

جلسه نوزدهم

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 همدمای و بی‌دررو
- ماشین‌های حرارتی و قانون دوم ترمودینامیک
- آنتروپی

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- **انرژی** مفهوم کلیدی فیزیک حرارت است.
 - چه اتفاقی برای یک سیستم ترمودینامیکی می افتد وقتی **انرژی** از یک شکل به شکل دیگری تغییر می کند؟
 - چه مقدار کار می توان از یک فرایند گرمایی استخراج کرد؟
- **سیستم** بخشی از دنیا که برای مطالعه انتخاب کرده ایم و **محیط** بخش باقیمانده از دنیا که سیستم را احاطه می کند.
- **تعادل حرارتی** هنگامی به وجود می آید که کمیتهای مشاهده پذیر ماکروسکوپی سیستم (مانند حجم، فشار، دما و غیره) با گذشت زمان تغییر نمی کنند.
- سیستمی در **تعادل حرارتی** دارای یک مجموعه خاص از کمیتهای مشاهده پذیر ماکروسکوپی است. چنین مجموعه ای **حالت تعادل** خاصی از سیستم را مشخص می کند.

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- به کمیتهای مشاهده‌پذیر ماکروسکوپی یک سیستم در **تعادل حرارتی**، **متغیرهای حالت** گفته می‌شود. ویژگی‌های **متغیرهای حالت**:
 - ۱- مقادیر قطعی دارند.
 - ۲- مستقل از زمان‌اند.
- تابعی از **متغیرهای حالت** که یک مقدار خوش تعریف برای هر **حالت تعادلی** سیستم دارد را **تابع حالت** سیستم می‌نامند.
- **تابع حالت** سیستم می‌تواند تابعی از هر دو متغیر extensive (انرژی، حجم مغناطش، جرم و غیره) و intensive (دما، فشار، میدان مغناطیس، چگالی انرژی و غیره) باشد.

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

• تابع حالت سیستم، **دیفرانسیل کامل** دارد.

فرض کنید حالت یک سیستم بوسیله متغیرهای $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$ و تابع $f(\mathbf{x})$ توصیف می‌شود. و پارامترهای سیستم از \mathbf{x}_i به \mathbf{x}_f تغییر کنند و تغییر در **تابع حالت** بصورت زیر باشد،

$$\Delta f = \int_{\mathbf{x}_i}^{\mathbf{x}_f} df = f(\mathbf{x}_f) - f(\mathbf{x}_i)$$

انتگرال بالا فقط به نقاط ابتدایی \mathbf{x}_i و انتهای \mathbf{x}_f بستگی دارد و مستقل از هر مسیر انتگرالگیری بین دو نقطه \mathbf{x}_i و \mathbf{x}_f است. در چنین شرایطی کمیت df یک **دیفرانسیل کامل** است و $f(\mathbf{x})$ تابع حالتی از سیستم است.

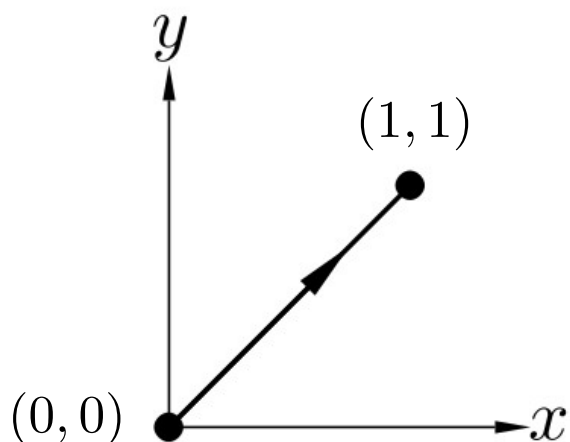
• تابعی که بوسیله دیفرانسیل غیر کامل توصیف شود، یک تابع حالت نیست.

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۱: آیا تابع $f(x, y) = xy$ می‌تواند تابع حالت یک سیستم باشد؟

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = ydx + xdy$$

$$(0, 0) \longrightarrow (1, 1) : \Delta f = \int_{(0,0)}^{(1,1)} df = \int_{(0,0)}^{(1,1)} ydx + xdy$$



$$(0, 0) \xrightarrow{y=x} (1, 1) : y = x \Rightarrow dy = dx$$

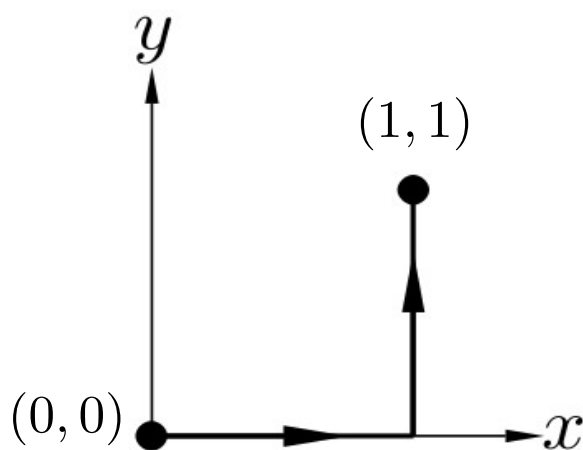
$$\Delta f = 2 \int_0^1 x dx = 1$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۱: آیا تابع $f(x, y) = xy$ می‌تواند تابع حالت یک سیستم باشد؟

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = ydx + xdy$$

$$(0, 0) \longrightarrow (1, 1) : \Delta f = \int_{(0,0)}^{(1,1)} df = \int_{(0,0)}^{(1,1)} ydx + xdy$$



$$(0, 0) \xrightarrow{y=0} (1, 0) : dy = 0, 0 \leq x \leq 1$$

$$(1, 0) \xrightarrow{x=1} (1, 1) : dx = 0, 0 \leq y \leq 1$$

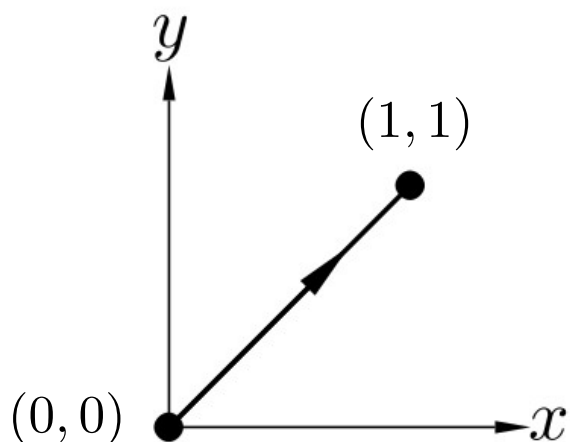
$$\Delta f = 0 \int_0^1 dx + 1 \int_0^1 dy = 1$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۲: سیستمی با دو متغیر x و y و تابع حالت $g = g(x, y)$ دارای دیفرانسیل زیر است،

$$dg = ydx$$

$$(0, 0) \longrightarrow (1, 1) : \Delta g = \int_{(0,0)}^{(1,1)} dg = \int_{(0,0)}^{(1,1)} ydx$$



$$(0, 0) \xrightarrow{y=x} (1, 1) : y = x \Rightarrow dy = dx$$

$$\Delta g = \int_0^1 xdx = \frac{1}{2}$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۲: سیستمی با دو متغیر x و y و تابع حالت $g = g(x, y)$ دارای دیفرانسیل زیر است،

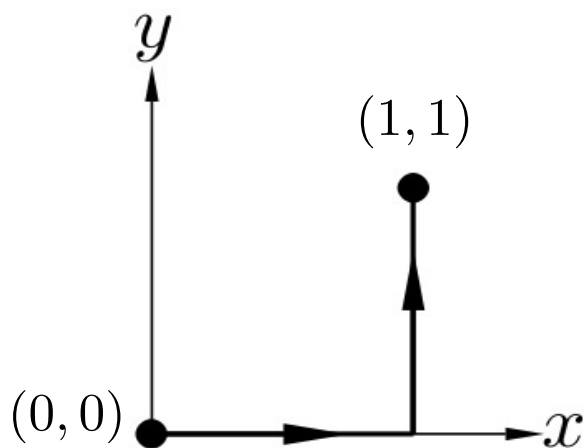
$$dg = ydx$$

$$(0, 0) \longrightarrow (1, 1) : \Delta g = \int_{(0,0)}^{(1,1)} dg = \int_{(0,0)}^{(1,1)} ydx$$

$$(0, 0) \xrightarrow{y=0} (1, 0) : dy = 0, 0 \leq x \leq 1$$

$$(1, 0) \xrightarrow{x=1} (1, 1) : dx = 0, 0 \leq y \leq 1$$

$$\Delta g = 0 \int_0^1 dx + 0 = 0$$



انرژی و قانون اول ترمودینامیک

• دیفرانسیل کامل

$$f = f(x, y) : \quad df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

• دیفرانسیل ناکامل

$$g = g(x, y) : \quad \bar{d}g = \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y dx, \quad \text{or} \quad \bar{d}g = \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x dy$$

• از مباحث ریاضی فیزیک می‌دانیم که $f = f(x, y)$ دیفرانسیل کامل است اگر

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

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- انرژی داخلی یک تابع حالت سیستم است.
- یک مقدار خوش تعریف برای هر حالت تعادلی سیستم دارد.
- انرژی داخلی سیستم را می‌توان بوسیله گرم کردن سیستم یا بوسیله انجام کار روی سیستم تغییر داد. گرما و کار شکلهایی از انرژی هستند.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

بطور قراردادی ΔQ مثبت است وقتی گرما به سیستم اعمال شود و ΔQ منفی است وقتی گرما از سیستم استخراج شود.

همچنین ΔW مثبت است وقتی محیط کار روی سیستم انجام می‌شود و ΔW منفی است وقتی سیستم کار روی محیط انجام می‌دهد.

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- در یک سیستم ایزوله حرارتی، سیستم نمی‌تواند با محیط پیرامونش تبادل گرمایی کند،

$$\Delta U = \Delta W$$

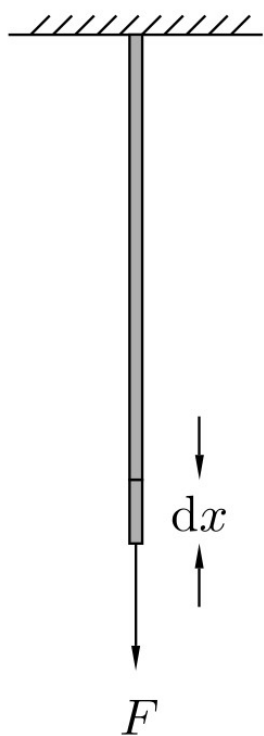
- نمایش دیفرانسیلی تغییرات انرژی داخلی

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- δQ و δW دیفرانسیل ناکامل اند. پس گرما و کار نمی‌توانند که تابع حالت سیستم باشند.

- کار انجام شده روی یک سیم مستقیم با جابجایی dx و تحت کشش F برابر است با

$$\delta W = F dx$$



انرژی و قانون اول ترمودینامیک

• نمایش دیفرانسیلی تغییرات انرژی داخلی

$$dU = \delta Q + \delta W$$

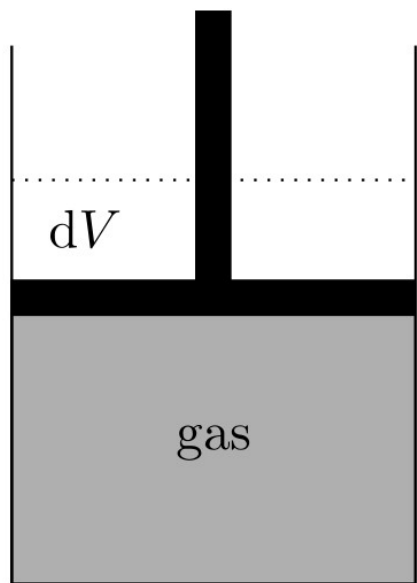
δQ و δW دیفرانسیل ناکامل اند.

• کار انجام شده برای فشردن یک گاز در حجم V و فشار p بصورت زیر بدست می آید،

$$\delta W = F dx, \quad p = \frac{F}{A} \Rightarrow F = pA$$

$$F dx = p A dx = p dV$$

$$\delta W = -pdV$$



انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- انرژی داخلی یک سیستم گازی

$$dU = \delta Q - pdV$$

- ظرفیت گرمایی

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

- در یک سیستم گازی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، تابع حالت سیستم در حالت کلی بصورت $f(p, V, T) = 0$ داده می‌شود.

$$f(p, V, T) = 0 \Rightarrow \begin{cases} p = p(V, T) \\ V = V(p, T) \\ T = T(p, V) \end{cases}$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- انرژی داخلی یک سیستم گازی

$$dU = \delta Q - pdV$$

- ظرفیت گرمایی

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

- در یک سیستم گازی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، تابع حالت سیستم در حالت کلی بصورت $f(p, V, T) = 0$ داده می‌شود.

$$f(p, V, T) = pV - Nk_B T = 0 \Rightarrow \begin{cases} p = p(V, T) = Nk_B T / V \\ V = V(p, T) = Nk_B T / p \\ T = T(p, V) = pV / Nk_B \end{cases}$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

- انرژی داخلی یک سیستم گازی

$$dU = \delta Q - pdV$$

- ظرفیت گرمایی

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

- در یک سیستم گازی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، تابع حالت سیستم در حالت کلی بصورت $f(p, V, T) = 0$ داده می‌شود.

- در یک سیستم گازی با متغیرهای ترمودینامیکی (p, V, T) ، انرژی داخلی تابع حالت سیستم است.

$$U = U(p, V), \quad U = U(p, T), \quad U = U(V, T), \quad U = 3Nk_B T/2$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

$$dU = dQ - pdV \Rightarrow dQ = dU + pdV$$

$$U = U(V, T) : dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT} \xrightarrow{dV=0} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}$$

$$\xrightarrow{dp=0} C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

گاز ایده‌آل:

$$pV = Nk_B T$$

$$U(T) = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

$$C_p = \frac{3}{2} Nk_B + [0 + p] \left(\frac{Nk_B}{p} \right) = \frac{5}{2} Nk_B$$

\Rightarrow

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

ضریب بی‌دررویی

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۳: آیا رابطه‌ی $dU = C_V dT$ همیشه درست است؟

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$U = U(T, V) : \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow dU \neq C_V dT$$

$$\text{گاز ایده‌آل : } U(T) = \frac{3}{2} N k_B T : \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow dU = C_V dT$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۴: برای گاز ایده‌آل، درستی روابط زیر را بررسی کنید.

$$\frac{Nk_B}{C_V} = \gamma - 1, \quad \frac{Nk_B}{C_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad C_p = C_V + Nk_B \Rightarrow \gamma = \frac{C_V + Nk_B}{C_V} = 1 + \frac{Nk_B}{C_V}$$

$$\gamma - 1 = \frac{Nk_B}{C_V}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad C_p = C_V + Nk_B \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_p - Nk_B} \Rightarrow \frac{1}{\gamma} = \frac{C_p - Nk_B}{C_p}$$

$$-\frac{1}{\gamma} + 1 = \frac{Nk_B}{C_p} \Rightarrow \frac{\gamma - 1}{\gamma} = \frac{Nk_B}{C_p}$$

انرژی و قانون اول ترمودینامیک

مثال ۵: اگر $U = C_V T$ چگالی انرژی داخلی بصورت تابعی از ضریب بی دررو و فشار بدست آورید.

$$U = C_V T = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \quad C_p = C_V + N k_B \Rightarrow \gamma = \frac{C_V + N k_B}{C_V} = 1 + \frac{N k_B}{C_V}$$

$$\gamma - 1 = \frac{N k_B}{C_V} \Rightarrow C_V = \frac{N k_B}{\gamma - 1}$$

$$U = C_V T = \frac{N k_B}{\gamma - 1} T, \quad pV = N k_B T \Rightarrow U = C_V T = \frac{pV}{\gamma - 1}$$

$$U = \frac{pV}{\gamma - 1} \Rightarrow \frac{U}{V} = \frac{p}{\gamma - 1} \Rightarrow u = \frac{p}{\gamma - 1}$$