

تئوری ترمودینامیکی پدیده‌های جذب و انبساط^(۱)

نوشته

دکتر فرخ فرحان

استاد دانشکده فنی

مقدمه

خواص اجسام متخلخل از قبیل نفوذ پذیری - استحکام - استقامت در برابر آثار جوی و غیره بیشتر اوقات از روی ساختمان داخلی منافذ آنها مشخص میگردد. از اینرو توصیف دقیق ساختمان منفذی در پیش بینی خواص این اجسام حائز اهمیت زیادی است.

در اجسامی که قدرت جاذبه زیاد دارند ساختمان منافذ بیشتر اوقات پیچیده بوده و این منافذ بسیار ریز و نایکخواخت هستند. یک چنین ساختمان داخلی را نمیتوان مستقیماً مشاهده و تدقیق کرد و لازم است از اندازه گیریهای گوناگونی استفاده و مقدار متوسط نتایج را در نظر آوریم. پس مجبوریم ساختمان منافذ را از روی توابع توزیعی^(۲) مناسب و یا بکمک هندسه استاتیستیک توصیف کنیم.

بمنظور بدست آوردن یک توصیف استاتیستیک از ساختمان داخلی برخی از کربن‌های اکتیف طیف اشعه X، نفوذ پذیری در برابر عبور گازهای مختلف، جرم مخصوص و سایر خواص آنها را بررسی کرده‌ایم. بویژه تغییرات ابعادی این کربن‌ها را در موقعیکه آنها را در بخار یا مایع قابل جذبی فرو میبریم و یا تحت تأثیر زور^(۳) های مکانیکی مختلف قرار میدهیم مطالعه کرده‌ایم؛ هنگامیکه سیال بمقدار قابل ملاحظه‌ای جذب شود کربن تغییر حجم پیدا کرده و غالباً منبسط می‌شود. این پدیده را جذب و انبساط نامند.

در حالات ایدال اندازه‌گیری انبساط در جذب اطلاعات مهمی درباره ساختمان منافذ بسیار ریز بما میدهد که با روش‌های دیگر نمیتوان بدست آورد. واضح است که صحت این اطلاعات بستگی زیاد دارد به اینکه تئوری بکار رفته برای پدیده جذب و انبساط تا چه حدی صادق است از اینرو دانستن شرایط درستی تئوریهای متعددی که تا کنون برای این پدیده مهم پیشنهاد شده است و مقایسه آنها با یکدیگر اهمیت بسزائی دارد.

(۱) اصل مقاله بقلم E. A. Flood and F. M. Farhan در مجله علمی Canadian Journal of Chemistry شماره (1963), 41, 1703، بچاپ رسیده و این نوشته ترجمه مختصر شده‌ای از آنست. جذب و انبساط یعنی

Adsorption-Extension (۲) Distribution functions (۳) زور را بمعنی Stress بکار برده‌ایم.

پژوهش در پدیده جذب و انبساط تاکنون توسط عده‌ای از محققان درباره سواد جاذب مختلف (کربن های اکتیف، شیشه متخلخل Vycor، گردسیلیس، کربنات یاسولفات کلسیم فشرده شده و غیره) و با بکار بردن اجسام گوناگون قابل جذب بخایا مایع انجام گرفته است که (McIntosh (4-6)، Bangham (1-3) Yates (7,8)، Amberg (6)، Dacey (9) و Sereda (10,11) معروفترین آنها هستند در این آزمایشگاه^(۱) نیز این پدیده از سال ۱۹۰۰ درباره کربن های اکتیوه شده با کلرور روی و در سالهای اخیر کربن های اکتیف حاصل از تکلیس Saran (کلرورپولی وینیلیدن) مورد تحقیق بوده است.

انبساط ماکزیمم حاصل در جسم جاذب اکتیف در حدود یک تا دو درصد بوده است $\left(\frac{\delta V}{V} \approx 0,015\right)$

و در هنگامی که جسم جاذب را در معرض یک بخار قابل جذب قرار دهیم و یا در مایع ترکن^(۲) فروبریم ایجاد میشود. این انبساطها تا حدی ایزتروپ بوده و ویژه یعنی specific نیستند و مقدار انبساط متناسب است با کاهش انرژی آزاد عمل جذب یعنی δG - ما این انبساطها را با اجسام گوناگونی مانند آب، متانل، هیدرکربورهای مانند پنتان هگزان هپتان و حتی مایعات دیرجوش از قبیل هگزادکان و سیلیکن ها (silicone) بررسی کرده ایم و با گازهای مانند متان و کریپتون آزمایش را در فشارهای زیاد انجام داده ایم.

همچنین ما در ابتدای عمل جذب و در فشارهای کم در کربن های اکتیف انقباضها کوچکی در حدود $\frac{1}{4}$ تا $\frac{1}{3}$ انبساط ماکزیمم مشاهده کرده ایم و همیشه انقباض حداکثر پیش از پوشش کامل سطح آزاد بوده است. تاکنون این انقباضها را غیرعادی می پنداشتند ولی بنظر میرسد که یک خاصیت عمومی برای کربن های بسیار اکتیف که سطح آزاد وسیعی دارند (بیشتر از هزار متر مربع بر گرم) بوده باشد، انقباضها تا اندازه ای برای جسم سجدوب specific هستند.

در مقاله های منتشر شده (12-15) تشریح تئوریک پدیده جذب و انبساط بر اساس دو فرض زیر بیان شده است:

فرض A- تغییر در حالت ترمودینامیکی یک جسم جاذب در نتیجه عمل جذب فیزیکی، تماماً معادل است با تغییر در مقدار متوسط حجمی حالت زوری^(۳) آن.

فرض B- شرایط ترمودینامیکی تعادل در سیستم هائی که هم تحت تأثیر حالت های زوری هیدروستاتیک و هم تحت اثر میدانهای پتانسیلی سکالر scalar هستند برای تعیین تعادل در عمل جذب سطحی فیزیکی کافی میباشد.

تقریباً همه نظریه هائی که تاکنون برای پدیده جذب و انبساط پیشنهاد شده است مستقیم یا غیر مستقیم مبتنی بر فرض A یا فرض B میباشد. در بعضی از اینها صحبت از کشش سطحی جسم جامد شده است که اگر

(۱) Laboratory of Pure Chemistry, National Research Council, OTTAWA

(۲) ترکن را بمعنی wetting بکار برده ایم. (۳) حالت زوری یعنی state of stress

این تغییر را دقیقاً تعبیر کنیم الزاماً معادل خواهد بود با تغییر در مقدار متوسط حجمی حالت زوری جسم جامد ولی استدلال عکس همیشه درست نیست.

روابط تئوریک که بر اساس فرض های A و B بدست میآید غالباً با نتایج عملی توافق دارد ولی درباره انقباض های نامبرده تئوریا با عمل جور در نمیآید و بجای انبساط پیش بینی شده یک کاهش حجم ایزوترپ مشاهده میگردد و از اینرو این انقباضها را غیرعادی پنداشته اند، در صورتیکه در بیشتر کربن های فعال که سطح آزاد وسیع دارند دیده شده است فقط در کربن هائی که micropore های بزرگ دارند مقدار انقباض قابل ملاحظه نبوده است.

فرض A معادل با اینست که فعل و انفعال جذب فیزیکی را یک اختلاط مکانیکی محسوب کنیم که در آن نیروهای حوزه های پتانسیلی در نظر گرفته نشوند در حالیکه وجود همین نیروها است که پدیده جذب سطحی را تولید می کند.

در آنچه که ذیلاً گفته می شود ما اثبات میکنیم که فرض A معادل است با قبول اینکه نااضافی بودن^(۱) پتانسیل های همهلنز در سیستم جاذب-مجدوب بستگی بمقدار جذب ندارد و این امر در موردی که پتانسیل های سطحی جسم جاذب کوچک باشد به حقیقت نزدیکتر است.

همچنین اثبات میکنیم که انقباضهای غیرعادی با فرض های A و B موافقت ندارد اما اگر حالت های زوری ایزوترپ را نیز در شرائط ترمودینامیکی تعادل دخالت دهیم در برخی موارد انقباض ها با فرض A توافق پیدا کرده قابل پوشش بینی میگرددند.

اینک قبل از شروع شرح تفصیلی مقاله خلاصه ای از آنرا در چند سطر میگوئیم:

خلاصه Abstract

متغیرهای ترمودینامیکی اجسام جامدی که در آنها نسبت سطح آزاد به حجم جسم بزرگ است بیشتر اوقات توابع متجانس درجه یک نمیشوند. در این قبیل سیستمها معمولاً میدانهای پتانسیلی متقابل بین سطح آزاد و نواحی داخلی جسم وجود دارد که عموماً اضافی نیستند ولی هنگامیکه در سیستم جاذب - مجدوب عدم اضافی بودن پتانسیل های همهلنز مستقل از مقدار جذب باشد تغییرات پتانسیل های جاذب و مجدوب در نتیجه عمل جذب سطحی با یک تعادل بین زورهای مکانیکی مشابه است، در چنین موارد مقدار پتانسیل جذب برابر است با آزاد شدن رور سیبل و ناقص خود پتانسیل^(۲) های کشش^(۳) های فشاری و برشی جسم جامد جاذب.

(۱) non-additivity (۲) خود پتانسیل را بمعنی self-potential پیشنهاد می کنیم
(۳) کشش بمعنی strain است.

نظری ترمودینامیکی

۱- اصول اساسی

ما تاکنون فرض کرده‌ایم که در جذب سطحی فیزیکی مجموعه‌های جسم جذب شده و جسم جاذب هردو میتوانند جداگانه با نیروهای وارد شده از خارج متعادل شوند بصورت حالت‌های مشابه با حالت ترمودینامیکی آنها در سیستم مرکب حاصله. یعنی اینکه مجموع پتانسیل‌های گیس، پتانسیل‌های هلمهلتز، حجم‌ها... و غیره دو جسم جداگانه مساوی باشد با پتانسیل گیس، پتانسیل هلمهلتز، حجم... سیستم مرکب. پس اگر v_a و v_c حجم‌های جسم جذب شده و جسم جاذب باشد و p_a و p_c مقدار متوسط حجمی زورهای اصلی^(۱) مجذوب و جاذب و P فشار هیدروستاتیک سیستم متعادل حاصله باشد خواهیم داشت:

$$(۱) \quad v_a p_a + v_c p_c = (v_a + v_c) P$$

که در آن $p_c = \sum \frac{\delta v_{ci}(p_{xi} + p_{yi} + p_{zi})}{3v_c}$ بوده و $\sum \delta v_{ci} = v_c$ است و نیز p_{xi} و p_{yi} و p_{zi} زورهای اصلی جزء i از جسم جاذب است و تعریف p_a نیز مشابه آنست.

معادله^(۱) برای هر نوع تعادل مکانیکی که در آن نیروهای داخلی^(۲) از سطح آزاد عبور نکند صادق خواهد بود. در اینجا بهتر است تعاریف زور، نیروی داخلی و غیره را دقیقتر بگوئیم زیرا در حالات حد این دوازدهم دیگر قابل تمیز نیستند. تقریباً میتوان گفت که زور عبارت است از نیروی تقسیم بر سطح که بر سطح یک حجمی اثر کند، زورهای اصلی عمود بر سطح اند مثلاً p_x عمود است بر صفحه YZ و در صفحه YZ زورهای برشی وجود ندارد، نیروی داخلی body force عبارت است از نیروی تقسیم بر جرم که حاصل شود از یک میدان پتانسیلی اسکالر و نقطه اثر آنرا میتوان نقطه‌ای در داخل حجمی تصور کرد.

واضح است قبول اینکه دو قسمت سیستم بتوانند بطور جداگانه با نیروهای اعمال شده از خارج متعادل شوند برای هر نوع فعل و انفعال مکانیکی بین دو جسم درست است. در مورد جذب فیزیکی فرض ما اینست که هرگونه حوزه متقابل، زور و غیره در اجسام جاذب و مجذوب فقط تغییراتی ایجاد میکند که بتوان آنها را با اعمال نیروهای خارجی اعم از مکانیکی و غیره در توده جسم بوجود آورد. هرچند این تعریف ظاهراً همان تعریف فعل و انفعال فیزیکی است ولی پذیرفتن اینکه در چنین حالتی پتانسیل‌ها اضافی باشند نوع نیروهای وارد شده از خارج را تا اندازه‌ای محدود میکند، اگر این نیروها مشتمل بر نیروهای حاصل از حوزه‌های پتانسیلی اسکالر (مانند نیروهای داخلی، نیروهای وان در والز، الکتروستاتیک و غیره) و همچنین زورهای مکانیکی باشد غالب اوقات پتانسیل‌ها اضافی نخواهند بود مگر اینکه تأثیر حوزه بر روی یک یا هر دو جسم از نظر ترمودینامیکی معادل باشد با تغییری در حالت زوری جسم.

(۱) principal stress (۲) body force

۲- حالت‌های زوری هیدروستاتیک - پتانسیل‌ها اضافی

برای اینکه دو جسم جداگانه جذب و مجذوب بطور رورسیبل به سیستم مرکب قابل تبدیل باشند بطوریکه نوع و حالت آنها یعنی دما و فشار و موقعیت آنها در یک میدان پتانسیلی ثابت بماند باید داشته باشیم:

$$(۲) \quad G_a + G_c = G_{ac}$$

که در آن G_a و G_c پتانسیل گیس مجموعه‌های جداگانه جسم جذب شده و جسم جذب و G_{ac} پتانسیل سیستم حاصل از اختلاط آنها است. برای اینکه در موقع تغییر متغیرها جذب و مجذوب و سیستم حاصله به‌همدیگر بطور رورسیبل قابل تبدیل باشند لازم است:

$$(۳) \quad dG_a + dG_c = dG_{ac}$$

برای یک گاز جذب شونده که دور از نیروهای سطحی بوده باشد اگر تغییرات حاصل منحصرتغییر در فشار هیدروستاتیک و مبادلات ماده باشد در دمای ثابت داریم:

$$(۴) \quad dG_a = v_g dp_g + \mu_a dm_a = \frac{m_a}{\rho_g} dp_g + \mu_a dm_a$$

که در آن ρ_g دانسیته گاز است. اگر سیستم مرکب دارای حجم کلی v باشد و در داخل گازی بفشار p_g بوده باشد داریم:

$$(۵) \quad dG_{ac} = v dp_g + \mu_a dm_a$$

در اینجا فرض کرده‌ایم که جسم جامد و اجسام حاصله همه در داخل حجم v محصورند یعنی آنها نامحلول در فاز گازی هستند، پس از انتگراسیون داریم:

$$(۶) \quad \delta G_c = \int_0^P v dp_g - \int_0^P \frac{m_a}{\rho_g} dp_g$$

رابطه (۶) را می‌توان برای هر نوع واکنش رورسیبل بین یک گاز و جامدی که فشار تبخیر آن صفر است بکار برد بشرطی که جسم جامد و محصولات واکنش در فاز گازی از فشار صفر تا P نامحلول بمانند.

حجم v باید متضمن حجم جامد خالص باقیمانده و همچنین حجم محصولات عمل باشد. هر چند حجم جسم جامد در ترکیبات شیمیائی آن معنی مشخص نداشته نمی‌تواند کمیت ترمودینامیکی محسوب شود ولی با در جذب سطحی فیزیکی قبول میکنیم که حجم جامد خالص از حجم جسم جذب شده قابل تمیز بوده و مقدار معینی است که v_c نامیده‌ایم، پس v شامل حجم v_c و حجم همه گازی که تحت تأثیر حوزه‌های جاذبه سطحی درآمده و نیز مقادیر کم و زیاد دلخواهی از حجم گاز معمولی است. پس حجم کل مساویست با مجموع v_a و v_c که در آن v_a شامل همه گاز موجود در حوزه جاذبه بوده و دارای جرمی از جذب شده مساوی با جرم حجم v_g مذکور در رابطه (۴) میباشد. در مورد اجسام جاذب متخلخل ما میتوانیم v را حجم کلی جسم متخلخل

(۱) δG یک تغییر فیزیکی محسوسی است در تابع G در صورتیکه با dG یک بینهایت کوچک ریاضی و با ΔG افزایش بزرگ این تابع را نمایش میدهیم.

محسوب کنیم و در اینصورت v_a مساوی خواهد بود با حجم خالی^(۱). پس برای واکنش جاذبه فیزیکی میتوان نوشت:

$$(۷) \quad \delta G_c = \int_0^P (v_c + v_c) dp_g - \int_0^P \frac{m_a}{\rho_g} dp_g = {}^{(r)}v_c P - \int_0^P \frac{v_a(\rho_a - \rho_g)}{\rho_g} dp_g$$

که در آن $\bar{v}_c \cdot P$ را بجای $\int_0^P v_c dp_g$ گذاشته ایم و دانستیم متوسط ظاهری جسم جذب شده است. واضح است که $v_a(\rho_a - \rho_g)$ عبارت از مقدار جرم جذب شده میباشد. اگر فرض های A و B صادق باشد میتوان نوشت:

$$(۸) \quad \delta G_c = \int_0^{P_c} v_c dp_c = \bar{v}_c \delta p_c$$

ومعادله (۷) بصورت زیر درمیآید:

$$(۹) \quad \delta G_c = \bar{v}_c \delta p_c = (\bar{v}_a + \bar{v}_c) P - \int_0^P \frac{m_a}{\rho_g} dp_g$$

و چون v_a و v_c تقریباً ثابت هستند میتوان δp_c را از نتایج آزمایشی بدست آورد زیرا همه مقادیر موجود در طرف راست رابطه (۹) را میتوان اندازه گرفت. در معادلات قبلی معادله (۹) را بصورت زیر نوشته بودیم:

$$(۱۰) \quad \delta p_c = \left[1 + \frac{v_a}{v_c} (1 - \alpha) \right] P$$

که در آن $\int_0^P \left(\frac{\rho_a}{\rho_g} \right) dp_g = \alpha P$ بوده و α را با این رابطه تعریف کرده بودیم. اگر جامد سابعلمدارمکفی ایزوترپ باشد خواهیم داشت:

$$(۱۱) \quad \frac{\delta v_c}{v_c} = \frac{\gamma \delta l}{l} = -A \delta p_c (1 - B \delta p_c)$$

که در آن A ضریب تراکم و B تغییرات این ضریب را با مقدار تراکم نشان می دهد. اگر δp_c تغییر یکنواختی در زور هیدروستاتیک باشد $\frac{\delta v_c}{v_c}$ مساوی با $\frac{\delta v_a}{v_a}$ شده و از آنجا با $\frac{\delta v}{v}$ نیز مساوی خواهد بود و معمولاً نمی توانیم $\frac{\delta v_c}{v_c}$ را اندازه بگیریم و فقط $\frac{\delta v}{v}$ قابل تعیین است.

در مجموعه ای از کرات جامد که بطور منظمی رویهم چیده شده اند اگر اشعه این کرات با هم نامساوی باشد کاهش یکنواختی در کشش سطحی کرات سبب تغییرات متفاوت در فشار های هیدروستاتیک خواهد شد و انبساط کلی حاصله بیشتر خواهد بود از مجموع انبساط های تک تک کرات. برای اینکه یک چنین بستگی هندسی یا ستاتیک در نظر گرفته شود رابطه بالا را بصورت زیر مینویسیم:

$$(۱۲) \quad \frac{\delta v}{v} = -A \delta p_c^{-L} (1 - B \delta p_c^{-L})$$

که در آن:

(۱) حجم خالی را بمعنی void volume بکار برده ایم. (۲) v_c یعنی مقدار متوسط v_c در فاصله فشار صفر تا P.

$$(۱۳) \quad \delta p_c^{-L} = \left[1 + f(p)K \frac{v_a}{v_c} (1 - \alpha) \right] P$$

میباشد، δp_c^{-L} عبارت است از تغییر مقدار متوسط خطی p_c و K عبارت است از یک ثابت مشخص کننده ساختمان ویژه جسم جامد و اندازه ایست از تغییرات سطح مقطع الیاف جامد مربوطه. درحقیقت K اندازه ایست از « persistence of configuration » درسیستم های ستاتیستیک هندسی (13) و معمولاً بزرگتر از واحد میباشد. جمله $f(p)$ ضریبی است تابع فشار که رابطه بین پتانسیل های سطحی و ساختمان منافذ را نشان میدهد. میتوان قبول کرد که مقدار این جملات نزدیک به واحد است و بطوریکه خواهیم دید اگر فرض های A و B را دقیقاً تعبیر کنیم لازم است $f(p)K$ برابر واحد باشد. از اینجا نتیجه میگیریم که اگر $\frac{\delta v}{v}$ مخالف باشد با $\frac{\delta v_c}{v_c}$ در صورت قبول فرض A باید حتماً زورهای برشی در کار باشد.

حال اگر توجه خود را به جسم جذب شده معطوف داشته و با اتفاق Polanyi (واضع تئوری پتانسیلی جذب) قبول کنیم که درسیستم مرکب حاصله جسم جذب شده از نظر ترمودینامیکی عیناً مانند جسم تنهائی که در یک حوزه پتانسیلی سکالر قرار گرفته است عمل می کند و فقط حالت های زوری هیدروستاتیک در کار است میتوان نوشت:

$$(۱۴) \quad dG_a = v_g dp_g + \mu_a dm_a = \sum \delta v_{gi} dp_g + \sum \mu_{ai} dm_{ai} \\ = \sum \delta v_{ai} dp_{ai} + \mu_{ai} \sum dm_{ai} = v_a dp_a + \mu_a dm_a$$

که در آن $\sum \delta v_{ai} = v_a$ و $p_a = \sum \frac{\delta v_{ai} \times p_{ai}}{v_a}$ است یعنی p_a فشار هیدروستاتیک متوسط حجمی جسم جذب شده است. موقعیکه p_a فشار هیدروستاتیک یکناختی مساوی با p_g نباشد معنی آن اینست که بین هر جزئی از جسم جذب شده δv_{ai} و گاز موجود بفاصله دوری از سطح، حوزه پتانسیلی سکالری با اندازه ϵ_i موجود است.

با قبول اینکه اندازه dG_c فقط تابع تغییری در حالت زوری هیدروستاتیک باشد می توان معادله (۳) را بصورت زیر نوشت:

$$(۱۵) \quad v_a dp_a + v_c dp_c = (v_a + v_c) dp_g$$

که $v_a p_a$ مربوط است به مجموعه هائی از حجم های جسم جذب شده در حوزه های پتانسیلی در صورتیکه $v_c p_c$ مربوط است به مجموعه جدا گانه ای از جسم جذب بدون در نظر گرفتن حوزه، پس جذب شده خالص از سیستم مرکب و جذب خالص و گاز قابل جذب بتوسط پتانسیل های موجود در روابط (۱۴) جدا شده است. واضح است که فرض های A و B در معادله (۱۵) مستتر است.

اگر از معادله (۱۵) در طول راهی که در آن p_g از صفر نموکند یعنی در فاصله $0 < p_g < p$ انتگرال

میگیریم خواهیم داشت:

$$(16) \quad v_a p_a + v_c p_c = (v_c + v_a) P$$

که در آن $v_a p_a$ بجای انتگرال $\int_0^{p_a} v_a \cdot dp_a$ میباشد و جملات دیگر نیز همین طور است. باید متذکر شد که موقعیکه p_c یا p_a از مقدار P متفاوت باشند معادلات (۱) و (۱۵) و (۱۶) نمی تواند بایکدیگر موافق باشند مگر اینکه $\frac{\delta v_c}{v_c} = \frac{\delta v}{v}$ و همچنین $\frac{v_a + v_c}{v_c} = \frac{v_a + v_c}{v_a + v_c}$ باشد یعنی شکل جسم جاذب در عمل جذب تغییر ننماید. از اینرو لازم است در رابطه (۱۳) $f(p) \cdot K$ مساوی واحد باشد و چون δG_c اگر جذب صورت گیرد منفی است پس باید $\frac{\delta v}{v}$ مثبت باشد یعنی جسم منبسط شود، پس انقباض های «غیر عادی» با فرض های A و B جور در نمیآید.

۳- حالت های آنیز تروپ - پتانسیل ها اضافی

معادلات (۱۴) مبتنی بر رابطه ترمودینامیکی اصلی زیر میباشد:

$$dE = TdS - pdv + fdx + \mu dm$$

که در آن f تابع نیروی یک میدان پتانسیلی سکالر (مثلاً نیروی داخلی body force) بوده و x متغیر موقعیت میباشد و معنی سایر جملات روشن است. اگر مقدار سیستم بتواند افزایش یابد یعنی جرم، حجم... آن نمو کند درحالیکه نوع و حالت آن ثابت بماند (یعنی متغیرهای T, p, x و μ بی تغییر بمانند) میتوان نوشت:

$$E = TS - pv + \mu m$$

و از آنجا داریم:

$$dG = -SdT + vdp + fdx + \mu dm$$

اگر زور های برشی، انرژی های پلازماسیون و غیره نیز در کار باشد رابطه اصلی بالا بصورت زیر درمیآید:

$$(17) \quad dE = TdS - pdv + \phi dq + fdx + \mu dm$$

که در آن ϕdq کار نیروهای برشی در S, v, x, m ثابت میباشد، p عبارت است از زور اصلی متوسط مؤثر

$$\text{و برای انبساط های رورسیبل } p = \frac{1}{3} (p_x + p_y + p_z) \text{ است.}$$

در رابطه (۱۷) فقط متغیرهای مطلق S, v و m extensive هستند پس موقعیکه سیستم (با استفاده از منبع مناسبی) بطور رورسیبل نمو کند درحالیکه نوع و حالت آن ثابت بماند (یعنی T, p, q, x, μ بی تغییر بمانند) مقدار انرژی کل E مثل حالت پیش مساوی خواهد بود با $E = TS - pv + \mu m$ ولی برای مقدار معلومی از p پتانسیل شیمیائی μ در موقعیکه زور های اصلی با هم نامساوی اند غالباً بزرگتر خواهد بود. پس هنگامیکه نیروهای آنیز تروپ در کار است داریم:

$$(18) \quad dG = -SdT + vdp + \phi dq + fdx + \mu dm$$

با بکار بردن این رابطه معادلات (۹)، (۱۵) و (۱۶) بصورت زیر درمیآید:

$$(19) \quad \delta G_c = v_c \delta p_c + \Phi_c = (\bar{v}_c + \bar{v}_a) \cdot P - \int_0^P \frac{m_a}{\rho_g} dp_g$$

$$(20) \quad v_a dp_a + \varphi_a dq_a + v_c dp_c + \varphi_c dp_c = (v_a + v_c) dp_g$$

$$(21) \quad \bar{v}_a p_a + \Phi_a + \bar{v}_c p_c + \Phi_c = (\bar{v}_a + \bar{v}_c) \cdot P$$

که در آن $\Phi = \int_0^P \varphi dq$ می باشد الی آخر.

چون پتانسیل های قسمت ها را اضافی گرفته ایم معادله (۱) صادق است ولی واضح است که در اینجا بطور کلی $\frac{\delta v}{v}$ با $\frac{\delta v_c}{v_c}$ مساوی نخواهد بود و از این رو $f(p) \cdot K$ در معادله (۱۳) برابر یک نخواهد بود. در مجموعه ای از حجم های قابل تشخیص ساده که هر کدام بتواند دارای خواص ترمودینامیکی قابل تعریف بوده باشد مثلاً در مجموعه ای از دانه های جامد اگر این دانه ها بتوانند فقط نیروهای مکانیکی برهمدیگر وارد کنند بطوریکه نیروهای حوزه های پتانسیلی در کار نباشد آشکار است که پتانسیل ها اضافی خواهد بود. پس معادلات عمومی ترمودینامیکی برای تعادل مکانیکی بصورت زیر خواهد بود:

$$(22) \quad \sum v_i p_i = vP$$

$$(23) \quad \sum v_i dp_i + \sum \varphi_i dq_i = vdp + \varphi dq$$

که در آن $\sum v_i = v$ و $p_i = \frac{1}{3} (p_{xi} + p_{yi} + p_{zi})$ است چون مقدار $p_{xi} + p_{yi} + p_{zi}$ با انتقال ارتوگونال محورهای مختصات بی تغییر میماند از نظر ترمودینامیکی امتداد زور های اصلی بی تأثیر است. اگر فشار خارجی فقط منحصر به فشار هیدروستاتیک باشد کار نیروهای برشی φdq صفر است ولی ممکن است $\sum \varphi_i dq_i$ مساوی صفر نباشد و غالب اوقات می توان $\varphi_i dq_i$ را بصورت تابعی از $(p_{xi} - p_{yi})^2$ ، $(p_{yi} - p_{zi})^2$ ، ... درآورد همانطوریکه در تئوری Elasticity مضبوط است. در هر صورت این پتانسیل ها کمیت های اسکالر بوده مستقل از انتخاب محورهای مختصات میباشند.

معادلات (۲۲) و (۲۳) مشابه هستند با معادلات مربوط به تعادل مکانیکی:

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} = 0 \dots\dots$$

وقتیکه معادلات (۲۲) و (۲۳) به یک واکنش قابل اطلاق باشد معنی آن در حقیقت اینست که «پتانسیل واکنش» از آزاد شدن رورسیبل و ناقص خود پتانسیلهای کشش مکانیکی جسم جامد حاصل میشود. پتانسیل های کشش تراکمی رورسیبل می تواند مقادیر بزرگی بخود بگیرد درحالیکه پتانسیل های رورسیبل کشش برشی بعلمت کوچک بودن استحکام برشی اجسام جامد قلیل است پس در مقادیر بزرگ δG_c جزء عمده جملات $\bar{v}_c \delta p_c$ خواهد بود. از طرف دیگر در بیشتر جامدات صلب (rigid) مقدار قابلیت تراکم کوچک است لذا $\bar{v}_c \approx v_c$ بوده و $\int_{p_{co}}^{p_c} v dp = \bar{v}_c \delta p_c$ که تقریباً مساویست با $v_c \delta p_c$ پس میتوان نوشت $\bar{v}_c = v_c + k_c \delta v_c$ و $\bar{v}_a = v_a + k_a \delta v_a \pm$ می باشد، از این رو معادلات (۱) و (۲۱) منجر می شوند به:

$$(24) \quad k_a \frac{\delta v_a}{v_a} - k_c \frac{\delta v_c}{v_c} = \frac{\Phi_a + \Phi_c}{v_a(p_c - P)}$$

که در آن $k_a \frac{\delta v_a}{v_a}$ و $k_c \frac{\delta v_c}{v_c}$ مقادیر کوچکی هستند. از اینجا نتیجه میگیریم که اگر مقدار یک کدام از Φ_a یا Φ_c قابل مقایسه با $v_a(p_a - P)$ باشد لازم است Φ_c و Φ_a با هم تقریباً مساوی و مختلف علامه باشند. وقتی که حجم نواحی سطحی در برابر حجم خود جامد کوچک باشد یعنی هنگامیکه حجم جامد و جسم جذب شده‌ای که تحت تأثیر نیروهای سطحی هستند کوچک باشند میتوان معادله (۹) را از روی معادله جذب سطحی Gibbs که در ترمودینامیک معروف است نوشته و تغییرات کشش سطحی γ را در نظر گرفت. مثلاً در مورد قطره کروی یک مایع تغییر پتانسیل گیبس G بعلاوه تغییر کشش سطحی مساویست با:

$$\delta G = v \delta p = \int \sigma d\gamma$$

یا δG_c و ضریب تناسب رابطه مستقیم دارد با قابلیت تراکم کاملاً معادل است با قبول فرض A خواه δG_c را بروش (3-1) Bangham از روی تغییرات کشش سطحی و معادله جاذبه گیبس بدست آوریم خواه بکمک معادله عمومی تر (۱۹). نتایج تجربی حاصله توافق زیادی با فرض A دارد و دیده میشود با وجود آنکه پدیده جاذبه فیزیکی نتیجه‌ای از وجود حوزه‌های پتانسیلی متقابل میباشد ظاهراً سیستم حاصله مانند مخلوط های مکانیکی عمل می کند یعنی مانند سیستمهایی که در آنها پتانسیل های جسم جذب شده و پتانسیل های جسم جاذب (هر کدام بصورت مجموع) با یکدیگر قابل جمع و بطور اضافی باشند [معادلات (۱) و (۲۲)].

اگر دوباره قطره کروی مایعی را در نظر آوریم حجم ناحیه سطحی در برابر حجم خود قطره بسیار کوچک است و از اینرو تغییر حجم ناحیه سطحی اندک و قابل اغماض است پس تغییر در حجم خود قطره بعلاوه کاهش کشش سطحی مساوی خواهد بود با:

$$\frac{\delta v}{v} = -A \delta p = -A \left(\frac{2\sigma}{3v} \right) \delta \gamma$$

یعنی کاهش یافتن کشش سطحی سبب افزایش حجم قطره خواهد شد، ولی چون کاهش کشش سطحی معادل است با افزایش فشار در صورت ثابت بودن عوامل دیگر حجم قلیل ناحیه سطحی باید با کم شدن کشش سطحی کوچکتر شود. در اینجا باید گفته شود که برای اجسام جاذبی که سطح آزادی تا حدود هزار متر مربع در گرم داشته باشند حجم نواحی سطحی در برابر حجم خود جامد دیگر ناچیز نخواهد بود و در این صورت هر کاهش در کشش سطحی جامد باید بالاخره سبب انقباض جسم شود. بعلاوه در چنین اجسامی که سطح آزاد بسیار وسیعی دارند عدم اضافی بودن پتانسیل های جامد باید زیاد باشد و حتی میتوان استنتاج کرد که بستگی بین تغییرات ابعادی و تغییرات نظیر در پتانسیل گیبس باید کم باشد و یا حتی رابطه‌ای بین ایندو موجود نباشد. با وجود این عوامل مخصوصی در جاذبه فیزیکی در کار است که از روی آنها میتوان به این پاراداکس (تناقض paradox) جواب داد.

(در شماره بعد چاپ خواهد شد)

۴- حالت های زوری نا مشخص - پتانسیل ها نا اضافی

REFERENCES

1. D. H. BANGHAM, N. FAKHOURY, and A. F. MOHAMED. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **138**, 162 (1932).
2. D. H. BANGHAM and R. I. RAZOUK. Trans. Faraday Soc. **33**, 1463 (1937).
3. D. H. BANGHAM. Proceedings of a conference on the ultrafine structure of coals and cokes. British Coal Utilization Research Association. 1944. pp. 18, 118.
4. E. W. CHANNEN and R. A. McINTOSH. Can. J. Chem. **33**, 172 (1955).
5. R. S. HAINES and R. L. McINTOSH. J. Chem. Phys. **15**, 28 (1947).
6. C. H. AMBERG and R. L. McINTOSH. Can. J. Chem. **30**, 1012 (1952).
7. D. J. C. YATES. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **224**, 526 (1954).
8. D. J. C. YATES. Advan. Catalysis, **12**, 265 (1960).
9. J. R. DACEY. Proceedings of Fourth Conference on Carbon. Pergamon Press, London and New York. 1960.
10. P. J. SEREDA and R.F. FELDMAN. J. Appl. Chem. To be published.
11. P. J. SEREDA and R. FELDMAN. J. Am. Ceram. Soc. To be published.
12. M. L. LAKHANPAL and E. A. FLOOD. Can. J. Chem. **35**, 887 (1957).
13. E. A. FLOOD. Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society. Butterworth Scientific Publications, London. pp. 151-182.
14. E. A. FLOOD. Advan. Chem. Ser. **33**, 248 ff. (1961).
15. R. H. TOMLINSON and E. A. FLOOD. Can. J. Res. Sect. B, **26**, 38 (1948).
16. J. W. GIBBS. The collected works of J. Willard Gibbs. Vol. I. Yale University Press, New Haven, Conn. 1957. pp. 230, 234, etc.
17. L. E. COPELAND and T. F. YOUNG. Advan. Chem. Ser. **33**, 348 ff (1961).
18. A. COMMENTARY on the scientific writings of J. Willard Gibbs. Vol. I. Yale University Press, New Haven, Conn. 1936. pp. 71 ff.
19. G. N. LEWIS and M. RANDALL. Thermodynamics. McGraw-Hill Book Co., New York. 1961.
20. F. C. FRANK. Discussions Faraday Soc. **5**, 48 (1949).
21. F. O. KOENIG and R. C. SWAIN. J. Chem. Phys. **1**, 723 (1933).
22. E. A. GUGGENHEIM. Statistical thermodynamics. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim (*Editors*). Cambridge University Press, London. 1949. pp. 422 ff.
23. F. P. BUFF. Advan. Chem. Ser. **33**, 340 ff. (1961).
24. J. J. BIKERMAN. Contributions to the thermodynamics of surfaces. Published by the author, Cambridge, Mass. 1961.