

# جلسه چهارم

## مکانیک آماری

محمدرضا مظفری  
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه  
دانشگاه قم  
اسفند ۹۸

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{انرژی داخلی} \equiv U$$

قانون اول ترمودینامیک :  $dU = TdS - pdV$

اگر  $S = \text{const.}$  و  $V = \text{const.} \Rightarrow dS = dV = 0$



$$dU = 0 \Rightarrow U = \text{const.}$$

$$U = U(S, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{انرژی داخلی} \equiv U$$

$$\text{قانون اول ترمودینامیک: } dU = TdS - pdV$$

$$U = U(S, V) \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\text{در یک فرایند هم حجم: } dV = 0 \Rightarrow dU = TdS$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{انرژی داخلی} \equiv U$$

$$\text{قانون اول ترمودینامیک: } dU = TdS - pdV$$

$$\text{در یک فرایند هم حجم: } dV = 0 \Rightarrow dU = TdS$$

$$\text{در یک فرایند برگشت پذیر: } dU = dQ_{\text{rev}} = C_V dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{آنتالپی} \equiv H$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + V dp + p dV$$

$$dH = T dS - p dV + V dp + p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$H = H(S, p) \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{آنتالپی} \equiv H$$

$$H = U + pV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$H = H(S, p) \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

$$\boxed{T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p}, \quad \boxed{V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{آنتالپی} \equiv H$$

$$H = U + pV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

در یک فرایند هم حجم:  $dV = 0 \Rightarrow dH = TdS$

در یک فرایند برگشت پذیر:  $dH = dQ_{\text{rev}} = C_p dT$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

تابع هلمهولتز  $\equiv F$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = \cancel{TdS} - pdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$F = F(V, T) \Rightarrow dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$$



# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{تابع هلمهولتز} \equiv F$$

$$F = U - TS$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$F = F(V, T) \Rightarrow dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\boxed{S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V}, \quad \boxed{p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{تابع هلمهولتز} \equiv F$$

$$F = U - TS$$

$$dF = -pdV - SdT$$

در یک فرایند هم‌دما:  $dT = 0 \Rightarrow dF = -pdV$

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

تابع گیبس  $\equiv G$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - SdT - TdS$$

$$dH = dU + Vdp + pdV$$

$$dG = dU + Vdp + pdV - SdT - TdS$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + Vdp + \cancel{pdV} - SdT - \cancel{TdS}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\text{تابع گیس} \equiv G$$

$$G = H - TS$$

$$dG = V dp - S dT$$

$$G = G(p, T) \Rightarrow dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

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

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

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

انرژی داخلی	$U$	$dU = TdS - pdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
آنتالپی	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
تابع هلمهولتز	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
تابع گیپس	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

درستی روابط زیر را بررسی کنید (معادلات گیبس-هلمهولتز)

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \frac{F}{T}, \quad H = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \frac{G}{T}$$

$$\begin{aligned} -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \frac{F}{T} &= -T^2 \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} F \right] = -T^2 \left[ -\frac{S}{T} - \frac{1}{T^2} F \right] \\ &= ST + F = U \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \frac{G}{T} &= -T^2 \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} G \right] = -T^2 \left[ -\frac{S}{T} - \frac{1}{T^2} G \right] \\ &= ST + G = H \end{aligned}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

درستی روابط زیر را بررسی کنید (معادلات گیبس-هلمهولتز)

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \frac{F}{T}, \quad H = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \frac{G}{T}$$

$$\begin{aligned} -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \frac{F}{T} &= -T^2 \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} F \right] = -T^2 \left[ -\frac{S}{T} - \frac{1}{T^2} F \right] \\ &= ST + F = U \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \frac{G}{T} &= -T^2 \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} G \right] = -T^2 \left[ -\frac{S}{T} - \frac{1}{T^2} G \right] \\ &= ST + G = H \end{aligned}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

\* پتانسیلهای ترمودینامیکی بواسطه ریاضی توابع حالت معتبری هستند. اما سؤال اصلی این است که چگونه می‌توانند مفید باشند؟

\* ممکنه بنظر برسد که

$$F, H, G$$

کمیت‌های ساختگی، مصنوعی و بلا استفاده‌ای باشند و فقط انرژی داخلی

$$U$$

کمیت ذاتی سیستم است.

\* اینکه کدام یک از این توابع حالت در مطالعه سیستم مفیدتر هستند، بستگی به شرایط مسئله و نوع قیدهایی دارد که به سیستم اعمال می‌شود.



# پتانسیلهای ترمودینامیکی

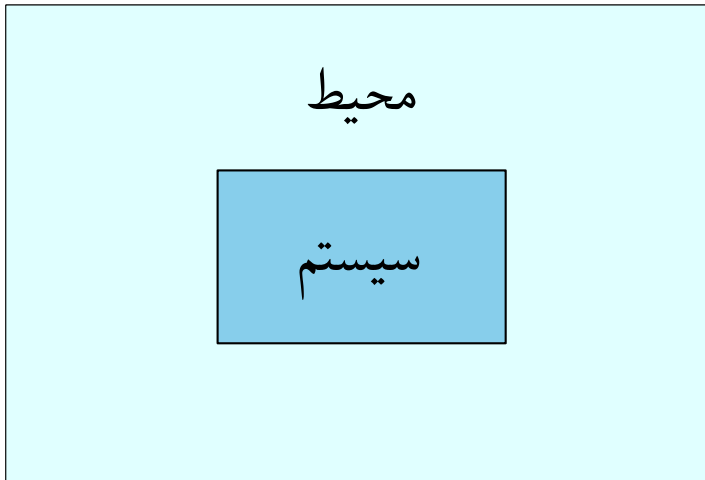
\* سنگی را در نظر بگیرید که در لبه‌ی بلندی با ارتفاع مشخص از سطح زمین قرار دارد. چنین سیستمی پتانسیل یا استعداد انجام کار مفید برای سیستم دارد. برای مثال می‌توان، جرم را به یک قرقوه وصل کرد و سنگ را از لبه‌ی بلندی پایین آورد و کار مکانیکی استخراج کرد.

\* وقتی سنگ در روی سطح زمین قرار گرفت دیگر نمی‌توان کار مفیدی برای سیستم انجام دهد.

\* داشتن کمیتی که بستگی به مقدار قابل دسترس کار مفید یک سیستم را می‌تواند فراهم کند، خیلی برای بررسی سیستم تعیین کننده است. چنین کمیت‌هایی انرژی آزاد نامیده می‌شوند.

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

\* برای درک اینکه انرژی آزاد در هر موقعیت خاص از سیستم چیست؟ باید به یاد داشت که یک سیستم می تواند انرژی خود را با محیط اطراف خود مبادله کند. اینکه چگونه این کار را انجام می دهد بستگی به این دارد که چه محدودیتی و شرایطی بر سیستم از محیط پیرامون اعمال می شود.

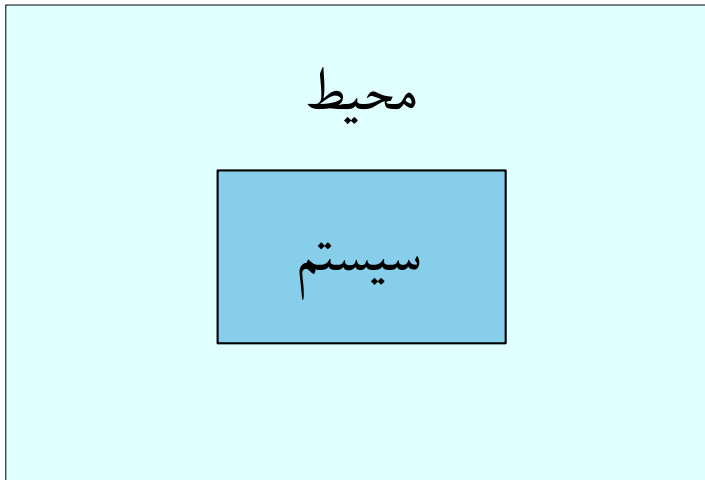


\* در اینجا یک سیستم با حجم ثابت را بررسی می کنیم که در دمای ثابت  $T$  در تماس با محیط پیرامونش نگه داشته شده است.

\* اگر گرمای  $dQ$  وارد سیستم شود، آنتروپی محیط  $S_0$  بصورت  $dS_0 = -\frac{dQ}{T}$  تغییر می کند و تغییر آنتروپی سیستم  $dS$  باید به گونه ای باشد که تغییر نهایی آنتروپی  $dS + dS_0$  بزرگ تر یا مساوی صفر باشد،

$$dS + dS_0 \geq 0$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی



$$\begin{cases} dS_0 = -\frac{\delta Q}{T} \\ dS + dS_0 \geq 0 \end{cases} \Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow TdS \geq \delta Q$$

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک

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

$$\begin{cases} TdS \geq \delta Q \\ \delta Q = dU - \delta W \end{cases} \Rightarrow TdS \geq dU - \delta W \Rightarrow \delta W \geq dU - TdS$$

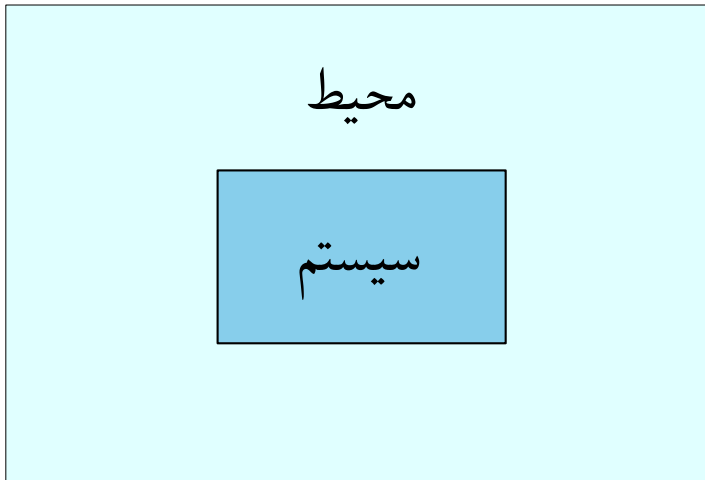
با استفاده از تعریف تابع هلمهولتز  $F = U - TS$  و دیفرانسیل تغییرات آن بصورت،

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dT = 0 \rightarrow$$

$$dF = dU - TdS$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی



$$\begin{cases} \delta W \geq dU - TdS \\ dF = dU - TdS \end{cases}$$

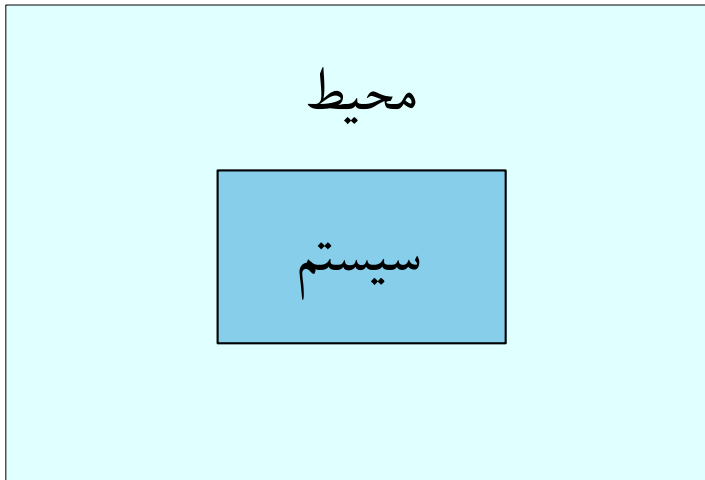
$$\delta W \geq dF$$

\* اضافه کردن کار به سیستم باعث افزایش تابع هلمهولتز می‌شود.

\* استخراج کار از سیستم با حداقل افت در تابع هلمهولتز سیستم همراه خواهد بود.

\* دو بیان بالا نشان می‌دهد که تابع هلمهولتز انرژی آزاد سیستم است. چون می‌تواند مقدار قابل دسترس کار مفید یک سیستم را تعیین کند.

# پتانسیلهای ترمودینامیکی



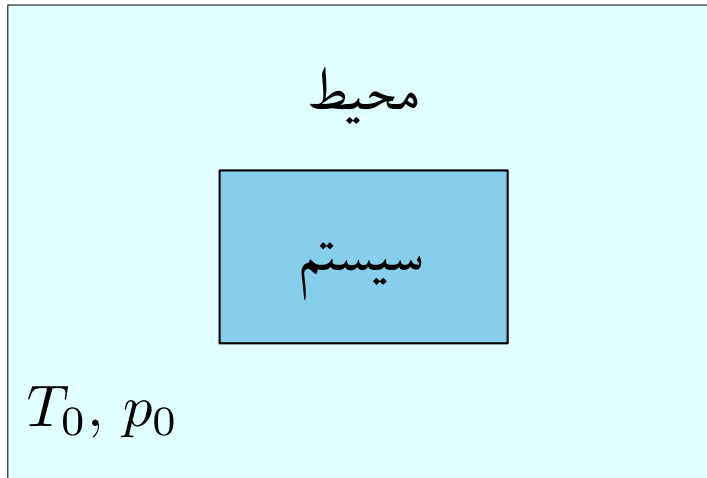
$$\begin{cases} dW \geq dU - TdS \\ dF = dU - TdS \end{cases}$$

$$dW \geq dF$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فایندها تمایل دارند که انرژی آزاد هلمهولتز  $F$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیم کردن  $F$  بدست می‌آید.

\* حالت خاص: اگر بطور مکانیکی از محیط اطراف خود ایزوله باشد، نمی‌توان کاری به سیستم اعمال کرد و نمی‌توان کاری از سیستم استخراج کرد. بنابراین  $dW = 0$  که نشان می‌دهد هر تغییری در  $F$  منفی خواهد بود،  $dF \leq 0$ .

# پتانسیلهای ترمودینامیکی



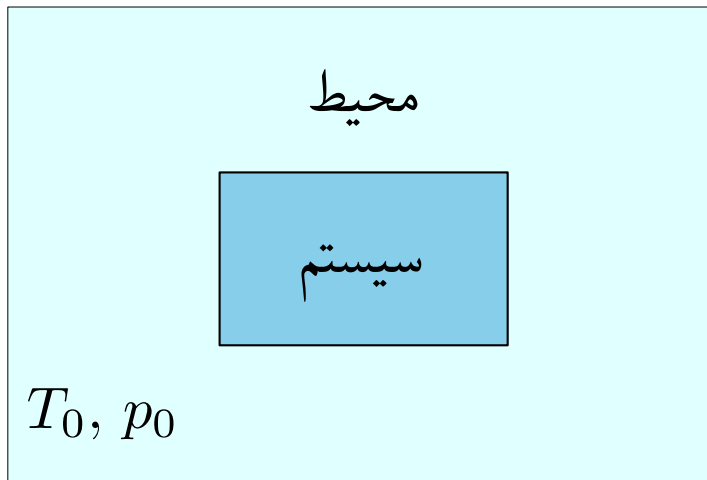
\* در اینجا قصد داریم در حال کلی یک سیستم را در تماس با محیط اطرافش در دمای  $T_0$  و فشار  $p_0$  بررسی کنیم. اگر گرمای  $dQ$  به سیستم وارد شود، تغییر آنتروپی سیستم را می‌توان بصورت  $T_0 dS \geq dQ$  برآورد کرد.

\* در حالت کلی، قانون اول ترمودینامیک را می‌توان بصورت

$$dQ = dU - dW - (-p_0 dV)$$

نوشت که بطور صریح  $dW$  کار مکانیکی اضافه شده به سیستم است و  $-p_0 dV$  کار انجام شده توسط محیط می‌باشد.

# پتانسیلهای ترمودینامیکی



$$\begin{cases} T_0 dS \geq \delta Q \\ \delta Q = dU - \delta W - (-p_0 dV) \end{cases}$$

$$T_0 dS \geq dU - \delta W + p_0 dV$$

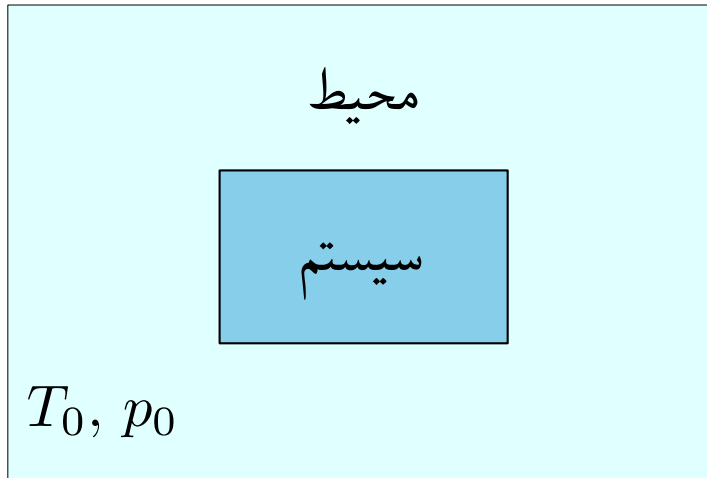
$$\delta W \geq dU + p_0 dV - T_0 dS$$

\* حالا کمیتی بصورت  $A = U + p_0 V - T_0 S$  تعریف می‌کنیم که تابع دسترس پذیر نامیده می‌شود و چون  $T_0$  و  $p_0$  ثابت‌اند، داریم

$$dA = dU + p_0 dV - T_0 dS$$

$$\begin{cases} \delta W \geq dU + p_0 dV - T_0 dS \\ dA = dU + p_0 dV - T_0 dS \end{cases} \Rightarrow \delta W \geq dA$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی



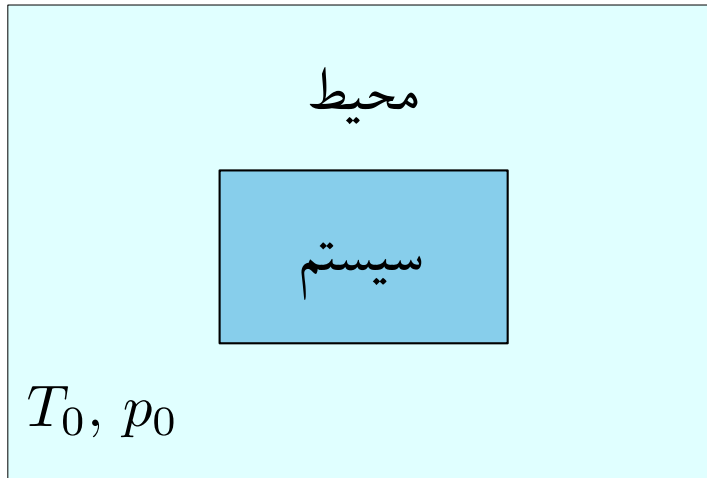
تابع دسترس پذیر:  $A = U + p_0V - T_0S$

$$dW \geq dA$$

- \* اضافه کردن کار به سیستم باعث افزایش تابع دسترس پذیری می شود.
- \* استخراج کار از سیستم با حداقل افت در تابع دسترس پذیری سیستم همراه خواهد بود.
- \* دو بیان بالا نشان می دهد که کمیت تعریف شده (یعنی تابع دسترس پذیری) انرژی آزاد سیستم است. چون می تواند مقدار قابل دسترس کار مفید یک سیستم را تعیین کند.



# پتانسیلهای ترمودینامیکی



انرژی آزاد دسترس پذیر :  $A = U + p_0V - T_0S$

$$dW \geq dA$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فرآیندها تمایل دارند که انرژی آزاد دسترس‌پذیری  $A$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیمم کردن  $A$  بدست می‌آید.

\* حالت خاص: اگر بطور مکانیکی از محیط اطراف خود ایزوله باشد، نمی‌توان کاری به سیستم اعمال کرد و نمی‌توان کاری از سیستم استخراج کرد. بنابراین  $dW = 0$  که نشان می‌دهد هر تغییری در  $A$  منفی خواهد بود،  $dA \leq 0$ .

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$A = U + p_0V - T_0S \quad \text{انرژی آزاد دسترس پذیر}$$

$$dA \leq 0$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فرآیندها تمایل دارند که انرژی آزاد دسترس پذیری  $A$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیم کردن  $A$  بدست می‌آید.

سیستم ایزوله حرارتی با حجم ثابت

$$dQ = 0, \quad dV = 0 \Rightarrow dU = 0$$

$$dA = \cancel{dU} + p_0 \cancel{dV} - T_0 dS \Rightarrow dA = -T_0 dS$$

$$dS \geq 0 \Rightarrow dA \leq 0$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$A = U + p_0V - T_0S \quad \text{انرژی آزاد دسترس پذیر}$$

$$dA \leq 0$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فرآیندها تمایل دارند که انرژی آزاد دسترس پذیری  $A$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیم کردن  $A$  بدست می‌آید.

سیستم با حجم ثابت در دمای ثابت

$$dV = 0, \quad dT = 0$$

$$\begin{cases} dA = dU - T_0dS \\ F = U - TS \Rightarrow dF = dU - T_0dS - Sd\overset{0}{T} \end{cases} \Rightarrow dA = dF \leq 0$$

انرژی آزاد هلمهولتز

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$A = U + p_0V - T_0S \quad \text{انرژی آزاد دسترس پذیر}$$

$$dA \leq 0$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فرآیندها تمایل دارند که انرژی آزاد دسترس پذیری  $A$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیم کردن  $A$  بدست می‌آید.

سیستم با فشار ثابت و دمای ثابت

$$dp = 0, \quad dT = 0$$

$$\begin{cases} dA = dU + p_0dV - T_0dS \\ G = H - TS \Rightarrow dG = dH - T_0dS - SdT \end{cases}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$A = U + p_0V - T_0S \quad \text{: انرژی آزاد دسترس پذیر}$$

$$dA \leq 0$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فرآیندها تمایل دارند که انرژی آزاد دسترس پذیری  $A$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیم کردن  $A$  بدست می‌آید.

سیستم با فشار ثابت و دمای ثابت

$$dp = 0, \quad dT = 0$$

$$\begin{cases} dA = dU + p_0dV - T_0dS, & H = U + pV \\ dG = dH - T_0dS = dU + p_0dV + V^0 dp - T_0dS \end{cases}$$

# پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$A = U + p_0V - T_0S \quad \text{انرژی آزاد دسترس پذیر}$$

$$dA \leq 0$$

\* با نزدیک شدن به نقطه‌ی تعادل، تمام فرآیندها تمایل دارند که انرژی آزاد دسترس پذیری  $A$  را پایین بیاورند. یعنی حالت تعادل فقط با مینیم کردن  $A$  بدست می‌آید.

سیستم با فشار ثابت و دمای ثابت

$$dp = 0, \quad dT = 0$$

$$\begin{cases} dA = dU + p_0dV - T_0dS \\ dG = dU + p_0dV - T_0dS \end{cases} \Rightarrow dA = dG \leq 0$$

انرژی آزاد گیبس