نوشت:

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

با کاربرد رابطه چهارم ماکسول (معادله ۵-۳۴) در معادله فوق خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V$$

این یک معادله حالت است که تغییرات انتالپی را بر حسب تغییر کمیت‌های قابل اندازه‌گیری P ، V و T بیان می‌کند. با استدلال مشابه آنچه برای معادله (۵-۳۴b) گفته شد از معادله فوق، برای یک سیستم بسته شامل مقدار معینی گاز ایده‌آل می‌توان نتیجه‌گیری نمود که: انتالپی یک گاز ایده‌آل مستقل از فشار گاز می‌باشد.

۵-۱۰ فرمول تبدیل

فرض کنید x ، y و z سه خصوصیت از حالت یک سیستم بسته با ترکیب ثابت باشند. در این صورت برای این سیستم می‌توان نوشت:

$$x = x(y, z)$$

یا

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

برای یک تغییر حالت بسیار کوچک در صورتی که x ثابت بماند:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

یا

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

معادله فوق را می‌توان به فرم زیر نیز نوشت:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (5-35)$$

رابطه فوق بنام فرمول تبدیل مشهور است و می‌توان آن را برای هر سه پارامتر دلخواه از حالت سیستم بکار برد. از مشخصات این رابطه این است که هر یک از پارامترهای حالت فقط یک بار در صورت کسر و یک بار در مخرج کسر و یک بار در خارج پرانتز ظاهر می‌شوند.

۱۱-۵ معادله گیبس همپولتز^۱

از معادله (۵-۲):

$$G = H - TS$$

و معادله (۵-۱۲):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

در شرایط فشار ثابت می‌توان نوشت:

$$G = H + T\left(\frac{dG}{dT}\right)$$

یا

$$GdT = HdT + TdG$$

^۱ - The Gibbs-Helmholtz Equation

از تقسیم طرفین رابطه بر T^2 و مرتب کردن آن خواهیم داشت:

$$\frac{TdG - GdT}{T^2} = -\frac{HdT}{T^2}$$

که طرف اول دیفرانسیل G/T می باشد.

لذا:

$$\frac{d(G/T)}{dT} = -\frac{H}{T^2} \quad (5-36)$$

معادله (5-36) بنام معادله گیبس هلمهولتز شناخته می شود و می توان آنرا در مورد هر سیستم بسته با ترکیب ثابت که تحت فرآیند ایزوبار قرار می گیرد بکار برد. برای هر تغییر حالت ایزوبار در سیستم بسته با ترکیب ثابت معادله (5-36) را می توان بصورت زیر نوشت:

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (5-36a)$$

این معادله بخصوص در ترمودینامیک تجربی بسیار مفید است. به عنوان مثال با در دست داشتن تغییرات ΔG (تغییر انرژی آزاد واکنش) بر حسب دما که به طریق تجربی تعیین شده است می توان گرمای واکنش (ΔH) را با استفاده از معادله فوق محاسبه نمود. برعکس می توان ΔG را با استفاده از مقادیر اندازه گیری شده ΔH (بطریق تجربی) محاسبه نمود. جنبه های کاربردی مفید دیگر و مزایای کامل این معادله در فصل ۱۰ توضیح داده خواهد شد. به همین ترتیب می توان رابطه مشابهی بین A و U بدست آورد. از معادله (5-1) خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} A &= U + TS \\ &= U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

با محاسبات مشابه آنچه در بالا انجام شد رابطه زیر بدست خواهد آمد:

$$\frac{d(A/T)}{dT} = -\frac{U}{T^2} \quad (5-37)$$

این معادله فقط در مورد سیستم‌های بسته با ترکیب ثابت که تحت فرآیندی با حجم ثابت قرار گیرد بکار می‌رود. مجدداً برای یک تغییر حالت معین در شرایط فوق خواهیم داشت:

$$\frac{d(\Delta A/T)}{dT} = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

(۵-۳۷a)

۱۲-۵ خلاصه

- ۱- تابع انرژی آزاد هلمهولتز بصورت مقابل تعریف می‌شود $A = U - TS$
- ۲- تابع انرژی آزاد گیبس بصورت مقابل تعریف می‌شود $G = H - TS$
- ۳- برای یک تحول در فشار ثابت $\Delta H = q_p$
- ۴- در یک سیستم بسته با دما و حجم ثابت، تابع A فقط می‌تواند کاهش یابد یا ثابت بماند. وقتی تعادل حاصل می‌شود که A به حداقل خود برسد.
- ۵- در یک تحول با دما و فشار ثابت که در آن کار فقط از نوع کار تغییر حجم انجام می‌شود تابع G فقط می‌تواند ثابت بماند یا کاهش یابد. وقتی تعادل در سیستم حاصل می‌شود که G به حداقل مقدار خود برسد.
- ۶- تغییر انرژی داخلی بر حسب S و V و ترکیب سیستم بصورت رابطه زیر تعریف می‌شود

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

بطور مشابه توابع G و H و A را می‌توان بصورت زیر نوشت

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

۷- معادله ماکسول بصورت زیر تعریف می‌شوند:

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

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

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

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

۸- برای یک تابع حالت از x و y و z رابطه زیر همواره برقرار است

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

۹- معادله گیبس هلمهولتز

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{A}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2}$$

۱۳-۵ مثالی از کاربرد روابط ترمودینامیکی

با استفاده از روابط ترمودینامیکی می‌توان اختلاف C_P و C_V را بر حسب کمیت‌های قابل اندازه‌گیری به طریق تجربی، تعیین نمود. از معادله (۲۷-۵) می‌توان نوشت:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

لذا معادله (۸-۲):

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

به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$c_P - c_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \right]$$

از طرفی طبق تعریف:

$$A = U - TS$$

لذا

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right] \end{aligned}$$

طبق رابطه ماکسول (۵-۳۳):

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

و از فرمول تبدیل برای پارامترهای T و V ، P :

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

لذا

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

در فصل اول، ضریب انبساط حرارتی در فشار ثابت به صورت زیر تعریف شد:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

بظور مشابه ضریب تراکم پذیری در دمای ثابت به صورت زیر تعریف می شود:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

(β) عبارت است از کاهش نسبی حجم در یک سیستم در اثر افزایش فشار سیستم به اندازه یک واحد، و در دمای ثابت. علامت منفی به این منظور استفاده شده که β یک کمیت مثبت باشد).

از تلفیق روابط فوق خواهیم داشت:

$$c_p - c_v = \frac{VT\alpha^2}{\beta} \quad (5-38)$$

دیده می‌شود که طرف راست معادله فوق تنها از کمیت‌های قابل اندازه‌گیری بطریق تجربی تشکیل شده است. معادله (5-38) بخصوص برای مقایسه مقادیر محاسبه شده ظرفیت گرمایی بطریق تئوری (که معمولاً برای فرایندهای با حجم ثابت محاسبه می‌شود) و مقادیر اندازه‌گیری شده ظرفیت گرمایی بطریق تجربی (که معمولاً در شرایط فشار ثابت صورت می‌گیرد) بسیار مفید می‌باشد.

به عنوان مثال در دمای 20°C آلومینیم دارای مشخصات زیر است:

$$C_p = 24/26 \text{ j/mole.k}$$

$$\alpha = 7/0.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\beta = 1/20 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

$$\rho (\text{دانشیه}) = 2/70 \text{ gr/cm}^3$$

با توجه به اینکه وزن اتمی آلومینیم ۲۶/۹۸ می‌باشد لذا حجم مولی آلومینیم در دمای 20°C بصورت زیر محاسبه می‌شود.

$$V = \frac{26/98}{2/70 \times 1000} = 0.010 \text{ liters / mole}$$

بنابراین اختلاف بین C_p و C_v بصورت زیر محاسبه می‌شود

$$C_p - C_v = \frac{0.01 \times 293 \times (7/0.5 \times 10^{-5})^2}{1/20 \times 10^{-6}} = 0.0121 \text{ liter.atm / mole.k}$$

یا

$$C_p - C_v = 0.0121 \times \frac{8/3142}{0.08206} = 1/22 \text{ j / mole.k}$$

با توجه به مقدار ظرفیت گرمایی آلومینیم در فشار ثابت ($C_p = 24/26 \text{ J/mole.k}$) مقدار ظرفیت گرمایی در حجم ثابت محاسبه می شود.

$$C_v = 24/26 - 1/23 = 23/13 \text{ J/mole.k}$$

مسائل

۵-۱. نشان دهید در یک تغییر حالت ایزوترم گاز ایده آل، نرخ تغییرات انتروپی نسبت حجم بطور معکوس متناسب است با حجم گاز.

صحت روابط زیر را تحقیق کنید:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T} \quad 5-2$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad 5-3$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad 5-4$$

$$c_p - c_v = V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad 5-5$$

$$= \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{c_p}{c_v V \beta} \quad 5-6$$

۵-۷. ژول و تامسون نشان دادند که هرگاه یک جریان مداوم از یک گاز حقیقی (غیرایده آل) در

یک لوله کاملاً عایق شده (عایق حرارتی) مجهز به تروتل والو^۱ (شیر کاهش دهنده فشار)

برقرار کنیم، درجه حرارت گاز تغییر کرده و از حالت ۱ (P_1, T_1) به حالت ۲ (P_2, T_2)

^۱ - Throttle valve

تغییر حالت پیدا خواهد کرد. نشان دهید در این فرآیند انتالپی گاز تغییر نمی‌کند. تغییرات T بر حسب ضریب ژول - تامسون (μ_{J-T}) بصورت زیر می‌باشد:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

صحت رابطه زیر را تحقیق کنید:

$$\mu_{J-T} = -\frac{V}{c_p}(1 - \alpha T)$$

و نشان دهید برای یک گاز ایده‌آل ضریب ژول تامسون برابر با صفر می‌باشد.

۵-۸. مقادیر ΔG ، ΔS ، ΔH ، ΔU و ΔA را برای فرآیندهای زیر تعیین کنید. (نشان دهید در فرآیند d و e مقادیر مطلق انتروپی مورد نیاز است).

a. چهار فرآیند مطرح شده در مسئله ۱-۴

b. حجم یک مول گاز ایده‌آل با دما و فشار اولیه T و P طی یک فرآیند انبساط آزاد در خلاء دو برابر می‌شود.

c. یک مول گاز ایده‌آل در اثر انبساط آدیاباتیکی و رورسیبل از شرایط P_1 و T_1 به P_2 و T_2 متحول می‌شود.

d. یک مول گاز ایده‌آل در اثر انبساط ایزوبار از شرایط V_1 و T_1 به V_2 و T_2 متحول می‌شود.

e. یک مول گاز ایده‌آل در یک تحول با حجم ثابت از شرایط T_1 و P_1 به T_2 و P_2 تغییر حالت می‌دهد.

صحت روابط زیر را تحقیق کنید.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \frac{C_p}{TV\alpha} \quad ۵-۹$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \frac{C_p\beta}{T\alpha} - V\alpha \quad ۵-۱۰$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_V = -\frac{S\beta}{\alpha} \quad ۵-۱۱$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_V = T \left(1 + \frac{V\alpha}{C_v\beta} \right) \quad ۵-۱۲$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p}{C_v \beta} \quad .5-13$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -TV\left(\alpha^2 + \frac{d\alpha}{dT}\right) \quad .5-14$$

فصل ششم

ظرفیت گرمایی، انتالپی، انتروپی و قانون سوم ترمودینامیک

۱-۶ مقدمه

طی معادلات (۲-۶) و (۲-۷) ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به صورت زیر تعریف شدند:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2-6)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2-7)$$

در اینجا معرفی علامتی که به وسیله آن بتوان کمیت‌های مقداری را به ازاء یک مول از سیستم، از همین کمیت‌ها به ازاء تمام سیستم متمایز نمود، مناسب می‌باشد. چنانچه E یک خصوصیت مقداری باشد، در آن صورت E' بیان‌کننده مقدار آن خصوصیت در سیستمی شامل n مول خواهد بود و E به عنوان مقدار آن خاصیت به ازاء یک مول از سیستم بکار خواهد رفت. بنابراین برای سیستمی شامل n مول:

$$E' = nE$$

بنابراین معادلات (۲-۶) و (۲-۷) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$dU' = C_v dT = nc_v dT \quad \text{یا} \quad dU = c_v dT \quad (2-6a)$$

$$dH' = C_p dT = nc_p dT \quad \text{یا} \quad dH = c_p dT \quad (2-7a)$$

که در آن مقدار c_p و c_v عبارتند از ظرفیت‌های گرمایی مولی سیستم در فشار و در حجم ثابت. با انتگرال‌گیری از معادله (۲-۷a) بین حالت‌های (T_1, P) و (T_2, P) خواهیم داشت:

$$\Delta H = H(T_2, P) - H(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (6-1)$$

دیده می‌شود برای محاسبه وابستگی انتالپی مولی از دما تابعیت ظرفیت گرمایی مولی (c_p) از دما می‌بایست معلوم باشد. بعداً خواهیم دید که برای محاسبه تابعیت انتروپی از دما نیز اطلاع از رابطه c_p بر حسب دما ضروری است. بطور مشابه انتگرال‌گیری از معادله (۲-۷a) بین T_1 و T_2 در حجم ثابت نشان خواهد داد که برای محاسبه تابعیت انرژی داخلی از دما رابطه c_v بر حسب دما مورد نیاز است.

۲-۶ محاسبه تئوری ظرفیت گرمایی

در سال ۱۸۱۹ دولون^۱ و پتی^۲ به عنوان یک قانون تجربی اعلام کردند که ظرفیت گرمایی مولی تمام عناصر جامد برابر است با $3R$ ($= 24/9$ ژول بر درجه). تجربیات بعدی در مورد تعیین ظرفیت گرمایی عناصر مختلف نشان داد که اولاً ظرفیت گرمایی همواره با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. ثانیاً در دماهای پائین ظرفیت گرمایی جامدات کمتر از $3R$ می‌شود، همچنین در دماهای بیش از دمای محیط ظرفیت گرمایی می‌تواند بیش از $3R$ نیز باشد. شکل (۶-۱) تغییرات c_v بر حسب دما را برای چند عنصر نشان می‌دهد.

محاسبه تئوری ظرفیت گرمایی بر حسب دما یکی از اولین موفقیت‌های کاربردی تئوری کوانتم محسوب می‌شود. اولین محاسبات در این زمینه توسط اینشتین^۳ انجام گرفت. او یک کریستال جامد شامل n اتم در نظر گرفت که تمام اتمها مانند یک نوسان‌کننده هماهنگ^۴ عمل

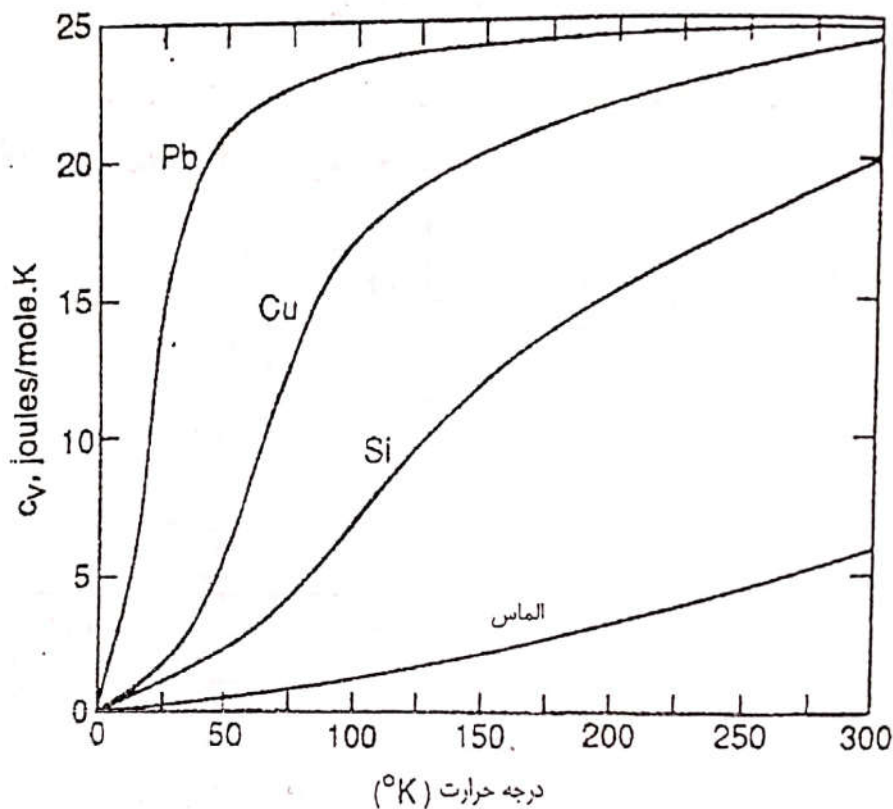
۱-Dulong

۲-Petit

۳-Einstein

۴-Harmonic Oscillator

می‌کنند و مستقلاً در حول نقطه استقرارشان در شبکه کریستال نوسان می‌نمایند. از آنجا که رفتار هر یک از اتمها (نوسان کننده‌ها) مستقل از اتمهای مجاور فرض می‌شود (رفتار هر اتم متأثر از اتمهای مجاور نیست)، لذا هر یک از اتمها با فرکانس ثابت ν نوسان خواهد کرد.



شکل (۶-۱) ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت به عنوان تابعی از دما برای Pb، Cu، Si و الماس

(From E. D. Eastman and G. K. Rollefson. "Physical Chemistry." McGraw-Hill Book Company, New York., 1947.)

تئوری کوانتم انرژی تراز i از یک نوسان کننده هماهنگ (اوسیلاتور هارمونیک) را به صورت زیر محاسبه می‌نماید.

$$\varepsilon_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (6-2)$$

که در آن i یک عدد صحیح است که می‌تواند بین صفر تا بی‌نهایت تغییر کند، و h ثابت پلانک می‌باشد ($= 6.6252 \times 10^{-34}$ ژول.ثانیه). از آنجا که هر یک از نوسان‌کننده‌ها دارای سه درجه آزادی است (در سه جهت x و y و z امکان نوسان دارد)، لذا انرژی u' ، چنین سیستمی به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$U' = \sum n_i \varepsilon_i \quad (6-3)$$

که در آن n_i عبارت است از تعداد اتمها در تراز i ام انرژی. از جانشین کردن معادلات (6-2) و (6-3) در معادله (6-3) خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} U' &= \sum \left(i + \frac{1}{2} \right) h\nu \left[\frac{ne^{-h\nu(i+\frac{1}{2})/kT}}{\sum e^{-h\nu(i+\frac{1}{2})/kT}} \right] \\ &= \sum n h\nu \left[\frac{\sum i e^{-h\nu(i+\frac{1}{2})/kT}}{\sum e^{-h\nu(i+\frac{1}{2})/kT}} + \frac{\frac{1}{2} \sum e^{-h\nu(i+\frac{1}{2})/kT}}{\sum e^{-h\nu(i+\frac{1}{2})/kT}} \right] \\ &= \sum n h\nu \left[\frac{\sum i e^{-h\nu i/kT}}{\sum e^{-h\nu i/kT}} + \frac{1}{2} \right] \\ &= \frac{3}{2} n h\nu \left[1 + \frac{\sum i e^{-h\nu i/kT}}{\sum e^{-h\nu i/kT}} \right] \end{aligned}$$

هرگاه فرض شود:

$$\sum i e^{-h\nu i/kT} = \sum i x^i$$

که در آن:

$$x = e^{-h\nu/kT}$$

می‌توان نوشت:

$$x(1 + 2x + 3x^2 + \dots) = \frac{x}{(1-x)^2}$$

و

$$\sum e^{-h\nu i/kT} = \sum x^i = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{(1-x)}$$

که در آن صورت:

$$\begin{aligned} U' &= \frac{3}{2} n h \nu \left[1 + \frac{2x}{1-x} \right] \\ &= \frac{3}{2} n h \nu \left[1 + \frac{2e^{-h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} \right] \\ &= \frac{3}{2} n h \nu + \frac{3 n h \nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)} \end{aligned} \quad (6-4)$$

معادله (۶-۴) رابطه بین انرژی سیستم و درجه حرارت را بدست می‌دهد. با توجه به تعریف ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و اینکه در هر سیستم با حجم ثابت کوانتومی شدن سطوح انرژی نیز ثابت می‌ماند، چنانچه از معادله (۶-۴) نسبت به T در حجم ثابت مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U'}{\partial T} \right)_v = 3 n h \nu (e^{h\nu/kT} - 1)^{-2} \frac{h\nu}{kT^2} e^{h\nu/kT} \\ &= 3 n k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \end{aligned}$$

هر گاه دمای مشخصه اینشتین θ_E ، به صورت $h\nu/k = \theta_E$ در نظر گرفته شود و n را معادل عدد آواگادرو در نظر بگیریم، ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت به صورت زیر بدست خواهد آمد:

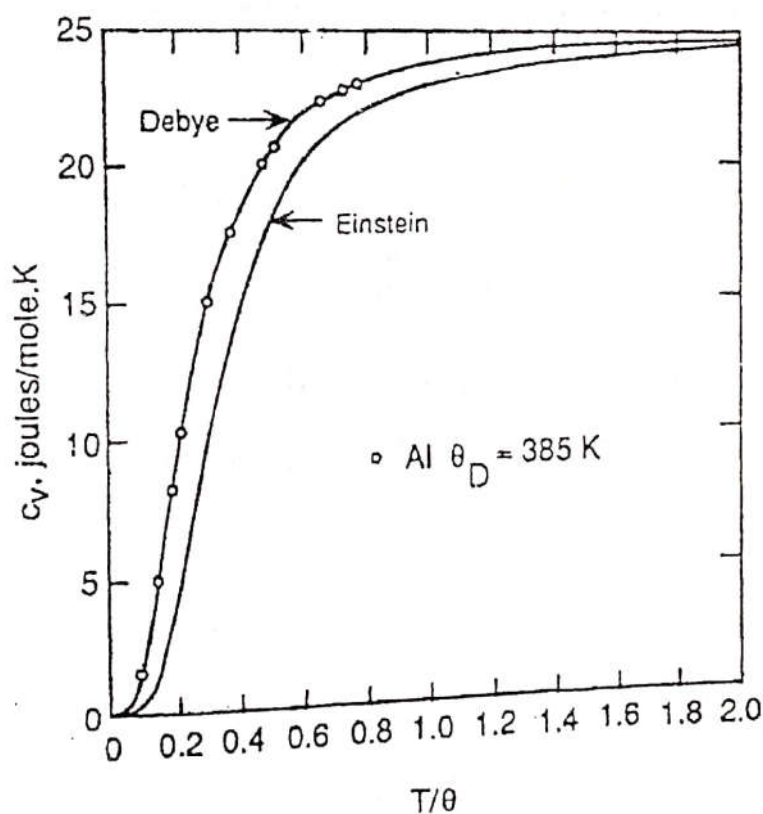
$$c_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (6-5)$$

تغییرات c_v بر حسب T/θ_E در شکل (۶-۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود با افزایش T/θ_E (و لذا با افزایش T)، c_v به سمت $3R$ میل می‌کند که این در توافق با قانون دولون و پتی است. همچنین می‌توان دید چنانچه T به سمت صفر میل کند، c_v نیز به سمت صفر میل می‌کند (مشاهدات تجربی نیز موید همین مطلب است). مقدار

θ_E - Einstein characteristic temperature

واقعی درجه حرارت اینشتین برای هر عنصر (θ_E) و فرکانس نوسان (ν) معمولاً با استفاده از معادله (۶-۵) و اطلاعات تجربی بدست آمده برای ظرفیت گرمایی، تعیین می‌شود. مقایسه مقادیر تجربی ظرفیت گرمایی و مقادیر بدست آمده از معادله اینشتین نشان می‌دهد که اگرچه در دماهای بالا معادله اینشتین در حد قابل قبولی در توافق با اطلاعات تجربی است، ولی با کاهش دما مقادیر تئوری ظرفیت گرمایی نسبت به مقادیر تجربی با سرعت بیشتری به سمت صفر میل می‌کند. این اختلاف بین مقادیر تئوری و تجربی ناشی از این واقعیت است که نوسان‌کننده‌ها همه با یک فرکانس واحد نوسان نمی‌کنند.

قدم بعدی در تکامل محاسبات تئوری ظرفیت گرمایی به وسیله «دبای»^۱ برداشته شد. او فرض کرد که محدوده فرکانس قابل دسترسی برای نوسان‌کننده‌ها مشابه محدوده موجود برای نوسانات الاستیک یک محیط جامد پیوسته است.



شکل (۶-۲) مقایسه‌ای بین ظرفیت گرمایی دبای، ظرفیت گرمایی اینشتین و ظرفیت گرمایی واقعی آلومینیوم

حد پایینی طول موجهای اینگونه نوسانات به وسیله فواصل بین اتمی در جامد تعیین می‌شود. از نظر تئوری کوتاه‌ترین طول موج مجاز دو برابر فاصله بین اتمی می‌باشد که در این صورت اتمهای مجاور مخالف یکدیگر نوسان خواهند کرد. چنانچه این کوتاهترین طول موج ($\lambda_{\min}$) را حدود 5×10^{-8} سانتی‌متر در نظر بگیریم و سرعت موج (V) در جامد 5×10^5 سانتی‌متر بر ثانیه باشد، حداکثر فرکانس نوسان در نوسان‌کننده عبارت خواهد بود از:

$$\nu_{\max} = \frac{V}{\lambda_{\min}} = \frac{5 \times 10^5}{5 \times 10^{-8}} = 1.0^{12} \text{ sec}^{-1}$$

دبای فرض کرد توزیع فرکانس به قسمی باشد که تعداد نوسانات به ازاء واحد حجم و واحد دامنه فرکانس نسبت به افزایش فرکانس (در محدوده مجاز، $0 \leq \nu \leq \nu_{\max}$) به صورت پارابولیک افزایش یابد. با انتگرال‌گیری از رابطه اینشتین در محدوده توزیع فرکانس، دبای ظرفیت گرمایی مواد جامد را به صورت زیر محاسبه نمود.

$$C_v = \frac{9nh^2}{k^2 \theta_D^2} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(1 - e^{h\nu/kT})^2} d\nu$$

که چنانچه $x = h\nu/kT$ فرض شود خواهیم داشت:

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx \quad (6-6)$$

که در آن $\nu_{\max} = \nu_D$ (فرکانس دبای) و $h\nu_D/k = \theta_D$ (دمای مشخصه دبای) 1 .

با توجه به شکل (۶-۲) می‌توان معادله (۶-۶) را با معادله اینشتین مقایسه نمود، و بخوبی دیده می‌شود که معادله (۶-۶) در دماهای پائین با دقت بسیار بالایی در توافق با اطلاعات تجربی است. در دماهای خیلی پایین معادله (۶-۶) را می‌توان به فرم زیر نوشت:

$$c_v = 1942 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \text{ joules/degree} \quad (6-7)$$

که بنام قانون T^3 دبای برای ظرفیت گرمایی در دماهای پائین خوانده می‌شود. معادله (۶-۷) کاربرد خاص و مهمی در محاسبه ظرفیت گرمایی در دماهای پائین (در دماهای کمتر از آنچه ظرفیت گرمایی به طور تجربی برای یک ماده تعیین شده است) دارد.

^۱ - Debye characteristic temperature

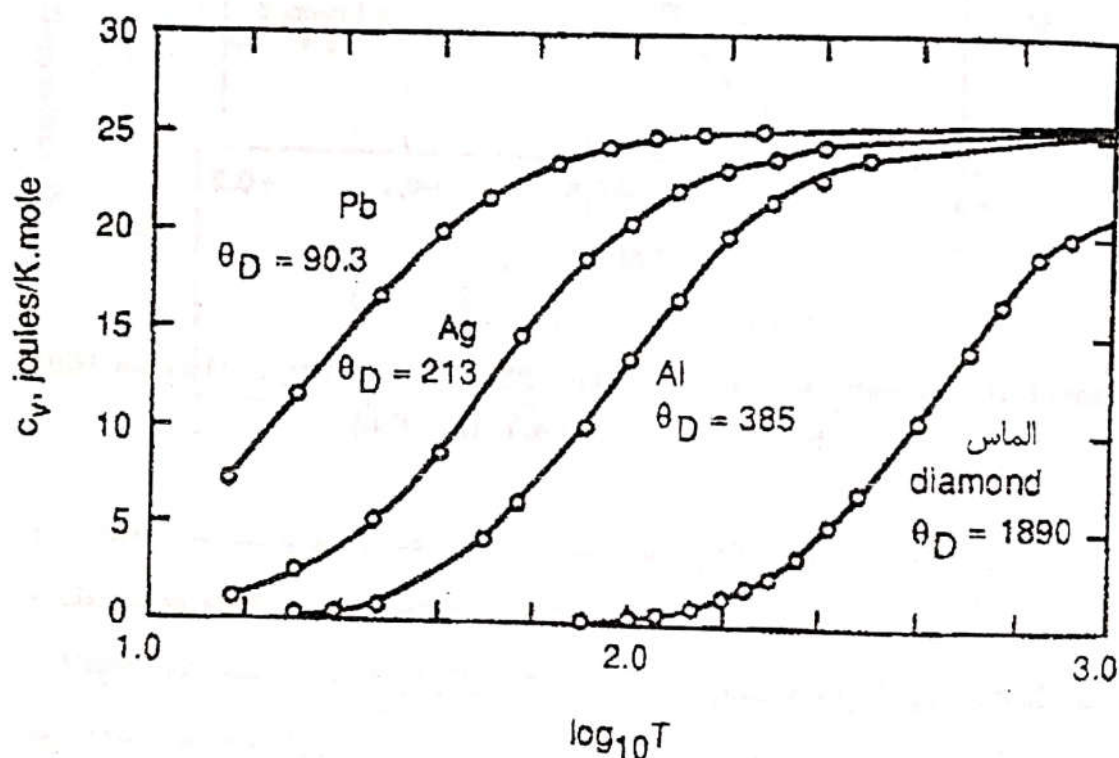
جدول (۶-۱)

Substance ماده	$\theta_D(\text{high } T)$	$\theta_D(\text{from } T^2)$
Pb	۹۰ K	
K	۹۹	
Na	۱۵۹	
Sn	۱۶۰	۱۲۷ K
Cd	۱۶۰	۱۲۹
Au	۱۸۰	۱۶۲
Ag	۲۱۳	
Pt	۲۲۵	
Zn	۲۳۵	۲۰۵
Cu	۳۱۵	۳۲۱
Mo	۳۷۹	۳۷۹
Al	۳۸۹	۳۸۵
Fe	۴۲۰	۴۲۸
C(diamond) الماس	۱۸۹۰	۲۲۳۰

در جدول (۶-۱)، دمای دبی (Debye temperature) برای تعدادی از عناصر که ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت برای آنها دقیقاً اندازه‌گیری شده، ارائه گردیده است. ستون ۱ در این جدول مقادیر θ_D را برای دماهای بالا بدست می‌دهد (این مقادیر از انطباق بین تئوری و اندازه‌گیری تجربی در دماهای نزدیک به $\theta_D/2$ که در آن ظرفیت گرمایی نسبتاً عدد بزرگی است، تعیین شده‌اند). ستون ۲ نیز مقادیر θ_D ، بدست آمده از انطباق اطلاعات تجربی در دماهای پائین و معادله (۶-۷) را ارائه می‌کند. فرکانس دبی ν_D از $3/84 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ برای

الماس تا $10^{12} \times 1/83 \text{ sec}^{-1}$ برای سرب تغییر می‌کند، که در توافق کامل با فرکانس تئوری ماکزیمم نوسانات الاستیک در جامدات می‌باشد.

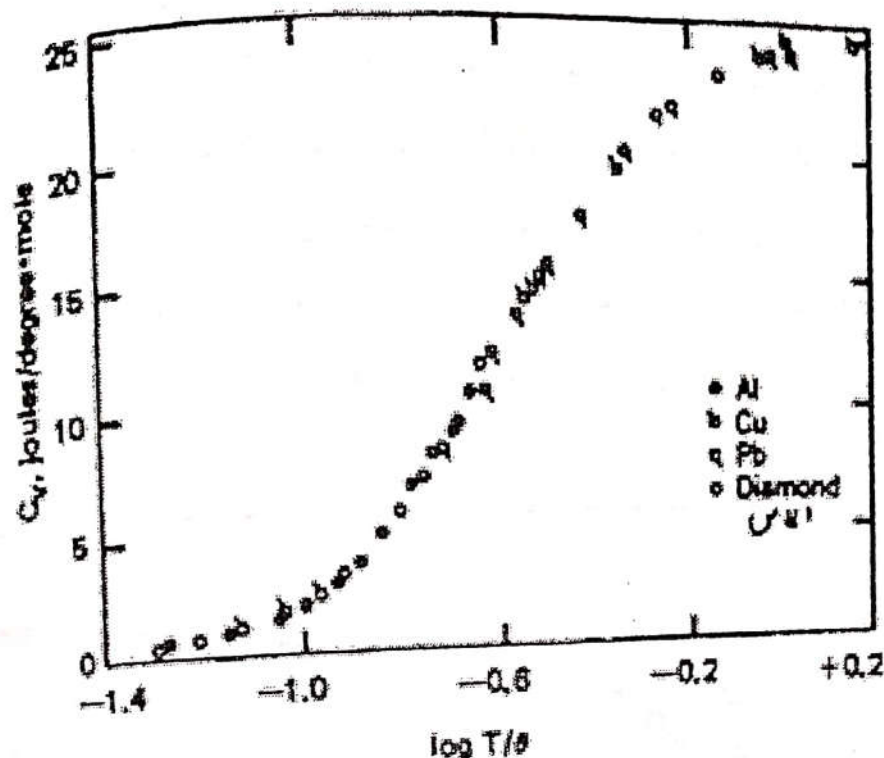
شکل (۶-۳) و (۶-۴) انطباق اطلاعات تجربی و منحنی معادله دبی را برای عناصر Pb، Al، Ag و C (الماس) نشان می‌دهد. شکل (۶-۳) نشان می‌دهد که هرگاه اطلاعات تجربی به صورت تابعی از $\log T$ رسم شود، خطوط بدست آمده تقریباً دارای شکل و فرم یکسانی خواهند بود و فقط در جهت افقی به موازات یکدیگر جابجا شده و از هم فاصله می‌گیرند. میزان جابجایی نسبی هر خط در جهت افقی متناسب با $\log \theta_D$ برای یک عنصر معین می‌باشد



شکل (۶-۳) ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت برای چند عنصر جامد.

منحنی‌ها با استفاده از معادله دبی و مقادیر مشخص شده θ_D رسم گردیده است.

(From E.D. Eastman and G.K. Rollefson, "Physical Chemistry." McGraw-Hill Book Company, New York, 1974.)

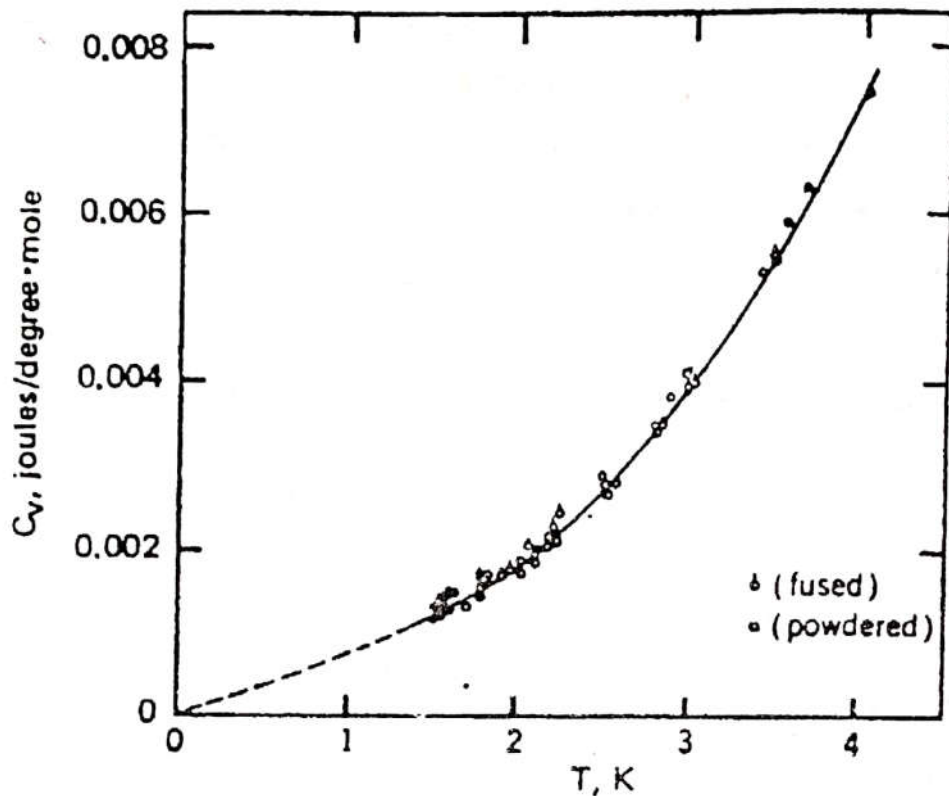


شکل (۶-۴) تغییرات C_v بر حسب $\log(T/\theta_D)$ برای چند عنصر جامد

(From E.D. Eastman and G.K. Rollefson, "Physical Chemistry." McGraw-Hill Book Company, New York, 1974.)

و لذا انتخاب مناسب برای هر عنصر باعث می‌شود، منحنی‌های $C_v - \log T/\theta_D$ برای عناصر مختلف بر هم منطبق شوند، همچنانکه در شکل (۶-۴) نشان داده شده است.

تئوری دبای مشارکت و تأثیر انرژی الکترون‌ها را در ظرفیت گرمایی مورد ملاحظه قرار نمی‌دهد. با توجه به تئوری الکترونی گازها مشخص می‌شود که میزان مشارکت الکترونی در ظرفیت گرمایی متناسب با دمای مطلق می‌باشد. لذا در دماهای بالا مقدار مطلق آن قابل ملاحظه می‌شود، همچنین در مقایسه با سهم ظرفیت گرمایی مربوط به نوسانات اتمی (که متناسب با T^3 است)، در دماهای بین صفر تا یک درجه کلوین، مشارکت الکترونی در ظرفیت گرمایی چشمگیر می‌شود. این مطلب در شکل‌های (۶-۵a) و (۶-۵b)، که در آن C_v بر حسب



شکل (۶-۵a) ظرفیت گرمایی مولی Zn در حجم ثابت و درجه حرارت کم.

(From A., A. Silvidi and J.G. Daunt, Electronic Specific Heats in Tungsten and Zinc, Phys. Rev., 77:125[1950].)

T در دماهای پائین برای Zn و W رسم شده است، پخوبی ملاحظه می شود (منحنی ها در دمای 0k دارای شیب غیر صفر هستند). منحنی های شکل (۶-۵a) و (۶-۵b) نمودار معادلات زیر هستند.

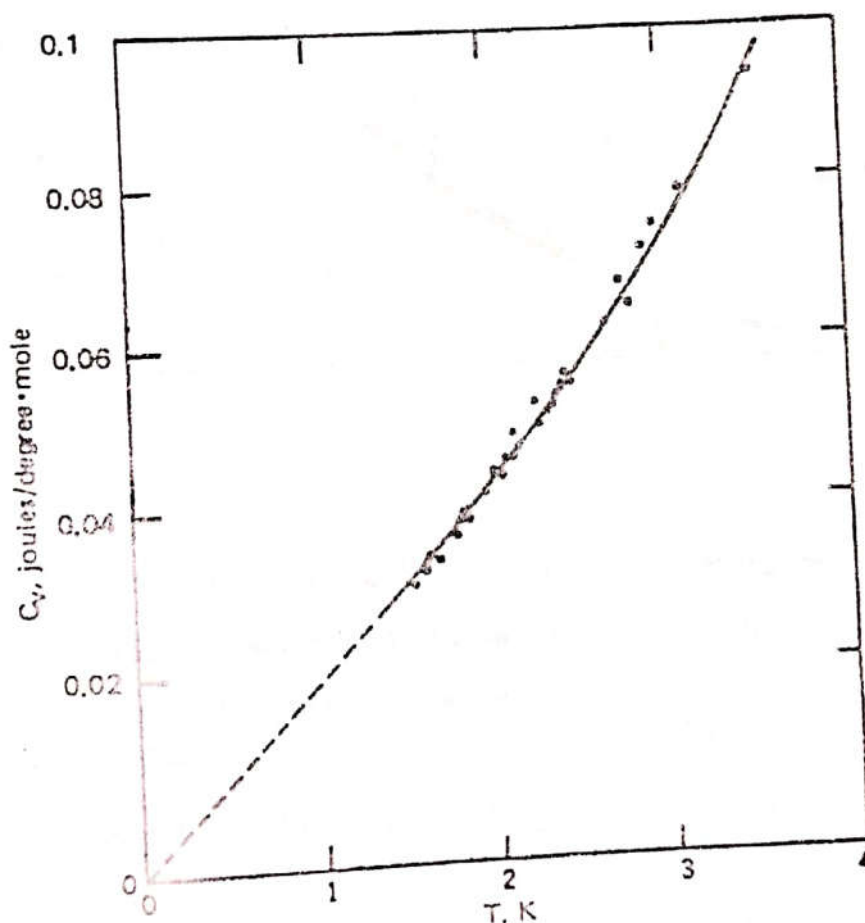
$$c_v = 1942 \left(\frac{T}{291} \right)^3 + 6/28 \times 10^{-2} T \text{ joules/degree.mole for Zn}$$

$$c_v = 1942 \left(\frac{T}{169} \right)^3 + 214 \times 10^{-2} T \text{ joules/degree.mole for W}$$

در هر دو معادله بالا جمله اول سمت چپ سهم شبکه اتمی در ظرفیت گرمایی بوده و جمله دوم سهم الکترونی در ظرفیت گرمایی می باشد. در دماهای بالا، وقتی که سهم شبکه اتمی در ظرفیت گرمایی به مقادیر معرفی شده به وسیله دولون و پتی نزدیک می شود می توان انتظار داشت که بتوان c_v را به صورت زیر نشان داد.

$$c_v = 24/94 + b T \text{ joules/degree.mole}$$

که در آن bT در حقیقت سهم الکترونی در ظرفیت گرمایی بوده و مقدار b همان ضریب T در معادله ظرفیت گرمایی در دماهای پائین می باشد. در دماهای بالا حتی وجود نوسانات غیرهارمونیک در شبکه نیز، در ظرفیت گرمایی مؤثر بوده و مشارکت می نماید.



شکل (۶-۵b) ظرفیت گرمایی مولی تنگستن در حجم ثابت و درجه حرارت کم.

(From A.A. Silvidi and J.G. Daunt. Phys. Rev., 77: 125 [1950].)

با توجه به اینکه برای محاسبات مربوط به تعیین وابستگی توابع انتالپی و انتروپی به دما، می‌بایست تابعیت ظرفیت گرمایی از دما مشخص باشد، در حال حاضر، معمولاً تغییرات $c_p - T$ برای هر ماده بطور تجربی تعیین می‌شود و سپس رابطه c_p بر حسب T بطور تحلیلی بیان می‌گردد.

۳-۶ رابطه تجربی ظرفیت گرمایی

تغییرات c_p بر حسب دما، طبق محاسبات تجربی، معمولاً به صورت رابطه‌ای با فرم کلی زیر داده می‌شود:

$$c_p = a + bT + cT^{-2}$$

باید توجه داشت که این رابطه تحلیلی c_p بر حسب دما، فقط در محدوده دمای معینی که محاسبات در آن صورت گرفته است قابل استفاده می‌باشد. به عنوان مثال Ca دارای دو آلوتروپ α و β است که اولی در دماهای کمتر از $737K$ و دومی در دماهای بیشتر از $737K$ پایدار می‌باشد. لذا برای محاسبه ظرفیت گرمایی Ca از دو معادله زیر استفاده می‌شود:

$$\alpha - Ca \quad c_p = 22/2 + 13/9 \times 10^{-3} T \text{ joules/degree.mole}$$

برای محدوده دمای 273 تا 737 درجه کلوین.

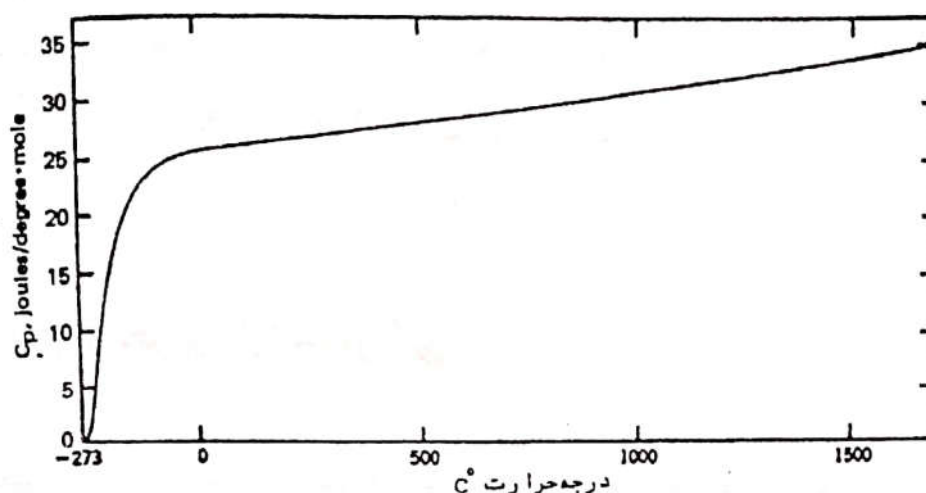
و

$$\beta - Ca \quad c_p = 6/2 + 32/4 \times 10^{-3} T + 10/5 \times 10^{-5} T^{-2} \text{ joules/degree.mole}$$

برای محدوده دمای 737 درجه کلوین تا نقطه ذوب Ca .

همانطور که در مورد $\alpha - Ca$ دیده می‌شود، اغلب در حد دقت اندازه‌گیری‌ها، نیازی به جمله سوم (cT^{-2}) در رابطه c_p نیست. در این صورت c_p بر حسب T در محدوده دمای معین شده، یک رابطه خطی خواهد بود. شکل (۶-۶) تغییرات c_p را بر حسب T برای پلاتین نشان می‌دهد. از 298 درجه کلوین تا دمای ذوب، تغییرات c_p بر حسب T که به صورت خطی راست نشان داده شده است از معادله زیر پیروی می‌کند.

$$c_p = 24/25 + 5/376 \times 10^{-3} T \text{ joules/degree.mole}$$

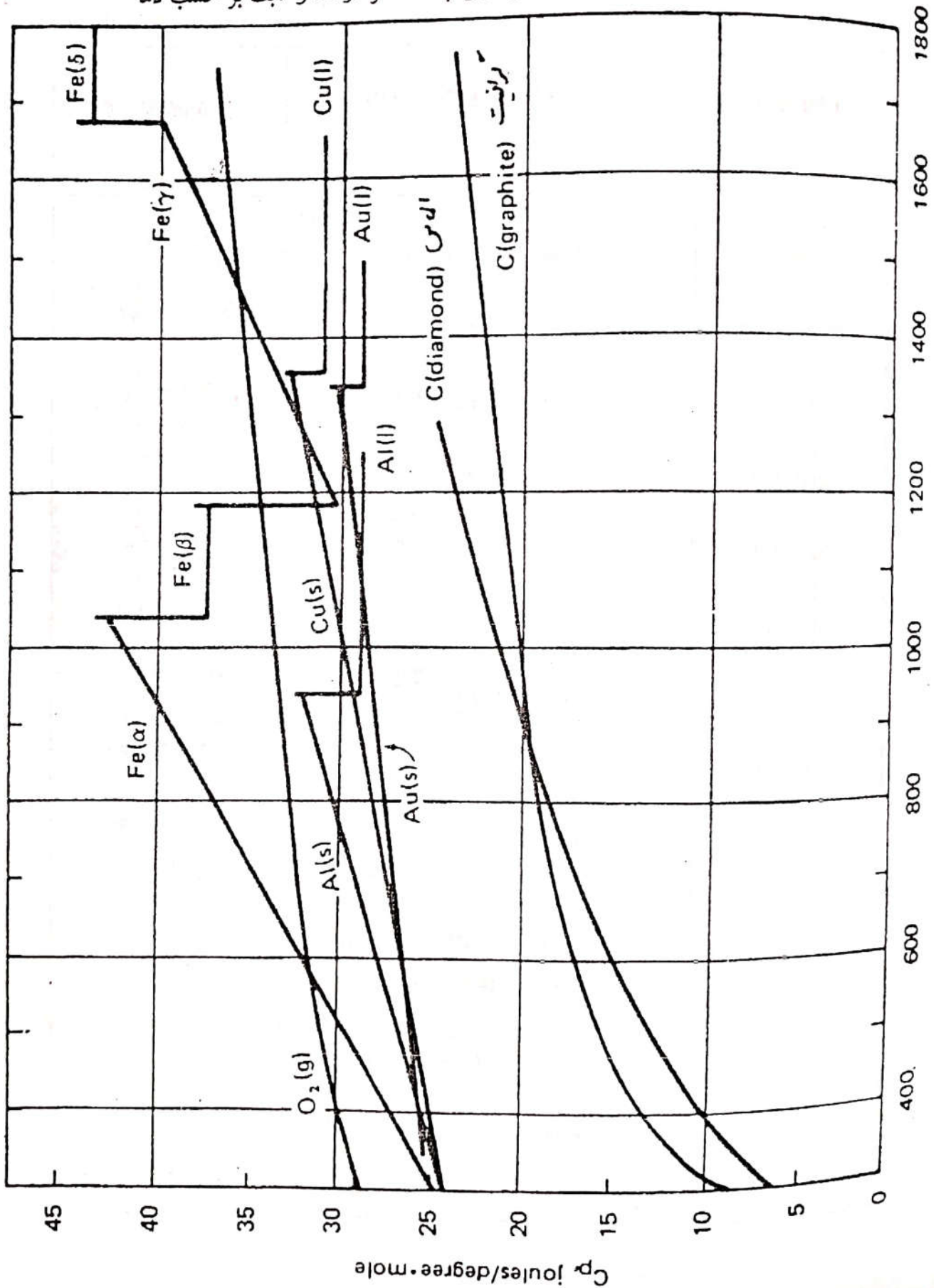


شکل (۶-۶) ظرفیت گرمایی مولی پلاتین در فشار ثابت بر حسب دما

هر وقت اطلاعات تجربی برای تعیین تابعیت c_p از دما کافی نباشد (که برای فلزات به صورت مذاب این حالت اغلب پیش می‌آید) c_p مقداری ثابت فرض می‌شود، به عبارت دیگر جمله دوم نیز از رابطه تحلیلی c_p حذف می‌شود.

تغییرات c_p بر حسب دما برای چند عنصر در شکل (۶-۷a) نشان داده شده و رابطه تحلیلی مربوطه نیز در جدول (۶-۲) ارائه گردیده است. همانطور که در شکل و جدول مذکور مشاهده می‌شود برای عناصری مانند Fe و Al در محدوده دماهای مختلف معادله c_p بر حسب T از دو جمله تشکیل شده و به عبارت دیگر معادله خطی می‌باشد. شیب این خط پس از هر مرحله تغییر فاز تغییر می‌کند و این موضوع به صورت شکستگی در نمودار c_p بر حسب T در شکل (۶-۷a) مشاهده می‌شود. مثلاً در مورد آهن چهار تغییر فاز مشاهده می‌شود که روی شکل با شکستگی خطوط c_p بر حسب T نشان داده شده است. برای کربن (بصورت گرافیت یا الماس) و اکسیژن تغییرات c_p بر حسب T از چهار جمله تشکیل شده (جدول ۶-۲) و روی شکل نیز این تغییرات نمودار خطی ندارد.

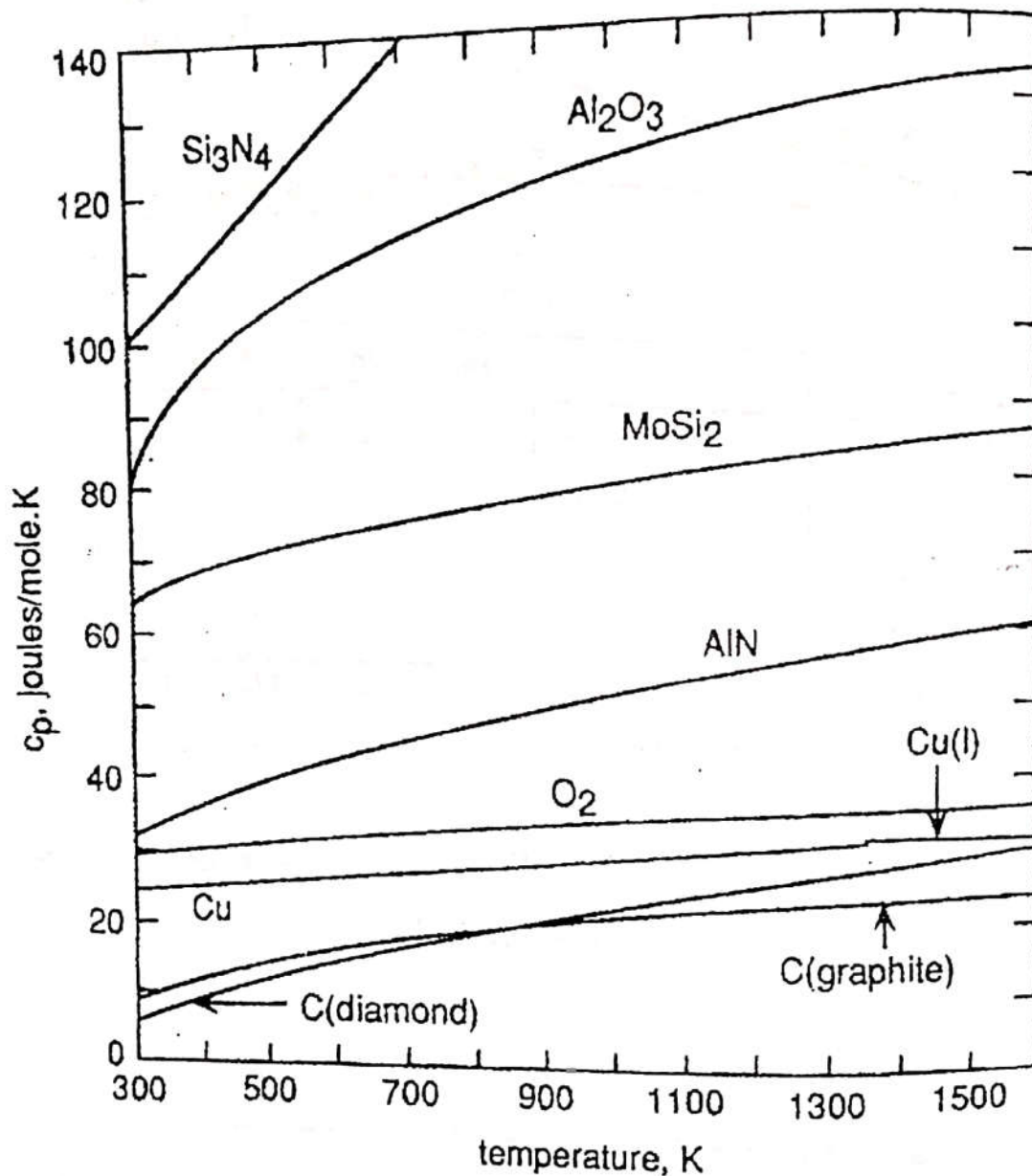
شکل (۶-۷a) ظرفیت گرمایی مولی چند عنصر در فشار ثابت بر حسب دما



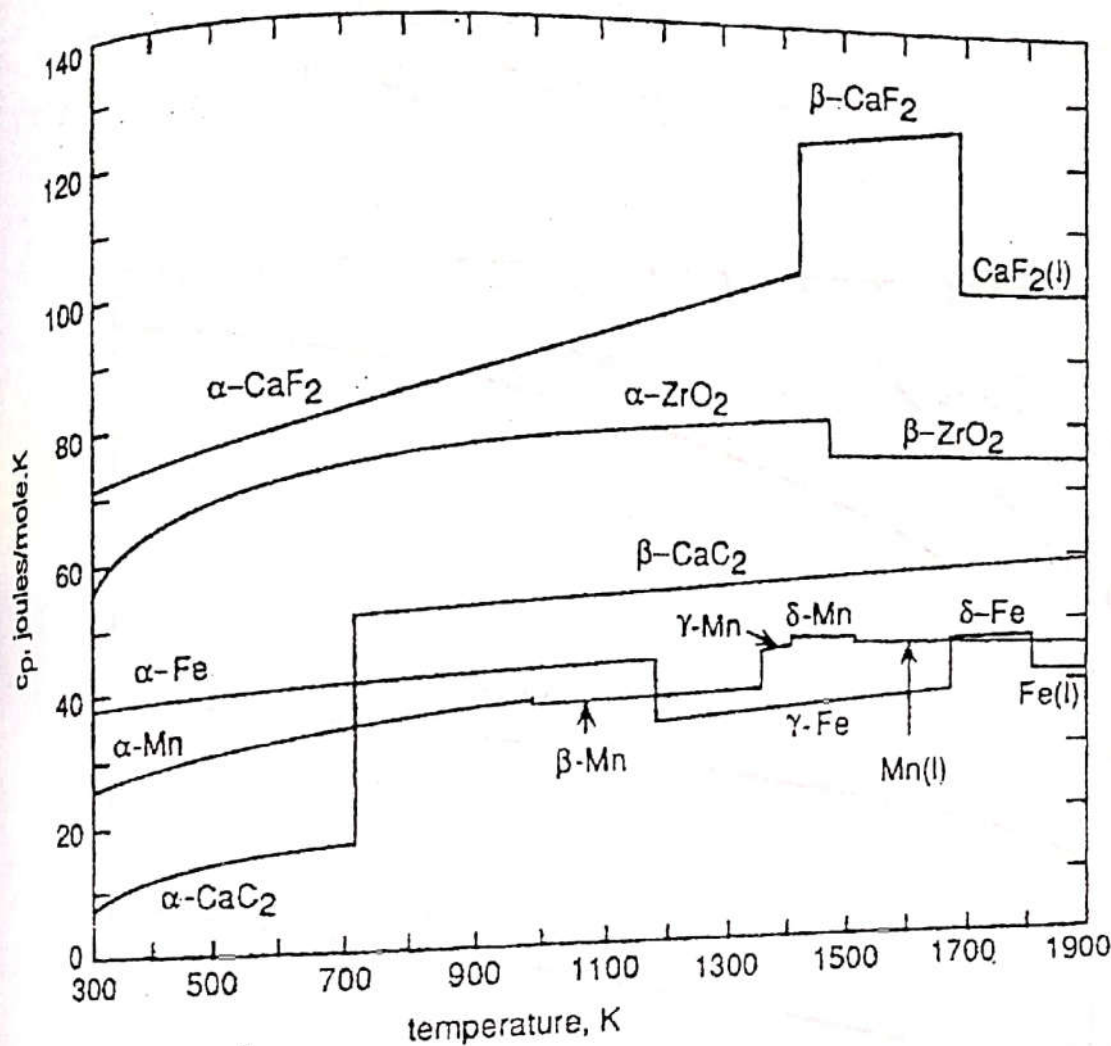
جدول (۶-۲)

Element	c_p (joules/degree.mole)	Temperature range, K
Al(solid)	$20.7 + 12/4 \times 10^{-3} T$	$298 - T_m$
Al(liquid)	$29/2$	$T_m - 1273$
Au(solid)	$23.7 + 5/19 \times 10^{-3} T$	$298 - T_m$
Au(liquid)	$29/2$	$T_m - 1600$
Cu(solid)	$22.6 + 6/28 \times 10^{-3} T$	$298 - T_m$
Cu(liquid)	$31/4$	$T_m - 1600$
Fe(α)	$17.5 + 24/8 \times 10^{-3} T$	$273 - 1033$
Fe(β)	38	$1033 - 1181$
Fe(γ)	$7/70 + 19/5 \times 10^{-3} T$	$1181 - 1674$
Fe(δ)	$43/9$	$1674 - T_m$
Fe(liquid)	$41/8$	$T_m - 1873$
C(diamond)	$9/12 + 13/2 \times 10^{-3} T - 6/19 \times 10^{-5} T^{-2}$	$298 - 1200$
C(graphite)	$17/2 + 4/27 \times 10^{-3} T - 8/79 \times 10^{-5} T^{-2}$	$298 - 2300$
O ₂ (gas)	$30.0 + 4/18 \times 10^{-3} T - 1/7 \times 10^{-5} T^{-2}$	$298 - 3000$

در شکل‌های (۶-۷b) و (۶-۷c) نیز نمودار تغییر ظرفیت حرارتی مولی در فشار ثابت بر حسب دما برای چند عنصر و ترکیبات سرامیکی در دو حالت بدون تغییر فاز (شکل ۶-۷b) و همراه با تغییر فاز (شکل ۶-۷c) نشان داده شده است.



شکل (۶-۷b) تغییر ظرفیت حرارتی مولی در فشار ثابت برای چند عنصر و ترکیب سرامیکی بدون تغییر فاز



شکل (۶-۷c) تغییر ظرفیت حرارتی مولی در فشار ثابت برای چند عنصر و ترکیب همراه با تغییر آلوتروپی و پلی مورفیزم

در سال ۱۸۶۴ کپ^۱ پیشنهاد نمود که ظرفیت گرمایی یک ترکیب جامد را می توان برابر با مجموع ظرفیت های گرمایی اجزاء تشکیل دهنده آن دانست. این قاعده که بنام قانون کپ معروف است برای ترکیبات یونی و در محدوده دمای قانون دولون و پتی معتبر می باشد.

۱-Kopp

بنابراین طبق این قانون هرگاه در فرمول یک ترکیب جامد، n اتم وجود داشته باشد، ظرفیت گرمایی مولی آن $3nR$ خواهد بود.

۴-۶ انتالپی به عنوان تابعی از دما و ترکیب شیمیایی

برای یک سیستم بسته با ترکیب شیمیایی ثابت و فشار ثابت که از T_1 به T_2 تغییر دما می‌دهد، با انتگرال‌گیری از معادله (۲-۷a)، معادله (۶-۱) به صورت زیر بدست می‌آید.

$$\Delta H = H(T_2, P) - H(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (6-1)$$

بنابراین ΔH عبارت است از سطح زیر منحنی $c_p - T$ در فاصله T_1 و T_2 . با توجه به اینکه در فشار ثابت طبق معادله (۲-۷) $\Delta H = q_p$ ، می‌توان نتیجه گرفت که ΔH عبارت است از گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول از سیستم از T_1 به T_2 در شرایط فشار ثابت. در مورد انجام واکنش شیمیایی یا تغییر فاز در یک سیستم در فشار و دمای ثابت، به عنوان مثال واکنش $A + B = AB$ می‌توان نوشت:

$$\Delta H(T, P) = H_{AB}(T, P) - H_A(T, P) - H_B(T, P) \quad (6-8)$$

ΔH عبارت است از اختلاف بین انتالپی محصولات فرآیند (حالت ۲) و انتالپی واکنش‌کننده‌ها (حالت ۱)، و معادله (۶-۸) در حقیقت بیان قانون هس^۱ می‌باشد. چنانچه $\Delta H > 0$ باشد واکنش همراه با حذف گرما از محیط بوده و لذا یک فرآیند یا واکنش گرماگیر^۲ (اندوترمیک) است و هرگاه $\Delta H < 0$ باشد، واکنش همراه با آزادکردن گرما بوده و لذا یک فرآیند گرمازا^۳ (اگزوترمیک) می‌باشد. این قرارداد مطابق است با آنچه در قانون اول در مورد علامت q (گرمای ورودی یا خروجی از سیستم) گفته شد.

۱-Hess's Law

۲-Endothermic

۳-Exothermic

تغییر انتالپی ناشی از تغییر دما و یا تغییر ترکیب شیمیایی را می‌توان در یک دیاگرام انتالپی - دما نشان داد. یک فرآیند تغییر فاز مانند ذوب شدن A خالص $(A(s) = A(l))$ را در نظر بگیرید. ΔH_{T_1} برای این فرآیند برابر است با اختلاف انتالپی مولی $A(l)$ و $A(s)$ در دمای T_1 .

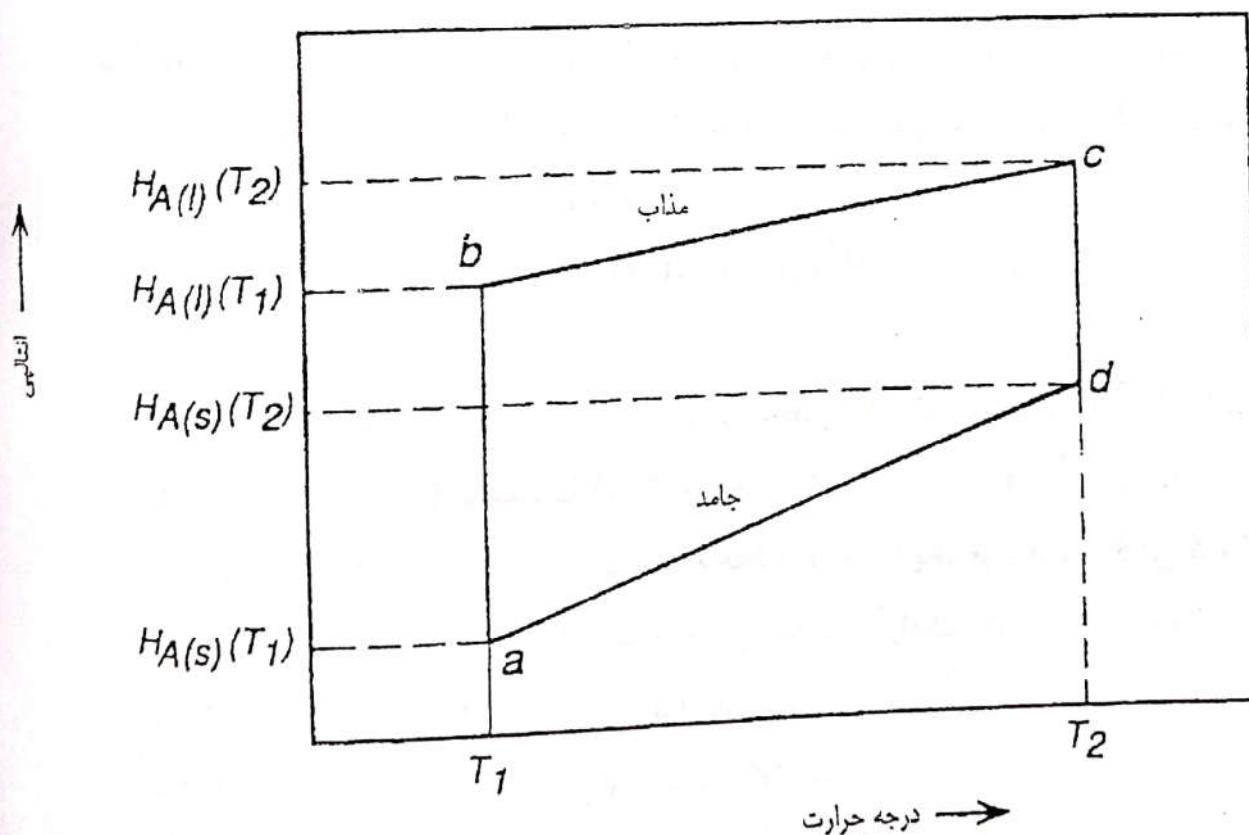
$$\Delta H_{T_1} = H_{A(l)}(T_1) - H_{A(s)}(T_1)$$

در شکل (۶-۸) این تغییر انتالپی به وسیله خط ba نشان داده شده است.

برای همین تغییر فاز در دمای T_2 می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{T_2} = H_{A(l)}(T_2) - H_{A(s)}(T_2)$$

که در شکل (۶-۸) به وسیله خط cd نشان داده شده است. چون H یک تابع حالت است،



شکل (۶-۸) تغییرات انتالپی حالت جامد و مذاب یک ماده بر حسب دما

لذا:

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = \Delta H_{(a \rightarrow d)} + \Delta H_{(d \rightarrow c)} + \Delta H_{(c \rightarrow b)}$$

که در آن:

گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول A جامد $\Delta H_{(a \rightarrow d)}$ از T_1 به T_2 .

$$\Delta H_{(a \rightarrow d)} = \int_{T_1}^{T_2} c_{pA(s)} dT$$

ظرفیت گرمایی مولی A جامد $c_{pA(s)}$

$$\Delta H_{(d \rightarrow c)} = \Delta H_{T_2}$$

گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول $\Delta H_{(c \rightarrow b)}$

A مذاب از دمای T_1 به T_2 (با علامت منفی)

پس

$$\begin{aligned} \Delta H_{c \rightarrow b} &= - \int_{T_1}^{T_2} c_{pA(l)} dT \\ &= \int_{T_2}^{T_1} c_{pA(l)} dT \end{aligned}$$

ظرفیت گرمایی مولی A به صورت مذاب $c_{pA(l)}$

بنابراین:

$$\begin{aligned} \Delta H(A_{(s)} \rightarrow A_{(l)} \text{ at } T_1) &= \Delta H(A_{(s)} \rightarrow A_{(l)} \text{ at } T_2) \\ &+ \int_{T_1}^{T_2} c_{pA(s)} dT - \int_{T_1}^{T_2} c_{pA(l)} dT \end{aligned}$$

یا:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (6-9)$$

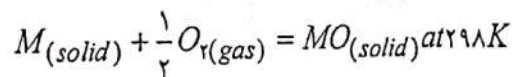
که در آن:

$$\Delta c_p = \Delta c_{pA(l)} - \Delta c_{pA(s)}$$

بنابراین چنانچه گرمای یک واکنش در دمای T_1 معلوم باشد و ظرفیت گرمایی واکنش دهنده‌ها و محصولات واکنش در فشار ثابت نیز در محدوده دمای T_1 تا T_2 مشخص

باشد، می‌توان گرمای واکنش را در دمای T_p محاسبه نمود. به این ترتیب می‌توان با معلوم بودن گرمای واکنش در یک دما، گرمای آن واکنش را در هر دمای دیگر محاسبه کرد. بایستی خاطر نشان ساخت که هرگاه $\Delta c_p = 0$ باشد، در آن صورت $\Delta H_{T_p} = \Delta H_{T_1}$ بوده، یعنی گرمای واکنش مستقل از دما خواهد بود. در شکل (۸-۶)، شیب خط bc یعنی $(\partial H / \partial T)_p$ طبق تعریف برابر است با c_p برای مذاب A. بنابراین تنها در صورتی که c_p مستقل از دما باشد bc یک خط راست خواهد بود.

از آنجا که مقدار مطلق انتالپی در هیچ حالتی قابل محاسبه نیست (فقط تغییرات انتالپی قابل اندازه‌گیری است). معرفی قراردادی که به وسیله آن بتوان دیاگرامهای مختلف H-T را هم مقایسه نمود، بسیار مناسب خواهد بود. طبق قرارداد می‌توان مقدار مطلق انتالپی عناصر خالص را در پایدارترین حالت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد معادل صفر فرض نمود. بنابراین به استناد این قرارداد انتالپی هر ترکیب شیمیایی در دمای ۲۹۸ درجه کلین برابر است با گرمای واکنش تشکیل آن ترکیب از عناصر خالص در دمای ۲۹۸ درجه کلین. به عبارت دیگر:

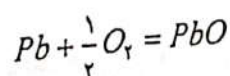


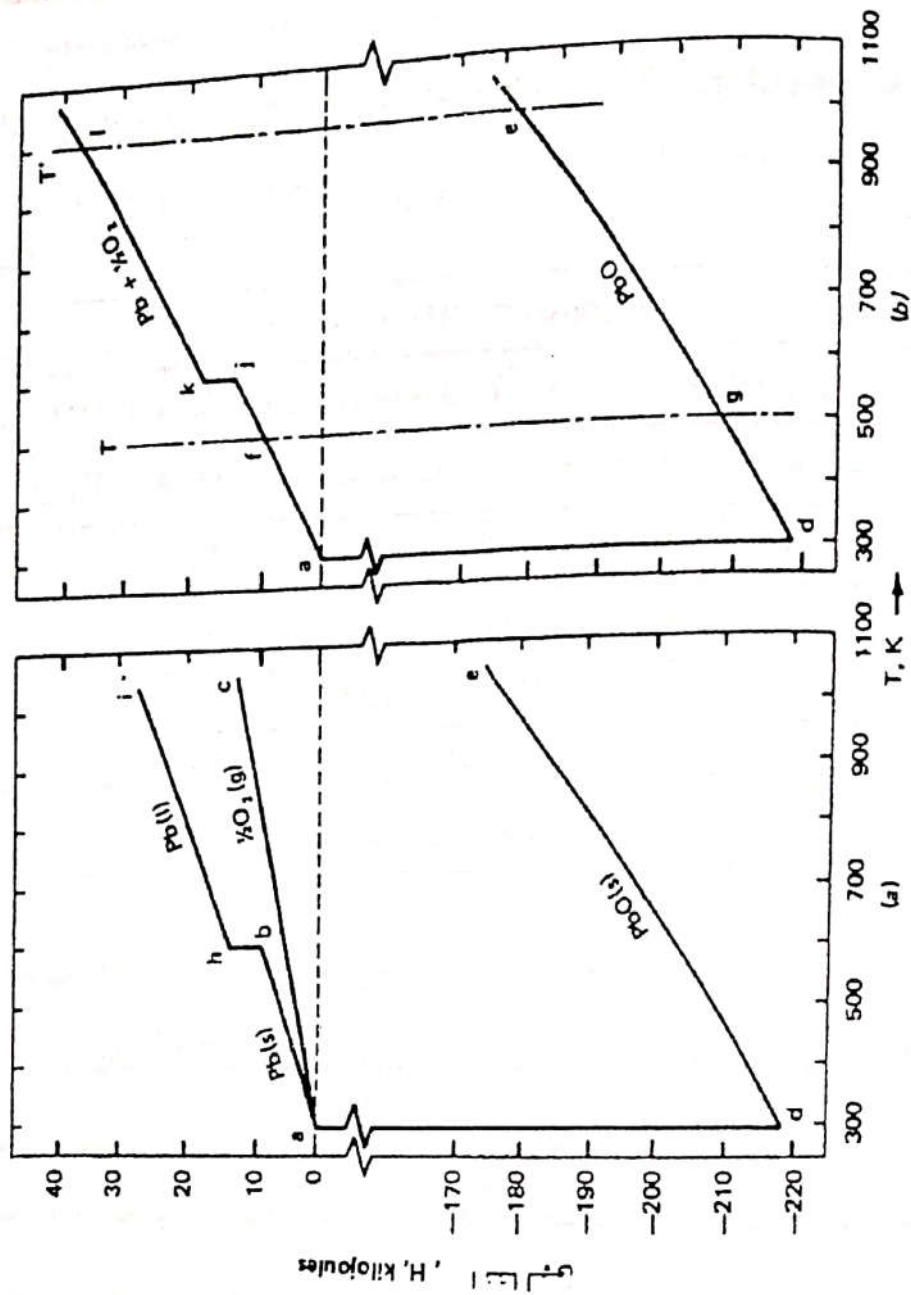
$$\Delta H_{298} = H_{MO(s)298} - H_{M(s)298} - \frac{1}{2} H_{O_2(g)298}$$

و چون طبق قرارداد $H_{M,298}$ و $H_{O_2,298}$ برابر با صفر است، لذا:

$$\Delta H_{298} = H_{MO,298}$$

تغییر گرمای واکنش‌های شیمیایی (یا گرمای تشکیل) بر حسب دما را می‌توان در یک دیاگرام H-T رسم نمود، مانند دیاگرام شکل (۹-۶) که برای اکسیداسیون سرب طبق واکنش زیر رسم شده است:





شکل (۹-۶) (a) تغییرات انتالپی $Pb(s)$ ، $Pb(l)$ ، $\frac{1}{2}O_2$ ، $PbO(s)$ بر حسب دما. (b) تغییرات

انتالپی $(Pb + \frac{1}{2}O_2)$ و PbO بر حسب دما

اطلاعات ترمودینامیکی مربوط به این سیستم در جدول (۶-۳) درج گردیده است.

جدول (۶-۳)
$H_{PbO(298)} = -219000$ ژول بر مول
$c_{p,Pb(s)} = 23/6 + 9/75 \times 10^{-3} T$ (از $298K$ تا $T_{m,Pb}$) ژول بر درجه.مول
$c_{p,Pb(l)} = 22/4 + 3/1 \times 10^{-3} T$ (از T_m تا $1200K$) ژول بر درجه.مول
$c_{p,PbO(s)} = 27/9 + 26/8 \times 10^{-3} T$ (از $298K$ تا $T_{m,PbO}$) ژول بر درجه.مول
به جدول ۶-۲ مراجعه شود $c_{p,O_2(g)}$
$T_{m,PbO} = 1159K$
در نقطه ذوب سرب ($T_{m,Pb} = 600K$) گرمای نهان ذوب سرب ($\Delta H_{m,Pb}$) برابر با 4810 ژول بر مول می باشد.

در شکل (۶-۹a):

a نشان دهنده انتالپی یک مول سرب جامد و $\frac{1}{4}$ مول گاز اکسیژن در دمای 298 درجه

کلوین می باشد (طبق قرارداد).

ab نشان دهنده تغییرات انتالپی سرب جامد بر حسب درجه حرارت در محدوده

$298 \leq T \leq 600$ می باشد که معادله آن به صورت $\int_{298}^T c_{p,Pb(s)} dT$ داده می شود.

ac نشان دهنده تغییرات انتالپی $\frac{1}{4}$ مول گاز اکسیژن بر حسب دما است ($298 \leq T \leq 3000$)

که معادله آن به صورت $\frac{1}{4} \int_{298}^T c_{p,O_2(g)} dT$ داده می شود.

d نشان دهنده انتالپی یک مول اکسید سرب جامد در دمای 298 درجه کلوین می باشد که

برابر است با:

$$H_{PbO(s),298} = \Delta H_{PbO(s),298} = -219000 \text{ joules}$$

de نشان دهنده تغییرات انتالپی اکسید سرب جامد بر حسب دما در محدوده $(298 \leq T \leq 1159)$ می باشد که معادله آن به صورت زیر داده می شود:

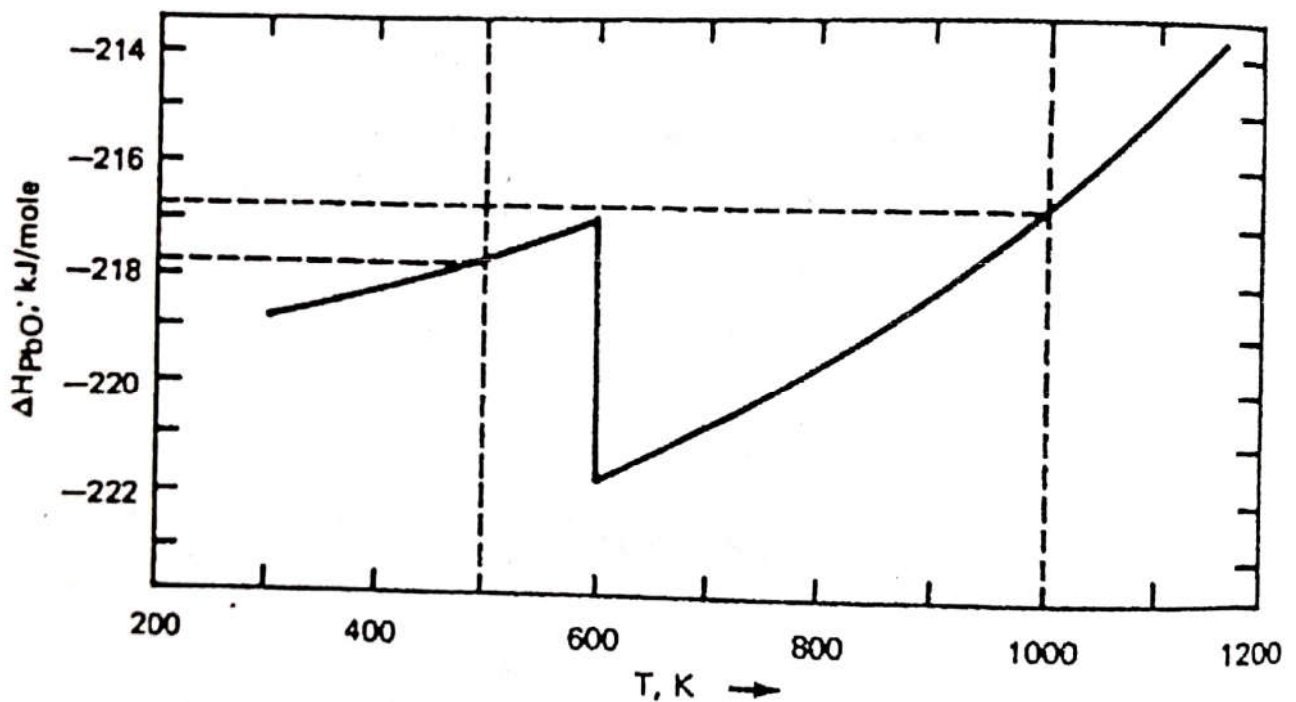
$$H_{PbO(s),T} = -219000 + \int_{298}^T c_{p,PbO(s)} dT \text{ joules/mole}$$

و در شکل (۶-۹b):

a انتالپی $\frac{1}{4}$ مول گاز اکسیژن و یک مول سرب جامد را در دمای ۲۹۸ درجه کلوین نشان می دهد.

f نشان دهنده انتالپی $\frac{1}{4}$ مول گاز اکسیژن و یک مول سرب جامد در دمای T می باشد.

g نشان دهنده انتالپی یک مول اکسید سرب جامد در دمای T می باشد.



شکل (۶-۱۰) تغییرات انتالپی واکنش $Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO$ بر حسب

بنابراین می توان نوشت:

$$\begin{aligned}\Delta H_{PbO, 298} &= \Delta H_{(a \rightarrow f)} + \Delta H_{(f \rightarrow g)} + \Delta H_{(g \rightarrow d)} \\ &= \int_{298}^T \left(\frac{1}{2} c_{p, O_2(g)} + c_{p, Pb(s)} \right) dT + \Delta H_{PbO, T} \\ &\quad + \int_T^{298} c_{p, PbO(s)} dT\end{aligned}$$

و لذا

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

که در آن:

$$\Delta c_p = c_{p, PbO(s)} - c_{p, Pb(s)} - \frac{1}{2} c_{p, O_2(g)}$$

با استفاده از اطلاعات جدول (۶-۳):

$$\Delta c_p = -0.7 + 14/96 \times 10^{-2} T + 0.85 \times 10^{-5} T^{-2}$$

و لذا در محدوده دمای ۲۹۸ تا ۶۰۰ درجه کلوین (T_m, Pb)

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= -219000 + \int_{298}^T (-0.7 + 14/96 \times 10^{-2} T + 0.85 \times 10^{-5} T^{-2}) dT \\ &= -219000 - 0.7(T - 298) + 7/48 \times 10^{-2} (T^2 - 298^2) \\ &\quad - 0.85 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)\end{aligned}$$

همانطور که در شکل (۶-۹b) و (۶-۱۰) نیز دیده می شود، به ازاء $T = 500 K$ از رابطه فوق،

$$\Delta H_{500} = -217800 \text{ ژول}$$

بدست می آید.

چنانچه در محدوده دمایی که یک واکنش شیمیایی مورد ملاحظه قرار می گیرد، در هر یک از واکنش کننده ها یا محصولات واکنش تغییر فازی رخ دهد، می بایست گرمای نهان تغییر فاز را نیز در محاسبات منظور نمود.

در شکل (۶-۹a):

h نشان دهنده انتالپی یک مول سرب مذاب در نقطه ذوب آن (۶۰۰K) می باشد و به صورت

زیر داده می شود:

$$H_{Pb(l),600} = \int_{298}^{600} c_{p,Pb(s)} dT + \Delta H_{m,Pb}$$

hb عبارت است از گرمای نهان ذوب یک مول Pb در نقطه ذوب آن (۶۰۰K) که معادل

۴۸۱۰ ژول می باشد.

hi تغییرات انتالپی یک مول سرب مذاب را بر حسب دما در محدوده ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه

کلرین نشان می دهد.

$$H_{Pb(l),T} = \int_{298}^{600} c_{p,Pb(s)} dT + \Delta H_{m,Pb} + \int_{600}^T c_{p,Pb(l)} dT$$

در شکل (۶-۹b)، $\Delta H_{T'}$ نشان دهنده تغییرات انتالپی یک مول Pb و $\frac{1}{2}$ مول O_2 می باشد ولذا $\Delta H_{T'}$ به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{(a \rightarrow d)} = \Delta H_{(a \rightarrow j)} + \Delta H_{(j \rightarrow k)} + \Delta H_{(k \rightarrow l)} + \Delta H_{(l \rightarrow e)} + \Delta H_{(e \rightarrow g)} + \Delta H_{(g \rightarrow d)}$$

که در آن:

$$\Delta H_{(a \rightarrow j)} = \int_{298}^{T_{m,Pb}} (c_{p,Pb(s)} + \frac{1}{2} c_{p,O_2(g)}) dT$$

گرمای نهان ذوب سرب در نقطه ذوب آن:

$$\Delta H_{(j \rightarrow k)} = 4810 \text{ joules}$$

$$\Delta H_{(k \rightarrow l)} = \int_{T_{m,Pb}}^{T'} (c_{p,Pb(l)} + \frac{1}{2} c_{p,O_2(g)}) dT$$

$$\Delta H_{(l \rightarrow e)} = \Delta H_{T'}$$

$$\Delta H_{(e \rightarrow g)} = \int_{T'}^{T_{m,Pb}} c_{p,PbO(s)} dT$$

$$\Delta H_{(g \rightarrow d)} = \int_{T_{m,Pb}}^{298} c_{p,PbO(s)} dT$$

بنابراین:

$$\begin{aligned}\Delta H_{T'} &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{m,Pb}} (c_{p,PbO(s)} - c_{p,Pb(s)} - \frac{1}{2}c_{p,O_2(g)})dT \\ &\quad - \Delta H_{m,Pb} + \int_{T_{m,Pb}}^{T'} (c_{p,PbO(s)} - c_{p,Pb(l)} + \frac{1}{2}c_{p,O_2(g)})dT \\ \Delta H_{T'} &= -219000 + \int_{298}^{600} (-0.7 + 14/96 \times 10^{-2}T + 0.185 \times 10^{-5}T^{-2})dT \\ &\quad - 4810 + \int_{600}^{T'} (-9/5 + 27/8 \times 10^{-2}T + 0.185 \times 10^{-5}T^{-2})dT\end{aligned}$$

همانطور که در شکل (۶-۹b) و (۶-۱۰) نیز ملاحظه می شود به ازاء $T' = 1000K$ خواهیم داشت:

$$\Delta H_{1000} = -216700 \text{ joules}$$

چنانچه درجه حرارت موردنظر برای محاسبه انتالپی واکنش از دمای ذوب فلز و اکسید بیشتر باشد، در آن صورت گرمای نهان ذوب هر دو را می بایست در محاسبات منظور نمود. به عنوان مثال، با توجه به شکل (۶-۱۱) که برای یک واکنش عمومی اکسیداسیون به صورت $M + \frac{1}{2}O_2 = MO$ رسم شده است، می توان نوشت:

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{m,M}} (c_{p,MO(s)} - c_{p,M(s)} - \frac{1}{2}c_{p,O_2(g)})dT \\ &\quad - \Delta H_{m,M} + \int_{T_{m,M}}^{T_{m,MO}} (c_{p,MO(s)} - c_{p,M(l)} - \frac{1}{2}c_{p,O_2(g)})dT \\ &\quad + \Delta H_{m,MO} + \int_{T_{m,MO}}^T (c_{p,MO(l)} - c_{p,M(l)} - \frac{1}{2}c_{p,O_2(g)})dT\end{aligned}$$

در مورد انتخاب علامت گرمای تغییر فاز در واکنش های شیمیایی می بایست دقت کافی صورت گیرد. علامت گرمای تغییر فاز را می توان با توجه به «اصل لوشاتلیه»^۱ تعیین نمود. طبق این اصل «هرگاه یک سیستم در حال تعادل تحت تأثیر یک عامل خارجی قرار گیرد، سیستم در جهتی حرکت خواهد کرد (تحول پیدا خواهد کرد) که اثر آن عامل خارجی را خنثی نماید». بنابراین چنانچه در سیستمی دو فاز مختلف مانند فاز جامد و مذاب با هم در حال تعادل

باشند، هرگاه مقداری گرما به سیستم داده شود (عامل خارجی)، سیستم در جهتی واکنش خواهد کرد که اثر گرمای ورودی را خنثی سازد (گرما مصرف می‌شود تا درجه حرارت افزایش پیدا نکند). این واکنش در مورد سیستم تعادلی جامد و مذاب، عبارت است از ذوب شدن مقداری از فاز جامد که همراه با جذب گرما (گرمای نهان ذوب) می‌باشد و باعث خنثی نمودن اثر گرمای ورودی به سیستم (افزایش دما) می‌شود. لذا تغییر فاز به صورت تک‌دما (ایزوترم) صورت خواهد گرفت. معمولاً هر تغییر فازی از فاز با دمای پائین (مثل جامد) به فاز با دمای بالاتر (مثل مذاب) همراه با جذب گرما است، و لذا ΔH برای این تغییر فاز مقداری مثبت خواهد بود. به عنوان مثال ΔH_m همواره مقداری مثبت است. معادله (۹-۶) را می‌توان طبق روش کلی زیر نیز بدست آورد:

$$\left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = c_{p(1)} \quad \text{برای حالت ۱}$$

$$\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P = c_{p(2)} \quad \text{برای حالت ۲}$$

برای تغییر حالت ایزوبار (در فشار ثابت) از ۱ به ۲، از تفاضل معادلات فوق خواهیم

داشت:

$$\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = c_{p(2)} - c_{p(1)}$$

$$\left[\frac{\partial(H_2 - H_1)}{\partial T}\right]_P = \Delta c_p$$

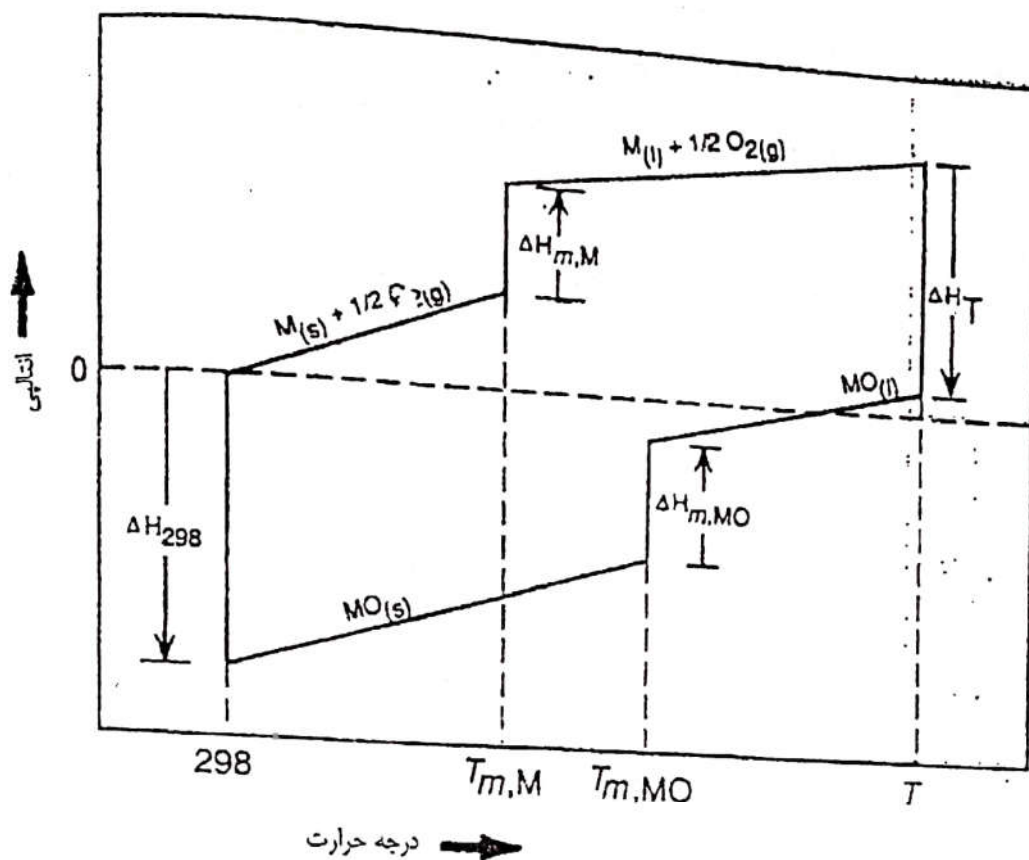
یا:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta c_p \quad (7-10)$$

و با انتگرال گیری بین حالت ۱ و ۲:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (7-11)$$

معادلات (۶-۱۰) و (۶-۱۱) بیان قانون کیرشهف^۱ می باشد.



شکل (۶-۱۱) تأثیر تغییر فاز بر تغییر انتالپی یک واکنش

۵-۶ وابستگی انتروپی به دما و قانون سوم ترمودینامیک

از قانون دوم ترمودینامیک برای یک سیستم بسته که تحت تحول رورسیبل قرار گیرد می توان نوشت:

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (۳-۸)$$

چنانچه تحول رورسیبل در فشار ثابت انجام شود:

^۱-Kirchhoff's Law.

$$dS = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_P = \left(\frac{dH}{T} \right)_P = c_p \frac{dT}{T}$$

بنابراین چنانچه در یک سیستم بسته با ترکیب ثابت، درجه حرارت در فشار ثابت از T_1 به T_2 افزایش یابد، افزایش انتروپی به ازاء یک مول از سیستم (ΔS) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

(۶-۱۲)

$$\Delta S = S(T_2, P) - S(T_1, P) = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_p d \ln T$$

لذا برای این تغییر حالت، ΔS به صورت سطح زیر منحنی c_p/T بر حسب T ، و یا سطح زیر منحنی c_p بر حسب $\ln T$ محاسبه می‌شود.

معمولاً، S_T ، یعنی انتروپی مولی سیستم در دمای T از معادله زیر بدست می‌آید.

$$S_T = S. + \int c_p d \ln T \quad (۶-۱۳)$$

که در آن $S.$ عبارت است از انتروپی مولی سیستم در صفر درجه کلوین. ملاحظه مقادیر عددی $S.$ منجر به بیان آنچه که عموماً قانون سوم ترمودینامیک خوانده می‌شود گردید. در سال ۱۹۰۶، نرنست^۱ نظریه خود را به این شرح اعلام کرد که، در واکنش‌های شیمیایی بین مواد جامد یا مایع خالص، هرگاه درجه حرارت به سمت صفر مطلق میل کند، دو جمله زیر نیز به سمت صفر میل خواهند کرد:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P$$

و

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

برای یک تغییر حالت در سیستم، مانند یک واکنش شیمیایی در دمای ثابت T ، معادله (۵-۲) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

لذا به موجب نظریه نرنست تغییرات ΔG بر حسب T در یک واکنش شیمیایی طبق دیاگرام شکل (۶-۱۲) خواهد بود.

در شکل (۶-۱۲) شیب منحنی به ازاء هر مقدار T برابر است با $-\Delta S_T$ و عرض از مبدأ خط مماس بر منحنی در T برابر است با ΔH_T . هرگاه دما به سمت صفر میل کند، شیب منحنی به سمت صفر میل می‌کند و تغییرات عرض از مبدأ خط مماس بر منحنی بر حسب دما نیز به سمت صفر میل می‌کند، بنابراین چنانچه $T \rightarrow 0$ ، آنگاه $\Delta S \rightarrow 0$ و $\Delta c_p \rightarrow 0$. این موضوع را می‌توان از طریق محاسبه، با مشتق‌گیری از معادله فوق (۵-۲) نسبت به T (در فشار ثابت) نیز به صورت زیر ملاحظه نمود.

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P - \Delta S$$

طبق معادله (۵-۱۲):

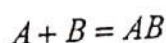
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

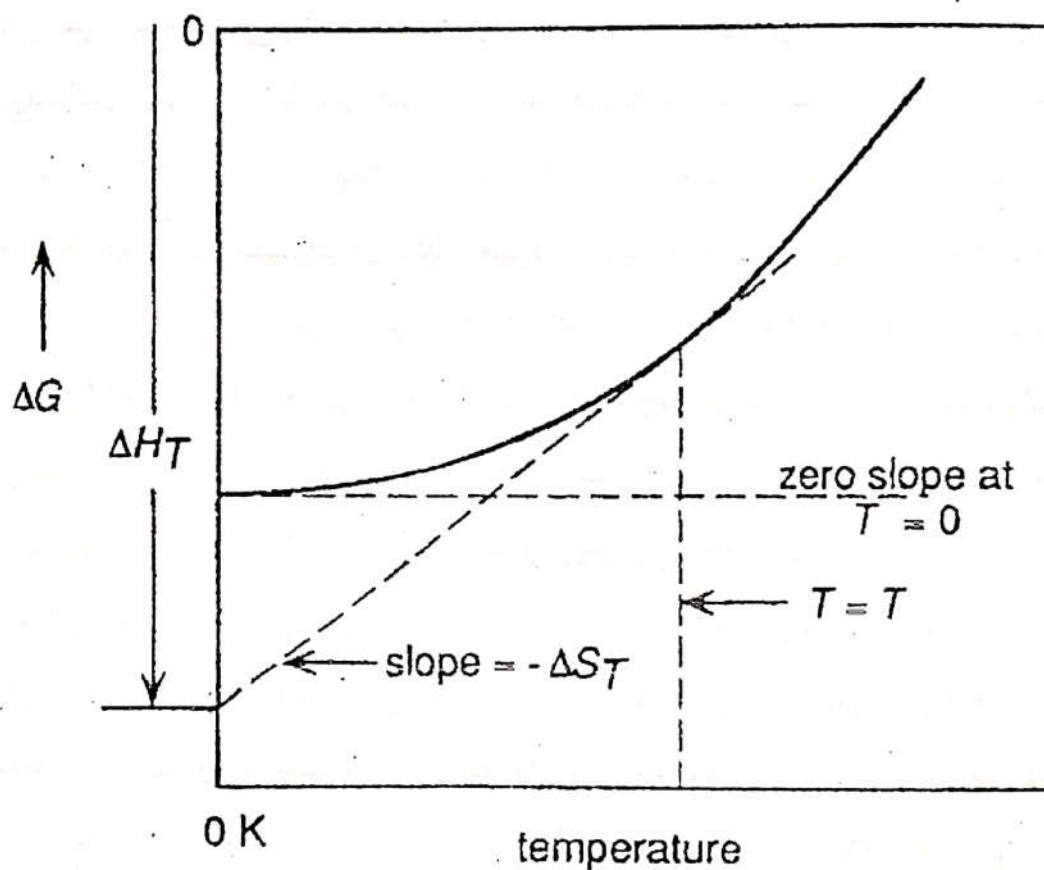
لذا

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P = \Delta c_p$$

بنابراین چنانچه $(\partial \Delta G / \partial T)_P$ و $(\partial \Delta H / \partial T)_P$ به سمت صفر میل کند (هرگاه $T \rightarrow 0$) در آن صورت ΔS و Δc_p نیز به سمت صفر میل خواهد کرد.

طبق نظریه نرنست، برای کلیه واکنش‌های شیمیایی که اجزاء آن در حالت کندانس (مایع یا جامد) باشند، در صفر مطلق، ΔS واکنش صفر می‌باشد. بنابراین برای واکنش عمومی زیر:





شکل (۱۲-۶) تغییرات ΔG بر حسب دما وقتی دما به سمت صفر مطلق میل کند.

در صفر درجه کلوین، $\Delta S = S_{AB} - S_A - S_B = 0$ ، و چنانچه S_A و S_B در صفر مطلق برابر صفر باشد، آنگاه انتروپی ترکیب AB نیز در صفر مطلق برابر با صفر خواهد بود.

نظریه نرنست به وسیله پلانک^۱ به این صورت کامل شد که: «انترپی هر ماده هموزن در حالت تعادل داخلی کامل، در صفر مطلق برابر با صفر است». شرایط لازم برای اینکه یک فاز کاندانس در حالت تعادل داخلی باشد را می توان به صورت زیر تشریح نمود:

۱- فازهای شیشه ای معمولاً مواد جامد غیر کریستالی هستند که به وسیله سرد کردن سریع مایعات (به طوری که بی نظمی اتمی حالت مایع به همان صورت منجمد شده و به فاز جامد منتقل شود) بدست می آیند. موادی که ایجاد فاز شیشه ای می کنند معمولاً دارای ساختمان پیچیده اتمی، مولکولی یا یونی در حالت مایع هستند و چنین مایعاتی برای اینکه خصوصیات ساختمانی عمومی حالت کریستالی را بپذیرند، نیاز به تجدید آرایش اتمی فشرده ای دارند. موادی که ایجاد فاز شیشه ای می کنند، معمولاً به علت عدم توانایی پذیرش تجدید آرایش اتمی لازم در یک دمای ثابت کریستالیزاسیون یا انجماد، در اثر سرد شدن به تدریج ویسکوزیته شان افزایش یافته و نهایتاً به صورت یک فاز شیشه ای منجمد می شوند. چنانچه فاز شیشه ای جامد بخواهد به فاز کریستالی تبدیل شود، در آن صورت انتالپی، انرژی داخلی و انترپی آن می بایست کاهش یابد. کاهش انتالپی و انترپی به ترتیب معادل با گرمای نهان و انترپی کریستالیزاسیون در دمای تبدیل (تبدیل فاز شیشه ای به کریستالی) می باشد. بنابراین در دماهای کمتر از نقطه تعادل ترمودینامیکی ذوب و انجماد حالت شیشه ای نسبت به حالت کریستالی نیمه پایدار است، و فاز شیشه ای در تعادل داخلی کامل نبوده و در صفر درجه کلوین دارای مقدار مثبتی انترپی می باشد که به میزان بی نظمی اتمی در شیشه بستگی دارد.

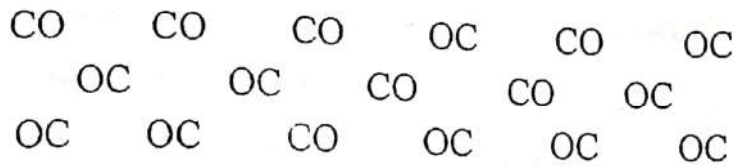
۲- محلولها، و مخلوطهایی از یونها، اتمها یا مولکولها هستند و همانطور که در معادله (۱۷-۴) ملاحظه شد بخشی از انترپی آنها (انترپی وضعیتی) مربوط به سلاط آنها است. این قسمت از انترپی به نام انترپی اختلاط خوانده می شود و به وسیله میزان اتفاقی (بی نظم) بودن مخلوط ذرات در محلول تعیین می شود. به عنوان مثال در یک آلیاژ، شامل ۵۰ درصد اتمی عنصر A و ۵۰ درصد اتمی عنصر B، نظم کامل مربوط به حالتی است که هر اتم A فقط به وسیله اتمهای B احاطه شود و برعکس، و بی نظمی کامل (کاملاً اتفاقی بودن) مربوط به حالتی است که هر اتم به طور متوسط به وسیله ۵۰ درصد از اتمهای A و ۵۰ درصد از

اتمهای B احاطه شود. درجه نظم (منظم مخلوط شدن) در این دو وضعیت از اختلاط اتمها به ترتیب یک و صفر خواهد بود. درجه نظم در حالت تعادل (نظم تعادلی) وابسته به دما است و با کاهش دما افزایش می یابد. بهر حال حصول نظم تعادلی در یک محلول جامد به توانایی ذرات برای تغییر موقعیتشان در موقع کاهش دما بستگی دارد. چون با کاهش دما تحرک اتمها به طور نمایی (اکپانسیل) کاهش می یابد، لذا رسیدن به تعادل داخلی نیز مشکل و مشکل تر می شود. در نتیجه، در موقع سرد کردن یک محلول این امکان وجود دارد که قبل از رسیدن به نظم کامل تعادلی، محلول جامد تشکیل شود (محلول در حالت بی نظم منجمد شود)، که در آن صورت با کاهش دما تا صفر درجه کلوین انتروپی به صفر کاهش پیدا نخواهد کرد.

۳- حتی عناصر خالص شیمیایی در حقیقت مخلوطی از ایزوتوپها هستند و به علت تشابه خواص شیمیایی ایزوتوپها می توان انتظار داشت که مخلوط کاملاً اتفاقی از ایزوتوپها تشکیل شود. بنابراین مقداری انتروپی ناشی از اختلاط وجود خواهد داشت که باعث می شود چنین عنصری در دمای صفر درجه کلوین به سطح صفر انتروپی نزول نکند. به عنوان مثال، کلر جامد در صفر درجه کلوین از یک محلول جامد شامل مولکولهای $Cl^{35} - Cl^{35}$ و $Cl^{35} - Cl^{37}$ و $Cl^{37} - Cl^{37}$ تشکیل شده است. بهر حال با توجه به اینکه انتروپی ناشی از مخلوط شدن ایزوتوپها در هر ماده دیگری که شامل این عنصر باشد نیز ظاهر می شود معمولاً از آن صرف نظر می کنند.

۴- در هر دمایی، یک ماده جامد خالص و کریستالی، در حالت تعادل، می تواند تعدادی نقص شبکه ای داشته باشد. به عنوان مثال وجود نقاط خالی در شبکه کریستال، که موقعیت اتفاقی آن باعث ایجاد انتروپی اختلاط می شود (درست مانند انتروپی اختلاط در محلولهای شیمیایی). برای اینکه تعادل داخلی حاصل شود، می بایست با کاهش دما تعداد نقص های شبکه ای نیز کاهش یابد. این کاهش نقص شبکه به وسیله دیفوزیون محل های خالی بطرف سطح کریستال (که در آنجا محو می شوند) امکان پذیر می شود. با کاهش دما دیفوزیون کندتر و مشکل تر شده و نهایتاً تعداد غیر تعادلی از نقص های شبکه می تواند در کریستال منجمد شود، و لذا باعث گردد که در صفر مطلق انتروپی کریستال صفر نباشد. اتفاقی بودن جهت گیری مولکولها در حالت کریستالی نیز می تواند باعث شود که در دمای صفر کلوین انتروپی صفر

نباشد. در مورد CO جامد چنین حالتی وجود دارد، بطوری که ساختمان جامد زیر می تواند ظاهر شود.



حداکثر انتروپی وقتی حاصل خواهد شد که نصف مولکولها دارای جهت معکوس بوده و دو نوع مولکول (مولکولهای با دو جهت مخالف) بطور کاملاً اتفاقی مخلوط شده باشند. در این صورت انتروپی وضعیتی به ازاء یک مول با استفاده از معادله (۱۷-۴) بصورت زیر محاسبه خواهد شد.

$$\Delta S_{conf} = k \ln \frac{(@)!}{\left(\frac{1}{2} @\right)! \left(\frac{1}{2} @\right)!}$$

که در آن @ عدد آواگادرو بوده و برابر است با 6.023×10^{23} . بنابراین با استفاده از تقریب استرلینگ می توان نوشت:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{conf} &= k \left[@ \ln @ - \frac{1}{2} @ \ln \left(\frac{1}{2} @ \right) - \frac{1}{2} @ \ln \left(\frac{1}{2} @ \right) \right] \\
 &= k \times 4.175 \times 10^{23} \\
 &= 1.38054 \times 10^{-23} \times 4.175 \times 10^{23} \\
 &= 5.76 \text{ joules / degree.mole}
 \end{aligned}$$

در مقایسه با مقدار اندازه گیری شده برای انتروپی این سیستم (۴/۲ ژول بر مول.درجه)، مشخص می شود که جهت گیری واقعی مولکولها کاملاً اتفاقی نیست. با توجه به ملاحظات فوق می توان نتیجه گرفت که، در بیان قانون سوم ترمودینامیک لازم است این شرط نیز گنجانده شود که فاز هموژن می بایست در تعادل داخلی کامل باشد.

۶-۶ تحقیق تجربی قانون سوم ترمودینامیک

می‌توان به وسیله بررسی نمودن تغییر فازهای ساده یک عنصر قانون سوم ترمودینامیک را تجربه نمود. به عنوان مثال تغییر فاز زیر را در نظر بگیرید:

$$\alpha = \beta$$

که در آن α و β آلوتروپهای حالت جامد یک عنصر هستند. در شکل (۶-۱۳)، تغییر فاز فوق در دو دمای مختلف نشان داده شده است، یکی در صفر مطلق و دیگری در T_{trans} ، یعنی درجه حرارتی که در فشار واحد، فازهای α و β با هم در حال تعادل هستند. چون انتروپی یک تابع حالت است برای سیکل نشان داده شده در شکل (۶-۱۳) می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{IV} = \Delta S_{II} + \Delta S_{III}$$

برای اینکه قانون سوم صادق باشد، می‌بایست، $\Delta S_{IV} = 0$ ، و لذا:

$$\Delta S_{II} = -(\Delta S_I + \Delta S_{III})$$

که در آن:

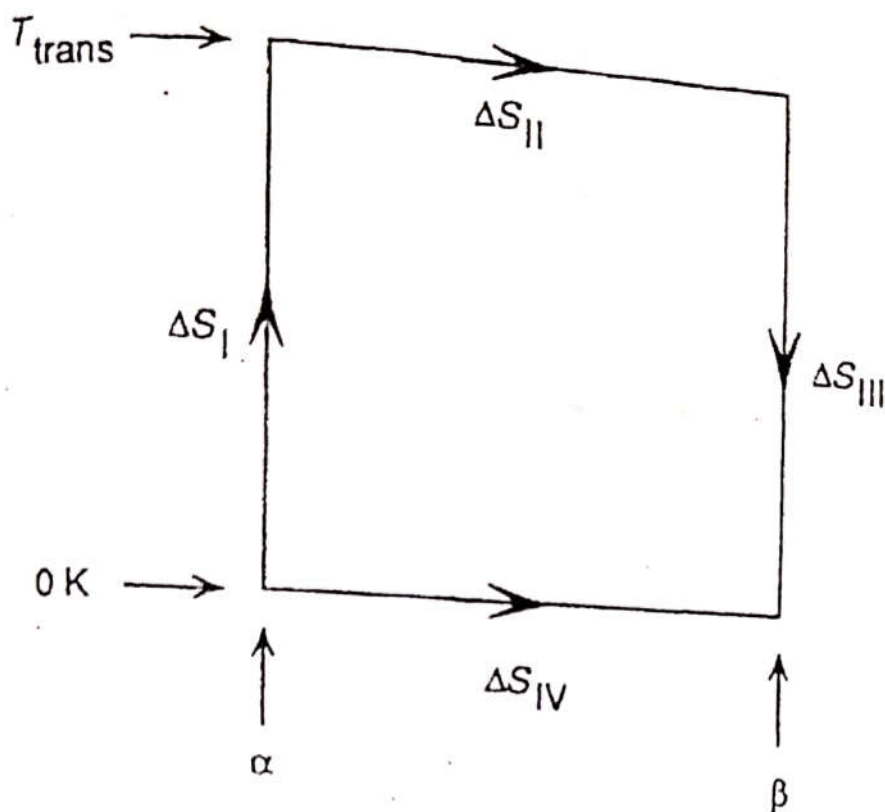
$$\Delta S_I = \int_{T_{trans}}^{T_{trans}} c_p(\alpha) d \ln T$$

$$\Delta S_{II} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}}$$

و

$$\Delta S_{III} = \int_{T_{trans}}^{T_{trans}} c_p(\beta) d \ln T$$

ΔS_{II} ، «تغییر انتروپی تجربی» و $-(\Delta S_I + \Delta S_{III})$ «تغییر انتروپی قانون سوم» خوانده می‌شود. در صورت صادق بودن قانون سوم، این دو می‌بایستی با هم برابر باشند.



شکل (۶-۱۳) تصویری از روش تحقیق قانون سوم ترمودینامیک

سیکل نشان داده شده در شکل (۶-۱۳) در مورد گوگرد مورد آزمایش قرار گرفته است. گوگرد دارای دو آلوتروپ در حالت جامد است یکی گوگرد منوکلینیک که در دماهای بیش از ۳۶۸/۵ درجه کلوین پایدار است، و دیگری گوگرد درومبوهدرال که در دماهای کمتر از ۳۶۸/۵ درجه کلوین پایدار می‌باشد، گرمای نهان تبدیل این دو فاز نیز در دمای تعادلی فوق برابر با ۴۰۰ ژول بر مول است. از آنجا که تقریباً به سادگی می‌توان گوگرد منوکلینیک را نیز تا دماهای پائین سرد نمود (Supercooled)، اندازه‌گیری تجربی ظرفیت گرمایی هر دو آلوتروپ (بر حسب دما) میسر می‌باشد. با استفاده از اندازه‌گیری‌های تجربی محاسبات زیر انجام می‌شود:

$$\Delta S_I = \int_{368/5}^{400} c_p(\text{rhom bic}) d\ln T = 26/86 \text{ joules/degree}$$

$$\Delta S_{II} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}} = \frac{400}{368/5} = 1/0.9 \text{ joules/degree}$$

$$\Delta S_{III} = \int_{268/5}^{\cdot} c_p(\text{monoclinic}) d \ln T = -37/8 \text{ joules/degree}$$

لذا:

$$-(\Delta S_I + \Delta S_{III}) = -(36/86 - 37/8) = +0/94 \text{ joules/mole}$$

و

$$\Delta S_{II} = +1/09 \text{ joules/mole}$$

از آنجا که اختلاف بین تغییر انتروپی تجربی و تغییر انتروپی قانون سوم کمتر از خطای اندازه‌گیری‌ها است، می‌توان مصداق تجربی قانون سوم را نتیجه‌گیری نمود. نسبت دادن مقدار صفر به S ، به ما اجازه می‌دهد که انتروپی مطلق ماده خالص را به صورت زیر تعیین کنیم:

$$\Delta S_T = \int_{\cdot}^T c_p d \ln T \text{ joules/mole}$$

و انتروپی مولی که معمولاً در دمای ۲۹۸ درجه کلوین در جداول ترمودینامیکی درج می‌گردد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$S_{298} = \int_{\cdot}^{298} c_p d \ln T \text{ joules/degree}$$

مقدار S_{298} برای تعدادی از عناصر، همراه با درجه حرارت و گرمای تغییر فاز آنها، در جدول (۴-۶) درج گردیده است. تغییرات انتروپی مولی بر حسب دما نیز برای چند عنصر و ترکیب در شکل (۱۴-۶) رسم شده است. در محدوده دمای ۲۹۸K تا دمای اولین تغییر فاز (مثلاً دمای ذوب در مورد Au ، Al و Cu و دمای تبدیل فاز α به β در مورد Fe ، S_T از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T c_p d \ln T$$

که با توجه به رابطه کلی ظرفیت گرمایی، $c_p = a + bT + cT^{-2}$ می توان نوشت:

$$S_T = S_{298} + a \ln\left(\frac{T}{298}\right) + b(T - 298) - \frac{1}{2}c\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right)$$

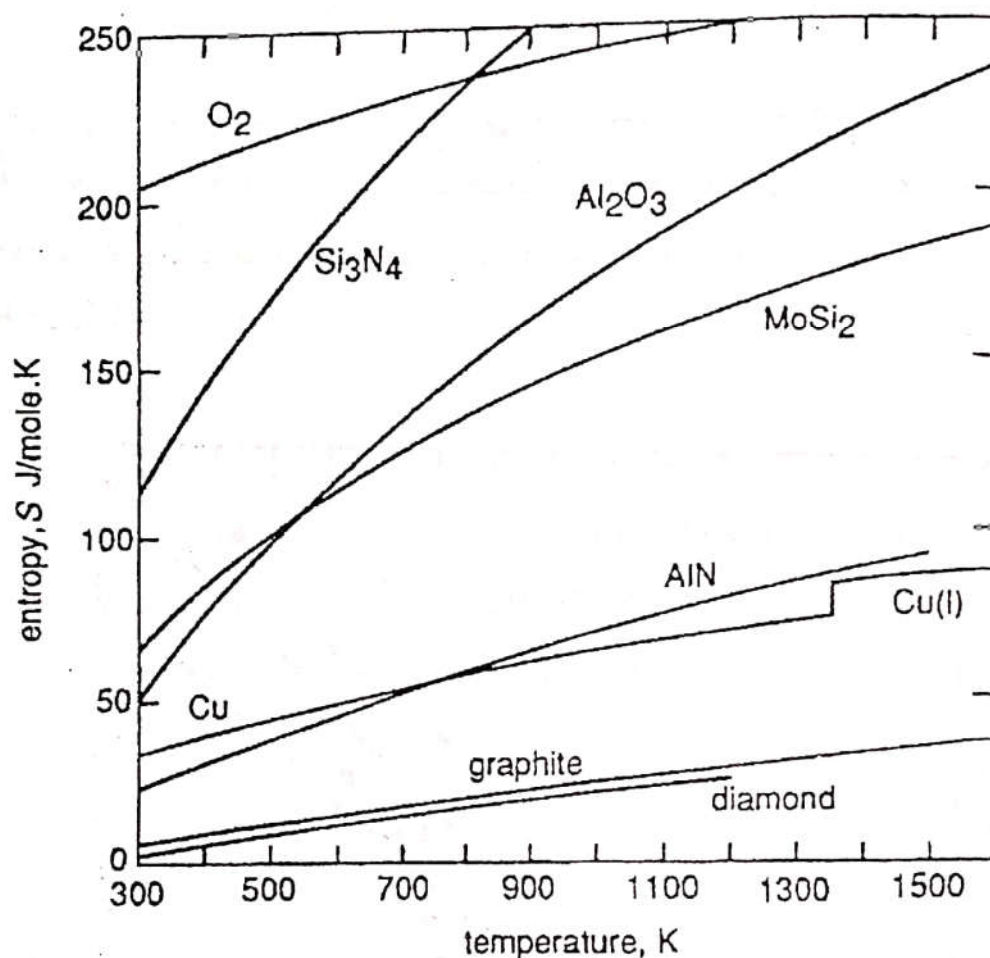
در محدوده دمایی که فاز مذاب وجود دارد:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T_m} c_p(s) d \ln T + \Delta S_m + \int_{T_m}^T c_p(l) d \ln T$$

که ΔS_m (انترپی ذوب شدن) از رابطه $\Delta H_m / T_m$ بدست می آید.

جدول (۴-۶)

عنصر Element	S_{298} joules/degree	ΔH_m joules	T_m K	ΔS_m joules/degree
Al	۲۸/۳	۱۰۵۰۰	۹۳۲	۱۱/۳
Au	۴۷/۳۶	۱۲۸۰۰	۱۳۳۶	۹/۵۸
Cu	۳۳/۳	۱۳۰۰۰	۱۳۵۶	۹/۵۹
Fe	۲۷/۲	۱۳۸۰۰	۱۸۰۸	۷/۶۳
Pb	۶۴/۹	۴۸۱۰	۶۰۰	۸/۰۲
C(gr)	۵/۶۹۴			-
C(diam)	۲/۴۴			
O ₂	۲۰۵			



شکل (۱۴-۶) تغییرات انتروپی مولی چند عنصر و ترکیب بر حسب دما

در سال ۱۸۹۷ ریچارد اعلام نمود که انتروپی ذوب شدن فلزات مختلف تقریباً با هم برابرند، به عبارت دیگر نمودار ΔH_m بر حسب T_m یک خط راست می‌شود. شکل (۱۵-۶) نمودار انتالپی مولی ذوب شدن بر حسب دمای ذوب را برای ۱۱ فلز با شبکه *fcc* (دایره‌های خالی) و ۲۷ فلز با شبکه *bcc* (دایره‌های پر) که دارای نقطه ذوب کمتر از ۳۰۰۰K هستند نشان می‌دهد. آنالیز این نقاط به روش *least-square* معادلات زیر را بترتیب برای فلزات *fcc* و *bcc* بدست می‌دهد.

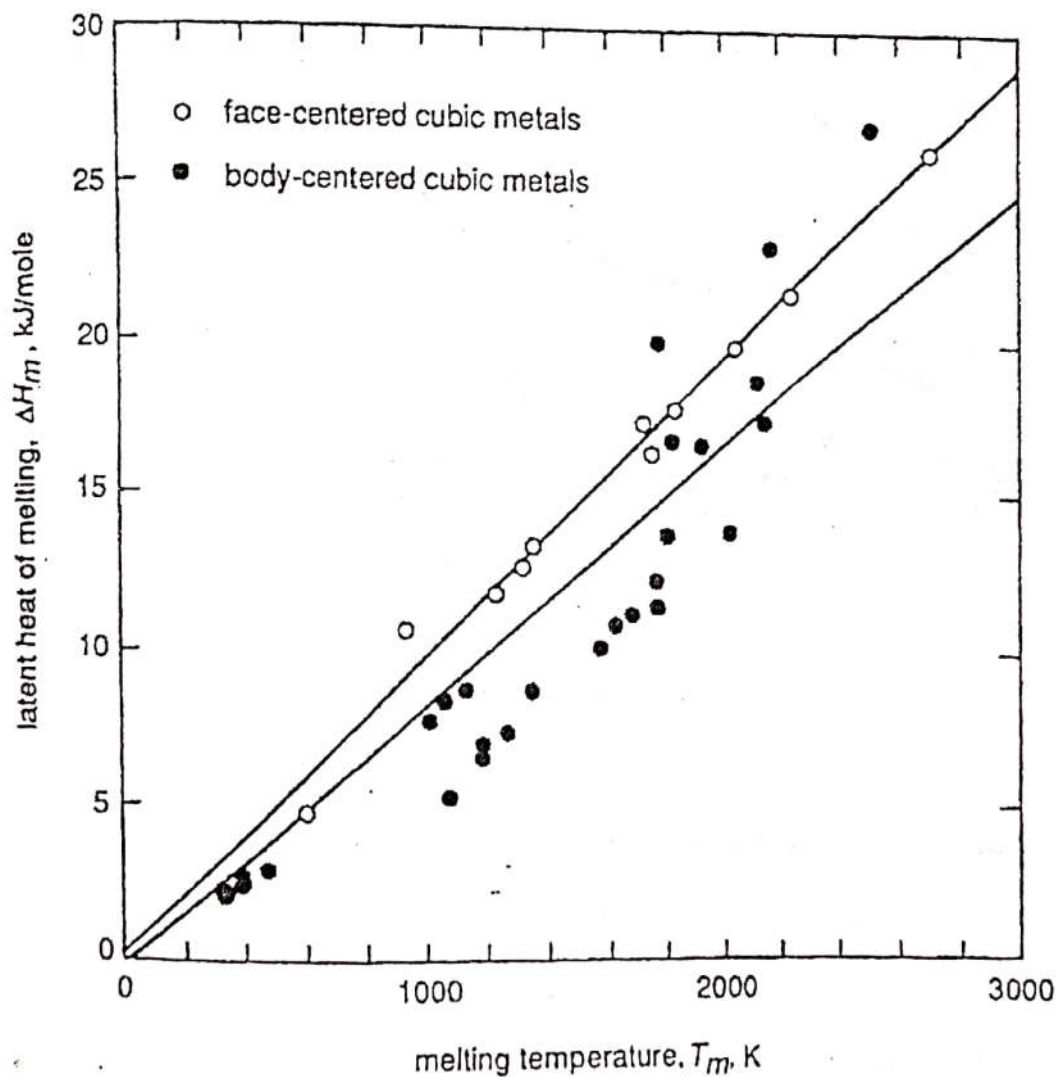
$$\Delta H_m = 9/61 T_m + 0/01$$

(فلزات fcc)

$$\Delta H_m = 8/25 T_m - 0/19$$

(فلزات bcc)

شیب این خطوط نشان می‌دهد که انتروپی ذوب شدن فلزات با شبکه fcc و bcc بترتیب $9/6 J/K$ و $8/2 J/K$ می‌باشد. این مشاهدات که به قانون ریچارد مشهود است نشان می‌دهد که اختلاف درجه بی‌نظمی بین حالت مذاب و جامد برای تمام فلزات با شبکه fcc و bcc تقریباً یکسان است.



شکل (۱۵-۶) نمایش قانون ریچارد

بطور مشابه شکل (۱۶-۶) نمودار تغییرات ΔH_v (گرمای تبخیر مولی در دمای جوش T_b) را بر حسب T_b نشان می‌دهد. در این مورد نیز کلیه نقاط در مجاورت یک خط راست قرار گرفته‌اند که شیب آن در حدود ۸۸ ژول بر درجه می‌باشد. این ارتباط بنام قانون تروتن^۱ مشهور است، معادله خط پر در این دیاگرام که برای فلزات با نقطه جوش کمتر از $4000K$ است بصورت زیر می‌باشد.

$$\Delta H_b = 121T_b - 43$$

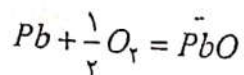
خط شکسته که برای فلزاتی با نقطه جوش کمتر از $2100K$ مناسب‌تر است معادله‌ای به فرم زیر دارد.

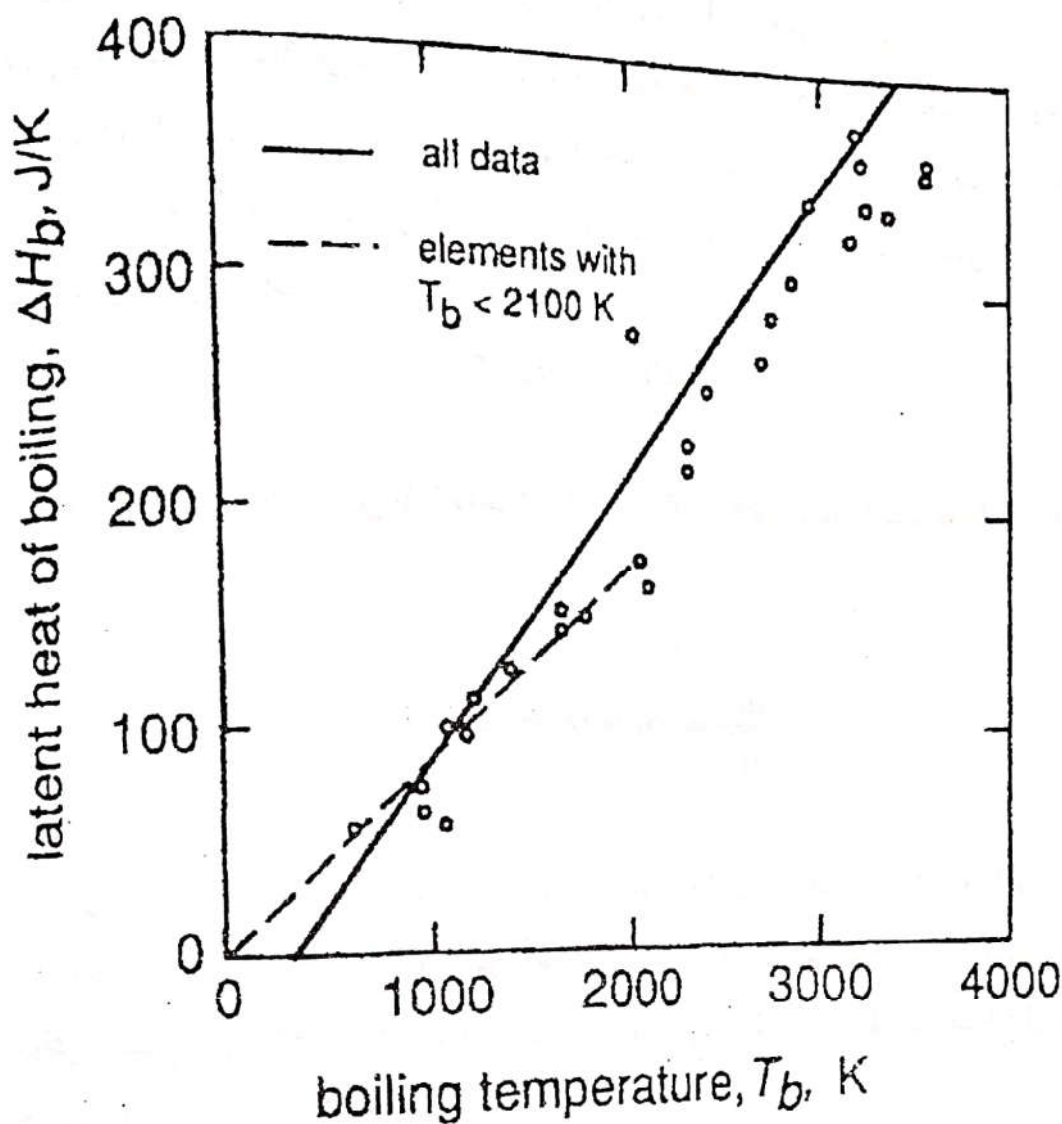
$$\Delta H_b = 87T_b - 0.4$$

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \Delta S_b = 88 \text{ joules/degree}$$

بنابراین مشاهده می‌شود که انتروپی ذوب‌شدن تقریباً برای تمام فلزات مقدار مشابهی است و انتروپی تبخیر نیز برای تمام فلزات تقریباً مقداری است یکسان. عموماً قانون تروتن کاربرد دقیق‌تر و بیشتری از قانون ریچارد دارد، و برای تخمین‌زدن مقدار ΔH_v با اطلاع از دمای جوش مذاب بکار می‌رود.

شکل (۱۷-۶) دیاگرام انتروپی - درجه حرارت را برای واکنش زیر نشان می‌دهد (مشابه دیاگرام انتالپی - دما که در شکل ۹-۶ ملاحظه شد).





شکل (۱۶-۶) نمایش قانون تروتن

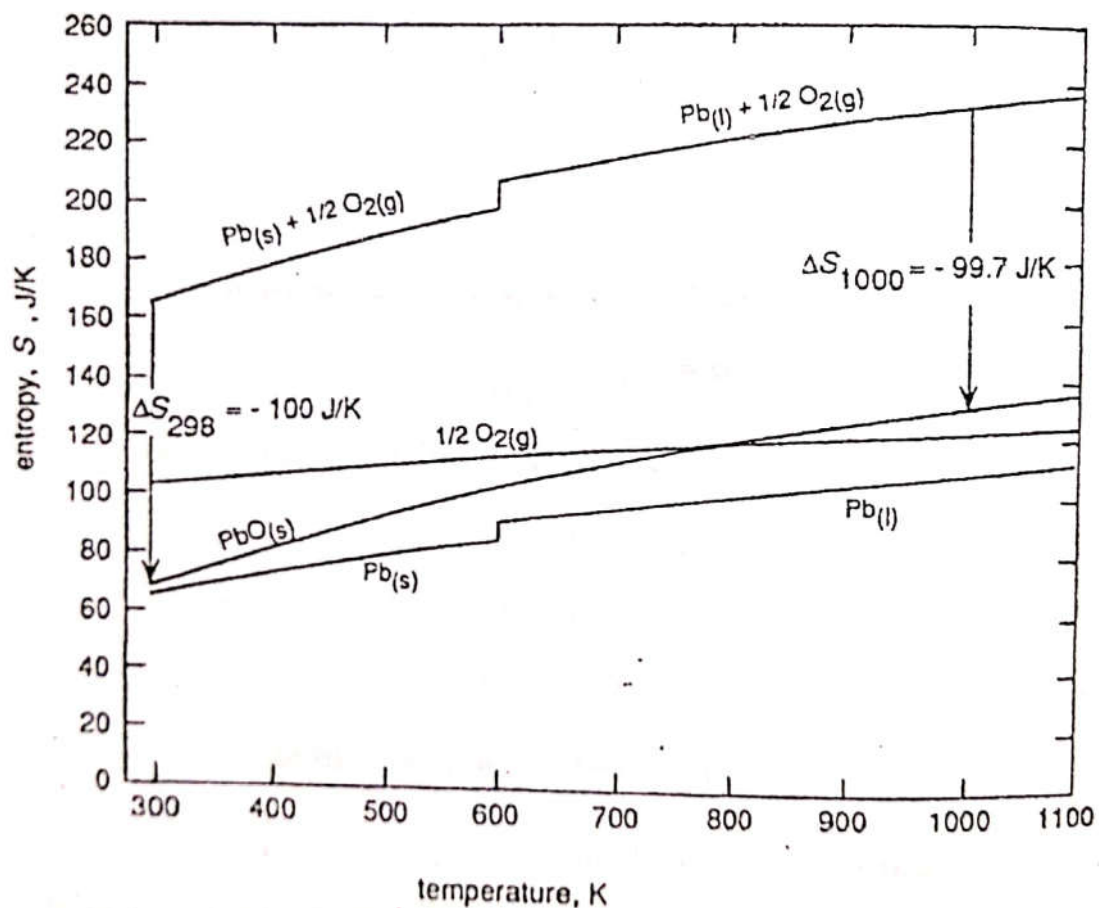
نظر به اینکه مقدار انتروپی مول فازهای کندانس Pb و PbO مشابه هم بوده و اختلاف زیادی با هم ندارند، تغییر انتروپی واکنش اکسیداسیون فوق که به صورت زیر محاسبه می شود، تقریباً معادل با O_2 ، $-\frac{1}{2}S_T$ می باشد:

$$\Delta S_T = S_{T,PbO} - S_{T,Pb} - \frac{1}{2}S_{T,O_2}$$

به عنوان مثال در دمای ۲۹۸ درجه کلوین:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298} &= S_{298, PbO} - S_{298, Pb} - \frac{1}{2} S_{298, O_2} \\ &= 67/4 - 64/9 - \frac{1}{2} \times 20.5 \\ &= -100 \text{ joules/mole. degree}\end{aligned}$$

که تقریباً برابر است با کاهش انتروپی ناشی از محوشدن نیم مول گاز اکسیژن. بطور کلی در واکنشهایی که یک گاز با یک فاز کندانس واکنش نموده و تولید یک فاز کندانس بنماید، تغییر انتروپی عمدتاً ناشی از حذف گاز می باشد.



شکل (۱۷-۶) تابعیت تغییرات انتروپی از درجه حرارت برای واکنش $Pb + \frac{1}{2} O_2 = PbO$

۶-۷ تأثیر فشار بر انتالپی و انتروپی

برای یک سیستم بسته با ترکیب ثابت که در اثر یک تحول در دمای ثابت تغییر فشار بدهد، می‌توان نوشت:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

از معادله (۵-۱۰)، $dH = TdS + VdP$ رابطه زیر بدست می‌آید:

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

و با استفاده از روابط ماکسول (رابطه ۵-۳۴):

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

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

با توجه به تعریف ضریب انبساط گرمایی در فشار ثابت،

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

و جانشین نمودن آن در رابطه فوق خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= -T\alpha V + V \\ &= V(1 - \alpha T) \end{aligned}$$

و لذا برای تغییر حالت از (P_1, T) به (P_2, T) :

$$\Delta H = H(P_2, T) - H(P_1, T) = \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP \quad (6-14)$$

برای یک گاز ایده‌آل $\alpha = \frac{1}{T}$ ، و لذا معادله (۶-۱۴) دوباره این واقعیت را بیان می‌کند که انتالپی یک گاز ایده‌آل مستقل از فشار است. چنانچه حجم مولی آهن را $7/1$ سانتی‌متر مکعب در نظر بگیریم و انبساط‌پذیری آن، $(k)^{-1} \times 10^{-2} / 3$ باشد، و هر گاه این دو پارامتر مستقل از فشار فرض شوند (عملاً نیز مستقل از فشار هستند)، محاسبات نشان می‌دهد که افزایش فشار

یک مول آهن از یک به ۱۰۰ اتمسفر در ۲۹۸ درجه کلوین باعث افزایش انتالپی به میزان ۷۱ ژول می‌شود. چنانچه در اثر افزایش دما در فشار یک اتمسفر بخواهیم انتالپی آهن به همین میزان افزایش یابد، بایستی دمای آنرا از ۲۹۸ تا ۳۰۱ افزایش داد. بطور مشابه برای آلومینیم با حجم مولی $V = 1 \text{ cm}^3$ و ضریب انبساطی حرارتی، $\alpha_{Al} = 0.69 \times 10^{-2} (K)^{-1}$ ، افزایش فشار مشابه باعث افزایش انتالپی به میزان ۹۹/۲ ژول می‌شود و این افزایش انتالپی با افزایش دما از ۲۹۸ تا ۳۰۲ K در فشار یک اتمسفر نیز حاصل می‌شود.

برای یک سیستم بسته با ترکیب ثابت که تحت تغییر فشار در دمای ثابت قرار گیرد می‌توان نوشت:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

طبق رابطهٔ ماکسول (رابطه ۳۴-۵):

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

و طبق تعریف:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

بنابراین:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\alpha V$$

لذا برای تغییر حالت از (P_1, T) به (P_2, T) :

$$\Delta S = S(P_2, T) - S(P_1, T) = - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \quad (6-15)$$

برای یک گاز ایده‌آل با $\alpha = 1/T$ معادله (۶-۱۵) بصورت زیر ساده می‌شود:

$$\Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} R d \ln P = -R d \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = -R d \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

که در بخش ۷-۳ نیز این رابطه بدست آمد.

بعنوان مثال بر اساس اطلاعاتی که قبلاً داده شد، افزایش فشار از ۱ به ۱۰۰ اتمسفر در دمای ۲۹۸ K باعث می‌شود انتروپی مولی آهن به میزان ۰/۰۰۲۲ ژول بر درجه و انتروپی مولی

آلومینیم به میزان ۰/۰۰۷ ژول بر درجه کاهش یابد. این کاهش انتروپی به ترتیب در اثر کاهش دمای آهن و آلومینیم به میزان ۰/۲۷ و ۰/۰۹ درجه (از دمای ۲۹۸k و فشار یک اتمسفر) نیز حاصل می‌شود. بنابراین دیده می‌شود که انتالپی و انتروپی مولی فازهای کندانس به تغییر فشار چندان حساس نیست. بخصوص در مسائل کاربردی متالورژی که محدوده فشار معمولاً بین صفر تا یک اتمسفر است، مطلب فوق کاملاً صادق است.

برای یک سیستم بسته با ترکیب ثابت که تحت تغییر فشار و دما با هم قرار گیرد، از تلفیق معادلات (۶-۱) و (۶-۱۴) خواهیم داشت،

$$\Delta H = H(P_2, T_2) - H(P_1, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP \quad (6-16)$$

و از تلفیق معادلات (۶-۱۲) و (۶-۱۵) نیز معادله زیر بدست می‌آید:

$$\Delta S = S(P_2, T_2) - S(P_1, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p d \ln T - \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP \quad (6-17)$$

همانطور که برای انتگرال‌گیری از معادلات (۶-۱) و (۶-۱۲) لازم بود تابعیت c_p از دما معلوم باشد، برای انتگرال‌گیری از معادلات (۶-۱۴) و (۶-۱۵) نیز لازمست تابعیت V و α از فشار دقیقاً معلوم باشد. بهر حال برای فازهای کندانس و در محدوده فشارهای کوچک می‌توان از وابستگی دو پارامتر فوق به فشار صرف‌نظر کرد.

۸-۶ خلاصه

در این فصل ملاحظه شد که با اطلاع از ظرفیت گرمایی مواد و گرمای تشکیل ترکیبات می‌توان تغییر انتالپی و انتروپی را برای هر فرآیندی (مانند تغییر فاز یا واکنش شیمیایی) تعیین نمود. در عمل اطلاعات مربوط به ظرفیت گرمایی و گرمای تشکیل که در محاسبات مورد استفاده قرار می‌گیرند، به وسیله تجربیات کالریمتری تعیین می‌شوند. در مورد انتالپی، بطور قراردادی، معمولاً انتالپی عناصر خالص در پایدارترین حالتشان و در دمای ۲۹۸ درجه کلوین صفر در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اینکه انتروپی کلیه موارد در حالت تعادل داخلی و در صفر درجه کلوین برابر با صفر است، بنابراین مقدار مطلق انتروپی هر ماده در هر حالت ترمودینامیکی قابل محاسبه است.

اگرچه انتالپی و انترپی هر دو وابسته به دما و فشار هستند اما وابستگی H و S به فشار برای فازهای کندانس آنقدر ناچیز است که در بسیاری از مسائل کاربردی (که محدوده فشار آنها بین صفر تا یک اتمسفر است) قابل صرف نظر کردن می باشد.

محاسبه ΔS_T و ΔH_T برای واکنشهای شیمیایی در هر دما (و فشار معینی)، این امکان را فراهم می سازد که تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز برای هر واکنش بصورت زیر محاسبه شود:

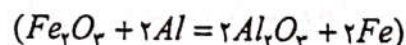
$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

از آنجا که انرژی آزاد گیبس در فرآیندهای تک دما (ایزوترم) و در فشار ثابت (ایزوبار)، معیاری برای سنجش حالت تعادل واکنش ها فراهم می سازد، دیده می شود که حالت تعادل یک سیستم واکنش شیمیایی را می توان با اطلاع از خصوصیات ترمودینامیکی اجزاء (یا ترکیبات) آن سیستم تعیین نمود. چنین بررسی هایی در فصل هفتم صورت خواهد گرفت.

۹-۶ مثالهای عددی

مثال ۱:

مخلوطی از Fe_2O_3 و Al به نسبت مولی ۱ به ۲ همراه با مقداری Fe در یک ظرف ایزوله با دمای اولیه ۲۵ درجه سانتی گراد بطور آدیاباتیک نگهداری می شود. چنانچه واکنش گرمای زیر بطور کامل انجام شود:



مطلوبست محاسبه نسبت مولی Fe به Fe_2O_3 در مخلوط اولیه به قسمی که محصول واکنش (پس از کامل شدن واکنش) Fe مذاب و Al_2O_3 جامد در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد باشد. از اطلاعات ترمودینامیکی زیر در حل مسئله می توان استفاده نمود:

$$H_{298}(Fe_2O_3) = -821300 \text{ joules/mole}$$

$$H_{298}(Al_2O_3) = -1674000 \text{ joules/mole}$$

$$C_{p(Al_2O_3)} = 10.6/6 + 17/8 \times 10^{-3}T - 28/5 \times 10^{-5}T^{-2} \text{ joules/degree.mole}$$

در محدوده دمای ۲۹۸ تا ۱۸۷۳ درجه کلوین

$$C_{p(Fe\alpha)} = 17/5 + 24/8 \times 10^{-3}T \text{ joules/degree.mole from } 273 \text{ to } 1073K$$

$$c_{p(Fe\beta)} = 28 \text{ joules/degree.mole from } 10.33 \text{ to } 1181 \text{ K}$$

$$c_{p(Fe\gamma)} = 7/7 + 19/5 \times 10^{-3} T \text{ joules/degree.mole from } 1181 \text{ to } 1674 \text{ K}$$

$$c_{p(Fe\delta)} = 43/9 \text{ joules/degree.mole from } 1674 \text{ to } 1808 \text{ K}$$

$$c_{p(FeI)} = 41/8 \text{ joules/degree.mole from } 1808 \text{ to } 1873 \text{ K}$$

$$\text{For } Fe\alpha \rightarrow Fe\beta \Delta H_{trans} = 50.2 \text{ joules/mole at } T_{trans} = 10.33 \text{ K}$$

$$\text{For } Fe\beta \rightarrow Fe\gamma \Delta H_{trans} = 92.0 \text{ joules/mole at } T_{trans} = 1181 \text{ K}$$

$$\text{For } Fe\gamma \rightarrow Fe\delta \Delta H_{trans} = 88.0 \text{ joules/mole at } T_{trans} = 1674 \text{ K}$$

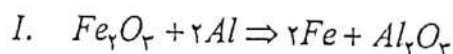
$$\text{For } Fe\delta \rightarrow FeI \Delta H_m = 128.0 \text{ joules/mole at } T_m = 1808 \text{ K}$$

حل:

مسئله را به ازای یک مول Fe_3O_4 با در نظر گرفتن مسیر زیر برای فرآیند واکنش شیمیایی

حل می‌کنیم:

ابتدا در دمای 298 K :



و به دنبال آن

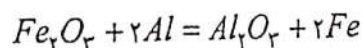


که در آن n عبارت است از تعداد مول Fe در مخلوط اولیه به ازای یک مول Fe_3O_4 .

چون ظرف ایزوله بوده و فرآیند بطور آدیاباتیک انجام شده است، $\Delta H_I + \Delta H_{II} = 0$. برای

محاسبه انتالپی واکنش‌های فوق، با توجه به نمودار شکل (۱۸-۶) که بر اساس اطلاعات داده

شده در صورت مسئله رسم شده است، بترتیب زیر عمل می‌شود:



$$\Delta H_{298} = -1674.00 + 8212.00 = -8527.00 \text{ joules}$$

$$= \Delta H_I = H_b - H_a$$

ΔH_{II} عبارتست از: گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای $(n+2)$ مول Fe از 298 تا 1873

درجه کلوین $+ \Delta H_1$ گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول Al_2O_3 از 298 تا 1873

درجه کلوین (ΔH_2) .

در شکل (۱۸-۶) شیب هر یک از قطعات خط bc ، به وسیله عبارت

$$(n+2)c_{p(Fe)} + c_{p(Al_2O_3)}$$

تعیین می شود و طول هر یک از قطعات خطوط قائم برابر است با

$$(n+2)\Delta H_{Fe(trans)}$$

بنابراین دمای نقطه C تابع مقدار n می باشد.

$$\Delta H_T = \int_{298}^{1873} c_p(Al_2O_3) dT$$

$$= 10.6/6(1873 - 298) + \frac{17/8}{2} \times 10^{-2}(1873^2 - 298^2)$$

$$+ 28/5 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{1873} \right) - \left(\frac{1}{298} \right) = 19030 \text{ joules}$$

$$\frac{\Delta H_1}{(n+2)} = 17/5(1033 - 298) + \frac{24/8}{2} \times 10^{-2}(1033^2 - 298^2)$$

$$+ 50.20 + 28 \times (1181 - 1033) + 92.$$

$$+ 7/7(1674 - 1181) + \frac{19/5}{2} \times 10^{-2}(1674^2 - 1181^2)$$

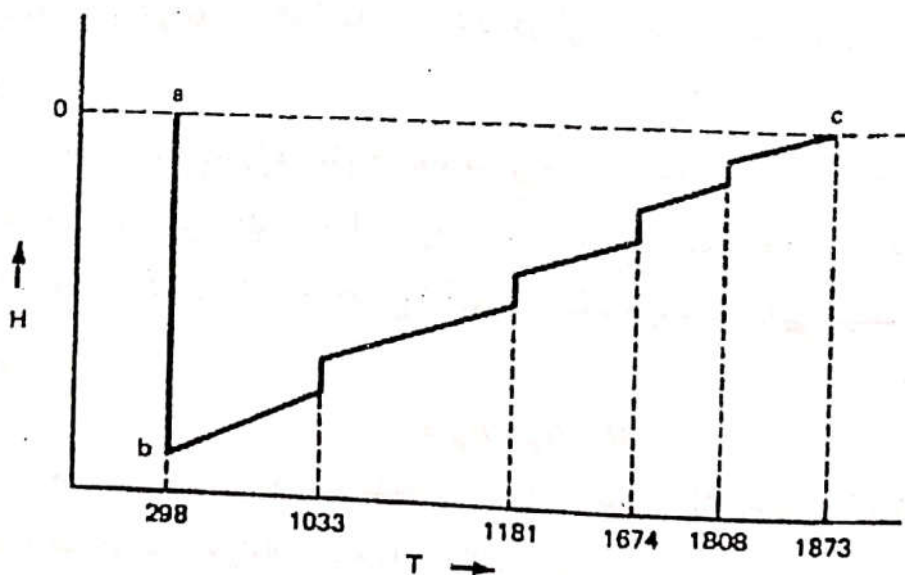
$$+ 88.0 + 43/9 \times (1808 - 1674) + 138.0$$

$$+ 41/8 \times (1873 - 1808)$$

$$= 7736 \text{ joules}$$

بنابراین:

$$85270 = 7736 \cdot n + 154720 + 19030$$



شکل (۱۸-۶)

لذا n برابر خواهد بود با $7/56$ مول Fe به ازاء هر یک مول Fe_3O_4 که در مخلوط اولیه باشد.

مثال ۲:

مقداری قلع مذاب در دمای 495 درجه کلونین (Supercooled) بطور آدیاباتیک نگهداری می شود. مطلوبست محاسبه مقداری از قلع که برای رسیدن به تعادل بطور ناگهانی و خودبخود منجمد می شود. اطلاعات زیر در دست است:

$$\Delta H_m(Sn) = 7070 \text{ joules/mole at } T_m = 505K$$

$$c_{p,Sn(l)} = 24/7 - 9/2 \times 10^{-3} T \text{ joules/degree.mole}$$

$$c_{p,Sn(s)} = 18/5 + 26 \times 10^{-3} T \text{ joules/degree.mole}$$

حالت تعادل سیستم آدیاباتیک فوق وقتی حاصل می شود که قلع جامد (که بطور خودبخود تشکیل شده است) و مذاب باقیمانده در دمای 505 درجه کلونین (دمای تعادلی ذوب و انجماد قلع) با هم وجود داشته باشند. بنابراین مقدار قلع مذابی که در اثر فرآیند خودبخود منجمد می شود آنقدر خواهد بود که گرمای آزاد شده در اثر آن دمای سیستم را از 495 به 505 درجه کلونین افزایش دهد.

یک مول از سیستم را در نظر گرفته و فرض می کنیم کسری از آن که منجمد می شود برابر با x باشد. در شکل (۱۹-۶)، فرآیند فوق بصورت تغییر حالت از a به c در دو مسیر مختلف نشان داده شده است و از آنجا که این فرآیند آدیاباتیک می باشد انتالپی سیستم ثابت می ماند یعنی:

$$\Delta H = H_c - H_a = 0$$

در مسیر زیر که در شکل نیز مشخص شده است مناسب تشخیص داده می شود و از هر یک از این دو مسیر می توان مسئله را حل کرد:

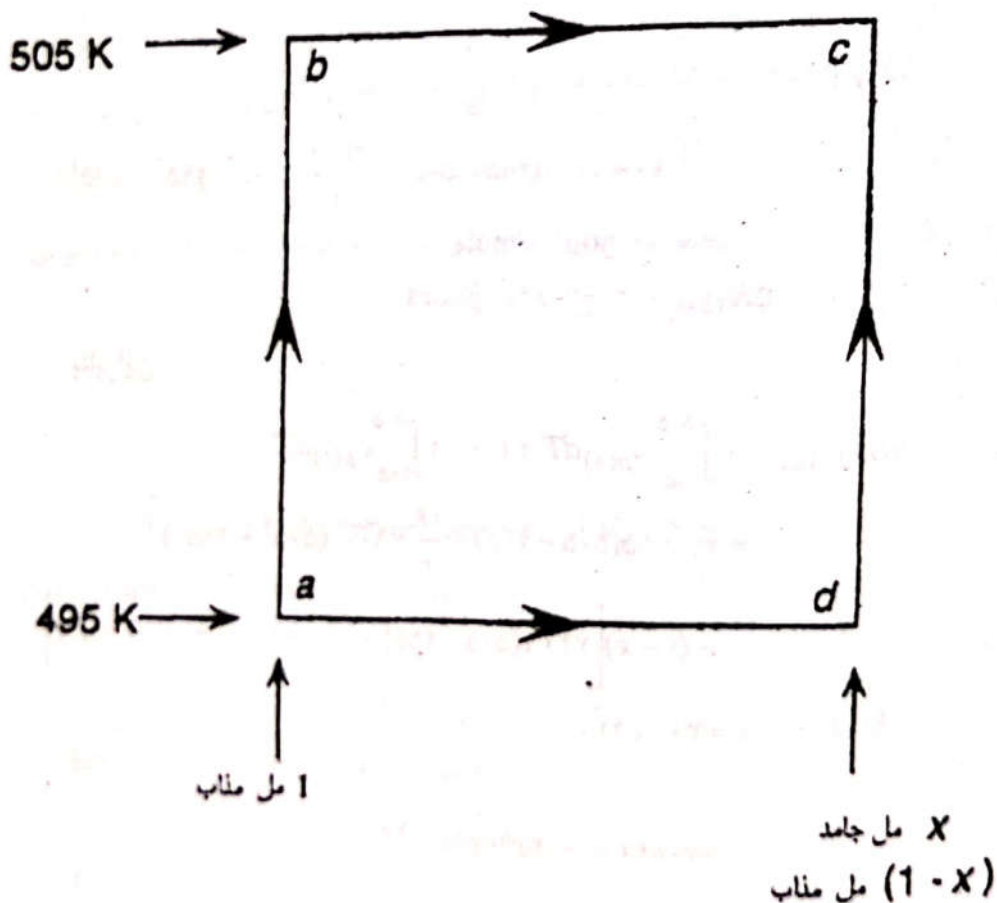
مسیر I از a به b و به c که در آن ابتدا دمای مذاب از ۴۹۵ به ۵۰۵ افزایش می‌یابد (خط ab) و سپس در دمای ۵۰۵ درجه کلرین کسر x از مذاب منجمد می‌شود (خط bc):

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = -\Delta H_{(b \rightarrow c)}$$

$$\Delta H_{(a \rightarrow b)} = \int_{495}^{505} c_{p,Sn(l)} dT = 24/7(505 - 495) - \frac{9/2}{2} \times 10^{-2} (505^2 - 495^2)$$

$$= 2.1 \text{ joules}$$

$$\Delta H_{(b \rightarrow c)} = -7.7 \cdot x \text{ joules}$$



شکل (۱۹-۶)

و لذا:

$$x = \frac{3.1}{7.7} = 0.426$$

به عبارت دیگر ۴/۲۶ درصد مولی از مذاب منجمد می شود.
مسیر II، از a به d و به c، که در آن ابتدا کسر x از مذاب در دمای ۴۹۵ درجه کلون منجمد می شود و سپس دمای جامد تشکیل شده و مذاب باقیمانده از ۴۹۵ تا ۵۰۵ درجه کلون افزایش می یابد، در این مورد:

$$\Delta H_{(a \rightarrow d)} = -\Delta H_{(d \rightarrow c)}$$

$$\Delta H_{(a \rightarrow d)} = -x \Delta H_m(495K)$$

گرمای حاصل از انجماد x مول قلع در دمای ۴۹۵ درجه کلون

و

$$\begin{aligned} \Delta H_m(495K) &= \Delta H_m(505K) + \int_{505}^{495} \Delta c_{p(s \rightarrow l)} dT \\ &= 7.7 + 16/2(495 - 505) - \frac{25/2}{2} \times 10^{-2}(495^2 - 505^2) \\ &= 7.84 \text{ joules/mole} \\ \Delta H_{(a \rightarrow d)} &= -7.84x \text{ joules} \end{aligned}$$

بنابراین:

$$\begin{aligned} \Delta H_{(d \rightarrow c)} &= x \int_{495}^{505} c_{p(s)} dT + (1-x) \int_{495}^{505} c_{p(l)} dT \\ &= x \left[18/5(505 - 495) + \frac{26}{2} \times 10^{-2}(505^2 - 495^2) \right] \\ &\quad + (1-x) \left[24/7(505 - 495) - \frac{9/2}{2} \times 10^{-2}(505^2 - 495^2) \right] \\ &= 3.1 + 14x \end{aligned}$$

لذا:

$$-7.84x = -14x - 3.1$$

و

$$x = \frac{3.1}{7.7} = 0.426$$

مسیر واقعی که این فرآیند طی می‌کند حد متوسط بین مسیرهای I و II خواهد بود، به عبارت دیگر فرآیندهای انجماد و افزایش دما همزمان انجام خواهند شد.

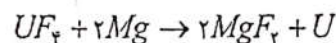
انتروپی تولید شده در اثر فرآیند انجماد خودبخود نیز بصورت زیر محاسبه می‌شود.

$$\Delta S_{a \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow c} = 34/7 \ln \left(\frac{505}{495} \right) - \left[1/2 \times 10^{-2} (505 - 495) \right] - \left(0.426 \times \frac{7070}{505} \right)$$

$$= 0.602 - 0.596 = 0.006 \frac{\text{J}}{\text{K.mole}}$$

مثال ۳:

واکنش زیر احیاء اورانیم را توسط منیزیم نشان می‌دهد.



این واکنش گرمازا است و گرمای تولید شده در اثر آن باعث افزایش دمای محصولات می‌شود. برای اینکه جدایش محصولات واکنش (MgF_2, U) بهتر انجام شود ضروری است که این محصولات بصورت مذاب بدست آیند. تعیین نمایید چنانچه مقداری Mg و UF_4 به نسبت مولی ۲ در یک محفظه آدیاباتیک در دمای $298K$ واکنش نمایند، گرمای آزاد شده برای افزایش دمای محصولات تا $1773K$ کافی هست یا خیر؟

حل:

اطلاعات مورد نیاز به شرح زیر از جداول ترمودینامیکی استخراج می‌شوند.

$$\Delta H_{298}^{\circ}(MgF_2) = -1124200 \text{ J/mole}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(UF_4) = -1919600 \text{ J/mole}$$

$$C_p(U)_{\alpha} = 25/1 + 2/28 \times 10^{-3} T + 23/68 \times 10^{-6} T^2 \text{ J/K } (298-941K)$$

$$C_p(U)_{\beta} = 42/93 \text{ J/K } (941-1049K)$$

$$C_p(U)_{\gamma} = 28/28 \text{ J/K } (1049-1408K)$$

$$C_p(U)_l = 48/66 \text{ J/K}$$

$$C_p(MgF_2)_s = 77/11 + 3/89 \times 10^{-3} T - 14/94 \times 10^{-5} T^2 \text{ J/K } (298-1526K)$$

$$C_p(MgF_2)_l = 94/56 \text{ J/K}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\alpha \rightarrow \beta) = 2800 \text{ J } (T_f = 941K)$$

$$\Delta H_f^\circ(\beta \rightarrow \gamma) = 4800 \text{ J } (T_f = 1049K)$$

$$\Delta H_m^\circ(\gamma - l) = 9200 \text{ J } (T_m = 1408K)$$

$$\Delta H_m^\circ(MgF_2) = 58600 \text{ J } (T_m = 1536K)$$

گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول اورانیم از ۲۹۸ تا ۱۷۷۳K بصورت زیر محاسبه می شود.

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{1049} C_p(U)_\alpha dT + \Delta H_f^\circ(\alpha \rightarrow \beta) + \int_{1049}^{1408} C_p(U)_\beta dT + \Delta H_f^\circ(\beta \rightarrow \gamma) \\ + \int_{1408}^{1536} C_p(U)_\gamma dT + \Delta H_m^\circ + \int_{1536}^{1773} C_p(U)_l dT$$

پس از عددگذاری در معادله

$$\Delta H_1 = 76395J$$

گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای ۲ مول MgF_2 از ۲۹۸K تا ۱۷۷۳K نیز بصورت زیر محاسبه می شود

$$\Delta H_2 = 2 \left[\int_{298}^{1536} C_p(MgF_2) dT + \Delta H_m^\circ(MgF_2) + \int_{1536}^{1773} C_p(MgF_2)_l dT \right]$$

پس از عدد گذاری در معادله فوق خواهیم داشت

$$\Delta H_2 = 353696J$$

لذا کل گرمای مورد نیاز

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 76395 + 353696J = 430091$$

گرمای آزاد شده در اثر واکنش در دمای ۲۹۸K طبق قانون هس محاسبه می شود

$$\Delta H_{298}^\circ = -(2 \times 112420) - (-191960) = -32880J$$

ملاحظه می شود که کل گرمای مورد نیاز به اندازه:

$$430091 - 32880 = 101291J$$

از گرمای آزاد شده کمتر است. لذا دمای واقعی محصولات که در اثر واکنش بصورت آدیاباتیک حاصل می شود بصورت زیر محاسبه می شود.

فرض کنید دمای محصولات حداقل ۹۴۱K شود. در این صورت گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول اورانیم و ۲ مول MgF_2 از ۲۹۸ تا ۹۴۱K طبق محاسبات زیر بدست می آید.

$$\Delta H_i = \int_{298}^{941} [C_p(U)_\alpha + 2C_p(MgF_2)_s] dT = 118866 \text{ J}$$

ملاحظه می شود گرمای فوق به مراتب از گرمای آزاد شده توسط واکنش کمتر است یعنی دمای نهایی بیش از $941K$ خواهد شد. حال فرض کنید دمای نهایی محصولات $1049K$ باشد. گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای محصولات از 941 تا $1049K$ بصورت زیر محاسبه می شود.

$$\Delta H_{ii} = \Delta H(U_\alpha \rightarrow U_\beta) + \int_{298}^{1049} [C_p(U)_\beta + 2C_p(MgF_2)_s] dT$$

پس از عددگذاری:

$$(\Delta H)_{ii} = 24601 \text{ J}$$

بنابراین کل گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای محصولات تا $1049K$ برابر خواهد بود با $(118866 + 24601) = 143467$ ژول. این مقدار گرما هنوز 185333 ژول $(328800 - 143467)$ کمتر از کل گرمای آزاد شده در اثر واکنش است. به عبارت دیگر 185333 ژول گرما برای افزایش بیشتر دما وجود دارد.

حال فرض کنید دمای نهایی حداقل $1408K$ باشد. گرمای مورد نیاز برای افزایش دما تا

$$1408K$$

$$\begin{aligned} (\Delta H)_{iii} &= \Delta H(U_\beta \rightarrow U_\gamma) + \int_{1408}^{1536} [C_p(U)_\gamma + 2C_p(MgF_2)_s] dT \\ &= 76612 \text{ J} \end{aligned}$$

بنابراین برای اینکه دمای محصولات به $1408K$ برسد و $151079 = 143467 + 76612$ ژول گرما مصرف می شود و لذا هنوز 108721 ژول از گرمای تولیدی برای افزایش دما باقی می ماند. فرض کنید دمای نهایی به $1536K$ برسد. گرمای مورد نیاز برای ذوب کردن یک مول اورانیم و افزایش دمای یک مول اورانیم مذاب و ۲ مول MgF_2 از 1408 تا 1536 بصورت زیر محاسبه می شود.

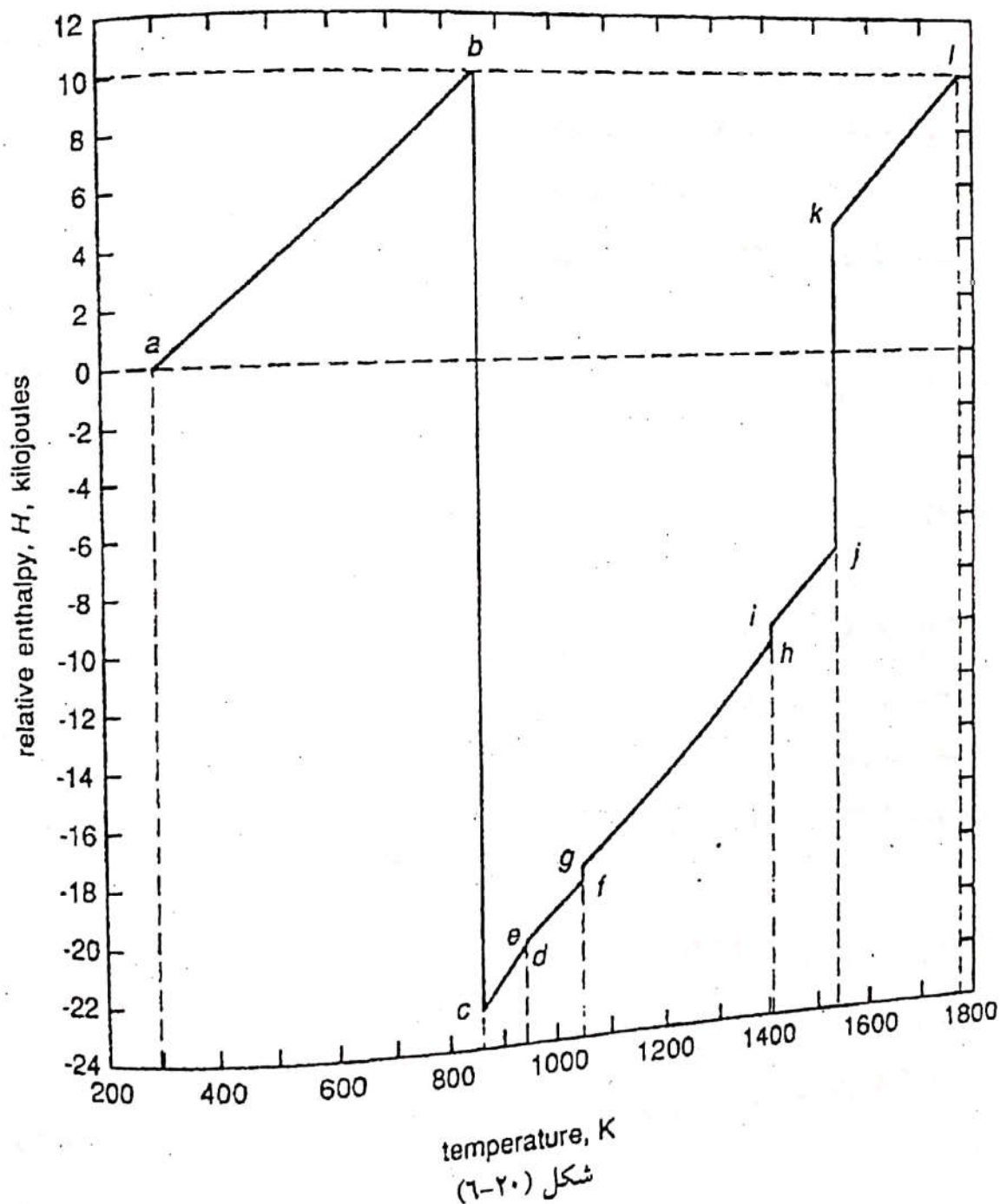
$$(\Delta H)_{iv} = \Delta H_m(U) + \int_{1408}^{1536} [C_p(U)_l + 2C_p(MgF_2)_s] dT$$

بنابراین کل گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای محصولات تا $1536K$ برابر است با $187536 = 151079 + 36457$ ژول. لذا گرمای باقیمانده برای افزایش دمای بیشتر 72264 ژول

خواهد شد. این مقدار گرما از گرمای مورد نیاز برای ذوب شدن ۲ مول MgF_2 کمتر است
 $(\Delta H_m = 5800 \text{ J})$. بنابراین گرمای باقیمانده فقط

$$\frac{72264}{58600} = 1/23$$

مول MgF_2 را می‌تواند ذوب کند، لذا محصول نهایی سیستم در حالت آدیاباتیک ۱ مول U
 مذاب و ۱/۲۳ مول MgF_2 مذاب و ۰/۷۷ مول MgF_2 جامد در دمای ۱۵۳۶K خواهد بود.



برای رسیدن دمای محصولات به $۱۷۷۳K$ به میزان ۱۰۱۲۹۱ ژول گرمای اضافی لازم است. این مقدار گرما را می‌توان با پیش گرم کردن واکنش‌ها به سیستم داد. دمای پیشگرم (T) از رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$۱۰۱۲۹۱ = \int_{298}^T [C_p(UF_6) + 2C_p(Mg)] dT$$

با استفاده از اطلاعات زیر

$$C_p(Mg) = 21/12 + 11/92 \times 10^{-3} T + 0.15 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298-923K)$$

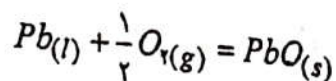
$$C_p(UF_6) = 10.7/52 + 29/29 \times 10^{-3} T - 0.25 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298-1118K)$$

مقدار T از رابطه فوق $T = 859K$ بدست می‌آید. بنابراین برای اینکه دمای محصولات به $۱۷۷۳K$ برسد باید واکنشگرها را تا $859K$ پیشگرم نمود. دیاگرام انتالپی - دما مربوط به این فرایند در شکل (۶-۲۰) نشان داده شده است. در این شکل سطح صفر انتالپی برای $UF_6 + 2Mg$ در دمای $298K$ در نظر گرفته شده است. خط ab تغییر دمای واکنشگرها را در اثر افزودن ۱۰۱۲۹۱ ژول گرما نشان می‌دهد. در نقطه b واکنش بطور آدیاباتیک انجام می‌شود که در اثر آزاد شدن گرما سطح انتالپی به نقطه c کاهش می‌یابد. گرمای آزاد شده دمای محصولات را در طول مسیر c به a روی شکل (۶-۲۰) تا $۱۷۷۳K$ افزایش می‌دهد. در عمل دمای سیستم به محض شروع واکنش افزایش می‌یابد ولی چون انتالپی یک تابع حالت است تغییرات آن تابع مسیر تحول نیست و می‌توان تحول را بصورت مجزا شامل مسیر a (انجام واکنش در دمای اولیه و آزاد شدن گرما) و مسیر 2 (جذب گرمای واکنش توسط محصولات و افزایش دما) در نظر گرفت.

مسائل

اطلاعات ترمودینامیکی مورد نیاز برای حل این مسائل از جداول ضمیمه قابل استخراج است:

۶-۱. مطلوبست محاسبه تغییر انترپی و انتالپی واکنش زیر در ۱۰۰۰ درجه کلوین:



۶-۲. مطلوبست محاسبه اختلاف بین انتالپی مولی، انتروپی مولی و انرژی آزاد مولی بیسموت جامد و مذاب در دمای ۸۰۰ درجه کلوین.

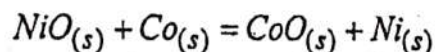
۶-۳. کدامیک از فرایندهای زیر گرمای بیشتری آزاد می‌کند:

(I) اکسیداسیون گرافیت به CO در دمای ۱۰۰۰ درجه کلوین

(II) اکسیداسیون الماس به CO در دمای ۱۰۰۰ درجه کلوین

۶-۴. مقدار ۱۰۰۰ گرم آلومینیم مذاب با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل یک ظرف کاملاً عایق شده (سیستم آدیاباتیک) قرار دارد. تعیین کنید چه مقدار Cr_2O_3 با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به آلومینیم مذاب اضافه کنیم تا پس از انجام واکنش دمای مخلوط نهایی (Cr_2O_3, Al_2O_3, Cr) بصورت جامد (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) شود.

۶-۵. مطلوبست محاسبه تغییر انرژی آزاد گیبس برای واکنش زیر در دمای ۶۰۰ درجه کلوین:

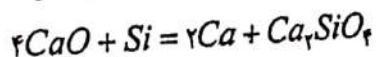


چنانچه در محاسبات ΔC_p صفر در نظر گرفته شود، چند درصد خطا ایجاد خواهد شد؟

۶-۶. یک مول طلا از حالت ۱ ($T = 293K$ و $P = 1atm$) به حالت ۲ ($P = 1atm$) و

$T = 273K$ تحول پیدا می‌کند. در دمای ۲۷۳ درجه کلوین چه فشاری می‌بایست بر سیستم (طلا) اعمال نمود تا انتالپی آن برابر با انتالپی سیستم در حالت ۱ بشود؟ چنانچه حالت اخیر را حالت ۳ بنامیم. مطلوبست محاسبه اختلاف بین انتروپی سیستم در حالت ۱ و ۳. دانسیته طلا در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، 19.30 گرم بر سانتی‌متر مکعب و ضریب انبساط حجمی طلا، $4/22 \times 10^{-5} K^{-1}$ در نظر گرفته می‌شود که می‌توان آن را مستقل از فشار فرض نمود. جرم اتمی طلا ۱۹۷ می‌باشد.

۶-۷. مطلوبست محاسبه ΔG_{298} و ΔH_{298} برای واکنش زیر:



۶-۸. یک دستگاه کالریمتر با معادل آبی ۲۰ گرم، محتوی ۱۰۰ گرم آب $25.0^\circ C$ می‌باشد.

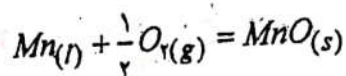
چنانچه ۱۰۰ گرم Al با دمای $121^\circ C$ را در کالریمتر جای دهیم، دمای نهایی سیستم $20.0^\circ C$ خواهد شد. چنانچه دمای اولیه آلومینیم $243^\circ C$ باشد، دمای نهایی در کالریمتر

6.0°C خواهد بود و هرگاه دمای اولیه آلومینیم 259°C باشد، دمای نهایی 8.0°C خواهد شد. با استفاده از اطلاعات فوق، ظرفیت گرمایی مولی آلومینیم را به فرم زیر تعیین نمایید.

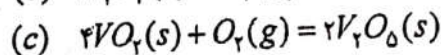
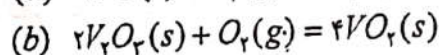
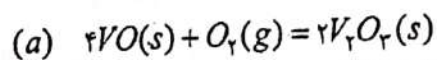
$$c_p = a + bT$$

وزن اتمی Al ، $26/98$ و ظرفیت گرمایی مولی H_2O در محدوده دمای 273 تا 373 ، $75/44$ ژول بر درجه در نظر گرفته می شود.

۷-۹. مطلوبست محاسبه ΔH_{1800} برای واکنش زیر:

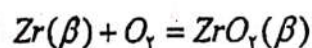


۷-۱۰. گرمای تشکیل و انتروبی تشکیل اکسیدهای مختلف وانادیم در دمای 298 درجه کلوین در جدول زیر درج گردیده است. با استفاده از این اطلاعات، مطلوبست محاسبه ΔG_{298} ، ΔS_{298} و ΔH_{298} برای واکنش های زیر:

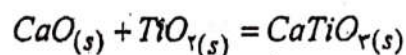


Oxide	ΔS_{298} KJ / mole of oxide	ΔS_{298} joules / degree.mole of oxide
VO	-۴۳۱/۸	-۹۲/۵
V_2O_5	-۱۲۱۹	-۳۵۸
VO_2	-۷۱۳/۸	-۱۸۴
V_2O_6	-۱۵۵۰	-۴۴۱

۷-۱۱. مطلوبست محاسبه ΔH و ΔS برای واکنش زیر در دمای 1600K :



۷-۱۲. مطلوبست محاسبه ΔH و ΔS برای واکنش زیر در دمای 1000K :



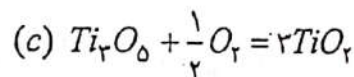
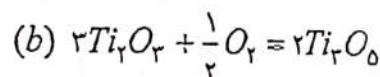
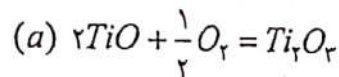
۷-۱۳. تعیین کنید در فشار ثابت 1at ، دمای یک مول مس را از 298K چقدر باید افزایش دهیم تا افزایش انتالپی آن برابر شود با افزایش انتالپی مس وقتی فشار آن در دمای

۲۹۸K تا ۱۰۰۰at. حجم مولی مس در دمای ۲۹۸K برابر است با

$7/0.9 \text{ cm}^3$ و ضریب انبساط حرارتی آن $\alpha = 0.0000193 \text{ K}^{-1}$. فرض می‌شود حجم

مولی و ضریب انبساط حجمی مستقل از فشار باشند.

۶-۱۴. مطلوبست محاسبه ΔH و ΔS برای واکنش‌های زیر در دمای ۲۹۸K.



۶-۱۵. مطلوبست محاسبه دمای آدیاباتیک شعله برای واکنش سوختن کامل گاز متان، در دمای

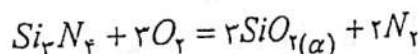
۲۹۸K و در هر یک از دو حالت زیر. فرض می‌شود هوا ۲۱٪ اکسیژن و ۷۹٪ نیتروژن

داشته باشد.

$$\text{الف) احتراق با اکسیژن خالص با نسبت } \frac{\text{O}_2}{\text{CH}_4} = 2$$

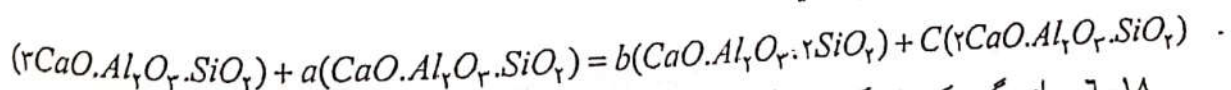
$$\text{ب) احتراق با هوا با نسبت } \frac{\text{هوا}}{\text{CH}_4} = 9/52$$

۶-۱۶. تغییر انرژی آزاد واکنش زیر را در دمای ۸۰۰K محاسبه نمایید.



چنانچه فرض شود برای این واکنش $\Delta C_p = 0$ چند درصد خطا در جواب بوجود خواهد آمد.

۶-۱۷. ضریب استوکیومتری واکنش زیر را تعیین نموده و ΔH ، ΔS و ΔG واکنش را در دمای ۲۹۸K محاسبه کنید.



۶-۱۸. برای گرم کردن یک کیلوگرم کوردیریت $(2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2)$ از ۲۹۸K تا نقطه ذوب آن ۱۷۳۸K چه مقدار گرما لازم است.