جلسه پنجم

مکانیک آماری

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

پتانسیلهای ترمودینامیکی

انرژی داخلی	U	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
آنتالپی	$H = U + pV$	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
تابع هلمهولتز	$F = U - TS$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
تابع گیپس	$G = H - TS$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

* معادلات ماکسول در حل مسائل ترمودینامیکی بسیار مفید هستند چون هر یک از معادلات رابطه‌ای بین مشتقات جزئی دو کمیت است که اندازه‌گیری یکی آسان است و دیگری اندازه‌گیری سخت در آزمایشگاه دارد.

$f = f(x, y)$: یک تابع حالت است

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = F_x \mathrm{d}x + F_y \mathrm{d}y$$

شرط اینکه $\mathrm{d}f$ دیفرانسیل کاملی داشته باشد : $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)$

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial F_y}{\partial x}\right)$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

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

شرط اینکه $\mathrm{d}U$ دیفرانسیل کاملی داشته باشد

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial V} : \qquad \boxed{-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

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

شرط اینکه $\mathrm{d}H$ دیفرانسیل کاملی داشته باشد

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial p} : \qquad \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$$

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

شرط اینکه $\mathrm{d}F$ دیفرانسیل کاملی داشته باشد

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}: \qquad \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

شرط اینکه $\mathrm{d}G$ دیفرانسیل کاملی داشته باشد

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial p}: \qquad \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \qquad -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_p = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$$

$$S = S(p,T): \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\frac{dS}{dT} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \boxed{\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]\right)_T$$

$$= T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]\right)_p = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

مثال

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V = T\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\right)_V$$

$$S = S(V,T): \quad \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \boxed{\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

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

$$= T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]\right)_V = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

* **پذیرفتاری تعمیم یافته** بطورکلی مربوط به متغیر خاصی از سیستم است که وقتی **نیروی تعمیم یافته‌ای** به آن اعمال می‌شود، تغییر می‌کند.

* **نیروی تعمیم یافته** می‌تواند متغیری مانند دما T و فشار p در دیفرانسیل انرژي داخلی باشد.

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

* یک نمونه از پذیرفتاری تعمیم یافته، **انبساط‌پذیری** حرارتی نام دارد که بصورت $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x$ نشان داده می‌شود.

انبساط‌پذیری بی‌دررو : $\beta_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$, **انبساط‌پذیری هم‌فشار** : $\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

* **پذیرفتاری تعمیم یافته** بطورکلی مربوط به متغیر خاصی از سیستم است که وقتی **نیروی تعمیم یافته‌ای** به آن اعمال می‌شود، تغییر می‌کند.

* **نیروی تعمیم یافته** می‌تواند متغیری مانند دما T و فشار p در دیفرانسیل انرژي داخلی باشد.

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

* یک نمونه دیگر از پذیرفتاری تعمیم یافته، **تراکم‌پذیری حرارتی** نام دارد که $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x$ بصورت نشان داده می‌شود.

تراکم‌پذیری بی‌دررو : $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, **تراکم‌پذیری همدما** : $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$S = S(V,T) \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

$$\begin{cases} \dfrac{C_p}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p, & \dfrac{C_V}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \kappa_T = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T, & \beta_p = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{cases}$$

$$S = S(V,T): \quad \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\right] + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

مثال

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$S = S(V,T) \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\right] + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}S = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] + T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

$$\left(T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\right)_p = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

مثال

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$S = S(V,T) \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

$$\left(T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\right)_p = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$C_p = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p = T\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}\right)_p, \qquad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$S = S(V,T) \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

انبساط هم‌فشار $\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta_p$

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

$$\frac{C_p - C_V}{T} = V\beta_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$S = S(V,T) \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = V\beta_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

انبساط هم‌فشار $\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta_p$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V\kappa_T}$$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = V\beta_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$S = S(V,T) \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = V\beta_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

انبساط هم‌فشار $\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta_p$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V\kappa_T}$$

$$\frac{C_p - C_V}{T} = V\beta_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_p - C_V = VT\beta_p^2/\kappa_T$$

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \gamma$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S,$$

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

مثال

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

پتانسیلهای ترمودینامیکی

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \gamma$$

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\kappa_T}{\kappa_S} = \dfrac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p} = \dfrac{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p} \\ \dfrac{C_p}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad \dfrac{C_V}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p} = \frac{\frac{T}{C_V}}{\frac{T}{C_p}} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

مثال

محمدرضا مظفری گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم