

مروری فشرده بر ترمودینامیک



گردآوری و تنظیم: دکتر احمد قدسی. گروه فیزیک. دانشگاه فردوسی مشهد.

Statistical Mechanics, 2nd Edition, by K. Huang.

Thermal Physics, by P. M. Morse.

Thermodynamics and Statistical Mechanics, by W.Greiner, L. Neise, H. Stocker

20% مشق .

40% میان ترم .

40% پایان ترم .



سیستم های بس ذره ای در طبیعت:

اتم ها و مولکول ها در گازها، شاره ها و جامدات.
گاز کوانتومی الکترونی در نیمه رسانا ها و فلزات.
مواد هسته ای در مرکز ستاره های نوترونی.

اگر چه این سیستم ذرات کاملا متفاوت به نظر می رسند اما همه آنها از قوانین فیزیکی یکسانی پیروی می کنند!.

ترمودینامیک:

یافتن کمیت های مناسب فیزیکی که خواص و رفتار ماکروسکوپی این سیستم ها را توصیف کند.
رابطه میان کمیت های ترمودینامیکی (کمیت های حالت) بوسیله معادله حالت و قوانین ترمودینامیک داده می شود.
در ترمودینامیک معادلات حالت به صورت تجربی برای هر سیستم بدست می آید.
ترمودینامیک نمی تواند در مورد معادله حالت توضیحی بدهد.

سیستم های ایزوله: به هیچ روشی با محیط برهم کنش ندارد، هیچ انتقال انرژی، گرما و یا ماده ای با محیط وجود ندارد.

سیستم های بسته: تبادل انرژی با محیط وجود دارد اما ماده جابجا نمی شود. در حالت تعادل ترمودینامیکی مقدار انرژی به دمای سیستم و یا محیط بستگی دارد.

سیستم های باز: تبادل انرژی و ماده با محیط وجود دارد. در حالت تعادل ترمودینامیکی مقدار انرژی و تعداد ذرات به دمای و پتانسیل شیمیایی بستگی دارد.

کمیت های ترمودینامیکی:

کمیت فزونور: کمیتی که به تعداد اعضای موجود در سیستم وابسته است.
 کمیت نافزونور: کمیتی که از تعداد اعضای موجود در سیستم مستقل است.

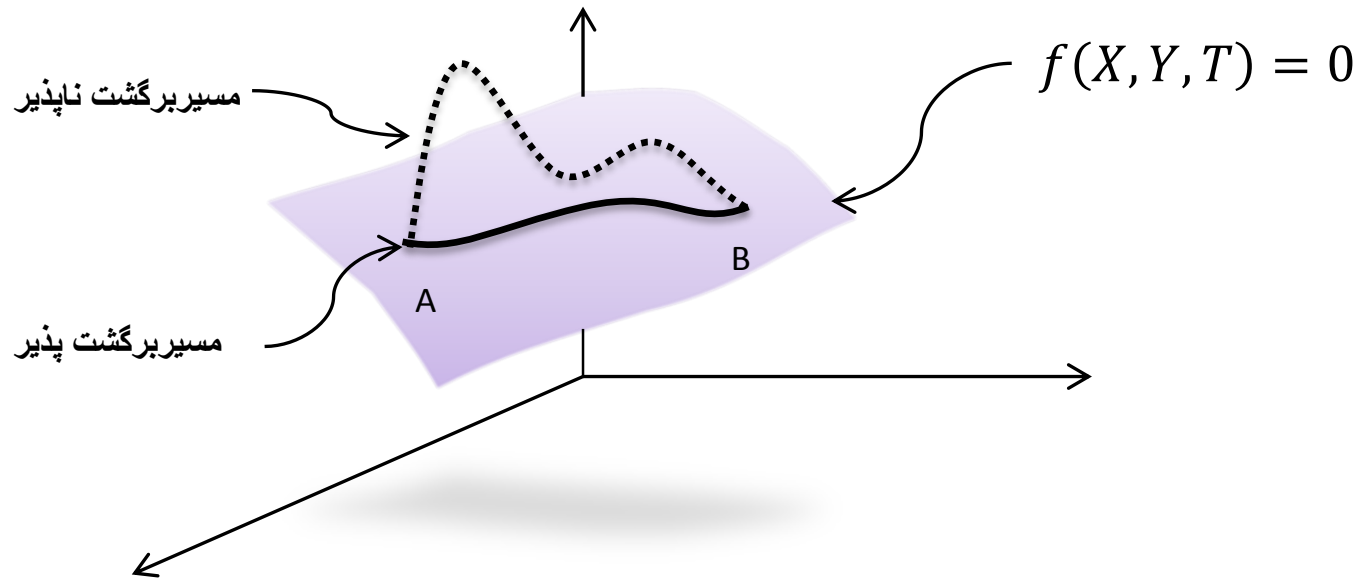
سیستم	کمیت فزونور(جابجایی) X	کمیت نافزونور(نیرو) Y
گاز- شماره	V حجم	-p فشار
ماده مغناطیسی	M مغناطش	H میدان مغناطیسی
دی الکتریک	P قطبش	E میدان الکتریکی
سیم	L طول	F تنش
غشای نازک	A مساحت	σ کشش سطحی
برهم کنش شیمیایی	N تعداد ذرات	μ پتانسیل شیمیایی

حالت ترمودینامیکی یک سیستم معمولاً با متغیرهای مستقل X و Y و دما، T ، مشخص می‌شود.

حالت تعادل: حالت تعادل هنگامی رخ می‌دهد که متغیرهای X و Y و T از هم مستقل نیستند بلکه با یک تابع به یکدیگر وابسته اند:

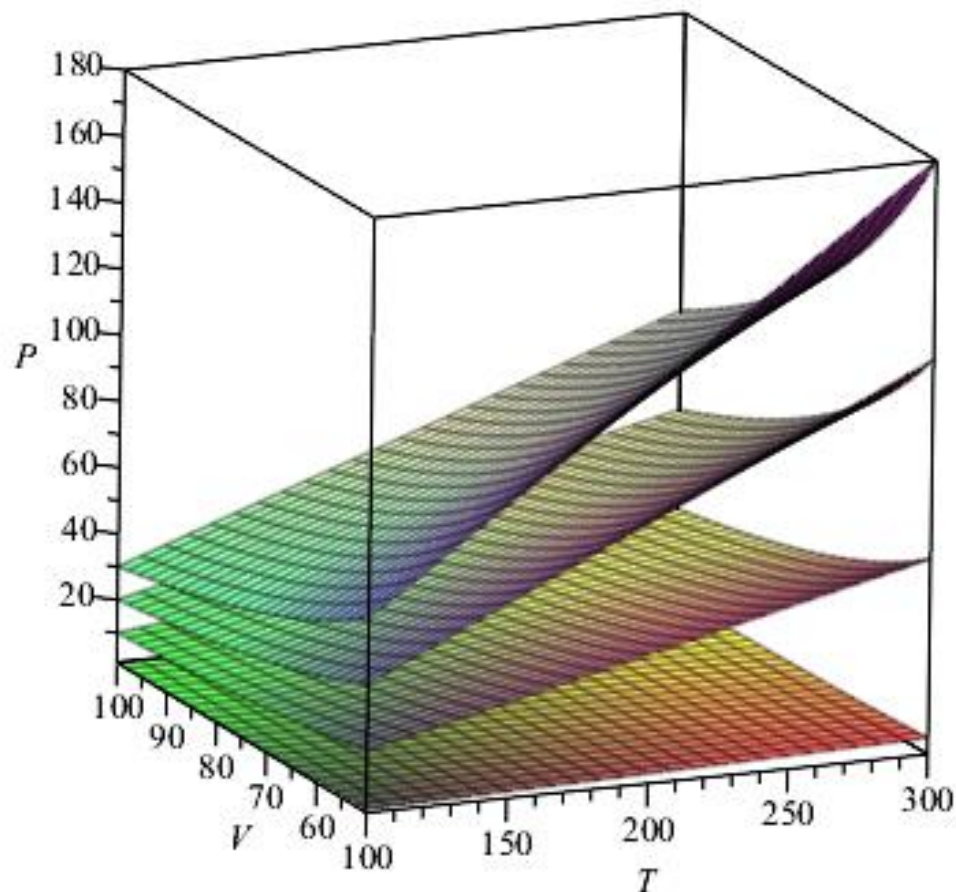
$$f(X, Y, T) = 0$$

به این رابطه معادله حالت سیستم می‌گوییم. معادله حالت یک رویه در فضای متغیرهای X و Y و T می‌سازد. هر تغییر در متغیرها حالت سیستم را عوض می‌کند.



مثال هایی از معادله حرکت:

$pV = nRT = NK_B T$	گاز کامل
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = NK_B T$	گاز واندروالس
$M = \frac{N\mu_B^2 B}{3K_B T}$	پارامگنت کوری
$F = (K + DT)(L - L_0)$	قانون هوک برای لاستیک



تغییر ایستاوار یا برگشت پذیر: تغییری که به آهستگی صورت می گیرد و سیستم در هر لحظه در حال تعادل است. از این رو می توان آن را به صورت یک مسیر بر روی رویه دو بعدی نشان داد. در این حالت کار انجام شده توسط سیستم برابر است با:

$$w = \int_A^B Y dX$$

تغییر برگشت ناپذیر: تغییری که سیستم از حالت تعادل خارج می شود و نمی توان آن را با یک مسیر نشان داد.

محیط



تبادل گرما سیستم با محیط:

تبادل بی دررو: دیواره کاملاً عایق است.

تبادل گرمایی: گرما از محیط گرفته یا به آن داده می شود.

$$\Delta Q = C \Delta T$$

هرگونه تبادل گرمایی باعث تغییر دمای سیستم می شود

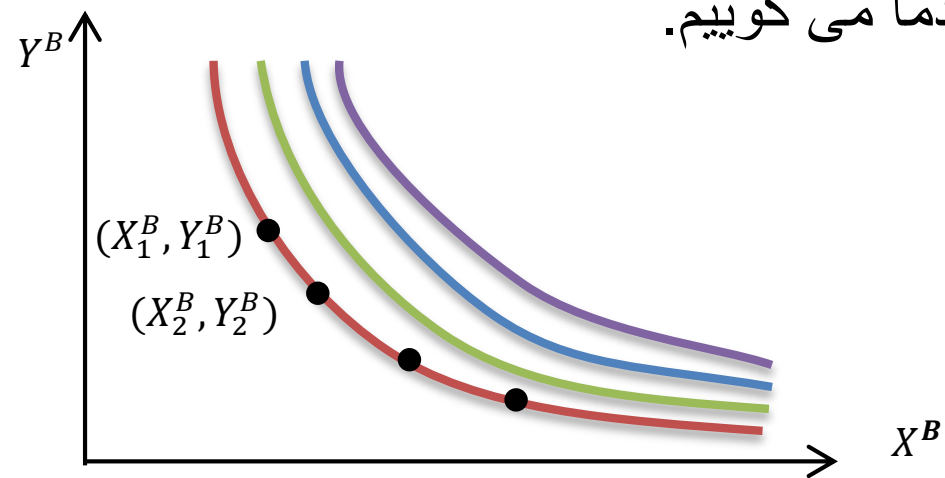
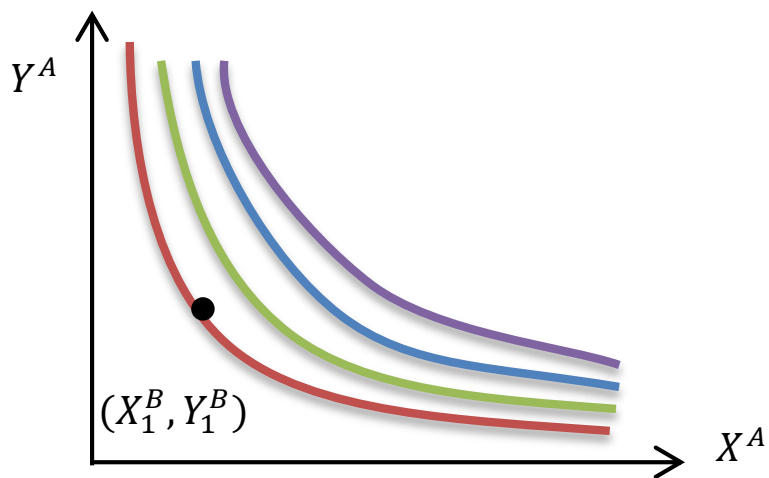
که C همان ظرفیت گرمایی سیستم است.

$C_{X,Y}$: ظرفیت گرمایی ویژه از جمله کمیت‌های قابل اندازه گیری در آزمایشگاه است:

$$C_X = \frac{\Delta Q}{\Delta T} |_X \quad , \quad C_Y = \frac{\Delta Q}{\Delta T} |_Y$$

قانون صفرم ترمودینامیک: اگر دو سیستم A و B جداگانه با سیستم C در حال تعادل باشند آنگاه A و B با هم در حال تعادل هستند.

نتیجه مهم این قانون تعریف دماست به گونه ای که سیستم های در حال تعادل دارای دمای یکسانی هستند. برای درک بهتر، دو سیستم A و B با مختصات (X^A, Y^A) و (X^B, Y^B) را در نظر بگیرید که با هم در حال تعادل هستند. به ازای یک نقطه (X_1^A, Y_1^A) در سیستم A نقاط زیادی همچون (X_1^B, Y_1^B) و (X_2^B, Y_2^B) و ... می توان پیدا کرد. چون هر حالت B با یک حالت از A در تعادل است پس تمام این نقاط در B با هم در تعادلند (قانون صفرم). مجموعه تمام این نقاط تشکیل یک منحنی می دهند که به آن منحنی هم دما می گوئیم.

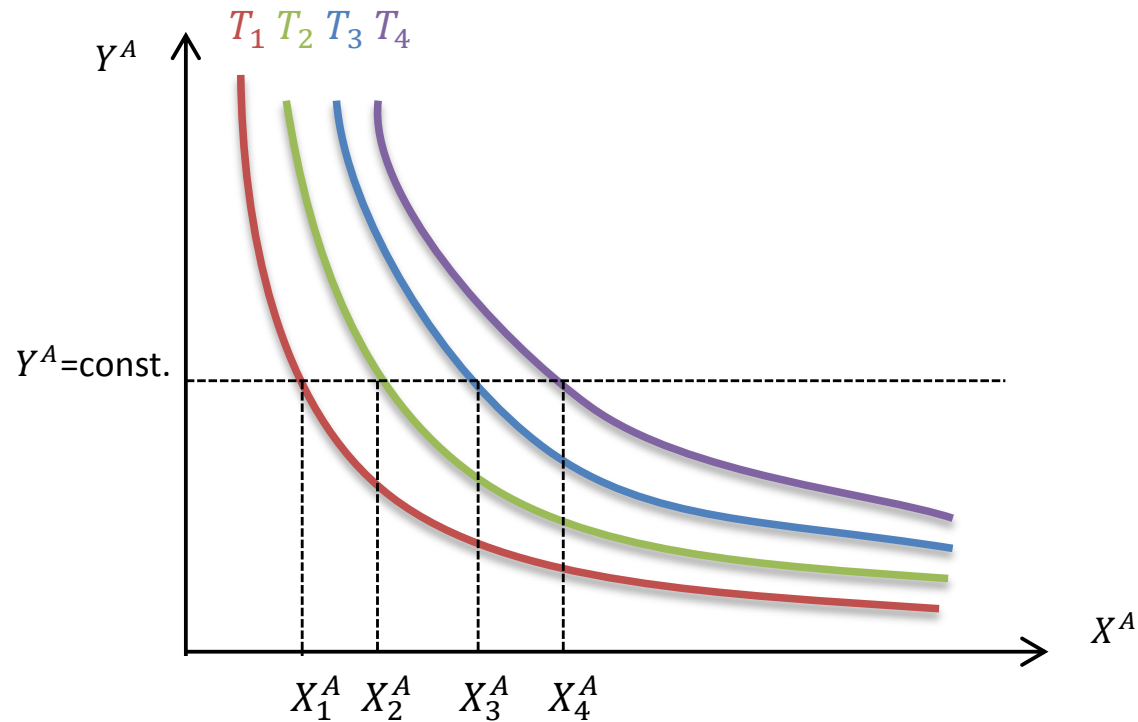


برای تعیین دما کافیت به هر منحنی هم دما یک عدد نسبت بدهیم. چون تمام نقاط روی منحنی هم دما در A متناظر با تمام نقاط روی منحنی هم دما B هستند (A و B در تعادلند) بنابراین دارای دمای یکسانی اند. مثلاً می توانیم یک تابع خطی برای برچسب زدن منحنی ها بنویسیم:

$$T = T(X) = c X$$

$$T = \frac{T_0}{X_0} X$$

مقدار ثابت c را با انتخاب یک مرجع مشخص می کنیم:



قانون اول ترمودینامیک:

برای انتقال میان دو حالت تعادل یک سیستم به دو روش می توانیم عمل کنیم:

1- انجام کار W 2- انتقال گرما Q .

چون هر دو کمیت از جنس انرژی هستند لذا تابع حالت جدیدی تعریف می کنیم که مقدار انرژی درونی سیستم باشد. تغییر این تابع حالت عبارت است از:

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W$$

علامت دیفرانسیل \bar{d} به این معنی است که کار انجام شده یا گرمای منتقل شده وابسته به مسیر است.

1- برای هر سیستم ترمودینامیکی دلخواه رابطه زیر را می توان نوشت:

$$dU = \bar{d}Q + \sum_i Y_i dX_i$$

توابع پاسخ: این توابع به صورت تجربی به دست می آیند و پاسخ سیستم به تغییرات مختصات ترمودینامیکی اند.

ظرفیت گرمایی: پاسخ سیستم به تغییرات گرماست. بنابراین برای تعیین آن مسیر باید مشخص باشد. مثال:

$$c_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU - dW}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU - dW}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} (U + pV)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$H = U + pV$ که تابع آنتالپی به صورت زیر تعریف می شود:

ثابت های نیرو: این ثابت ها مقدار نسبت جابجایی به نیرو را بدست می دهند و در واقع

تعمیم مفهوم ثابت فنر هستند. مثلا $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ ضریب تراکم است و

$\chi = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$ پذیرفتاری مغناطیسی می باشد.

پاسخ گرمایی: مقادیری هستند که میزان تغییرات مختصات ترمودینامیکی را در اثر تغییر دما می دهند.

مثال: در گاز کامل $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ضریب انبساط گرمایی است. با استفاده از معادله

حالت $pV = NK_B T$ آنگاه $\alpha = \frac{1}{T}$ می شود.

چرخه کارنو: در یک چرخه بسته تغییری در انرژی داخلی سیستم ایجاد نمی شود:

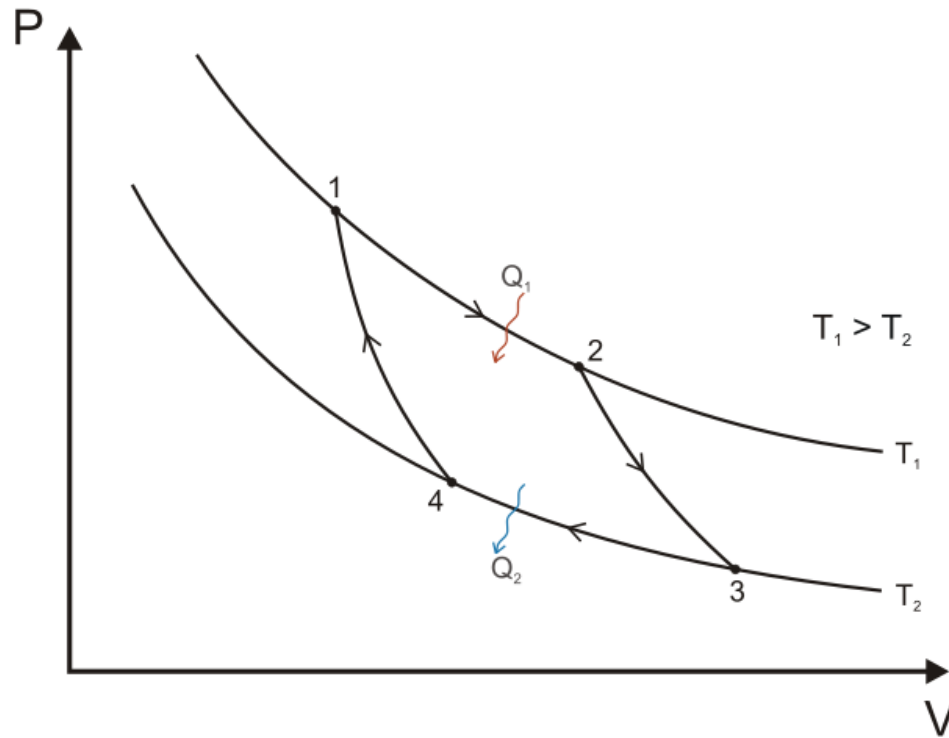
$$\Delta U = 0$$

مساحت داخل چرخه مقدار کار انجام شده روی سیستم یا مقدار گرمای جذب شده را نشان

$$\Delta W = \Delta Q = \oint Y dX$$

می دهد:

برای ساختن چرخه کارنو از دو فرایند هم دما و دو فرایند بی دررو استفاده می کنیم.



$$Q_1 > 0, \quad Q_2 > 0,$$

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

اگر $Q_1 = 0$ بازده صد در صد است.

قانون دوم ترمودینامیک:

جهت شارش گرما به طور طبیعی از طرف جسم گرمتر به جسم سردتر است.

بیان کلوین: هیچ تبدیل ترمودینامیکی وجود ندارد که تنها اثر آن گرفتن گرما از یک منبع و تبدیل کامل آن به کار باشد.

بیان کلاسیوس: هیچ تبدیل ترمودینامیکی وجود ندارد که تنها اثر آن انتقال گرما از یک منبع سرد به یک منبع گرم باشد.

قضیه 1: بیان کلوین هم ارز بیان کلاسیوس است.

قضیه 2: میان دو منبع گرم و سرد بازده ماشین کارنو از هر ماشین دیگری بیشتر است.

دمای مطلق یک منبع گرمایی: از قضیه دوم بالا نتیجه می شود که بازده ماشین کارنو یک مقدار جهانی دارد و بازده تمام ماشین های کارنو یکی است و فقط به دما بستگی دارد و نه به مواد سازنده چرخه. بنابراین برای هر منبع گرمایی که دمای مطلق T تعریف می کنیم به گونه ای که

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = \eta$$

چون $Q_1 > 0$ است بنابر قانون دوم ترمودینامیک $T > 0$

بر اساس قانون دوم ترمودینامیک هیچ گاه نمی توان به صفر مطلق $T = 0$ رسید.

قضیه کلاسیوس: در هر چرخه برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

که δQ مقدار گرمایی است که سیستم در دمای T می گیرد.

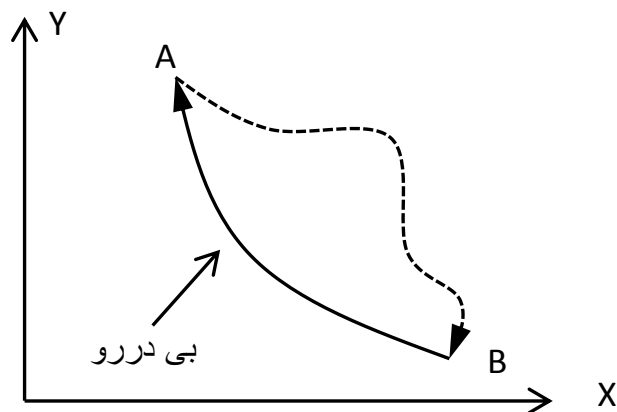
نتیجه 1: در یک چرخه برگشت پذیر

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T} |_1 = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} |_2$$

نتیجه 2: با استفاده از نتیجه یک می توان تابع حالت جدیدی به نام آنتروپی تعریف کرد:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \rightarrow dQ_{rev} = T dS$$

نتیجه 3: در هر فرایند دلخواه 2:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

نتیجه 4: با استفاده از آنتروپی می توان قانون اول را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W = T dS + \sum_{i=1}^N Y_i dX_i$$

در این رابطه دما همچون نیرو و آنتروپی همچون جابجایی عمل می کند. به نظر می رسد که این رابطه تنها برای فرایندهای برگشت پذیر صحیح است. اما می توان ثابت کرد که این رابطه برای هر فرایندی قابل استفاده است. در واقع میان هر دو نقطه نزدیک به هم U و $U + dU$ یک مسیر دیفرانسیلی برگشت پذیر می توان یافت.

نتیجه 5: با استفاده از نتیجه چهار مشخص می شود اگر به N روش بتوان روی یک سیستم ترمودینامیکی کار انجام داد آنگاه برای توصیف سیستم $N + 1$ متغیر مستقل نیاز داریم. مثلاً:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{T} dX_i \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X_i} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{U, X_{i \neq j}} = -\frac{Y_i}{T}$$

رسیدن به تعادل و پتانسیل های ترمودینامیکی:

در مکانیک کلاسیک برای بررسی حالت تعادل متوسل به تابع انرژی پتانسیل ذره می شدیم. به عنوان مثال اگر جرمی که به یک فنر بسته شده را بعد از کشیدن رها کنیم حول نقطه تعادلش نوسان می کند و به تدریج در اثر اصطکاک می ایستد.

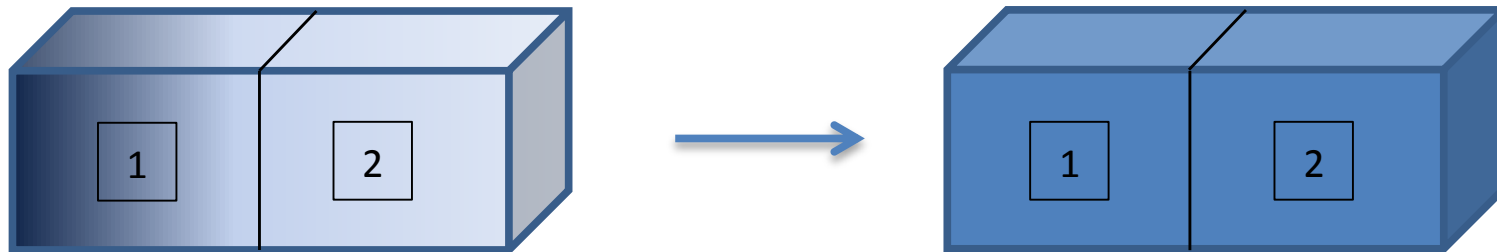
در این حالت: $\Delta U \leq 0$

تحول سیستمهای ناپایدار به پایدار در ترمودینامیک بوسیله قانون دوم داده می شود. در زیر پتانسیلهای متفاوتی را که بسته به شرایط آن ها را انتخاب می کنیم مورد بررسی قرار می دهیم:

آنترپی = S

حالت اول: $\bar{d}Q = \bar{d}W = 0$

این حالت مشابه تحول آزاد یک گاز است که با دیواره های عایق از محیط جدا شده است. در این صورت چه سیستم برگشت پذیر یا غیر برگشت پذیر باشد همواره $dS \geq 0$ می باشد. بنابراین حالت تعادل وقتی اتفاق می افتد که میزان آنترپی در سیستم بیشینه می شود. برای نشان دادن این واقعیت به شکل زیر توجه کنید:



$$T_A, U_A, S_A$$

$$T_B = T_A = T, U_B = U_A, S_B \geq S_A$$

$$\frac{\bar{d}Q^1}{T} \leq dS^1, \frac{\bar{d}Q^2}{T} \leq dS^2, \bar{d}Q = \bar{d}Q^1 + \bar{d}Q^2 = 0 \rightarrow 0 \leq dS^1 + dS^2$$

حالت دوم: $dQ = 0$ و نیروی خارجی ثابت. آنتالپی $H =$

این حالت شبیه جرم متصل به فنر در حضور نیروی جاذبه است. در این صورت محل تعادل از تابع پتانسیل $\frac{1}{2}kx^2 - mgx$ بدست می آید. مقدار کار انجام شده توسط سیستم $dW \leq YdX$ است. نامساوی به این معنی است که مقداری از کار تلف می شود (مثل وجود اصطکاک در مثال فنر).

در Y ثابت: $\Delta U = dQ + dW \leq YdX \rightarrow \Delta(U - YX) \leq 0$

این تابع جدید را آنتالپی می گوئیم: $H = U - YX, \Delta H \leq 0$

$$dH = dU - d(YX) = dQ + dW - d(YX) = TdS + YdX - YdX - XdY$$

$$\rightarrow dH = TdS - XdY \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_Y = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial Y}\right)_S = -X$$

حالت سوم: $dW = 0$ و $T = \text{ثابت}$ انرژی آزاد هلمهولتز $F =$

با استفاده از قضیه کلاسیوس در دمای ثابت:

$$\Delta U = \dot{d}Q \leq T\Delta S \rightarrow \Delta(U - TS) \leq 0$$

تابع جدید را انرژی آزاد هلمهولتز می‌گوییم: $F = U - TS, \Delta F \leq 0$

$$dF = dU - d(TS) = \dot{d}Q + \dot{d}W - d(TS) = TdS + YdX - TdS - SdT$$

$$\rightarrow dF = YdX - SdT \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_T = Y, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_X = -S$$

حالت چهارم: دما ثابت و نیروی خارجی ثابت. انرژی آزاد گیبس $G =$

$$\begin{aligned} \delta Q \leq T\Delta S, \quad \delta W \leq Y\Delta X, \quad \rightarrow \Delta U = \delta Q + \delta W \leq Y\Delta X + T\Delta S = \\ \Delta(YX + TS) \rightarrow \Delta(U - YX - TS) \leq 0 \end{aligned}$$

بنابراین انرژی آزاد گیبس را به این صورت تعریف می کنیم:

$$G = U - YX - TS, \quad \Delta G \leq 0$$

$$\begin{aligned} dG = dU - d(YX) - d(TS) = \delta Q + \delta W - d(YX) - d(TS) = TdS + \\ YdX - YdX - XdY - TdS - SdT \quad \rightarrow dG = -XdY - SdT \rightarrow \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial Y}\right)_T = -X, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_Y = -S$$

خلاصه:

	$dQ = 0$	ثابت $T =$
$dW = 0$	آنتروپی $\Delta S \geq 0$	هلمهولتز $\Delta F \leq 0$ $F = U - TS$ $dF = YdX - SdT$
ثابت $Y =$	آنتالپی $\Delta H \leq 0$ $H = U - YX$ $dH = -XdY + TdS$	گیبس $\Delta G \leq 0$ $G = U - YX - TS$ $dG = -XdY - SdT$

حالت پنجم: اگر تعداد ذرات یک سیستم تغییر کند آنگاه انرژی داخلی سیستم تغییر خواهد کرد. این تغییر را کار شیمیایی می نامیم

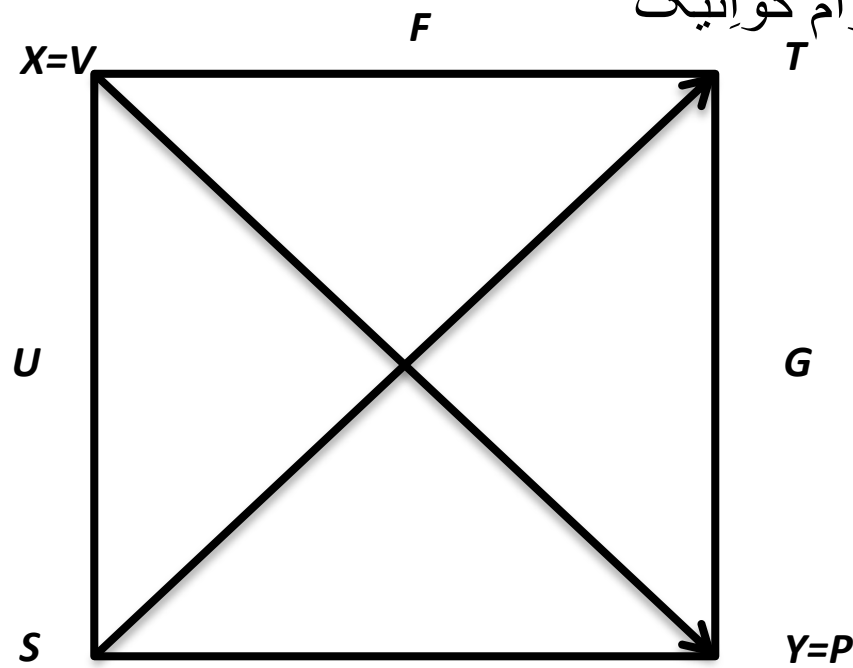
$$dW = \vec{\mu} \cdot d\vec{N}$$

که $\vec{N} = (N^1, \dots, N^n)$ تعداد ذرات هر گونه در سیستم است و $\vec{\mu} = (\mu^1, \dots, \mu^n)$ پتانسیل شیمیایی هر گونه می باشد. در واقع μ^i مقدار کاری که لازم است تا ذره ای از گونه i ام را وارد سیستم کنیم، توصیف می کند. برای بررسی تعادل در این حالت پتانسیل

بزرگ Γ را تعریف می کنیم: $\Delta\Gamma \leq 0$ $\Gamma = U - TS - \vec{\mu} \cdot \vec{N}$

$$d\Gamma = -SdT - YdX - \vec{N} \cdot d\vec{\mu}$$

روابط ماکسول: دیاگرام کو اینیگ



Valid **F**acts & **T**heoretical **U**nderstanding **G**enerate **S**olutions to **H**ard **P**roblems

$U(S, X, N):$ $dU = TdS + YdX + \mu dN$	$F(X, T, N):$ $dF = YdX - SdT + \mu dN$
$H(S, Y, N):$ $dH = TdS - XdY + \mu dN$	$G(T, Y, N):$ $dG = -XdY - SdT + \mu dN$



گذار فاز:

معادله حالت هر فازی (گاز، جامد، مایع...) تابعی پیوسته با مشتقات پیوسته می باشد. اما معمولاً در گذار فاز از یک حالت به حالت دیگر تغییر ناگهانی در معادله حالت پیش می آید. گذار فازها به دو دسته تقسیم می شود:

گذار فاز مرتبه اول:

گاهی پیش می آید که دو فاز به طور هم زمان وجود دارند و با یکدیگر در یک دما و فشار ثابت در تعادلند. در این حالت هنگامی که ما از یک فاز به فاز دیگر می رویم تابع گیبس به طور پیوسته تغییر می کند. اما معمولاً در دو فاز چگالی و آنترופی مقادیر متفاوتی دارند از این رو مشتقات مرتبه اول پتانسیل گیبس پیوسته نیستند. به این گذار فاز مرتبه اول می گوئیم.

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

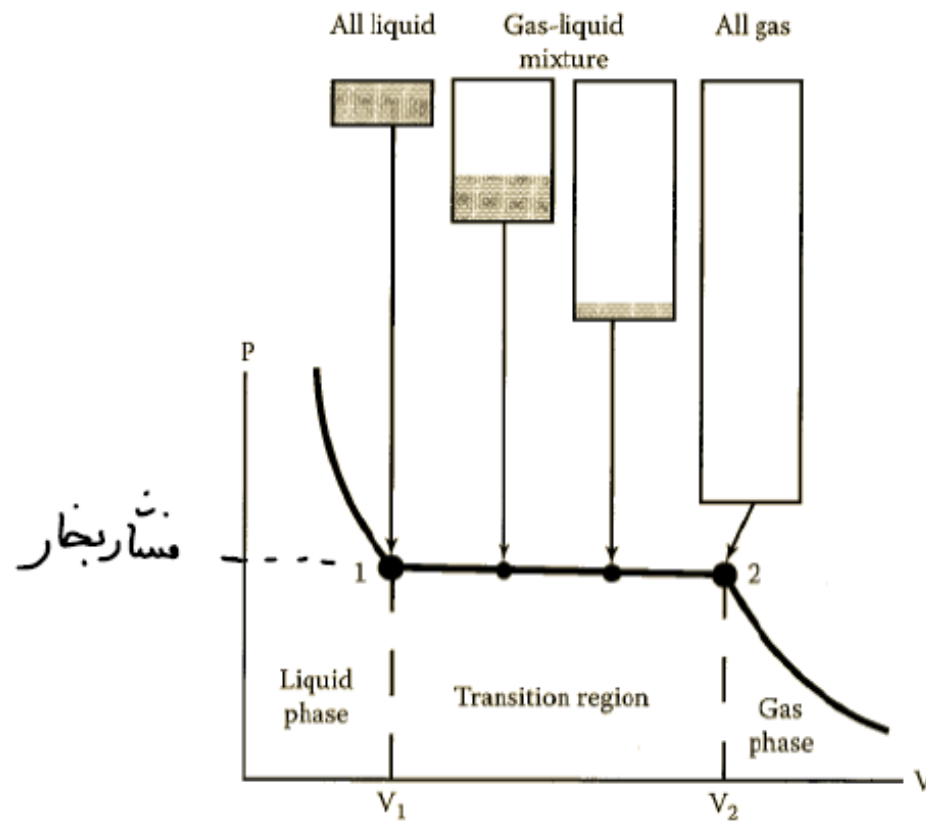
مثال: گذار فازهای جامد-مایع، مایع گاز، جامد گاز در آب.

گذار فاز مرتبه دوم:

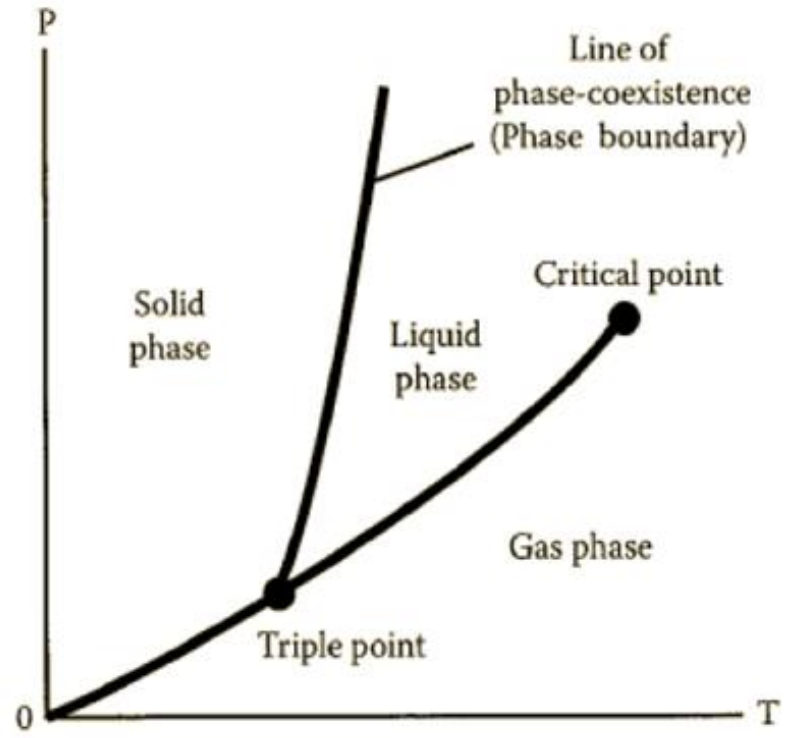
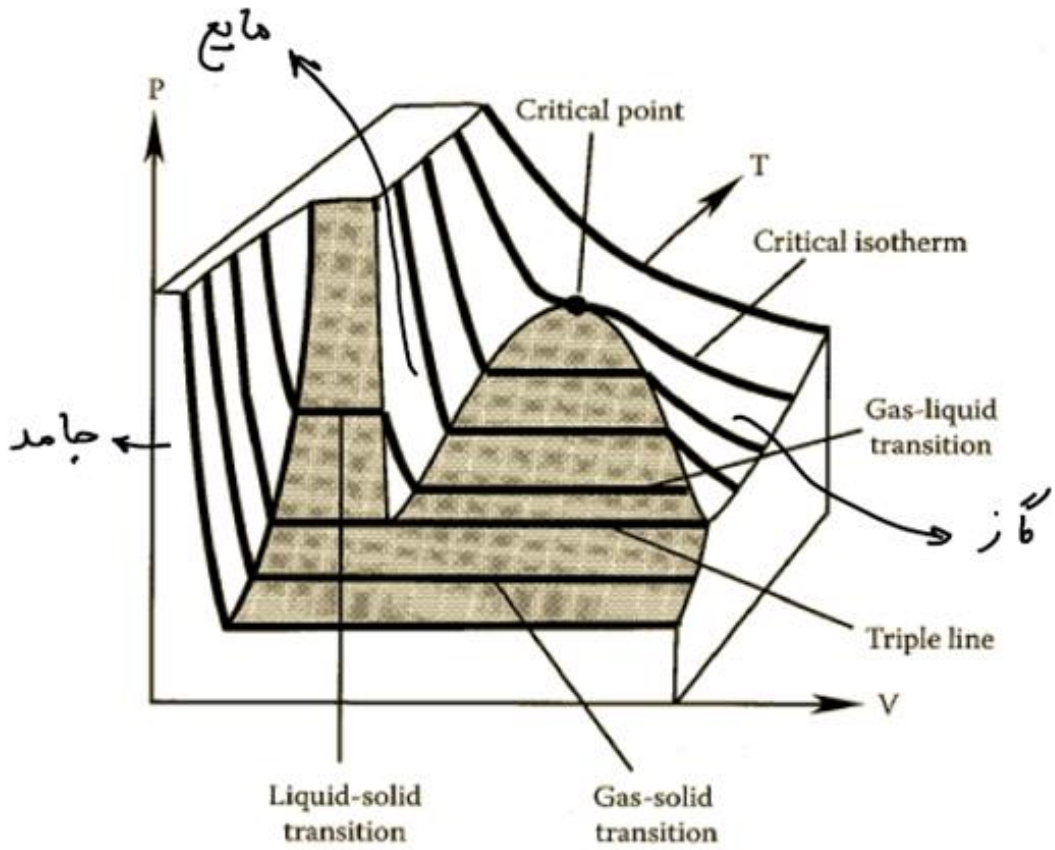
در این حالت مشتقات اول تابع حالت پیوسته اند ولی مشتقات دوم پیوسته نیستند.

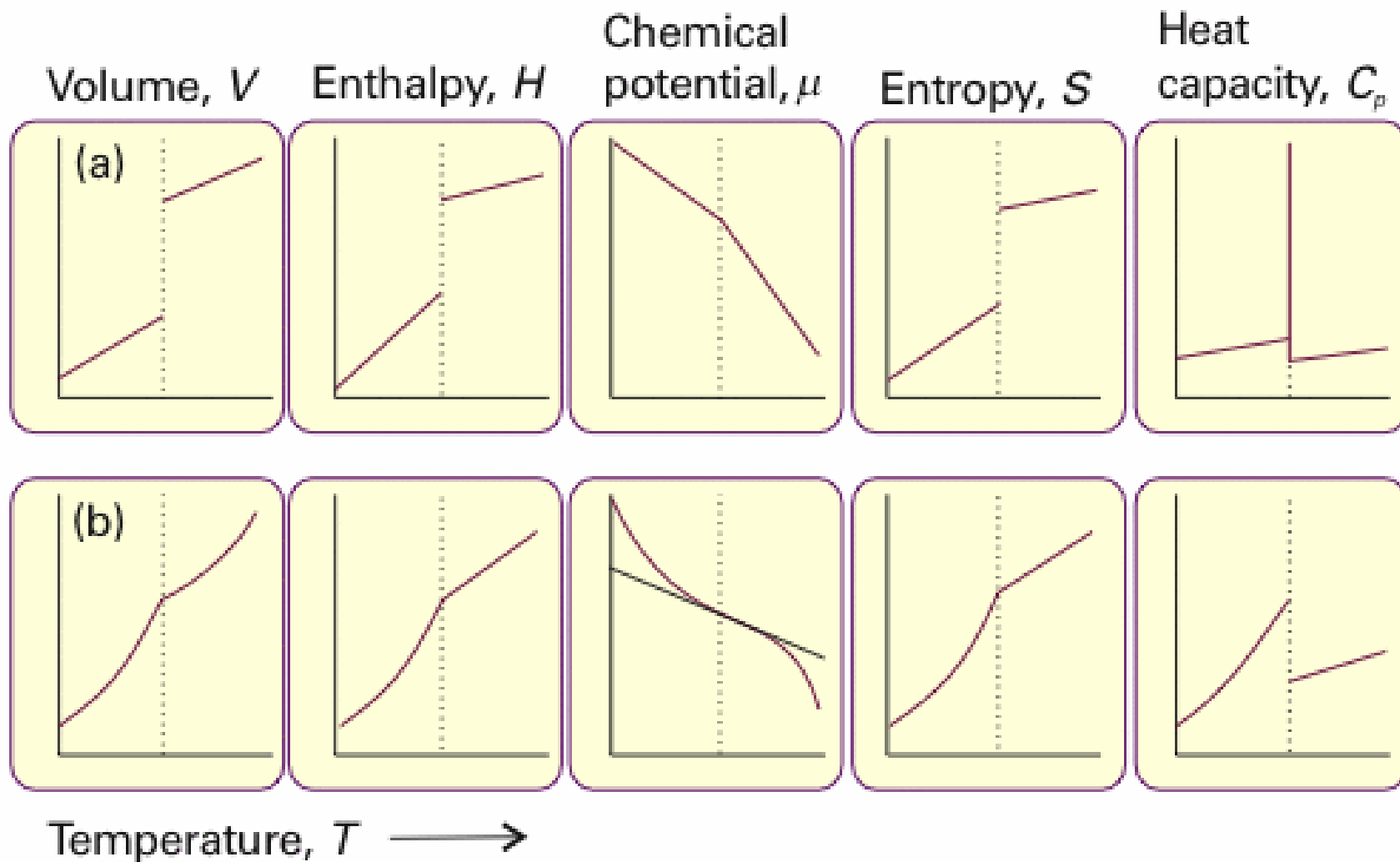
مثال: نقطه بحرانی فاز مایع-گاز، گذار فرومغناطیس، ابررسانایی.

در شکل زیر منحنی هم دمای انتقال فاز از مایع به گاز نمایش داده شده است:



فازهای مایع و گاز در ناحیه گذار دارای چگالی و آنترופی متفاوتی اند.

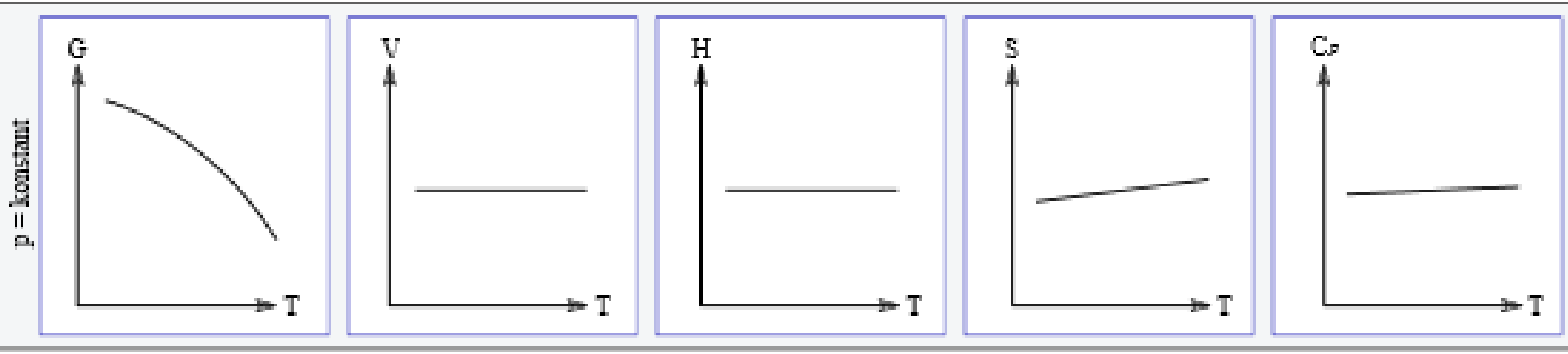




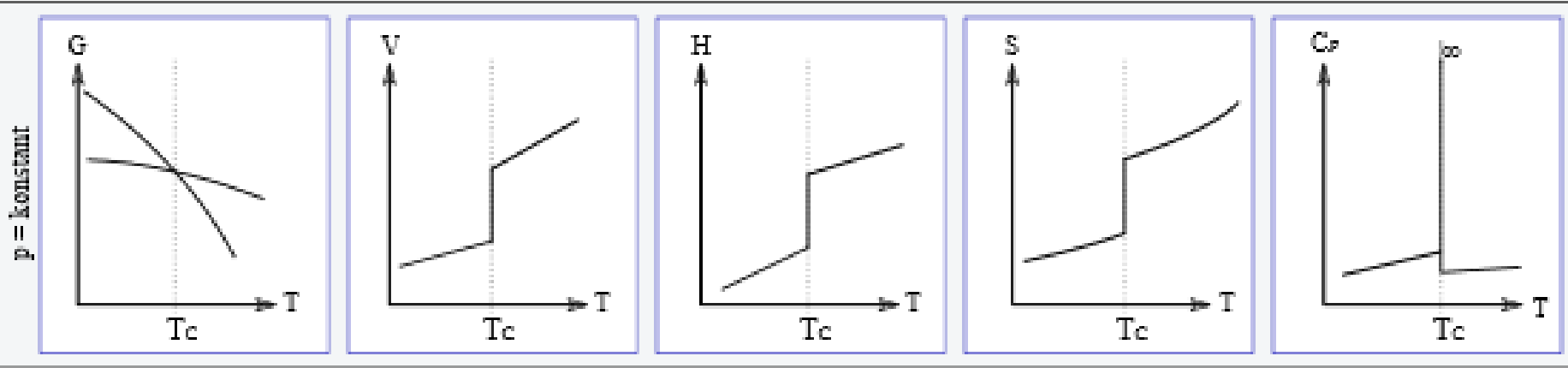
(a): First order phase transition.

(b): Second order phase transition.

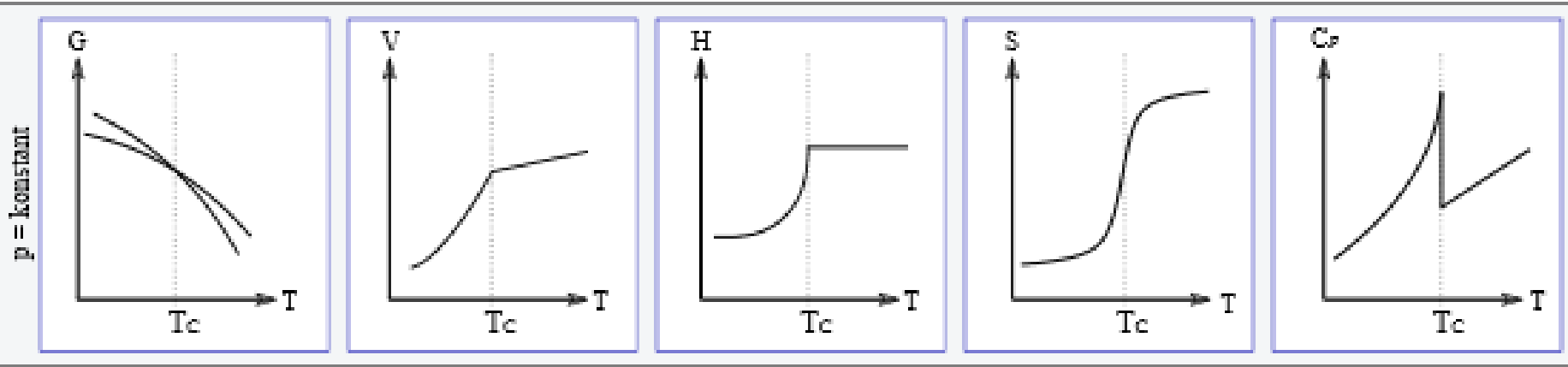
keine Phasenumwandlung



Phasenumwandlung
erster Ordnung



Phasenumwandlung
zweiter Ordnung



برخی از خواص گذار فاز:

گرمای نهان: به ازای هر واحد از فاز یک که به فاز دو تبدیل می شود مقداری گرما آزاد می شود که به گرمای نهان معروف است. در دمای T_0 دو فاز و برای آنروپی S_1 و S_2 دو فاز این گرما برابر است با

$$q = T_0(S_2 - S_1)$$

نقطه بحرانی: این نقطه تنها در فاز مایع-گاز پدیدار می شود. در این نقطه خاص چگالی و آنروپی هر دو فاز برابرند و بنابراین مشتقات اول تابع گیبس پیوسته است ولی مشتق دوم آن این طور نیست.

نقطه سه گانه: در نمودار PT نقطه ای که هر سه فاز جامد، مایع و گاز وجود دارند. در نمودار PVT یک خط چنین خاصیتی را داراست.

قانون سوم ترمودینامیک:

آنتروپی تمام سیستم‌ها در صفر مطلق به سمت یک ثابت جهانی که می‌توان آن را صفر انتخاب کرد، میل می‌کند.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(X, T) = 0$$

نتیجه اول: برای تمام X ها

$$S(X, T = 0) = 0 \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0$$

نتیجه دوم:

$$\frac{C_X}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_X(T) = 0$$

نتیجه سوم: وقتی $T \rightarrow 0$

$$\alpha_Y = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y = \frac{1}{X} \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_T \rightarrow 0$$

