



## جلسه نهم

توابع انرژی آزاد ، معادلات ماکسول و قانون سوم ترمودینامیک



# انرژی آزاد

معرفی تابع انرژی آزاد :

توابع انرژی آزاد توابعی می باشند که قادرند شدن یا نشدن واکنش ها را پیش بینی نمایند.

2 نوع تابع انرژی آزاد به شرح زیر تعریف می شود که یکی در فشار ثابت و دیگری در حجم ثابت می باشد.



1- تابع انرژی آزاد گیبس  $G$  (فشار ثابت)

2- تابع انرژی آزاد هلمهولتز  $A$  (حجم ثابت)

در صورتی که  $\Delta G < 0$  ,  $\Delta A < 0$  تحول خودبخودی خواهد بود.

در صورتی که  $\Delta G = 0$  ,  $\Delta A = 0$  تحول بصورت تعادلی خواهد بود.

در صورتی که  $\Delta G > 0$  ,  $\Delta A > 0$  تحول غیر ممکن خواهد بود.

تعاریف  $A, G$  :

$$G = H - TS \quad , \quad A = U - TS$$



تعاریف A, G :

$$G = H - TS \quad , \quad A = U - TS$$

نکته : تابع انتروپی زائیده قانون دوم ترمودینامیک بوده درحالی که توابع A, G از هر دو قانون اول و دوم ترمودینامیک بدست می آید.



که برای یک تحول خود به خود داریم

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0 \quad (2)$$

در واقع

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}} > 0$$

چون  $q_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} > 0$$

با ضرب طرفین در  $T_{\text{surr}}$

$$T_{\text{surr}} \Delta S_{\text{sys}} - q_{\text{sys}} > 0$$

با ضرب طرفین در (-1)

$$q_{\text{sys}} - T_{\text{surr}} \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

در حدا و مساوی است

$$q_p - T_{\text{surr}} \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

$$\Delta H_{\text{sys}} - T_{\text{surr}} \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

$$\Delta G < 0$$



برای تحول دما و حجم ثابت

$$dq_r = T_{\text{sur}} \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

در دما و حجم ثابت داریم

$$\Delta U_{\text{sys}} = T \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

$$A = U - TS$$



# توابع مهم ترمودینامیکی

$$H = U + PV$$

$$dH = du + Pdv + vdP = TdS - PdV + PdV + VdP = Tds + VdP$$

$$\boxed{dH = Tds + VdP} \quad (\text{II})$$





روابط و توابع ترمودینامیکی :

$$du = \partial q - \partial w$$

$$\boxed{du = Tds - PdV} \quad (I)$$



$$A = U - ST$$

$$dA = du - sdT - Tds = Tds - PdV - Tds - SdT$$

$$\boxed{dA = -sdT - Pdv} \quad \text{(III)}$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - Tds - SdT = -SdT + VdP \Rightarrow \boxed{G = \int VdP - SdT} \text{ (IV)}$$



# تغییر ترکیب شیمیایی

تمام محادلاتی که ثابت حاصل گفته شد، محدود به سیستم‌های بسته و با اندازه و ترکیب ثابت بود. در یک فرآیند با فشار و دمای ثابت به ازای کمترین مقدار انرژی آزاد گیبس، تعادل برقرار می‌شود. در صورتی که اگر ترکیب سیستم نیز قابل تغییر باشد، در آن صورت حداقل مقدار انرژی آزاد گیبس (G) در دما و فشار ثابت به ازای یک ترکیب معین اوستیتم حاصل خواهد شد.



بنابرین می توان گفت که انرژی آزاد گیبس (G) در دما و فشار ثابت

به ازای یک ترکیب معین از سیستم حاصل خواهد شد.

بنابرین می توان گفت که انرژی آزاد گیبس تابع دما، فشار و تعداد مول

کلیه اجزای تشکیل دهنده سیستم می باشد

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

در رابطه قبل،  $n_1$  و  $n_2$  و  $n_k$  ... تعداد مول های سازنده اجزای

سیستم می باشد.

بنابرین تغییرات انرژی آزاد گیبس در این حالت برابر است با:

$$dG = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$



## پتانسیل شیمیایی

عبارت  $(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, P, n_j}$  پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  می باشد و با  $n_i$  نشان

داده می شود. پتانسیل شیمیایی سازنده جزء  $i$  در یک سیستم همگن،

$n_i$ ، عبارت است از افزایش انرژی آزاد مولی گیبس در سیستم

هرگاه مقدار بسیار کمی از جزء  $i$  به سیستم اضافه شود. این

عمل باید در شرایطی انجام شود که دما، فشار و ترکیب شیمیایی

سیستم چندان تغییر نکند.  $n_i = (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, P, n_j}$



در نتیجه معادله  $dG$  را می توانیم به این صورت بنویسیم:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

تمام کمیت های سیستم مانند  $U$  و  $H$  و  $A$  را نیز می توان به همین صورت

نسبت به ترکیب شیمیایی وابسته کرد و به صورت زیر نوشت:

$$dU = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = Tds + vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dA = -sdt - pdv + \sum \mu_i dn_i$$



# معادلات ماکسول

$$G = f(T,P)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) dP \Rightarrow (1)$$

$$dG = dH - Tds - SdT = -SdT + VdP \Rightarrow \boxed{G = VdP - SdT} \text{ (IV)}$$

از متحد قرار دادن روابط (IV) و (1) خواهیم داشت :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \Rightarrow (2) \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \Rightarrow (3)$$







$$du = T ds - p dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(-\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

---

$$dH = T ds + v dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$



$$dA = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

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

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

$$dG = -SdT + VdP$$

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

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

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

# معادله گیبس هلمهولتز

این معادله ارتباط بین انرژی آزاد آنتالپی و دمای سیستم را مشخص می کند.

طبق تعریف انرژی آزاد گیبس در برابر است با:

$$G = H - TS \quad (1)$$

از طرف تغییرات انرژی آزاد گیبس در سیستم با ترکیب ثابت به صورت

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2)$$

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

$$\text{و } (1) \Rightarrow G = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \cdot T$$

$$GdT = HdT + TdG \Rightarrow -TdG + GdT = HdT$$



$$T \frac{dG - GdT}{T^2} = - \frac{HdT}{T^2} \Rightarrow \frac{d(G/T)}{dT} = - \frac{H}{T^2}$$

$$\frac{d(\frac{\Delta G}{T})}{dT} = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

برای سیستم‌های با ترکیب ثابت و حجم ثابت

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



# قانون سوم ترمودینامیک

اصل سوم ترمودینامیک :

موضوع اصل سوم ترمودینامیک در خصوص مقدار مطلق انتروپی می باشد .

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta S \rightarrow 0 \text{ آنگاه } T \rightarrow 0 \text{ هرگاه}$$

نظریه نرنست : وقتی واکنش شیمیایی بین مواد جامد یا مایع صورت گیرد، در صفر مطلق مقدار

انتروپی محصولات و مواد اولیه با یکدیگر تفاوت ندارد .

( $\Delta S$  هر واکنش شیمیایی در صفر مطلق برابر صفر است)



نظریه پلانک (تکمیل نظریه نرست)

در صفر مطلق انتروپی تمام مواد هموژن با یکدیگر برابرند و مقدار آنها را بعداً برابر صفر پیش بینی کرد.

بعد از پلانک دانشمندی بنام لوئیس نظریه پلانک را بصورت یک اصل بیان نمود و آنرا اصل سوم ترمودینامیک نامید.



نظریه لوئیس (اصل سوم ترمودینامیک) :

انترپی هر ماده هموزن در حالت تعادل داخلی در صفر مطلق برابر صفر است .

تعریف تعادل داخلی :

برای اینکه یک ماده در حالت تعادل داخلی باشد باید شرایط زیر برقرار باشد .

1- کریستالی بودن : اگر ماده آمورف باشد دیگر نظم معینی برای اتم ها وجود نداشته لذا

انترپی نمی تواند صفر باشد

2- خلوص

3- عدم وجود نقص در شبکه





# قوانین ریچارد و تروتون

قوانین ریچارد و تروتون :

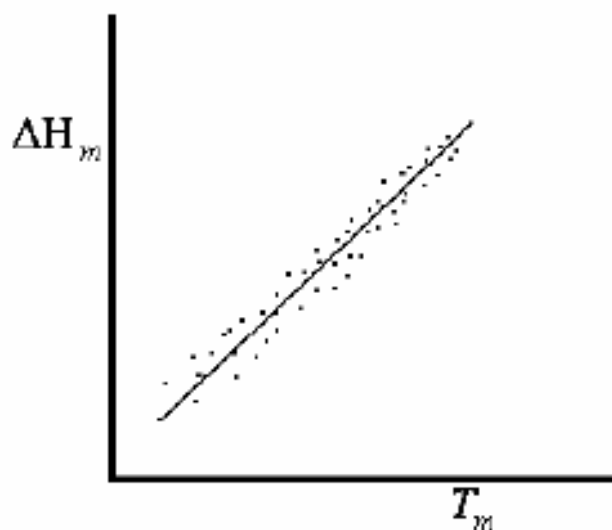
ریچارد با مشخص نمودن گرمای نهان ذوب و دمای ذوب مواد گوناگون و ثبت آنها بصورت نقاطی در

نمودار  $T_m - \Delta H_m^0$  و اتصال این نقاط به یکدیگر، خطی را در دیاگرام مذکور رسم کرد که شیب آن

$$\text{برابر } \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} = 9 \text{ J/deg} \text{ بود.}$$



با استفاده از نمودار مذکور می توان با داشتن هر کدام از پارامترهای  $T_m$  یا  $\Delta H_m$  پارامتر دیگر را مشخص نمود.



بعدها مشخص شد که حدود 80٪ فلزات از قانون فوق پیروی می نمایند لذا برای آنکه قانون شامل تمام فلزات گردد  $\Delta S_m$  بین 8 تا 16 در نظر گرفته شد.

بعدها تروتون کاری مشابه ریچارد انجام داد، به این ترتیب که نمودار را بر حسب  $\Delta H_V$  و  $T_V$  رسم نموده و  $\Delta S_V$  را بدست آورد، آنچه مشخص شد این بود که اگر نمودار را بر حسب  $\Delta H_V$  و  $T_V$  رسم شود خطی که بدست می آید، صدقیت بیشتری خواهد داشت و تقریباً تمام فلزات از این قانون پیروی می کنند.

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_V} = 88 \text{ J/deg}$$



## ثابت کنید؟

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

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P$$

$$dH = Tds + vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}_{\alpha v} + v$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} [-T\alpha v + v]_P = -\alpha v - TV \frac{d\alpha}{dT} - T\alpha v$$

$$+ \alpha v$$

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



# قانون سوم ترمودینامیک

- <https://youtu.be/kuGmsnzjbpE>

