جلسه هفدهم

ترمودینامیک و مکانیک آماری

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه قم
مهر ۹۹

مفاهیمی در فیزیک حرارت

مطالب و عناوین:

- مبانی آماری فیزیک حرارت
- ریاضیات مفید
- گرما
- احتمال
- دما و فاکتور بولتزمن
- توزیع ماکسول بولتزمن
- فشار
- اثر افیوژن مولکولی
- پویش آزاد متوسط و برخوردها
- انرژی و قانون اول ترمودینامیک
- فرایندهای همدما و بی‌دررو
- ماشین‌های حرارتی و قانون دوم ترمودینامیک
- آنتروپی

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

اثر افیوژن مولکولی

- اِفیوژن فرایندی است که در آن یک گاز از حفره خیلی کوچکی فرار می‌کند. رابطه تجربی شناخته شده گراهام بیان می‌کند که **نرخ اِفیوژن** متناسب با معکوس جذر جرم مولکولی است.

$$\text{نرخ اِفیوژن} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

- بطورکلی اِفیوژن می‌تواند برای جدا کردن ایزوتوپهای مختلف یک گاز استفاده شود که بطور شیمیایی نمی‌توان آنها را جدا کرد. در این بخش می‌خواهیم بررسی کنیم که قانون گراهام از کجا می‌آید.

اثر افیوژن مولکولی

- مفهوم شار در فیزیک حرارت خیلی مهم است. شار مقدار جریان ذرات یا جریان انرژی و حتی جریان اندازه حرکت را مشخص می کند. موضوع این بخش شار مولکولی، Φ ، است که بصورت تعداد مولکولها مورد نظر در واحد مساحت در واحد زمان تعریف می‌شود،

$$\Phi = \frac{\text{تعداد مولکولها}}{\text{زمان} \times \text{مساحت}}$$

- شار مولکولهایی در واحد حجم که با سرعت v و $v + \mathrm{d}v$ در یک جهت مشخص از زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ بین زوایای θ و $\theta + \mathrm{d}\theta$ از حفره‌ای در واحد زمان می‌گذرند

$$\Phi = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v \cos\theta \, n \, f(v) \mathrm{d}v \frac{1}{2} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta$$

اثر افیوژن مولکولی

- شار مولکولهایی در واحد حجم که با سرعت v و $v + \mathrm{d}v$ در یک جهت مشخص از زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ بین زوایای θ و $\theta + \mathrm{d}\theta$ از حفره‌ای در واحد زمان می‌گذرند

$$\Phi = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v \cos\theta \, n \, f(v) \mathrm{d}v \frac{1}{2} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta$$

$$\Phi = \frac{1}{2} n \left(\int_0^\infty v f(v) \mathrm{d}v \right) \left(\int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta \mathrm{d}\theta \right)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} n \left(\int_0^\infty v f(v) \mathrm{d}v \right) \times \frac{1}{2}$$

$$\Phi = \frac{1}{4} n \left(\int_0^\infty v f(v) \mathrm{d}v \right)$$

اثر افیوژن مولکولی

- شار مولکولهایی در واحد حجم که با سرعت v و $v+\mathrm{d}v$ در یک جهت مشخص از زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ بین زوایای θ و $\theta+\mathrm{d}\theta$ از حفره‌ای در واحد زمان می‌گذرند

$$\Phi = \frac{1}{4} n \left(\int_0^\infty v f(v) \mathrm{d}v \right) = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

$$\text{3D:}\ \ f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

اثر افیوژن مولکولی

- شار مولکولهایی در واحد حجم که با سرعت v و $v+\mathrm{d}v$ در یک جهت مشخص از زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ بین زوایای θ و $\theta+\mathrm{d}\theta$ از حفره‌ای در واحد زمان می‌گذرند

$$\begin{cases} \Phi = \dfrac{1}{4} n \langle v \rangle \\ \langle v \rangle = \sqrt{\dfrac{8k_B T}{\pi m}} \end{cases} \Longrightarrow \Phi = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

فرض می‌کنیم گاز تحت بررسی گاز ایده‌آل باشد

$$\begin{cases} \Phi = \dfrac{1}{4} n \sqrt{\dfrac{8k_B T}{\pi m}} \\ p = n k_B T \end{cases} \Longrightarrow \Phi = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{k_B T} \right) \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

اثر افیوژن مولکولی

- شار مولکولهایی در واحد حجم که با سرعت v و $v+\mathrm{d}v$ در یک جهت مشخص از زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ بین زوایای θ و $\theta+\mathrm{d}\theta$ از حفره‌ای در واحد زمان می‌گذرند

$$\begin{cases} \Phi = \dfrac{1}{4} n \langle v \rangle \\ \langle v \rangle = \sqrt{\dfrac{8k_BT}{\pi m}} \end{cases} \Longrightarrow \Phi = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

فرض می‌کنیم گاز تحت بررسی گاز ایده‌آل باشد

$$\begin{cases} \Phi = \dfrac{1}{4} n \sqrt{\dfrac{8k_BT}{\pi m}} \\ p = n k_B T \end{cases} \Longrightarrow \Phi = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{k_BT} \right) \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \Longrightarrow \Phi = \frac{p}{\sqrt{2m\pi k_BT}}$$

اثر افیوژن مولکولی

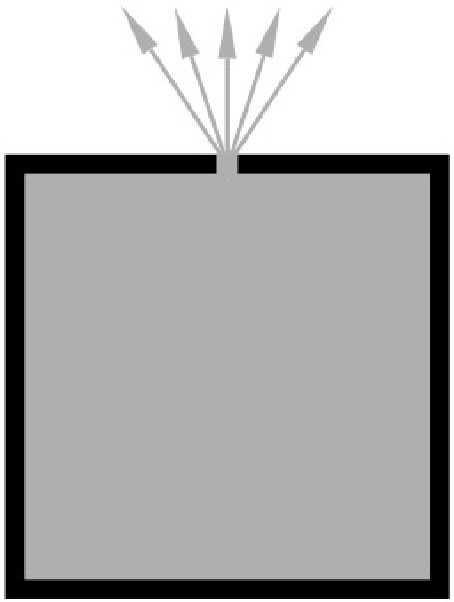
- شار مولکولهایی در واحد حجم که با سرعت v و $v + \mathrm{d}v$ در یک جهت مشخص از زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ بین زوایای θ و $\theta + \mathrm{d}\theta$ از حفره‌ای در واحد زمان می‌گذرند

$$\Phi = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \Rightarrow \Phi \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

رابطه بالا شار ذرات (اِفیوژن) با جذر جرم رابطه معکوس دارد که با **قانون گراهام** توافق دارد.

اثر افیوژن مولکولی



- مخزنی با یک حفره‌ی کوچک در بالای آن را در نظربگیرید که مطابق شکل، گاز می‌خواهد از حفره بطرف بیرون نشت (یا فوران) کند.

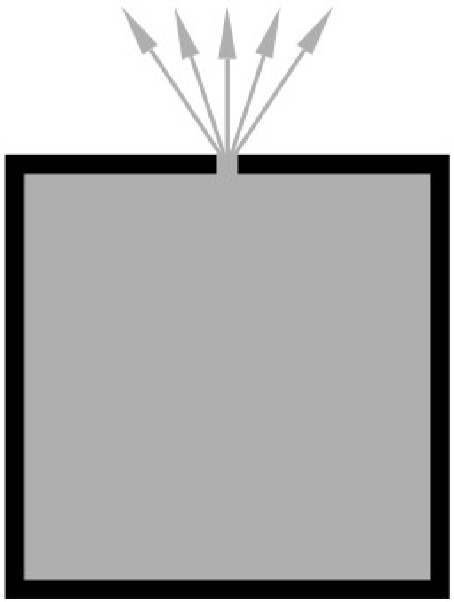
- حفره کوچک است بطوریکه تعادل گاز در داخل مخزن مختل نمی‌شود.

- تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از حفره فرار می‌کنند با تعداد مولکولهایی که به مساحت حفره برخورد می‌کند برابر است

$$A\Phi = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

A مساحت حفره است.

اثر افیوژن مولکولی



$$M = mN$$

- تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از حفره فرار می‌کنند با تعداد مولکولهایی که به مساحت حفره برخورد می‌کند برابر است

$$A\Phi = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

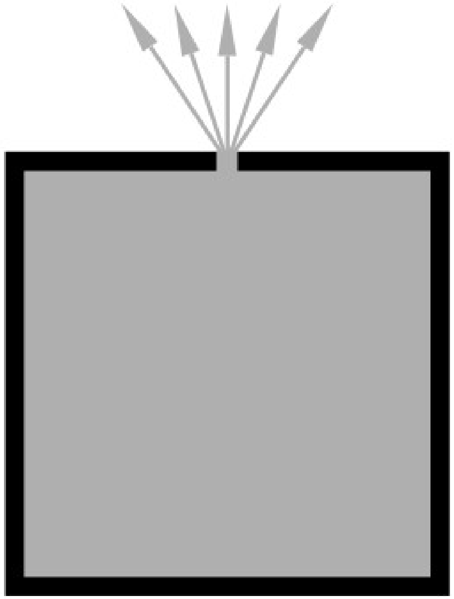
- نرخ تعداد ذرات برابر است با

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A\Phi$$

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

اثر افیوژن مولکولی



- تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از حفره فرار می‌کنند با تعداد مولکولهایی که به مساحت حفره برخورد می‌کند برابر است

$$A\Phi = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

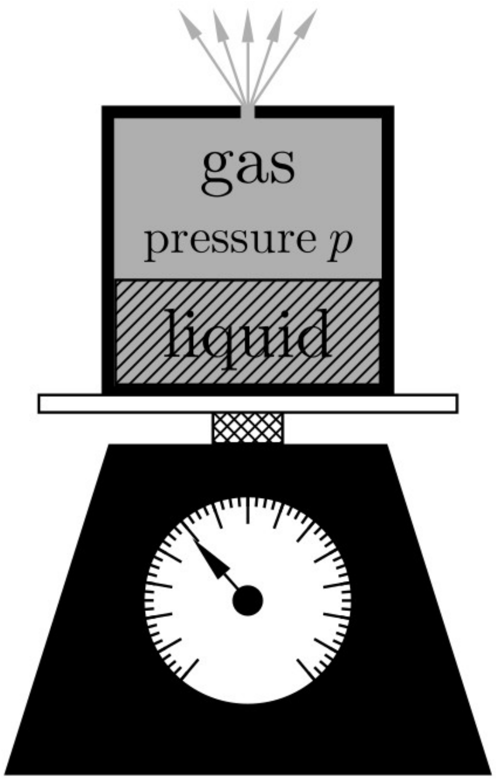
- نرخ تعداد ذرات برابر است با

$$M = mN$$

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} m = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}} m$$

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = Ap\sqrt{\frac{m}{2\pi\, k_B T}}, \qquad \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} < 0$$

اثر افیوژن مولکولی



- تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از حفره فرار می‌کنند با تعداد مولکولهایی که به مساحت حفره برخورد می‌کند برابر است

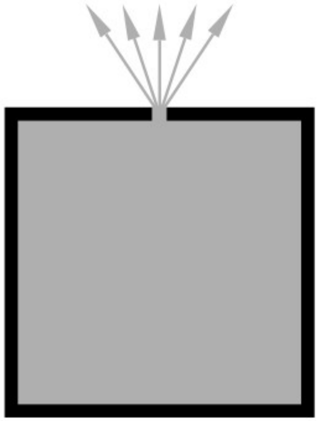
$$A\Phi = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

- نرخ تعداد ذرات برابر است با

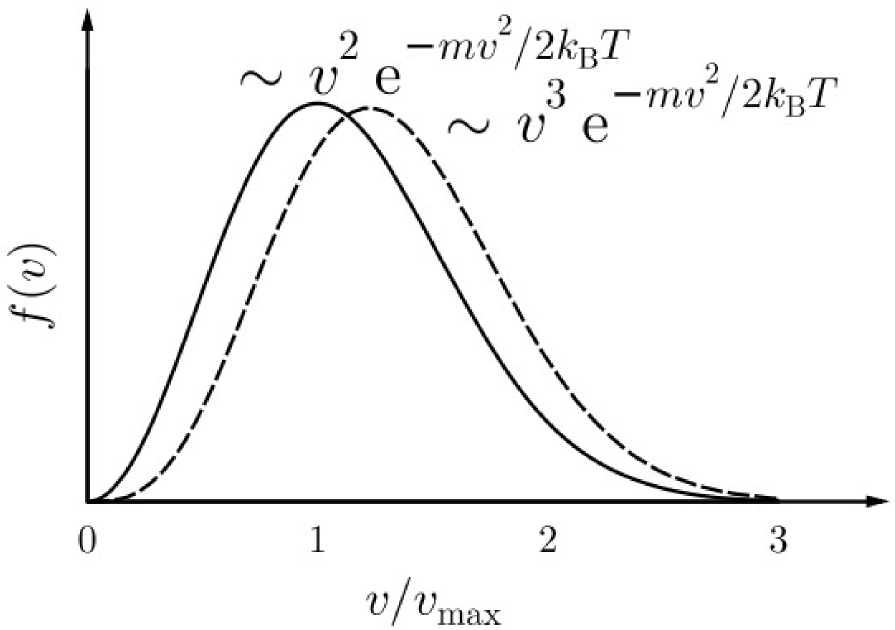
$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = Ap\sqrt{\frac{m}{2\pi\, k_B T}}, \qquad \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} < 0$$

روش نادسن $\quad p(t) = \sqrt{\frac{2\pi\, k_B T}{m}}\frac{1}{A}\left|\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}\right| \quad$: مقدار فشار بخار مخزن

اثر افیوژن مولکولی



- اِفیوژن مولکول های سریع را انتخاب می کند. بنابراین توزیع سرعت مولکول هایی که از طریق حفره نفوذ می کنند، ماکسولی نیست.
- در حقیقت مولکول های سریعتر داخل جعبه احتمال بیشتری برای رسیدن به حفره دارند.



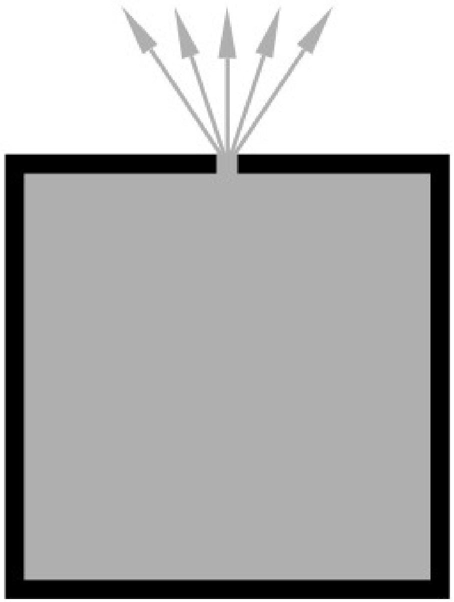
توزیع سرعت مولکولها در حجم

$$f(v)\mathrm{d}v$$

توزیع سرعت مولکولهایی که به دیواره ضربه می‌زنند

$$\frac{1}{2}nvf(v)\mathrm{d}v\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta$$

اثر افیوژن مولکولی



انرژی جنبشی مولکولهایی که در حجم حرکت می‌کنند

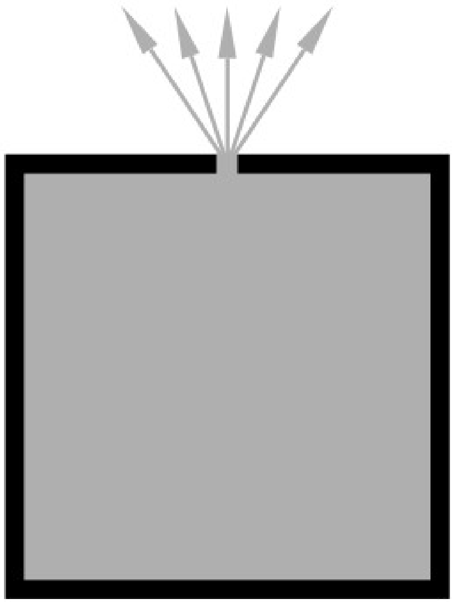
$$\langle E\rangle = \langle\frac{1}{2}mv^2\rangle = \frac{1}{2}m\frac{\int_0^\infty v^2 f(v)\mathrm{d}v}{\int_0^\infty f(v)\mathrm{d}v}$$

انرژی جنبشی مولکولهایی که به دیواره ضربه می‌زنند

$$\langle E\rangle = \langle\frac{1}{2}mv^2\rangle = \frac{1}{2}m\frac{\cancel{\frac{1}{2}}n\left(\int_0^\infty v^2 v f(v)\mathrm{d}v\right)\cancel{\left(\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta\right)}}{\cancel{\frac{1}{2}}n\left(\int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v\right)\cancel{\left(\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta\mathrm{d}\theta\right)}}$$

$$\langle E\rangle = \langle\frac{1}{2}mv^2\rangle = \frac{1}{2}m\frac{\int_0^\infty v^2 v f(v)\mathrm{d}v}{\int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v}$$

اثر افیوژن مولکولی



انرژی جنبشی مولکولهایی که در حجم حرکت می‌کنند

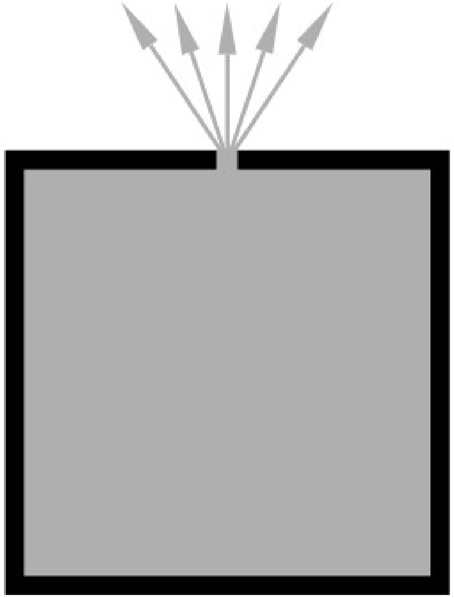
$$\langle E\rangle = \langle\frac{1}{2}mv^2\rangle = \frac{1}{2}m\frac{\int_0^\infty v^2 f(v)\mathrm{d}v}{\int_0^\infty f(v)\mathrm{d}v} = \frac{3}{2}k_B T$$

انرژی جنبشی مولکولهایی که به دیواره ضربه می‌زنند

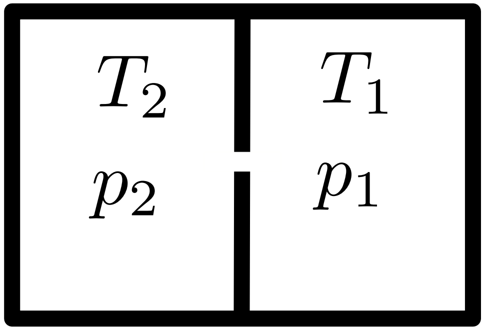
$$\langle E\rangle = \langle\frac{1}{2}mv^2\rangle = \frac{1}{2}m\frac{\int_0^\infty v^2 v f(v)\mathrm{d}v}{\int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v} = 2k_B T$$

مولکول های سریعتر داخل جعبه احتمال بیشتری برای رسیدن به حفره دارند.

اثر افیوژن مولکولی

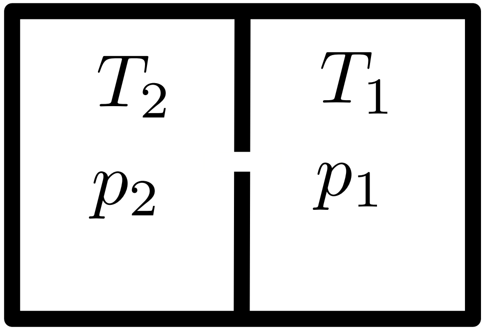


- حفره تحت بررسی باید کوچک باشد. اما سوالی که اینجا مطرح می‌باشد این است که چه مقدار کوچک؟ قطر حفره باید خیلی کمتر از پویش آزاد میانگین (mean free path) باشد که آنرا با λ نمایش می‌دهند. این موضوع را در فصل بعد پی خواهیم گرفت.



- مخزنی بوسیله‌ی حفره‌ی کوچکی به قطر D به دوقسمت تقسیم شده است. هر دو طرف گازهای یکسانی دارد. گاز سمت راست دمای T_1 و فشار p_1 دارد و گاز سمت چپ دمای T_2 و فشار p_2 دارد.

اثر افیوژن مولکولی



- مخزنی بوسیله‌ی حفره‌ی کوچکی به قطر D به دوقسمت تقسیم شده است. هر دو طرف گازهای یکسانی دارد. گاز سمت راست دمای T_1 و فشار p_1 دارد و گاز سمت چپ دمای T_2 و فشار p_2 دارد.

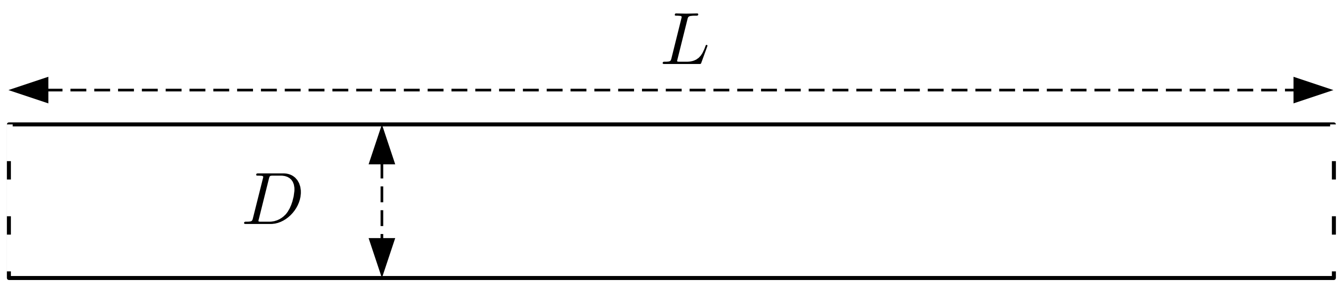
- اگر $\lambda \gg D$ آنگاه $p_1 = p_2$

- اگر $\lambda \ll D$ آنگاه سیستم در رژیم افیوژن است. $\dfrac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \dfrac{p_2}{\sqrt{T_2}}$

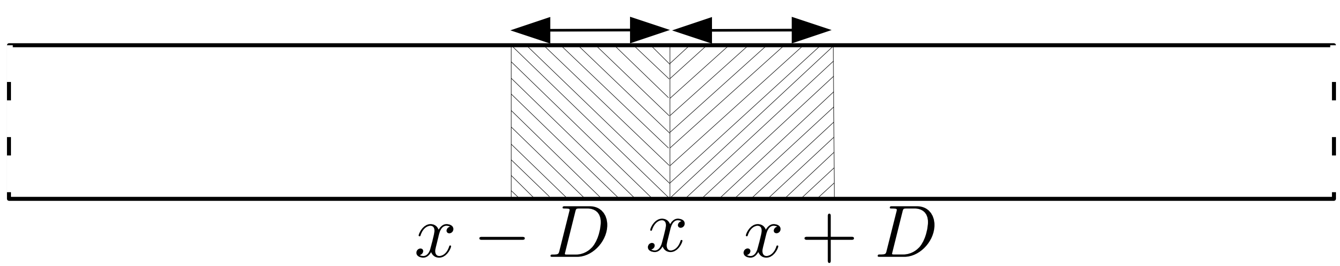
$$\begin{cases} \Phi = \dfrac{p}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \\ \dfrac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \dfrac{p_2}{\sqrt{T_2}} \end{cases} \Longrightarrow \Phi_1 = \Phi_2$$

اثر افیوژن مولکولی

- نرخ شارش جرم یک گاز، $\dot{M}$، درون لوله بلند بطول L و قطر D در فشارهای خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشارها بین دو انتهای لوله، $p_1 - p_2$ ، تخمین بزنید.

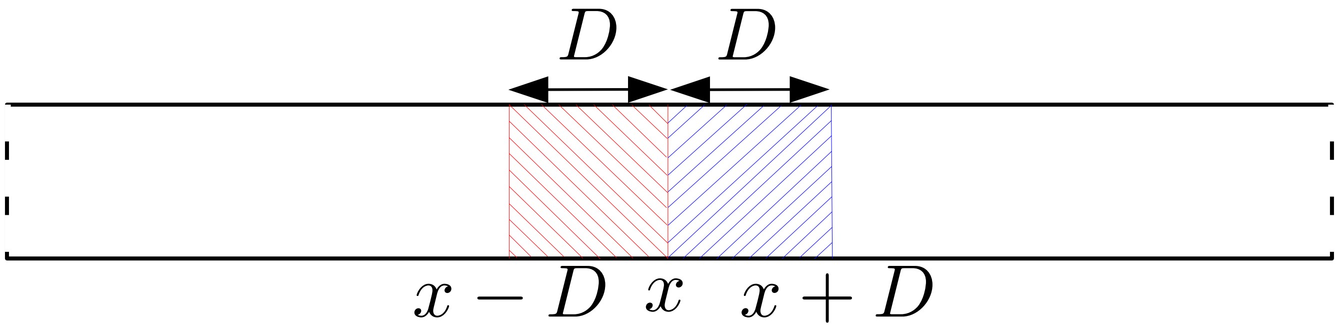


- در فشارهای بسیار کم، مولکولها با دیواره‌های لوله خیلی بیشتر از یکدیگر برخورد می‌کنند. این نوع جریان، شار نادسن، نامیده می‌شود.



اثر افیوژن مولکولی

- نرخ شارش جرم یک گاز، $\dot{M}$، درون لوله بلند بطول L و قطر D در فشارهای خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشارها بین دو انتهای لوله، $p_1 - p_2$ ، تخمین بزنید.



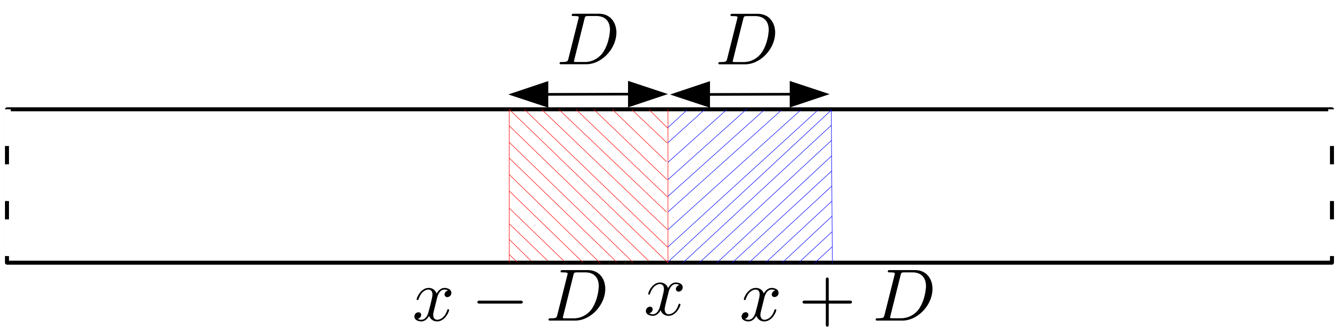
$$\Phi(x) \approx \Phi_{\text{left}}(x) - \Phi_{\text{right}}(x) = \frac{1}{4}\langle v\rangle[n(x-D) - n(x+D)]$$

$$p = \frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle$$

$$\Phi(x) \approx \frac{3}{4m}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle}[p(x-D) - p(x+D)]$$

اثر افیوژن مولکولی

- نرخ شارش جرم یک گاز، $\dot{M}$، درون لوله بلند بطول L و قطر D در فشارهای خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشارها بین دو انتهای لوله، $p_1 - p_2$ ، تخمین بزنید.



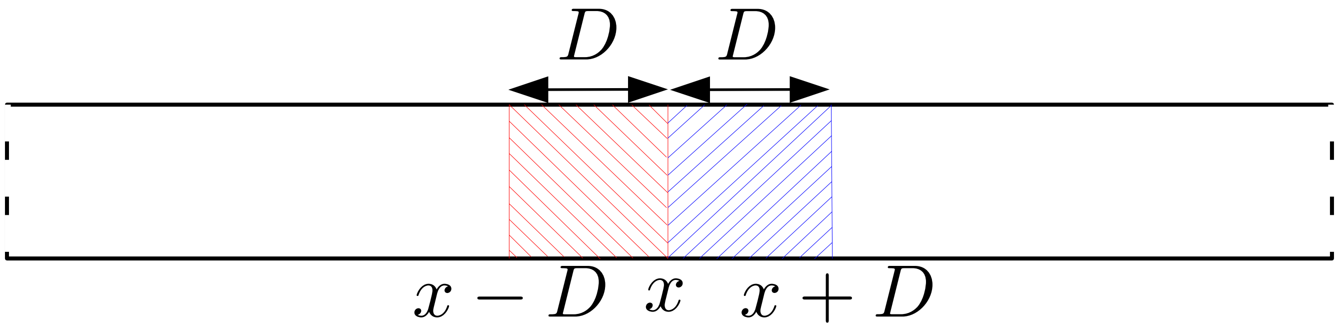
$$\Phi(x) \approx \frac{3}{4m}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle}[{\color{red}p(x-D)} - {\color{blue}p(x+D)}] \approx \frac{3}{2m}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle} D\frac{p_1-p_2}{L}$$

$${\color{red}p(x-D)} - {\color{blue}p(x+D)} = -2D\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = 2D\frac{p_1-p_2}{L}$$

در حالت پایا $\quad \dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = \dfrac{p_2-p_1}{L}$

اثر افیوژن مولکولی

- نرخ شارش جرم یک گاز، $\dot{M}$، درون لوله بلند بطول L و قطر D در فشارهای خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشارها بین دو انتهای لوله، $p_1 - p_2$ ، تخمین بزنید.



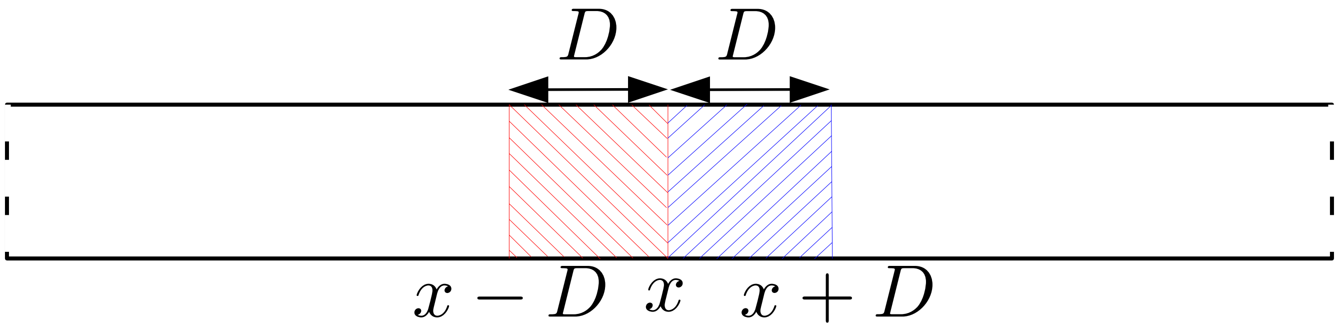
$$\Phi(x) \approx \frac{3}{2m} \frac{\langle v \rangle}{\langle v^2 \rangle} D \frac{p_1 - p_2}{L}$$

$$\dot{M} = mA\Phi = m(\pi D^2/4)\Phi$$

$$\dot{M} \approx \frac{3}{8} \frac{\langle v \rangle}{\langle v^2 \rangle} \pi D^3 \frac{p_1 - p_2}{L}$$

اثر افیوژن مولکولی

- نرخ شارش جرم یک گاز، $\dot{M}$، درون لوله بلند بطول L و قطر D در فشارهای خیلی پایین را بر حسب اختلاف فشارها بین دو انتهای لوله، $p_1 - p_2$ ، تخمین بزنید.



$$\dot{M} \approx \frac{3}{8}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle}\pi D^3 \frac{p_1 - p_2}{L} \approx \frac{1}{\langle v\rangle}\frac{3}{8}\frac{\langle v\rangle^2}{\langle v^2\rangle}\pi D^3 \frac{p_1 - p_2}{L}$$

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}, \quad \langle v^2\rangle = \frac{3k_BT}{m} \Rightarrow \langle v\rangle^2/\langle v^2\rangle = 8/3\pi$$

$$\dot{M} \approx \frac{D^3}{\langle v\rangle}\frac{p_1 - p_2}{L}$$

اثر افیوژن مولکولی

مثال: وابستگی فشار به زمان در یک ظرفی به حجم V که شامل گازی داغ با مولکولهایی به جرم m و دمای T با حفره‌ای به مساحت A بوسیله رابطه زیر داده می‌شود،

$$p(t) = p(0)e^{-t/\tau}, \qquad \tau = \frac{V}{A}\sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}}$$

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}} \longrightarrow A\Phi = \frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

$$|\dot{N}| = A\Phi$$

$$\dot{N} = -\frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}$$

اثر افیوژن مولکولی

مثال: وابستگی فشار به زمان در یک ظرفی به حجم V که شامل گازی داغ با مولکولهایی به جرم m و دمای T با حفره‌ای به مساحت A بوسیله رابطه زیر داده می‌شود،

$$p(t) = p(0)e^{-t/\tau}, \qquad \tau = \frac{V}{A}\sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}}$$

$$\dot{N} = -\frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}, \qquad N = \frac{pV}{k_B T}$$

$$\frac{\dot{p}V}{k_B T} = -\frac{Ap}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\frac{A}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}p$$

اثر افیوژن مولکولی

مثال: وابستگی فشار به زمان در یک ظرفی به حجم V که شامل گازی داغ با مولکولهایی به جرم m و دمای T با حفره‌ای به مساحت A بوسیله رابطه زیر داده می‌شود،

$$p(t) = p(0)e^{-t/\tau}, \qquad \tau = \frac{V}{A}\sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -\frac{A}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}p \Rightarrow \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{A}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}\mathrm{d}t$$

$$\int_{p_0}^{p}\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{A}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}\int_0^t \mathrm{d}t$$

اثر افیوژن مولکولی

مثال: وابستگی فشار به زمان در یک ظرفی به حجم V که شامل گازی داغ با مولکولهایی به جرم m و دمای T با حفره‌ای به مساحت A بوسیله رابطه زیر داده می‌شود،

$$p(t) = p(0)e^{-t/\tau}, \qquad \tau = \frac{V}{A}\sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}}$$

$$\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{1}{\tau}\int_0^t \mathrm{d}t, \qquad \frac{1}{\tau} = \frac{A}{V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{t}{\tau} \Rightarrow p = p_0 e^{-t/\tau}$$